

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

Sezione Tecnologie di Risanamento



Ammoniaca in Atmosfera in Lombardia

Confronto tra stima modellistica e risultanze analitiche

Tesi di Laurea Magistrale di:

Valentina Capiaghi

Matricola 765880

Relatore:

Prof. Ing. Giovanni Lonati

Correlatori:

Ing. Guido Pirovano

Dott.ssa Cristina Colombi

Anno Accademico 2012/2013

Il presente lavoro di tesi si inserisce all'interno di un'attività di ricerca nel campo della modellistica dell'inquinamento atmosferico condotta presso il dipartimento Sviluppo sostenibile e Fonti Energetiche di RSE SpA, con la finalità di sviluppare attività di ricerca finanziata a livello nazionale ed internazionale nel settore elettro-energetico, per l'innovazione ed il miglioramento delle prestazioni del sistema dal punto di vista dell'economicità, della sicurezza e della compatibilità ambientale, con un'ampia diffusione dei risultati e delle problematiche elettro-energetiche ed ambientali.

Si ringraziano il dipartimento Sviluppo sostenibile e Fonti Energetiche di RSE, il prof. Giovanni Lonati della sezione ambientale DICA del Politecnico di Milano e la Dott.ssa Cristina Colombi di ARPA Lombardia.

Ulteriori ringraziamenti vanno al Centro Meteorologico di Teolo di ARPA Veneto e al dipartimento Tematico Sistemi Previsionali di ARPA Piemonte.

Ringraziamenti particolari vanno all'Ing. Guido Pirovano, al Dott. Maurizio Riva, alla Dott.ssa Anna Toppetti e alla Dott.ssa Alessandra Balzarini per il supporto fornito durante lo svolgimento dell'attività di stage.

Indice

Executive Summary.....1

1 Introduzione 10

2 Il ruolo dell’ammoniaca in atmosfera..... 13

 2.1 Gli effetti sull’uomo e sull’ambiente 13

 2.2 Le fonti di emissione..... 15

 2.2.1 Settore agricolo 18

 2.2.2 Combustione mobile 22

 2.2.3 Combustione fissa 23

 2.2.4 Uomo 24

 2.2.5 Animali domestici e selvatici 25

 2.2.6 Suoli e vegetazione..... 25

 2.2.7 Attività industriali e servizi 26

 2.2.8 Altre fonti..... 27

 2.3 La formazione di particolato secondario..... 28

 2.4 Meccanismi di trasporto e deposizione 32

 2.4.1 Deposizione secca..... 32

 2.4.2 Deposizione umida 33

 2.4.3 Considerazioni generali 34

3 Misure di ammoniaca in atmosfera..... 36

 3.1 Dati di letteratura 36

 3.2 Dati locali 39

 3.2.1 Metodo di misura 40

 3.2.2 Andamento annuale e variabilità stagionale..... 41

 3.2.3 Variabilità giornaliera 46

 3.3 Conclusioni sui risultati ottenuti dall’analisi delle misure 50

4 Il sistema modellistico 52

 4.1 Il modello SMOKE 53

 4.2 Il modello WRF 54

 4.2.1 Componenti dinamiche 54

 4.2.2 Componenti fisiche..... 55

 4.3 Il modello CAMx 58

4.3.1	Introduzione al modello	58
4.3.2	Approccio numerico	59
4.3.3	Configurazione della griglia di CAMx	61
4.3.4	Meccanismi chimici	62
5	Operazioni preliminari alla simulazione	64
5.1	Scelta del dominio di calcolo	64
5.2	Misure disponibili	66
5.2.1	Dati meteorologici	66
5.2.2	Dati di qualità dell'aria.....	67
5.2.3	Selezione delle stazioni con cui effettuare la validazione	70
5.2.4	Formulazione degli indici statistici con cui effettuare la validazione	72
5.3	Periodo di simulazione	76
5.4	Analisi degli inquinanti e della meteorologia per i casi di studio selezionati	77
5.4.1	Comportamento dell'ammoniaca	77
5.4.2	Confronto tra ammoniaca e altri inquinanti.....	80
5.4.3	Confronto con la meteorologia	83
5.5	Campi di emissione.....	93
5.5.1	Gli inventari di emissione	93
5.5.2	I risultati di SMOKE	95
5.6	Conclusioni sui risultati ottenuti dalle operazioni preliminari alla simulazione.....	100
6	La simulazione meteorologica	103
6.1	Scelta della configurazione di simulazione ottimale	103
6.2	Analisi della simulazione selezionata	106
6.2.1	Indicatori di prestazione	106
6.2.2	Analisi delle rose dei venti.....	108
6.2.3	Analisi delle serie temporali	112
6.3	Conclusioni sui risultati della simulazione meteorologica	121
7	Risultati e validazione di CAMx.....	122
7.1	Mappe tematiche	122
7.2	Indicatori di prestazione	127
7.3	Serie temporali	132
7.3.1	Confronto per tipologia di area	132

7.3.2	Confronto per singola stazione.....	139
7.4	Confronto fra il giorno tipo osservato e simulato	151
7.5	Conclusioni sui risultati ottenuti dal modello CAMx	155
8	Analisi di sensitività	156
8.1	Variazione del profilo di modulazione delle emissioni orarie di ammoniaca	156
8.2	Annullamento delle trasformazioni chimiche	161
8.3	Annullamento del processo di deposizione.....	165
8.3.1	Caso base	165
8.3.2	Caso con profilo di modulazione delle emissioni orarie di ammoniaca modificato.....	170
8.3.3	Considerazioni sulla modellizzazione del fenomeno di deposizione secca.....	174
8.4	Conclusioni sui risultati ottenuti dall'analisi di sensitività.....	177
9	Conclusioni e Sviluppi futuri	179
	Bibliografia.....	184

Indice delle figure

Figura I: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurata presso le 4 stazioni di ARPA Lombardia. In rosso sono evidenziati i periodi selezionati per la simulazione modellistica	2
Figura II: emissioni di ammoniaca da sorgenti areali elaborate da SMOKE per il caso SUMMER (sopra) e FALL (sotto)	3
Figura III: distribuzione delle concentrazioni medie di ammoniaca simulate da CAMx nel bacino padano	4
Figura VI: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Bertonico per i periodi SUMMER e FALL	5
Figura V: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Milano via Pascal per i periodi SUMMER e FALL	6
Figura VI: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di PM _{2,5} osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni urbane (UB), negli episodi SUMMER e FALL. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.	7
Figura VII: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH ₃ osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Bertonico (sopra) e Milano via Pascal (sotto)	8
Figura 1.1: distribuzione media annuale di NH ₃ (mg/m ²) per l'anno 2008 ottenuta tramite le misure satellitari IASI, Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (Clarisse et al., 2009)	11
Figura 2.1: Emissioni globali di ammoniaca (g N-NH ₃ /m ² /y) (Bouwman et al., 1997)	17
Figura 2.2: Emissioni di ammoniaca in Europa [kg N-NH ₃ /ha/y](Asman,1992).	17
Figura 2.3: frazione di ammoniaca proveniente dal settore agricolo rispetto alle emissioni totali (Sutton et al., 2008)	18
Figura 2.4: Concentrazioni di ammoniaca gassosa, anidride solforosa e ione solfato in forma particolata misurate nel pennacchio del vulcano Mijake-jima, durante l'eruzione del 21 Maggio 2001 (Uematsu et al., 2004).	27
Figura 2.5: andamento della somma di SO ₄ ²⁻ e NO ₃ ⁻ particolati in funzione della concentrazione di SO ₄ ²⁻ e della temperatura (Erisman e Schaap, 2004).	31
Figura 2.6: sviluppo di un'emissione di NH ₃ in atmosfera: accumulo delle differenti forme di deposizione in funzione della distanza sottovento da una sorgente puntuale di altezza pari a 1m (Asman e van Jaarsveld 1992).	34
Figura 2.7: Deposizione totale di NH _x (secca e umida) modellata per l'Europa [mol/ha/y] (Asman e van Jaarsveld, 1992).	35
Figura 3.1: collocazione geografica delle stazioni di misura di ammoniaca di ARPA Lombardia.	39
Figura 3.2: andamento annuale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca per l'anno 2010	43
Figura 3.3: andamento annuale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca per l'anno tipo	43
Figura 3.4: confronto tra andamento annuale delle concentrazioni medie giornaliere di NH ₃ per l'anno 2010 e per l'anno tipo nelle stazioni di Bertonico (a), Corte dei Cortesi (b), Milano via Pascal (c) , Moggio (d).	45
Figura 3.5: andamento delle concentrazioni medie di ammoniaca in un'area ad alte emissioni (st444) e in una a basse emissioni (st738) (Buijsman et al, 1998).	46
Figura 3.6: giorno tipo delle concentrazioni di ammoniaca annuale e stagionale, per le stazioni di Bertonico (a), Corte dei Cortesi (b), Milano via Pascal (c), Moggio (d), mediato su 5 anni dal 2007 al 2011	48
Figura 3.7: andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ammoniaca in un'area ad alte emissioni (st131) e in una a basse emissioni (st928) (Buijsman et al, 1998).	49
Figura 3.8: differenza tra le concentrazioni notturne e giornaliere per ogni stagione e per ogni stazione di misura.	50
Figura 4.1: il sistema modellistico WRF-CAMx	52
Figura 4.2: fasi del processo di disaggregazione dei dati per le sorgenti areali (a) e per le sorgenti puntuali (b).	53
Figura 4.3: processi fisici riprodotti nei modelli di simulazione.	56
Figura 4.4: disposizione delle variabili all'interno della cella di dominio CAMx secondo lo schema Arakawa C (sezione orizzontale).	61
Figura 5.1: dominio di calcolo scelto visualizzato in coordinate Lambert	64

Figura 5.2: domini di calcolo utilizzati da CAMx visualizzati in coordinate Lambert	65
Figura 5.3: stazioni meteorologiche disponibili	67
Figura 5.4: stazioni AIRBASE disponibili, colorate con gradazioni di grigio crescenti all'aumentare del numero di inquinanti misurati, e cerchiare con colori differenti in funzione della tipologia di area, rispettivamente in azzurro le urbane, in marrone le suburbane e in verde le rurali.	69
Figura 5.5: collocazione delle stazioni di qualità dell'aria e meteorologiche selezionate	72
Figura 5.6: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurata presso le 4 stazioni di ARPA Lombardia. In rosso sono evidenziati i periodi selezionati per la simulazione modellistica.....	77
Figura 5.7: concentrazione media giornaliera di 'ammoniaca misurata nelle quattro stazioni nel periodo "summer" relativo all'anno 2010 (a) e all'anno tipo (b)	78
Figura 5.8: concentrazione media giornaliera di 'ammoniaca misurata nelle quattro stazioni nel periodo "fall" relativo all'anno 2010 (a) e all'anno tipo (b)	79
Figura 5.9: confronto tra le concentrazioni medie giornaliere di NH ₃ , NO _x e PM ₁₀ nella stazione di Bertonico per il periodo estivo (a) e autunnale (b)	81
Figura 5.10: confronto tra le concentrazioni medie giornaliere di NH ₃ , NO _x e PM ₁₀ nella stazione di Milano via Pascal per il periodo estivo (a) e autunnale (b)	82
Figura 5.11: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurate a Bertonico e Corte dei Cortesi, confrontato con l'umidità relativa e la temperatura (a) e la velocità del vento e le precipitazioni (b) misurate a Crema, per l'episodio SUMMER.....	85
Figura 5.12: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurate a Milano via Pascal, confrontato con l'umidità relativa e la temperatura (a) e la velocità del vento e le precipitazioni (b) misurate a Milano Linate e a Milano via Juvara, per l'episodio SUMMER	86
Figura 5.13: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurate a Bertonico e Corte dei Cortesi, confrontato con l'umidità relativa e la temperatura (a) e la velocità del vento e le precipitazioni (b) misurate a Crema, per l'episodio FALL.....	87
Figura 5.14: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurate a Milano via Pascal, confrontato con l'umidità relativa e la temperatura (a) e la velocità del vento e le precipitazioni (b) misurate a Milano Linate e a Milano via Juvara, per l'episodio FALL	88
Figura 5.15: dati orari di direzione e velocità del vento per la stazione di Milano Linate nel giorno 4 ottobre	89
Figura 5.16: rosa dei venti per la stazione di Crema, per l'episodio SUMMER (sinistra) e FALL (destra)	90
Figura 5.17: rosa dei venti per la stazione di Milano Linate, per l'episodio SUMMER (sinistra) e FALL (destra)	90
Figura 5.18: rosa delle concentrazioni di ammoniaca per le stazioni di Bertonico e Corte dei Cortesi (a) e Milano via Pascal (b).....	91
Figura 5.19: Confronto tra l'andamento delle velocità del vento e delle concentrazioni di NH ₃ medie orarie nel periodo SUMMER e FALL nella stazione di Bertonico (a) e Milano via Pascal (b)	92
Figura 5.20: suddivisione delle emissioni di ammoniaca in Italia secondo l'inventario nazionale ISPRA 2010.....	94
Figura 5.21: suddivisione delle emissioni dei principali inquinanti in Lombardia secondo l'inventario regionale INEMAR 2010	95
Figura 5.22: emissioni di ammoniaca da sorgenti areali elaborate da SMOKE per il caso SUMMER (sopra) e FALL (sotto) ...	96
Figura 5.23: emissioni di ammoniaca da sorgenti puntuali elaborate da SMOKE per il caso SUMMER (sopra) e FALL (sotto)	97
Figura 5.24: confronto tra l'andamento annuale delle concentrazioni di ammoniaca misurate e delle emissioni simulate da SMOKE per la stazione di Bertonico (a), Corte dei Cortesi (b), Milano via Pascal (c) e Moggio (d).	99
Figura 5.25: andamento del rapporto tra le concentrazioni osservate a Corte dei Cortesi e Bertonico e del rapporto tra le emissioni simulate a Corte dei Cortesi e Bertonico	100

