

Razvoj i primjena združenoga atmosfersko-kemijskoga modelskoga sustava na području Hrvatske

Gašparac, Goran

Doctoral thesis / Disertacija

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:823000>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Goran Gašparac

**RAZVOJ I PRIMJENA ZDRUŽENOGA
ATMOSFERSKO-KEMIJSKOGA
MODELSKOGA SUSTAVA NA
PODRUČJE HRVATSKE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020.



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Goran Gašparac

**RAZVOJ I PRIMJENA ZDRUŽENOGA
ATMOSFERSKO-KEMIJSKOGA
MODELSKOGA SUSTAVA NA
PODRUČJE HRVATSKE**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

dr.sc. Amela Jeričević, prof.dr.sc. Branko Grisogono

Zagreb, 2020.



University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Geophysics

Goran Gašparac

**DEVELOPMENT AND APPLICATION OF THE
COUPLED ATMOSPHERIC-CHEMISTRY
MODELLING SYSTEM OVER THE
REPUBLIC OF CROATIA**

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisors:

dr.sc. Amela Jeričević, prof.dr.sc. Branko Grisogono

Zagreb, 2020.

Ova doktorska disertacija izrađena je pod vodstvom dr.sc. Amele Jeričević i prof.dr.sc. Branka Grisogona u sklopu poslijediplomskog sveučilišnog studija pri Geofizičkom odsjeku, Prirodoslovno matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Mentorica dr.sc. Amela Jeričević je voditeljica Odjela sustava upravljanja u Hrvatskoj kontroli zračne plovidbe d.o.o. i izabrana u znanstveno zvanje znanstvenog suradnika.

Mentor prof.dr.sc. Branko Grisogono redoviti je profesor u trajnom zvanju na Geofizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

Zahvala

Na ovom putu sazrijevanja i učenja susreo sam se s mnogim dragim ljudima bez kojih izrada ove disertacije ne bi bila moguća. Zahvaljujem mentorici dr.sc. Ameli Jeričević na silnom strpljenju, trudu i volji te ponajprije oblikovanju mene kao znanstvenika. Usmjeravanje, podrška, motivacija, podjela njezinog velikog znanja puno mi je značila i bila je neophodna za moj razvoj i rad. Uvijek je pronasla vrijeme za mene. Brojne ideje su izašle iz naše dugogodišnje suradnje i nadam se da ćemo ih sve uspjeti svesti na papir. Zahvaljujem se mentoru prof.dr.sc Branku Grisogonu čiji su mi konstruktivni savjeti uvijek osvježili dan i dali dodatan poticaj. Njegovo široko znanje uplelo se u brojne dijelove ove disertacije. Od prvog do zadnjeg razgovora u sklopu doktorskog studija pomogao mi je i bio velika podrška.

Sve je započelo još na mom prvom radnom mjestu u tvrtki Gekom. Kolegica Sanja Grgurić me potaknula na ovaj put i na tome joj se zahvaljujem. Zahvaljujem se prof.dr.sc. Olegu Antoniću što mi je omogućio resurse u izradi doktorskog rada. Zahvalio bi se dr.sc. Ivici Janekoviću na pomoći i savjetima u mojim modelarskim počecima, neki njegovi kodovi još se uvijek mogu pronaći u mojim novim skriptama. Josip Križan je uvijek bio tu kad bi zapeo, a njegova brza, učinkovita programska rješenja bila su presudna. Zahvaljujem mu na razumijevanju i velikoj pomoći. Zahvaljujem se dr.sc. Ivanu Güttleru na dodatnoj podršci oko pripreme članka i iskazanom povjerenju. Hvala dr.sc. Karmen Babić na velikoj pomoći oko pripreme disertacije, savjetima, trudu, vremenu i vjeri u moj rad. Hvala prof.dr.sc. Zvezdani Bencetić Klaić i doc.dr.sc. Željku Večenaju na komentarima i pomoći oko završavanja disertacije.

Zahvaljujem se svojoj obitelji koja je uvijek bila uz mene, ocu Zdenku, majci Biserki, sestri Petri, njihova vjera u mene i ovaj rad bila je uvijek veća od moje. I na kraju zahvaljujem se mojim najdražim curama, supruzi Zlatki i kćeri Franki, na beskrajnoj podršci i silnom vremenu kojeg sam ukrao za sebe tijekom doktorskog studija. Bez njih sve ovo ne bi bilo izvedivo.

Sažetak

Doktorski rad rezultat je istraživanja primjene regionalnih atmosfersko-kemijskih modela na područje Hrvatske s verifikacijom rezultata koja je provedena na temelju raspoloživih pozadinskih mjerenja lebdećih čestica, prizemnih meteoroloških parametara, radiosondažnih podataka te mjerenja s mjernih stupova na području Europe s posebnim fokusom na statički stabilne atmosferske uvjete u atmosferi. Ostvareni su sljedeći izvorni znanstveni doprinosi:

- Prvi puta se provodi znanstveno istraživanje i objavljuju rezultati u značajnim znanstvenim časopisima o primjeni i razvoju združenog atmosfersko-kemijskog modelskog sustava WRF-Chem na područje Hrvatske s fokusom na PM, izrazito kompleksne smjese različitih spojeva s prepoznatim značajem kroz utjecaj na ljudsko zdravlje i stanje okoliša u cjelini. Također, prvi je puta dana sustavna i sveobuhvatna usporedna validacija i evaluacija dva najčešće korištena atmosfersko-kemijska modelska sustava na području Europe (EMEP i WRF-Chem).
- Rad doprinosi novim spoznajama o karakteristikama modela u primjeni na statički stabilne uvjete atmosfere. Takvi uvjeti su bitni za istraživanje jer doprinose akumulaciji onečišćujućih tvari u zraku, pojavi povišenih mjerenih vrijednosti koncentracija PM-a i prekoračenju propisanih kritičnih vrijednosti koncentracija.
- Validacija modela korisna je za širu znanstvenu zajednicu jer je provedena na velikom skupu mjerenja sa mjernih postaja diljem Europe, grupiranih po visini s ciljem ispitivanja prostorne varijabilnosti onečišćenja te provjere fizikalnih i dinamičkih svojstava modela.
- Istraživanje kemijskih i meteoroloških mehanizama koji doprinose povećanju koncentracija lebdećih čestica omogućuju bolje razumijevanje specifičnih meteoroloških situacija kada se javljaju povećane koncentracije onečišćujućih tvari u zraku te daju potrebne informacije o uzrocima prekomjernih onečišćenja lebdećim česticama u zraku.
- Detaljne analize osiguravaju potrebne informacije o združenim kompleksnim modelskim sustavima koje mogu pomoći u daljnjem razvijanju numeričkih modela i njihove primjene na konkretne probleme kvalitete zraka te općenito u upravljanju kvalitetom zraka.

Ključne riječi: Regionalni modeli, WRF-Chem, EMEP, PM₁₀, onečišćenje zraka, pozadinske mjerne postaje kvalitete zraka, evaluacija modela, statički stabilni uvjeti, prekogranični transport, emisije onečišćujućih tvari, baze emisijskih podataka.

Extended abstract

Short summary: The application of regional-scale air quality models is an important tool in air quality assessment and management. For this reason, the understanding of model abilities and performances is mandatory. The main objective of this research was to investigate the spatial and temporal variability of background particulate matter (PM) concentrations, to evaluate the regional air quality model performance in simulating PM concentrations during statically stable atmospheric conditions and to investigate processes that contribute to regionally increased PM concentrations. The focus of this research is on Republic of Croatia and consequently, on Eastern and Central Europe. The domain of research encompassed almost entire Europe in order to include all sources in vicinity of country that could contribute to possible transboundary pollution and to analyze model on significant amount of background air quality and meteorological stations. The temporal and spatial variability of observed particulate matter (PM) was analysed at 320 rural background stations in Europe during 2011. Two different regional air quality modelling systems (offline coupled EMEP and online coupled Weather Research and Forecast-Chem) were applied to simulate the transport of pollutants and to further investigate the processes that contributed to increased concentrations during identified high pollution episodes in relative vicinity of Croatia. Background PM measurements from rural background stations and wind speed, surface pressure and ambient temperature data from 920 meteorological stations across Europe, classified according to the elevation, were used for the evaluation of individual model performance. Among the „sea-level“ stations (at altitudes up to 200 m), the best model performance, in terms of meteorology and chemistry, was found for both models. The underestimated modelled PM concentrations in some cases indicated the importance of accurate assessment of regional air pollution transport under statically stable atmospheric conditions and the necessity of further model improvements.

Introduction

The increased concentration of particulate matter (PM) in the ambient environment is associated with a significant impact on human health and continuous exposure to PM is considered to be among the top 10 most significant risk factors for public health globally, including Europe. The elevated PM concentrations have also effects on entire ecosystem, visibility and has been

recognised as a strong climate forcer that also has an influence on Earth's energy balance through the direct radiative effects and cloud processes.

Air quality models (AQM) play a significant role in the assessment and management of air quality. These are widely used in public health cohort studies given that the measurements are expensive and usually represent limited and small areas, e.g., rural areas, mountains. Nowadays, numbers of AQMs are currently available for practical applications. These models can be broadly divided into two main groups: offline and online models. The offline models consider solving separately meteorological conditions prior to chemistry during the simulation runs. There exists a huge variety of offline models such as the Comprehensive Air Quality Model with Extensions, CAMx (EVIRON, 2010), the Community Multi-scale Air Quality, CMAQ (U.S. Environmental Protection Agency), EMEP and LOTOS-EUROS. In contrast to offline models, the online models were developed to include the more consistent description of processes such as atmospheric turbulence and to use a more frequent update of the meteorological variables within the chemistry part of the model. Up to now, there were many studies including air quality modeling of PM concentrations in Europe that showed general underestimation of total PM mass. Other studies are also indicating challenges in the modelling of PM mass, especially during statically stable atmospheric conditions, due to the choice of vertical and horizontal resolution as well as the influence of vertical and horizontal diffusion coefficients during model setup. This is general problem related to both online and offline coupling air quality modeling systems. In this study, two widely used air quality modeling systems were used: WRF-Chem (online) and EMEP (offline) model in order to test model performances on specific cases when periods of high PM concentrations occurred over hotspot areas in Europe. The goal was to enable an essential scientific baseline for choosing the appropriate model for future needs in terms of resolution, physical parameterization, emission dataset and the complexity of orography representation in practical applications and to provide information on influence of meteorological conditions on increased PM concentrations. Establishing stable simulations which can provide relevant results based on model evaluation on large amount of both air quality and meteorological stations, the system can be used later on in various applications (such as analysis and forecasting of air quality pollution; air quality management, etc) over Croatia, which was one of main goals of this research.

Methodology

The measurements of PM_{10} from the rural background stations were taken from two available air quality databases. These were AirBase, the European air quality database maintained by the European Environmental Agency (<http://acm.eionet.europa.eu/databases/airbase>), and the database developed under the EU-funded PHARE 2006 project Establishment of Air Quality Monitoring and Management System, where 12 new rural stations were established in Croatia for PM measurements in 2011. In this study, PM_{10} concentrations were available for 6 rural background stations in Croatia. The monitoring stations were divided into three categories based on their elevation: (i) sea-level (altitude from 0 to 200 m), (ii) elevated (from 200 to 500 m), and (iii) mountain stations (>500 m) to examine the spatial variability of pollution and to test the model performance at different levels. The differentiation of stations with respect to their elevation is important when dealing with station representativeness in models. According to current knowledge, it is found that numerical models perform differently at higher altitudes.

The evaluation of model performance is a comprehensive task. Since there is no single measure of best performance, various statistical measures, such as bias (*BIAS*), index of agreement (*IOA*), correlation coefficient (*r*), root mean square error (*RMSE*), normalised mean square error (*NMSE*), systematic ($NMSE_{sys}$) and unsystematic ($NMSE_{unsys}$) normalised mean square error, were applied. All results were carefully interpreted by taking into account advantages and disadvantages of all applied statistical measures and assuring that those are complementary to each other and leading to the same conclusion on the certain ability of the model performance.

Planetary boundary layer height estimation was based on the assumption that turbulence collapses to laminar flow when the bulk Richardson number (Ri_B), exceeds values of a critical Ri_B (~0.25 or larger), and the height at which this occurs can be considered as a planetary boundary layer height (PBLH). The comparison of estimated modelled boundary layer height was done against sounding measurements. By using the same methodology for PBLH determination uncertainties are reduced and the more realistic evaluation of two modelled PBLH values is assured. The boundary layer analyses were used as a tool to reveal statically stable atmospheric conditions over areas of research.

As previously addressed, two modeling systems were used (EMEP and WRF-Chem) with non-harmonized emission and meteorological initial and boundary conditions. Each model was used with usual, default initial and boundary conditions related to the model used and available data over area of research. This is a different approach than in e.g., AQMEII (*Air Quality Model Evaluation International Initiative*) exercises. It enables an essential scientific baseline for choosing the appropriate model for future needs in terms of resolution, physical parameterisation, emission dataset and the complexity of orography representation in practical applications. This work aims at filling the gaps in knowledge of regional modelling of PM over Eastern Europe in terms of less information about PM concentrations (e.g., low accuracy in the PM emission inventory, which is a typical case for the area of Croatia) and it fits in with the addressed problems in most of the air quality plans in Europe.

Results

Available measurements of daily averaged rural background PM₁₀ concentrations ($(\overline{PM}_{10})_d$) over Europe during the year 2011 and during periods of very high $(\overline{PM}_{10})_d$ concentrations in November 2011 were analysed. The analysis of $(\overline{PM}_{10})_d$ measurements during year 2011 showed that limit values (LV=50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) were exceeded at both urban and rural sites in Europe. These hotspot locations with exceedances were in South Poland, Czech Republic, the Po Valley, the Balkan Peninsula, Portugal and Turkey. Within the domain of the research, the observed $(\overline{PM}_{10})_d$ exceeded LV 5456 times during 2011 and were mainly located in the addressed hotspot areas. The seasonal variation of $(\overline{PM}_{10})_d$ was significant based on ANOVA test, it was shown that spatially averaged seasonal values of $(\overline{PM}_{10})_d$ were 21.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 21.74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 14.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 20.87 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ for DJF, MAM, JJA and SON, respectively. The time series of $(\overline{PM}_{10})_d$ concentrations indicated the increase in concentrations at all rural background stations during DJF and SON season. Later on, the focus of the research was on November 2011 as the highest $(\overline{PM}_{10})_d$ concentrations were present during the colder part of the year when prevailing meteorological conditions enabled the accumulation of the pollutants in the lower layers of the atmosphere over Europe. During that November, some extreme meteorological conditions were observed. This month was the coldest in 2011 and extremely dry. It was the driest month in

Bulgaria and Serbia with less than 25% of the national total averaged precipitation. Anticyclonic conditions prevailed and below-average precipitation conditions were recorded. The drought that lasted extremely long was present in the continental part of Croatia, encompassing the Pannonian basin and surrounding countries. In Western Europe, the autumn season was characterized by above average normal temperature (1961-1990) and prevailing high-pressure field. The dominating high-pressure field resulted in a decrease of precipitation in some Western and Central Europe countries, e.g. south France, Alpine region, Germany, Austria, Czech Republic, Slovakia, Hungary. All those countries reported the driest November in more than the last 100 years from year 2011. In order to identify the episodes and the areas of enhanced $(\overline{PM_{10}})_d$ values, differences (DF) between the $(\overline{PM_{10}})_d$ and annually-averaged $(\overline{PM_{10}})_a$ at rural background stations were used, defined as:

$$DF = \frac{(\overline{PM_{10}})_d - (\overline{PM_{10}})_a}{(\overline{PM_{10}})_a} \times 100\%$$

The significant increase in $(\overline{PM_{10}})_d$ is defined as an increase in DF of more than 100% with respect to the annual mean. If a significant increase in DF was detected and lasted at least two consecutive days, the area was identified as an area experiencing a high pollution episode. During November 2011, a significant increase in $(\overline{PM_{10}})_d$ occurred generally over the addressed “hotspots” areas within the domain, and two high pollution episodes ($DF > 100\%$) were found. First one lasted from 5 to 10 November and second from 12 to 16 November. During both episodes, the peak values occurred ($DF > 200\%$) in Central and Eastern Europe. However they were driven with different meteorological conditions. The first episode was characterized with stronger dynamics (higher mean daily wind speed, $(\overline{ws})_d$) within boundary layer, the high mean daily sea level pressure field $(\overline{mslp})_d$ was slightly moved from Eastern to Western Europe. During the second episode, strong high $(\overline{mslp})_d$ field was prevailing with low wind speed conditions. Based on boundary layer analysis, the statically stable atmospheric conditions were recognized as well. These were the main meteorological mechanism during episodes. The modelled $(\overline{ws})_d$, mean daily temperature at 2 m $(\overline{t_{2m}})_d$, and $(\overline{mslp})_d$ were compared against

measurements from 920 synoptic stations within the domain, taking into account the elevation of the station. A detailed statistical evaluation of the two individual model performances was conducted by calculation and analyses of six different statistical measures: $BIAS((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$, $IOA((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$, $r((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$, $RMSE((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$, $NMSE_{sys}((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$ and $NMSE_{unsys}((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$. Based on given statistic, overall model performance regarding meteorological parameters was in accordance with results of similar modeling studies. For example, negative $BIAS$ and high r for $(\overline{t_{2m}})_d$; positive $BIAS$ for $(\overline{ws})_d$ was already addressed as an issue in related studies as well as the results for $(\overline{mslp})_d$ for sea-level and/or elevated stations (the spread of $BIAS((\overline{mslp})_d)$ is higher in respect to lower altitudes).

Regarding modelled $(\overline{PM_{10}})_d$ concentrations, the underestimation of concentrations was found at sea-level (the median of -44% and -26% for the WRF-Chem and EMEP model, respectively) and for elevated stations (-55% and -29% for the WRF-Chem and EMEP model, respectively). At mountain stations, EMEP had good agreement of ~13%, while underestimation with respect to WRF-Chem was present ~ - 33%. Due to the coarser grid resolution, differences in terrain height could lead to a problem in station representativeness in regional models. Generally, from the given results, it can be concluded that the performance of both models varies with height. There is a moderate agreement in all of the analyzed meteorological parameters and $(\overline{PM_{10}})_d$, with the decrease in performance with height. The better model performance was found for $(\overline{t_{2m}})_d$ using the WRF-Chem model, while it was found for $(\overline{ws})_d$ in the case of the EMEP model. Both systematic and unsystematic errors for $(\overline{PM_{10}})_d$ were the lowest for sea-level stations on comparable values between the models. Values of $r((\overline{PM_{10}})_d)$ and $RMSE((\overline{PM_{10}})_d)$ decrease with height for both models. A substantial number of elevated stations is located in the vicinity of hotspot areas (south Poland, Czech Republic, etc.) and is therefore strongly influenced by high emissions sources. This can explain the relatively lower model performance (e.g., $NMSE_{sys}((\overline{PM_{10}})_d)$ for the WRF-Chem model; $RMSE((\overline{PM_{10}})_d)$ using both applied models) on a number of stations at an elevated level with respect to other altitudes.

The distribution of $(\overline{t_{2m}})_d$ for both selected days when peak values occurred during the episodes (9 and 14 November) was generally equal over the entire domain for both models. The $(\overline{pblh})_d$ tends to have lower values (< 100 m) in the WRF-Chem simulation and gradients in the pressure fields are much higher in comparison with the EMEP model. Values of $(\overline{ws})_d$ were generally higher within the domain for the WRF-Chem simulation. However, the results obtained with both models indicated the same areas with lowered wind speed, which is in accordance with the measurements. Generally, results obtained with both models correctly indicated areas affected by high pollution episodes ($DF > 100\%$). Over areas with $(\overline{pblh})_d < 100$ m, peaks of $(\overline{PM_{10}})_d$ were found, reaching measured $(\overline{PM_{10}})_d$ values. For both peak days the results of both models are consistent, showing prevailing high $(\overline{mslp})_d$ fields, relatively cold areas with low $(\overline{pblh})_d$ (more evident in the case of the WRF-Chem model) and low $(\overline{ws})_d$ conditions (more evident in the results obtained with EMEP model) over the areas affected by increased $(\overline{PM_{10}})_d$ concentrations.

During the first episode, the presence of cyclone Ruft in the Gulf of Genoa was evident in both models. Stronger surface winds were obtained in the WRF-Chem simulation over Europe compared to the EMEP simulation, which consequently resulted in different dynamics within the boundary layer. The onset of the high pollution event was in Central Europe in the results obtained by EMEP model as shown in the measurements, but with lower concentrations with respect to the measurements. The higher surface wind speed over Central Europe was well estimated by the WRF-Chem model and surface wind speeds over coastal areas in Northern Europe were well-represented in the second part of the episode, leading to a good estimation of potential transport of $(\overline{PM_{10}})_d$ to Western Europe. This agrees with similar studies where the dependence of $(\overline{PM_{10}})_d$ on $BIAS ((\overline{ws})_d)$ was identified. During both episodes, synoptic-scale $(\overline{mslp})_d$ over the domain was correctly predicted by both models. Aside from $(\overline{ws})_d$, notable differences between model performances were found in $(\overline{pblh})_d$ (up to 200 m) and $(\overline{t_{2m}})_d$ (up to 5 °C), which had an impact on the distribution and magnitude of the estimated high $(\overline{PM_{10}})_d$ concentrations in both episodes.

In the second episode, over the areas with increased concentrations in Central Europe, the decrease in $(\overline{pblh})_d$ followed by weak wind speed was found in accordance with the measurements. Recognized statically stable atmospheric conditions with the presence of colder days prevailed over entire Europe. This favored the build-up of concentrations in Northwest and Central Europe. The modelled meteorological conditions over the affected areas ($DF > 100\%$) agreed well with measurements during both episodes. Although differences in $(\overline{ws})_d$ were found between the models, the areas with increased $(\overline{PM_{10}})_d$ were appropriately similar.

Summary and conclusions

The added value here is in the individual statistical evaluation of modelling systems using data from the large number of meteorological and air quality stations in Eastern Europe. Those were less represented in other similar studies. The analysed and modelled meteorological parameters were validated using surface measurements from 920 synoptic stations, soundings within the Pannonian region and mast-mounted instrument measurements. The $(\overline{PM_{10}})_d$ concentrations were validated against surface measurements from 320 rural background stations. During the colder part of the year, when usually higher PM concentrations are observed, following model features are recognized:

- According to the low systematic errors a very good performance is found for both models in simulating $(\overline{mslp})_d$ over sea-level and elevated stations, while there is a moderate performance due to the high spread of $BIAS$ over mountain stations.
- Good performance in modelling $(\overline{ws})_d$ in the EMEP model and $(\overline{t_{2m}})_d$ in the WRF-Chem model is found, while, by contrast, the EMEP model highly overestimated $(\overline{t_{2m}})_d$ and the WRF-Chem overestimated $(\overline{ws})_d$
- Based on calculated values of Ri_B , the evolution of modelled $(\overline{pblh})_d$ agreed well with the measurements for both models. However, according to the spatial $(\overline{pblh})_d$ fields, the $(\overline{pblh})_d$ obtained with WRF-Chem model generally tends to estimate lower values with respect to the EMEP model over areas affected by high pollution ($DF > 100\%$).

- From the results of the simulation of a one-month period that encompassed various meteorological conditions and different terrain types, the following can be concluded:
 - Strong influence of meteorological conditions on increased background $(\overline{PM_{10}})_d$ is found and correct estimation of the $(\overline{ws})_d$ is recognised as one of the main factors in the dispersion of $(\overline{PM_{10}})_d$.
 - General underestimation of background $(\overline{PM_{10}})_d$ concentrations by obtained with both models, except for EMEP for mountain stations (slight overestimation).
 - Statistical analysis with respect to the terrain type shows the best model performance of $(\overline{PM_{10}})_d$ and meteorology over sea-level stations (flat terrain). For both models the performance decreases with a height, indicating problems in application over complex terrain at regional scale.
- The analysis of the high pollution episodes led to following conclusions:
 - During the first high pollution episode, a high $(\overline{ws})_d$ obtained with WRF-Chem model resulted in a decrease in surface $(\overline{PM_{10}})_d$ while favourable conditions prevailed for the build-up of concentration in Central Europe over hotspot areas with a decrease in surface $(\overline{ws})_d$.
 - Low wind speed conditions during the entire second episode, followed by high $(\overline{mslp})_d$ and low $(\overline{pblh})_d$, prevailed over the affected area ($DF > 100\%$).
 - Statically stable conditions were recognized as the main mechanism for the build-up of concentrations during the second episode. Both models calculated low $(\overline{pblh})_d$ values, (<100 m in WRF-Chem and $100 - 200$ m in EMEP) over areas where $(\overline{PM_{10}})_d$ concentrations $> 200\%$ (DF) with respect to the annual mean were observed.
 - Underestimation of background $(\overline{PM_{10}})_d$ concentrations with regional models is in accordance with other modelling studies.
- Reasons for the underestimation of modelled $(\overline{PM_{10}})_d$ concentrations were attributed to the uncertainty of associated and inadequate treatments of formation processes that usually omit some components of atmospheric aerosols (e.g., Secondary organic and inorganic aerosols) and thus fail to estimate the total PM budget properly.

The study provides essential information for defining air quality modeling system over Eastern and Central Europe, which covers Croatia as well. Air quality modeling system is complex pair of models which needs a complete and very detailed initial and boundary conditions. The model needs to cover domain as large as it is possible (in terms of etc. computational demands) in order to encompass all sources that can have influence on the area of interest.

Dynamic model properties are very important: horizontal and vertical model resolutions and the boundary layer parameterizations in statically stable atmospheric conditions should be selected carefully.

Therefore, model simulations using more accurate emission inventory and larger (nested) domains with the finer resolution are necessary for further improvement of the model predictions. Future work using longer periods of simulations, including other pollutants as well (e.g., NO_x, SO_x, PM compounds and O₃) is recommended to make comparisons under various meteorological conditions.

Key words: Regional models, WRF-Chem, EMEP, PM₁₀, air pollution, rural background stations, model evaluation, statically stable conditions, transboundary pollution, emission inventory.

Sadržaj

1. Uvod	1
1.1. Pregled domene istraživanja	1
1.2. Ciljevi i doprinosi doktorskog istraživanja	8
2. Metodologija	9
2.1. Koncentracije PM ₁₀	9
2.1.1. Sastav, izvori i karakteristike PM ₁₀	9
2.1.2. Mjerenja PM ₁₀ koncentracija	11
2.2. Meteorološka mjerenja	14
2.3. Statistička analiza	14
2.4. Određivanje visine graničnog sloja atmosfere	17
2.5. Modeli kvalitete zraka	17
2.5.1. EMEP model	20
2.5.2. WRF-Chem model	22
2.6. Regulatorni okvir	25
3. Rezultati	26
3.1. Analiza PM mjerenja u 2011. godini	26
3.2. Analiza PM mjerenja i meteorološki uvjeti tijekom epizoda povišenih $(\overline{PM_{10}})_d$ u studenome 2011. godine	30
3.3. Evaluacija EMEP i WRF-Chem modela	40
3.3.1. Evaluacija rezultata WRF-Chem i EMEP modela tijekom studenoga 2011. godine	41

3.3.2. Analiza performansi WRF-Chem i EMEP modela tijekom epizoda povišenih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ na velikim prostornim skalama.....	50
3.3.3. Usporedba modelirane i mjerene visine atmosferskog graničnog sloja	54
4. Zaključci	59
5. Literatura	64
6. Dodatak.....	81
7. Životopis	104

Lista korištenih akronima

AGS – Atmosferski granični sloj

AMQEI - *Air Quality Model Evaluation International Initiative*

ECMWF - *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*

EDGAR - *Emission Database for Global Atmospheric Research*

EMEP - *Unified European Monitoring and Evaluation Programme*

GFS – *Global Forecasting System*

GV – granična vrijednost

IFS - *Integrated Forecast System*

LV – *limit value*

NCEP FNL - *National Centers for Environmental Prediction Final Analysis*

MEGAN - *Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature*

PM – *particulate matter* (lebdeće čestice)

PM_{2.5} - PM s aerodinamičnim promjerom $\leq 2.5 \mu\text{m}$

PM₁₀ - PM s aerodinamičnim promjerom $\leq 10 \mu\text{m}$

SIA – *Secondary inorganic aerosol*

SOA – *Secondary organic aerosol*

WHO – *World Health Organization*

WRF - Chem - *Weather Research and Forecast with chemistry module*

$(\overline{PM_{10}})_d$ - srednja dnevna koncentracija PM₁₀

$(\overline{PM_{10}})_a$ - srednja godišnja koncentracija PM₁₀

$(\overline{ws})_d$ - srednja dnevna brzina vjetra na visini od 10 m

$(\overline{wd})_d$ - srednji dnevni smjer vjetra na visini od 10 m

$(\overline{t_{2m}})_d$ - srednja dnevna temperatura zraka na 2 m

$(\overline{mslp})_d$ – srednji dnevni tlaka zraka reduciran na srednju visinu razine mora

$(\overline{pblh})_d$ - srednja dnevna visina graničnog sloja atmosfere

1. Uvod

1.1. Pregled domene istraživanja

Atmosferski granični sloj (AGS) najniži je sloj atmosfere u kojem se odvija većina ljudskih aktivnosti te je od iznimne važnosti dobro razumjeti i opisati procese i pojave koje se u njemu odvijaju. Onečišćenje zraka pretežno se događa u AGS-u i razina onečišćenja ne ovisi samo o brojnim procesima izazvanima prirodnim ili ljudskim aktivnostima, već između ostalog o prevladavajućim meteorološkim uvjetima unutar sloja, poput horizontalnog i vertikalnog polja vjetra, temperature, tlaka zraka, vlažnosti, statičke stabilnosti, postojanju lokalnih termalnih cirkulacija (npr. Klaić, 1996; Klaić i sur. 2003, 2012; Prtenjak i sur. 2009, 2013; Hrust i sur. 2009; Monks i sur. 2009; Jelić i Klaić, 2010; Baklanov i sur. 2011; Belušić i sur. 2015; Jeričević i sur. 2016; Toro i sur. 2019).

Lebdeće čestice

Istraživanje u ovom radu fokusirano je na lebdeće čestice, engl. *particulate matter* (PM). Zbog različitog sastava PM-a, fizikalnih i kemijskih svojstava, podrijetla i vremena zadržavanja u atmosferi, znatno je povećavana kompleksnost istraživanja te razvoj i primjena adekvatnog modelskog sustava. Povećane razine PM-a u okolišu znatno utječu na ljudsko zdravlje (npr. Samet i sur. 2000; Peters i sur. 2001; Pope i sur. 2002; Samoli i sur. 2005; Pope i Dockery, 2006; Anderson, 2009; Heal i sur. 2012). Dugotrajno izlaganje povećanim razinama koncentracija PM-a i danas predstavlja jedan od 10 najznačajnijih izazova za javno zdravlje, ne samo na Europskoj već i na svjetskoj razini (Prank i sur. 2016). Osim toga povećane razine koncentracija PM-a u atmosferi utječu i na cjelokupni ekosustav (npr. u procesima acidifikacije i eutrofikacije, Putaud i sur. 2010) te na meteorološke parametre (npr. vidljivost u zraku) i različite procese u atmosferi poput radijacije i stvaranja oblaka te posljedično i na ukupnu Zemljinu toplinsku ravnotežu (npr. Andrae i sur. 2005; Jiang i sur. 2013; Prank i sur. 2016).

Kroz brojne europske fenološke studije (Van Dingenen i sur. 2004; Putaud i sur. 2004, 2010) pokazano je da su godišnje pozadinske koncentracije PM-a aerodinamičkog promjera $\leq 2.5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) i $\leq 10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) nad kontinentalnom Europom pod snažnim utjecajem regionalnog transporta. Primjerice, prekogranični transport u Finskoj čini čak tri-četvrtine udjela u ukupnim urbanim $\text{PM}_{2.5}$ koncentracijama (Pakkanen i sur. 2001; Karppinen i sur. 2004). U Hrvatskoj,

prekogranični transport onečišćenja iz npr. industrijske zone u blizini Slavenskog Broda, analiziran je u Jeričević i sur. (2017, 2019), Jurić, (2019) i Gašparac i sur. (2020). Nešto više poznat, a manje znanstveno dokumentiran je transport onečišćujućih tvari iz industrijske zone sjeverne Italije prema Republici Hrvatskoj, Sloveniji i zapadnoj Mađarskoj (npr. Klaić i sur. 2012, Gašparac i sur. 2016). Vizualno su lakše uočljivi prekogranični transporti iz pustinja Sahare ili pak Aralkum nad područjem Republike Hrvatske (Strelec-Mahović i sur. 2020), kada se zbog visokih razina gotovo svih frakcija PM koncentracija značajno narušava horizontalna vidljivost. Veliki dio stanovništva u gradskim sredinama izložen je razinama PM₁₀ koncentracija većima od propisanih dozvoljenih razina (granična vrijednost prema Zakonu o zaštiti zraka, NN 127/19).

Unatoč brojnim političkim inicijativama i akcijskim planovima u cilju smanjivanja i kontroliranja onečišćujućih tvari u zraku (uključujući i koncentracije PM-a) u svrhu zaštite ljudskog zdravlja i okoliša u cjelini (Europska Agencija za Okoliš, engl, *European Environment Agency* (EEA), 2015), visoke razine koncentracija u atmosferi prisutne su i dalje u različitim dijelovima svijeta (Kumar i sur. 2015, 2016) i shodno tome predstavljaju globalni problem današnjice.

Svjetska zdravstvena organizacija (engl, *World Health Organization*, WHO) onečišćenje zraka smatra tihim ubojicom. Procjenjuje oko 7 miliona smrtnih slučajeva godišnje¹ zbog povećanih koncentracija finih čestica na svjetskoj razini. Prema procjenama za 2016 godinu, od 7 milijuna smrtnih slučajeva, 4.2 milijuna dogodila su se uslijed onečišćenja vanjskog zraka, a 3.8 milijuna uslijed onečišćenju u zatvorenom prostoru (npr. zbog korištenja zastarjelih tehnologija u kućanstvu). Većina smrtnih slučajeva (oko 90%) javlja se u siromašnijim zemljama Azije, Afrike, no u zadnje vrijeme Europe i Amerike. WHO za područje Europe procjenjuje oko 556 000 preuranjenih smrtnih slučajeva uslijed zagađenja zraka na otvorenom (vanjskom) i zatvorenom prostoru. Od toga, 348 000 smrtnih slučajeva dogodilo se u siromašnijim, a 208 000 u bogatijim zemljama².

¹World Health Organization, www.who.int

²<https://www.euro.who.int/en/health-topics/environment-and-health/air-quality/news/news/2018/5/over-half-a-million-premature-deaths-annually-in-the-european-region-attributable-to-household-and-ambient-air-pollution>

Na području Europe najveći broj smrtnih slučajeva na 100 000 stanovnika uslijed zagađenja zraka procijenjuje se za Ukrajinu (101.3), a najmanji za Finsku (0.22), tijekom 2016 godine. Za Hrvatsku broj smrtnih slučajeva je razmjerno nizak i procenjen je na 10.86.³

U posljednje vrijeme javlja se interes za istraživanjima odnosa kvalitete zraka i klimatskih promjena. Kroz primjenu regionalnih klimatskih modela, uvažavajući različite klimatske scenarije, recentne studije (npr. Juda-Rezler i sur. 2012; Cholakian i sur. 2019) ukazuju na neznatan utjecaj klimatskih promjena na koncentracije lebdećih čestica u ranijoj budućnosti, te osjetan u drugom dijelu stoljeća. Statistički značajnije razlike između vrijednosti koncentracija PM₁₀ sadašnje (razdoblje 1991. – 2000. godine) i buduće (razdoblje 2091. - 2100. godine) klime na području Hrvatske pokazuju na smanjenje u vrijednostima koncentracije do 1.5 µg/m³ (Juda-Rezler i sur. 2012). Smanjenje koncentracija PM₁₀ u budućoj klimi (razdoblje 2031. – 2100. godine) u odnosu na koncentracije sadašnje klime (razdoblje 1976. – 2005. godine) na području južne Europe razlikuje se primjenom drugačijeg klimatskog scenarija (RCP2.6 +~0,9%, RCP4.5 - ~5,65% i RCP8.5 -~8.10%, Cholakian i sur. 2019). Potonje istraživanje pokazuje da je smanjenje koncentracija prema kraju stoljeća rezultat interakcije više faktora: promjena visine graničnog sloja, rubnih uvjeta, vlažnosti zraka, oborinskog režima i emisija. Dodatnu težinu istraživanja utjecaja klimatskih promjena na koncentracije PM₁₀ ima i njen kompleksan sastav. Ovo područje istraživanja relativno je novo i u narednim se godinama mogu očekivati doprinosi koji će pomoći u razumijevanju procesa onečišćenja u budućoj klimi.

Dosadašnja znanstvena istraživanja kvalitete zraka u Hrvatskoj s obzirom na PM uglavnom su fokusirana na koncentracije u urbanim sredinama. Na području Rijeke, npr. Jelić i Klaić, (2010), Alebić -Juretić i Mifka, (2017), te na području zagrebačke okolice npr. Bešlić i sur. (2007, 2008), Šišović i sur. (2008), gdje su provedena istraživanja vezana uz ukupnu masu i kemijske analize teških metala te policikličkih aromatskih ugljikovodika (PAH) na stambenim urbanim stanicama. U radu Jeričević i sur. (2012), istraživanje je usmjereno na detaljne prostorne i vremenske analize urbanih i ruralnih razina PM₁₀ i PM_{2.5}, kao i na analizu odgovarajućih meteoroloških parametara u Hrvatskoj u razdoblju od 2006. do 2014. godine s ciljem istraživanja lokalne karakteristike kvalitete zraka i usporedbe s istraživanjima provedenim nad drugim područjima Europe. Tim radom dana je osnova za buduća istraživanja onečišćenja lebdećim

³[https://www.who.int/data/gho/data/indicators/indicator-details/GHO/ambient-and-household-air-pollution-attributable-death-rate-\(per-100-000-population-age-standardized\)](https://www.who.int/data/gho/data/indicators/indicator-details/GHO/ambient-and-household-air-pollution-attributable-death-rate-(per-100-000-population-age-standardized))

česticama u Hrvatskoj. Mjereni podaci s ruralnih postaja u razdoblju od 2011. do 2014., po prvi put se istražuju u Hrvatskoj što je posebno važno za utvrđivanje relevantnih znanstvenih saznanja o kvaliteti pozadinskog zraka u Hrvatskoj i doprinosu povećanih urbanih razina koncentracija PM. Takve recentnije analize kemijskog sastava i podrijetla PM-a provedene su u radu Jeričević i sur. (2019) za područje Slavonskog Broda. Primjenom metode receptor-modeliranja po prvi su puta znanstveno određeni doprinosi onečišćenju PM-a na tom kompleksnom urbanom području.

Primjena združenog atmosferskog modelskog sustava na simulacije koncentracija PM-a

Modeli kvalitete zraka imaju značajnu ulogu u procijeni i upravljanju kvalitetom zraka. Rezultati modela danas se koriste u brojnim zdravstvenim studijama, ponajviše zbog skupih mjerenja koja su uglavnom reprezentativna za ograničeno, manje područje koje nije u neposrednoj blizini izvora, npr. ruralne sredine, planine i sl. (npr. Ritter, 2013).

Prethodna istraživanja modeliranja PM-a (npr. Vautard i sur. 2007) ukazala su na određene manjkavosti modela, primjerice podcjenjivanje ukupne mase koncentracija PM u modelima velike horizontalne skale (prostorni korak ~ 50 km) te probleme u proračunu sezonskih varijacija u urbanim sredinama. Kompleksnost modeliranja koncentracija PM-a istaknuta je i u radu Prank i sur. (2016) gdje je usporedbom različitih modelskih sustava, *Unified European Monitoring and Evaluation Programme*, EMEP (Simpson i sur. 2012), LOTOS (Schaap i sur. 2008), SILAM (Sofiev i sur. 2008), CMAQ (npr. *US EPA Office of Research and Development*, 2019), potvrđeno da modeli podcjenjuju mjerene koncentracije PM.

Primjena modelskog sustava na područje Republike Hrvatske

U ovom doktorskom istraživanju po prvi puta se primjenjuje združeni atmosfersko-kemijski modelski sustav *Weather Research and Forecast model* s kemijskim modulom (WRF-Chem, Grell i sur. 2005) u simuliranju koncentracija PM-a usporedno s EMEP modelom. Prethodno validirani i evaluirani na velikom broju meteoroloških postaja i postaja kvalitete zraka, modelski sustavi su primijenjeni na šire područje Hrvatske (Gašparac i sur. 2016, 2020). Ova dva modela su najčešće korišteni, budući da omogućuju primjene u različite svrhe. Primjena ovih modela uključuje sistematski razvoj u smislu odabira fizikalnih i kemijskih parametrizacija simulacije PM-a te odabira ulaznih kemijskih (emisijskih) i meteoroloških baza podataka.

Postavljanje združenog atmosfersko - kemijskog modelskog sustava za području Hrvatske u ovom radu prati i nastavlja se na radove Gašparac, (2011) i Gašparac i sur. (2016). U oba rada usporedba mjerenih i modeliranih parametara vjetra i temperature bila je zadovoljavajuća. Provedena je parametrizacija elemenata mikrofizike, kumulusne naoblake te rješavanja procesa unutar AGS-a. Rezultati su pokazali dobro podudaranje s mjerenjima meteoroloških parametara, no nešto lošije s kemijskim parametrima zbog nepotpunog emisijskog inventara.

Jedne od prvih simulacija združenog atmosfersko - kemijskog modelskog sustava u Hrvatskoj provedene su za idealizirani industrijski izvor u sklopu diplomskog rada Stanešić (2006). Kasnija složenija studija Kvarnerskog zaljeva (Telišman i sur. 2009), uključivala je tri atmosfersko - kemijska modelska sustava (EMEP, EMEP4HR i CAMx). U tom radu usporedba modeliranih i mjerenih parametara pokazala je kako su emisije na gruboj rezoluciji bile dovoljno dobre za opis simulirane situacije. Rezultati dobiveni radom Gašparac (2011), pokazuju da performanse združenog atmosfersko – kemijskog modelskog sustava bitno ovise i o lokaciji primjene i o meteorološkim uvjetima, a ne samo emisijskim poljima. Dosadašnja istraživanja CMAQ modelom, forsiranim s meteorološkim rubnim i početnim uvjetima iz *Fifth-Generation Penn State/NCAR Mesoscale Model* (MM5) modela na području Hrvatske provedena su u radu Čavrak (2006). Rezultati su kao i u prijašnjim simulacijama združenih atmosfersko – kemijskih modelskih sustava na području Hrvatske ukazivala na nedostatak kvalitetnih emisijskih polja.

Dosadašnja istraživanja vezane uz numeričke modele (npr. Jeričević i Grisogono, 2006), pokazuju da oni često proračunavaju visinu AGS-a u stabilnim uvjetima atmosfere pogrešno što posljedično utječe na krive proračune vertikalnih profila vjetra i temperature. Mnoge parametrizacije AGS-a bazirane su na konceptu karakteristične turbulentne duljine miješanja, odnosno mjere veličine turbulentnih vrtloga, koja je teorijska i nemjerljiva veličina. Jedna od danas najčešće korištenih parametrizacija AGS-a, koja je ujedno i bazirana na spomenutom konceptu duljine miješanja je Mellor-Yamada-Janjić (MYJ) shema (Mellor i Yamada, 1982). Budući da su svojstva MYJ sheme dobro poznata ona je odabrana kao glavna shema parametrizacije turbulencije za ovaj doktorski rad. Također, ovoj odluci doprinose dodatna istraživanja iz Grisogono (2011).