Figura 6.1: confronto tra valori osservati (in nero) e valori simulati nel caso base (in blu) e nel caso di nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Crema nel periodo SUMMER.....	104
Figura 6.2: confronto tra valori osservati (in nero) e valori simulati nel caso base (in blu) e nel caso di nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Crema nel periodo FALL	105
Figura 6.3: confronto tra valori osservati (in nero) e valori simulati nel caso base (in blu) e nel caso di nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Milano Linate nel periodo SUMMER.....	105
Figura 6.4: confronto tra valori osservati (in nero) e valori simulati nel caso base (in blu) e nel caso di nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Milano Linate nel periodo FALL	106
Figura 6.5: analisi spaziale del bias e dell'errore medio assoluto per l'umidità specifica. I valori sono calcolati complessivamente per entrambi i periodi SUMMER e FALL.....	107
Figura 6.6: analisi spaziale del bias e dell' errore medio assoluto per la temperatura. I valori sono calcolati complessivamente per entrambi i periodi SUMMER e FALL.....	107
Figura 6.7: analisi spaziale del bias e dell' errore medio assoluto per la velocità del vento. I valori sono calcolati complessivamente per entrambi i periodi SUMMER e FALL.....	108
Figura 6.8: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione 16080 (Milano Linate) nell'episodio SUMMER	109
Figura 6.9: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione 16080 (Milano Linate) nell'episodio FALL	109
Figura 6.10: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione L0629 (Crema) nell'episodio SUMMER	110
Figura 6.11: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione L0629 (Crema) nell'episodio FALL.....	110
Figura 6.12: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione 16140 (Bologna Borgo Panigale) nell'episodio SUMMER	110
Figura 6.13: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione 16140 (Bologna Borgo Panigale) nell'episodio FALL	111
Figura 6.14: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione P1063 (Torino Caselle) nell'episodio SUMMER	111
Figura 6.15: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione P1063 (Torino Caselle) nell'episodio FALL	111
Figura 6.16: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione VE025 (Milo - VI) nell'episodio SUMMER.....	112
Figura 6.17: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione VE025 (Milo - VI) nell'episodio FALL	112
Figura 6.18: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Milano Linate, nell'episodio SUMMER.....	114
Figura 6.19: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Milano Linate, nell'episodio FALL	115
Figura 6.20: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Crema, nell'episodio SUMMER	115
Figura 6.21: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Crema, nell'episodio FALL.....	116
Figura 6.22: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Bologna Borgo Panigale, nell'episodio SUMMER	116
Figura 6.23: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Bologna Borgo Panigale, nell'episodio FALL.....	117

Figura 6.24: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Torino Caselle, nell'episodio SUMMER.....	117
Figura 6.25: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Torino Caselle, nell'episodio FALL	118
Figura 6.26: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Malo (VI), nell'episodio SUMMER.....	118
Figura 6.27: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Malo (VI), nell'episodio FALL	119
Figura 6.28: andamento temporale delle precipitazioni giornaliere osservate e simulate con nudging al di sopra e al di sotto del PBL per la stazione di Crema (a) e Milano via Juvara (b), nell'episodio SUMMER.....	120
Figura 7.1: distribuzione delle concentrazioni medie di ammoniaca simulate da CAMx nel bacino padano	123
Figura 7.2: distribuzione delle concentrazioni medie di monossido di azoto simulate da CAMx nel bacino padano	124
Figura 7.3: distribuzione delle concentrazioni medie di biossido di azoto simulate da CAMx nel bacino padano	124
Figura 7.4: distribuzione delle concentrazioni medie di ossidi di azoto simulate da CAMx nel bacino padano.....	124
Figura 7.5: distribuzione delle concentrazioni medie di anidride solforosa simulate da CAMx nel bacino padano	125
Figura 7.6: distribuzione delle concentrazioni medie di monossido di carbonio simulate da CAMx nel bacino padano	125
Figura 7.7: distribuzione delle concentrazioni medie di PM ₁₀ simulate da CAMx nel bacino padano	125
Figura 7.8: distribuzione delle concentrazioni medie di PM _{2,5} simulate da CAMx nel bacino padano.....	126
Figura 7.9: distribuzione delle concentrazioni medie di ammonio particolato simulate da CAMx nel bacino padano	126
Figura 7.10: distribuzione delle concentrazioni medie di nitrato particolato simulate da CAMx nel bacino padano	126
Figura 7.11: distribuzione delle concentrazioni medie di solfato particolato simulate da CAMx nel bacino padano	127
Figura 7.12: analisi spaziale di "fractional bias"(a sinistra) e "fractional error"(a destra) per gli ossidi di azoto, nei periodi SUMMER (sopra) e FALL (sotto)	130
Figura 7.13: analisi spaziale di "fractional bias" (a sinistra) e "fractional error" (a destra) per il PM ₁₀ , nei periodi SUMMER (sopra) e FALL (sotto)	131
Figura 7.14: analisi spaziale di "fractional bias" (a sinistra) e "fractional error" (a destra) per il PM _{2,5} , nei periodi SUMMER (sopra) e FALL (sotto)	132
Figura 7.15: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di NO _x osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.	134
Figura 7.16: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di NO _x osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio FALL. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.	134
Figura 7.17: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di SO ₂ osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.	135
Figura 7.18: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di SO ₂ osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio FALL. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.	136

Figura 7.19: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell’episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l’ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.137

Figura 7.20: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell’episodio FALL. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l’ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.137

Figura 7.21: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di $PM_{2,5}$ osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell’episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l’ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.138

Figura 7.22: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di $PM_{2,5}$ osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell’episodio FALL. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l’ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.139

Figura 7.23: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Bertonico per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l’andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)140

Figura 7.24: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Corte dei Cortesi per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l’andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....140

Figura 7.25: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Milano via Pascal per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l’andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....142

Figura 7.26: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Moggio per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l’andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....142

Figura 7.27: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ossidi di azoto osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Bertonico per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l’andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)143

Figura 7.28: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ossidi di azoto osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Milano via Pascal per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l’andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)143

Figura 7.29: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ossidi di azoto osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Faenza per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l’andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)144

Figura 7.30: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ossidi di azoto osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Parco la Mandria (TO) per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l’andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)144

Figura 7.31: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ossidi di azoto osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Verona Cason per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l’andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....145

Figura 7.32: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Bertonico per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l’andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....146

Figura 7.33: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Milano via Pascal per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)146

Figura 7.34: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di $PM_{2.5}$ osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Milano via Pascal per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)147

Figura 7.35: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Faenza per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....147

Figura 7.36: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di $PM_{2.5}$ osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Faenza per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....148

Figura 7.37: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Parco la Mandria (TO) per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....148

Figura 7.38: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Verona Cason per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....149

Figura 7.39: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Verona Cason per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....149

Figura 7.40: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_4^+ osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Ispra (VA) per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....150

Figura 7.41: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NO_3^- osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Ispra (VA) per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....150

Figura 7.42: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di SO_4^{--} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Ispra (VA) per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo).....151

Figura 7.43: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ammoniaca osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Bertonico, nei due periodi SUMMER e FALL. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)152

Figura 7.44: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ammoniaca osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Corte dei Cortesi, nei due periodi SUMMER e FALL. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra).....152

Figura 7.45: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ammoniaca osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Milano via Pascal, nei due periodi SUMMER e FALL. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra).....153

Figura 7.46: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ammoniaca osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Moggio, nei due periodi SUMMER e FALL. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)153

Figura 7.47: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ossidi di azoto osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Bertonico, nei due periodi SUMMER e FALL154

Figura 7.48: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ossidi di azoto osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Milano via Pascal, nei due periodi SUMMER e FALL.....154

Figura 8.1: confronto tra il profilo di modulazione orario delle emissioni di ammoniaca applicato nella simulazione originaria e in quella modificata157

Figura 8.2: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in arancione) per la stazione di Bertonico. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)158

Figura 8.3: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in arancione) per la stazione di Corte dei Cortesi. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)158

Figura 8.4: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in arancione) per la stazione di Milano via Pascal. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)159

Figura 8.5: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in arancione) per la stazione di Moggio. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)159

Figura 8.6: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH₃ osservate (in nero) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in rosso) nella stazione di Corte dei Cortesi. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in verde) nel caso base (linea con asterisco) e nel caso con profilo emissivo modificato (linea circolettata)160

Figura 8.7: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH₃ osservate (in nero) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in rosso), nella stazione di Milano via Pascal. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in verde) nel caso base (linea con asterisco) e nel caso con profilo emissivo modificato (linea circolettata)160

Figura 8.8: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di NO osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in arancione) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile delle serie162

Figura 8.9: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di NO₂ osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in arancione) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile delle serie162

Figura 8.10: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di SO₂ osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in arancione) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile delle serie162

Figura 8.11: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di PM₁₀ osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in arancione) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°,50°, 75° e 95° percentile delle serie163

Figura 8.12: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di $PM_{2.5}$ osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in arancione) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile delle serie163

Figura 8.13: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in rosso), per la stazione di Bertonico e per il periodo SUMMER164

Figura 8.14: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in rosso), per la stazione di Corte dei Cortesi e per il periodo SUMMER.....164

Figura 8.15: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in rosso), per la stazione di Milano via Pascal e per il periodo SUMMER165

Figura 8.16: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione umida (in verde), per la stazione di Bertonico.....166

Figura 8.17: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione umida (in verde), per la stazione di Corte dei Cortesi166

Figura 8.18: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Bertonico.....167

Figura 8.19: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Corte dei Cortesi167

Figura 8.20: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Milano via Pascal.....167

Figura 8.21: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Moggio168

Figura 8.22: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di $PM_{2.5}$ osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in arancione) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile delle serie168

Figura 8.23: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in arancione) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile delle serie169

Figura 8.24: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Corte dei Cortesi. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra).....170

Figura 8.25: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Milano via Pascal. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra).....170

Figura 8.26: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Bertonico. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra).....	171
Figura 8.27: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Corte dei Cortesi. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)	171
Figura 8.28: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Milano via Pascal. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)	172
Figura 8.29: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Moggio. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra).....	172
Figura 8.30: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH ₃ osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Bertonico	173
Figura 8.31: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH ₃ osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Corte dei Cortesi	173
Figura 8.32: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH ₃ osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Milano via Pascal	174
Figura 8.33: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH ₃ osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Moggio.....	174
Figura 8.34: range di influenza dell'ammoniaca emessa da una singola cella, nel caso di deposizione secca calcolata come flusso unidirezionale (linea solida) e come flusso bi-direzionale (linea circolettata) (Dennis et al., 2010)	175
Figura 8.35: capacità di deposizione di NH _x , definita come deposizione/concentrazione per la deposizione secca e deposizione/concentrazione/precipitazione per la deposizione umida, ottenuta dall'applicazione di alcuni modelli di chimica e trasporto per alcuni paesi europei (Francia, Gran Bretagna, Germania, Polonia e Spagna) per l'anno 2009 (Bessagnet 2013).....	176

Indice delle tabelle

Tabella 2.1: effetti sulla salute umana causati dall'ammoniaca (The-Engineering-Toolbox, 2012)	13
Tabella 2.2: Esempi di stime di emissioni globali di NH ₃ [Mt N-NH ₃ /y] in atmosfera e di deposizione totale di NH _x [Mt N-NH _x /y] (Sutton et al., 2008)	15
Tabella 2.3: principali fonti di emissione di NH ₃ (Bouwman et al., 1997)	16
Tabella 2.4: fattori di emissione di NH ₃ da allevamento relativi all'Italia e all'anno 2009 (ISPRA, 2011).....	20
Tabella 2.5: fattori di emissione di NH ₃ per i fertilizzanti sintetici, espressi come percentuale di N-NH ₃ emesso rispetto al contenuto di N totale(EMEP/CORINAIR, 2007).....	21
Tabella 2.6: fattori di emissione di NH ₃ per alcune tipologie di animali domestici o selvatici (Sutton et al. 2000).	25
Tabella 2.7: fattori di emissione associati ad alcune tipologie di suolo (Sapek et al., 2013).	26
Tabella 3.1: dati osservati di ammoniaca e ammonio particolato presenti in letteratura.	38
Tabella 3.2: caratteristiche geografiche delle stazioni di ammoniaca della rete regionale (ARPA Lombardia).	39
Tabella 3.3: disponibilità dei dati, minimo, massimo, media e deviazione standard per ogni stazione di misura, relativi all'anno 2010 e all'anno tipo (ARPA Lombardia).	41
Tabella 4.1: Parametri al suolo e in quota assegnati nelle condizioni iniziali e al contorno.....	55
Tabella 4.2: Definizione delle componenti fisiche utilizzate nella simulazione con il codice WRFV3	57
Tabella 4.3: Moduli di CAMx per i principali processi fisici.....	59
Tabella 4.4: meccanismi chimici implementati in CAMx.	62
Tabella 5.1: caratteristiche del sistema di griglie innestate di CAMx	65
Tabella 5.2: suddivisione verticale dei domini di CAMx	66
Tabella 5.3: numero di stazioni e disponibilità complessiva di dati per ogni inquinante e per ogni tipologia di area, relativi alle stazioni italiane appartenenti al dominio d03.....	70
Tabella 5.4: stazioni di qualità dell'aria selezionate per la validazione della simulazione modellistica	71
Tabella 5.5: stazioni meteorologiche selezionate per la validazione della simulazione modellistica	71
Tabella 5.6: coefficienti di correlazione tra le varie stazioni per i periodi summer e fall	80
Tabella 5.7: coefficiente di correlazione tra l'ammoniaca e gli altri inquinanti, per la stazione di Bertanico e di Milano via Pascal, e per i due periodi "summer" e "fall".	83
Tabella 5.8: coefficienti di correlazione tra le concentrazioni di ammoniaca e i principali parametri meteorologici.....	89
Tabella 6.1: performance delle due simulazioni meteorologiche 01 (NO NUDGING) e 03 (SI NUDGING - SI PBL) a confronto. I valori sono calcolati complessivamente per entrambi i periodi SUMMER e FALL	104
Tabella 7.1: parametri statistici calcolati per la serie temporale delle concentrazioni giornaliere di ogni inquinante, nei periodi SUMMER e FALL.....	129

Executive Summary

L'andamento delle concentrazioni di ammoniaca presenti in Lombardia nell'anno 2010 è stato investigato tramite l'analisi di misure in continuo e la ricostruzione modellistica ad opera del modello euleriano di chimica e trasporto CAMx.

Il dominio di simulazione scelto copre l'intera pianura padana, così da poter ricostruire i processi di trasformazione degli inquinanti primari e di formazione di quelli secondari, in particolare quelli relativi al PM, alla giusta scala spazio-temporale. L'analisi della capacità descrittiva del modello, con specifico riferimento al caso dell' NH_3 , è invece limitata alla sola Lombardia, regione per cui sono disponibili le misure della Rete di Rilevamento della Qualità dell'Aria (RRQA) di ARPA Lombardia.

La realizzazione di questo studio, oltre alle misure di ammoniaca, ha richiesto la raccolta di due tipologie di dati osservati: le misure meteorologiche, acquisite dalla rete SMAM dell'aeronautica militare e dalla rete meteo ARPA delle regioni Lombardia, Veneto, Piemonte ed Emilia Romagna e le misure di concentrazione degli inquinanti convenzionali (appartenenti al database internazionale AIRBASE) e delle componenti ioniche del particolato (appartenenti al database EMEP).

Analizzando il *dataset* completo delle misure di concentrazione disponibili, sono stati individuati due periodi ottimali in cui condurre la simulazione: il primo, denominato *SUMMER*, occupa l'intero mese di giugno, mentre il secondo, denominato *FALL*, inizia il 15 settembre e termina il 14 ottobre del 2010 (figura I). Tali periodi, scelti sostanzialmente in funzione della disponibilità di misure di ammoniaca e della presenza di comportamenti peculiari di NH_3 e degli altri inquinanti come NO_x e PM_{10} , evidenziano due situazioni differenti ma entrambe particolarmente rappresentative dell'inquinamento tipico del bacino padano.

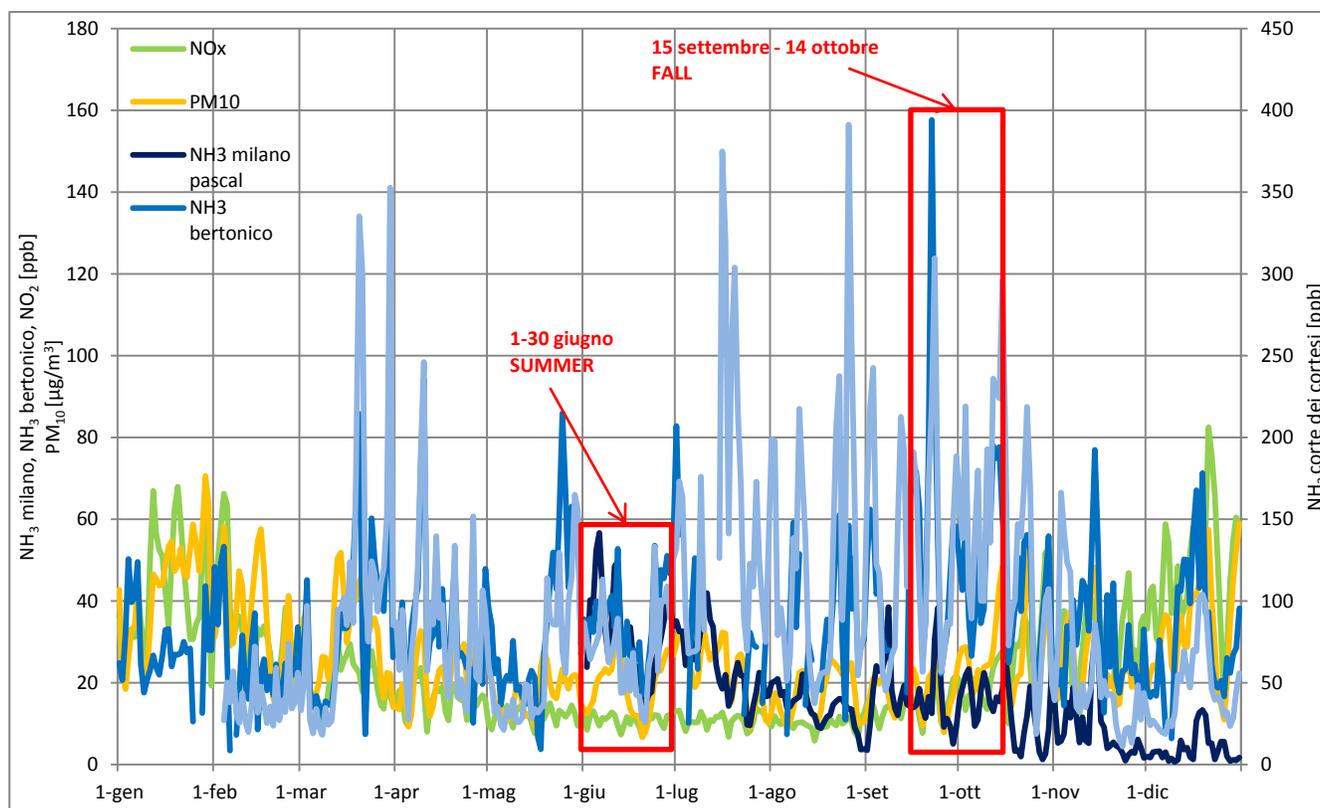


Figura I: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurata presso le 4 stazioni di ARPA Lombardia. In rosso sono evidenziati i periodi selezionati per la simulazione modellistica.

In seguito, per i due periodi selezionati, è stato analizzato dettagliatamente il comportamento dell'ammoniaca relazionato a quello degli altri inquinanti e alla meteorologia. La concentrazione di ammoniaca nelle aree emissive, come Bertanico e Corte dei Cortesi, è risultata molto elevata e segue l'andamento tipico degli inquinanti emessi localmente, come NO_x , mentre nelle aree "sottovento" come Milano, tale correlazione non viene rilevata. Per la stazione di Milano via Pascal, in aggiunta, le concentrazioni registrate in estate sono molto maggiori di quelle misurate in autunno.

Nelle prime due stazioni, inoltre, l'andamento del vento e delle concentrazioni di inquinanti sono anti-correlati, mentre nelle stazioni remote questo effetto appare più sfumato, quasi ad indicare una correlazione tra v_w e NH_3 .

La condizione di circolazione estiva, con venti prevalentemente provenienti dai settori SUD-EST, influisce fortemente sulle concentrazioni di ammoniaca misurate nella stazione di Milano in tutto per mese di giugno mentre nella situazione autunnale, più stagnante, le concentrazioni rilevate a Milano appaiono influenzate maggiormente dai singoli episodi meteorologici (alternanza di condizioni di debole circolazione e tempo perturbato con vento più intenso e precipitazioni).

L'analisi dei campi di emissione è stata predisposta a partire dall'inventario nazionale ISPRA, con dettaglio provinciale, dagli inventari regionali INEMAR, con dettaglio comunale, e dall'inventario europeo EMEP, utilizzato per gli stati esteri rientranti nel dominio.

I risultati relativi agli input emissivi prodotti dal modello SMOKE (figura II) hanno evidenziato come i territori della bassa Lombardia e le aree piemontesi comprese tra Cuneo e Torino siano le maggiori sorgenti areali di emissioni di ammoniaca.

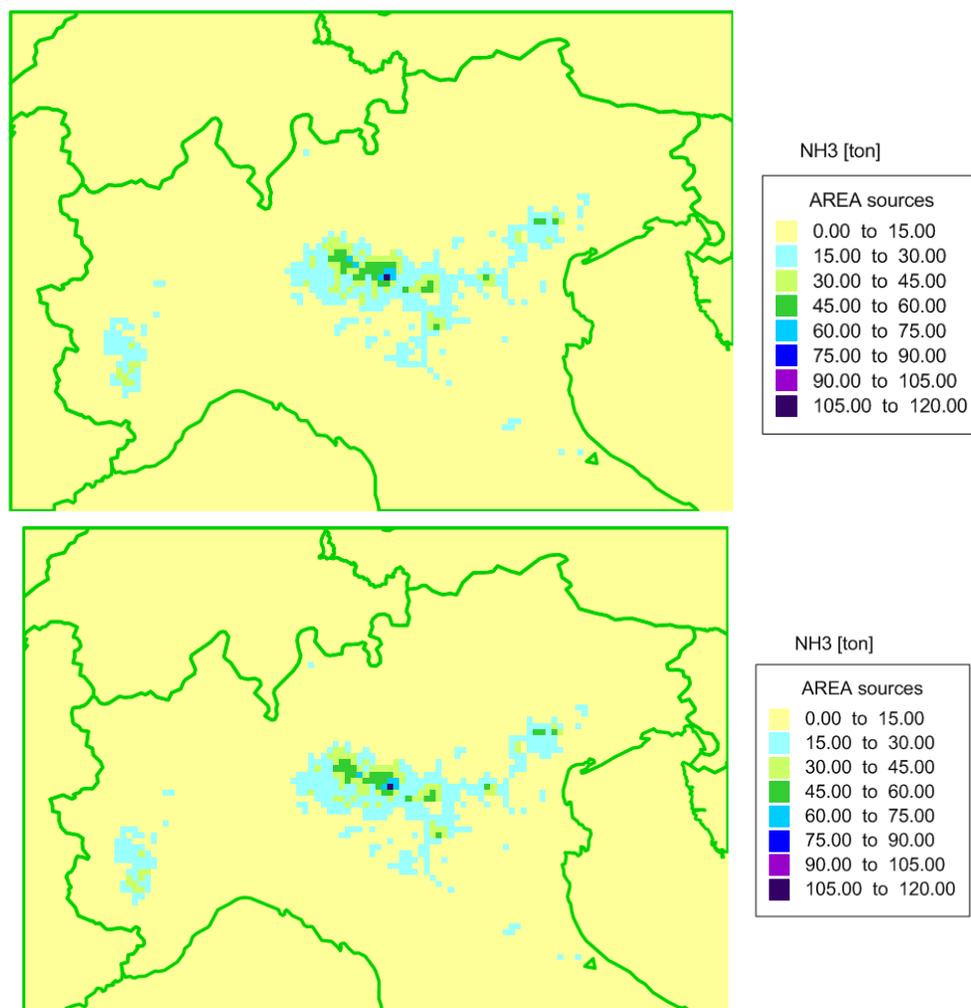


Figura II: emissioni di ammoniaca da sorgenti areali elaborate da SMOKE per il caso SUMMER (sopra) e FALL (sotto)

Non essendo disponibili serie temporali di emissioni con cadenza oraria o giornaliera tramite cui effettuare la validazione, l'andamento temporale ottenuto da SMOKE è stato prima normalizzato e poi confrontato con l'andamento temporale delle concentrazioni normalizzate di ammoniaca dell'anno tipo nelle 4 stazioni di misura, per verificare l'ipotesi che, almeno nelle aree ad alta intensità emissiva, il comportamento delle concentrazioni rispecchi quello delle emissioni. Il confronto ha mostrato una discreta correlazione lungo l'arco dell'anno, affetta però da alcuni episodi di forte sottostima e sovrastima. In aggiunta, la media del rapporto calcolato tra le emissioni stimate a Corte dei Cortesi e a Bertanico è risultata inferiore della media del rapporto tra le concentrazioni misurate nelle medesime stazioni, indice che il modello probabilmente tende a sottostimare le emissioni a Corte dei Cortesi e/o a sovrastimare le emissioni a Bertanico.