Prva znanstvena istraživanja WRF-Chem modelom na području Hrvatske do sada su provedena u radu Gašparac i sur. (2016) gdje su po prvi puta testirane fizikalne parametrizacije u različito

združenim kemijskim modulima (WRF-Chem kao „online“ model i WRF-CAMx i EMEP kao „offline“ model). Preliminarni rezultati u ovom slučaju pokazali su najveće razlike u blizini urbanih područja (područja s većim koncentracijama emisijskih izvora) zbog razlika u korištenim emisijskim bazama. Daljnja primjena WRF-Chem modela prikazana je u istraživanju Jeričević i sur. (2017) gdje je evidentiran utjecaj prekograničnog transporta lebdećih čestica nad područje Hrvatske. U posljednje vrijeme pokazuje se pojačani interes za „online“ združeni sustav u bližem području Hrvatske (npr. Žabkar i sur. 2011, Balzarini i sur. 2015). Na području sjeverne Italije uspoređeni su modelski sustavi WRF-Chem i WRF-CAMx (Balzarini i sur. 2014) gdje su ovisno o dobu godine i onečišćujućoj tvari, performanse modela bile različite, no WRF-Chem je u više slučajeva dao bolje slaganje rezultata modeliranja u odnosu na mjerenja.

Gašparac i sur. (2020), koristeći znanstvene doprinose prethodnih navedenih istraživanja, primjenjuju WRF-Chem i EMEP modele na područje cijele Europe s fokusom na istočni dio Europe, uključujući i Hrvatsku tijekom specifičnih razdoblja s povišenim koncentracijama PM-a.

U ovom radu provedeno je sljedeće:

- I) Istraživanje onečišćenja zraka na područje Europe s naglaskom na kritična područja (engl. *hotspot*) s obzirom na koncentracije PM-a.
- II) Implementacija i razvoj združenog atmosfersko - kemijskog modelskog sustava kroz istraživanja povišenih razina koncentracije PM-a.
- III) Istraživanje kemijskih i meteoroloških mehanizama koji doprinose povećanju PM koncentracija.

U posljednjih nekoliko godina kroz radove Grgurić i sur. (2013), Gašparac i sur. (2016), Jeričević i sur. (2017), Gašparac i sur. (2020) provedena su istraživanja različitim numeričkim mezoskalnim modelima (WRF, WRF-CAMx, WRF-Chem, EMEP), koji su imali nekoliko ciljeva:

- a) Uspostava i primjena i mezoskalnog meteorološkog modela na području Hrvatske i okolnih zemalja (odabir parametrizacija i sl.). Model je kasnije korišten u združenim sustavima s kemijskim modulima (WRF-Chem i WRF-CAMx), a korak pravilnog odabira parametrizacija predstavlja nužan uvjet, odnosno osnovu za daljnje simulacije kemije atmosfere.

- b) Navedeni združeni modelski sustavi evaluirani su i validirani naspram mjerenja s ruralnih pozadinskih postaja s ciljem istraživanja prostorne i vremenske varijabilnosti pozadinskih koncentracija PM-a na području Hrvatske i okolnih zemalja.
- c) Provedene su analize simuliranih koncentracija PM-a tijekom hladnijeg dijela godine (studeni 2011. godine). Evidentirane su povećane razine koncentracija PM-a na širem regionalnom području (istočna i središnja Europa, Panonska nizina) tijekom statički stabilnih atmosferskih uvjeta popraćenih dužim sušnim razdobljima kada je onečišćenje zraka predstavljalo zabrinjavajući problem na promatranom području (Gašparac i sur. 2020).

Tijekom navedenih situacija, primjerice u Mađarskoj su uvedene određene mjere suzbijanja onečišćenja poput uključivanja alarma za smog u Budimpešti i istočnoj Mađarskoj, zabranjivanja korištenja automobila sa značajnijim utjecajem na okoliš, te paljenja odstajalog lišća i korova⁴.

Prema istraživanju provedenom u Spinoni i sur. (2015), Panonska nizina okarakterizirana je kao područje s učestalim sušnim razdobljima kroz razdoblje od 1950. do 2012. godine. Takve situacije posljedično mogu imati brojne učinke na kvalitetu zraka, poput primjerice pješčane oluje (Stahl i sur. 2016). Kroz Gašparac i sur. (2020), provedene analize mezoskalnim modelima identificirale su uzroke povećanih koncentracija tijekom navedenog razdoblja i pružile informaciju o primjeni adekvatnog modelskog sustava upravo na tom području.

Kroz ovaj doktorski rad primijenjeni su združeni atmosfersko - kemijski modelski sustavi EMEP i WRF-Chem za područje Hrvatske i okolnih zemalja. U primjeni modela korištene su uobičajene postavke bez harmoniziranih emisija, rubnih i početnih meteoroloških uvjeta. To je nešto drugačiji pristup nego u npr. *Air Quality Model Evaluation International Initiative*; (AQMEII, 2012) aktivnostima, jer pruža esencijalni znanstveni temelj za odabir odgovarajućeg modela u smislu rezolucije, fizikalne parametrizacije, emisijske baze te kompleksnosti reprezentativnosti orografije u praktičnim primjenama.

Gašparac i sur. (2020) također pokazuju prednosti i probleme u primjeni regionalnih modela u simuliranju koncentracija PM na različitim nadmorskim visinama. To istraživanje je usmjereno na konkretne probleme i slabosti regionalnog modeliranja koncentracija PM-a na području

⁴ <https://thecontrarianhungarian.wordpress.com/2011/11/08/hungarian-news-digest-nov-7-2011/>

istočne Europe i Hrvatske, poput manjka informacija o koncentracijama PM-a i smanjene preciznosti u inventarima emisija PM-a (EEA, 2013).

1.2. Ciljevi i doprinosi doktorskog istraživanja

- 1) Istraživanje lebdećih čestica, izrazito kompleksne smjese različitih spojeva s prepoznatim značajem kroz utjecaj na ljudsko zdravlje i stanje okoliša u cjelini.
Visoke koncentracije PM-a prisutne su i dalje u različitim dijelovima Europe, a numeričko modeliranje koncentracija lebdećih čestica i dalje predstavlja svojevrsan izazov (npr. Prank i sur. 2016). Povećanje razumijevanja upravljanja kvalitetom zraka i uspostava numeričkog modeliranja koncentracija lebdećih čestica za području Hrvatske upravo je motiv ovog doktorskog istraživanja.
- 2) Primjena i implementacija združenog atmosfersko-kemijskog modelskog sustava WRF-Chem po prvi puta na području Hrvatske s fokusom na PM.
- 3) Sustavna i sveobuhvatna usporedna validacija i evaluacija dva najčešće korištena atmosfersko-kemijska modelska sustava na području Europe odnosno Hrvatske (EMEP i WRF-Chem) te u konačnici uspostava združenog atmosfersko - kemijskog modelskog sustava na području Hrvatske.
- 4) Određivanje i opisivanje prostorne i vremenske raspodjele koncentracija PM₁₀ tijekom razdoblja povišenih vrijednosti koncentracija. Određivanje kemijskih i meteoroloških mehanizama koji doprinose povećanim koncentracijama na području istočne Europe i Panonske nizine te definiranje uzroka prekomjernog onečišćenja lebdećih čestica u zraku.
- 5) Bolje razumijevanje karakteristika modela u statički stabilnim uvjetima atmosfere koji doprinose akumulaciji onečišćenja u zraku te pojavi povišenih vrijednosti koncentracija onečišćujućih tvari.
- 6) Ispitivanje performansi modela s obzirom na visinu odnosno kompleksnost terena što je prepoznato kroz brojne radove kao bitan čimbenik na izvedbe modela.
- 7) Detaljne analize rezultata združenih kompleksnih sustava mogu pomoći u daljnjem razvijanju numeričkih modela i njihove primjene na konkretne probleme kvalitete zraka na području Hrvatske i istočne Europe te osigurati informacije o ulaznim podacima u modele karakteristične za područje istraživanja.

2. Metodologija

2.1. Koncentracije PM₁₀

2.1.1. Sastav, izvori i karakteristike PM₁₀

Prema posljednjim podacima Europske agencije za okoliš⁵, koncentracije onečišćujućih tvari u zraku smanjene su kao rezultat smanjenja emisija brojnih onečišćivača zraka, međutim koncentracije su i dalje previsoke i problemi onečišćenja zraka s obzirom na kvalitetu ljudskog života nisu otklonjeni. Glavni izvori onečišćujućih tvari su raznoliki i mogu se podijeliti u dvije grupe:

- (i) prirodni izvori: vulkanske erupcije, požari, električna pražnjenja iz oblaka, erozija s tla vjetrom i sl.
- (ii) antropogeni izvori:
 - a. stacionarni izvori: industrijska postrojenja, domaćinstva, upravljanje otpadom,
 - b. pokretni izvori: izvori iz zračnog, kopnenog i vodenog prometa,
 - c. površinski izvori: poljoprivredne aktivnosti, gradovi.

S obzirom na raznolikost izvora onečišćujućih tvari u zraku, problem povišenih koncentracija u atmosferi nije jasno linearno povezan s emisijama onečišćujućih tvari. Dinamika atmosfere može utjecati na akumulaciju onečišćujućih tvari u zraku, primjerice kroz uvjete slabog vjetera i provjetravanja, dok su u uvjetima jačeg vjetera mogući procesi prekograničnog transporta iz većih udaljenosti na različitim visinama od tla. Ovisno o dinamici i kemijskim reakcijama u atmosferi, onečišćujuće tvari se mogu suho ili mokro taložiti na bliže ili dalje udaljenosti od izvora onečišćenja gdje u konačnici i imaju utjecaj na ekosustav i ljudski život.

Uz suho i mokro taloženje, gdje su vegetacija i oceani glavni recipijenti, dodatni procesi koji sudjeluju u smanjenju koncentracija onečišćujućih tvari su disperzija, kemijske reakcije u atmosferi te taloženje. S druge strane, povećanje koncentracija lebdećih čestica u atmosferi javlja se zbog emisija, kemijskih reakcija i procesa resuspenzije (npr. Luhana i sur. 2004; Putaud i sur. 2004; Forsberg i sur. 2005; Harrison and Jones, 2005; Amato i sur. 2009; Jeričević i sur. 2012; Kumar i Goel, 2016). Posljedično, ukupni doprinos emisijama ovisi o izvorima na različitim

⁵ Europska agencija za okoliš (EEA), <https://www.eea.europa.eu/themes/air/country-fact-sheets/2019-country-fact-sheets/croatia-1> (zadnje posjećeno 1.6.2020)

prostornim skalama, od lokalnih do regionalnih (npr. Querol i sur. 2004; Juda-Rezler i sur. 2011) te se ovisno o procesima i problemima koji se analiziraju njihovo uključivanje u modele treba i razlikovati. Primjenom modela različitih prostornih skala nužno je implementirati emisijski inventar odgovarajuće prostorne skale (lokalna/regionalna).

Procjenjivanje kvalitete zraka u smislu Zakona (NN 127/19) provodi se za sljedeće onečišćujuće tvari: PM, ozon (O_3), dušikovi oksidi (NO_x), sumporov dioksid (SO_2), ugljikov monoksid (CO), metan (CH_4), benzen (C_6H_6), olovo, kadmij, arsen, živa, nikal, benzoapiren. Uz navedene tvari i plinove, česte tvari u istraživanjima su sumporovodik (H_2S) i amonijak (NH_3). Uobičajeni izvori navedenih onečišćujućih tvari u zraku su⁶:

- (i) PM: vulkanske erupcije, industrijska postrojenja, domaćinstva, promet, javne zgrade, poljoprivredne aktivnosti, procesi resuspenzije (s vodene površine, tala i prometnica), šumski požari
- (ii) NO_x : cestovni promet, odnosno izgaranje goriva (oko 40% doprinosa³), industrija, poljoprivredne aktivnosti, električno atmosfersko pražnjenje
- (iii) SO_2 : proizvodnja energije (oko 60% doprinosa³)
- (iv) CH_4 : otpad i gospodarenje otpadom, poljoprivreda (oko 80% doprinosa³)
- (v) H_2S : industrija i proizvodnja energije, gospodarenje otpadom
- (vi) NH_3 : poljoprivreda (oko 90% doprinosa³)
- (vii) C_6H_6 : industrija, izgaranje s površina npr. uredskog materijala
- (viii) CO: promet i industrija (termoelektre, bioenergane)

Jedan od važnih parametara u procjeni štetnog utjecaja PM_{10} koncentracija je njihov različit kemijski sastav diljem Europe. Poznato je da nitrati čine glavni udio PM_{10} u sjeverozapadnom dijelu Europe: mineralna prašina u južnoj Europi, pustinjska prašina iz Afrike na području Mediterana, ugljik u središnjoj Europi i morska sol na obalnim područjima Europe. PM dolazi iz raznovrsnih antropogenih i prirodnih izvora i fotokemijskih reakcija. Mogu se javiti kao produkt antropogenog utjecaja kroz direktne emisije u atmosferu (primjerice industrija, promet, poljoprivreda; tzv. primarne onečišćujuće tvari), ili pak kroz kemijske reakcije u atmosferi (tzv. sekundarne onečišćujuće tvari). Kao rezultat kompleksnosti u podrijetlu, sastav lebdećih čestica izrazito je različit. One mogu sadržavati čvrste i tekuće dijelove organske materije, elemente

⁶ Izvor: www.haop.hr

Zemljine kore (željezo, kalcij, aluminij, silicij, kadmij, klor), sekundarne neorganske spojeve i metale (npr. Jeričević i sur. 2012).

Ukupno vrijeme zadržavanja PM-a u atmosferi značajno ovisi o advekciji PM-a, promjeni veličine čestica te njenom sastavu kao i o količini oborine koja utječe na mokro taloženje. Udaljenost taloženja od izvora ovisi o veličini PM čestica, te se tako PM₁₀ taloži bliže svom izvoru u odnosu na manje čestice (npr. Dimitriou i Kassomenos, 2014). Tipične udaljenosti od izvora onečišćenja do mjesta taloženja su od 2000 do 3000 km za fine čestice te 500 do 1000 km za grublje (WHO, 2006). U prosjeku, vrijeme zadržavanja sitnijih, finih čestica (PM_{2.5}) u atmosferi kreće se u intervalu od 4 do 6 dana, a većih čestica (PM_{2.5-10}) u vremenu od 1 do 2 dana.

Ove činjenice ukazuju na potrebu za primjenom regionalnih modela pri simuliranju koncentracija PM-a. Problem onečišćenja PM čestica prisutan je na različitim skalama, no generalno mora se smatrati regionalnim problemom. Kako bi se osigurao odgovarajući model s reprezentativnim rubnim i početnim uvjetima za određeno područje interesa, potrebno je obuhvatiti puno veće geografsko područje u domenu izračuna. To je bila jedna od smjernica pri definiranju razmjerno velike domene u oba modela korištena u ovom radu.

2.1.2. Mjerenja PM₁₀ koncentracija

Korištena mjerenja koncentracija PM₁₀ s pozadinskih ruralnih mjernih postaja preuzeta su iz dviju dostupnih baza podataka kvalitete zraka: (1) *Airbase* – Europska baza parametara kvalitete zraka održavana od strane Europske agencije za okoliš⁷ i (2) baze razvijene u okviru nacionalnog projekta PHARE 2006 (*Establishment of Air Quality Monitoring i Management System*) u sklopu kojeg je tijekom 2011. godine uspostavljeno 12 novih postaja za mjerenje kvalitete zraka u Hrvatskoj. Od ukupno 12, u ovom radu korišteni su mjereni podaci sa 6 ruralnih pozadinskih postaja. Korištene mjerne postaje podijeljene su u tri kategorije s obzirom na nadmorsku visinu njihove lokacije:

- Nizinske postaje (visina 0 do 200 m),
- Povišene postaje (visina od 200 do 500 m),

⁷ <https://www.eea.europa.eu/data-i-maps/data/airbase-the-european-air-quality-database-7>

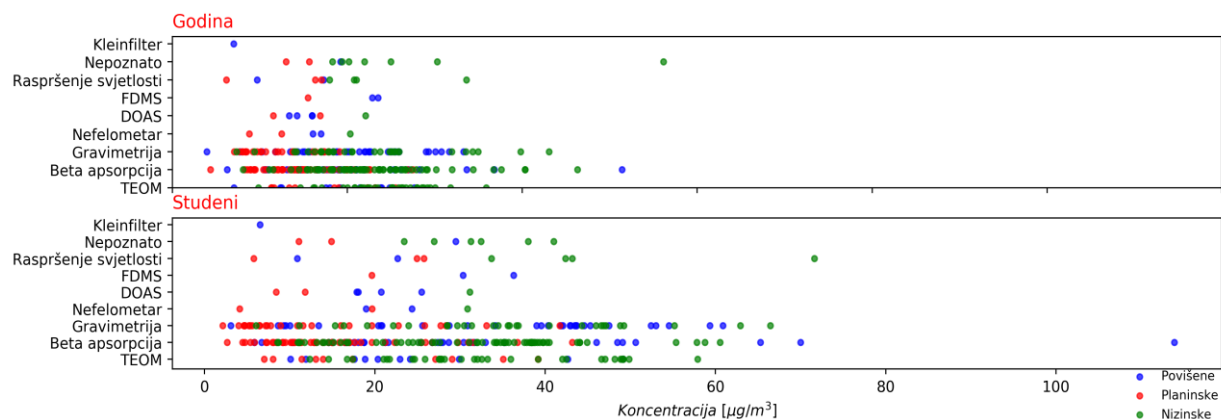
- Planinske postaje (visina iznad 500 m).

Podjela mjernih postaja po nadmorskoj visini uvedena je s ciljem ispitivanja prostorne varijabilnosti onečišćenja te provjere izvedbi regionalnih modela na različitim visinama tla.

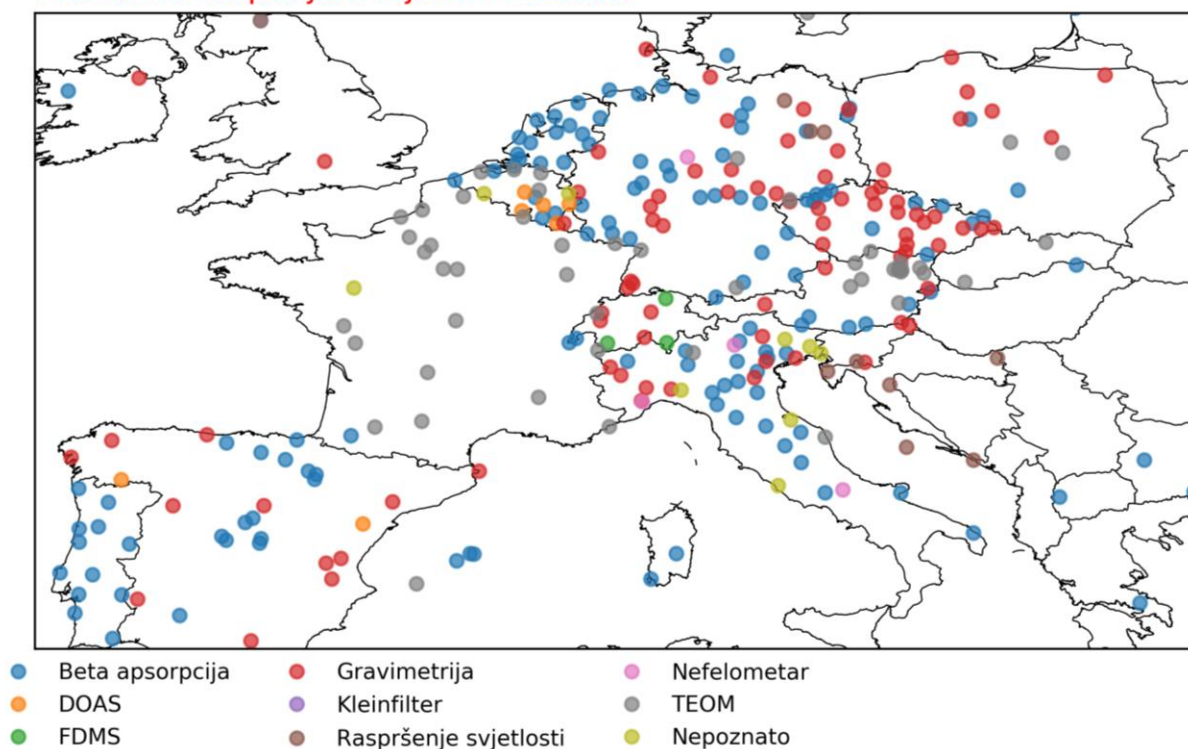
Tablica 1. Broj postaja korištenih u analizi.

Visina postaje	Broj postaja kvalitete zraka
Nizinske postaje	121
Povišene postaje	107
Planinske postaje	92

S obzirom na kompleksnost orografije Europe, većina nizinskih postaja smještena je u sjevernoj i zapadnoj Europi, dok su povišene i planinske postaje uglavnom u središnjoj i istočnoj Europi. Postoje također značajne razlike u prostornoj raspoređenosti postaja na području Europe. Veći broj postaja smješten je na području sjeverne i zapadne Europe u usporedbi sa središnjom i istočnom Europom. S obzirom na način mjerenja PM_{10} koncentracija, razlikujemo nekoliko metoda: gravimetrijsku metodu (EN12341) s većim (HVS, engl. *High volume sampler*) i manjim (LVS, engl. *low volume sampler*) volumnim udjelima, β -atenuacijsku metodu (npr. Willeke i Baron, 1993), TEOMs metodu (engl. *Tapered Element Oscillating Microbalances*) mjerenja (npr. Patashnick i Rupprecht, 1980) i optičku metodu prebrojavanja čestica (najčešće sa GRIMM 180 instrumentom). Usporedba PM_{10} mjerenja dobivenih različitim metodama predstavlja svojevrsan izazov. Standardna gravimetrijska metoda (EN12341) je klasična metoda mjerenja mase čestica istaložene na filteru unutar jedinice vremena (najčešće 1 dan) i ona predstavlja referentnu vrijednost prema kojoj se sve druge vrijednosti validiraju (Noble i sur. 2001; EC, 2010). Iako je ta metoda najraširenija u Europi (Slika 1) zbog zakonodavnih razloga, postoje brojne studije koje pokazuju kako kemijske reakcije između zraka i taloženih čestica te ujedno u samom sastavu aerosola utječu na mjerenja. Tijekom 2011. godine, i mjeseca studenoga slična je raspodjela udjela pojedinog tipa mjerenja (Slika 1, gornji panel). Najviše su korištene postaje s gravimetrijskom i β -apsorpcijskom metodom mjerenja čestica. Raspodjela postaja po visini pokazuje nešto veći udio gravimetrijske mjerne metode na povišenim predjelima Europe, dok je β -apsorpcijska metoda rasprostranjenija u nizinskim predjelima (Slika 1).



Prostorna raspodjela mjernih metoda



Slika 1. Prikaz raspodjele mjernih metoda mjerenja koncentracija PM_{10} u ovisnosti o razini koncentracija tijekom 2011. godine i studenog 2011. godine (gornji panel) i prostorna raspodjela postaje u ovisnosti o mjernoj metodi tijekom studenoga 2011. godine na području domene istraživanja (donji panel).

Nadalje, temperatura zraka i relativna vlažnost značajno utječu na masu čestica na filteru (npr. Allen i sur. 1997; Eisner i Wiener, 2002; Pang i sur. 2002). Primjerice, pri relativnoj vlažnosti zraka od 50% čestice aerosola mogu sadržavati i do 30% vode što povećava masu PM (Putaud i sur. 2004). Uz temperaturu i relativnu vlažnost, kalibracija također može stvarati dodatne probleme koji se moraju uzeti u obzir prilikom primjene TEOM i β -atenuacijske metode (Allen i sur. 1997; Hauck i sur. 2004). Lacey i Faulkner, (2015) odredili su tri glavne smjernice pri rješavanju problema neodređenosti u mjerenjima koncentracija PM: procjenu neodređenosti, identifikaciju utjecaja mjerenja na neodređenost i određivanje osjetljivosti ukupne neodređenosti na sve mjerene parametre. Kao što je i uobičajeno u ovakvim tipovima studija, neodređenosti nisu uzimane u obzir u daljnjim analizama.

2.2. Meteorološka mjerenja

Evaluacija i validacija modeliranih meteoroloških uvjeta napravljena je naspram raspoloživih meteoroloških mjerenja s 920 sinoptičkih postaja iz šireg područja Europe od čega su 54 s područja Hrvatske. S obzirom na visinu, broj korištenih postaja u daljnjim analizama prikazan je u Tablici 2. Mjereni podaci prikupljeni su s mrežne baze podataka za meteorološka mjerenja, Ogimet (Valor i López, 2005). Podaci na mrežnoj bazi podataka prikupljanju se uglavnom putem NOAA (*The National Oceanic and Atmospheric Administration*) servisa.

Tablica 2. Broj mjernih postaja korištenih u analizi.

Visina postaje	Broj meteoroloških postaja u Europi	Broj meteoroloških postaja u Hrvatskoj
Nizinske postaje	366	42
Povišene postaje	335	6
Planinske postaje	219	6

2.3. Statistička analiza

Evaluacija performansi modela je zahtjevan i kompleksan zadatak. U ovom radu primijenjeno je nekoliko različitih statističkih mjera prilikom evaluacije i validacije modela mjerenim vrijednostima meteoroloških parametara i koncentracije PM₁₀: pristranost (*BIAS*), indeks slaganja (engl., *index of agreement*, *IOA*), koeficijent korelacije (*r*), korijen srednje kvadratne

pogreške (engl., *root mean square error*, $RMSE$), normalizirana srednja kvadratna pogreška (engl. *normalized mean square error*, $NMSE$), sistematska ($NMSE_{sys}$) i nesistematska ($NMSE_{unsys}$) normalizirana srednja kvadratna pogreška (Chenn i Hanna, 2004):

$$BIAS = \left(\frac{\bar{M} - \bar{O}}{\bar{O}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$BIAS = \bar{M} - \bar{O} \quad (2)$$

$$IOA = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (O_i - M_i)^2}{\sum_{i=1}^N (abs(M_i - \bar{O}) + abs(O_i - \bar{O}))^2} \quad (3)$$

$$r = \frac{n \sum O_i M_i - \sum O_i \sum M_i}{\sqrt{n \sum O_i^2 - (\sum O_i)^2} \sqrt{n \sum M_i^2 - (\sum M_i)^2}} \quad (4)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^N (M_i - O_i)^2} \quad (5)$$

$$NMSE = \frac{(\bar{O} - \bar{M})^2}{\bar{O} \bar{M}} \quad (6)$$

$$NMSE_{sys} = \frac{4 \left(\frac{(\bar{O} - \bar{M})}{\bar{O} \cdot 0.5(\bar{O} + \bar{M})} \right)^2}{4 - \left(\frac{(\bar{O} - \bar{M})}{\bar{O} \cdot 0.5(\bar{O} + \bar{M})} \right)^2} \quad (7)$$

$$NMSE = NMSE_{sys} + NMSE_{unsys} \quad (8)$$

gdje M predstavlja vrijednosti dobivene numeričkim modelom, a O mjerenja.

S obzirom da ne postoji jedinstvena, najbolja mjera za procjenu performansi modela, Chang i Hanna (2004) predlažu korištenje više različitih mjera. Potrebno je naglasiti da rezultati statističke evaluacije moraju biti pažljivo interpretirani uzimajući u obzir prednosti i mane svih primijenjenih statističkih mjera. Pri analizi rezultata važno je da su statističke mjere međusobno komplementarne i da vode prema istom zaključku o određenoj značajki modela. Iz toga razloga, kao što je i prije spomenuto u ovom poglavlju u daljnjoj evaluaciji i validaciji modela korišten je set različitih statističkih mjera (relacije 1 – 8) s ciljem razumijevanja sposobnosti modela u pravodobnom opisivanju epizoda visokih koncentracija PM_{10} te evaluacije povezanosti kemijskih (u ovom slučaju PM_{10}) i meteoroloških parametara. $BIAS$ (relacija 1) je mjera koja je definirana

kao aritmetička razlika između M i O , opisuje da li su rezultati modela generalno podcijenjeni ili precijenjeni u odnosu na mjerenja. U slučaju kada je $BIAS = 0$, vrijednosti dobivene modelom u pravilu su jednake mjerenjima, no to ne mora biti uvijek slučaj. Model može davati i vrijednosti potpuno drukčije od mjerenja ("izvan faze") koje se mogu međusobno kompenzirati uzduž niza podataka što u konačnici može voditi prema vrijednosti $BIAS = 0$. U ovom radu korištene su različite relacije za izračunavanje $BIAS$: u evaluaciji modela vezanog za koncentracije PM_{10} , korištena je relacija 1, a za meteorološke parametre relacija 2. IOA (relacija 3) i koeficijent korelacije r (relacija 4) bezdimenzionalne su mjere koje određuju preciznost modelskih vrijednosti. Koeficijent korelacije r je vrlo osjetljiv na dobro slaganje s ekstremnim vrijednostima. Dijagram raspršenja može pokazati i slabija slaganja modeliranih i mjerenih vrijednosti, međutim dobro poklapanje pojedinih ekstremnih vrijednosti može značajno popraviti vrijednost r . Iz tog razloga, r kao i $BIAS$ treba vrlo pažljivo interpretirati. IOA predstavlja omjer srednje kvadratne pogreške i potencijalne pogreške sa kojom se i sve dodatno oduzima (Willmott, 1984). Vrijednosti su ograničene unutar intervala 0 do 1, tako da one blizu vrijednosti 1 indiciraju bolje slaganje modeliranih (M) i mjerenih (O) vrijednosti, kao i kod r . Iako IOA ima neke prednosti u odnosu na r , i dalje je vrlo osjetljiv kao i r na ekstremne vrijednosti zbog izraza za korijen razlika (unutar srednje kvadratne pogreške) u svojoj relaciji. $RMSE$ (relacija 5) daje informaciju o raspršenju rezidualnih vrijednosti u odnosu na regresijsku liniju. Znatno ovisi o magnitudi analiziranog parametra te iz tog razloga rezultati $RMSE$ ne mogu biti međusobno usporedivi za različite parametre (npr. temperaturu i brzinu vjetra i sl.). $NMSE_{sys}$ (relacija 7) je mjera koja zajedno s $NMSE_{unsys}$ (relacija 8) daje informaciju o sistematskim i nesistematskim (slučajnim) pogreškama modela. Takva informacija je neophodna za daljnju evaluaciju rezultata jer omogućava uvid u ponašanje modela – povećane sistematske pogreške mogu ukazivati na probleme u rubnim i početnim uvjetima i one su lakše uklonjive (npr. promjenom rubnih i početnih uvjeta), dok povećane nesistematske pogreške ukazuju na kompleksnost problema, najvjerojatnije probleme u odabranoj fizikalnoj ili kemijskoj shemi. Nesistematske pogreške su teže uklonjive te je u tim uvjetima teško prilagoditi primjenu na promatrani problem, u ovom slučaju epizode povećanih PM_{10} koncentracija.

2.4. Određivanje visine graničnog sloja atmosfere

Jedna od najraširenijih praktičnih metoda za određivanje visine graničnog sloja iz meteoroloških mjerenja ili rezultata modela temelji se na pretpostavci da turbulencija prelazi u laminarni tok zraka kada integralni Richardsonov broj (Ri_B) prijeđe kritičnu vrijednost od ~ 0.25 . Visina na kojoj se vrijednost Ri_B izjednačava s 0.25 može se smatrati visinom graničnog sloja (Jeričević i sur. 2010). Treba spomenuti da ova pragmatična metoda, bazirana na Ri_B , često nije dobra i nije uvijek u skladu s novijim istraživanjima (Mauritsen i sur, 2007; Grisogono, 2010; Baklanov i sur, 2011). Korištenjem sondaža i modeliranih vrijednosti, Ri_B je izračunat prema sljedećoj relaciji i analiziran je u Poglavlju 3.3.3.

$$Ri_B = \frac{g(z-z_0)}{\overline{\theta(z)}} \frac{\theta(z)-\theta(z_0)}{(u(z))^2 + (v(z))^2} \quad (9)$$

gdje je:

- z visina sigma nivoa,
- z_0 visina prvog sigma nivoa,
- $\theta(z)$ potencijalna temperatura na visini z ,
- $\theta(z_0)$ potencijalna temperatura na visini z_0 ,
- $\overline{\theta(z)}$ srednja potencijalna temperatura između prvog sigma nivoa (z_0) i određenog promatranog sigma nivoa (z)
- $u(z)$, $v(z)$ komponente vjetra na visini z .

S obzirom na to da se metoda izračuna visine graničnog sloja razlikuje od modela do modela, usporedba procjene visine graničnog sloja atmosfere (prema modelima) napravljena je na temelju relacije 9, a rezultati su prikazani u Poglavlju 3.3.3. Korištenjem iste metodologije, neodređenosti različitih metoda su smanjene i dobivena je realistična validacija visine graničnog sloja prema modeliranim vrijednostima korištenih modela.

2.5. Modeli kvalitete zraka

Trenutno se dostupni brojni modeli kvalitete zraka mogu podijeliti u dvije grupe s obzirom na mehanizam rješavanja kemijskih i meteoroloških jednadžbi: *offline* i *online* združeni modeli. *Offline* modeli podrazumijevaju odvojeno rješavanje meteoroloških i kemijskih procesa tijekom

simulacije na način da se meteorološki uvjeti rješavaju u prethodnoj, zasebnoj simulaciji, a kemijska simulacija se provodi naknadno. Najkorišteniji takvi modeli su *Comprehensive Air Quality Model with Extensions*, CAMx (EVIRON, 2010), *Community Multi-scale Air Quality*, CMAQ (U.S.A. Environmental Protection Agency, npr. Appel i sur. 2017), EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*, Norveški Meteorološki Institut, npr. Simpson i sur. 2012) i LOTOS-EUROS (TNO, *the Netherlands Organisation*, npr. Schaap i sur. 2008). Usporedba performansi tih modela na kontinentalnoj skali opisana je u npr. Solazzo i sur. (2012). Nasuprot *offline* modelima, *online* modeli su razvijeni kako bi se simultano rješavali meteorološki i kemijski procesi s ciljem približavanju stvarnijem stanju u atmosferi, boljem rješavanju procesa poput atmosferske turbulencije te smanjenju vremenskog koraka osvježavanja ulaznih meteoroloških parametara u kemijski modul modela. Primjeri najčešće korištenih *online* modela su WRF-Chem (*Weather Research and Forecasting model s Chem modulom*, Grell i sur. 2015), *Environment: High-Resolution Limited Area Model* (Enviro-HIRLAM, npr. Baklanov i sur. 2017), *the Consortium for Small-scale Modelling Aerosols and Reactive Trace gases* (COSMO-ART, npr. Vogel i sur. 2010), *Non-hydrostatic mesoscale atmospheric model with climate module* (Meso-NH-C, npr. Baklanov i sur. 2014).

Weather Research and Forecast model s kemijskim modulom (WRF-Chem, Grell i sur. 2005) je razvijen za istraživanje i prognoziranje vremena (kao samostalni model WRF) i koncentracije atmosferskih polutanata. Model simulira emisiju, transport, miješanje i kemijsku transformaciju plinova i aerosola u tragovima, istovremeno s meteorologijom. Model ima široku primjenu, koristi se za istraživanje meteorološke interakcije s kemijskim procesima na različitim prostornim skalama. S obzirom na izrazitu kompleksnost proračuna, u primjeni se najčešće koriste prostorni koraci mreže iznad 7 do 10 km. Odabir prostorne rezolucije modela dodatno uvjetuju i raspoloživi rubni i početni uvjeti i emisijski inventari koji su uglavnom raspoloživi s prostornim korakom iznad 7 km (npr. TNO emisijski inventar). U pravilu, odabir rezolucije modela ispod (manje od) rezolucije polja emisije u praksi i nije toliko učinkovit.

Razvoj WRF-Chem-a zajednički je napor zajednice korisnika i znanstvenika s NOAA Earth System Research Laboratories (ESRL). Recentnija istraživanja primjene WRF-Chem modela pokazala su relativno dobru usporedbu modeliranih vrijednosti s mjerenjima koncentracija PM-a na području Europe (Tuccella i sur. 2012). U tom radu negativna pristranost modeliranih

podataka pripisana je jakom podcjenjivanju ugljičnih frakcija tijekom simulacije i sekundarnih organskih aerosola (SOA) u odnosu na ukupnu organsku masu. Preporučuje se korištenje naprednijih shema za rješavanje antropogenog SOA u odnosu na uobičajeno korištene u modelu (npr. RADM2/SORGAM). Međutim mogu se očekivati i drugačije performanse modela uz korištenje npr. drugačijih fizikalnih parametrizacija nego što su prikazane u tom radu. Druge studije (npr. Saide i sur. 2011) također ukazuju na određene izazove u modeliranju koncentracija PM-a posebno tijekom statički stabilnih atmosferskih uvjeta i zbog odabira vertikalne i horizontalne rezolucije te koeficijenata vertikalne i horizontalne difuzije modela (Jeričević i sur. 2010). Nadalje, WRF-Chem model je evaluiran tijekom druge faze projekta AQMEII gdje je pokazano generalno podcjenjivanje koncentracija PM-a na lokacijama svih mjernih postaja na čijim podacima je vršena evaluacija modela (npr. Baró i sur. 2015; Forkel i sur. 2015). Relativno grub prostorni korak mreže modela (23 km) u navedenom projektu, precjenjivanje horizontalnog prizemnog polja brzine vjetra (što posljedično može utjecati na procese brzog uklanjanja onečišćujućih tvari (polutanata) iz urbanih izvora), te podcjenjivanje SOA i oborine unutar ćelije modela glavni su razlozi podcjenjivanja koncentracija PM-a

Recentne studije pokazuju značajna tehnička poboljšanja i napredak u radu EMEP modela s osvježenim rubnim i početnim uvjetima i novijim verzijama modela koja uključuju modifikacije u kemijskim modulima. Kroz provedene evaluacije EMEP modela (Gauss i sur. 2016) pokazano je generalno podcjenjivanje opaženih godišnjih srednjih koncentracija PM-a za 24%, te i dalje relativno visok koeficijent korelacije ($r=0.74$) između mjerenih i modeliranih vrijednosti. *Meteorological Synthesizing Centre-West* (MSC-W) provodi kontinuiranu evaluaciju EMEP modela koju objavljuje u godišnjim tehničkim izvješćima (npr. EMEP Status Report 1/2019⁸).

Primjena WRF-Chem i EMEP modela u ovom doktorskom radu temelji se na provedenim istraživanjima u Gašparac i sur. (2016) gdje su modelski sustavi WRF-Chem, EMEP i WRF-CAMx evaluirani naspram prizemnih mjerenja na području Hrvatske u uvjetima različitih atmosferskih stabilnosti. WRF-Chem i EMEP su korišteni kako bi se odredila i opisala prostorna i vremenska raspodjela koncentracija PM₁₀, odredio prekogranični transport i provela evaluacija modela za 1-mjesečno razdoblje na mjerenim podacima s pozadinskih ruralnih postajama uzimajući u obzir različite kategorije visina mjernih postaja (nizinske, povišene i planinske

⁸ https://www.emep.int/mscw/mscw_publications.html

postaje, Tablica 1). WRF-Chem simulacija provedena je za razdoblje od 29. listopada do 30. studenoga, a EMEP od 1. listopada do 30. studenoga 2011. S obzirom da su sve statističke analize provedene za razdoblje od 1. studenoga 2011, procijenjeno je da su trajanja simulacija dovoljno duga da savladaju efekte „zagrijavanja“ (engl., *spin-up time*) modela, odnosno da isti nemaju značajan utjecaj na rezultate modela.

2.5.1. EMEP model

EMEP je *offline* transportni kemijski model (npr. Simpson i sur. 2012), razvijen u MSC-W i korišten je za izračun koncentracija PM_{10} (www.emep.int). Domena modela obuhvaća većinu Europe (Slika 2, gore) s mrežom horizontalne razlučivosti $50 \times 50 \text{ km}^2$ te u vertikalnom smjeru od površine (prvi nivo modela 42 m iznad tla) do visine tropopauze na $\sim 100 \text{ hPa}$. Temeljni fizikalni izrazi EMEP modela definirani su prema Berge i Jakobsen (1998). Rubni i početni meteorološki uvjeti preuzeti su iz eksperimentalnih prognostičkih simulacija *Integrated Forecast System* (IFS), globalnog operativnog prognostičkog modela Europskog centra za srednjoročnu vremensku prognozu (*European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*, ECMWF). Ulazni meteorološki podaci vertikalno su interpolirani sa 60 (IFS) na 37 sigma EMEP nivoa. Emisijske ulazne datoteke definirane su na mreži od $50 \times 50 \text{ km}^2$ i sastoje se od godišnjih nacionalnih emisija temeljenih na godišnjim izvješćima EMEP/MSC-W Centra (do 2005. godine) i Centra za emisijske baze i projekcije (engl. *Centre on Emission Inventories and Projections*, od 2006. godine) od zemalja članica EMEP programa. Standardna emisijska datoteka potrebna za rad EMEP modela sastoji se od prostornih godišnjih nacionalnih emisija sumpornog dioksida (SO_2), dušikovih oksida ($NO_x = NO + NO_2$), amonijaka (NH_3), hlapivih organskih spojeva bez metana (HOS), ugljikovog monoksida (CO) te čestica ($PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$). Kategorija čestica može se dodatno razdijeliti na elementarni ugljik, organsku tvar te ostale potrebne sastojke, ovisno o zahtjevima simulacija. Također mogu biti definirane emisije i iz antropogenih izvora poput gorenja fosilnih goriva i/ili biomase, isparavanja raznih tekućina iz prirodnih izvora, primjerice vulkana i sl. Nije u potpunosti jednostavno pridijeliti svim izvorima njihovo podrijetlo (prirodno ili antropogeno), npr. emisije dušikovog oksida iz tla mogu se povezati s mikroorganizmima i s korištenjem gnojiva u poljoprivrednim aktivnostima (Winiwarten i Simpson, 1999). Antropogene emisije kategorizirane su u 11 *Selected Nomenclature for sources of Air Pollution* (SNAP) sektora na temelju njihovog podrijetla:

- S1: prilikom izgaranja u industriji i transformaciji energije (stacionarni izvori),
- S2: pri izgaranju u manufakturnim industrijama (stacionarni izvori),
- S3: pri izgaranju u malim postrojenjima (stacionarni izvori),
- S4: iz proizvodnih procesa (stacionarni izvori),
- S5: pri ekstrakciji i distribuciji fosilnih goriva i geotermalne energije,
- S6: pri korištenju otapala,
- S7: zbog prometa (cestovni promet),
- S8: zbog ostalog prometa,
- S9: pri obradi i odlaganju otpada,
- S10: u poljoprivredi,
- S11: ostali izvori i ispusti.

Tijekom simulacije, emisije se integriraju u mrežu i u vertikalnom smjeru na temelju proračuna o dizanju dimne perjanice (ovisi o tipovima emisijskih izvora), SNAP sektora te ovisno o njihovoj vremenskoj varijabilnosti (satna, dnevna, tjedna, mjesečna, godišnja emisija i sl., Simpson i sur. 2012). Granični sloj atmosfere u EMEP modelu u statički stabilnim atmosferskim uvjetima koristi ne-lokalnu vertikalnu shemu difuzije koja se temelji na linearno eksponencijalnom profilu s koeficijentima dobivenima iz *large eddy simulation* (LES) modela i visini AGS-a definiranu prema integralnom Richardsonovom broju (Jeričević i Večenaj, 2009; Jeričević i sur. 2010; Simpson i sur. 2012; Poglavlje 2.4.). Ostali mehanizmi koji se koriste prilikom uobičajenih EMEP simulacija (npr. kemijska shema: EmChem09, kemijski pred-procesorski alat: GenChem; itd.) opisani su u radu Simpson i sur. 2012 (Tablica 3).

Prethodno opisan EMEP model s IFS meteorološkim modelom u daljnjem tekstu opisuje se samo kao „EMEP model“. Bilo koja daljnja usporedba meteoroloških podataka sa vrijednostima iz

EMEP modela odnosi se na IFS model, dok se usporedba mjerenih i modeliranih PM₁₀ koncentracija odnosi na odabir EMEP kemijske parametrizacije.

Tablica 3. Opis korištenih parametrizacija EMEP modela (sukadno Simpson i sur. 2012)..