La ricostruzione dei campi meteorologici è stata effettuata attraverso l'applicazione del modello WRF. In particolare, sono state condotte tre simulazioni differenti: nella prima non è stata utilizzata la tecnica di *nudging*, nella seconda è stata utilizzata, ma solamente per i livelli superiori al PBL, mentre nella terza è stata

utilizzata per tutto il dominio verticale. Le differenze più significative si verificano tra la prima e la terza simulazione, la quale, alla luce delle migliori prestazioni ottenute, è stata utilizzata come input meteorologico al modello CAMx.

Dal confronto tra le serie temporali osservate e simulate di temperatura, umidità specifica e velocità del vento si sono ottenuti buoni risultati per tutti e tre i parametri sia in termini di correlazione che di precisione dell'individuare i valori assunti dalle variabili, con tuttavia una tendenza generale alla sottostima nel caso di umidità specifica e temperatura, e sovrastima nel caso della velocità del vento.

Per la direzione del vento, invece, sono state confrontate le rose dei venti osservate e stimate: i risultati ottenuti dal confronto hanno rilevato, anche in questo caso, una buona efficienza della simulazione.

Per quanto riguarda la stima delle precipitazioni, il confronto effettuato per il solo caso SUMMER tra dati osservati e simulati ha mostrato l'evento di pioggia che ha luogo dal 15 al 20 giugno venga riconosciuto dal modello solo in alcuni dei giorni previsti e, dove identificato, venga sottostimato in termini di intensità.

Una volta terminata la fase di predisposizione degli input si è proceduto all'applicazione del modello CAMx, i cui output sono costituiti dai campi di concentrazione dei principali inquinanti atmosferici, relativi all'intero dominio e con frequenza oraria.

La distribuzione spaziale delle concentrazioni di ammoniaca (figura III) mostra i massimi nelle aree del cremonese, caratterizzate da ingenti emissioni provenienti da pratiche agricole.

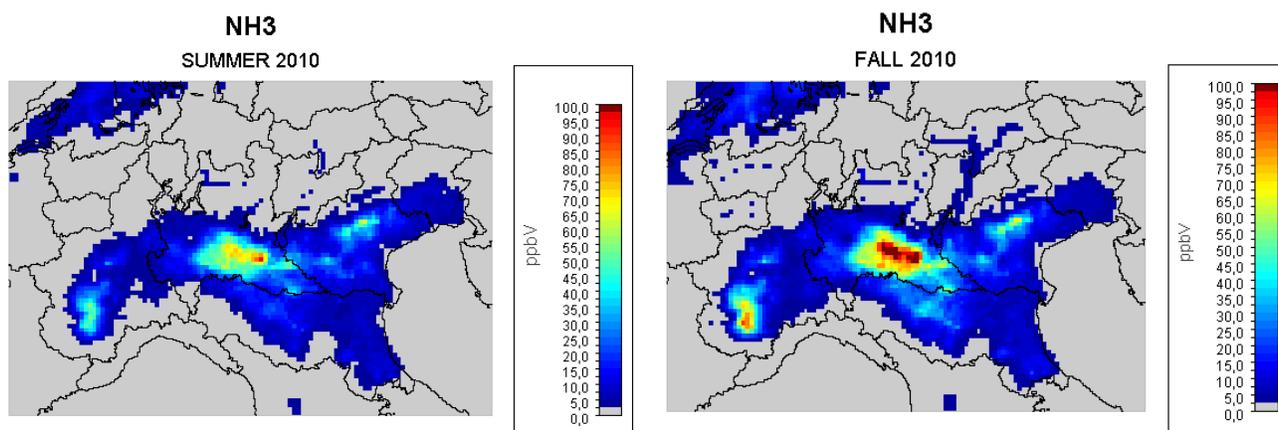


Figura III: distribuzione delle concentrazioni medie di ammoniaca simulate da CAMx nel bacino padano

L'andamento annuale delle concentrazioni è governato sostanzialmente dalle emissioni, per le sole aree prossime alle sorgenti, e dalla temperatura: i valori massimi vengono raggiunti complessivamente nei mesi primaverili e estivi, mentre i valori minimi nei mesi invernali. L'andamento giornaliero delle concentrazioni invece, varia in funzione della distanza dalle sorgenti di emissione: nelle aree più prossime, i picchi si verificano la mattina in concomitanza con le maggiori attività emissive e con le condizioni favorevoli all'accumulo; nelle aree più remote, al contrario, i valori massimi si verificano nel pomeriggio, in corrispondenza dell'aumento di temperatura e della brezza proveniente dalle regioni ad alta intensità emissiva.

I risultati prodotti da CAMx sono stati successivamente validati, attraverso il confronto con il dataset misurato, descritto in precedenza.

Il modello CAMx si è rivelato particolarmente efficiente nel minimizzare gli scarti per quanto riguarda il periodo estivo, ovvero nel ricostruire i valori medi e nel massimizzare la correlazione per quanto riguarda il periodo autunnale, ovvero nel replicare la variabilità temporale, mostrando tuttavia una tendenza generale alla sottostima.

Il confronto tra le serie temporali delle concentrazioni di ammoniaca osservate e simulate nelle stazioni ad alta intensità emissiva ha mostrato degli esiti piuttosto positivi. La sovrastima registrata a Bertonico (figura IV) e la sottostima registrata a Corte dei Cortesi, inoltre, confermano le considerazioni effettuate nell'analisi dei risultati di SMOKE. Per le stazioni di Milano via Pascal (figura V) e Moggio, invece, le prestazioni del modello peggiorano drasticamente, poiché il modello non riesce a replicare adeguatamente il trasporto di ammoniaca proveniente dalle aree emmissive.

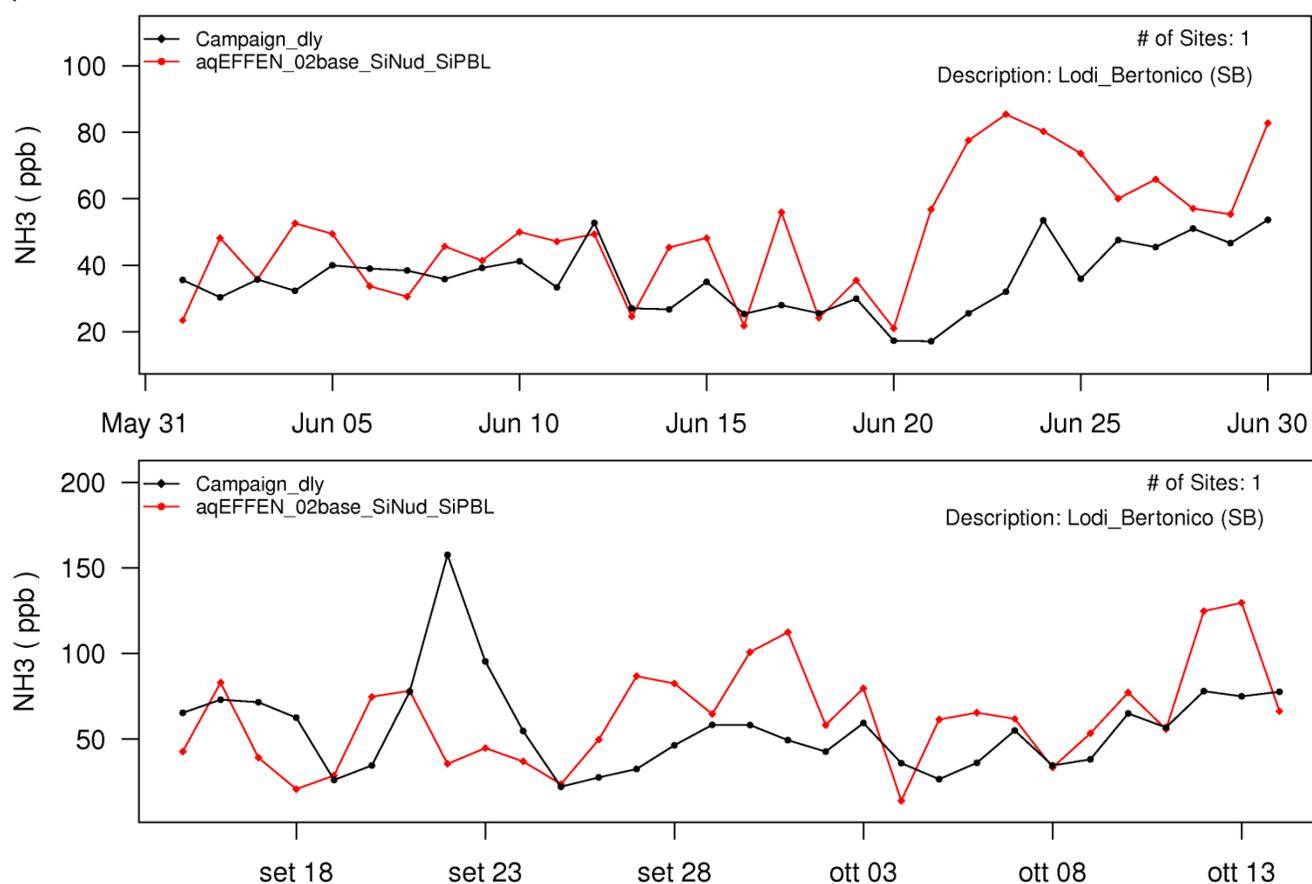


Figura IV: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Bertonico per i periodi SUMMER e FALL

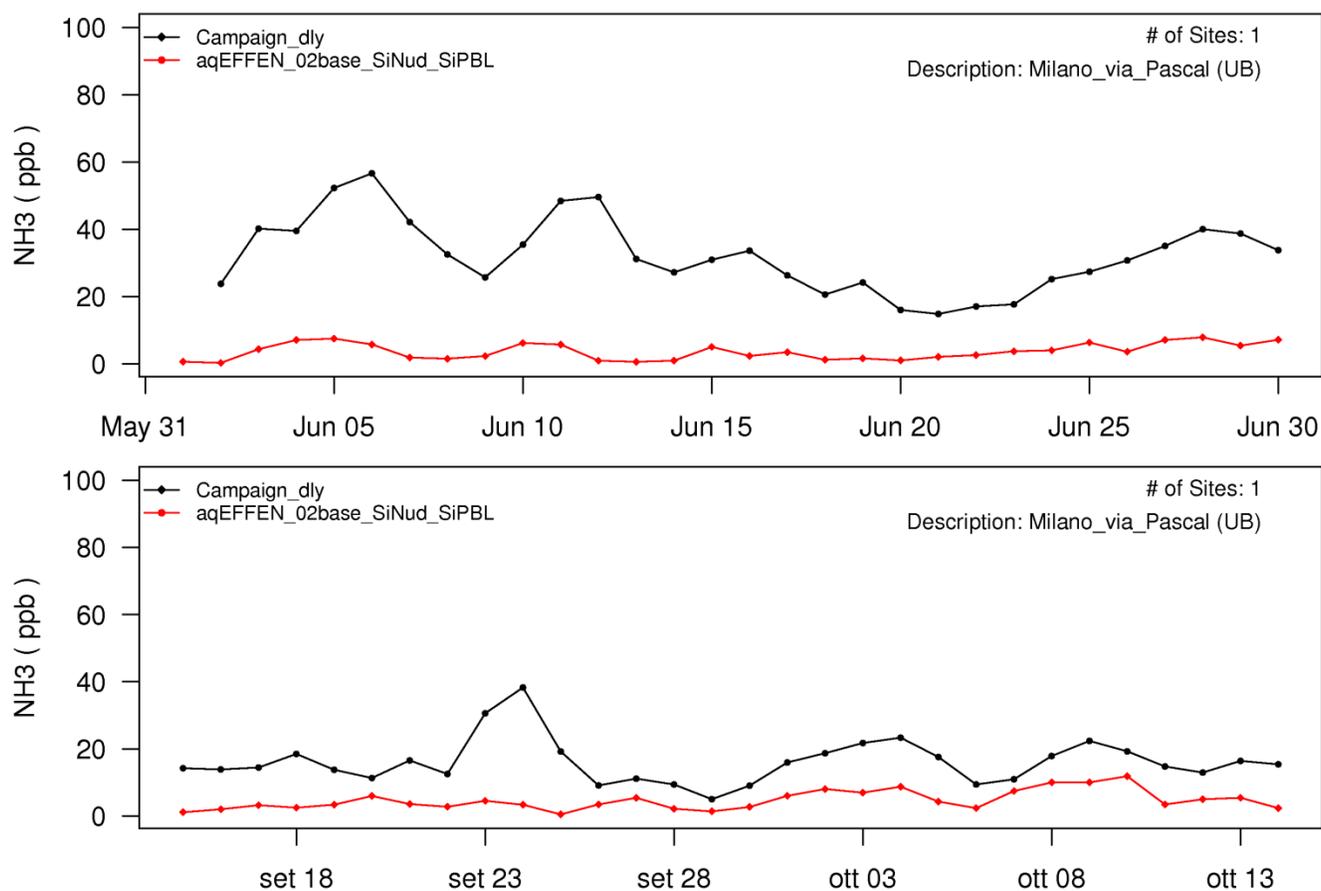


Figura V: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Milano via Pascal per i periodi SUMMER e FALL