Parametrizacija	Korištena shema
Fizikalne parametrizacije meteorološkog modela	<i>Definirane kroz IFS globalni prognostički model</i>
Shema atmosferskog graničnog sloja	<i>Ne-lokalna vertikalna shema difuzije</i>
Kemijska shema	<i>EmChem09</i>
Kemijski pred-procesorski alat	<i>GenChem</i>
Kemijske jednadžbe	<i>TWOSTEP algoritam</i>

2.5.2. WRF-Chem model

WRF-Chem model je WRF model (<http://www.wrf-model.org>) združen s kemijskim modulom (*chem*). To je *online* atmosfersko-kemijski modelski sustav (Grell i sur. 2005) u kojem su kemijski procesi simultano simulirani, odnosno integrirani u numerički proračun zajedno s meteorološkim procesima. WRF je mezoskalni numerički prognostički sustav dizajniran u svrhu operativnih prognoza i atmosferskog istraživanja (Skamarock i sur. 2008). Postavke modela za ovo doktorsko istraživanje prate prethodno provedena istraživanja (Grgurić i sur. 2013; Gašparac i sur. 2016; Jeričević i sur. 2017) gdje su rezultati evaluirani u odnosu na mjerenja prizemnih postaja na području Hrvatske. U ovom istraživanju korištena je verzija WRF 3.5.1. Mreža je definirana na Mercatorovoj projekciji na jednoj domeni horizontalne veličine 170 točaka u istok-zapad smjeru te 145 točaka u sjever-jug smjeru s veličinom ćelije od $18 \times 18 \text{ km}^2$ (Slika 2, dolje). U vertikalnom smjeru, domena obuhvaća raspon od prizemnog sloja (prvi sigma sloj na visini od 22 m) do visine od ~23 km na nejednoliko raspoređenih 50 sigma slojeva (gušće raspoređenih unutar AGS-a i rjeđe u slobodnoj atmosferi).

Rubni i početni uvjeti korišteni su iz *National Centers for Environmental Prediction Final Analysis* (NCEP FNL) na prostornoj rezoluciji od 1° s vremenskim korakom od 6 h. NCEP FNL analiza produkt je *Global Data Assimilation System* (GDAS) gdje se kontinuirano prikupljaju i obrađuju mjereni podaci iz *Global Telecommunications System* (GTS) i različitih drugih izvora,

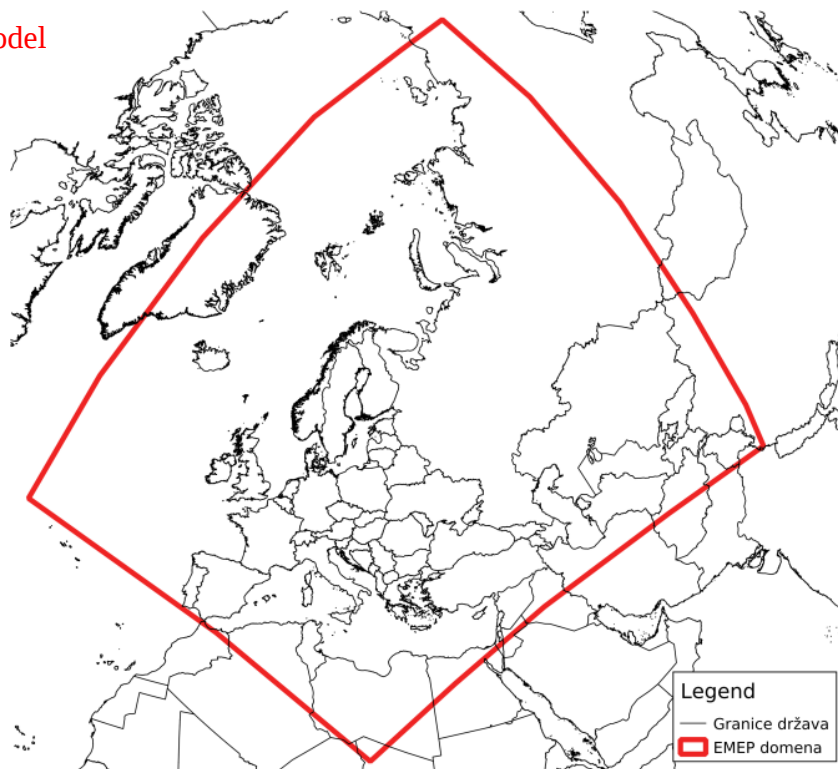
što u konačnici uključuje prizemna meteorološka mjerenja, sondaže, satelitska opažanja, itd. Cijela analiza dostupna je na 26 izobarnih nivoa nejednoliko raspoređenih od tla do visine od 28 km. Ulazne emisije pripremljene su kroz PREP-CHEM Sources alat (Freitas i sur. 2011) korištenjem emisijske baze *Emission Database for Global Atmospheric Research* (EDGAR v4.3.1.) za 2011. godinu. Biogene emisije procijenjene su iz MEGAN baze podataka (*Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature*; Guenther i sur. 2006), a rubni i početni uvjeti kreirani su iz globalnog kemijskog modela MOZART (Emmons i sur. 2010). Ostale postavke WRF-Chem simulacije prikazane su u Tablici 4.

Kao i u slučaju EMEP modela, bitno je napomenuti da se bilo koja daljnja statistička analiza i evaluacija ne odnosi na performanse samog WRF-Chem modela, već na prethodno opisan skup postavki (Tablica 4). Prema tome, WRF-Chem u daljnjem tekstu predstavlja WRF-Chem model korišten uz prethodno opisane fizikalne i kemijske parametrizacije s navedenim rubnim i početnim kemijskim i meteorološkim podacima.

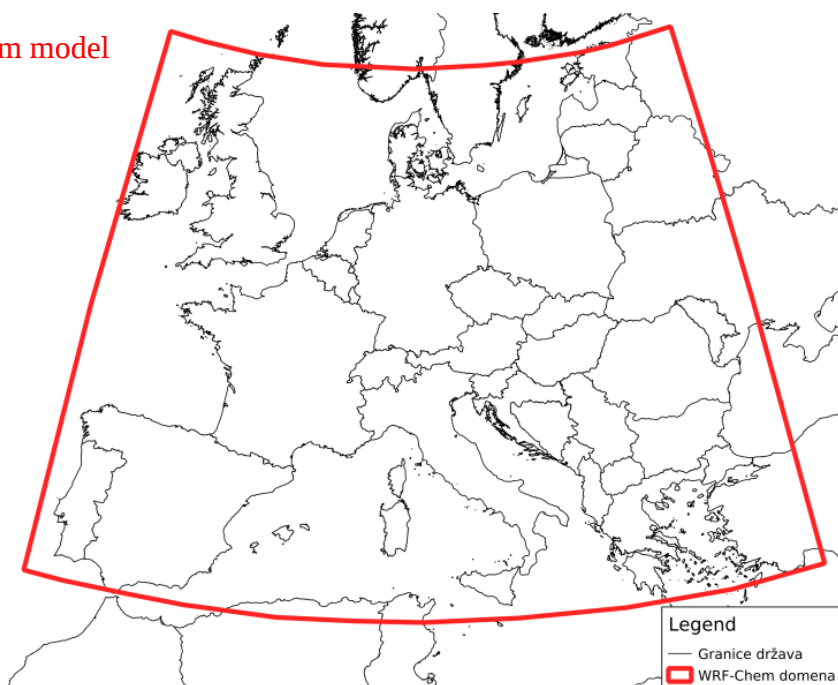
Tablica 4. Detaljni opis korištenih parametrizacija WRF-Chem modela (prema Gašparac i sur. 2020).

Parametrizacija	Korištena shema
Mikrofizika	<i>Lin shema</i>
Dugovalno zračenje	<i>rrtm shema</i>
Kratkovalno zračenje	<i>Goddard kratkovalna shema</i>
Model tla	<i>Unified Noah land-surface model</i>
Prizemni sloj	<i>Monin-Obukhov (Janjic) shema</i>
Shema atmosferskog graničnog sloja	<i>Mellor-Yamada-Janjic TKE shema</i>
Shema za kumuluse	<i>Kain-Fritsch (new Eta) shema</i>
<i>Gas-phase</i> mehanizam	<i>RADM2</i>
Aerosolni modul	<i>MADE/SORGAM (including some aqueous reactions)</i>
Kemijski početni uvjeti	<i>Globalni Mozart model</i>
Kemijski rubni uvjeti	<i>Idealizirani profil iz Mozartovog modela</i>

EMEP model



WRF-Chem model



Slika 2. Prostorni prikaz obuhvata domene EMEP (gore) i WRF-Chem modela (dolje). Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).

2.6.Regulatorni okvir

Pod onečišćenim zrakom smatra se zrak gdje su razine koncentracija onečišćujućih tvari, odnosno tvari čije prisustvo u zraku može imati štetan utjecaj na ljudsko zdravlje i ekosustav u cijelosti, takve da mogu narušiti zdravlje, kvalitetu života i/ili štetno utjecati na ostale sastavnice okoliša (Zakon o zaštiti zraka, NN 127/19). Zakonodavni okvir Hrvatske iz područja kvalitete zraka veže se na važeće Direktive Europske Unije (EU). Temeljna EU Direktiva 2008/50/EC propisuje standarde i granične razine pojedinih onečišćujućih tvari u zraku ispod kojih su smanjeni negativni utjecaji na kvalitetu ljudskog života. Dugoročni cilj politike Europske unije jest postići zadovoljavajuće razine koncentracija onečišćujućih tvari u zraku s obzirom na očuvanje ljudskog života i ekosustava. Uz regulatorni okvir postoji i nekoliko nacionalnih programa/inicijativa/konvencija sa ciljem smanjivanja onečišćujućih tvari na različitim prostornim skalama. Jedna od prvih takvih konvencija je *Convention on Long-Range Transboundary Pollution* (LRTAP) pokrenuta 1951. godine. To je bio prvi međunarodni alat za borbu protiv onečišćenja zraka na regionalnom nivou. Cilj Konvencije je na strateški način smanjiti i spriječiti onečišćenje zraka uključujući i prekogranični transport razvojem smjernica, razmjenom informacija, istraživanja i mjerenja. Tijekom godina, Konvencija se proširivala kroz nekoliko protokola: POP Protokol, 2009. godine, Getenburški protokol, 2012. godine i Protokol o teškim metalima, 2012. godine. Kao potpora Konvenciji, kroz mjerenja, znanstvena istraživanja, razvoj emisijskih baza i razvoj atmosferskih modela, osnovan je 1977. godine EMEP program koji objedinjuje znanstvenike i nacionalne institucije iz cijele Europe (zemlje članice EMEP programa). Do danas, EMEP program služi kao znanstveno utemeljen alat u rješavanju problema prekograničnog transporta onečišćujućih tvari u atmosferi. Produkti navedenog programa korišteni i opisani su u ovom radu (Poglavlje 2.5.1).

Uz EMEP postoje još brojne istraživačke inicijative. Jedna od značajnijih aktivnih istraživačkih europskih inicijativa (na platformi Europske komisije), *Forum for air quality modelling in Europe* (Fairmode) okuplja brojne znanstvenike na nacionalnoj razini iz Europe s fokusom na modeliranje kvalitete zraka te na temelju provedenih istraživanja daje smjernice i preporuke o upravljanju kvalitetom zraka te primjeni modela.

3. Rezultati

U ovom poglavlju analizirani su dostupni dnevni srednjaci koncentracija PM_{10} ($\overline{PM_{10}}_d$) s mjernih ruralnih pozadinskih postaja diljem Europe (Tablica 1) tijekom studenoga 2011. godine, kada su se pojavile epizode visokih koncentracija $\overline{PM_{10}}_d$.

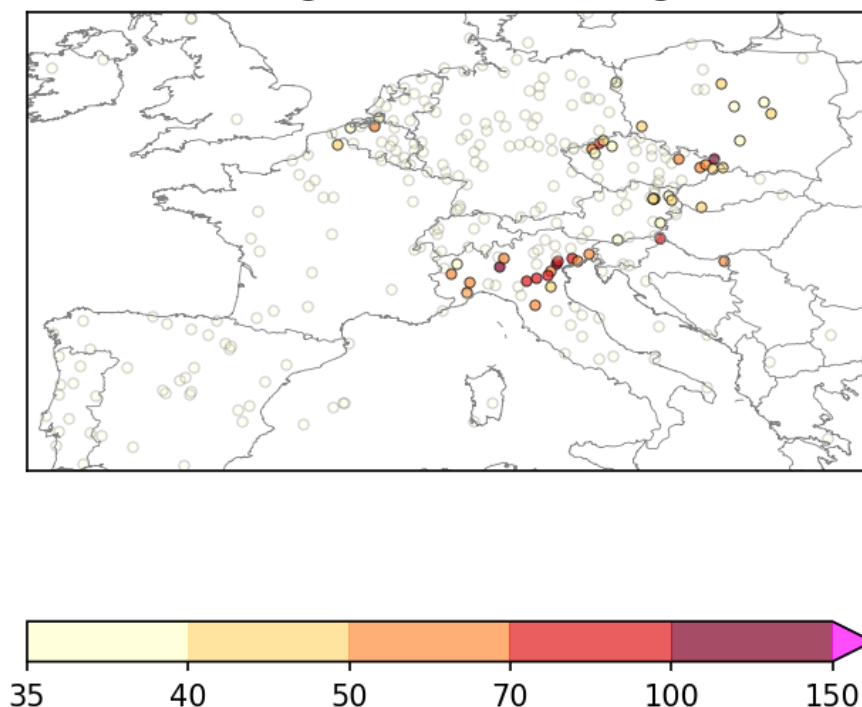
3.1. Analiza PM mjerenja u 2011. godini

Analizirana su mjerenja $\overline{PM_{10}}_d$ kroz godinu s 320 ruralnih pozadinskih postaja prikazana na Slici 3. Prema izvještaju Europske agencije za okoliš (EEA, 2013), granične vrijednosti $\overline{PM_{10}}_d$ (Uredba, 2008/50/EC Directive, $GV=50 \mu g/m^3$) bile su prekoračene i na urbanim i ruralnim postajama Europe tijekom 2011. godine.

Područja gdje se nalazi više postaja s učestalim prekoračenjima GV prema važećoj Uredbi, tzv. kritične lokacije, smještene su u južnoj Poljskoj, sjeveru Češke, dolini rijeke Po, Balkanskom poluotoku, Portugalu te Turskoj. U ovom radu fokus istraživanja je na postajama unutar domene prikazane na Slici 3. Prema prikupljenim podacima sa svih 320 postaja, GV prekoračena je 5456 puta tijekom 2011. godine. Prekoračenja su zabilježena uglavnom na postajama unutar kritičnih područja.

Prema provedenoj ANOVA analizi varijance (python `scipy` paket), sezonska varijabilnost u $\overline{PM_{10}}_d$ bila je značajna na nivou signifikantnosti od 5% (ANOVA $p = 0$). Jednosmjerna ANOVA analiza testira nul-hipotezu je li dvije ili više grupa podataka imaju isti srednjak. Vrijednost p uobičajena je varijabla koja se koristi u tzv. testovima hipoteza. Što je njena vrijednost manja, to je snažniji dokaz da hipoteza treba biti odbačena (Heimanm, 2001).

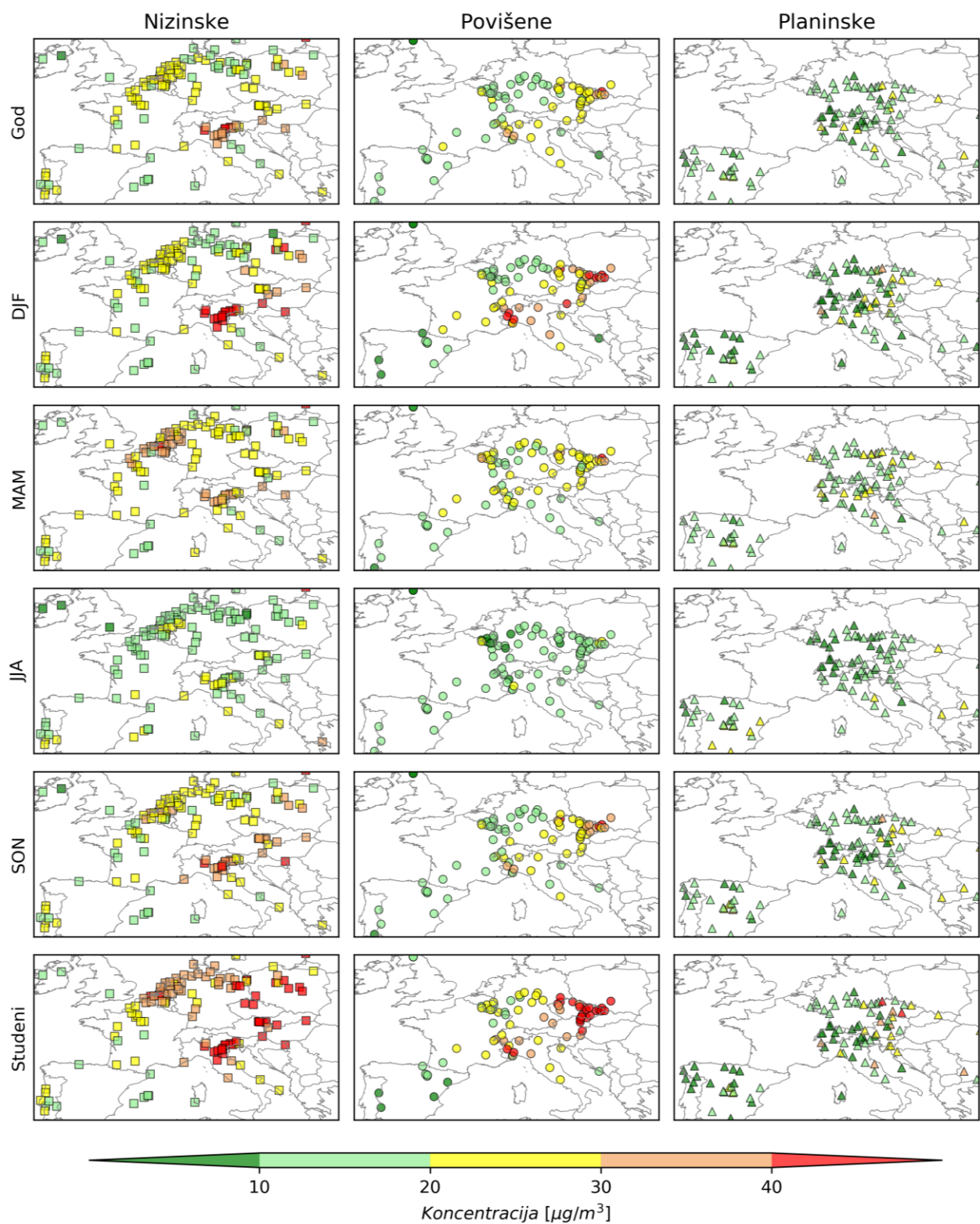
**Broj dana sa prekoračenim GV
za 2011 godinu ; $GV = 50 [\mu\text{g}/\text{m}^3]$**



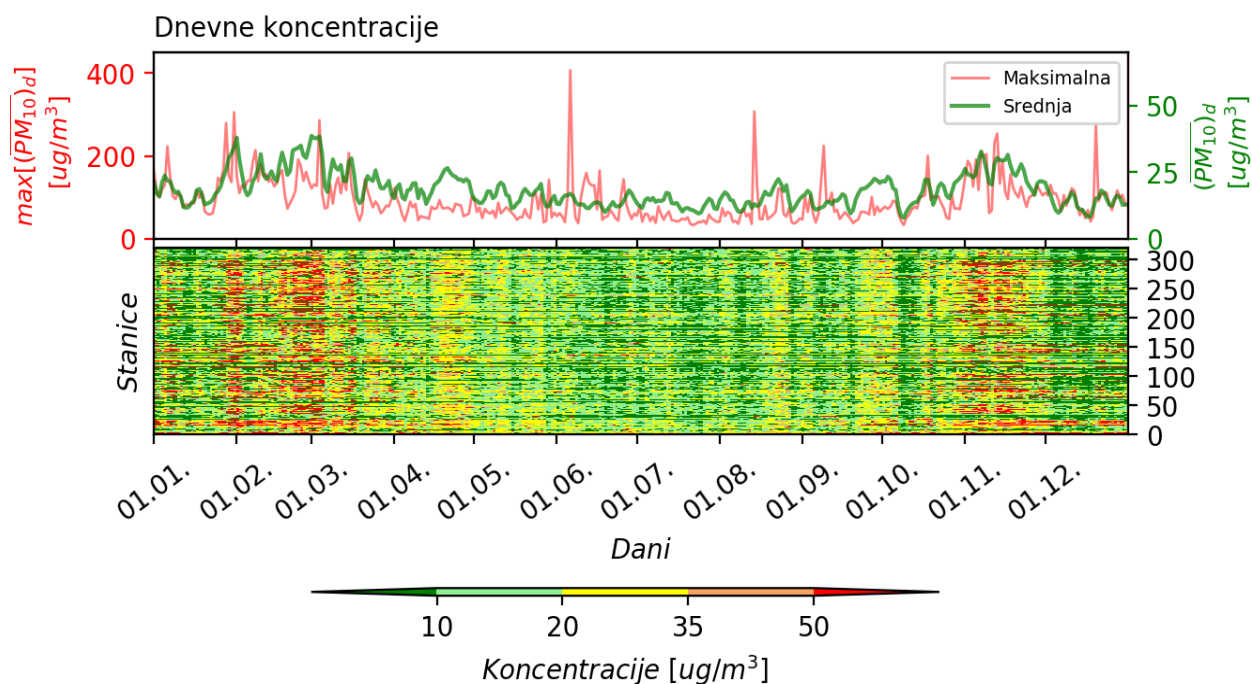
Slika 3. Broj dana s prekoračenom dnevnom graničnom vrijednosti za PM_{10} koncentracije na pozadinskim ruralnim postajama tijekom 2011. godine. Prikazano područje Europe predstavlja domenu istraživanja u ovom radu. Stanice prikazane sivim kružićem predstavljaju postaje gdje je zabilježeno ≤ 35 dozvoljenih prekoračenja dnevne granične vrijednosti prema važećoj Uredbi (2008/50/EC Direktiva). Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).

Prostorno usrednjene sezonske vrijednosti $(\overline{\text{PM}_{10}})_d$ bile su $21.62 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $21.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $14.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ i $20.87 \mu\text{g}/\text{m}^3$ za DJF (engl., *December – January – February*, prosinac – siječanj - veljača), MAM (engl., *March – April – May*, ožujak – travanj - svibanj), JJA (engl., *June – July – August*, lipanj – srpanj - august) i SON (engl., *September – October – November*, rujan – listopad – studeni). Smanjenje u srednjim sezonskim vrijednostima $(\overline{\text{PM}_{10}})_d$ za područje Europe evidentirano je jedino za ljetno razdoblje (JJA) u odnosu na ostale sezone (Slika 4). Razlike u koncentracijama između sezona uglavnom su jasnije na nizinskim i povišenim postajama, dok se na planinskim opažaju na nekoliko izoliranih slučajeva i/ili su u manjim iznosima. Slika 5 predstavlja individualne vrijednosti $(\overline{\text{PM}_{10}})_d$ za svaku ruralnu pozadinsku postaju, prostorno

usrednjene $(\overline{PM_{10}})_d$ vrijednosti i maksimalne prostorno usrednjene $(\overline{PM_{10}})_d$ vrijednosti kroz sve ruralne pozadinske postaje tijekom 2011. godine. Vremenski niz $(\overline{PM_{10}})_d$ ukazuje na porast koncentracija na svim ruralnim pozadinskim postajama tijekom DJF (zima) i SON (jesen) razdoblja (hladniji dio godine). Tijekom navedenih sezona, zabilježene su relativno visoke $(\overline{PM_{10}})_d$ vrijednosti na svim ruralnim pozadinskim postajama, većina postaja zabilježila je $(\overline{PM_{10}})_d$ vrijednosti i preko dozvoljene GV što je vjerojatno uzrokovano povećanim emisijama iz domaćinstva (npr. kućna ložišta) i industrijskih aktivnosti (EEA, 2013). Prema izvješću EEA (2013) i prema Saarikoski i sur. (2008), uz primarne izvore onečišćenja (prirodni i antropogeni izvori onečišćujućih tvari), javljaju se i tzv. sekundarni izvori, od čega dio čine sekundarni neorganski aerosol (engl., *secondary inorganic aerosols*, SIA) i sekundarni organski spojevi (engl., *secondary organic aerosols*, SOA). SOA i SIA znatno variraju preko područja Europe od sezone do sezone što pak ukazuje na prisutnost različitih izvora PM_{10} . SIA doprinosi vezani su uglavnom uz hladniji dio godine (SON – DJF) i oni uključuju kućna ložišta, velika postrojenja za sagorijevanje, dok je SOA vezan uz proljetno i ljetno razdoblje (MMA – JJA) kada su emisije vezane uglavnom za vegetaciju. To također može i objasniti velike dnevne koncentracije tijekom MMA sezone (Slika 4, 5).



Slika 4. Prostorno usrednjene $\overline{(PM_{10})_d}$ tijekom 2011. godine (God), sezone (DJF, MAM, JJA, SON) i mjeseca studenog 2011. godine. Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).



Slika 5. Prostorno usrednjene (gornji panel) vrijednosti $(\overline{PM_{10}})_d$ za sve ruralne pozadinske postaje (zeleno; vrijednosti prikazane na desnoj y osi) i maksimalne $(\overline{PM_{10}})_d$ koncentracije za sve ruralne pozadinske postaje (crveno; vrijednosti prikazane na lijevoj y osi) i vremenski niz $(\overline{PM_{10}})_d$ koncentracija (donji panel) tijekom 2011. godine za sve ruralne pozadinske postaje. Vrijednosti iznad $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (crveno) predstavljaju vrijednosti iznad dozvoljenih graničnih vrijednosti PM_{10} prema važećoj Uredbi (2008/50/EC). Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).

3.2. Analiza PM mjerenja i meteorološki uvjeti tijekom epizoda povišenih $(\overline{PM_{10}})_d$ u studenome 2011. godine

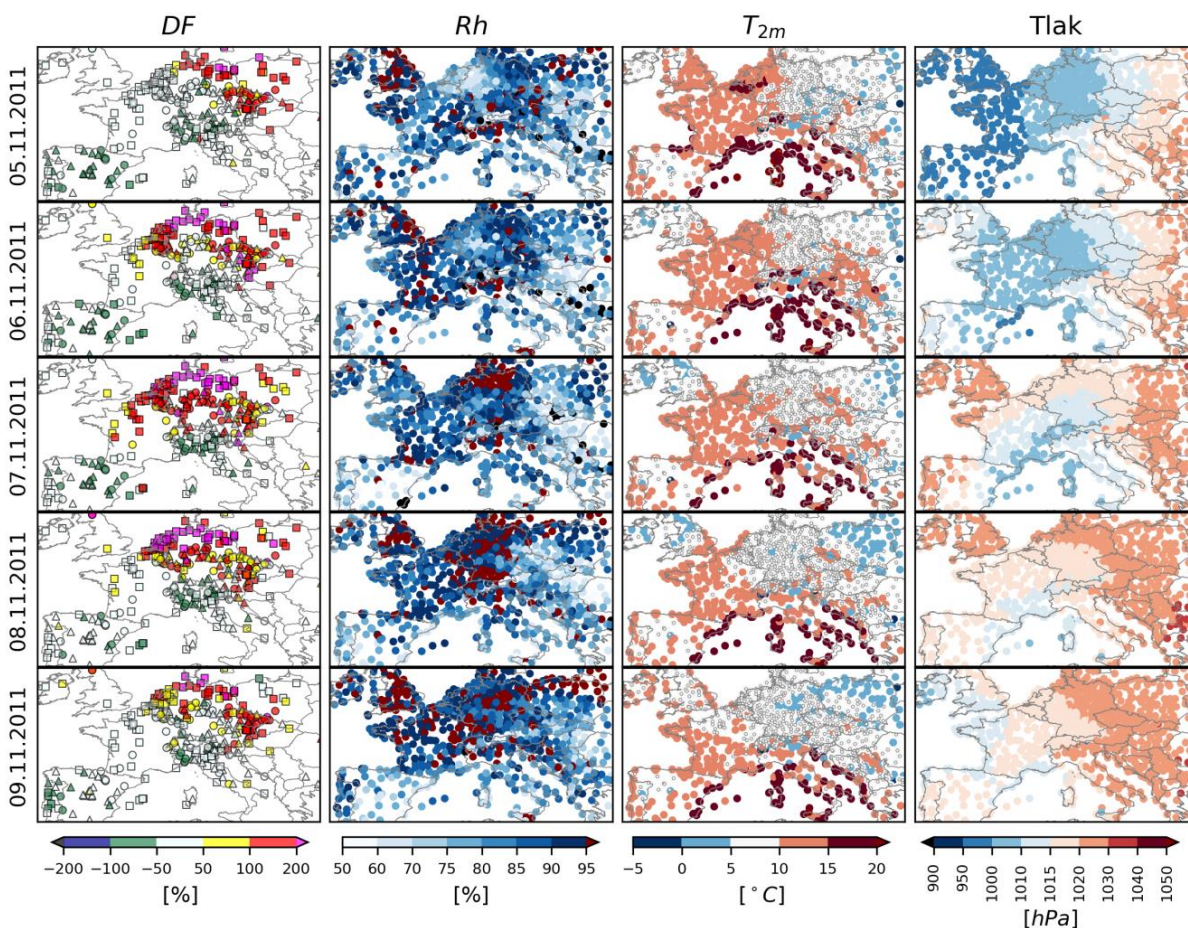
Daljnja analiza mjerenih i modeliranih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ usmjerena je na događaje tijekom studenoga 2011. jer su upravo najveće $(\overline{PM_{10}})_d$ vrijednosti zabilježene tijekom hladnijeg dijela godine. Tada su ujedno prevladavajući meteorološki uvjeti bili povoljni za akumulaciju onečišćujućih tvari u donjim slojevima atmosfere na području Europe. Prema Blunden i sur. (2012), izraženo polje visokog tlaka zraka obuhvaćalo je područje središnje i južne Europe

tijekom studenoga 2011. godine. To je bio najhladniji mjesec 2011. godine i ujedno iznimno suh, posebice u Bugarskoj i Srbiji, gdje je zabilježeno manje od 25% nacionalne ukupne srednje količine oborine. Tijekom jesenskog dijela (SON) 2011. godine, diljem Europe prevladavali su anticiklonalni uvjeti i zabilježena je nešto manja količina oborine od uobičajene u većini zemalja. Prema Cindrić i sur. (2016), duže sušno razdoblje bilo je prisutno i u kontinentalnom dijelu Hrvatske i obuhvaćalo je gotovo cijelu Panonsku nizinu i obližnje zemlje. Prvi znaci suše zabilježeni su već u veljači 2011. godine, a ekstremno suhi uvjeti dosegnuti su upravo u studenome kada je izmjereno povećanje u $(\overline{PM_{10}})_d$ na većini analiziranih pozadinskih ruralnih postaja (Slika 5) na gotovo svim visinama (Slika 4). U zapadnoj Europi, koja je bila okarakterizirana prevladavajućim visokim poljem tlaka zraka, temperature su u jesenskoj sezoni bile iznad temperaturne normale za razdoblje 1961. - 1990. To je bilo posebice izraženo u studenom kada su srednje mjesečne temperature znatno prekoračene, a prema izvješću Ujedinjenog Kraljevstva, Francuske, Švicarske, to je bila druga najtoplija jesenska sezona u posljednjih 100 godina. Za razliku od zapadne Europe, pojava povećanog noćnog hlađenja smanjila je temperature u jugozapadnoj Europi. Dominirajuće polje visokog tlaka zraka dovelo je do smanjenja oborine u nekim zemljama zapadne i središnje Europe, npr. jug Francuske, Alpska regija, Njemačka, Austrija, Češka, Slovačka, Mađarska. Sve navedene zemlje izvijestile su o najsušnijem mjesecu studenom u posljednjih 100 godina (Blunden i sur. 2012). Kako bi se lakše identificirala područja epizode povećanih razina $(\overline{PM_{10}})_d$, definiran je sljedeći parametar (DF) koji opisuje razliku između $(\overline{PM_{10}})_d$ i godišnje usrednjenih PM_{10} koncentracija $((\overline{PM_{10}})_a)$ na ruralnim pozadinskim postajama:

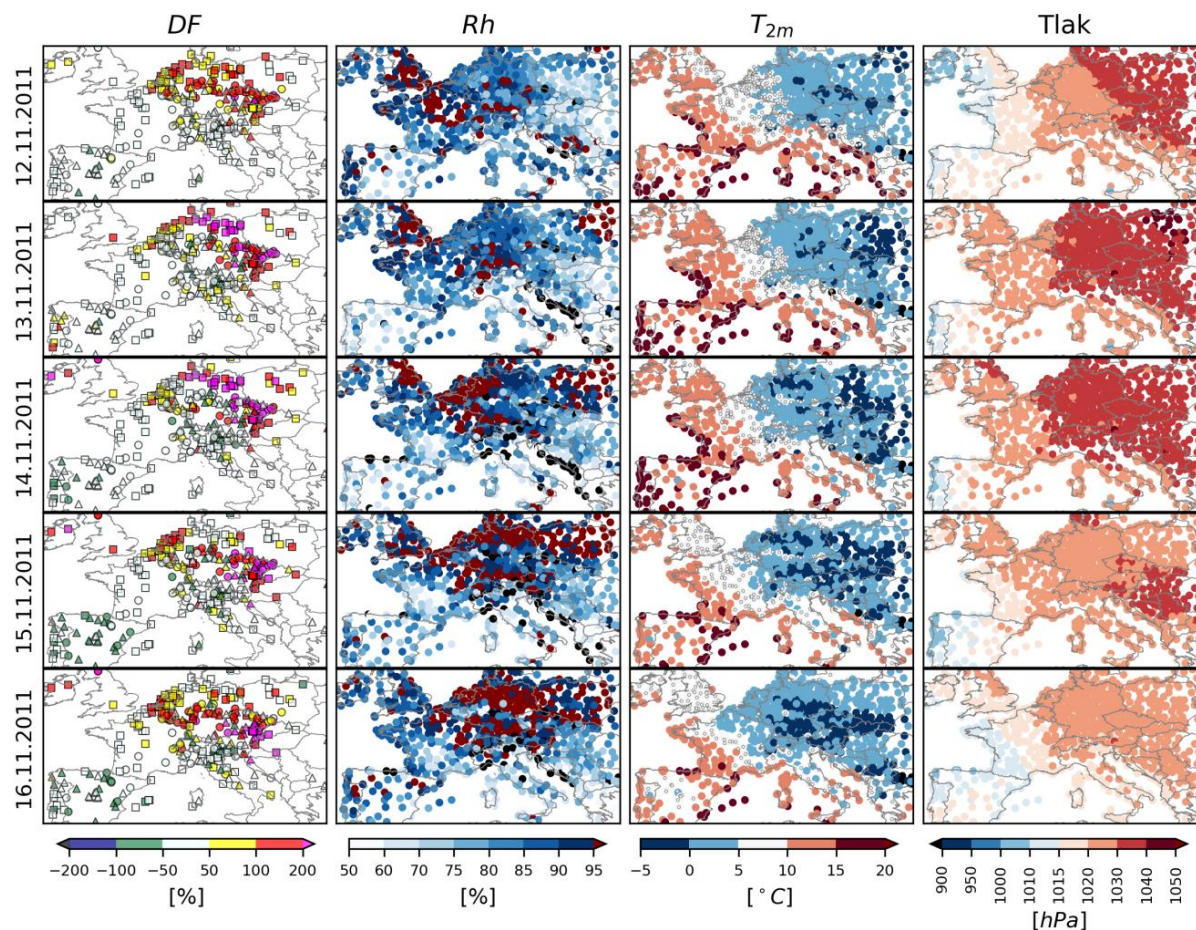
$$DF = \frac{(\overline{PM_{10}})_d - (\overline{PM_{10}})_a}{(\overline{PM_{10}})_a} \times 100\% \quad (10)$$

Značajni porast u $(\overline{PM_{10}})_d$ definiran je kao povećanje u vrijednostima DF za više od 100% u odnosu na $(\overline{PM_{10}})_a$. Ako je značajan porast detektiran na određenoj postaji trajao više od dva dana za redom, reprezentativno područje obilježeno je kao područje obuhvaćeno epizodom visokih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$. Prostorna raspodjela DF prikazana je na Slici D1. Tijekom studenoga 2011. godine, značajan porast u koncentracijama $(\overline{PM_{10}})_d$ zabilježen je uglavnom na već spomenutim kritičnim područjima unutar domene (Slika 3) i dvije epizode visokih

koncentracija $\overline{(PM_{10})}_d$ ($DF > 100\%$) su identificirane (Slika 6 - 7). Tijekom navedenih epizoda, vrhunac koncentracija (9. studenoga u prvoj epizodi, Slika 6; 15. studenoga u drugoj epizodi, Slika 7) zabilježen je u središnjoj Europi i na obalnim dijelovima zapadne Europe s vrijednostima DF iznad 200%.

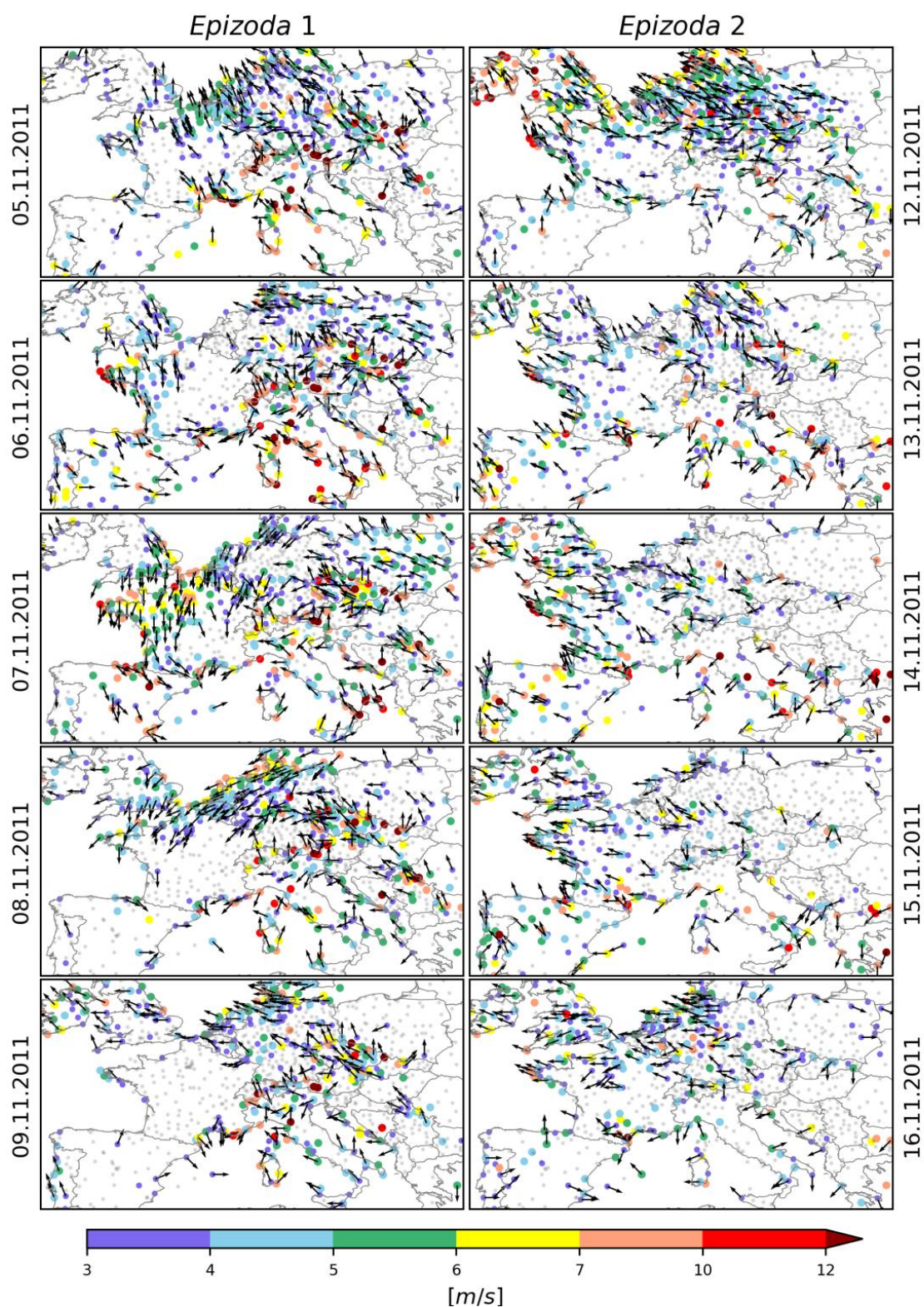


Slika 6. DF i mjerenja sa sinoptičkih postaja (relativna vlažnost (Rh), temperatura zraka na 2 m (T_{2m}), prizemni tlak reduciran na srednju morsku razinu ($Tlak$) tijekom prve epizode povišenih koncentracija $\overline{(PM_{10})}_d$ (5. do 9. studeni). Postaje s temperaturom između 0 i 5 °C označene su sivim kružićima zbog bolje reprezentativnosti na karti. Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).



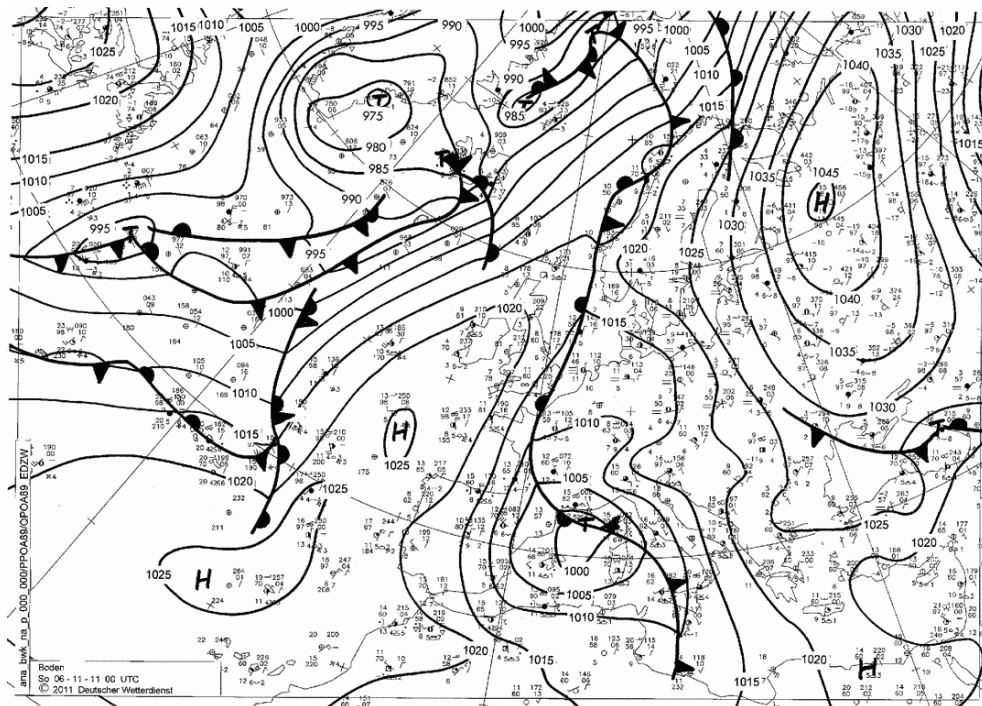
Slika 7. Isto kao i Slika 6, ali za drugu epizodu s povećanim koncentracijama $(\overline{PM_{10}})_d$ (12. – 16. studenoga). Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).

Prevladavajući meteorološki uvjeti (srednji dnevni tlak na razini mora $(\overline{mslp})_d$, srednja dnevna temperatura na 2 m visine $(\overline{t_{2m}})_d$, srednja dnevna relativna vlažnost $(\overline{rh})_d$ (Slike 6 - 7) i srednja dnevna brzina vjetra $(\overline{ws})_d$ s pripadajućim srednjim dnevnim smjerom vjetra $(\overline{wd})_d$, Slika 8) zajedno s vrijednostima DF (Slika 6 - 7) analizirani su kako bi se pobliže odredili i opisali mehanizmi i povezanosti između meteoroloških parametara i epizoda visokih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$. Vrijednosti $(\overline{ws})_d$ s pripadajućim srednjim dnevnim smjerom vjetra $(\overline{wd})_d$, te $(\overline{mslp})_d$, $(rh)_d$ i $(\overline{pblh})_d$ tijekom cijelog mjeseca studenoga, prikazane su na Slikama D2 – D6.



Slika 8. Srednja dnevna brzina vjetra s pripadajućim smjerom vjetra tijekom dviju epizoda. *Epizoda 1*, od 5. do 9. studenoga (lijevo) i *Epizoda 2* od 12. do 16. studenoga (desno). Stanice s mjerenjima vjetra ispod 3 m/s označene su sivim kružićima. Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).

Na početku studenoga, vrijednosti koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ bile su uglavnom na razinama srednjih mjesečnih vrijednosti na većini analiziranih pozadinskih postaja dok je povećanje u iznosu DF u iznosu od 50 do 100% zabilježeno na kritičnim lokacijama (južna Poljska, Češka, dolina rijeke Po, Balkanski poluotok; Slika D1). Na području Genovskog zaljeva, od 3. studenoga je započelo jačanje ciklalnog polja zraka (ciklona Roft) koje je dovelo do iznimno velike količine oborine u sjevernoj Italiji (Slika 9).

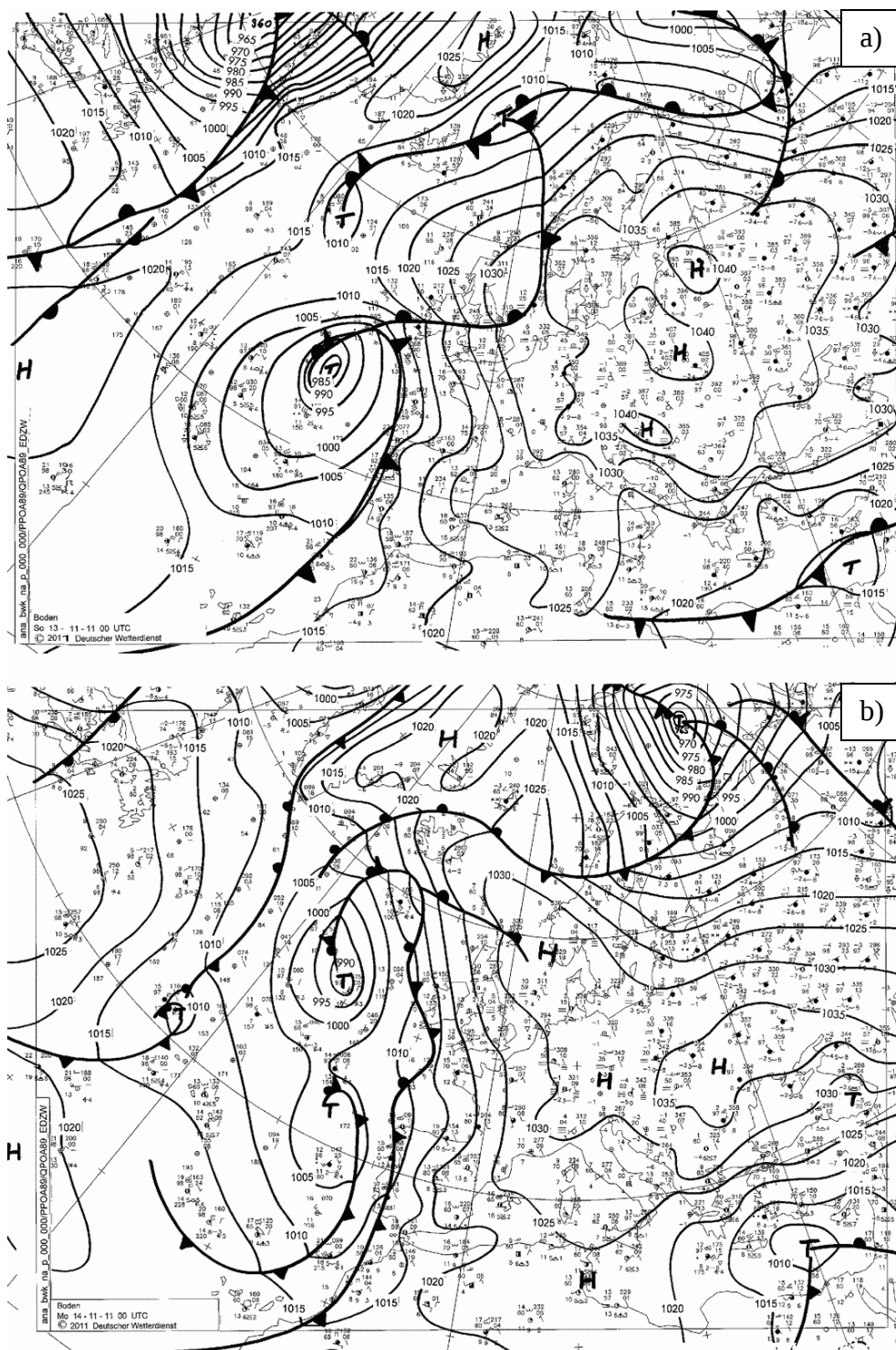


Slika 9. Sinoptička karta Europe u 00 UTC za 6.11.2011. (Izvor: *European Meteorological Bulletin*).

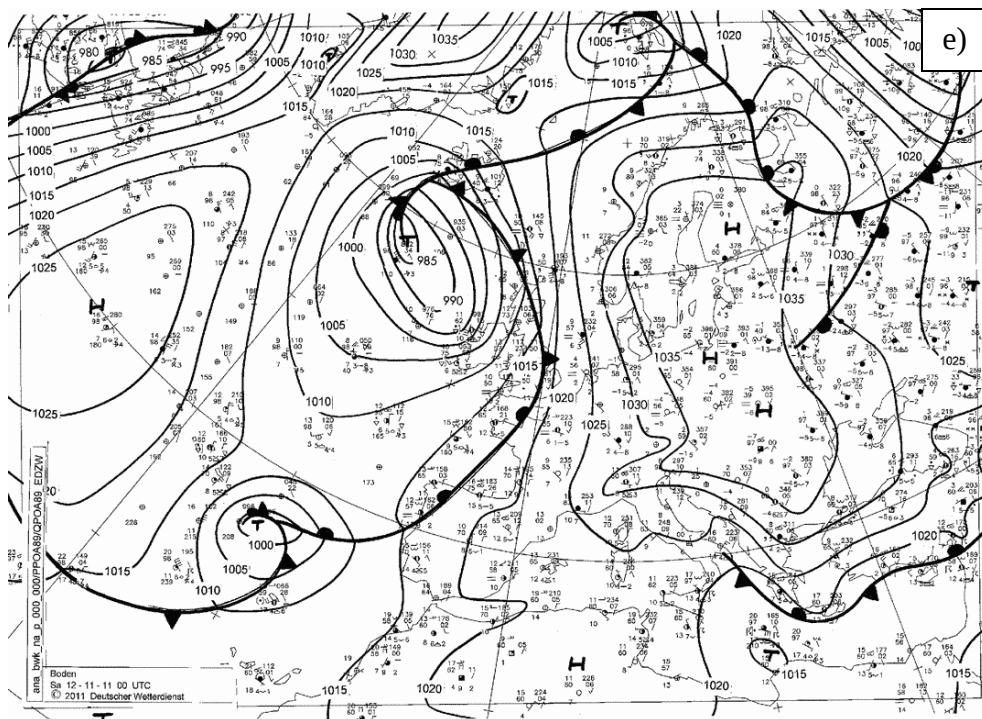
Navedeni uvjeti bili su popraćeni jakim južnim i jugoistočnim vjetrom nad Jadranskim morem i okolnim zemljama (Blunden i sur. 2012; Slika D2). Tipični meteorološki uvjeti prije ili neposredno poslije Genovske ciklone su snažno jugo (iznad Jadranskog mora i Italije), kiša u središnjoj Europi (Austrija, Češka i Poljska) te formiranje visokog $(\overline{mslp})_d$ iznad istočne Europe (Blunden i sur. 2012; Slika D3). Prva epizoda visokih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ ($DF > 100\%$, Slika D1) započela je 5. studenoga u južnoj Poljskoj i sjeveroistočnoj Njemačkoj i obuhvaćala obalno područje sjeverne Europe, zemlje Beneluxa i sjevernu Francusku u narednim danima do 9. studenoga. Tijekom prve epizode polje visokog $(\overline{mslp})_d$ (Slika 6, D3) formiralo se iznad

kontinentalne Europe, te se postupno premještalo od istoka prema zapadu Europe. Na području zahvaćenom s $DF > 100\%$ (Slika 6), brzina vjetra postupno je smanjena ispod 3 m/s, osim na nekoliko izoliranih postaja (Slika 8, lijevo). Umjeren do jak sjeveroistočni vjetar (5 - 6 m/s) započeo je sa strujanjem na obalama sjeverne Europe sa 7. studenim do kraja epizode kada je postupno zaokrenuo na istok-jugoistok strujanje (Slika 8, lijevo). Iznad planinskih predjela središnje Europe (Češka, Slovačka i južna Njemačka), brzina vjetra bila je kontinuirano visoke magnitude (iznad 7 m/s) i najčešće jugo-jugoistočnog smjera. Iznad područja s povećanim koncentracijama ($DF > 100\%$, Slika 6), zabilježeno je i postupno smanjivanje $(\overline{t_{2m}})_d$ od smjera istoka prema zapadu, od početka prema kraju epizode (Poljska < 0 °C, Njemačka, Češka i Slovačka 0-5 °C). Pri kraju epizode, 10. studenoga, brzina vjetra bila je manja od 3 m/s nad gotovo cijelim područjem Europe (Slika D2). $(\overline{PM_{10}})_d$ vrijednosti smanjene su na usporedive razine s uobičajenim $(\overline{PM_{10}})_d$ (Slika D7). Tijekom prve epizode, vrijednosti $(\overline{pblh})_d$ nad središnjim dijelom Europe bile su manje u odnosu na ostale dijelove domene. Prostorna raspodjela $(\overline{pblh})_d$ nije povezana s područjima zahvaćenim s $DF > 100\%$ (Slika D1, D6).

Postupno povećanje koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ (Slika D1, Slika D7) zabilježeno je uglavnom na postajama središnje i zapadne obalne Europe 12. studenoga. Izmjerene vrijednosti $(\overline{PM_{10}})_d$ prekoračile su $(\overline{PM_{10}})_d$ za 100% (DF) na mjernim pozadinskim postajama u kritičnim područjima (južna Poljska, Češka, zemlje Beneluxa) te za 200% na mjernim postajama u središnjoj Njemačkoj i Slovačkoj (Slika 7). U narednim danima, od 13. do 16. studenoga, povećane koncentracije ($DF > 100\%$) obuhvaćale su područje od centralne Europe preko obale na sjeveru Njemačke, te nadalje u sjeverozapadnom smjeru do Ujedinjenog Kraljevstva i Irske, a u jugoistočnom, preko Češke, Austrije, Slovenije, zapadne Mađarske pa sve do Hrvatske. Tijekom druge epizode, prevladavajuće visoko $(\overline{mslp})_d$ polje ponovno je utjecalo na meteorološke uvjete iznad opisanog područja (Slika 7, Slika 10 a-e).



Slika 10. Sinoptička karta Europe u 00 UTC za a) 12.11.2011. b) 13.11.2011.(Izvor: European Meteorological Bulletin).

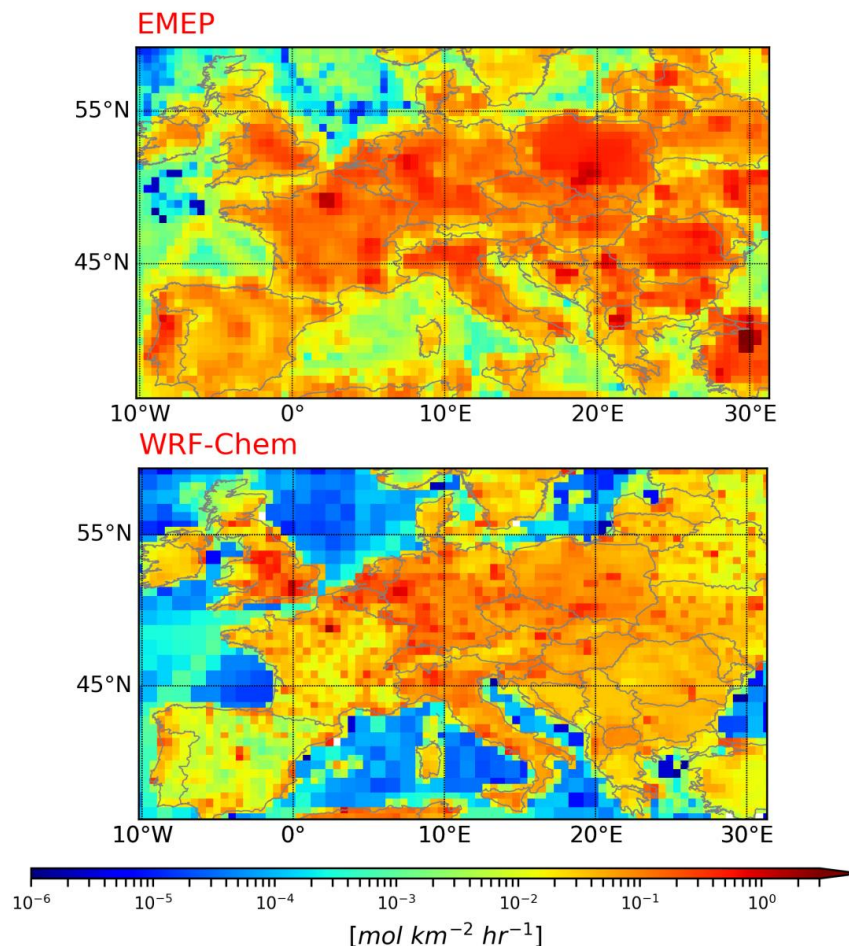


Slika 10. Nastavak, sinoptička karta Europe u 00 UTC za e) 15.11.2011.

Male vrijednosti $(\overline{ws})_d$ (< 3 m/s; Slika 8, desno) i $(\overline{t_{2m}})_d$ zabilježene su diljem Europe, s najmanjim $(\overline{t_{2m}})_d$ vrijednostima u istočnoj i centralnoj Europi (Slika 7, D4, < -5 °C). Prethodno opisani uvjeti s razmjerno niskim visinama $(\overline{pblh})_d$ na području središnje Europe (Slika D6) utjecali su na formiranje statički stabilnih atmosferskih uvjeta u nižim slojevima atmosfere tijekom druge epizode (pogledati Poglavlje 3.3.3.). Iznad područja s iznimno visokim $(\overline{PM_{10}})_d$ koncentracijama ($DF > 200\%$, Poljska, Njemačka, Slovačka, Češka; Slika 7) zabilježeno je i povećanje u $(\overline{rh})_d$, osim na dijelu Panonske nizine (Slika D8) gdje su $(\overline{rh})_d$ (do 20%) i visoka $(\overline{t_{2m}})_d$ (iznad 5 °C) bile nešto drukčije u odnosu na okolna područja (Slika 7, D3, D4, D5). Prema Slikama 7, 8 (desno), na području Panonske nizine prevladavajuće polje visokog $(\overline{mslp})_d$ zadržalo se dan duže u usporedbi sa okolnim područjima. Krajem epizode, 19. studenoga, zabilježeno je smanjenje $(\overline{PM_{10}})_d$ i vrijednosti koncentracija su smanjene na usporedive razine s $(\overline{PM_{10}})_a$ na gotovo svim ruralnim pozadinskim postajama (Slika D1, $DF < 100\%$, D7).

3.3. Evaluacija EMEP i WRF-Chem modela

Numeričke simulacije primjenom EMEP (prostorni korak od $50 \times 50 \text{ km}^2$) i WRF-Chem (prostorni korak od $18 \times 18 \text{ km}^2$; Slika 2) modela, provedene su za mjesec studeni 2011. godine kako bi se evaluirale performanse modela u opisanim situacijama (Poglavlje 3.2) i odredili procesi koji su doveli do povećanih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ tijekom navedenih epizoda. Potrebno je napomenuti kako su pronađene razlike između korištenih emisijskih inventara u modelima i to u prostornoj varijabilnosti $(\overline{PM_{10}})_d$ iznad cijele domene (Slika 11). Znatne razlike u emisijama pronađene su iznad obalnih predjela te istočnog dijela domene, posebno iznad Bosne i Hercegovine, Srbije i Mađarske koje su neophodne za analize slučajeva povišenih koncentracija u ovom radu. Također, treba napomenuti kako postoje razlike u vertikalnoj rezoluciji modela – prvi sigma nivo u EMEP modelu nalazi se na visini od 46 m, dok u WRF-Chem modelu na 22 m, što može također imati značajan utjecaj u proračunu na prizemne koncentracije $(\overline{PM_{10}})_d$ (u vidu procesa miješanja i sl.) te u konačnici voditi do razlika u polju prizemnih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ dobivenih primjenom navedenih modela.

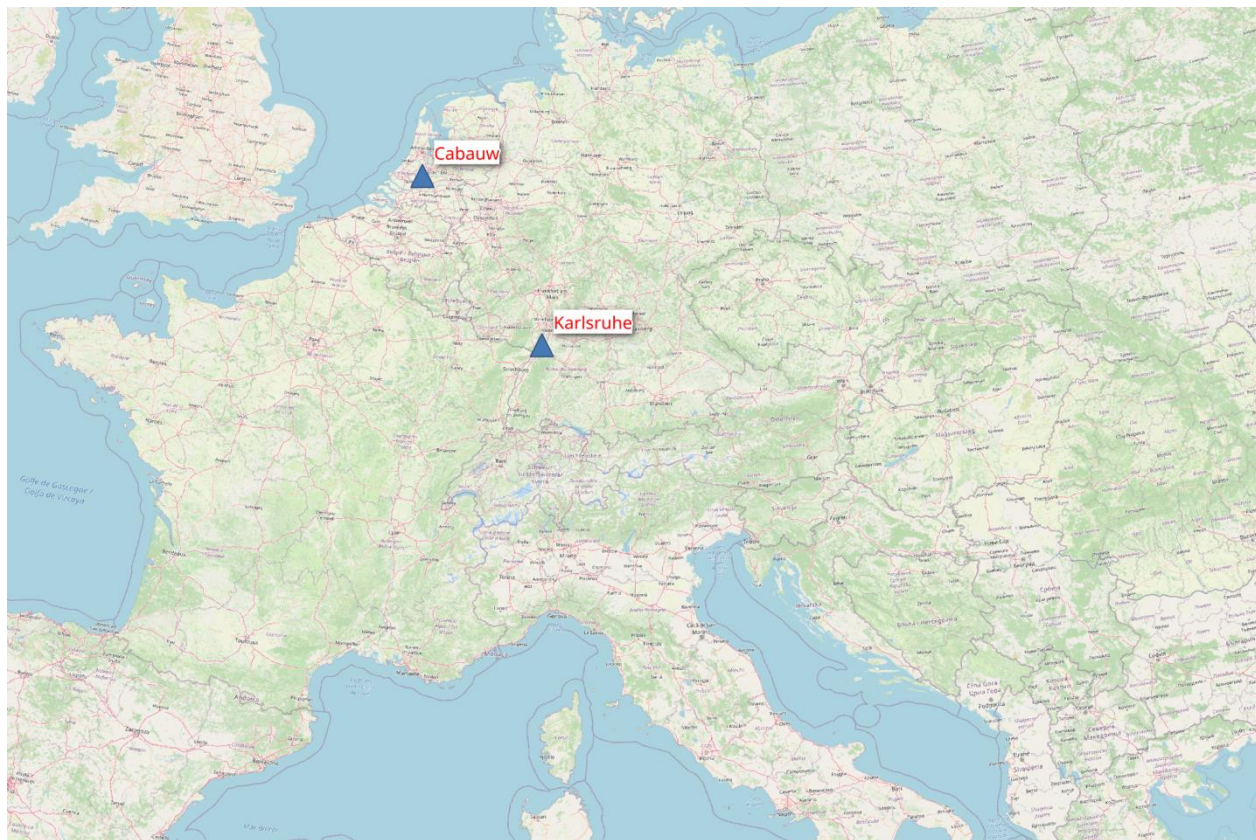


Slika 11. Emisijska prizemna polja PM_{10} koncentracija korištena u EMEP (EMEP emisijska baza) i WRF-Chem modelu (RETRO/EDGAR inventar emisija).

3.3.1. Evaluacija rezultata WRF-Chem i EMEP modela tijekom studenoga 2011. godine

Analiza meteoroloških uvjeta

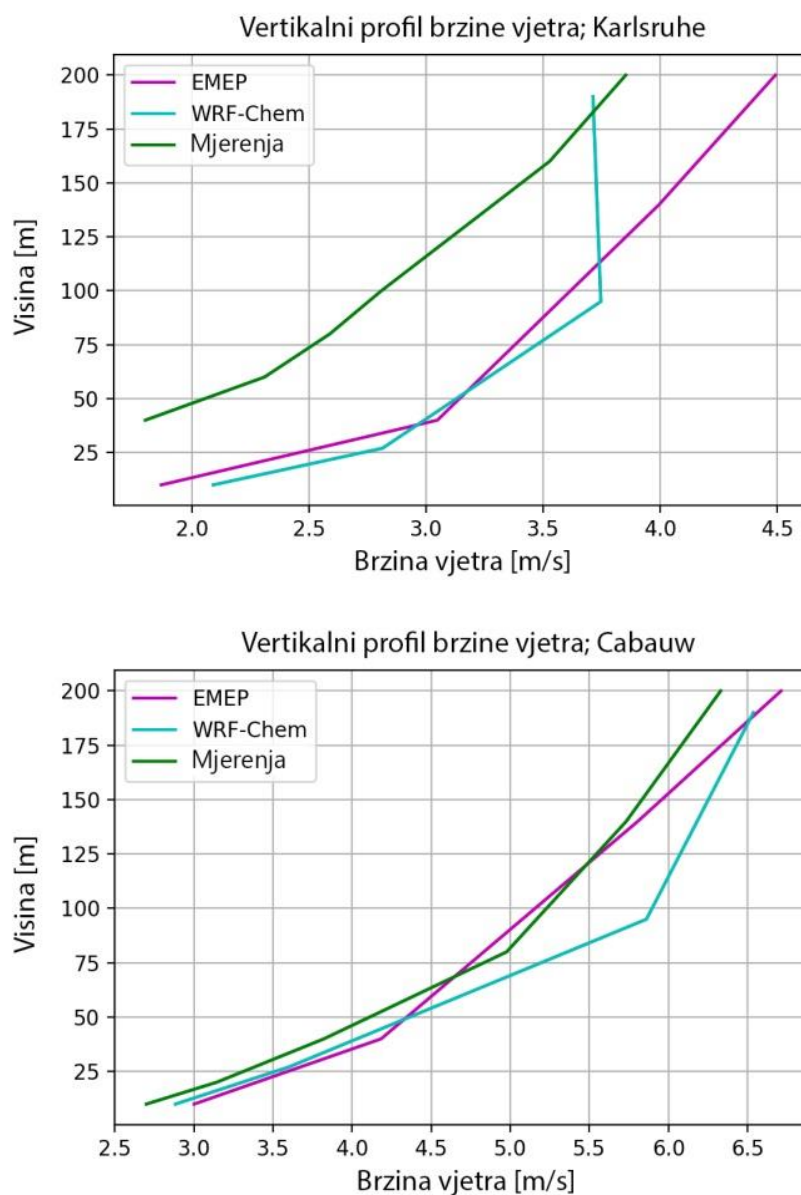
S obzirom na to da vertikalni profil vjetra ima važnu ulogu u disperziji lebdećih čestica, provedena je validacija modeliranih vrijednosti usporedbom s mjerenim iznosima brzine vjetra u najnižih 200 m iznad tla, pri čemu su korišteni podaci s različitih nivoa na mjernim stupovima u Cabauw (Nizozemska, 4.95°E, 51.97°N) i Karlsruhe (zapadni dio Njemačke 8.39°E, 48.98°N) prikazanima na Slici 12.



Slika 12. Položaj mjernih stupova (Cabauw, *Royal Netherlands Meteorological Institut* i Karlsruhe, *Karlsruhe Institute of Technology*) s kojih su preuzeta mjerenja brzine vjetra na različitim visinama korištena u daljnjoj evaluaciji korištenih modela u ovom radu.

Tijekom mjeseca studenoga nije bilo značajnih razlika između modeliranih vertikalnih profila brzine vjetra iznad 75 m (Slika 13) na obje lokacije. Modelirani vertikalni profili vjetra bili su blizu mjerenih vrijednosti na postaji Cabauw (do 75 m), dok su na postaji Karlsruhe modeli precijenili izmjerene vrijednosti brzine vjetra – WRF-Chem u prvih 180 m, EMEP cijelim vertikalnim profilom. Relativno gruba horizontalna razlučivost mreže modela može imati veliki utjecaj na brzinu vjetra (npr. Jeričević i sur. 2012) zbog čega su modelske vrijednosti na postaji Cabauw bliže mjerenju u odnosu na postaji Karlsruhe. Cabauw je smješten na ravničarskom predjelu i uobičajeno se koristi za validacije mezoskalnih modela, dok je postaja u Karlsruheu

smještenu u pretežno kompleksnom terenu, a sam mjerni toranj je okružen šumom listopadnog drveća. Razlika u ponašanju modela iznad površinskog nivoa može se povezati također i s odabirom parametrizacije graničnog sloja atmosfere (npr. Boadh i sur, 2016).



Slika 13. Vertikalni profili mjesečnog srednjaka mjerene i modelirane brzine vjetra na postaji Karlsruhe (gore, izvor mjerenja: Institute of Meteorology and Climate Research, Atmospheric Environmental Research, Karlsruhe Institute of Technology) i Cabauw (dolje, izvor mjerenja: Cesar Observatory, za mjesec studeni 2011. godine. Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).

Modelirane vrijednosti $(\overline{ws})_d$, $(\overline{t_{2m}})_d$ i $(\overline{mslp})_d$ uspoređene su s mjerenjima s 920 dostupnih sinoptičkih postaja unutar domene (Slika 2), uzimajući u obzir i visinu postaja. Detaljna statistička evaluacija modela (Slika 14) provedena je uzimajući u obzir šest različitih statističkih mjera (relacije 1 – 8):

- $BIAS((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$,
- $IOA((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$,
- $r((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$,
- $RMSE((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$,
- $NMSE_{sys}((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$,
- $NMSE_{unsys}((\overline{ws})_d, (\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$.

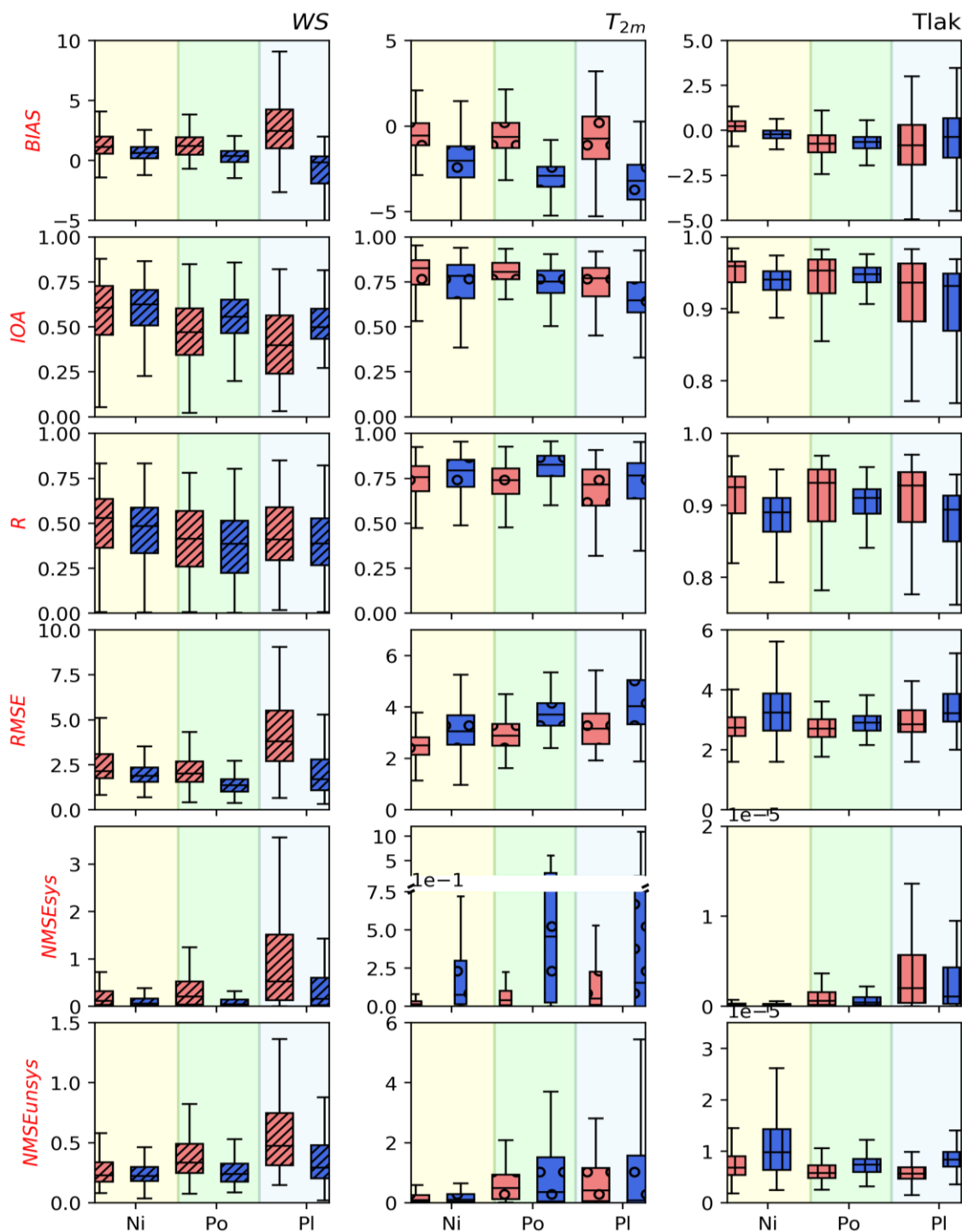
Na Slici 14 naznačene su različite skale y osi s obzirom na to da se vrijednosti statističkog izračuna razlikuju od parametra do parametra, a statističke vrijednosti za brzinu vjetera dane su u m/s, za temperaturu u °C i tlak zraka u hPa. To je bitno zbog interpretacije pojedine vrijednosti statističke mjere, jer npr. $RMSE$ i $NMSE$ značajno ovise o magnitudi samog parametra. Nadalje, rezultate prikazane na Slici 14 treba promatrati kao individualni prikaz performansi modela, a ne kao međusobnu usporedbu rezultata modela. Prema $BIAS((\overline{ws})_d)$, WRF-Chem model generalno precjenjuje mjerene vrijednosti $(\overline{ws})_d$ što je u skladu s ostalim istraživanjima (npr. Solazzo i sur. 2012). Medijan precijenjenih iznosa $(\overline{ws})_d$ povećava se s visinom postaje te $BIAS((\overline{ws})_d)$ iznosi 1.8 m/s za nizinske postaje, 1.9 m/s za povišene postaje i 2.8 m/s za planinske postaje. WRF-Chem uspješno je procijenio vrijednosti $(\overline{mslp})_d$ i $(\overline{t_{2m}})_d$, te prema $BIAS((\overline{t_{2m}})_d, (\overline{mslp})_d)$ pristranost u odnosu na mjerene vrijednosti bila je iznimno mala za nizinske postaje i povišene postaje, dok je za planinske postaje $BIAS$ umjereno povišen ($BIAS((\overline{mslp})_d) \sim 1.2$ hPa, $BIAS((\overline{t_{2m}})_d) \pm 1^\circ\text{C}$). Raspon $BIAS((\overline{mslp})_d)$ povećava se s visinom postaje za oba modela. Na povišenim postajama, medijan $BIAS((\overline{mslp})_d)$ mijenja predznak te je za 1 hPa manji, no na planinskim postajama raspon je još veći u odnosu na postaje manjih visina (od -5 do 2.6 hPa za WRF-Chem model, -4.9 do 4 hPa za EMEP model). Medijan $BIAS((\overline{mslp})_d)$ za WRF-Chem

model jednak je za povišene i planinske postaje, dok je za EMEP model nešto manji i iznosi 0.5 hPa.

EMEP model dobro je procijenio $(\overline{ws})_d$ i $(\overline{mslp})_d$ vrijednosti sukladno izračunatim malim *BIAS* vrijednostima na visinama do 500 m, dok je za $(\overline{t_{2m}})_d$ apsolutna vrijednost *BIAS* $((\overline{t_{2m}})_d)$ rasla s kategorijom visine postaje (*BIAS* $((\overline{t_{2m}})_d) \sim -2, 3, 4^\circ\text{C}$). Medijan *IOA* $((\overline{t_{2m}})_d)$ visok je za oba modela, dok je za brzinu vjetra *IOA* $((\overline{ws})_d)$ u manjoj mjeri manji. Za oba parametra uočava se smanjenje performansi modela s visinom. To ukazuje na probleme u primjeni regionalnih modela iznad kompleksnog terena što se također podudara s vrijednostima *r* za oba modela (npr. Serafin i sur. 2018). Kao rezultat malog *BIAS* $((\overline{mslp})_d)$ za nizinske i povišene postaje, *IOA* $((\overline{mslp})_d)$ ima vrijednosti blizu 1, a za planinske postaje izračunat je u vrlo velikom rasponu vrijednosti, budući da ekstremne vrijednosti utječu na izračun *IOA*.

Modeli nisu pokazali značajne sistematske i nesistematske pogreške za $(\overline{mslp})_d$. Raspon obje pogreške povećava se s visinom za $(\overline{t_{2m}})_d$; medijan *NMSE*_{sys} i *NMSE*_{unsys} $((\overline{t_{2m}})_d)$ za EMEP model najviši je za povišene postaje. U slučaju s WRF-Chem modelom, *NMSE*_{sys} $((\overline{t_{2m}})_d)$ povećava se s visinom.

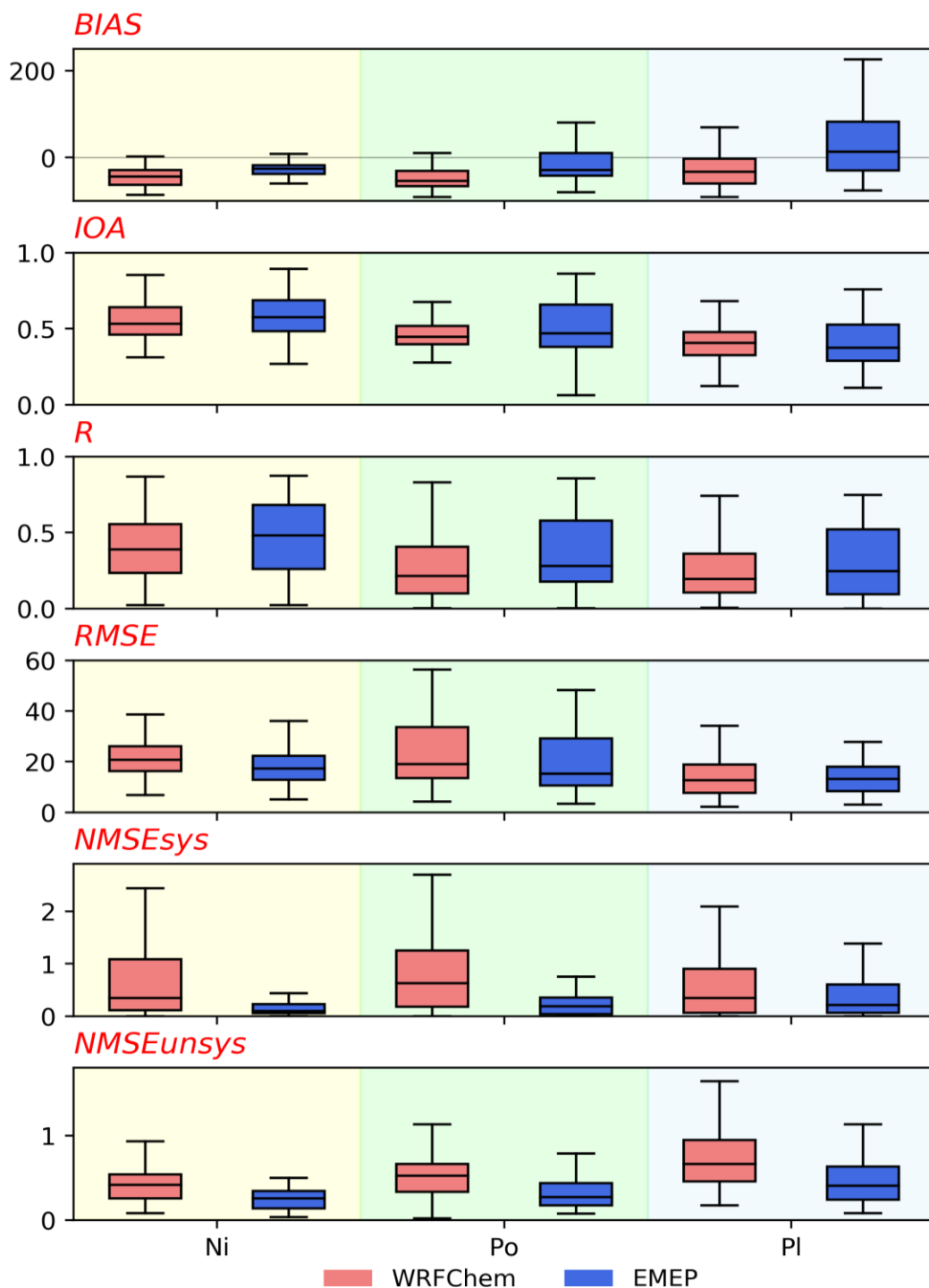
Općenito, tijekom jednomjesečnog razdoblja simulacija, rezultati EMEP modela pokazali su najmanje sistematske pogreške za $(\overline{ws})_d$, a WRF-Chem za $(\overline{t_{2m}})_d$. Prema provedenoj statističkoj evaluaciji, performanse modela vezane uz meteorološke parametre suglasne su s ostalim sličnim studijama. Primjerice negativni *BIAS* i visoki *r* za $(\overline{t_{2m}})_d$ evidentiran je i u radu Skjøth i sur. (2015), Qu i sur. (2014). Pozitivni *BIAS* za $(\overline{ws})_d$ već je prije istaknut kao problem u sličnim prijašnjim studijama (npr. Baró i sur. 2015; Forkel i sur. 2015), dok su rezultati dobiveni za $(\overline{mslp})_d$ za nizinske i/ili povišene postaje u suglasnosti s rezultatima iz npr. Qu i sur. (2014).



Slika 14. Usporedba statističkih mjera ($BIAS$, IOA , r , $RMSE$, $NMSE_{sys}$, $NMSE_{unsys}$) između modeliranih (WRF-Chem – crveno, EMEP – plavo) i mjerenih (mjerjenja s 920 sinoptičkih postaja diljem Europe) vrijednosti brzine vjeta (WS, //), temperature (T_{2m} , °) i prizemnog tlaka (Tlak, ||) tijekom studenoga 2011. godine za nizinske postaje (Ni), povišene postaje (Po) te planinske postaje (PI). Mjerne jedinice navedenih parametara su: brzina vjeta [m/s]; temperatura [°C]; prizemni tlak [hPa]. Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).

Analiza koncentracija lebdećih čestica

Modelirane $\left(\overline{PM_{10}}\right)_d$ vrijednosti uspoređene su s dostupnim mjerenjima (Tablica 1) te analizirane s obzirom na nadmorsku visinu postaje (Slika 15, Tablica D1). Premda broj postaja nije isti u tri definirane visinske grupe (Tablica 1), prema dobivenim modeliranim podacima i provedenom statističkom analizom može se doći do određenih zaključaka. Podcijenjene vrijednosti koncentracija pronađene su za nizinske postaje (medijan vrijednosti iznosi -44% za WRF-Chem i 26% za EMEP model) i povišene postaje (-55% za WRF-Chem i -29% za EMEP model, Slike D9 - D10). Na planinskim postajama rezultati EMEP modela pokazali su dobro slaganje s mjerenim vrijednostima ($\sim$ -13%), dok je podcjenjivanje u slučaju sa WRF-Chem modelom $\sim$ 33%. Prema Slikama D9 - D10, raspodjela $BIAS\left(\left(\overline{PM_{10}}\right)_d\right)$ u odnosu na nadmorsku visinu ukazuje na podcjenjivanje za niže i precjenjivanje za više visine. $IOA\left(\left(\overline{PM_{10}}\right)_d\right)$ je generalno jednak i postojan za oba modela (Slika 15) s težištem na malo veće vrijednosti za EMEP model, izuzev za nizinske postaje gdje oba modela daju jednake vrijednosti medijana (0.9, Tablica D1). Oba modela daju najviše vrijednosti $r\left(\left(\overline{PM_{10}}\right)_d\right) = 0.87$, međutim generalno gledajući, performanse modela s obzirom na r (medijan, Tablica D1) relativno su niske, posebno za postaje iznad 500 m visine. Srednje vrijednosti nad domenom dobivene WRF-Chem modelom bile su 0.39, 0.21 i 0.19, a za vrijednosti dobivene EMEP modelom 0.48, 0.28 i 0.24, za nizinske, povišene i planinske postaje. Prema Slikama D9 - D10 uočena je velika prostorna varijabilnost u r vrijednostima diljem domene.



Slika 15. Usporedba statističkih mjera ($BIAS$, IOA , r , $RMSE$, $NMSE_{sys}$, $NMSE_{unsys}$) između mjerenih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ (mjerena s 320 ruralnih pozadinskih postaja iz Airbase baze <http://acm.eionet.europa.eu/databases/airbase> te EU-PHARE projekta) i modeliranih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ s WRF-Chem (crveno) i EMEP (plavo) modelom tijekom studenoga 2011. godine za nizinske (Ni), povišene (Po) te planinske postaje (Pl). Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).

Budući da je r mjera linearnosti modela i znatno ovisi o procjeni visokih vrijednosti i trendova, niske vrijednosti r na svim postajama mogu se pripisati neslaganju modeliranih i mjerenih visokih vrijednosti tijekom razdoblja analize. Čak i mala razlika između modeliranih i mjerenih $(\overline{PM_{10}})_d$ vrijednosti može dovesti do smanjenja u r . $RMSE\left((\overline{PM_{10}})_d\right)$ smanjuje se s visinom, a najveće vrijednosti medijana dobivene su za nizinske postaje (20.7 za WRF-Chem i 17.3 za EMEP model; Slika 15, Tablica D1). Više vrijednosti $RMSE$ za oba modela generalno odgovaraju postajama s malim r vrijednostima (npr. kritična područja: južna Poljska, Češka, dolina rijeke Po; Slika D9 – D10). Slika 15 ukazuje na razliku između trendova sistematskih pogrešaka modela. Najmanje pogreške u rezultatima WRF-Chem modela nađene su za nizinske postaje, dok su najveće za povišene postaje. Vrijednosti pogrešaka u rezultatima EMEP modela usporedive su za sve visine, a raspon im se povećava s visinom. Slične karakteristike opažaju se kod rezultata EMEP modela i za nesistematske pogreške. Medijani vrijednosti usporedivi su na svim visinama, dok je raspon u blagom porastu s visinom. U slučaju WRF-Chem modela, situacija je nešto drukčija, opažen je umjereni porast medijana i raspona vrijednosti s visinom. Područja koja su zahvaćena povećanim vrijednostima $NMSE_{unsys}\left((\overline{PM_{10}})_d\right)$ također su kritična područja (dolina rijeke Po i južna Poljska) u EMEP modelu, dok je u WRF-Chem modelu povećanje $NMSE_{unsys}\left((\overline{PM_{10}})_d\right)$ opaženo za gotovo sve postaje, posebice planinske (Slika D9 - D10). Potrebno je naglasiti da su $NMSE_{sys}\left((\overline{PM_{10}})_d\right)$ i $NMSE_{unsys}\left((\overline{PM_{10}})_d\right)$ u rezultatima EMEP modela znatno manjih iznosa na svim visinama u odnosu na rezultate dobivene WRF-Chem modelom.