Lo stesso tipo di analisi condotta per altri inquinanti, come NO_x , SO_2 , PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$, NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{--} ha mostrato risultati soddisfacenti, mantenendo comunque una tendenza alla sottostima. Dall'analisi delle serie temporali di particolato (figura VI) è emersa inoltre una sovrastima sistematica delle concentrazioni nella parte centrale del mese durante l'episodio SUMMER, in relazione alla sottostima dell'evento di pioggia presente dal 15 al 20 giugno.

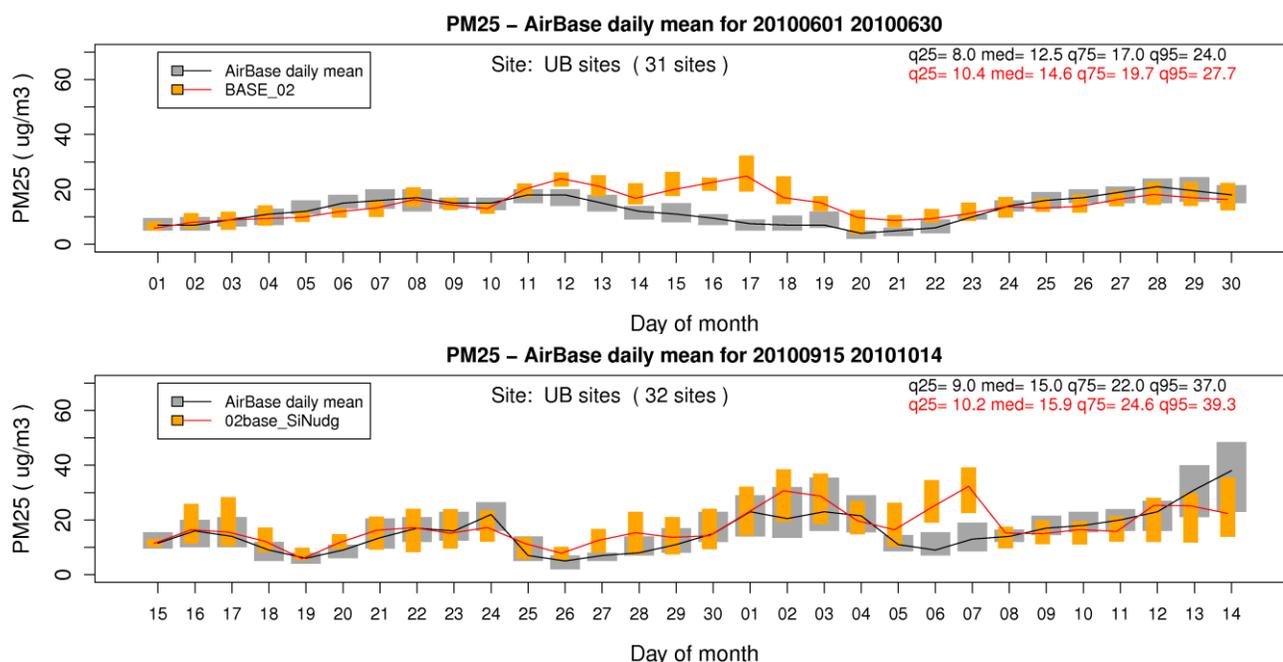


Figura VI: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di $PM_{2.5}$ osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni urbane (UB), negli episodi SUMMER e FALL. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.

Il confronto tra il giorno tipo delle concentrazioni misurate e stimate ha prodotto buoni risultati per gli inquinanti tradizionali, come ad esempio NO_x , ma non molto soddisfacenti per quanto per l'ammoniaca: nelle stazioni di Bertonico e Corte dei Cortesi si è evidenziata una forte sovrastima notturna e una forte sottostima diurna, mentre per le stazioni di Milano e Moggio la sottostima si è rivelata costante per tutte le ore del giorno. Gli andamenti osservati e simulati, in tutti e 4 i casi, inoltre, sono risultati anti-correlati.

In aggiunta, la sottostima delle concentrazioni nelle ore diurne, in relazione alla direzione di provenienza e all'intensità che i venti assumono proprio in queste ore del giorno, potrebbe essere la causa di un minor trasporto di ammoniaca dalle aree del cremonese alle regioni nord-settentrionali.

L'analisi di sensitività condotta per lo studio in questione ha portato alla modifica di tre parametri fondamentali, nell'ordine la modifica del profilo di modulazione delle emissioni orarie di ammoniaca, lo spegnimento delle trasformazioni chimiche e l'annullamento della fase di deposizione secca e umida.

Per la realizzazione del primo punto è stato sostituito, all'interno del modello SMOKE, il profilo di disaggregazione temporale per il macro-settore agricoltura con un profilo specifico per l'ammoniaca. I risultati ottenuti mostrano una forte sensibilità a tale modifica nelle aree ad alta intensità emissiva e una bassa sensibilità nelle aree remote. L'andamento delle concentrazioni medie orarie nell'arco della giornata, tuttavia, non riflette di pari passo il cambiamento del profilo emissivo: si registra infatti una diminuzione delle concentrazioni per le ore notturne mentre la situazione diurna rimane pressoché invariata, segno che in quella parte della giornata la maggior forza in gioco rimane l'innalzamento del PBL. Il mancato incremento delle concentrazioni diurne, inoltre, si riflette anche sull'andamento delle medie giornaliere, le quali risultano nel complesso ulteriormente sottostimate.

L'annullamento delle reazioni chimiche, invece, ha influenzato in maniera piuttosto esigua la stima delle concentrazioni di NH_3 : la quantità di ammoniaca presente nel dominio di simulazione è talmente elevata che solo una piccola parte di essa viene consumata dalle reazioni chimiche, a tal punto da non costituire assolutamente un fattore limitante nella formazione di inquinanti secondari.

La terza e ultima modifica riguarda lo spegnimento del processo di deposizione, che è stata in primo luogo applicata agli input emissivi originari, senza modifica del profilo di modulazione. I risultati ottenuti per lo spegnimento della deposizione umida hanno mostrato un lieve aumento delle concentrazioni, limitate ovviamente ai giorni in cui si sono verificati eventi di pioggia. I risultati ottenuti per lo spegnimento della deposizione secca, invece, hanno mostrato variazioni molto più significative: gli incrementi nelle stime delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca sono notevoli, sia per le aree vicine alle sorgenti di emissione, che per quelle lontane.

La stessa modifica accompagnata dal cambiamento del profilo di modulazione delle emissioni di NH_3 ha mostrato delle evoluzioni significative anche nella struttura del giorno tipo: le concentrazioni medie orarie sono diminuite nelle ore notturne e aumentate nelle ore diurne, a tal punto da migliorare decisamente la correlazione esistente tra i valori osservati e quelli simulati. Lo spegnimento della deposizione, in aggiunta, ha consentito di apprezzare l'effetto della variazione del profilo emissivo di NH_3 anche nei luoghi più distanziati dalle fonti di emissione (figura VII).

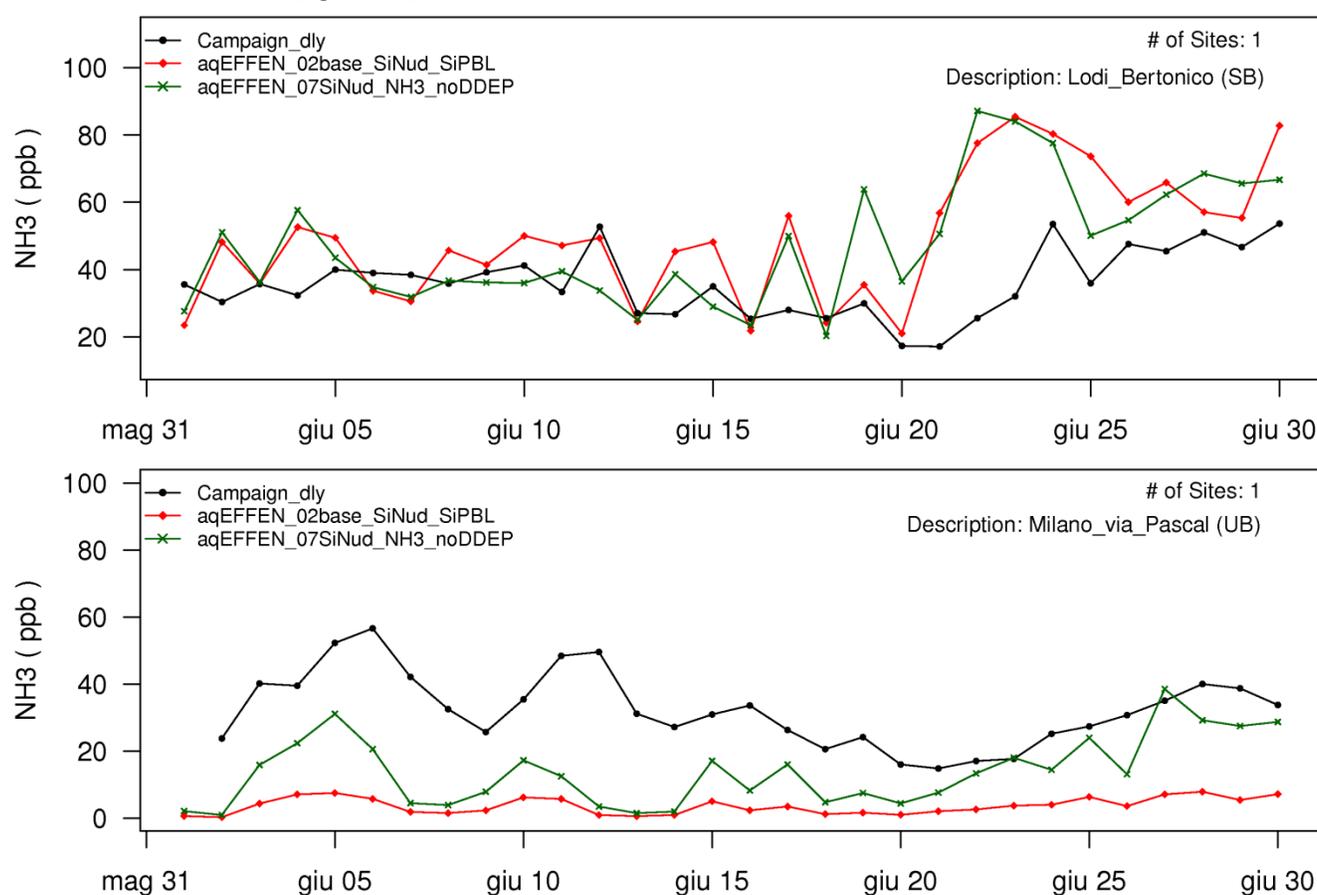


Figura VII: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Bertonico (sopra) e Milano via Pascal (sotto)

Anche i riscontri bibliografici, focalizzati principalmente sulla modellizzazione del flusso bi-direzionale della deposizione secca, hanno confermato la possibilità che la sottostima generale riscontrata nei risultati della simulazione sia dovuta a un'intensità eccessiva attribuita da CAMx al processo di deposizione secca, il quale, insieme alla costruzione di un appropriato profilo di modulazione delle emissioni di ammoniaca, si profila come elemento prioritario su cui incentrare gli sviluppi futuri.

1 Introduzione

Lo scopo di questo lavoro consiste nel descrivere e implementare le conoscenze a disposizione sul comportamento dell'ammoniaca, attraverso l'utilizzo di un articolato sistema modellistico il cui cuore è costituito dal modello di chimica e trasporto CAMx. L'ammoniaca aerodispersa non è considerata un inquinante tra i più dannosi per l'uomo e per l'ambiente, a tal punto che non esiste una normativa europea, italiana o regionale che ne regoli il rilascio o ne limiti la presenza in atmosfera; inoltre, gli studi relativi a questa sostanza, soprattutto per quanto riguarda il territorio italiano, sono piuttosto limitati.

L'ammoniaca tuttavia ricopre un ruolo fondamentale nella formazione di alcuni composti, come il nitrato d'ammonio e il solfato di ammonio in fase particolato, responsabili del Materiale Particolato Secondario, di cui sono ben più accreditati gli impatti sull'uomo e sull'ambiente.

L'area su cui si è focalizzato lo studio è la Pianura Padana, nota come uno dei territori critici a livello mondiale dal punto di vista dell'inquinamento atmosferico, a causa di una sfavorevole concomitanza di particolari condizioni morfologiche, climatiche ed emmissive.

Tale situazione non viene smentita neanche per quanto riguarda l'ammoniaca; dalla ricostruzione della distribuzione di NH_3 sull'intero pianeta ottenuta tramite osservazioni via satellite (Clarisse et al, 2009), la Pianura Padana rientra nei 28 principali *hotspots* individuati (Figura 1.1), a causa delle ingenti emissioni che hanno luogo nel sud-est della Lombardia derivanti dall'agricoltura e dall'allevamento dei suini.

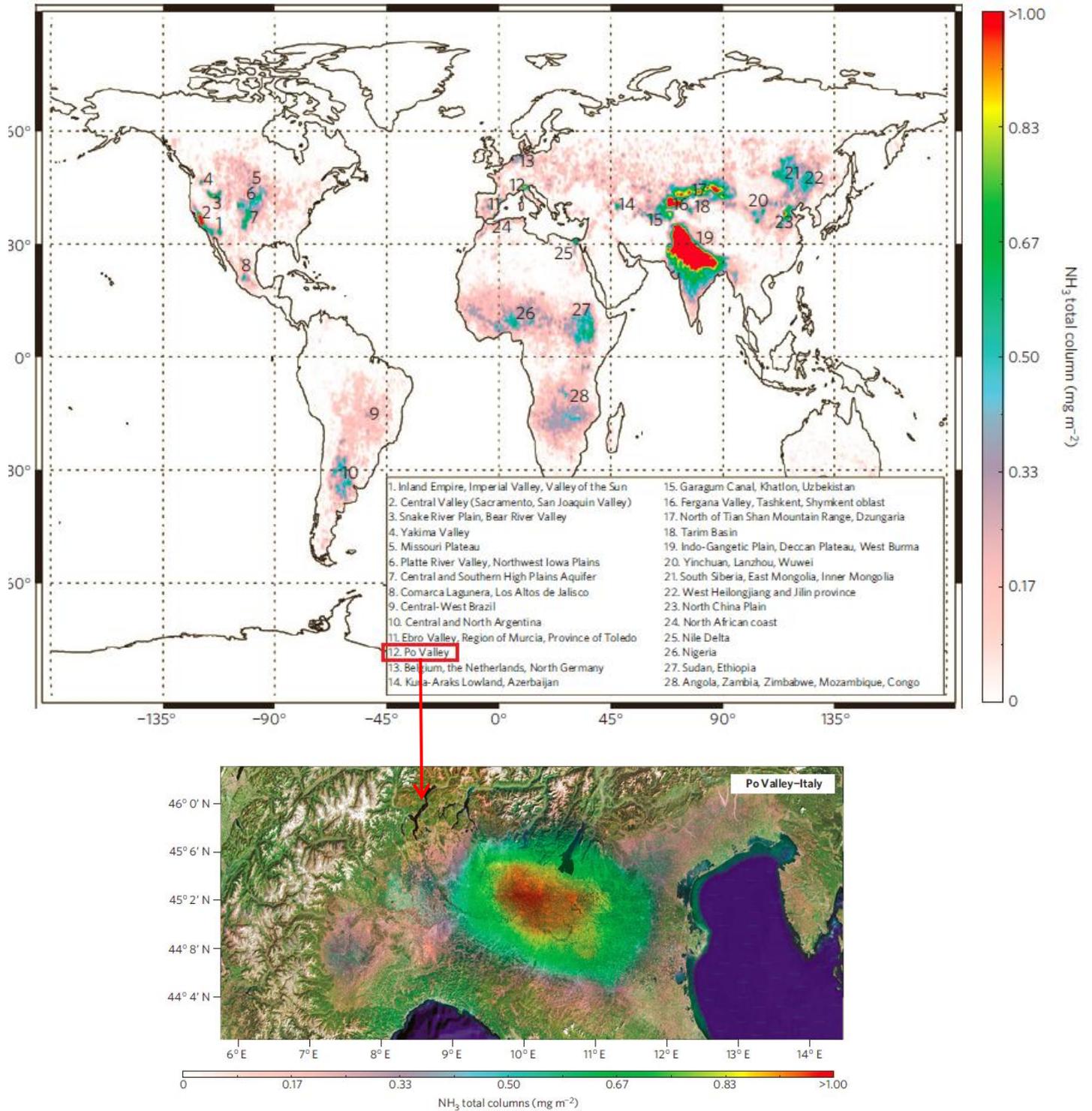


Figura 1.1: distribuzione media annuale di NH_3 (mg/m^2) per l'anno 2008 ottenuta tramite le misure satellitari IASI, Infrared Atmospheric Sounding Interferometer (Clarisse et al., 2009)

La criticità dell'area in questione, accompagnata dai limitati riscontri bibliografici e dalle ripercussioni che l'ammoniaca può avere sugli altri inquinanti, rappresenta un ambiente ottimale da dedicare all'applicazione di un modello di chimica e trasporto come CAMx.

I modelli, infatti, all'interno della normativa europea (DIRETTIVA 2008/50/CE), vengono riconosciuti come elemento importante "per consentire un'interpretazione dei dati puntuali in termini di distribuzione geografica della concentrazione e per costituire una base per il calcolo dell'esposizione collettiva della popolazione". I modelli diventano quindi strumenti per "la predisposizione dei piani e programmi di miglioramento e possono essere utilizzati per definire le migliori strategie di monitoraggio e risanamento o produrre scenari di riferimento per valutare l'impatto di nuove sorgenti emmissive".

Il seguente lavoro di tesi si divide concettualmente in due parti: la prima parte consiste nell'acquisire una conoscenza dettagliata sull'entità e sul comportamento dell'ammoniaca atmosferica nella Pianura Padana, concentrandosi in particolar modo sulla regione Lombardia, dove sono attive stazioni di misura localizzate in aree a diversa vocazione territoriale; la seconda è dedicata alla ricostruzione modellistica dell'inquinamento da ammoniaca nel bacino padano, in due specifici periodi di simulazione, uno estivo, denominato *summer*, e uno autunnale, denominato *fall*, con particolare attenzione alla validazione e alla sensitività del modello.

2 Il ruolo dell'ammoniaca in atmosfera

2.1 Gli effetti sull'uomo e sull'ambiente

L'ammoniaca è il terzo più abbondante composto azotato e il maggior gas alcalino presente in atmosfera e, di conseguenza, gioca un ruolo chiave nella neutralizzazione dei gas acidi e nella formazione di particolato secondario (Burden et al., 2002; Perrino et al., 2002).

Inoltre è un noto gas odorante, con una soglia di percettibilità di 1,5 ppm (Nagata, 2003); alcuni studi hanno dimostrato che in concentrazioni superiori a 25 ppm può causare mal di testa, nausea e infiammazioni a naso, gola, occhi e pelle (Bai et al., 2006).

I principali effetti sulla salute umana causati dall'ammoniaca e le relative concentrazioni a cui si verificano sono riportati nella Tabella 2.1.

Concentrazione di ammoniaca in atmosfera [ppm]	Effetti sulla salute umana
< 25	Percettibile all'olfatto
30	Spiacevole, necessità di supporti alla respirazione
100	Lieve irritazione agli occhi, alla gola e alle membrane delle mucose. Possibile sviluppo di tolleranza dopo 1-2 settimane, senza effetti avversi.
140	Moderata irritazione agli occhi. Nessun effetto a lungo termine se l'esposizione rimane inferiore alle 2 ore.
400	Moderata irritazione alla gola. Danni alle membrane delle mucose per esposizioni maggiore di 1 ora.
500	IDLH (valore soglia per letalità immediata)
1000	Caustico per le vie aeree
1700	Letale dopo piccole esposizioni, minori di mezz'ora.
5000	Pericolo di vita immediato
>15000	Necessarie protezioni complete per tutto il corpo
160000 - 170000	Infiammabile in aria a 50°C

Tabella 2.1: effetti sulla salute umana causati dall'ammoniaca (The-Engineering-Toolbox, 2012)

Una volta depositata al suolo, l'ammoniaca può interferire con gli ecosistemi, sia direttamente come NH_3 , sia indirettamente andando a incrementare gli apporti di azoto totale.

Per quanto riguarda gli effetti diretti, si verificano danni alla vegetazione quando l'assorbimento di ammoniaca da parte delle foglie supera la capacità di disintossicazione della pianta stessa (Krupa, 2003).

Per quanto concerne gli effetti indiretti, invece, l'accumulo di azoto da parte delle riserve acquatiche e terrestri può causare effetti sia positivi che negativi (Galloway and Cowling, 2002). Infatti, nei sistemi naturali in cui l'azoto costituisce l'elemento limitante, un ulteriore apporto dall'atmosfera può incrementare la produttività delle piante e dei suoli (Padgett et al., 1999) e la capacità di stoccaggio del carbonio delle foreste temperate (Sievering, 2000). Al contrario, quando l'apporto di azoto eccede i fabbisogni del sistema, si incorre in fenomeni di acidificazione dei suoli, degrado delle foreste, eutrofizzazione delle acque superficiali e perdita di biodiversità (Fangmeier et al., 1994; Van der Eerden et al., 1998).

Secondo quanto riportato dall'*Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC, 2006), inoltre, l'1% dell'azoto in forma ammoniacale (N-NH_3) depositato, viene ossidato e riemesso in atmosfera sotto forma di protossido di azoto (N_2O) il terzo principale gas serra.

Come accennato in precedenza, l'ammoniaca svolge un importante ruolo nella formazione del particolato atmosferico secondario in quanto, reagendo con i gas acidi presenti in atmosfera, dà origine ai sali di ammonio. In particolare, si formano solfato d'ammonio, nitrato d'ammonio e cloruro d'ammonio quando l'ammoniaca reagisce rispettivamente con acido solforico, acido nitrico e acido cloridrico. Tali composti contribuiscono alla formazione di particolato secondario in atmosfera, che va ad occupare, per quanto riguarda l'Europa, una larga fetta del PM_{10} , dal 50% al 90%, e del $\text{PM}_{2,5}$, più del 50% (Erisman and Schaap, 2004).

Tra i principali effetti del particolato atmosferico si riscontrano problemi alla salute umana, in particolare per l'apparato respiratorio e cardio-circolatorio (Donaldson et al., 2001), diminuzione della visibilità dovuta all'incremento dello *scattering* della luce (Barthelmie and Pryor, 1998) e coinvolgimento nei cambiamenti climatici dovuto alle variazioni della forzante radiativa diretta e indiretta (Adams e Seinfeld, 2001; Haywood e Boucher, 2000).

Il tempo di residenza dell'ammoniaca gassosa in atmosfera è di pochi giorni, mentre aumenta fino a qualche settimana per l'ammonio particolato. Di conseguenza, quest'ultimo può essere trasportato a distanze molto maggiori (Aneja et al., 2000). Più precisamente, alcuni studi hanno dimostrato che circa la metà dell'ammoniaca emessa si deposita nel raggio di pochi chilometri, mentre la restante viene trasportata per centinaia di chilometri sotto forma di sali di ammonio (Perrino et al., 2007). Gli impatti elencati in precedenza causati dalla deposizione, si possono quindi estendere per aree molto ampie.

Inoltre, poiché la reazione di formazione del nitrato e del cloruro di ammonio è facilmente reversibile, si possono avere ulteriori rilasci di ammoniaca, acido nitrico e acido cloridrico anche a distanze notevoli rispetto al punto di emissione. Per quanto concerne il solfato di ammonio, invece, poiché la sua reazione di formazione è sostanzialmente irreversibile (Aneja et al., 2000), esso è caratterizzato da una distribuzione spaziale omogenea.