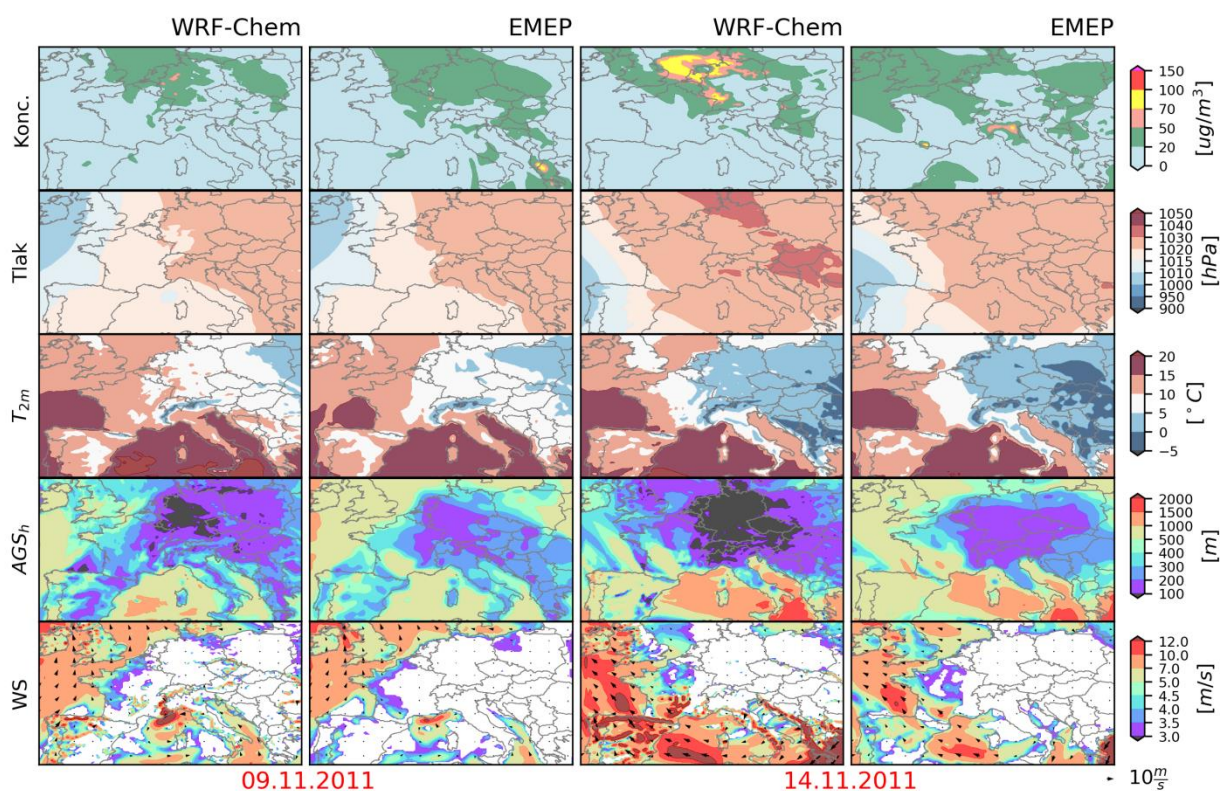
Ukupna izvedba modela s obzirom na $(\overline{PM_{10}})_d$ suglasna je s ranijim sličnim modelskim studijama (npr. Werner i sur. 2015; Baró i sur. 2015; Forkel i sur. 2015; Gauss i sur. 2016). Zbog relativno grube mreže modela, razlika u visinama terena, odnosno podloge, može voditi prema problemima reprezentativnosti postaje u regionalnom modelu. Generalno, iz provedenih analiza može se zaključiti kako su performanse modela promjenjive s visinom. Postoji umjereno slaganje u svim analiziranim meteorološkim parametrima i $(\overline{PM_{10}})_d$ koje ukazuje na trend smanjenja performansi modela s nadmorskom visinom. To se može opaziti na Slikama 14 – 15. Nešto bolja izvedba modela opažena je za $(\overline{t_{2m}})_d$ u slučaju WRF-Chem modela, dok za $(\overline{ws})_d$ EMEP model

daje bolje slaganje s mjerenjima. Obje sistematske i nesistematske pogreške modela bile su manje za nizinske postaje i generalno usporedivih vrijednosti između modela. Vrijednosti $r\left(\overline{PM_{10}}_d\right)$ i $RMSE\left(\overline{PM_{10}}_d\right)$ smanjuju se s visinom za oba modela. Znatno broj povišenih postaja nalazi se u blizini kritičnih područja (npr. jug Poljske, Češka, itd; Slika D9 - D10) te su stoga pod utjecajem jačih izvora emisija. To može objasniti relativno slabiju izvedbu oba modela primjerice za $NMSE_{sys}\left(\overline{PM_{10}}_d\right)$ i $RMSE\left(\overline{PM_{10}}_d\right)$ na navedenim postajama u odnosu na druge visine na tom području. To također može biti i rezultat nedovoljno dobre mreže modela i/ili pak emisijskog inventara za to područje.

3.3.2. Analiza performansi WRF-Chem i EMEP modela tijekom epizoda povišenih koncentracija $\overline{PM_{10}}_d$ na velikim prostornim skalama

U ovom poglavlju fokus je na usporedbi prostornih i vremenskih varijabilnosti u srednjim prizemnim dnevnim poljima $\overline{mslp}_d$, $\overline{t_{2m}}_d$, $\overline{pblh}_d$, $\overline{ws}_d$ s odgovarajućim $\overline{wd}_d$ između dva korištena modela s ciljem istraživanja mehanizma koji su doprinijeli povećanju $\overline{PM_{10}}_d$ koncentracija tijekom evidentiranih epizoda. Na Slici 16 prikazane su modelirane prizemne $\overline{PM_{10}}_d$ koncentracije, zajedno s $\overline{mslp}_d$, $\overline{t_{2m}}_d$, $\overline{pblh}_d$, $\overline{ws}_d$ i $\overline{wd}_d$ za dva karakteristična dana (9. i 15. studenoga) kada su zabilježene najviše koncentracije $\overline{PM_{10}}_d$ tijekom epizoda onečišćenja na području domene. Raspodjela $\overline{t_{2m}}_d$ za oba navedena dana bila je generalno jednaka na cijeloj domeni za oba modela. Opaženo je kako su vrijednosti $\overline{pblh}_d$ manjih iznosa (<100 m) u slučaju WRF-Chem modela, koji ujedno daje mnogo veće gradijente polja tlaka u usporedbi s EMEP modelom. Vrijednosti $\overline{ws}_d$ su veće na području domene u slučaju WRF-Chem simulacije. Unatoč navedenim razlikama, oba modela ukazuju na slična područja s manjom brzinom vjetra što je u slaganju s mjerenjima (Slika 8.). Oba modela točno su procijenila područje zahvaćeno s $DF > 100\%$ (Slike 6 - 7). Iznad dijelova gdje je $\overline{pblh}_d < 100$ m, izračunate su visoke vrijednosti $\overline{PM_{10}}_d$ koje dostižu i mjerenja (Slika D7). Tijekom oba navedena dana s najvišim vrijednostima $\overline{PM_{10}}_d$, modeli su u pravilu konzistentni te pokazuju prevladavajuće visoko polje $\overline{mslp}_d$ sa relativno nižim $\overline{t_{2m}}_d$, i niskim $\overline{pblh}_d$ (u većoj mjeri

u slučaju s WRF-Chem modela) te karakterizirano slabim strujanjem pri tlu (u većoj mjeri u EMEP modelu) na područjima zahvaćenima s $DF > 100\%$ (Slike 6 – 7). U Tablicama D1 - D2 prikazane su minimalne, maksimalne i medijan vrijednosti $(\overline{PM_{10}})_d$, $(\overline{mslp})_d$, $(\overline{t_{2m}})_d$, $(\overline{pblh})_d$ i $(\overline{ws})_d$ na cijeloj domeni (Slika 2) za oba modela tijekom obje epizode povećanih razina $(\overline{PM_{10}})_d$. Minimalne, maksimalne vrijednosti i medijan $(\overline{mslp})_d$ slični su u modelima. Srednji minimalni $(\overline{mslp})_d$ iznad domene iznosi 1004.77 hPa i 1005.55 hPa, srednji maksimalni 1031.93 hPa i 1031.44 hPa te srednji medijan 1021.18 hPa i 1020.33 hPa izračunat u slučaju WRF-Chem odnosno EMEP modela.



Slika 16. Modelirane $(\overline{PM_{10}})_d$ „Konc.“, $(\overline{mslp})_d$ „Tlak“, $(\overline{t_{2m}})_d$ „T_{2m}“, $(\overline{pblh})_d$ „AGS_h“ i $(\overline{ws})_d$ sa $(\overline{wd})_d$ „WS“ za dva tipična dana tijekom prve (9. studenoga 2011.) i druge (14. studenoga 2011.) epizode visokih $(\overline{PM_{10}})_d$ koncentracija iz WRF-Chem i EMEP modela. Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).

Srednja minimalna $(\overline{t_{2m}})_d$ izračunata WRF-Chem modelom $\sim -5.54\%$ manja je u odnosu na $(\overline{t_{2m}})_d$ izračunatu EMEP modelom, ~ -2.31 °C, međutim maksimalne vrijednosti, ~ 20 °C i medijan ~ 10 °C jednake su za oba modela. Vrijednosti $(\overline{pblh})_d$ dobivene WRF-Chem modelom variraju od srednje minimalne vrijednosti od 38 m do srednje maksimalne vrijednosti od 1619 m, dok su u slučaju EMEP modela one znatno više i iznose 137 m i 1585 m (Tablica D1 - D2). Magnitude $(\overline{ws})_d$ izračunate WRF-Chem modelom su znatno varijabilnije na području domene u odnosu na EMEP model. Tijekom obje epizode minimalna vrijednost $(\overline{ws})_d$ u rezultatima dobivenim WRF-Chem modelom bila je u rasponu od 0 do 0.11 m/s, a maksimalna od 19.77 m/s do 36.34 m/s, srednja medijan vrijednost iznosila je 5 m/s. Kod rezultata dobivenih EMEP modelom, minimalna vrijednosti $(\overline{ws})_d$ kretala se u intervalu od 0.01 do 0.18 m/s, maksimalna od 12.74 m/s do 16.77 m/s, a medijan je iznosio 3.60 m/s. Srednje koncentracije $(\overline{PM_{10}})_d$ bile su nešto većih iznosa u simulacijama EMEP modelom. Srednja minimalna koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ iznosila je 0.19 i 1.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, srednja maksimalna 62.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i 84.45 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, te srednji medijan 6.91 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i 13.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ u simulaciji s WRF-Chem, odnosno EMEP modelom tijekom obje epizode. Apsolutna maksimalna koncentracija dobivena WRF-Chem modelom iznosila je 63.55 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i 81.32 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ za prvu i drugu epizodu, a za EMEP model 110.09 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ i 97.84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ za prvu, odnosno drugu epizodu.

Tijekom prve epizode, ciklona Roft u Genovskom zaljevu (Slika 9) uspješno je simulirana u oba modela (Slika D11 – D12). Nešto jača prizemna strujanja vjetra izračunata u WRF-Chem simulaciji u usporedbi s EMEP modelom rezultirala su drukčijom dinamikom unutar graničnog sloja (Slika D13). Prema EMEP modelu, kao i prema mjerenjima, početak epizode bio je u središnjoj Europi, međutim s nešto manjim koncentracijama $(\overline{PM_{10}})_d$ u odnosu na mjerenja (Slika 6, Slika D11). Sa sjeveroistočnim vjetrom iznad obalnih dijelova sjeverne Europe, onečišćenje se polako širilo na zapadnu Europu. U WRF-Chem modelu, nešto jače prizemno strujanje iznad središnje Europe na početku te iznad sjeverne Europe u drugom dijelu epizode bilo je dobro procijenjeno (Slika 8, Slika D13) što je vodilo prema dobroj procijeni potencijalnog transporta $(\overline{PM_{10}})_d$ na zapadnu Europu (Slika D12). To se slaže ujedno i sa sličnim studijama (npr. Solazzo i sur. 2012) gdje je pokazana ovisnost koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ s $BIAS((\overline{ws})_d)$.

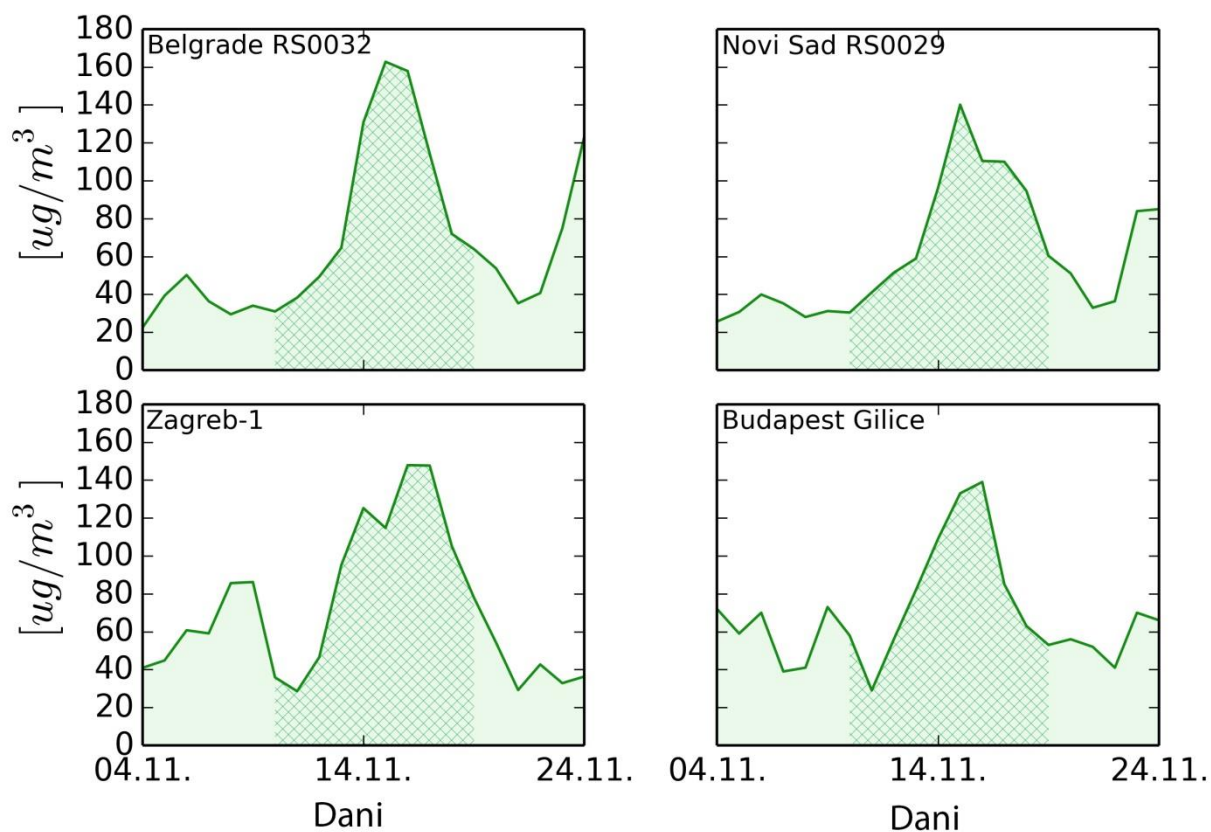
Tijekom obje epizode, $(\overline{mslp})_d$ na sinoptičkoj skali bio je dobro procijenjen u oba modela (Slike 6, 7, 9, 10 – mjerenja i Slika D11, D12, D14, D15 - model). Uz $(\overline{ws})_d$, istaknute razlike između izvedbi modela nađene su i u izračunu $(\overline{pblh})_d$ (< 200 m) te $(\overline{t_{2m}})_d$ (do 5 °C) što je imalo utjecaj na raspodjelu i magnitudu izračunatih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ tijekom obje epizode. U simulaciji s WRF-Chem modelom (Slika D15), početak druge epizode kasnio je za 1.5 dan u usporedbi s mjerenjima (Slika 7). Iznad područja s povećanim koncentracijama PM_{10} u središnjoj Europi, smanjenje $(\overline{pblh})_d$ praćeno uvjetima slabog vjetra slaže se s mjerenjima (Slika 8, desno; Slika D16). Ovo ukazuje na moguće postojanje statički stabilnih uvjeta (elaborirano u Poglavlju 3.3.3.) karakteriziranih hladnim danima na većini područja zahvaćenog s $DF > 100\%$. To može biti razlog povećanja koncentracija u sjeverozapadnoj i centralnoj Europi posljedično utječući na gotovo cijelu središnju Europu (Slika D14 – D15). Opis navedenih uvjeta iznad područja s $DF > 100\%$ dobro se slaže s mjerenjima tijekom epizoda (Slika 6 - 8, Slika D11 - D16). Iako su evidentirane razlike u $(\overline{ws})_d$ između modela (Slika D16), područja s povećanim $(\overline{PM_{10}})_d$ su gotovo jednaka. Bitno je napomenuti da su ona u modelima u nešto manjim iznosima nego u mjerenjima.

Usporedba srednje mjesečne vrijednosti mjerenih i modeliranih koncentracija (Slika D17) ukazuje na relativno različite performanse modela tijekom trajanja simulacije. Oba modela izračunala su povećane vrijednosti iznad mjesta zahvaćenih epizodama onečišćenja ($DF > 100\%$), međutim zapažene su značajne razlike iznad npr. Sjevernog mora, gdje je EMEP procijenio veće koncentracije PM_{10} nego što je dobiveno u slučaju s WRF-Chem modelom. U usporedbi s mjerenjima, EMEP je u određenoj mjeri bolje procijenio koncentracije PM_{10} u drugim dijelovima Europe, koji nisu bili u fokusu istraživanja (npr. Španjolska, Portugal, srednja Italija i sl.). Oba modela ukazuju na povećane koncentracije PM_{10} na gotovo cijelom području Panonske nizine i Hrvatske, a u slučaju EMEP modela rezultati su i u granicama mjerenih vrijednosti. Tijekom razdoblja od 10 dana (Slika D18, 10. do 20. studeni) oba modela daju veće iznose koncentracija PM_{10} , posebice na području središnje Europe. EMEP model u konačnici daje manje maksimalne koncentracije na području domene, međutim predio zahvaćen povišenim koncentracijama je značajno prostraniji u odnosu na simulaciju WRF-Chem modelom. U tom slučaju koncentracije su dosegnule više iznose maksimalnih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ (Belgija i

sjeverna Francuska), dok su na području s povišenim mjerenim vrijednostima koncentracija (kritična područja, Češka i jug Poljske) u nešto manjim iznosima.

3.3.3. Usporedba modelirane i mjerene visine atmosferskog graničnog sloja

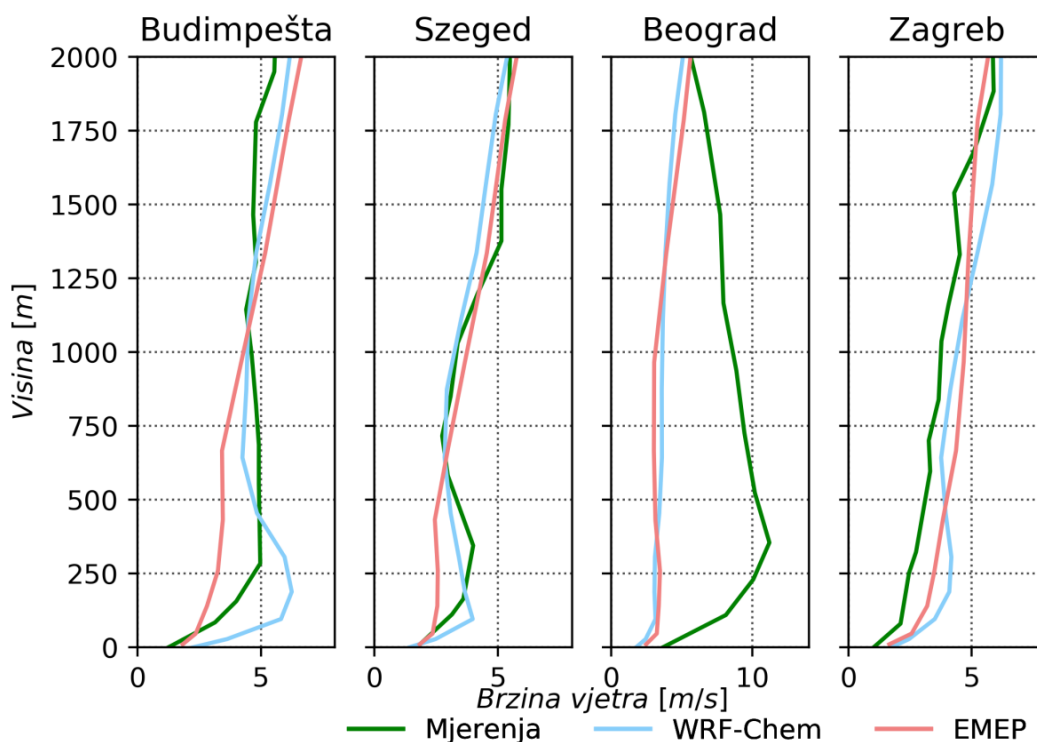
Detaljnija analiza modeliranih vrijednosti meteoroloških parametara tijekom druge epizode napravljena je naspram mjerenja unutar područja Panonske nizine (Slika D8). Tijekom druge epizode onečišćenja, Panonska nizina je bila zahvaćena dugotrajnim povećanim vrijednostima koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$. Vrijednosti su zabilježene uglavnom na urbanim postajama (Slika 17.) zbog nedostatka ruralnih pozadinskih mjernih postaja na tom dijelu Europe (npr. Slika 2).



Slika 17. Vremenski niz satnih koncentracija PM₁₀ na urbanim postajama unutar Panonske nizine tijekom mjeseca studenog 2011. godine.

Tijekom analiziranog razdoblja, povećane vrijednosti koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ opažane su na samo jednoj dostupnoj ruralnoj pozadinskoj postaji u Panonskoj nizini (Slika D1, Slika 3). No, povećane koncentracije na tom području vidljive su također i iz modeliranih vrijednosti (Slika 16). Prethodne analize (Poglavlje 3.3.2) pokazuju da se navedeno područje može potencijalno okarakterizirati statički stabilnim atmosferskim uvjetima zbog izrazito slabog strujanja (Slika 8) i niskih vrijednosti $(\overline{pblh})_d$ (Slika D8).

Modelirani vertikalni profili vjetra tijekom epizoda dobro se slažu s dostupnim sondažnim mjerenjima unutar Panonske nizine (Zagreb, Budimpešta, Szeged), izuzev postaje Beograd, gdje su oba modela podcijenila brzinu vjetra i do 10 m/s u donjih 2000 m (Slika 18).

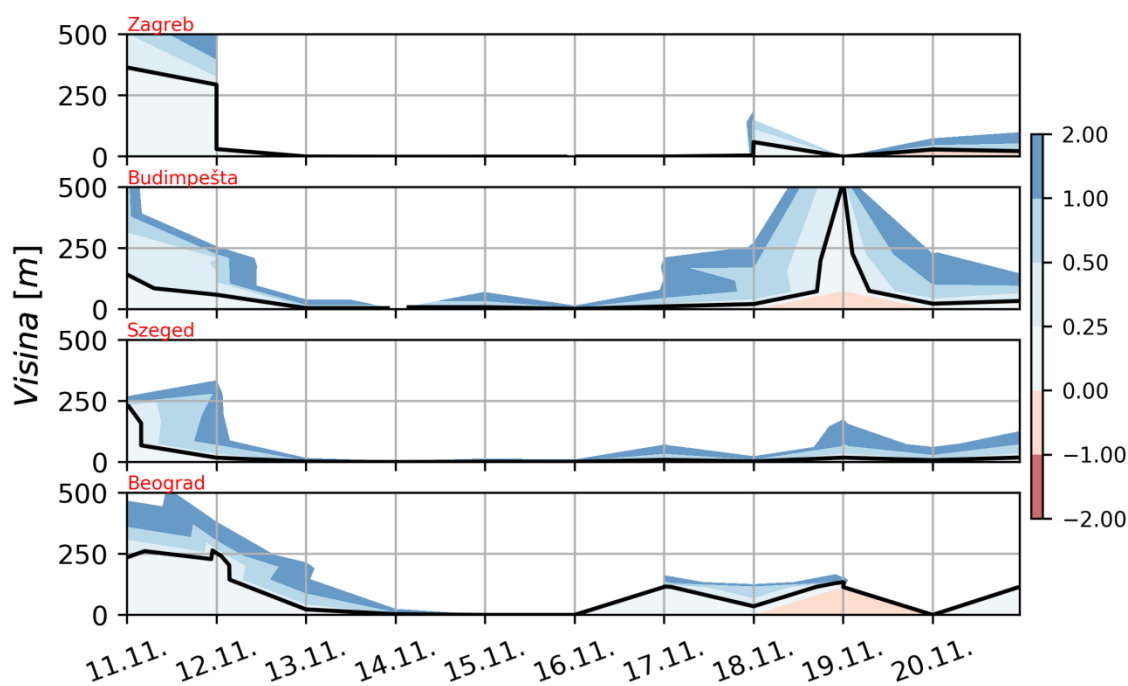


Slika 18. Usporedba modeliranog vertikalnog profila brzine vjetra i sondažnih mjerenja do 2 km visine tijekom druge epizode povišenih $(\overline{PM_{10}})_d$ koncentracija. Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).

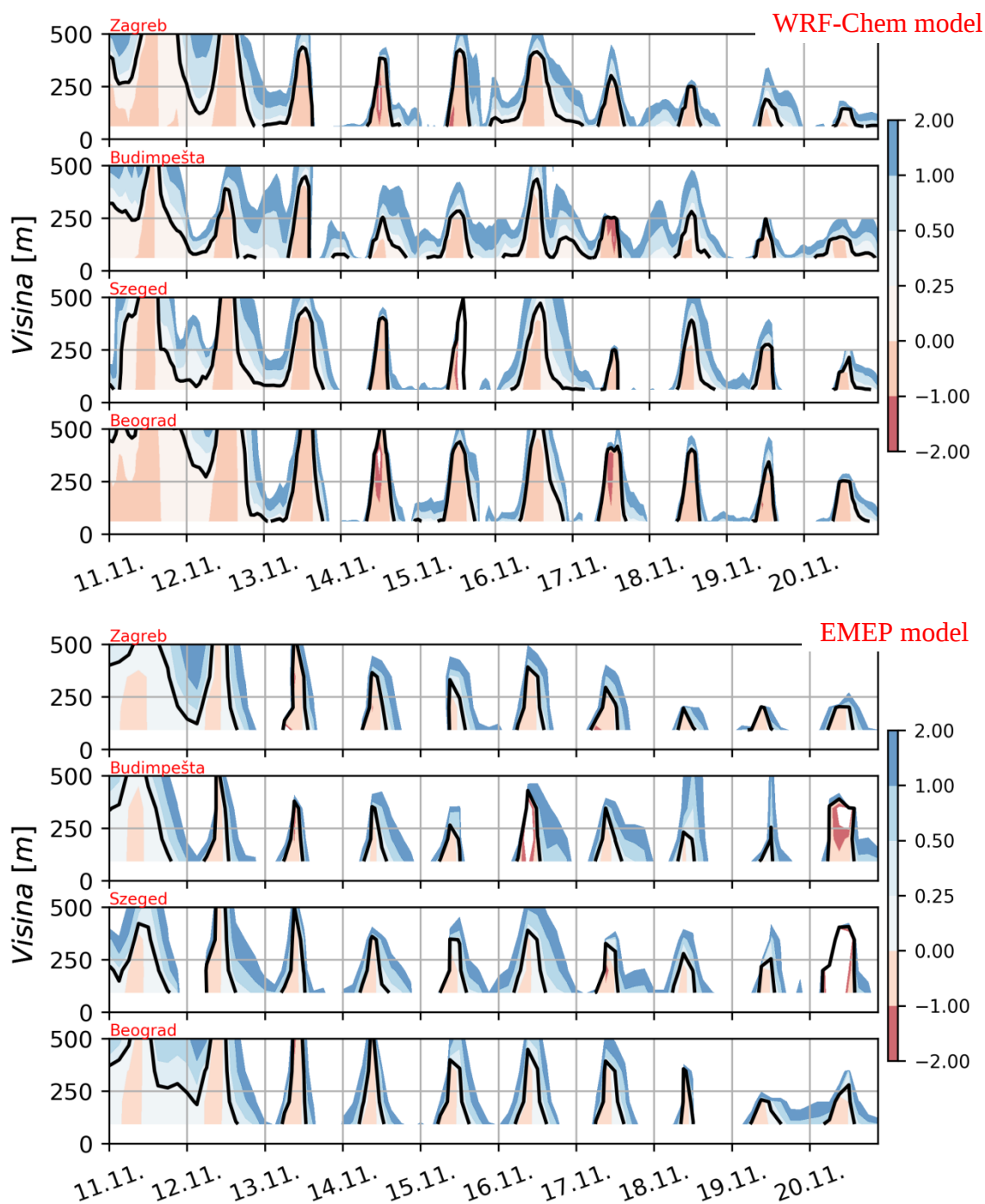
Detaljna usporedba izmjerenog i modeliranog profila brzine vjetra za 4 navedene lokacije prikazana je na Slikama D19 - D22. Slike pokazuju kako je položaj (visina i vrijeme pojavljivanja) minimalnih i maksimalnih iznosa brzina dobro procijenjen na svim lokacijama. Dobro izračunati vertikalni profil brzine vjetra u atmosfersko - kemijskim modelskim sustavima je iznimno važan. Na većim visinama vjetar je bitan čimbenik u prekograničnom transportu, dok je unutar plićeg sloja atmosfere, gdje se nalaze upravo dominantni izvori onečišćenja (antropogeni), vjetar dio procesa disperzije (i advekcije) onečišćujućih tvari. Prema Slikama D19 - D22 na svim lokacijama iznad Panonske nizine, model je konzistentan s mjerenjima i pokazuje male iznose vrijednosti (< 5 m/s) i iznad visine od 2 km (nije ovdje prikazano jer nisu sva sondažna mjerenja provedena iznad 2 km visine) što ukazuje na male prevladavajuće brzine vjetra na cijelom promatranom području. Prizemna mjerenja na sinoptičkim postajama u skladu su s provedenom analizom (Slika 8).

Nadalje, korištenjem radio-sondažnih mjerenja i relacije 9, izračunati Ri_B i visina AGS-a za 4 navedene lokacije (Slika D8) prikazani su na Slikama 19 i 20. Isti parametri izračunati su i iz rezultata dobivenih WRF-Chem i EMEP modelom. Potrebno je napomenuti kako su sondažna mjerenja dostupna u trenutnim vrijednostima u 00 UTC, dok je vremenski korak u WRF-Chem modelu 1 h, a u EMEP modelu 3 h. Ri_B vrijednosti izračunate iz danih podataka također prate isti vremenski korak za određeni set ulaznih podataka: 24 h za mjerene vrijednosti, 1 h za vrijednosti iz WRF-Chem modela, te 3 h za vrijednosti iz EMEP modela. Prema Slici 20, modeli su konzistentni u Ri_B i procijeni AGS-a. Razvoj AGS-a kreće u ranim jutarnjim satima s izlaskom sunca, dosiže maksimalne vrijednosti (350 do 400 m) oko 14:00 h (lokalno vrijeme), izuzev za dane 17. – 21. studenoga kada je opaženo smanjenje u vrijednostima visine AGS-a. Tijekom navedenog razdoblja maksimalna visina AGS-a iznosila je 200 m i statički stabilni atmosferski uvjeti ($Ri_B > 0.25$) su dominirali (svijetlo-plava prema tamno-plavoj boji do vrijednosti od 2 te nadalje u bijeloj boji). Značajan porast statički stabilnih atmosferskih uvjeta opažen je na sve 4 prostorno nejednolike raspoređene postaje unutar Panonske nizine. Može se zaključiti kako su na cijelom području prevladavali navedeni uvjeti tijekom promatranog razdoblja. Sličan zaključak može se dovesti i iz Ri_B i visine AGS-a izračunatih iz sondaža (Slika 19). Zbog relativno grube vertikalne rezolucije u pojedinim trenucima te dugog vremenskog koraka (24 h), konture izračunatih vrijednosti iz sondažnih mjerenja nisu monotone funkcije te se primjerice dnevni razvoj visine AGS-a ne može uočiti. Unatoč tome, usporedbom sa modelima, može se zaključiti

kako su tijekom promatranog razdoblja u drugoj epizodi visokih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ prevladavali statički stabilni atmosferski uvjeti na području Panonske nizine.



Slika 19. Vertikalni profil Ri_B (relacija 9) za meteorološke postaje Zagreb, Budimpešta, Szeged i Beograd dobivenog iz sondažnih mjerenja prije tijekom i poslije druge epizode visokih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ (11. do 21. studenoga). Crna linija označava visinu AGS-a (definiranog kao $Ri_B=0.25$). Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).



Slika 20. Vertikalni profila Ri_B (relacija 9) za meteorološke postaje Zagreb, Budimpešta, Szeged i Beograd dobivenog iz modeliranih (WRF-Chem i EMEP) vrijednosti te sondažnih mjerenja prije tijekom i poslije druge epizode visokih $(\overline{PM_{10}})_d$ koncentracija (11. do 21. studenoga). Crna linija označava visinu AGS-a (definiranog kao $Ri_B=0.25$). Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).

4. Zaključci

Cilj provedenog doktorskog istraživanja bio je uspostaviti i validirati združeni atmosfersko-kemijski modelski sustav na području Hrvatske. U sklopu toga, provedene su analize i usporedbe s mjerenjima, određene osnovne karakteristike i primjenjivost združenih modelskih sustava na različitim područjima Europe, uključujući i Hrvatsku, u specifičnim meteorološkim uvjetima kada se mogu očekivati povećane koncentracije PM. Fokusirajući se na dinamičke aspekte modela tijekom epizoda povišenih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ iznad središnje i istočne Europe ispitani su rezultati simulacije fizikalnih procesa u AGS-u primjenom naprednih shema parametrizacije turbulencije u združenim atmosfersko-kemijskim modelima.

Numeričko modeliranje koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ različitim modelima kvalitete zraka i dalje predstavlja svojevrsan izazov (Baró i sur. 2015; Prank i sur. 2016; Laurent i sur. 2016). Iz tog razloga bitno je analizirati, validirati i evaluirati regionalne modele koji se naširoko koriste u praktičnim primjenama.

Primijenjena su dva različita modelska sustava, EMEP i WRF-Chem kako bi se odredile njihove performanse na određenim razdobljima povišenih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ i istražili procesi koji su doprinijeli iznimno visokim koncentracijama $(\overline{PM_{10}})_d$ na području Europe. Slične druge studije koje su se bavile usporedbom rezultata modela iznad područja Europe i Sjeverne Amerike bile su izvedene u sklopu AQMEII projekta (npr. Im i sur. 2015; Solazzo i sur. 2012; Rao i sur. 2011). Međutim, u odnosu na te velike projekte koji su uključivali harmonizirane ulazne podatke (ista meteorologija, emisije, rubni i početni uvjeti), u ovom istraživanju korišteni su EMEP i WRF-Chem modeli s dostupnim ulaznim podacima koji se uobičajeno koriste u praktičnim primjenama. Kroz ovo opsežno doktorsko istraživanje, fokus je bio na specifičnim meteorološkim situacijama tijekom prevladavajućih statički stabilnih atmosferskih uvjeta uz pojavu visokih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$. Dodatna vrijednost ovog rada prikazuje se u individualnoj statističkoj evaluaciji prema velikom broju meteoroloških i pozadinskih ruralnih postaja na području Europe s fokusom na istočni dio Europe koji je ujedno manje zastupljen u sličnim analizama i studijama. Analizirani meteorološki parametri validirani su pomoću mjerenja s 920

sinoptičkih postaja, sondažnih mjerenja te podataka s više vertikalnih nivoa visokih mjernih meteoroloških stupova. Koncentracije $(\overline{PM_{10}})_d$ validirane su naspram prizemnih mjerenja s 320 ruralnih pozadinskih postaja. Zaključeno je sljedeće:

- Problem onečišćenja PM čestica prisutan je na različitim skalama (lokalno – regionalno), no treba se smatrati regionalnim problemom. Iz tog razloga, numeričke simulacije koncentracija PM-a potrebno je provoditi regionalnim modelima s odgovarajućim rubnim i početnim uvjetima na domeni većoj od analiziranog područja kako bi se obuhvatili svi potencijalni izvori onečišćujućih tvari koji mogu imati utjecaj na analizirano područje.
- Analiza daje niske sistematske pogreške, što upućuje na to da su performanse modela zadovoljavajuće u simuliranju $(\overline{mslp})_d$ za postaje do nadmorske visine od 500 m, te umjereno zadovoljavajuće za planinske postaje (> 500 m) zbog velikog rasapa *BIAS* vrijednosti.
- Utvrđena je dobra izvedba EMEP modela u simuliranju $(\overline{ws})_d$, te WRF-Chem modela u $(\overline{t_{2m}})_d$. Opaženo je precjenjivanje $(\overline{t_{2m}})_d$ u EMEP simulacijama te precjenjivanje $(\overline{ws})_d$ u WRF-Chem simulacijama.
- Opažene su razlike u dinamici unutar AGS-a kroz analizu i usporedbu vertikalnih profila brzine vjetrova.
- Prema izračunatim vrijednostima R_{IB} , $(\overline{pblh})_d$ se slaže dobro s mjerenjima za oba modela. Međutim, prema prostornim raspodjelama $(\overline{pblh})_d$ polja dobivenima direktno iz modela, WRF-Chem model daje znatno niže vrijednosti u odnosu na EMEP model na područjima zahvaćenima epizodama visokih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ ($DF > 100\%$).
- Na temelju rezultata simulacija jednog mjeseca koja je obuhvaćala različite meteorološke uvjete i različite tipove tla, opaženo je sljedeće:
 - Jak utjecaj meteoroloških uvjeta na povišene vrijednosti pozadinskih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$, pri čemu je točna procjena $(\overline{ws})_d$ prepoznata kao jedan od ključnih faktora u disperziji $(\overline{PM_{10}})_d$.

- Generalno podcjenjivanje koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ u oba modela, izuzev u EMEP simulacijama na planinskim postajama (blago precjenjivanje).
- Statistička evaluacija s obzirom na tip terena pokazuje najbolju modelsku izvedbu s obzirom na koncentracije $(\overline{PM_{10}})_d$ i meteorološke parametre za nizinske postaje (do 200 m visine). Oba modela pokazuju tendenciju smanjivanja modelske izvedbe s nadmorskom visinom indicirajući probleme u primjeni regionalnih modela nad kompleksnim terenom.
- Prema analizama epizoda visokih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$, opaženo je sljedeće:
 - Tijekom prve epizode onečišćenja, visoke vrijednosti $(\overline{ws})_d$ u WRF-Chem modelu rezultirale su uvjetima smanjenja prizemnih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$, dok su upravo povoljni uvjeti za rast koncentracija u središnjoj Europi iznad kritičnih lokacija bili u smanjenju $(\overline{ws})_d$.
 - Uvjeti malih brzina vjetra tijekom druge epizode, uz visoko polje $(\overline{mslp})_d$ i nizak $(\overline{pblh})_d$ prevladavali su na području zahvaćenom s $DF > 100\%$.
 - Statički stabilni atmosferski uvjeti prepoznati su kao glavni mehanizam za "nagomilavanje" koncentracija tijekom druge epizode. Oba korištena modela daju niske vrijednosti $(\overline{pblh})_d$ (< 100 m u WRF-Chem modelu, te 100 do 200 m u EMEP modelu) na području gdje su izmjerene vrlo visoke koncentracije $(\overline{PM_{10}})_d$ ($DF > 200\%$)
 - Podcjenjivanje pozadinskih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$ korištenjem regionalnih modela slaže se s ostalim modelarskim studijama (Gauss i sur. 2016; Forkel i sur. 2015).
- Razlozi podcjenjivanja modeliranih vrijednosti $(\overline{PM_{10}})_d$ koncentracija dodijeljeni su između ostalog i neodređenosti primijenjenih parametrizacija koji uobičajeno mogu izuzeti neke komponente atmosferskih aerosola (npr. SOA, SIA) te u konačnici podcijeniti ukupnu masu PM-a.

Navedene informacije sažeto su prikazane u Tablici 5. Bitno je napomenuti kako cilj ovog rada nije bio u direktnoj usporedbi performansi modela. Korištenjem neharmoniziranih rubnih i

početnih uvjeta te različitih parametrizacija kemijskih i meteoroloških modula modela nije moguće kvalitativno ocijeniti usporedbu rezultata modela. Ovakvim pristupom stekla su se saznanja o primjenjivosti shema i poboljšanju rada numeričkih prognostičkih, klimatskih i kemijskih modela. Ovo znanstveno istraživanje doprinosi boljem razumijevanju specifičnih meteoroloških situacija te efikasnijem modeliranju onečišćenja zraka. Detaljne analize pružaju potrebne informacije o uzrocima prekomjernih onečišćenja te koje su veze između određenih meteoroloških parametara i parametara kvalitete zraka.

Tablica 5. Sažeti prikaz performansi WRF-Chem i EMEP modela s obzirom na $(\overline{PM_{10}})_d$, $(\overline{ws})_d$, $(\overline{pblh})_d$, $(\overline{t_{2m}})_d$, $(\overline{mslp})_d$.

Parametar	WRF-Chem	EMEP
$(\overline{PM_{10}})_d$	Podcjenjivanje vrijednosti koncentracija. Smanjivanje podcjenjivanja koncentracija sa visinom.	Podcjenjivanje vrijednosti koncentracija (nešto manje nego za WRF-Chem). Porast rasapa pristranosti sa visinom, na planinskim postajama - povećano podcjenjivanje i precjenjivanje vrijednosti koncentracija.
	Najbolja modelska izvedba nad postajama do 200 m visine.	
$(\overline{ws})_d$	Precjenjivanje iznosa brzine. Povećava se rasap vrijednosti pristranosti sa visinom. Porast sistematskih i nesistematskih pogrešaka sa visinom.	Umjereno precjenjivanje iznosa brzine smanjuje se sa visinom (na planinskim postajama izračunato je podcjenjivanje iznosa).
$(\overline{pblh})_d$	Može procijeniti vrijednosti ispod 100 m. Dobra procjena i evolucija stabilnih uvjeta u odnosu na sondažna mjerenja.	Ne procjenjuje dobro niske vrijednosti međutim dobro procijenjen dnevni hod evolucije stabilnih uvjeta s obzirom na mjerenja.
$(\overline{t_{2m}})_d$	Dobro slaganje sa mjerenim vrijednostima. Povećanje rasapa pristranosti sa visinom.	Znatno podcjenjivanje vrijednosti. Porast sistematskih i nesistematskih pogrešaka sa visinom.
$(\overline{mslp})_d$	Dobra poklapanje sa mjerenjima. Mala pristranost i pogreške. Na planinskim postajama povećane sistematične greške.	Dobro poklapanje sa mjerenjima. Na nizinskim postajama povećane nesistematske, a na planinskim sistematske pogreške.

Dinamička svojstva modela su iznimno bitna: horizontalna i vertikalna rezolucija mreže modela te parametrizacija AGS-a u statički stabilnim atmosferskim uvjetima treba biti pažljivo izabrana.

Nadalje, simulacija regionalnim modelima korištenjem preciznijih emisijskih inventara i većih (ugniježdenih) domena s finijom prostornom razlučivosti bitna je za poboljšanja modelskih predviđanja raspodjele onečišćenja.

Kroz provedeno istraživanje, primijenjen je i evaluiran združeni atmosfersko-kemijski modelski sustav za područje Hrvatske. Rad pruža značajne informacije u odabiru i primjeni adekvatnog modelskog sustava na području istočne i središnje Europe te Hrvatske.

Daljnja istraživanja trebaju uključiti duža razdoblja simulacija za oba modela i uključivanje drugih onečišćujućih tvari (npr. NO_x , SO_x , rastavljanje lebdećih čestica na sastavne elemente te O_3) te evaluaciju i validaciju tijekom različitih meteoroloških uvjeta.

5. Literatura

- Allen, G., Sioutas, C., Koutrakis, P., Reiss, R., Lurmann, F. W., i Roberts, P. T.: Evaluation of the TEOM® Method for Measurement of Ambient Particulate Mass in Urban Areas, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 47, 682–689, <https://doi.org/10.1080/10473289.1997.10463923>, 1997.
- Appel, K. W., Napelenok, S. L., Foley, K. M., Pye, H. O. T., Hogrefe, C., Luecken, D. J., Bash, J. O., Roselle, S. J., Pleim, J. E., Foroutan, H., Hutzell, W. T., Pouliot, G. A., Sarwar, G., Fahey, K. M., Gantt, B., Gilliam, R. C., Heath, N. K., Kang, D., Mathur, R., Schwede, D. B., Spero, T. L., Wong, D. C. i Young, J. O.: Description and evaluation of the Community Multiscale Air Quality (CMAQ) modeling system version 5.1, *Geosci. Model Dev.*, 10, 1703–1732, <https://doi.org/10.5194/gmd-10-1703-2017>, 2017.
- Alebic-Juretic, A. i Mifka, B.: Secondary Sulfur and Nitrogen Species in PM₁₀ from the Rijeka Bay Area (Croatia). *Bull Environ Contam Toxicol* 98, 133–140. <https://doi.org/10.1007/s00128-016-1981-6>, 2017.
- Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., i Hopke, P.: Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF₂, *Atmospheric Environment*, 43, 2770 – 2780, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2009.02.039>, 2009.
- Anderson, H.: Air pollution and mortality: A history, *Atmospheric Environment*, 43, 142–152, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2008.09.026>, 2009.
- Andreae, M. O., Jones, C. D., i Cox, P. M.: Strong present-day aerosol cooling implies a hot future, *Nature*, 435, 1187–1190, <https://doi.org/10.1038/nature03671>, 2005.
- AQMEII: AQMEII, <https://aqmeii.jrc.ec.europa.eu/>, accessed: 2020-02-02, 2012.
- Baklanov, A., Grisogono, B., Bornstein, R., Mahrt, L., Zilitinkevich, S.S., Taylor, P., Larsen, S.E., Rotach, M.W. i Fernando, H. J. S.: The Nature, Theory, and Modeling of Atmospheric

Planetary Boundary Layers, Bulletin of Americal Meteorological Society, 92 (2), 123–128, <http://doi.org/10.1175/2010BAMS2797.1>, 2011.

Baklanov, A., Schlünzen, K., Suppan, P., Baldasano, J., Brunner, D., Aksoyoglu, S., Carmichael, G., Douros, J., Flemming, J., Forkel, R., Galmarini, S., Gauss, M., Grell, G., Hirtl, M., Joffe, S., Jorba, O., Kaas, E., Kaasik, M., Kallos, G., Kong, X., Korsholm, U., Kurganskiy, A., Kushta, J., Lohmann, U., Mahura, A., Manders-Groot, A., Maurizi, A., Moussiopoulos, N., Rao, S. T., Savage, N., Seigneur, C., Sokhi, R. S., Solazzo, E., Solomos, S., Sørensen, B., Tsegas, G., Vignati, E., Vogel, B., i Zhang, Y.: Online coupled regional meteorology chemistry models in Europe: Current status and prospects, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 14, 317–398, <https://doi.org/10.5194/acp-14-317-2014>, 2014.

Baklanov, A., Smith Korsholm, U., Nuterman, R., Mahura, A., Nielsen, K. P., Sass, B. H., Rasmussen, A., Zakey, A., Kaas, E., Kurganskiy, A., Sørensen, B., and González-Aparicio, I.: Enviro-HIRLAM online integrated meteorology–chemistry modelling system: strategy, methodology, developments and applications (v7.2), *Geoscientific Model Development*, 10, 2971–2999, <https://doi.org/10.5194/gmd-10-2971-2017>, 2017.

Balzarini, A., Pirovano, G., Honzak, L., Žabkar, R., Curci, G., Forkel, R., Hirtl, M., San José, R., Tuccella, P. i Grell, G.A.: WRF-Chem model sensitivity to chemical mechanisms choice in reconstructing aerosol optical properties, *Atmospheric Environment*, doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.12.033, 2015.

Belušić, A., Herceg-Bulić, I. i Klaić, Z. B: Using a generalized additive model to quantify the influence of local meteorology on air quality in Zagreb. *Geofizika*, 32, <http://doi.org/10.15233/gfz.2015.32.5>, 2015.

Baró, R., Jiménez-Guerrero, P., Balzarini, A., Curci, G., Forkel, R., Grell, G., Hirtl, M., Honzak, L., Langer, M., Pérez, J. L., Pirovano, G., San José, R., Tuccella, P., Werhahn, J., i Žabkar, R.: Sensitivity analysis of the microphysics scheme in WRF-Chem contributions to AQMEII phase 2, *Atmospheric Environment*, 115, 620 – 629, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2015.01.047>, 2015.

- Berge, E. i Jakobsen, H. A.: A regional scale multilayer model for the calculation of long-term transport and deposition of air pollution in Europe, *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 50, 205–223, <https://doi.org/10.3402/tellusb.v50i3.16097>, 1998.
- Bernier, N. B. i Bélair, S.: High horizontal and vertical resolution limited-area model: Near-surface and wind energy forecast applications, *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 51, 1061–1078, <https://doi.org/10.1175/JAMC-D-11-0197.1>, 2012.
- Bešlić, I., Šega, K., Čačković, M., Klaić, Z. B. i Vučetić, V.: Influence of weather types on concentrations of metallic components in airborne PM10 in Zagreb, Croatia, *Geofizika*, 24, 93–107., 2007.
- Bešlić, I., Šega, K., Čačković, M., Klaić, Z. B. i Bajić, A.: Relationship between 4-day air mass back trajectories and metallic components in PM10 and PM2.5 particle fractions in Zagreb air, Croatia, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*., 80, 270–273, <http://doi.org/10.1007/s00128-008-9360-6>., 2008.
- Blunden, J., Arndt, D. S., Scambos, T. A., Thiaw, W. M., Thorne, P. W., Weaver, S. J., Willett, K. M., Diamond, H. J., Dolman, A. J., Fogt, R. L., Gregg, M. C., Hall, B. D., Jeffries, M. O., Newlin, M. L., Renwick, J. A., Richter-Menge, J. A., and Sánchez-Lugo, A.: STATE OF THE CLIMATE IN 2011, *Bulletin of American Meteorological Society*, 1 –264, <https://doi.org/10.1175/2012BAMSStateoftheClimate.1>, 2012.
- Boadh, R., Satyanarayana, A., Rama Krishna, T., and Madala, S.: Sensitivity of PBL schemes of the WRF-ARW model in simulating the boundary layer flow parameters for their application to air pollution dispersion modeling over a tropical station, *Atmósfera*, 29, 61–81, <https://doi.org/10.20937/ATM.2016.29.01.05>, 2016.
- Chang, J. C. i Hanna, S. R.: Air quality model performance evaluation, *Meteorology and Atmospheric Physics*, 87, 167–196, <https://doi.org/10.1007/s00703-003-0070-7>, 2004.
- Cholakian, A., Colette, A., Coll, I., Ciarelli, G., i Beekmann, M.: Future climatic drivers and their effect on PM10 components in Europe and the Mediterranean Se. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 19, 4459–4484, <https://doi.org/10.5194/acp-19-4459-2019>, 2019.

- Cindrić, K., Telišman Prtenjak, M., Herceg-Bulić, I., Mihajlović, D., i Pasarić, Z.: Analysis of the extraordinary 2011/2012 drought in Croatia, *Theoretical and Applied Climatology*, 171–184, <https://doi.org/10.1007/s00704-014-1368-8>, 2016.
- Čavrak, M.: Modeliranje i simulacija onečišćenja zraka nad širim riječkim područjem, magistarski rad, Tehnički fakultet, Rijeka., 2006.
- Dimitriou, K. i Kassomenos, P.: Indicators reflecting local and transboundary sources of PM_{2.5} and PM_{COARSE} in Rome - impacts in air quality, *Atmospheric Environment*, 96, 154–162, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.07.029>, 2014.
- EC: GuidANCE to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods, Tech. rep., European Commission Working Group on Guidance for the Demonstration of Equivalence, 2010.
- EEA: Air quality in Europe — 2013 report, Tech. Rep. 9/2013, European Environment Agency, <https://doi.org/10.2800/92843>, 2013.
- EEA: Air quality in Europe — 2015 report, Tech. Rep. 5/2015, European Environment Agency, <https://doi.org/10.2800/62459>, 2015.
- Eisner, A. D. i Wiener, R. W.: Discussion and Evaluation of the Volatility Test for Equivalency of Other Methods to the Federal Reference Method for Fine Particulate Matter, *Aerosol Science and Technology*, 36, 433–440, <https://doi.org/10.1080/027868202753571250>, 2002.
- EMEP: EMEP, https://emep.int/publ/reports/2016/EMEP_Status_Report_1_2016.pdf, accessed: 2020-02-02, 2016.
- Emmons, L. K., Walters, S., Hess, P. G., Lamarque, J. F., Pfister, G. G., Fillmore, D., Granier, C., Guenther, A., Kinnison, D., Laepple, T., Orlando, J., Tie, X., Tyndall, G., Wiedinmyer, C., Baughcum, S. L., i Kloster, S.: Description and evaluation of the Model for Ozone and Related chemical Tracers, version 4 (MOZART-4), *Geoscientific Model Development*, 3, 43–67, <https://doi.org/10.5194/gmd-3-43-2010>, 2010.
- EVIRON: User's guide: comprehensive air quality model with extensions (CAMx), Version 5.3., Tech. rep., ENVIRON International Corporation, Novato, CA., 2010.

- Forkel, R., Balzarini, A., Baró, R., Bianconi, R., Curci, G., Jiménez-Guerrero, P., Hirtl, M., Honzak, L., Lorenz, C., Im, U., Pérez, J. L., Pirovano, G., San José, R., Tuccella, P., Werhahn, J., Žabkar, R., Forkel, R., Balzarini, A., Bar, R., Hirtl, M., Honzak, L., Lorenz, C., Im, U., Jim, P., Tuccella, P., Werhahn, J., Pirovano, G., San, R., i Juan, L. P.: Analysis of the WRF-Chem contributions to AQMEII phase2 with respect to aerosol radiative feedbacks on meteorology and pollutant distributions, *Atmospheric Environment*, 115, 630–645, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.10.056>, 2015.
- Forsberg, B., Hansson, H.-C., Johansson, C., Areskoug, H., Persson, K., i Järnholm, B.: Comparative health impact assessment of local and regional particulate air pollutants in Scandinavia., *Ambio*, 34, 11–9, 2005.
- Freitas, S. R., Longo, K. M., Alonso, M. F., Pirre, M., Marecal, V., Grell, G., Stockler, R., Mello, R. F., i Sánchez Gácita, M.: PREP-CHEM-SRC - 1.0: A preprocessor of trace gas and aerosol emission fields for regional and global atmospheric chemistry models, *Geoscientific Model Development*, <https://doi.org/10.5194/gmd-4-419-2011>, 2011.
- Gašparac, G: Sulphur dioxide pollution modeling in Sisak town *Hrvatski meteorološki časopis* 46 , 3-25, 2011.
- Gašparac, G., Jeričević, A., i Grisogono, B.: Influence of WRF parameterization on coupled air quality modeling systems, 24, 557–561, *Springer Proceedings in Complexity*, https://doi.org/10.1007/978-3-319-24478-5_90, 2016.
- Gašparac, G., Jeričević, A., Kumar, P., i Grisogono, B.: Regional-scale modelling for the assessment of atmospheric particulate matter concentrations at rural background locations in Europe, *Atmospheric. Chemistry and Physics*, 20, 6395–6415, <https://doi.org/10.5194/acp-20-6395-2020>, 2020.
- Gauss, M., Tsyro, S., Fagerli, H., Benedictow, A. C., Hjellbrekke, A., i Aas, W.: Acidifying and eutrophying components, Tech. Rep., The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway, supplementary material to EMEP Status Report 1/2016, available online at www.emep.int, 2016.

- Grell, G. A., Peckham, S. E., Schmitz, R., McKeen, S. A., Frost, G., Skamarock, W. C., i Eder, B.: Fully coupled “online” chemistry within the WRF model, *Atmospheric Environment*, 39, 6957–6975, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2005.04.027>, 2005.
- Grgurić, S., Križan, J., Gašparac, G., Antić, O., Špirić, Z., Mamouri, R. E., Christodoulou, a., Nisantzi, A., Agapiou, A., Themistocleous, K., Fedra, K., Panayiotou, C., i Hadjimitsis, D.: Relationship between MODIS based Aerosol Optical Depth and PM₁₀ over Croatia, *Central European Journal of Geosciences*, 6, 2–16, <https://doi.org/10.2478/s13533-012-0135-6>, 2013.
- Grisogono, B.: Generalizing ‘z-less’ mixing length for stable boundary layers, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 136, 213 - 221., <http://doi.org/10.1002/qj.529>, 2010.
- Grisogono, B.: The angle of the near-surface wind-turning in weakly stable boundary layers, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 137: 700–708, <https://doi.org/10.1002/qj.789>, 2011
- Grisogono, B. i Belušić, D.: Improving mixing length-scale for stable boundary layers, *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 134, 2185–2192, <https://doi.org/10.1002/qj>, 2008.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Weidinmyer, C., Palmer, P. I., i Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmospheric Chemistry and Physics*, pp. 3181–3210, <https://doi.org/10.5194/acp-6-3181-2006>, 2006.
- Harrison, R. M. i Jones, A. M.: Multisite Study of Particle Number Concentrations in Urban Air, *Environmental Science and Technology*, 39, 6063–6070, <https://doi.org/10.1021/ES040541E>, 2005.
- Hauck, H., Berner, A., Gomiscek, B., Stopper, S., Puxbaum, H., Kundi, M., i Preining, O.: On the equivalence of gravimetric PM data with TEOM and beta-attenuation measurements, *Journal of Aerosol Science*, 35, 1135–1149, <https://doi.org/10.1016/J.JAEROSCI.2004.04.004>, 2004.
- Heal, M. R., Kumar, P., i Harrison, R. M.: Particles, air quality, policy and health, *Chemical Society Reviews*, 41, 6606, <https://doi.org/10.1039/c2cs35076a>, 2012.

- Hrust., L., Klaić, Z. B., Križan, J., Antonić, O., i Hercog, P.: Neural network forecasting of air pollutants hourly concentrations using optimised temporal averages of meteorological variables and pollutant concentrations, *Atmospheric Environment*, 43, 5588–5596. <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.048>, 2009.
- Heiman, G.: *Understanding Research Methods and Statistics: An Integrated Introduction for Psychology*, v. 1, Houghton Mifflin, <https://books.google.hr/books?id=r2UNAAAACAAJ>, 2001.
- Im, U., Bianconi, R., Solazzo, E., Kioutsioukis, I., Badia, A., Balzarini, A., Baró, R., Bellasio, R., Brunner, D., Chemel, C., Curci, G., Flemming, J., Forkel, R., Giordano, L., Jiménez-Guerrero, P., Hirtl, M., Hodzic, A., Honzak, L., Jorba, O., Knote, C., Kuenen, J. J., Makar, P. A., Manders-Groot, A., Neal, L., Pérez, J. L., Pirovano, G., Pouliot, G., San Jose, R., Savage, N., Schroder, W., Sokhi, R. S., Syrakov, D., Torian, A., Tuccella, P., Werhahn, J., Wolke, R., Yahya, K., Zabkar, R., Zhang, Y., Zhang, J., Hogrefe, C., i Galmarini, S.: Evaluation of operational on-line-coupled regional air quality models over Europe and North America in the context of AQMEII phase 2. Part I: Ozone, *Atmospheric Environment*, 115, 404–420, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.09.042>, 2015.
- Jeričević, A., Džaja Grgičin, V., Telišman Prtenjak, M., Vidič, S. i Bloemen, H.: Analyses of urban and rural particulate matter mass concentrations in Croatia in the period 2006–2014. *Geofizika* 33, DOI: <http://doi.org/10.15233/gfz.2016.33.8>, 2016.
- Jeričević, A., Gašparac G., Mikulec Maslač, M., Kumar, P., Telišman Prtenjak, M.: Identification of diverse air pollution sources in a complex urban area of Croatia, *Journal of Environmental Management*, 242, 57-77., <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.024>, 2019.
- Jeričević, A., Gašparac, G., Tsyro, S., i Simpson, D.: The assessment of transboundary and regional air pollution due to particles, 75–103, Nova Science Publishers, Inc., Urednik: Kumar Prashant, 2017.
- Jeričević, A. i Grisogono, B.: The critical bulk Richardson number in urban areas: verification and application in a numerical weather prediction model, *Tellus* 58A, 19-27., 2006.

- Jeričević, A. i Večenaj, Ž.: Improvement of vertical diffusion analytic schemes under stable atmospheric conditions, *Boundary-Layer Meteorology*, 131, 293–307, <https://doi.org/10.1007/s10546-009-9367-5>, 2009.
- Jeričević, A., Ilyin, I., i Vidič, S.: Modelling of heavy metals: study of impacts due to climate change, vol. 10, pp. 175–189, Springer, Dordrecht, Netherlands, https://doi.org/10.1007/978-94-007-2430-3_15, 2012.
- Jeričević, A., Kraljević, L., Grisogono, B., Fagerli, H., i Večenaj, Ž.: Parameterization of vertical diffusion and the atmospheric boundary layer height determination in the EMEP model, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 341–364, <https://doi.org/10.5194/acp-10-341-2010>, 2010.
- Jelić, D. i Bencetić Klaić, Z. Air quality in Rijeka, Croatia. *Geofizika*, 27, 147 – 167, 2010.
- Jurić, T.: Prekogranično zagađenje okoliša između Republike Hrvatske i Bosne i Hercegovine: Tri studije slučaja, *Socijalna ekologija*, Zagreb, 28, 2019.
- Jiang, H., Liao, H., Pye, H. O., Wu, S., Mickley, L. J., Seinfeld, J. H., i Zhang, X. Y.: Projected effect of 2000-2050 changes in climate and emissions on aerosol levels in China and associated transboundary transport, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 7937–7960, <https://doi.org/10.5194/acp-13-7937-2013>, 2013.
- Juda-Rezler, K., Reizer, M., i Oudinet, J.-P.: Determination and analysis of PM10 source apportionment during episodes of air pollution in Central Eastern European urban areas: The case of wintertime 2006, *Atmospheric Environment*, 45, 6557–6566, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2011.08.020>, 2011.
- Juda-Rezler, K., Reizer, M., Huszar, P., Krüger, B.C., Zanis, P., Syrakov, D., Katragkou, E., Trapp, W., Melas, D., Chervenkov, H., Tegoulas, I., Halenka, T.: Modelling the effects of climate change on air quality over Central and Eastern Europe: concept, evaluation and projections. *Climate Research* 53, 179-203. <https://doi.org/10.3354/cr01072>, 2012.

- Karppinen, A., Härkönen, J., Kukkonen, J., Aarnio, P., i Koskentalo, T.: Statistical model for assessing the portion of fine particulate matter transported regionally and long range to urban air, 42, 3980 – 3990, <https://doi.org/10.3390/s17122915>, 2004.
- Klaić, Z.; A Lagrangian Model of Long-Range Transport of Sulphure with Diurnal Variations of Some Model Parameters, *Journal of Applied Meteorology*, 35, 574 – 586, 1996.
- Klaić, Z. B, Belušić, D., Herceg Bulić, I. i Hrust, L.: Mesoscale modeling of meteorological conditions in the lower troposphere during a winter stratospheric ozone intrusion over Zagreb, Croatia. *Journal of Geophysical Research*, 108, 23, 4720, <http://doi.org/10.1029/2003JD003878>, 2003.
- Klaić, Z.B, Ružman K., Smiljanjić, I., Stojnić, i M., Erbe, P.: The influence of meteorological conditions and weak to moderate traffic density on PM1 levels in residential areas of Zagreb, Croatia. *Geofizika*, 29, 69 -102, 2012.
- Kumar, P. i Goel, A.: Concentration dynamics of coarse and fine particulate matter at and around signalised traffic intersections, *Environmental Science: Processes & Impacts*, 18, 1220–1235, <https://doi.org/10.1039/C6EM00215C>, 2016.
- Kumar, P., Khare, M., Harrison, R. M., Bloss, W. J., Lewis, A. C., Coe, H., i Morawska, L.: New Directions: Air pollution challenges for developing megacities like Delhi, *Atmospheric Environment*, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.10.032>, 2015.
- Kumar, P., de Fatima Andrade, M., Ynoue, R. Y., Fornaro, A., de Freitas, E. D., Martins, J., Martins, L. D., Albuquerque, T., Zhang, Y., i Morawska, L.: New directions: From biofuels to wood stoves: The modern and ancient air quality challenges in the megacity of São Paulo, *Atmospheric Environment*, 140, 364–369, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.05.059>, 2016.
- Lacey, R. E. i Faulkner, W. B.: Uncertainty associated with the gravimetric measurement of particulate matter concentration in ambient air, *Journal of the Air & Waste Management Association*, 65, 887–894, <https://doi.org/10.1080/10962247.2015.1038397>, 2015.

- Laurent, O., Hu, J., Li, L., Kleeman, M. J., Bartell, S. M., Cockburn, M., Escobedo, L., i Wu, J.: A Statewide Nested Case-Control Study of Preterm Birth and Air Pollution by Source and Composition: California, 2001-2008., *Environmental health perspectives*, 124, 1479–86, <https://doi.org/10.1289/ehp.1510133>, 2016.
- Luhana, L., Sokhi, R., Lynne, W., Mao, H., Boulter, P., McCrae, I., Wright, J., and Osborn, D.: Measurement of non-exhaust particulate matter., Tech. rep., European Commision 5th Framework Programme, 2004.
- Mauritsen, T., Svensson G., Zilitinkevich, S.S., Esau, I., Enger, L., Grisogono, B.: A Total Turbulent Energy Closure Model for Neutrally and Stably Stratified Atmospheric Boundary Layers, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 64, 11, 4113-4126, <http://doi.org/10.1175/2007JAS2294.1>, 2007.
- Mellor, G. L., Yamada, T.: Development of a turbulence closure model for geophysical fluid problems, *Reviews of Geophysics*, 20, 4, <https://doi.org/10.1029/RG020i004p00851>, 1982.
- Miranda, A., Silveira, C., Ferreira, J., Monteiro, A., Lopes, D., Relvas, H., Borrego, C., aind Roebeling, P.: Current air quality plans in Europe designed to support air quality management policies, *Atmospheric Pollution Research*, 6, 434–443, <https://doi.org/10.5094/APR.2015.048>, 2015.
- Monks, P.S., Granier, C., Fuzzi, S., Stohl, A., Williams, M.L, Akimoto, H., Amanni, M., Baklanov, A., Baltensperger, U., Bey, l., Blake, N., Blake, R.S., Carslaw, K., Cooper, O.R., Dentener, F., Fowler, D., Fragko, E., Frost, G.J., Generoso, S., Ginoux, P., Grewet, V., Guenther, A., Hansson, H.C., Hennew, S., Hjorth, J., Hofzumahaus, A., Huntrieser, H., Isaksen, I.S.A., Jenkin, M.E., Kaiser, J., Kanakidou, M., Klimont, Z., Kulmala, M., Laj, P., Lawrence, M.G., Lee, J.D., Liousse, C., Maione, M., McFiggans, G., Metzger, A., Mieville, A., Moussiopoulos, N., Orlando, J.J., O'Dowd, C.D., Palmer, P.I., Parrish, D.D., Petzold, A., Platt, U., Poschl, U., Prevot, A.S.H., Reeves, C.E., Reimannw, S., Rudich, Y., Sellegri, K., Steinbrecher, R., Simpson, D., ten Brink, H., Theloke, J., van der Werf, G.R., Vautard, R., Vestreng, V., Vlachokostas, Ch., i von Glasowbb, R.: Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmospheric Environment*, 43, <http://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.021>, 2009.

- Noble, C. A., Vanderpool, R. W., Peters, T. M., Mcelroy, F. F., Gemmill & Russell, D. B., i Wiener, W. W.: Federal Reference and Equivalent Methods for Measuring Fine Particulate Matter, *Aerosol Science and Technology*, 34, 457–464, <https://doi.org/10.1080/02786820121582>, 2001.
- Pakkanen, T. A., Loukkola, K., Korhonen, C. H., Aurela, M., Mäkelä, T., Hillamo, R. E., Aarnio, P., Koskentalo, T., Kousa, A., i Maenhaut, W.: Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area, *Atmospheric Environment*, 35, 5381–5391, [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(01\)00307-7](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00307-7), 2001.
- Pang, Y., Eatough, N. L., i Eatough, D. J.: PM 2.5 Semivolatile Organic Material at Riverside, California: Implications for the PM 2.5 Federal Reference Method Sampler, *Aerosol Science and Technology*, 36, 277–288, <https://doi.org/10.1080/027868202753504443>, 2002.
- Patashnick, H. i Rupprecht, G.: New real-time monitoring instrument for suspended particulate mass concentration - TEOM, *Journal of the American Chemical Society*, 25, 188–193, 1980.
- Peters, A., Dockery, D. W., Muller, J. E., i Mittleman, M. A.: Increased Particulate Air Pollution and the Triggering of Myocardial Infarction, *Circulation*, 103, 2810–2815, <https://doi.org/10.1161/01.CIR.103.23.2810>, 2001.
- Pope, III. C., A., Burnett, R. T., Thun, M. J., Calle, E. E., Krewski, D., Ito, K., i Thurston, G. D.: Lung Cancer, Cardiopulmonary Mortality, and Long-term Exposure to Fine Particulate Air Pollution, *Journal of the American Medical Association*, 287, 1132, <https://doi.org/10.1001/jama.287.9.1132>, 2002.
- Pope, C.A. i Dockery, D.W.: Health Effects of Fine Particulate Air Pollution: Lines that Connect, *Journal of the Air & Waste Air & Management Association* 56, 709–742, 2006.
- Prank, M., Sofiev, M., Tsyro, S., Hendriks, C., Semeena, V., Francis, X. V., Butler, T., Van Der Gon, H. D., Friedrich, R., Hendricks, J., Kong, X., Lawrence, M., Righi, M., Samaras, Z., Sausen, R., Kukkonen, J., i Sokhi, R.: Evaluation of the performance of four chemical transport models in predicting the aerosol chemical composition in Europe in 2005, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 6041–6070, <https://doi.org/10.5194/acp-16-6041-2016>, 2016.

- Prtenjak, M. T., Jeričević, A., Kraljević, L., Bulić, I. H., Nitis, T., i Klaić, Z. B.: Exploring atmospheric boundary layer characteristics in a severe SO₂ episode in the north-eastern Adriatic, *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4467–4483, <https://doi.org/10.5194/acp-9-4467-2009>, 2009.
- Prtenjak, M. T., Jeričević, A., Klaić, Z.B., Alebić-Juretić, A. i Herceg Bulić, I.: Atmospheric dynamics and elevated ozone concentrations in the northern Adriatic. *Meteorological Applications*, 20, 482 – 496, <http://doi.org/10.1002/met.1312>, 2013.
- Putaud, J.P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tørseth, K., i Wiedensohler, A.: A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 2579–2595, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOSENV.2004.01.041>, 2004.
- Putaud, J. P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T. A. J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., i Raes, F.: A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe, *Atmospheric Environment*, 44, 1308–1320, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.12.011>, 2010.
- Qu, y., An, J., Li, J., Chen, Y., Li, Y., Liu, X., i Hu, M.: Effects of NO_x and VOCs from five emission sources on summer surface O₃ over the Beijing-Tianjin-Hebei region, *Advances in Atmospheric Sciences*, 31, <https://doi.org/10.1007/s00376-013-3132-x>, 2014.
- Querol, X., Alastuey, A., Viana, M., Rodriguez, S., Artiñano, B., Salvador, P., Garcia do Santos, S., Fernandez Patier, R., Ruiz, C., de la Rosa, J., Sanchez de la Campa, A., Menendez, M., i Gil, J.: Speciation and origin of PM₁₀ and PM_{2.5} in Spain, *Journal of Aerosol Science*, 35, 1151–1172, <https://doi.org/10.1016/J.JAEROSCI.2004.04.002>, 2004.

- Rao, S. T., Galmarini, S., Puckett, K., Rao, S. T., Galmarini, S., i Puckett, K.: Air Quality Model Evaluation International Initiative (AQMEII): Advancing the State of the Science in Regional Photochemical Modeling and Its Applications, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 92, 23–30, <https://doi.org/10.1175/2010BAMS3069.1>, 2011.
- Ritter, M.: Air pollution modeling over very complex terrain : An evaluation of WRF-Chem over Switzerland for two 1-year periods, *Atmospheric Research*, 132-133, <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2013.05.021>, 2013.
- Saarikoski, S., Frey, A., Mäkelä, T., i Hillamo, R.: Size distribution measurement of carbonaceous particulate matter using a low pressure impactor with quartz fiber substrates, *Aerosol Science and Technology*, 42, 603–612, <https://doi.org/10.1080/02786820802227329>, 2008.
- Saide, P. E., Carmichael, G. R., Spak, S. N., Gallardo, L., Osses, A. E., Mena-Carrasco, M. A., i Pagowski, M.: Forecasting urban PM₁₀ and PM_{2.5} pollution episodes in very stable nocturnal conditions and complex terrain using WRF-Chem CO tracer model, *Atmospheric Environment*, 45, 2769–2780, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.02.001>, 2011.
- Samet, J. M., Dominici, F., Curriero, F. C., Coursac, I., i Zeger, S. L.: Fine Particulate Air Pollution and Mortality in 20 U.S. Cities, 1987–1994, *New England Journal of Medicine*, 343, 1742–1749, <https://doi.org/10.1056/NEJM200012143432401>, 2000.
- Samoli, E., Analitis, A., Touloumi, G., Schwartz, J., Anderson, H. R., Sunyer, J., Bisanti, L., Zmirou, D., Vonk, J. M., Pekkanen, J., Goodman, P., Paldy, A., Schindler, C., i Katsouyanni, K.: Estimating the Exposure–Response Relationships between Particulate Matter and Mortality within the APHEA Multicity Project, *Environmental Health Perspectives*, 113, 88–95, <https://doi.org/10.1289/ehp.7387>, 2005.
- Serafin, S., Adler, B., Cuxart, J., De Wekker, S.F.J, Gohm, A., Grisogono, B., Kalthoff, N., Kirshbaum, D. J., Rotach, M.W., Schmidli, J., Stiperski, I., Večenaj, Ž. i Zardi, D.: Exchange Processes in the Atmospheric Boundary Layer Over Mountainous Terrain. *Atmosphere*. 9 (3):102, <https://doi.org/10.3390/atmos9030102>, 2018.

- Schaap, M., Timmermans, R. M., Roemer, M., Boersen, G., Builtjes, P. J., Sauter, F. J., Velders, G. J., i Beck, J. P.: The LOTOS EUROS model: description, validation and latest developments, *International Journal of Environment and Pollution*, 32, 270, <https://doi.org/10.1504/IJEP.2008.017106>, 2008.
- Simpson, D., Benedictow, A., Berge, H., Bergström, R., Emberson, L. D., Fagerli, H., Flechard, C. R., Hayman, G. D., Gauss, M., Jonson, J. E., Jenkin, M. E., Nyíri, A., Richter, C., Semeena, V. S., Tsyro, S., Tuovinen, J.-P., Valdebenito, A., i Wind, P.: The EMEP MSC-W chemical transport model-technical description, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 7825–7865, <https://doi.org/10.5194/acp-12-7825-2012>, 2012.
- Skamarock, W., Klemp, J., Dudhia, J., Gill, D., Barker, D., Wang, W., i Powers, J.: A description of the Advanced Research WRF Version 3, Tech. rep., National Center for Atmospheric Research, <https://doi.org/10.5065/D68S4MVH>, 2008.
- Skjøth, C., Werner, M., Adams-Groom, B., Alison, W., Lewis, M., i Kennedy, R.: Quality of the Governing Temperature Variables in WRF in relation to Simulation of Primary Biological Aerosols, *Advances in Meteorology*, 2015, <https://doi.org/10.1155/2015/412658>, 2015.
- Sofiev, M., Galperin, M., i Genikhovich, E.: A Construction and Evaluation of Eulerian Dynamic Core for the Air Quality and Emergency Modelling System SILAM, in: *Air Pollution Modeling and Its Application XIX*, pp. 699–701, Springer Netherlands, Dordrecht, https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8453-9_94, 2008.
- Solazzo, E., Bianconi, R., Pirovano, G., Matthias, V., Vautard, R., Moran, M. D., Appel, K. W., Bessagnet, B., Brandt, J., Christensen, J. H., Chemel, C., Coll, I., Ferreira, J., Forkel, R., Francis, X. V., Grell, G., Grossi, P., Hansen, A. B., Miranda, A. I., Nopmongkol, U., Prank, M., Sartelet, K. N., Schaap, M., Silver, J. D., Sokhi, R. S., Vira, J., Werhahn, J., Wolke, R., Yarwood, G., Zhang, J., Rao, S. T., i Galmarini, S.: Operational model evaluation for particulate matter in Europe and North America in the context of AQMEII, *Atmospheric Environment*, 53, 75–92, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.02.045>, 2012.

- Spinoni, J., Naumann, G., Vogt, J., i Barbosa, P.: European drought climatologies and trends based on a multi-indicator approach, *Global and Planetary Change*, 127, 50–57, <https://doi.org/10.1016/J.GLOPLACHA.2015.01.012>, 2015.
- Stanešić, A.: Simulacije raspršenja dušikovog dioksida iz točkastog izvora pri karakterističnim meteorološkim situacijama. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, 2006.
- Stahl, K., Kohn, I., Blauhut, V., Urquijo, J., De Stefano, L., Acácio, V., Dias, S., Stagge, J. H., Tallaksen, L. M., Kampragou, E., Van Loon, A. F., Barker, L. J., Melsen, L. A., Bifulco, C., Musolino, D., De Carli, A., Massarutto, A., Assimacopoulos, D., i Lanen, H. A. J. V.: Impacts of European drought events: insights from an international database of text-based reports, *Hazards Earth Syst. Sci*, 16, 801–819, <https://doi.org/10.5194/nhess-16-801-2016>, 2016.
- Strelec-Mahović, N., Prieto, H., Jeričević, A., Gašparac, G., Smiljanić, I. High values of particulate matter (PM₁₀) were recorded in the air in many places across South-East Europe on 27 March 2020. The source of dust was traced back to Aralkum Desert. https://www.eumetsat.int/website/home/Images/ImageLibrary/DAT_4982540.html, zadnje pregleledano 12.7.2020.
- Syrakov, D., Prodanova, M., Georgieva, E., Etropolska, I., i Slavov, K.: Simulation of European air quality by WRF–CMAQ models using AQMEII-2 infrastructure, *Journal of Computational and Applied Mathematics*, 293, <https://doi.org/10.1016/j.cam.2015.01.032>, 2015.
- Šišović, A., Bešlić, I., Šega, K. i Vadić, V.: PAH mass concentrations measured in PM₁₀ particle fraction, *Environ. Int.*, 34, 580–584, DOI: 10.1016/j.envint.2007.12.022., 2008.
- Toro, R.A., Kvakić, M., Klaić, Z.B, Koračin, D., Morales, R.G.E.S i Leiva, M.A.G.: Exploring atmospheric stagnation during a severe particulate matter air pollution episode over complex terrain in Santiago, Chile. *Environmental Pollution* 244, 705 – 714, <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.10.067>, 2019.
- Tuccella, P., Curci, G., Visconti, G., Bessagnet, B., Menut, L., i Park, R. J.: Modeling of gas and aerosol with WRF/Chem over Europe: Evaluation and sensitivity study, *Journal of Geophysical Research*, 117, 3303, <https://doi.org/10.1029/2011JD016302>, www.ceip.at/emission-data-webdab/emissions-used-in-emep-, 2012.

- Van Dingenen, R., Raes, F., Putaud, J.-P., Baltensperger, U., Charron, A., Facchini, M.-C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H.-C., Harrison, R. M., Hüglin, C., Jones, A. M., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Palmgren, F., Querol, X., Rodriguez, S., Schneider, J., ten Brink, H., Tunved, P., Tørseth, K., Wehner, B., Weingartner, E., Wiedensohler, A., i Wählin, P.: A European aerosol phenomenology—1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment*, 38, 2561–2577, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2004.01.040>, 2004.
- Valor, G. B. i López, D. J. M. G.: Ogimet, available at: <https://www.ogimet.com> (last access: 12 May 2020), 2005.
- Vautard, R., Builtjes, P., Thunis, P., Cuvelier, C., Bedogni, M., Bessagnet, B., Honoré, C., Moussiopoulos, N., Pirovano, G., Schaap, M., Stern, R., Tarrason, L., i Wind, P.: Evaluation and intercomparison of Ozone and PM10 simulations by several chemistry transport models over four European cities within the CityDelta project, *Atmospheric Environment*, 41, 173–188, <https://doi.org/10.1016/J.ATMOENV.2006.07.039>, 2007.
- Vogel H., Bäumer D., Bangert M., Lundgren K., Rinke R. i Stanelle T.: COSMO-ART: Aerosols and Reactive Trace Gases Within the COSMO Model. Sastavni dio: Baklanov A., Alexander M., Sokhi R.; Integrated Systems of Meso-Meteorological and Chemical Transport Models. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-13980-2_6, 2010
- Werner, M., Kryza, M., Geels, C., Ellermann, T., i Skjøth, C.: Spatial, temporal and vertical distribution of ammonia concentrations over Europe - Comparing a static and dynamic approach with WRF-Chem, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 15, 22 935–22 973, <https://doi.org/10.5194/acpd-15-22935-2015>, 2015.
- WHO: Health risks of particulate matter from long-range transboundary air pollution, *Pollution Atmospherique*, p. 169, <https://doi.org/ISBN978 92 890 42895>, 2006.
- Willeke, K. i Baron, P. A.: Aerosol measurement: principles, techniques, and applications, Van Nostrand Reinhold, <https://doi.org/10.1017/CBO9781316117422>, 1993.

Winiwarter, W. i Simpson, D.: On the boundary between man-made and natural emissions: Problems in defining European ecosystems, *Journal of Geophysical Research*, 104, 8153–8159, <https://doi.org/10.1029/1998JD100107>, 1999.

Žabkar, R., Rakovec, J., Koračin, D. The roles of regional accumulation and advection of ozone during high ozone episodes in Slovenia: A WRF/Chem modelling study. *Atmospheric Environment*, 45, 5, 1192-1202, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.021>, 2011.

Nacionalni i međunarodni regulatorni okvir:

Uredba 2008/50/EC: Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe OJ L 152, 11.6.2008, p. 1–44

Zakon o zaštiti zraka, NN 127/19, Hrvatski Sabor, 27.12.2019. /eli/sluzbeni/2019/127/2553

6. Dodatak

Tablica D1. Usporedba minimalnih i maksimalnih vrijednosti, te medijana za provedene statistike ($BIAS$, IOA , r , $RMSE$, $NMSE_{sys}$, $NMSE_{unsys}$) između mjerenih ($Airbase$ baza podataka) i modeliranih $(\overline{PM_{10}})_d$ s WRF-Chem i EMEP modelima tijekom studenoga 2011. godine u odnosu na visinu postaja (grafički prikaz podataka iz Tablice dan je na Slici 9).

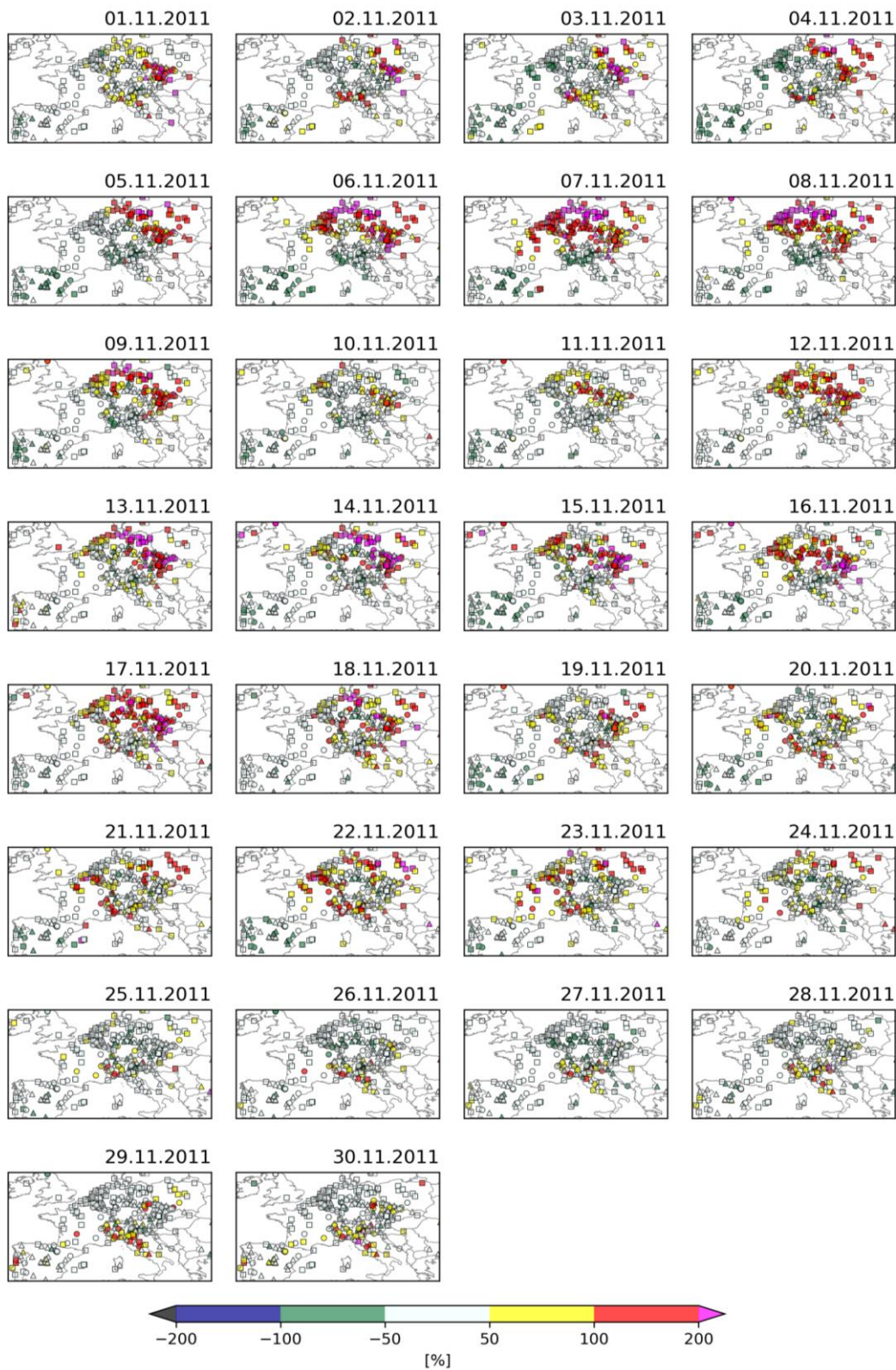
	Visina postaje	WRF-Chem			EMEP		
		Minimum	Medijan	Maksimum	Minimum	Medijan	Maksimum
<i>BIAS</i>	<200 m	-86	-44	2	-68	-26	47
	200 – 500 m	-91	-55	100	-80	-29	132
	500 m<	-91	-33	196	-76	13	226
<i>IOA</i>	<200 m	0.3	0.5	0.9	0.3	0.6	0.9
	200 – 500 m	0.2	0.4	0.9	0.1	0.5	0.9
	500 m<	0.1	0.4	0.9	0.1	0.4	0.8
<i>r</i>	<200 m	0.02	0.39	0.87	0.02	0.48	0.87
	200 – 500 m	0.00	0.21	0.88	0.00	0.28	0.85
	500 m<	0.01	0.19	0.82	0.00	0.24	0.75
<i>RMSE</i>	<200 m	6.9	20.7	60.8	5.0	17.3	50.2
	200 – 500 m	4.2	19.6	114.7	3.5	15.8	111.0
	500 m<	2.2	12.7	36.6	3.0	13.2	34.0
<i>NMSE_{sys}</i>	<200 m	0.0	0.3	5.5	0.0	0.1	1.4
	200 – 500 m	0.0	0.7	9.3	0.0	0.2	3.3
	500 m<	0.0	0.3	9.4	0.0	0.2	2.4
<i>NMSE_{unsys}</i>	<200 m	-0.7	0.4	1.7	-0.3	0.3	0.9
	200 – 500 m	0.0	0.5	1.9	0.1	0.3	1.6
	500 m<	0.2	0.7	2.4	0.1	0.4	1.5

Tablica D2. Minimalna (MIN), maksimalna (MAX) vrijednost i medijan (MEDIAN) koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$, $(\overline{mslp})_d$, $(\overline{t_{2m}})_d$, $(\overline{pblh})_d$, $(\overline{ws})_d$ na području domene (Slika 2) rezultata dobivenih WRF-Chem modelom tijekom obje epizode povišenih koncentracija $(\overline{PM_{10}})_d$.