2.2 Le fonti di emissione

Numerosi autori in letteratura hanno riportato stime dell'ammoniaca emessa a livello globale. Sutton et al. (2008) hanno raggruppato i principali studi effettuati, riassunti nella Tabella 2.2, riportando le stime delle emissioni totali, antropogeniche, naturali terrestri, naturali oceaniche, relative alla combustione di biomasse e le stime della deposizione totale di ammoniaca. Sebbene gli studi più datati giungano a valori piuttosto discordanti, le stime più recenti convergono attorno ad un valore di emissione di ammoniaca globale pari a circa 50 Mt N-NH₃/y. La deposizione totale allo stesso modo è stata stimata essere pari a circa 50 Mt N-NH_x/y, dove con il termine NH_x si intende la somma di ammoniaca gassosa e di ammonio particolato.

Riferimento	Emissioni naturali (terrestri) ^a	Emissioni naturali (oceani) ^a	Combustione di biomasse ^b	Emissioni antropogeniche ^c	Emissioni totali di NH ₃	Deposizione totale
Söderlund e Svensson (1976)	2 - 6	-	-	24 - 47	30 - 50	72 - 153
Crutzen (1983)	< 36	-	< 60	17 - 35	< 130	-
Jaffe (1992)	-	-	-	-	122	112
Schlesinger e Hartley (1992)	10 (6 - 45)	13 (8 - 18)	5 (1 - 9)	47 (35 - 56)	75 (50 - 128)	56
Moller (1996)	8	15	-	30	53	-
Bouwman et al. (1997)	7.2	8.2	4.1	34	54	-
Friedrich e Obermeier (2000)	3	10	7.2	-	-	-
Watts (2000)	4 - 8	10-15	5-7	20-40	50-60	-
Andreae e Merlet (2001)	-	-	8.5	-	-	-
Brasseur et al. (2003)	12	-	-	40	52	52

^a possibili incertezze dovute al fatto che gli ecosistemi terrestri e acquatici assorbono anche ammoniaca. Alcuni valori includono le stime per gli animali selvatici. Le emissioni naturali possono inglobare anche qualche influenza antropica

^b La combustione di biomassa include sia quella naturale che quella antropogenica, ma prevale quest'ultima

^c Gli animali domestici sono la fonte principale, seguono i fertilizzanti minerali e la combustione dei combustibili

Tabella 2.2: Esempi di stime di emissioni globali di NH₃ [Mt N-NH₃/y] in atmosfera e di deposizione totale di NH_x [Mt N-NH_x/y] (Sutton et al., 2008)

È ampiamente riconosciuto che la maggioranza delle emissioni provenga dal settore agricolo, soprattutto per quanto riguarda l'allevamento e l'impiego di fertilizzanti sintetici. Nella Tabella 2.3 viene riportato un esempio di suddivisione, a livello globale, delle principali fonti di emissione proposto da Bouwman (1997).

SORGENTE	EMISSIONE [Mt N-NH ₃ /y]
Bestiame e animali domestici	21.7
Escrementi umani	2.6
Fertilizzanti sintetici	9.0
Colture agricole	3.6
Combustione di biomasse in agricoltura e di biocombustibili	2.7
Combustione di combustibili fossili	0.1
Industria	0.2
Subtotale emissioni antropogeniche	39.9
Animali selvatici	0.1
Ecosistemi indisturbati	2.4
Combustione di biomassa in ecosistemi naturali	3.2
Mari e oceani	8.2
Subtotale emissioni naturali	13.9
Totale	53.8

Tabella 2.3: principali fonti di emissione di NH₃ (Bouwman et al., 1997)

A livello europeo le emissioni stimate sono pari a circa a 4.5 Mt N-NH₃/y (Asman, 1992, ECETOC, 1994). Tali emissioni sono raddoppiate rispetto a quelle dichiarate del 1950 (Asman, Drukker e Janssen, 1988), a causa dell'aumento del numero di animali da allevamento e dell'applicazione di fertilizzanti sintetici, e potrebbero continuare ad aumentare in relazione all'intensificazione della produzione agricola (Sutton, Pitcairn e Fowler, 1993).

Le emissioni globali ed europee di ammoniaca precedentemente illustrate possono essere paragonate, come ordine di grandezza, alle emissioni globali ed europee di ossidi di azoto, pari rispettivamente a 40 (Lee et al., 1997) e 5.1 Mt N-NO_x/anno (Pacyna, Larssen e Semb, 1991). Come evidenziato nella mappa riportata nella Figura 2.1, le maggiori densità di emissione di ammoniaca si registrano in India, Cina e Europa occidentale (Asman, Sutton e Schjørring, 1998).

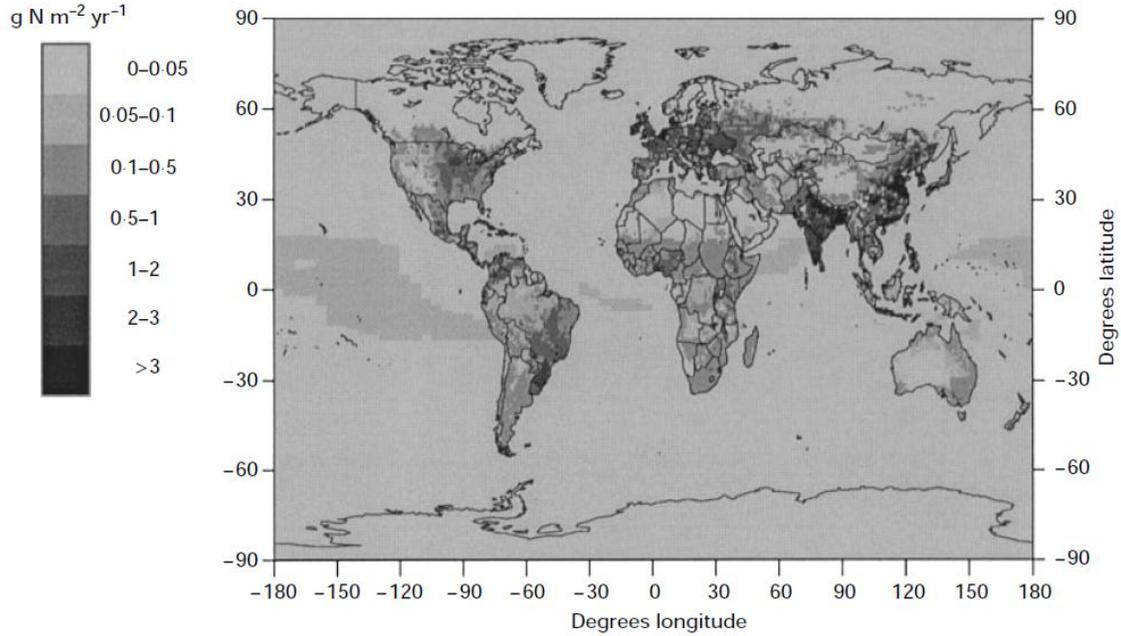


Figura 2.1: Emissioni globali di ammoniaca ($\text{g N-NH}_3/\text{m}^2/\text{y}$) (Bouwman et al., 1997)

A livello europeo, invece, come è mostrato nella mappa in Figura 2.2, il massimo si riscontra in Olanda, con circa $50 \text{ kg N-NH}_3/\text{ha}/\text{y}$, seguita da Belgio e Danimarca (Asman, Sutton & Schjørring, 1998).

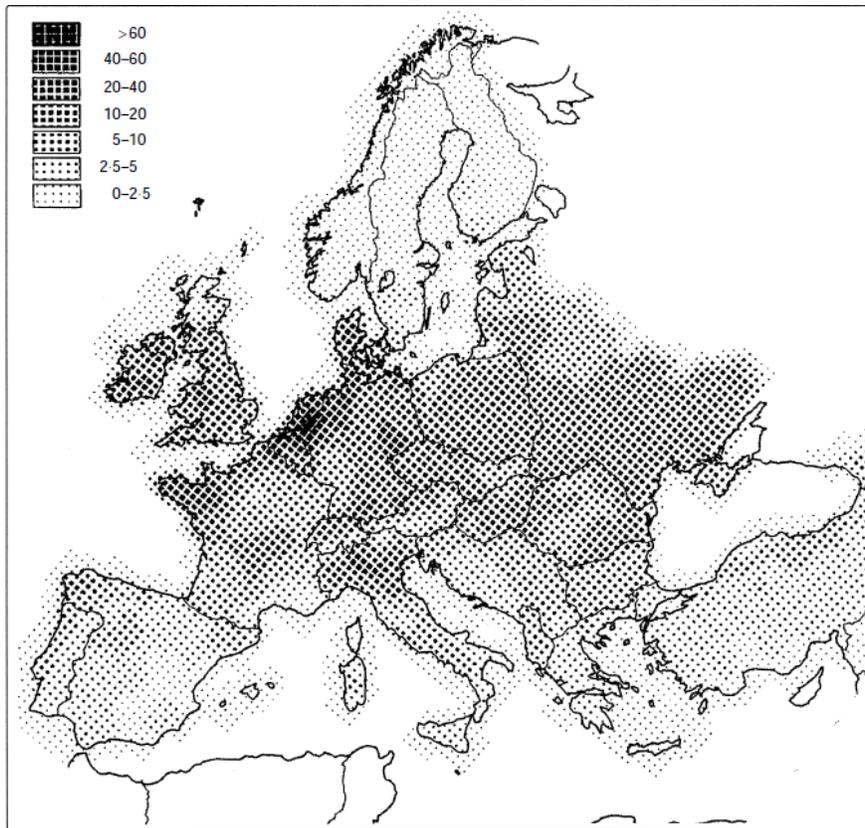


Figura 2.2: Emissioni di ammoniaca in Europa [$\text{kg N-NH}_3/\text{ha}/\text{y}$](Asman,1992).

Tuttavia, esistono ampie incertezze negli inventari di emissione sia per le emissioni annuali totali che per quelle mensili o giornaliere, in quanto l'ammoniaca proviene prevalentemente da sorgenti non puntuali, come ad esempio le operazioni di allevamento e di fertilizzazione dei campi, per le quali è complicato ottenere misure dirette (Pinder et al., 2006).

2.2.1 Settore agricolo

Il settore agricolo è la principale e la più studiata fonte di emissioni di ammoniaca in atmosfera. Le attività principali che rientrano in questo settore sono l'allevamento, specialmente di bovini, pollame, suini e ovini, e l'uso di fertilizzanti sintetici, in particolare solfato di ammonio, nitrato di ammonio, ammoniaca, urea e fosfato di ammonio (Buijsman et al., 1987).

In Figura 2.3 è riportata una mappa che mostra, a scala globale, la frazione di emissioni di ammoniaca derivanti dall'agricoltura rispetto alle emissioni totali, naturali e antropogeniche.

Se confrontata con la mappa riportata in Figura 2.1, si può constatare che le attività agricole costituiscono le maggiori sorgenti di emissione in quelle regioni dove le emissioni complessive sono più elevate (Sutton et al., 2008). Per quanto riguarda l'Europa, il contributo del settore agricolo alle emissioni di ammoniaca è pari all' 80-95% (Van Der Hoek, 1998).

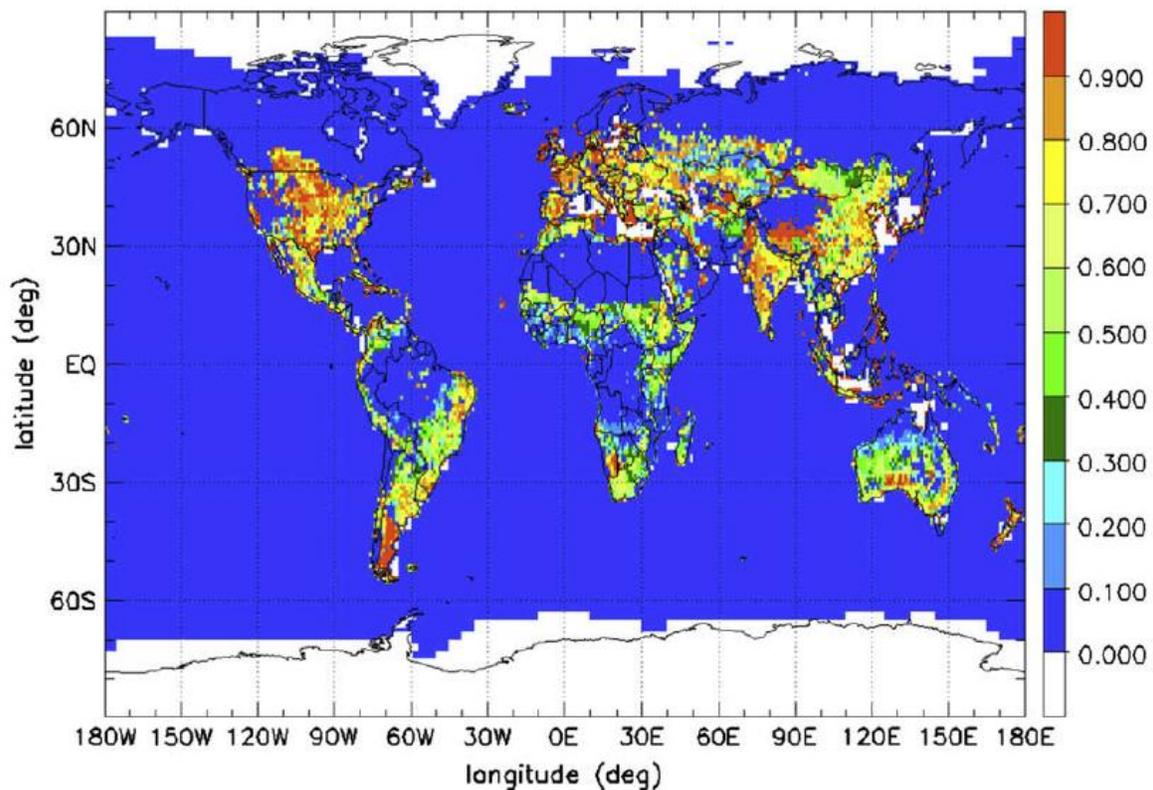


Figura 2.3: frazione di ammoniaca proveniente dal settore agricolo rispetto alle emissioni totali (Sutton et al., 2008)