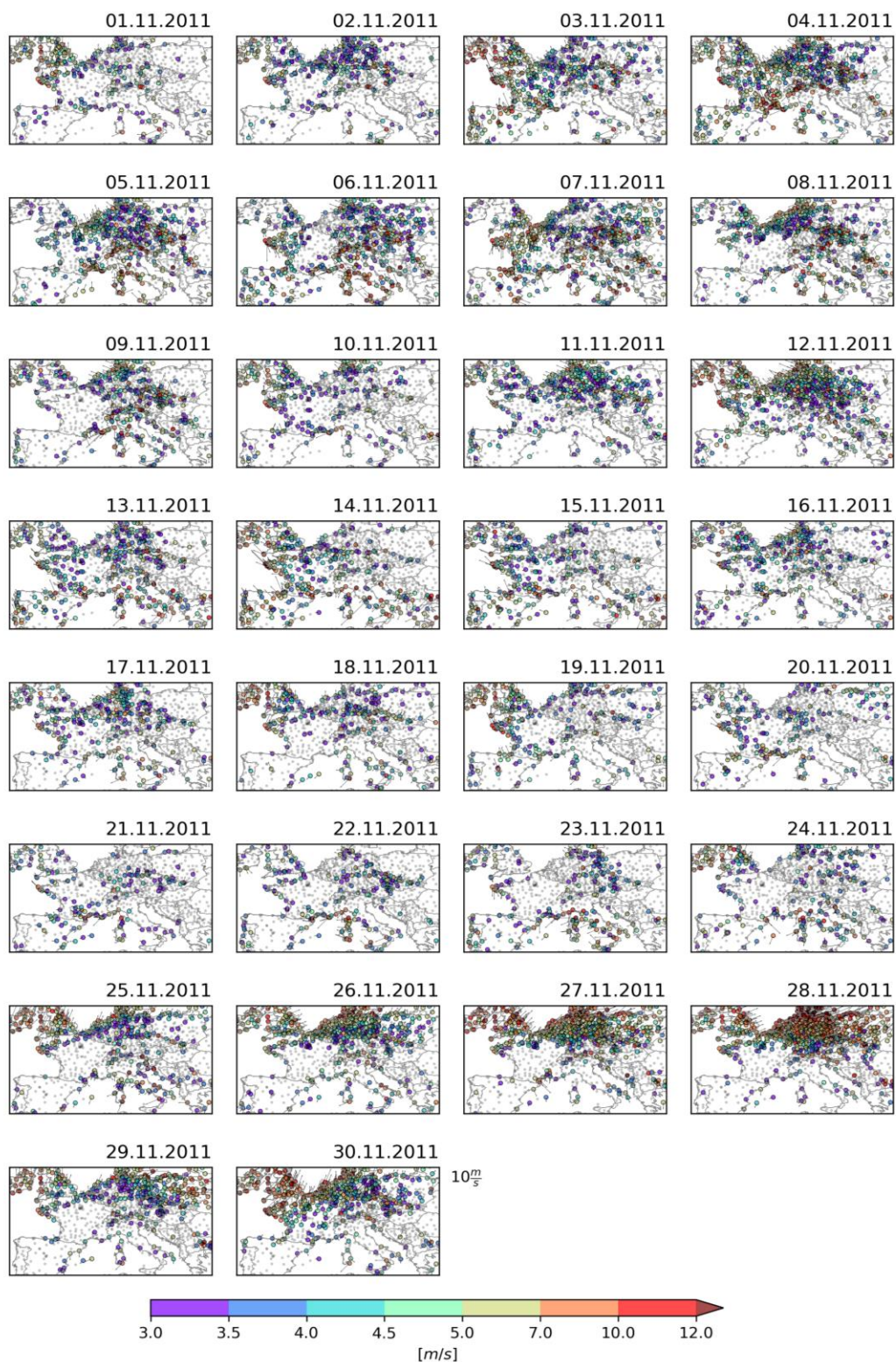
	$(\overline{PM_{10}})_d$			$(\overline{mslp})_d$			$(\overline{t_{2m}})_d$			$(\overline{pblh})_d$			$(\overline{ws})_d$		
Dan	MIN	MAX	MEDIAN	MIN	MAX	MEDIAN	MIN	MAX	MEDIAN	MIN	MAX	MEDIAN	MIN	MAX	MEDIAN
5	0.17	34.76	4.17	998.60	1,025.76	1,011.24	0.78	21.81	11.93	51.14	1,581.14	404.68	0.03	36.34	5.59
6	0.18	63.55	3.83	999.13	1,031.99	1,018.62	-0.46	21.48	11.48	45.80	1,633.84	419.54	0.11	34.02	6.72
7	0.19	47.24	5.39	1,004.90	1,033.89	1,019.55	-2.01	21.40	10.65	46.06	1,616.29	319.23	0.09	25.03	5.38
8	0.19	57.69	8.15	1,006.33	1,030.76	1,017.09	-1.11	21.31	10.74	34.41	1,450.01	297.31	0.04	27.08	4.52
9	0.19	59.39	7.74	1,001.21	1,028.03	1,018.95	-4.70	21.27	11.36	41.57	1,250.24	284.93	0.02	19.89	3.87
12	0.19	58.43	6.98	1,008.10	1,040.86	1,027.97	-9.75	20.69	11.02	40.80	1,525.72	330.18	0.06	25.97	5.66
13	0.19	81.32	7.05	1,007.63	1,038.40	1,030.70	-8.80	21.11	10.74	27.44	1,899.58	299.69	0.01	27.17	5.32
14	0.20	81.05	8.12	1,005.11	1,031.63	1,026.08	-8.94	20.67	9.24	26.38	1,955.07	260.41	0.01	26.52	4.70
15	0.19	70.83	9.37	1,007.43	1,029.09	1,021.05	-10.03	19.87	8.39	29.37	1,708.43	299.64	0.00	21.72	4.39
16	0.20	66.17	8.29	1,009.28	1,028.93	1,020.55	-10.33	19.28	7.84	39.76	1,502.60	305.99	0.02	19.77	3.89
AVG	0.19	62.04	6.91	1,004.77	1,031.93	1,021.18	-5.54	20.89	10.34	38.27	1,612.29	322.16	0.04	26.35	5.00

Tablica D3. Isto kao i Tablica D2 no u slučaju sa EMEP modelom.

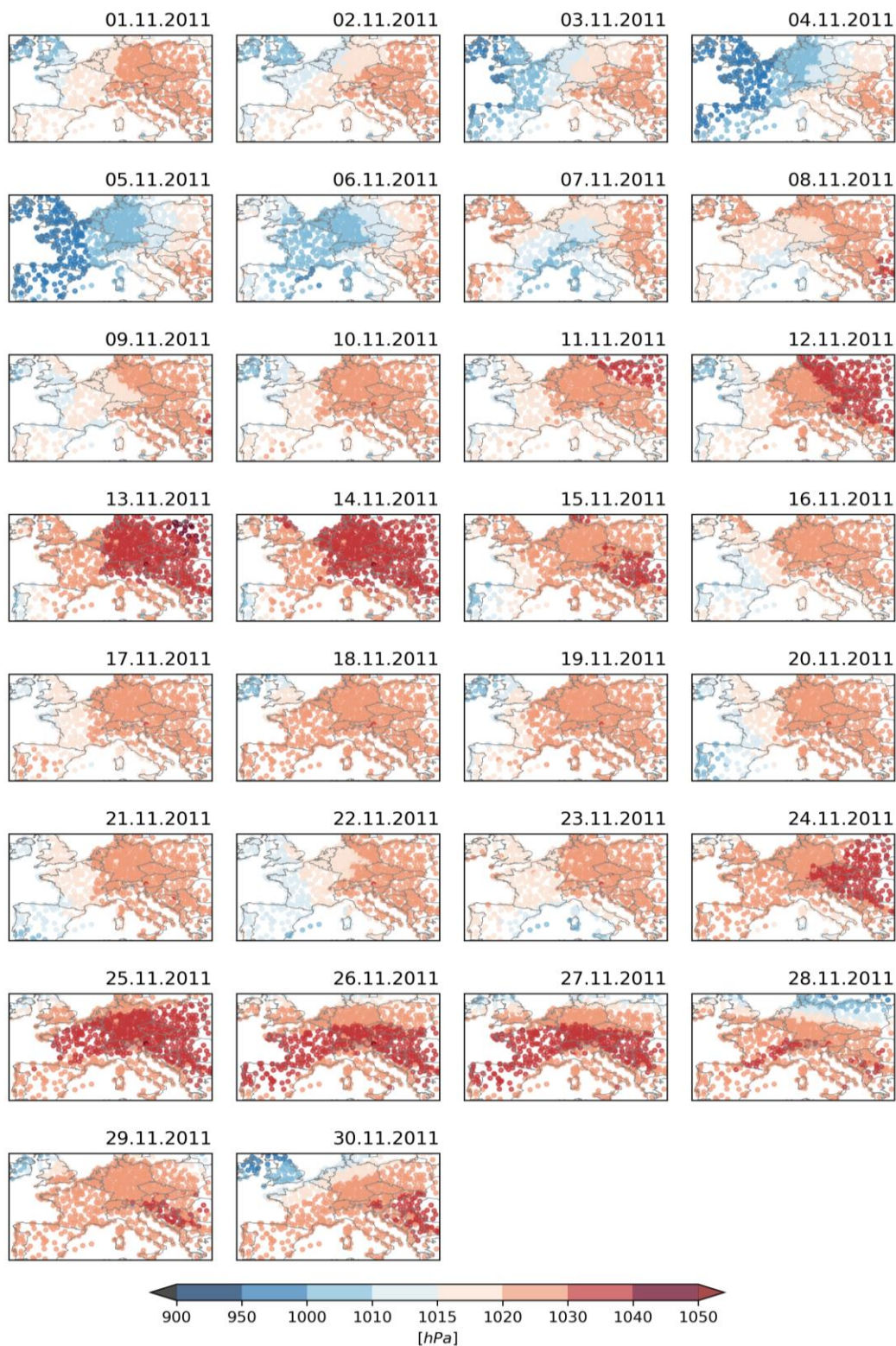
	$(\overline{PM_{10}})_d$			$(\overline{mslp})_d$			$(\overline{t_{2m}})_d$			$(\overline{pblh})_d$			$(\overline{ws})_d$		
Dan	MIN	MAX	MEDIAN	MIN	MAX	MEDIAN	MIN	MAX	MEDIAN	MIN	MAX	MEDIAN	MIN	MAX	MEDIAN
5	1.10	82.55	12.78	1,000.20	1,026.08	1,011.79	0.27	20.82	11.42	134.42	1,628.13	614.25	0.04	14.81	4.64
6	1.13	110.09	11.76	1,003.34	1,030.98	1,018.15	0.31	21.13	10.94	132.20	1,604.03	609.60	0.18	16.11	4.99
7	1.19	95.88	12.37	1,006.36	1,033.38	1,019.29	-0.82	20.72	10.15	153.99	1,406.29	499.97	0.04	15.70	3.58
8	1.16	73.12	14.54	1,005.62	1,029.38	1,017.84	-0.63	20.44	10.43	137.09	1,244.23	444.85	0.03	14.09	3.10
9	1.25	78.60	12.54	1,001.58	1,028.91	1,019.23	-1.35	20.22	11.28	152.47	1,163.56	392.36	0.04	12.74	2.63
12	2.64	81.96	14.91	1,007.41	1,040.12	1,026.67	-3.68	20.02	11.36	122.74	1,732.04	503.42	0.04	15.24	3.67
13	2.40	72.48	15.43	1,008.17	1,038.18	1,028.08	-4.57	19.74	10.95	122.30	1,843.41	495.59	0.01	17.28	4.08
14	1.61	97.84	15.35	1,005.91	1,030.13	1,023.16	-4.76	20.01	9.43	126.60	1,778.65	503.42	0.05	16.77	3.66
15	1.23	72.21	12.65	1,008.09	1,028.25	1,018.74	-3.31	19.22	8.34	147.04	1,798.95	487.96	0.03	14.32	3.08
16	1.36	79.80	12.36	1,008.81	1,029.01	1,020.32	-4.58	19.27	8.44	147.33	1,658.80	423.41	0.02	11.86	2.58
AVG	1.51	84.45	13.47	1,005.55	1,031.44	1,020.33	-2.31	20.16	10.27	137.62	1,585.81	497.48	0.05	14.89	3.60



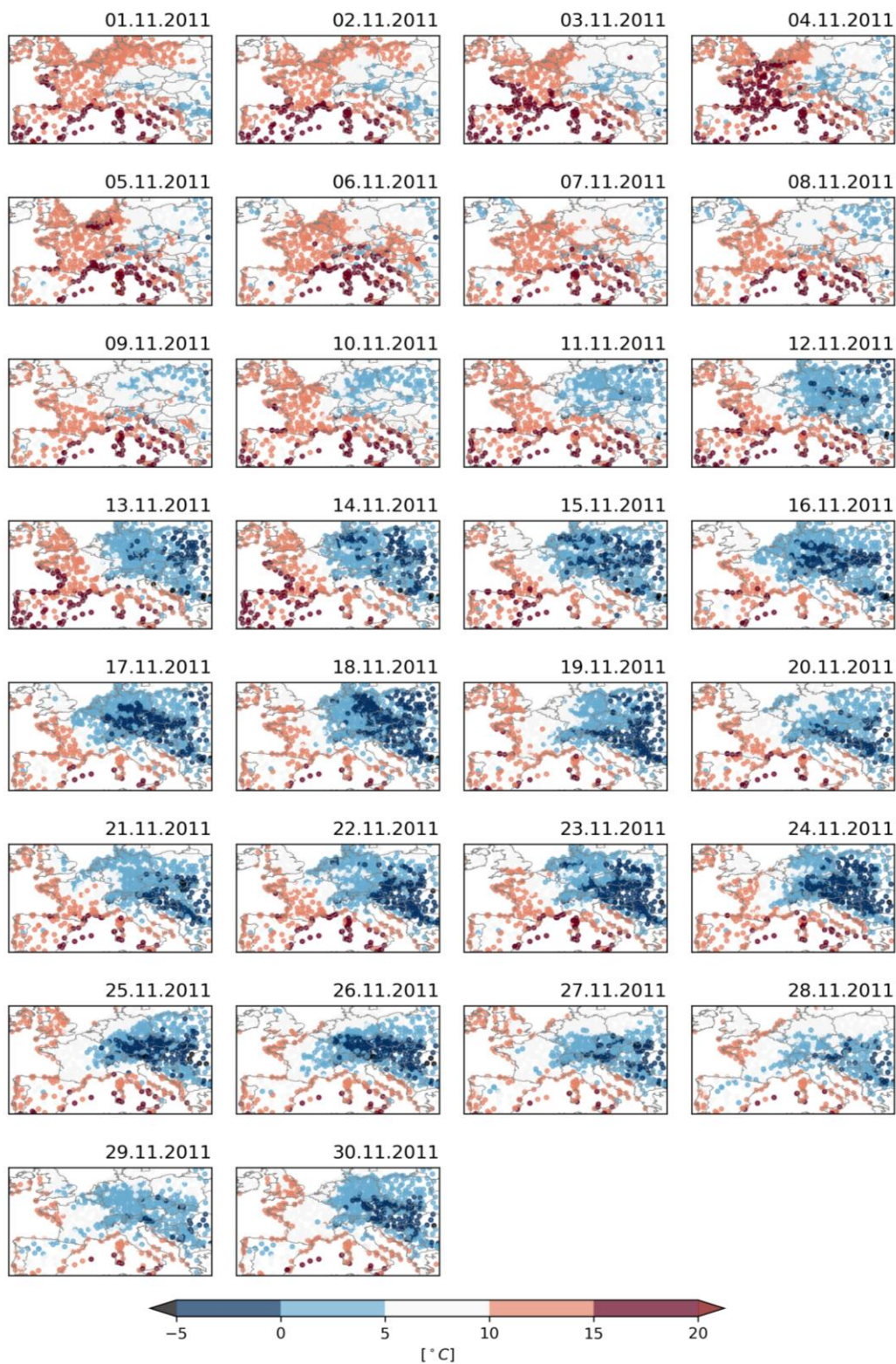
Slika D1. Prostorni prikaz razlika (DF) između $(\overline{PM_{10}})_d$ i $(\overline{PM_{10}})_a$ koncentracija (relacija 10) iznad Europe tijekom studenoga 2011. godine.



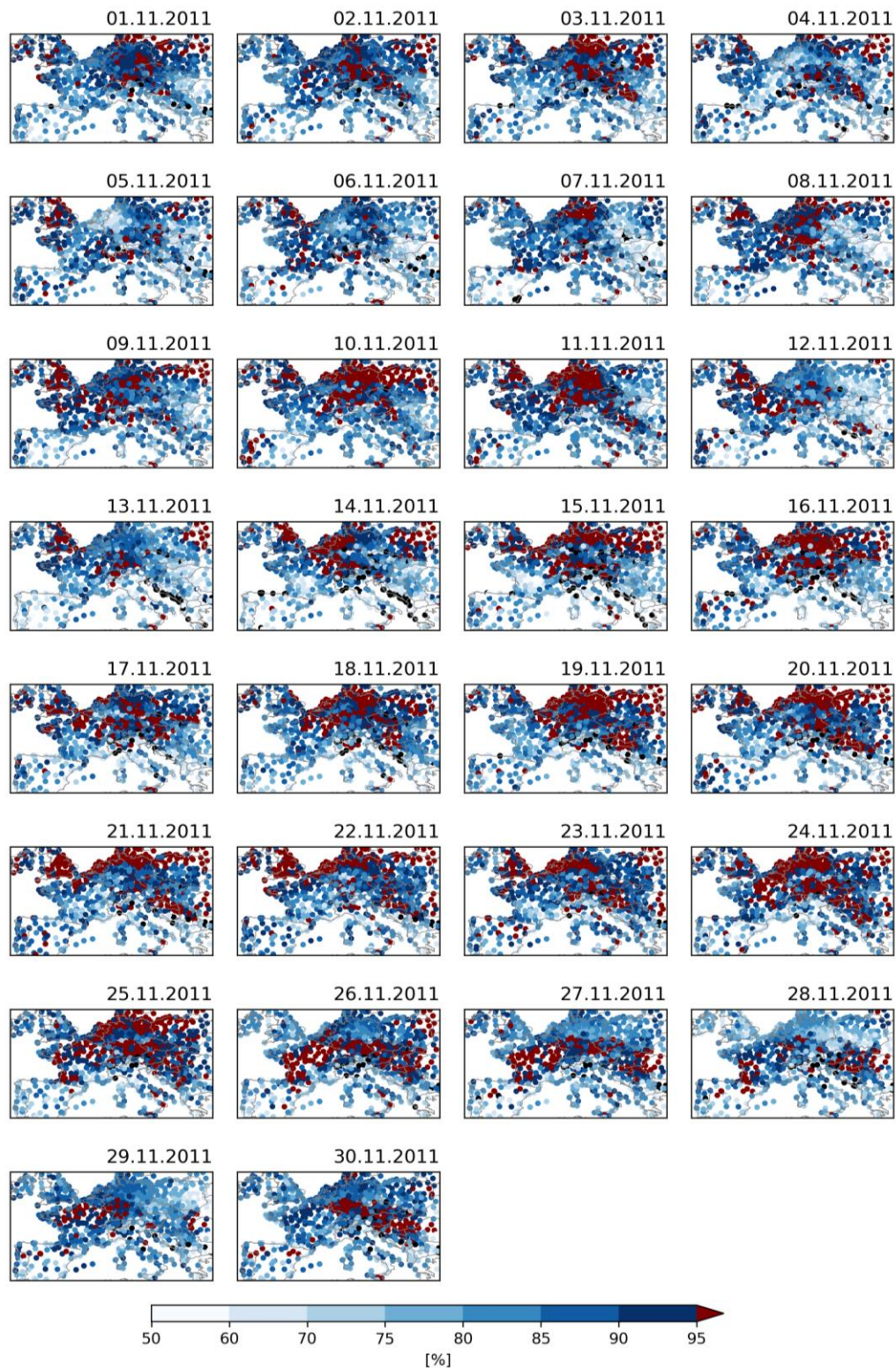
Slika D2. Izmjerene vrijednosti $(\overline{ws})_d$ s pripadajućim $(\overline{wd})_d$ na sinoptičkim postajama na području domene istraživanja (Slika 1) tijekom studenoga 2011. godine.



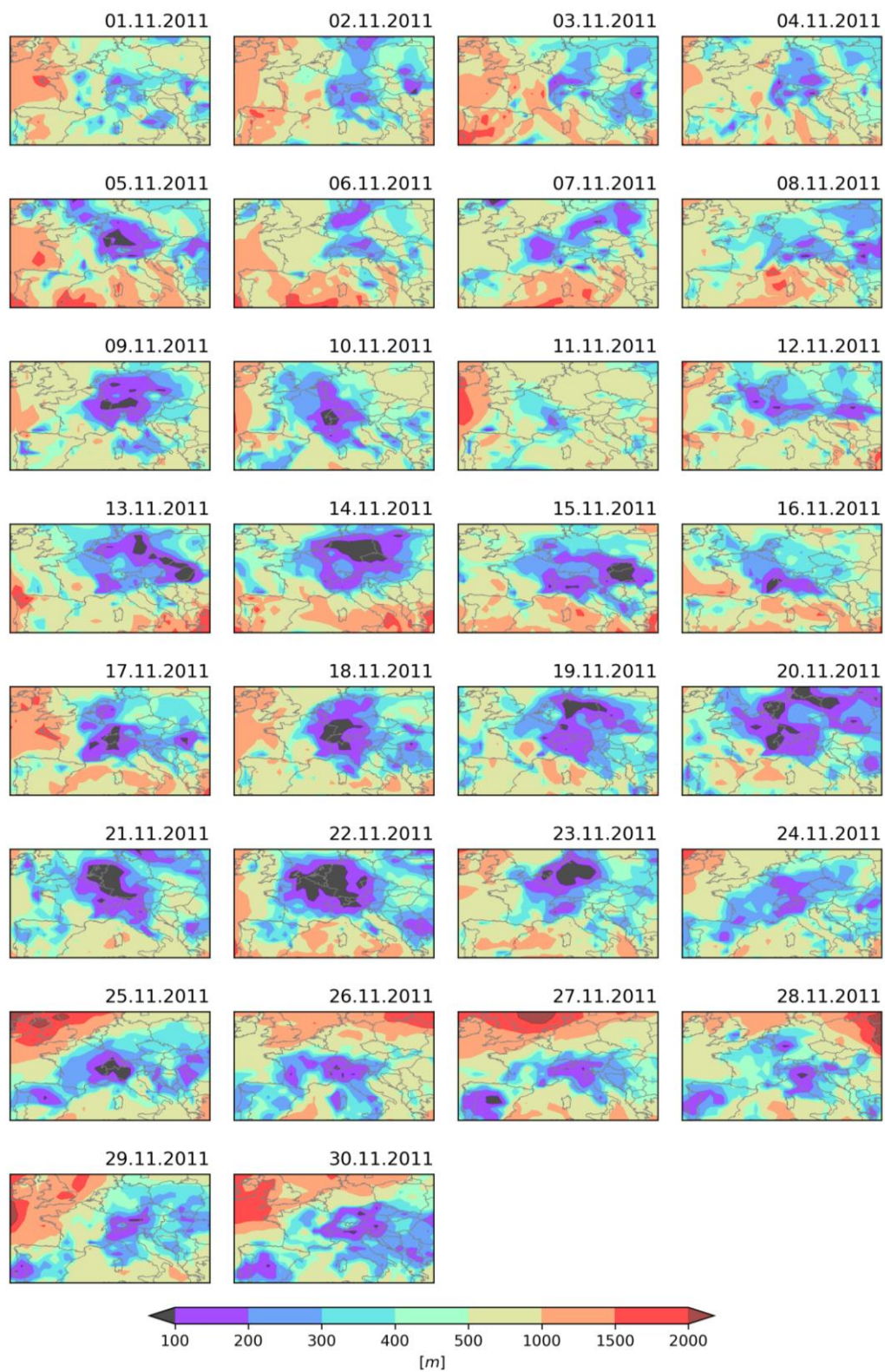
Slika D3. Izmjerene vrijednosti $(mslp)_d$ na sinoptičkim postajama na području domene istraživanja (Slika 1) tijekom studenoga 2011. godine.



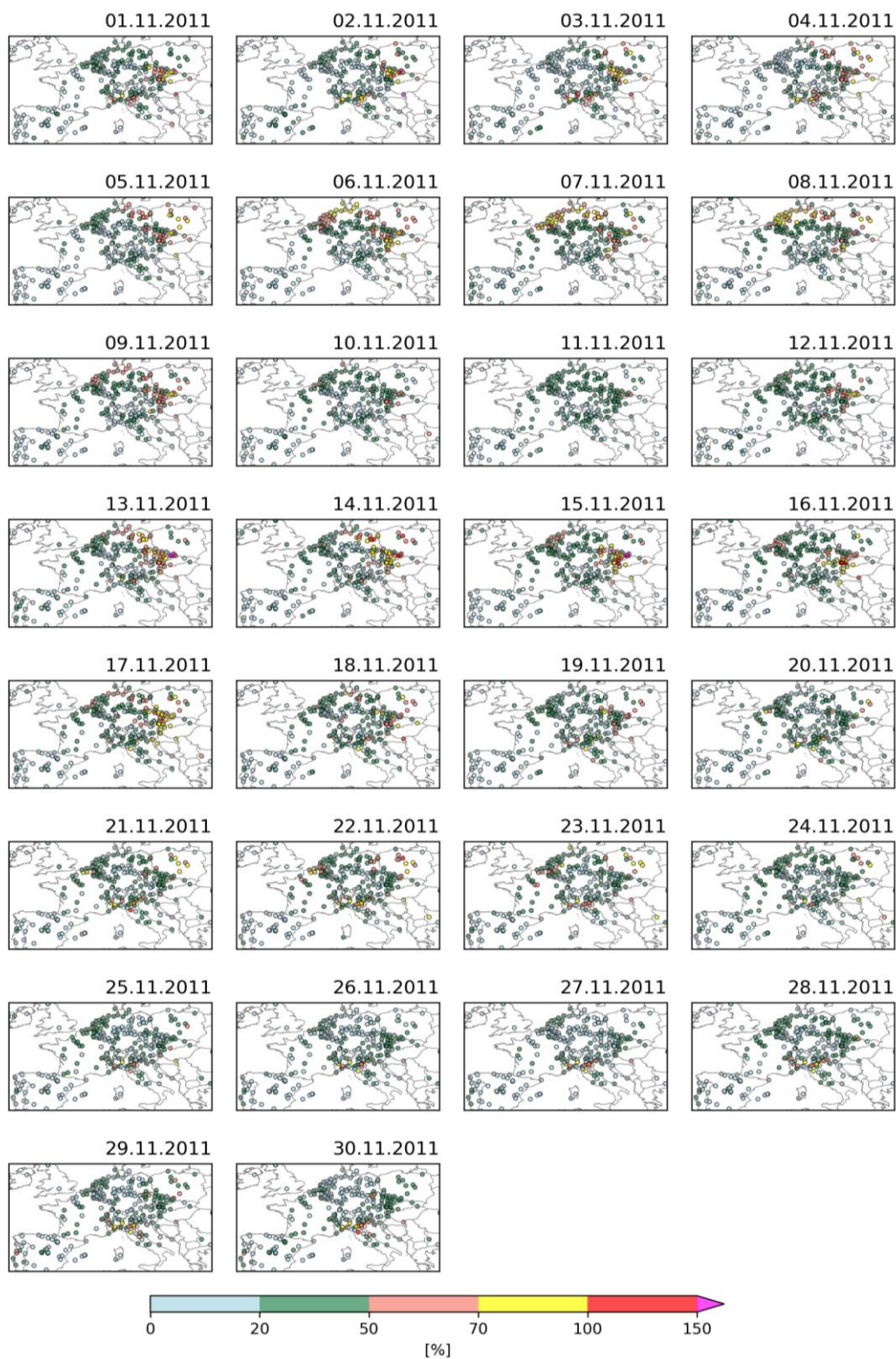
Slika D4. Izmjerene vrijednosti $(\overline{t_{2m}})_d$ na sinoptičkim postajama na području domene (Slika 1) tijekom studenoga 2011. godine.



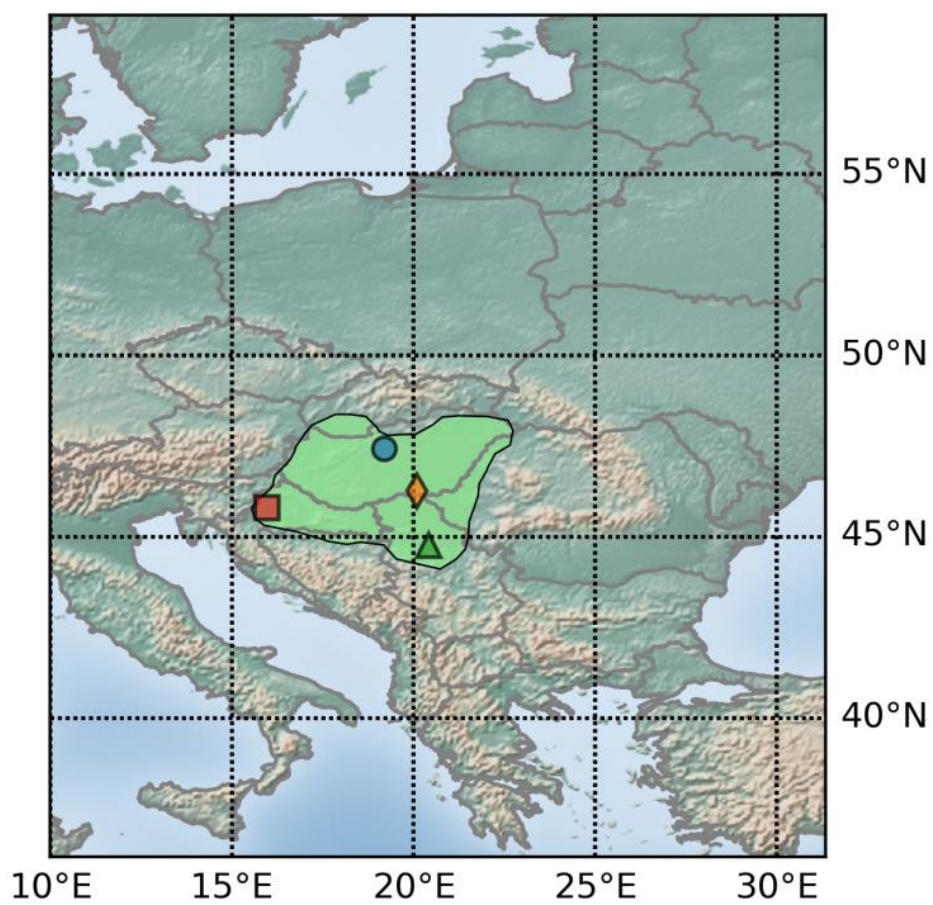
Slika D5. $(\overline{rh})_d$ na sinoptičkim postajama na području domene istraživanja (Slika 1) tijekom studenoga 2011. godine.



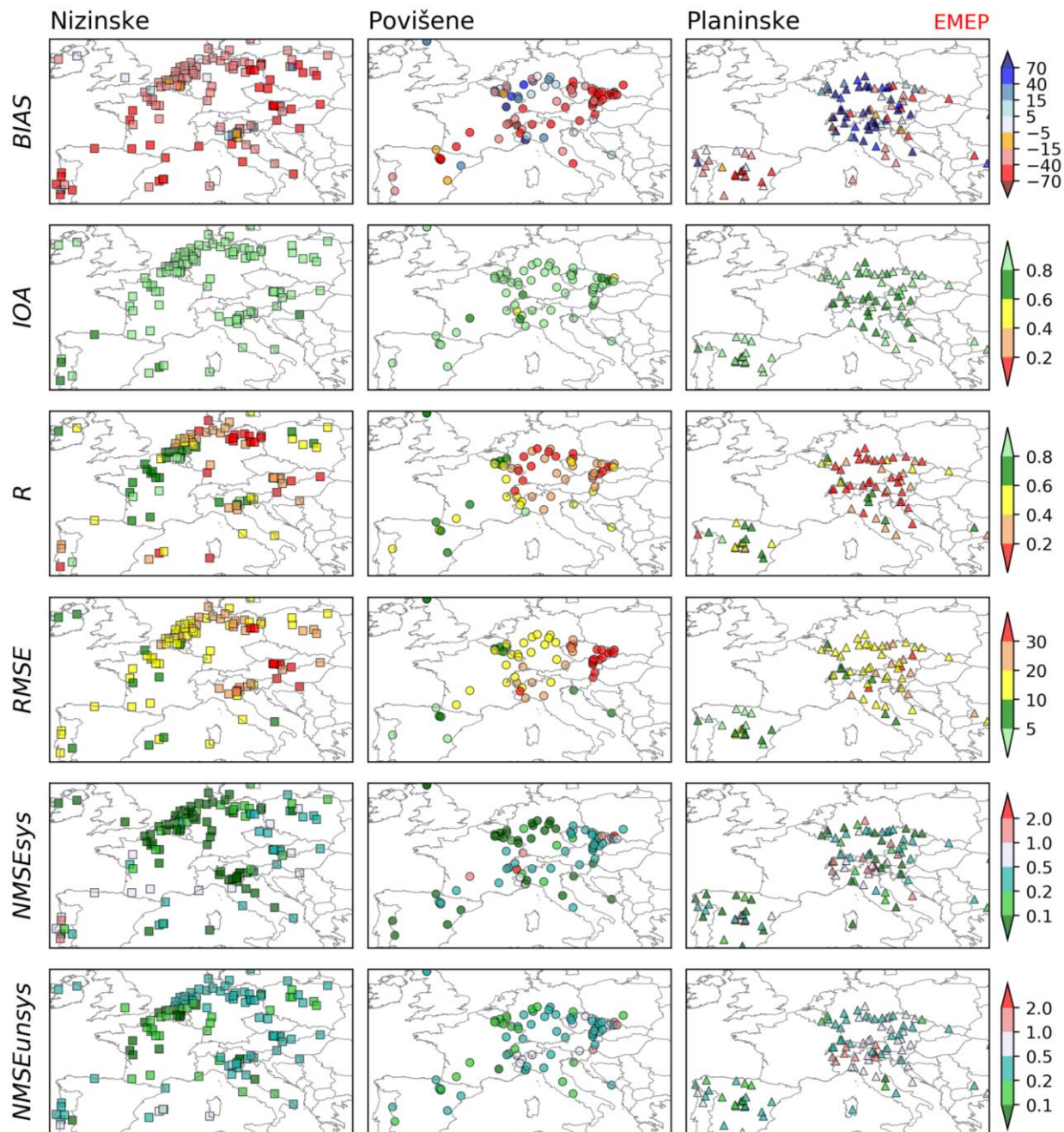
Slika D6. $(\overline{pblh})_d$ području domene (Slika 1) tijekom studenoga 2011. godine (NCEP FNL ds083.2 (engl., National Centers for Environmental Prediction Final Analysis)).



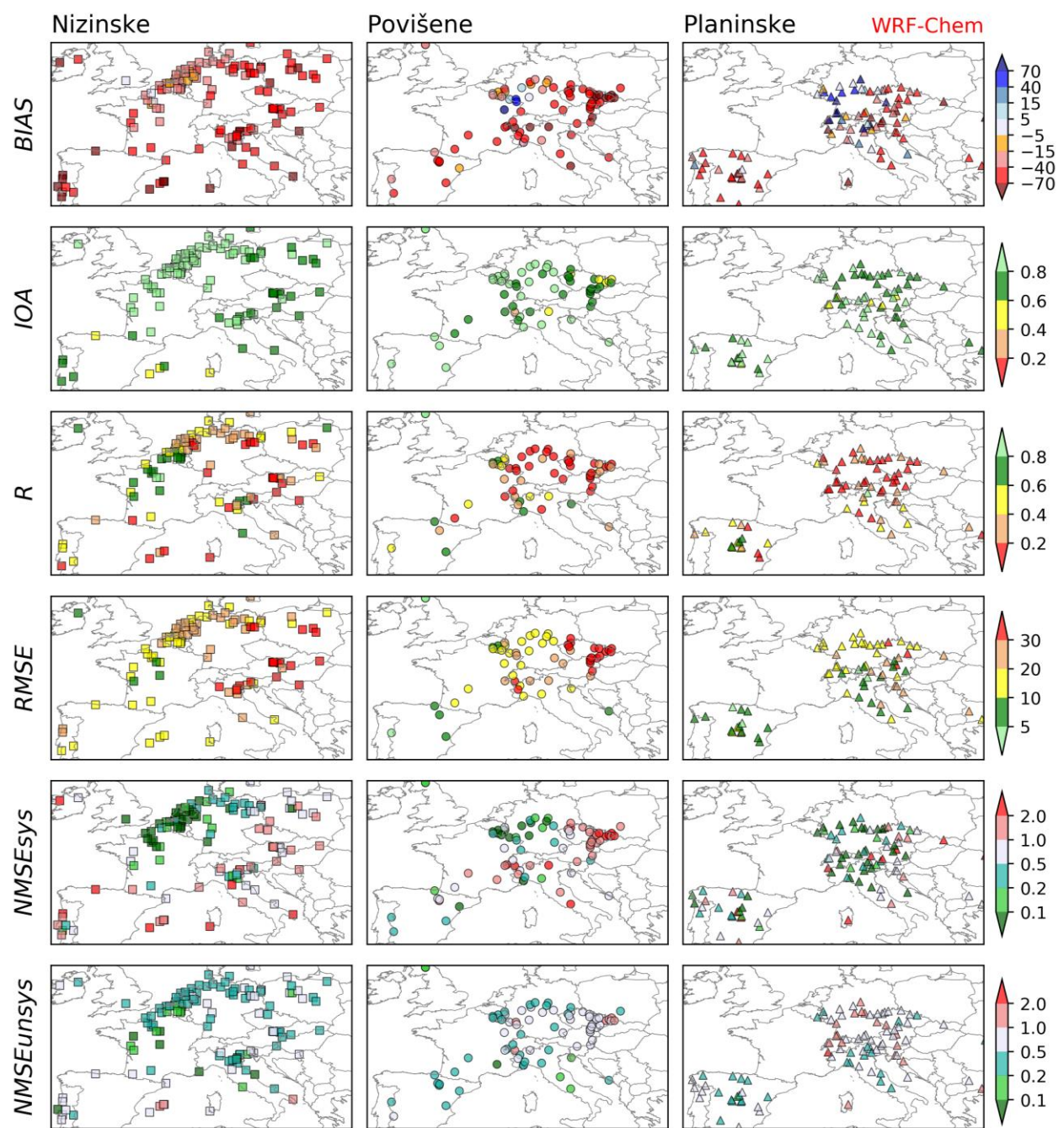
Slika D7. $\overline{(PM_{10})}_d$ koncentracije za ruralne pozadinske postaje na području domene (Slika 1) tijekom studenoga 2011. godine.



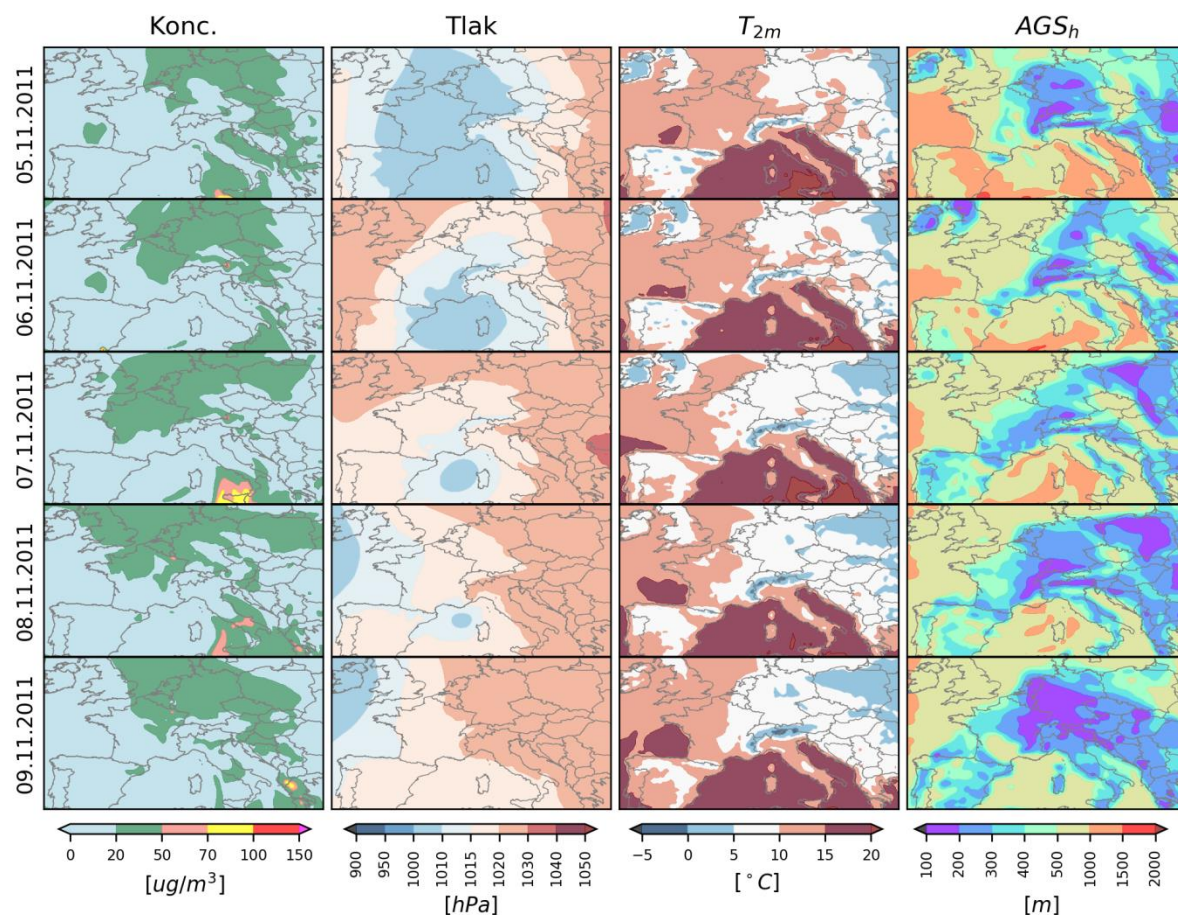
Slika D8. Panonska nizina (zeleno osjenčan poligon) s prikazanim lokacijama meteoroloških postaja ▲ – Beograd, ● – Budimpešta, ◆ - Szeged, ■ – Zagreb. Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).



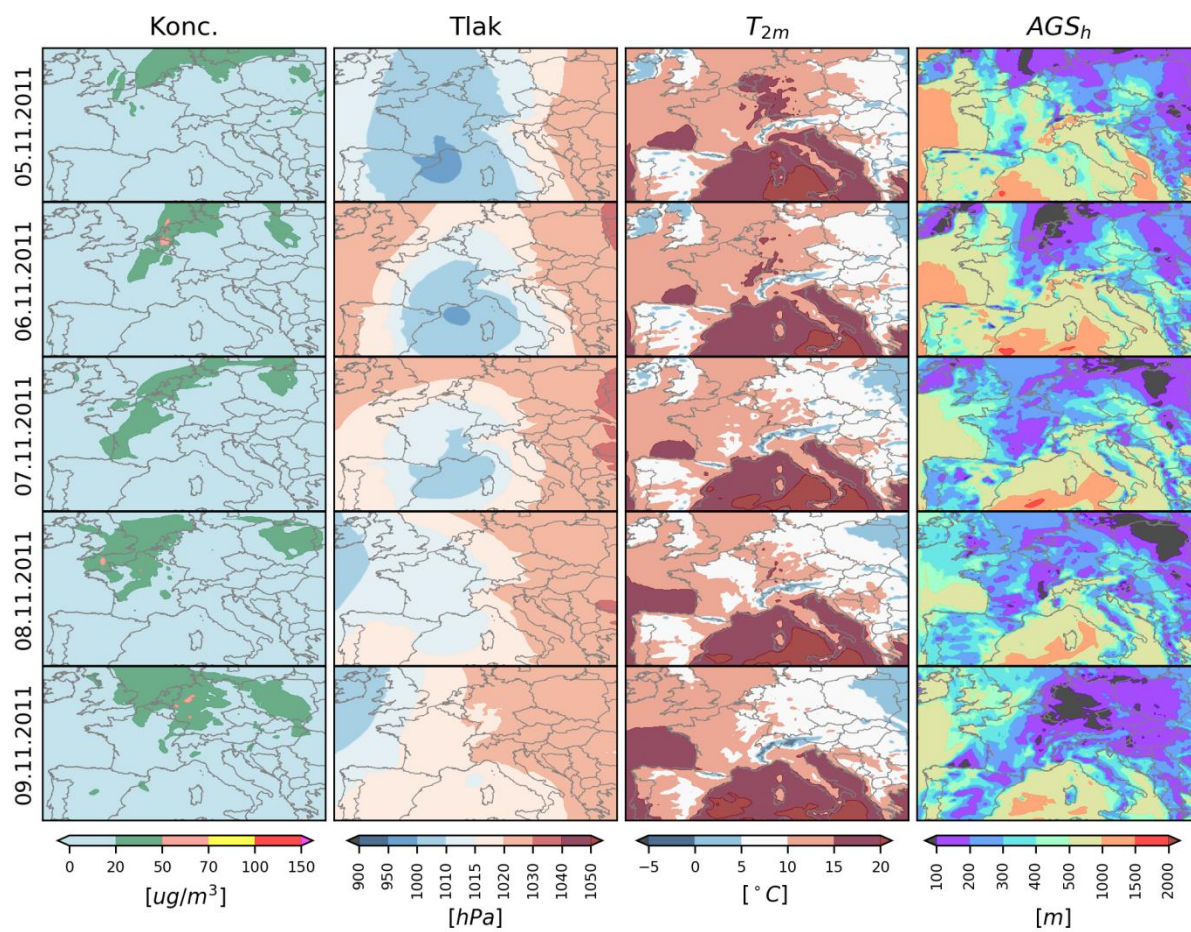
Slika D9. Usporedba statističkih parametara između mjerenih i modeliranih $(PM_{10})_d$ pomoću EMEP modela tijekom jednomjesečnog razdoblja (studeni 2011. godine) u odnosu na nadmorsku visinu postaja: *BIAS*, *IOA*, *r*, *RMSE*, *NMSEunsys*, *NMSEsys*. Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).



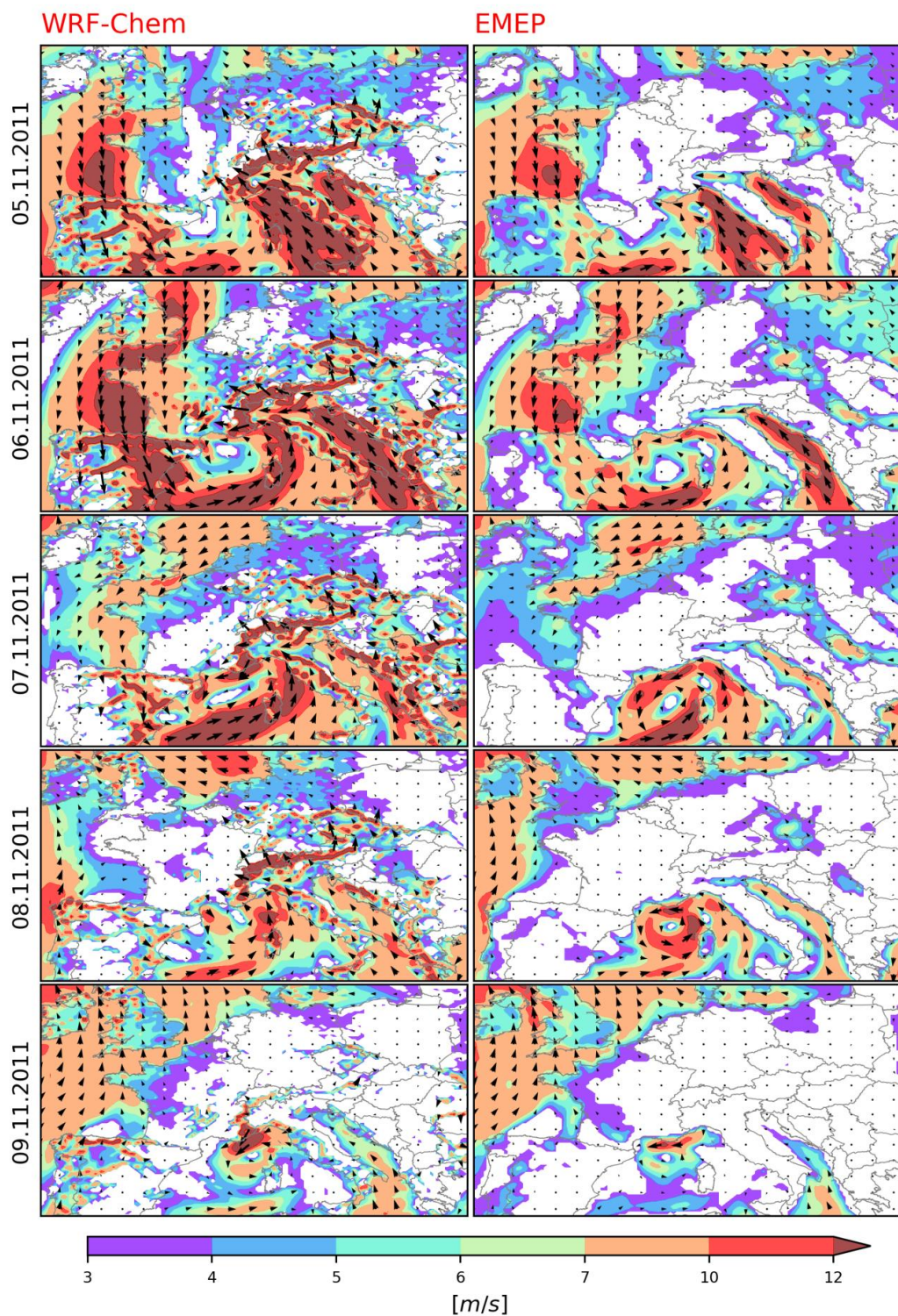
Slika D10. Isto kao i Slika D9, no u slučaju WRF-Chem modela. Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).



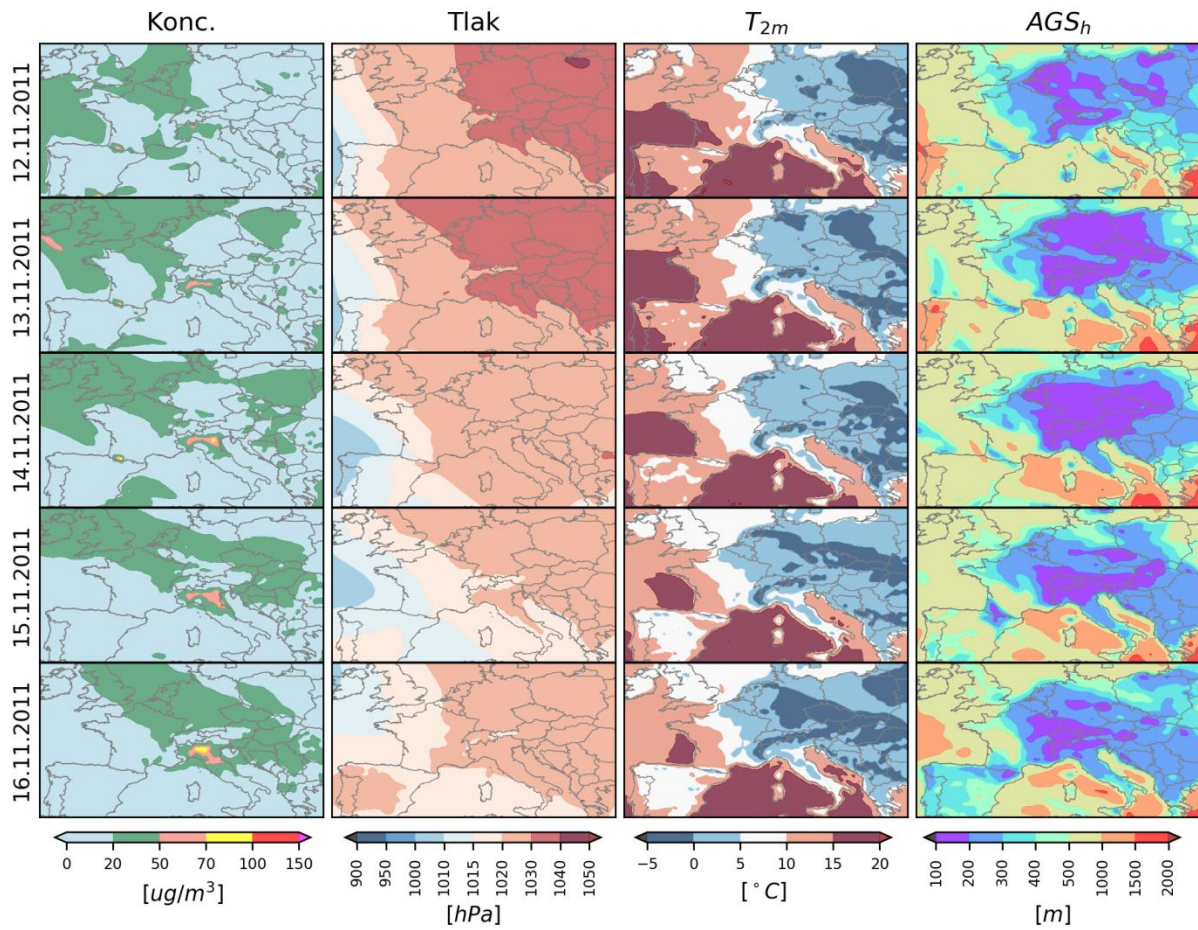
Slika D11. Modelirane koncentracije $(\overline{PM_{10}})_d$ kao *Konc.*, $(\overline{mslp})_d$ kao *Tlak*, $(t_{2m})_d$ kao T_{2m} i $(\overline{pblh})_d$ kao AGS_h tijekom prve epizode povišenih $(\overline{PM_{10}})_d$ koncentracija (EMEP model). Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).



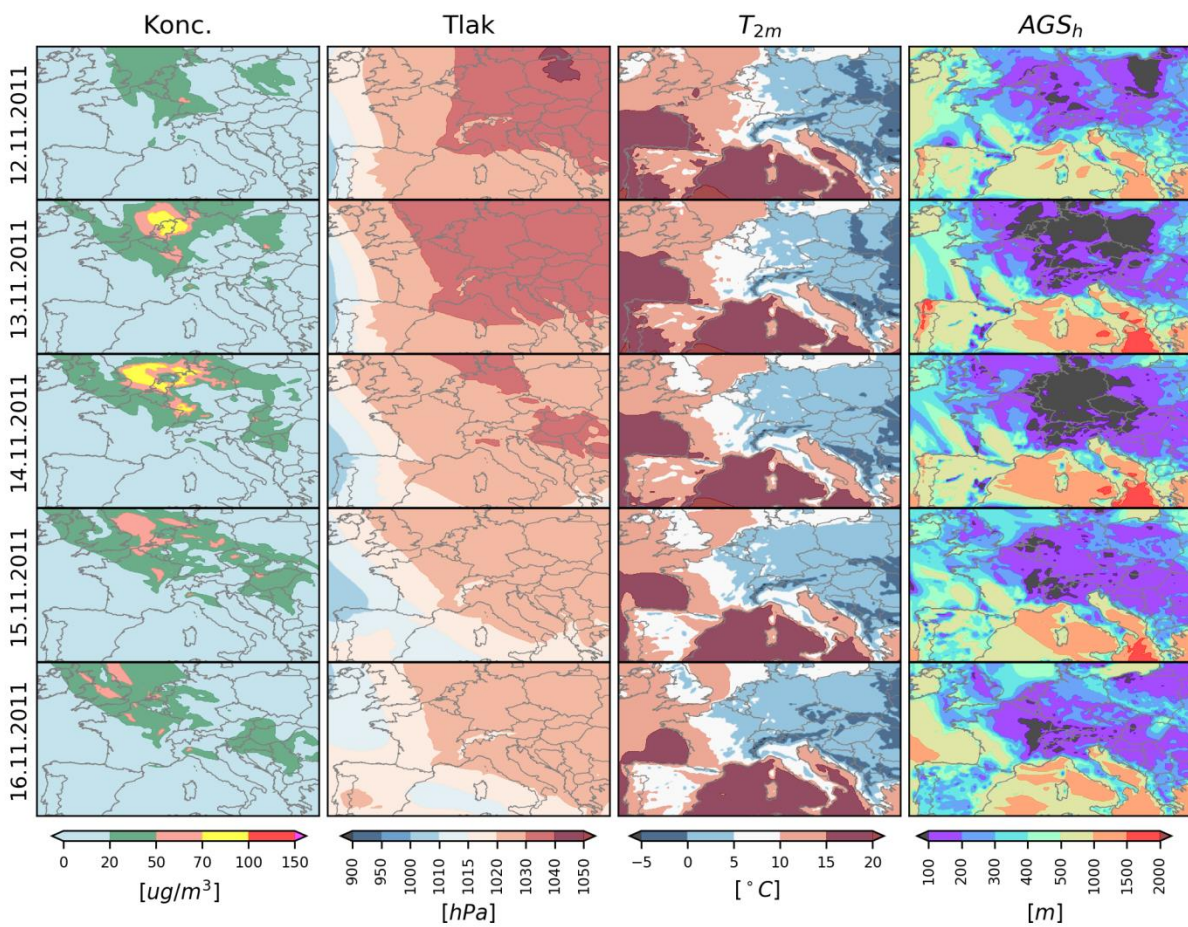
Slika D12. Isto kao i Slika D7 no u slučaju WRF-Chem modela.



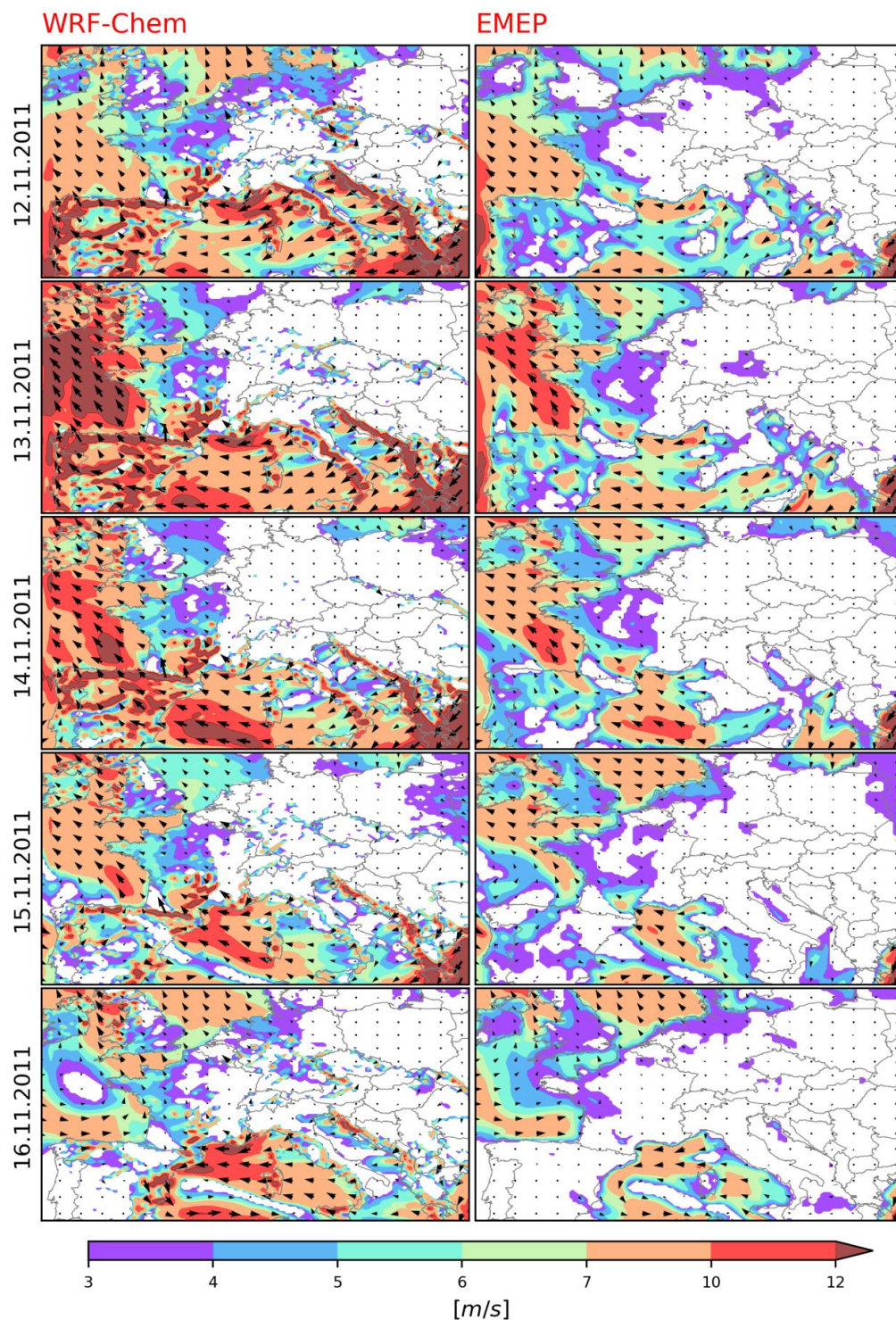
Slika D13. Modeliran $(\overline{ws})_d$ s pripadnim $(\overline{wd})_d$ tijekom prve epizode povišenih $(\overline{PM_{10}})_d$ koncentracija za WRF-Chem (lijevo) and EMEP model (desno). Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).



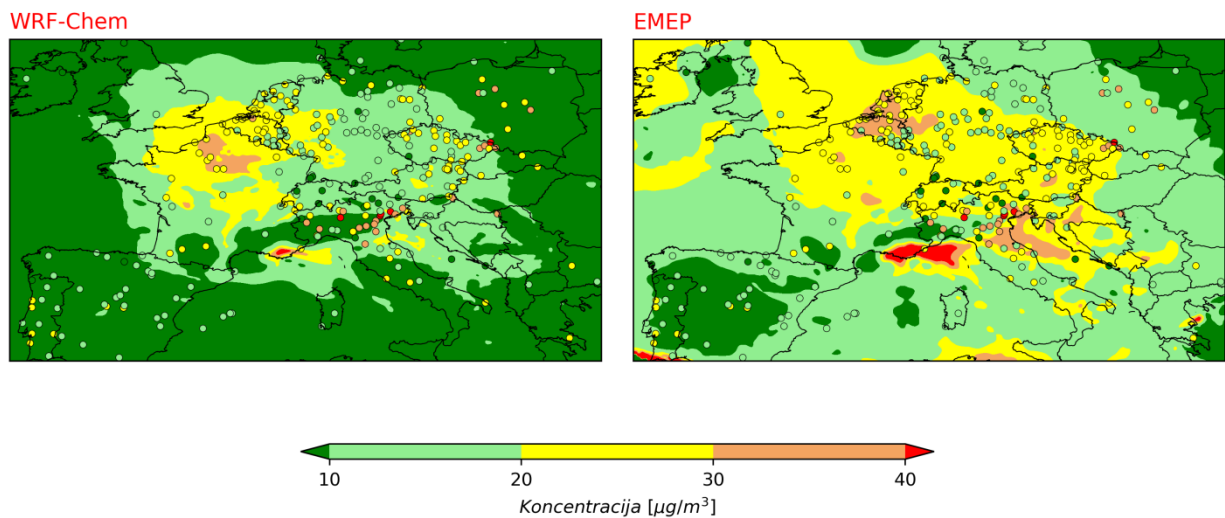
Slika D14. Modelirane koncentracije $(\overline{PM_{10}})_d$ kao *Conc*, $(\overline{mslp})_d$ kao *Pressure*, $(t_{2m})_d$ kao T_{2m} i $(\overline{pblh})_d$ kao AGS_h tijekom druge epizode povišenih $(\overline{PM_{10}})_d$ koncentracija (EMEP model). Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).



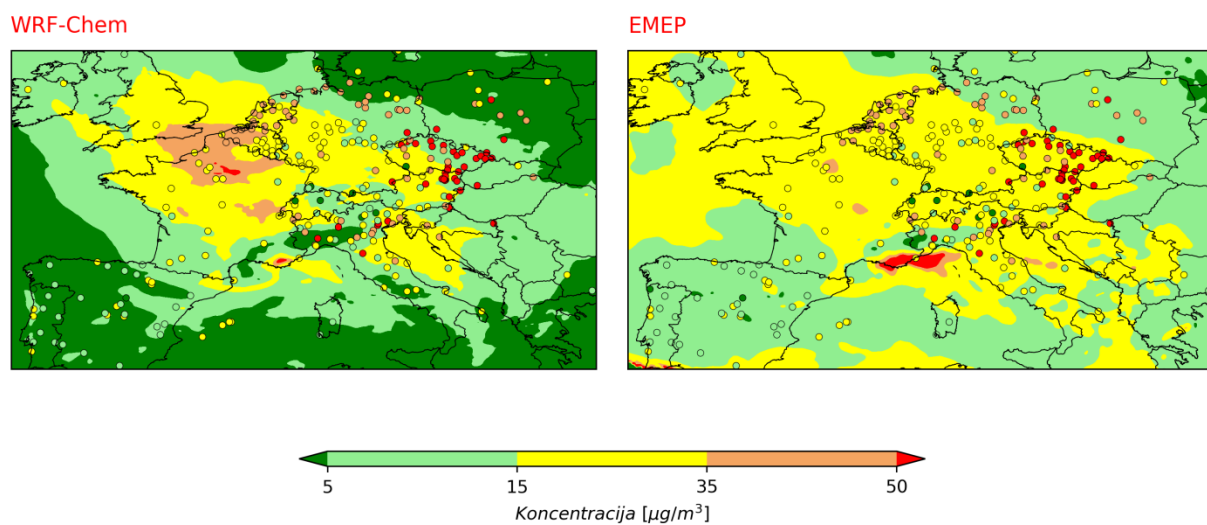
Slika D15. Isto kao i Slika D10 no u slučaju WRF-Chem modela. Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).



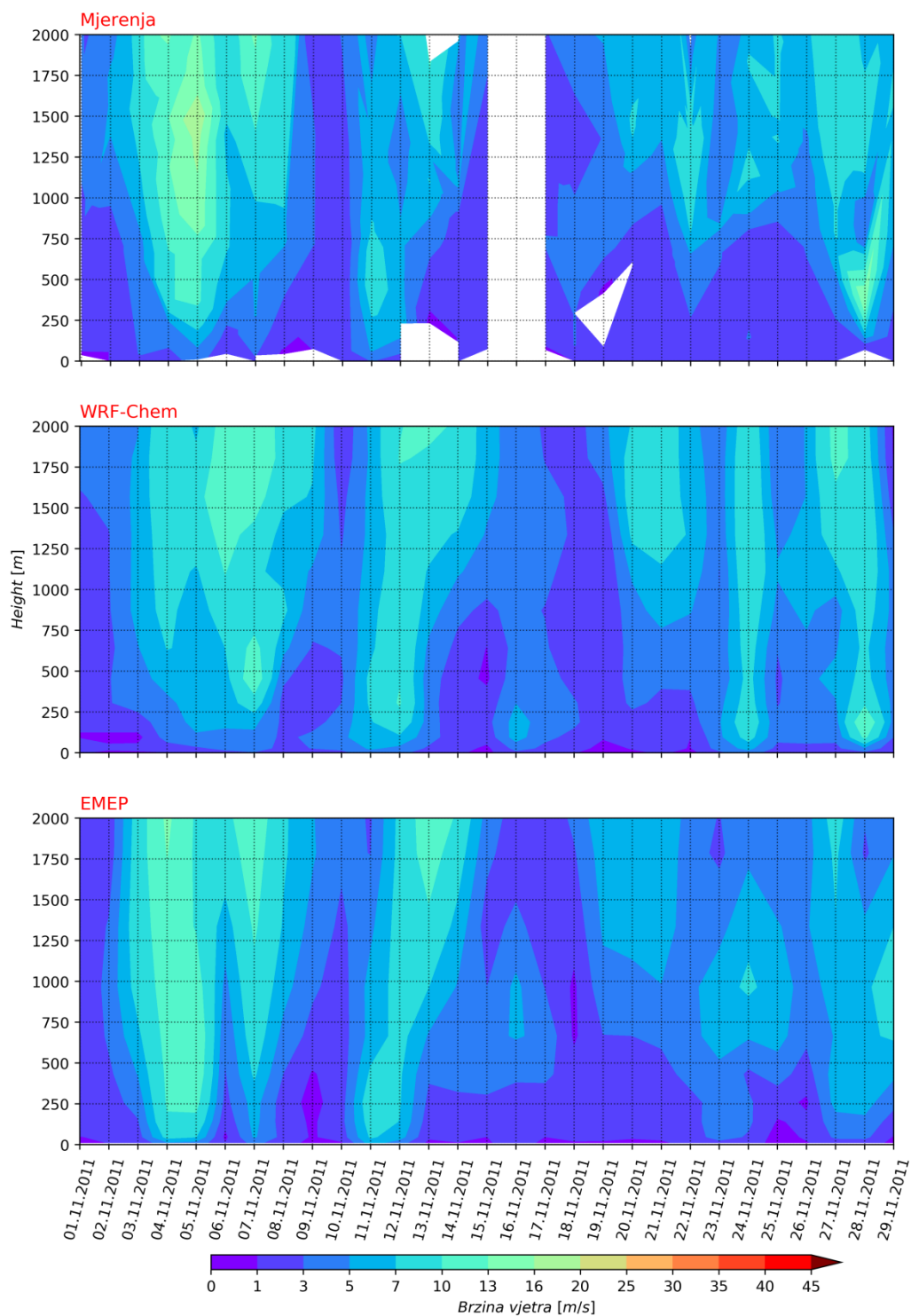
Slika D16. Modeliran $\overline{(ws)}_d$ s pripadnim $\overline{(wd)}_d$ tijekom druge epizode povišenih $\overline{(PM_{10})}_d$ koncentracija za WRF-Chem (lijevo) i EMEP model (desno). Slika je objavljena u Gašparac i sur. (2020).



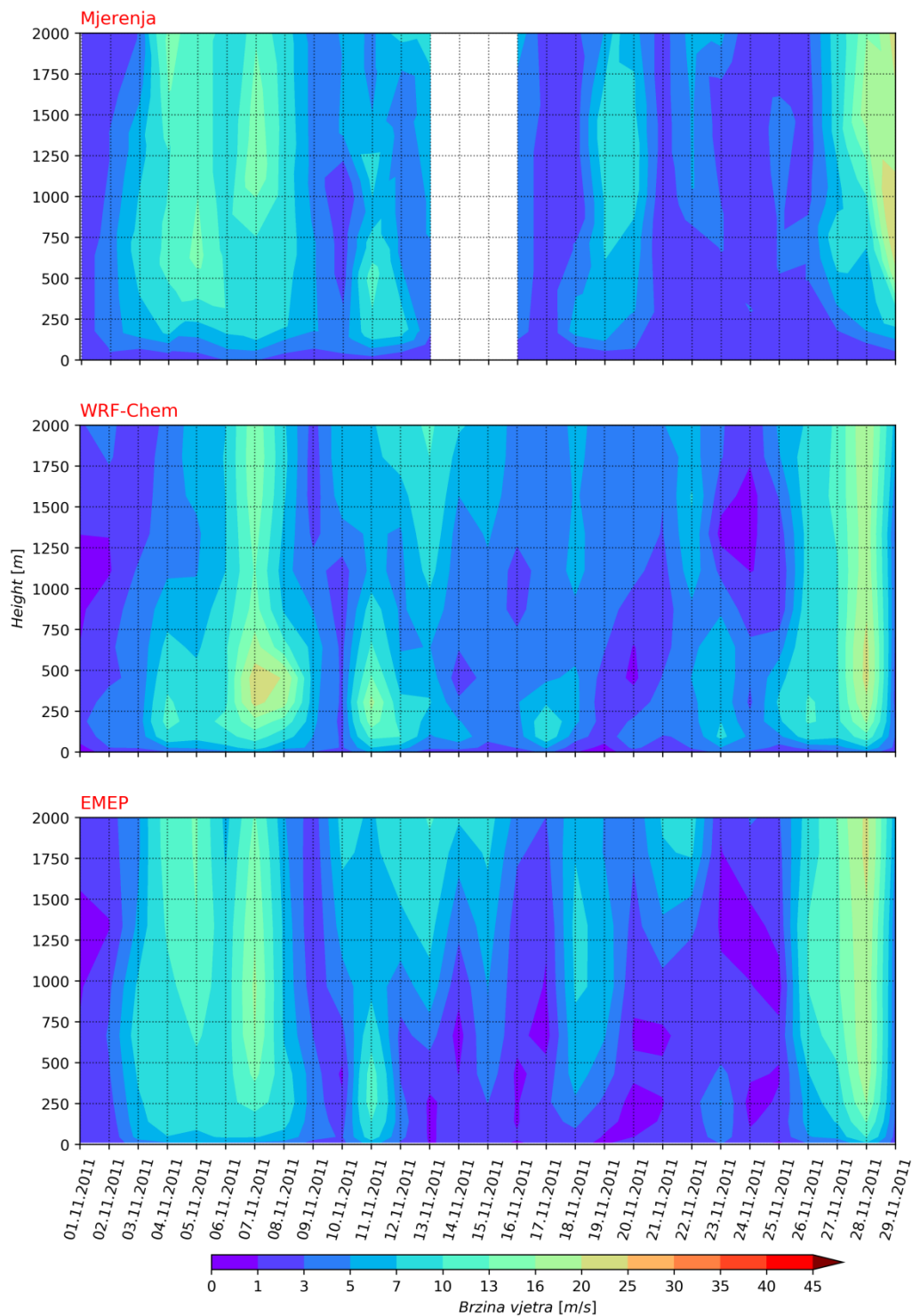
Slika D17. Usporedba modeliranih (WRF-Chem, lijevo; EMEP, desno) i mjerenih (kružići) $(\overline{PM_{10}})_d$ srednjih mjesečnih koncentracija tijekom studenoga 2011. godine.



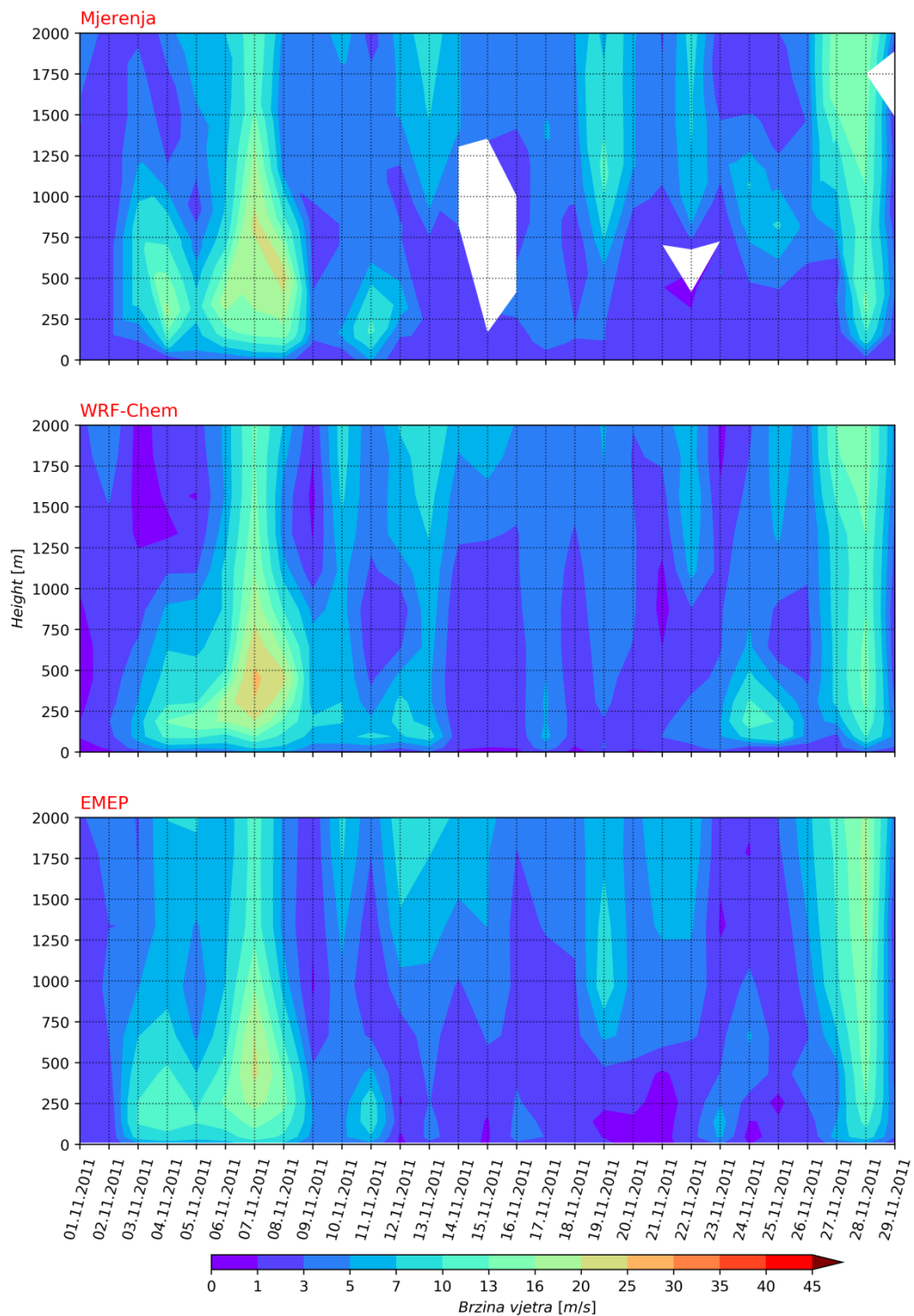
Slika D18 Usporedba 10 dnevnih srednjih modeliranih (WRF-Chem, lijevo; EMEP, desno) i mjerenih (kružići) $(\overline{PM_{10}})_d$ koncentracija tijekom razdoblja od 10. do 20. studenoga 2011. godine.



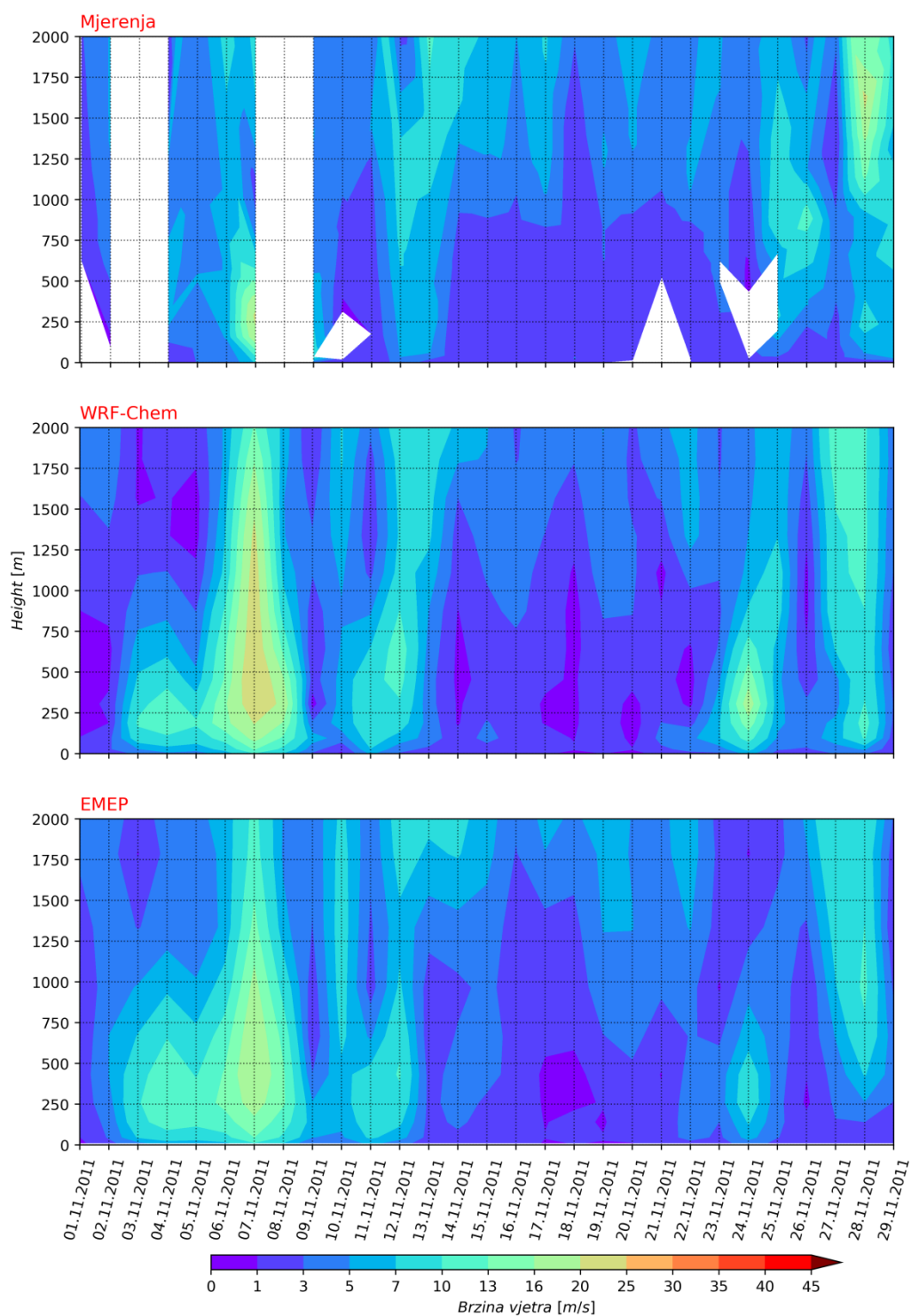
Slika D19. Vremenski niz modeliranog (WRF-Chem i EMEP) i mjerenog vertikalnog profila brzina vjetra na visini do 2000 m za lokaciju Zagreb. Vrijednosti su prikazane za termine u 00 UTC. Nedostatak mjerenih podataka prikazan je bijelom bojom.



Slika D20. Vremenski niz modeliranog (WRF-Chem i EMEP) i mjerenog vertikalnog profila brzina vjetra na visini do 2000 m za postaju Budimpešta. Vrijednosti su prikazane za termine u 00 UTC. Nedostatak mjerenih podataka prikazan je bijelom bojom.



Slika D21. Vremenski niz modeliranog (WRF-Chem i EMEP) i mjerenog vertikalnog profila brzina vjetra na visini do 2000 m za postaju Szeged. Vrijednosti su prikazane za termine u 00 UTC. Nedostatak mjerenih podataka prikazan je bijelom bojom.



Slika D22. Vremenski niz modeliranog (WRF-Chem i EMEP) i mjenenog vertikalnog profila brzina vjetra na visini do 2000 m za postaju Beograd. Vrijednosti su prikazane za termine u 00 UTC. Nedostatak mjerenih podataka prikazan je bijelom bojom.

7. Životopis

Goran Gašparac rođen je 25. lipnja 1982. godine. Srednju školu, Opću gimnaziju završio je 2000. godine u Zagrebu nakon koje upisuje studij Fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu. Krajem studija zapošljava se u struci u privatnoj tvrtki Gekom d.o.o. radi do 2018. godine i stječe dodatna znanja i vještine iz numeričkog modeliranja te primijenjene meteorologije. Od 2018. do 2020. godine radi u Državnom hidrometeorološkom zavodu u Službi za klimatologiju, na području klimatskog modeliranja i klimatskih promjena. Od početka 2020. godine radi u Hrvatskoj kontroli zračne plovidbe d.o.o.

Na studiju Geofizike, usmjerenje meteorologija, diplomirao je listopada 2010. godine sa temom „Modeliranje onečišćenja zraka sumpornim dioksidom u gradu Sisku“. Naredne godine upisuje sveučilišni poslijediplomski doktorski studij na istoimenom fakultetu, smjer Fizika atmosfere. Uz stalan posao kontinuirano radi na stručnom i znanstvenom usavršavanju i izlaže na brojnim međunarodnim konferencijama (21 predavanje, 8 poster izlaganja) te rezultate objavljuje u nekoliko znanstvenih članaka (4 rada u časopisima zastupljenima u *Current Contents*, 3 rada u drugim časopisima, 1 rad u poglavlju u knjizi). Dugi niz godina sudjeluje u popularizaciji znanosti kroz radijske emisije (preko 100 održanih emisija). Aktivni je član Hrvatskog meteorološkog društva i sudjeluje u realizaciji stručnog znanstvenog skupa Meteorološki izazovi 6 i 7. U ulozi asistenta sudjeluje u nastavi na poslijediplomskom studiju, kolegij Obalna meteorologija. Dobitnik je priznanja: *Young Scientist Travel Award* (Europsko meteorološko društvo, 2015) te *Priznanja za postignute rezultate u kategoriji mladog znanstvenika* (Hrvatsko meteorološko društvo, 2018).

Izvorni znanstveni radovi u časopisima indeksiranim u *Current Contents*:

- **Gašparac, G.**, Jeričević, A., Kumar, P., i Grisogono, B.: Regional-scale modelling for the assessment of atmospheric particulate matter concentrations at rural background locations in Europe, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 20, 6395–6415, <https://doi.org/10.5194/acp-20-6395-2020>, 2020.
- Grgurić, S., Križan, J., **Gašparac, G.**, Antonić, O., Špirić, Z., Mamouri, R. E., Christodoulou, a., Nisantzi, A., Agapiou, A., Themistocleous, K., Fedra, K., Panayiotou, C., i Hadjimitsis, D.: Relationship between MODIS based Aerosol Optical Depth and

PM10 over Croatia, Central European Journal of Geosciences, 6, 2–16, <https://doi.org/10.2478/s13533-012-0135-6>, 2013.

- Jeričević, A., **Gašparac G.**, Mikulec Maslač, M., Kumar, P., Telišman Prtenjak, M.: Identification of diverse air pollution sources in a complex urban area of Croatia, Journal of Environmental Management, 242, 57-77., <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.024>, 2019.
- Križan, J., **Gašparac, G.**, Kozmar, H., Antonić, O., Grisogono, B.: Designing laboratory wind simulations using artificial neural networks. Theoretical and Applied Climatology, 120, 723-736. <http://doi.org/10.1007/s00704-014-1201-4>, 2014.

Znanstveni članci u drugim časopisima

- **Gašparac, G.**, Jeričević, A., i Grisogono, B.: Influence of WRF parameterization on coupled air quality modeling systems, 24, 557–561, Springer Proceedings in Complexity, https://doi.org/10.1007/978-3-319-24478-5_90, 2016.
- S. Trini Castelli, Baumann-Stanzer K., Leidl B., Berbekar E., Rakai A., Fuka V., Hellsten A., Milliez M., Petrov A., Efthimiou G., Andronopoulos S., Tinarelli G., Tavares R., Armand P., Gariazzo C., Jurcakova K., **Gašparac G.**, Nibart M.: Evaluation of local-scale models for accidental releases in built environments – results of the modelling exercises in COST Action ES1006. Air Pollution Modelling and its Application XXIV, D. Steyn and N. Chaumerliac (eds.) Springer Proceedings in Complexity, Springer International Publishing Switzerland, https://doi.org/10.1007/978-3-319-24478-5_79, 2016.
- **Gašparac, G.**: Sulphur dioxide pollution modeling in Sisak town Hrvatski meteorološki časopis 46 , 3-25, 2011.

Poglavlja u knjizi:

- Jeričević, A., **Gašparac, G.**, Tsyro, S., i Simpson, D.: The assessment of transboundary and regional air pollution due to particles, 75–103, Nova Science Publishers, Inc., Urednik: Kumar Prashant, 2017.