Le emissioni di ammoniaca dagli allevamenti avvengono sia durante la fase di stoccaggio e dopo lo spargimento del letame (non durante) che da parte degli animali, sia mentre sono nelle stalle sia mentre pascolano (Asman et al., 1998). La quantità di ammoniaca emessa dipende da una serie di fattori quali (Asman et al., 1998):

- Il quantitativo di azoto e di aminoacidi presente nel nutrimento degli animali;
- L'efficienza di conversione dell'azoto dal cibo dell'animale ai prodotti finali dell'allevamento, come latte, carne o uova. Infatti, solo il 10% dell'azoto contenuto nel nutrimento viene convertito, mentre il restante viene escreto nelle feci (30%) e nelle urine (60%) (Tyrrell, 1999);
- La tipologia di allevamento;
- L'età, il peso e la densità (espressa come animali per ettaro) del bestiame.

L'azoto presente nell'urina è particolarmente volatile e gran parte di esso viene emesso in atmosfera. Le emissioni di ammoniaca avvengono previa conversione dell'urea contenuta nell'urina tramite l'enzima ureasi, che si trova principalmente nelle feci (Tyrrell, 1999).

Alcune iniziative per diminuire le emissioni di ammoniaca dall'urina proposte da James Ferguson (1999) dell'università della Pennsylvania comportano:

- la riduzione delle proteine contenute nel nutrimento degli animali, con conseguente riduzione dell'urea prodotta;
- l'inibizione dell'enzima ureasi e della volatilizzazione dell' NH_3 tramite acidificazione.

Le emissioni di ammoniaca dal letame avvengono quando esso viene esposto all'aria e il tasso di emissione dipende da (Asman et al, 1998):

- La concentrazione di ammoniaca nello strato d'aria appena sopra al letame, che è in equilibrio con la concentrazione nel letame stesso. Tale valore dipende a sua volta dalla temperatura e dal pH dello sterco e della superficie sovrastante;
- La concentrazione di ammoniaca ad un'opportuna altezza di riferimento;
- La turbolenza dell'aria.

Tali parametri sono facilmente misurabili per i campi agricoli, mentre sono scarsamente reperibili per le stalle e le strutture di stoccaggio del letame, il che rende difficile soddisfare la simulazione modellistica del tasso di emissione per una specifica situazione o per un particolare periodo (Asman et al., 1998).

Le emissioni di ammoniaca dai fertilizzanti sintetici dipendono allo stesso modo dalla turbolenza dell'aria e dalla concentrazione di NH_3 nel fertilizzante, che a sua volta dipende dalla tipologia del fertilizzante stesso (Asman, 1992).

Generalmente, le emissioni totali medie annue relative all'allevamento e all'utilizzo di fertilizzanti vengono stimate utilizzando i fattori di emissione. Nel primo caso i fattori di emissione sono riferiti al singolo animale e le emissioni vengono calcolate moltiplicando questi ultimi per la numerosità del bestiame. Nel secondo caso, invece, i fattori di emissione sono relativi alla singola unità di massa di fertilizzante e le emissioni vengono ricavate moltiplicandoli per il tasso di applicazione dello stesso (Asman et al., 1998).

2. IL RUOLO DELL'AMMONIACA IN ATMOSFERA

I fattori di emissione per ogni tipo di animale da allevamento relativi all'Italia e all'anno 2009 sono riportati nella Tabella 2.4, mentre quelli relativi ai fertilizzanti azotati sono riportati nella Tabella 2.5. I primi sono comprensivi sia delle operazioni di ricovero, che di stoccaggio e spandimento.

ANIMALE	FATTORE DI EMISSIONE [kg NH₃/capo/y]
Vacche da latte	48.47
Altri bovini	21.21
Bufalini	41.57
Ovini	0.68
Caprini	0.68
Cavalli	5.99
Altri equini	5.99
Scrofe	12.38
Altri suini	5.88
Galline da uova	0.19
Polli da carne	0.15
Altri avicoli	0.35
Conigli	0.54
Animali da pelliccia	1.70

Tabella 2.4: fattori di emissione di NH₃ da allevamento relativi all'Italia e all'anno 2009 (ISPRA, 2011).

FERTILIZZANTE	FATTORE DI EMISSIONE [% di N-NH ₃ /N _{tot}]
Solfato ammonico	10%
Calcio-cianamide	2%
Nitrato ammonico <27%	2%
Nitrato ammonico >27%	2%
Nitrato di calcio	2%
Urea	15%
Altri azotati nitrico	2%
Altri azotati ammoniacale	2%
Altri azotati ammidico	15%
Azoto fosfatici	5%
Azoto potassici	2%
Fosfo-azoto-potassici	2%
Organo minerali	2%

Tabella 2.5: fattori di emissione di NH₃ per i fertilizzanti sintetici, espressi come percentuale di N-NH₃ emesso rispetto al contenuto di N totale (EMEP/CORINAIR, 2007).

Tuttavia la stima delle emissioni mediante l'impiego dei fattori di emissione ignora la variabilità temporale e spaziale delle emissioni stesse causata dalla meteorologia; generalmente si verificano, infatti, sia variazioni stagionali, con picchi di emissione primaverili e autunnali in concomitanza dello spargimento del letame, che variazioni giornaliere, con un picco nel pomeriggio dovuto all'aumento di temperatura e ad una maggiore turbolenza (Asman, 1992).

Di conseguenza, permangono molte incertezze nella stima delle emissioni di NH₃, sia per quanto riguarda la quantità totale che per l'andamento temporale (Wu et al., 2008).

EPA (2002) sostiene che i fattori di emissione per l'allevamento non siano adeguatamente caratterizzati e raccomanda un approccio basato su modelli specifici, come ad esempio l'approccio proposto da Pinder et al. (2006), basato su inventari temporali di emissione calcolati combinando simulazioni modellistiche e dati relativi alle pratiche agricole e alle condizioni climatiche.

2.2.2 Combustione mobile

L'ammoniaca è stata identificata nei gas di scarico degli autoveicoli sin dagli anni '60 (Harkins e Nicksic, 1967), ma considerata trascurabile fino a metà degli anni '90 (Sutton et al, 1995). Solamente qualche anno dopo, con l'introduzione della marmitta catalitica, tali emissioni sono iniziate a diventare apprezzabili e ad essere prese in considerazione dalla comunità scientifica (Moeckli et al., 1996; Fraser e Cass, 1998).

Le emissioni di ammoniaca avvengono quando l'NO prodotto durante la combustione, invece che essere convertito in N₂ dalla marmitta catalitica, viene ulteriormente ridotto a NH₃. Tale reazione infatti è favorita da condizioni riducenti, determinate da un rapporto aria/combustibile inferiore allo stechiometrico (miscela ricca) (Perrino et al., 2002).

In letteratura esistono pochi ma significativi studi relativi alle emissioni di ammoniaca da traffico veicolare in ambiente urbano. Fraser e Cass (1993), attraverso campagne di misura effettuate negli USA, notarono una marcata differenza tra le concentrazioni di ammoniaca rilevate all'interno e all'esterno di una galleria e stabilirono che il fattore di emissione dell'ammoniaca per le autovetture era aumentato dal valore di 1.3 ± 3.5 mg/km, determinato nel 1981 da Pierson e Brachaczek (1983), a 61 mg/km. La causa di ciò fu imputata all'incremento dei veicoli dotati di convertitore catalitico a doppio stadio e a tre vie, arrivati a coprire l'81% del parco circolante nel tunnel. Aggiunsero inoltre che per veicoli con malfunzionamenti nel sistema di conversione catalitico, il fattore di emissione raggiungeva i 116 mg/km (Fraser e Cass, 1998).

Gli stessi valori vennero confermati da un analogo studio effettuato da Kean et al. (2000), sempre negli USA.

Altri importanti lavori furono svolti da Perrino et al. (2002, 2004) a Roma: i risultati della campagna di misura mostrarono concentrazioni di ammoniaca molto più elevate nelle stazioni posizionate in zone di traffico rispetto a quelle in ambito rurale, con un rapporto di 5 a 1. In aggiunta, concentrazioni maggiori furono rilevate nelle stazioni posizionate ai piani bassi e sul lato della strada di alcuni edifici rispetto a quelle posizionate sui tetti e rivolte verso il cortile interno. La responsabilità di ciò fu attribuita agli autoveicoli, tenuto conto anche della correlazione positiva ($R = 0.87$) esistente tra l'andamento temporale delle concentrazioni misurate di NH₃ e di CO, principale inquinante associato alla combustione mobile (Perrino et al., 2002).

In altre simili indagini venne individuata una relazione di linearità tra le concentrazioni di ammoniaca e la densità del traffico in ambiente urbano, con una concomitanza tra i picchi di NH₃ e le punte di traffico (Löflun et al., 2002; Kirchner et al., 2002; Li et al. 2006; Whitehead et al., 2007).

Infine, nella loro recente pubblicazione, Phan et al. (2013) osservarono un incremento graduale nel corso degli anni delle concentrazioni di ammoniaca misurate a Seoul, Korea, dovuto anche in questo caso all'aumento del parco circolante. Essi evidenziarono, inoltre, correlazioni significative tra NH₃ e gli inquinanti gassosi tipici della combustione mobile, per il periodo inverno e per quello autunnale.

A fronte dei risultati sopracitati si può dunque affermare che il maggiore contributo alle emissioni di ammoniaca nelle aree urbane è generato dal settore dei trasporti (Dore et al., 2005).

2.2.3 Combustione fissa

La quantità di ammoniaca emessa in atmosfera durante una combustione dipende sostanzialmente dalla percentuale di azoto presente nel combustibile e dalla temperatura di processo, in quanto temperature più basse favoriscono l'instaurarsi di condizioni riducenti con conseguente formazione di composti azotati ridotti, tra cui appunto NH_3 (Sapek, 2013). Di seguito vengono riportate le considerazioni e i principali studi effettuati sulla combustione di biomasse, sulla combustione di carbone e sull'incenerimento dei rifiuti.

Per quanto riguarda la combustione di biomasse, Andreae and Merlet (2001) si sono occupati di fornire i fattori di emissione per vari tipi di biomassa bruciata. Per biomasse legnose, ad esempio, vengono emessi 1.3 g NH_3/kg di legno. Tuttavia questo valore considera la sola ammoniaca in fase gassosa e non NH_4^+ in forma particolata, che condensa rapidamente nel pennacchio appena dopo l'emissione. Potenzialmente ciò potrebbe portare ad una sottostima delle emissioni di NH_x totale anche del 50%; sarebbe quindi necessario ricorrere a misure simultanee di NH_x gassoso e particolato (Sutton, 2008).

Tra i processi di combustione di biomasse aventi un elevato fattore di emissione compare, secondo Sutton (2008), la combustione del letame, derivante soprattutto da attività agricole, della quale però non è presente alcuna pubblicazione. Le motivazioni che Sutton espone a favore di questa tesi sono l'inefficienza nella combustione e l'elevato contenuto di azoto rispetto alle altre biomasse, circa il 4-5%, che potrebbero far crescere il fattore di emissione fino a 4-8 g NH_3/kg di sterco.

La combustione di carbone in centrali per la produzione di energia non fa registrare elevati fattori di emissione, in quanto il processo è svolto in condizioni controllate e con elevate temperature (Sutton et al., 2000). Rimangono invece grosse incertezze sulla combustione del carbone in ambito domestico e rurale, caratterizzata da temperature piuttosto basse. Tuttavia tale fonte dovrebbe rimanere insignificante per i paesi più sviluppati, come dimostrano alcuni studi effettuati in Inghilterra (Lee e Dollard, 1994) mentre potrebbe essere più problematica per altre parti del mondo dove la combustione domestica rimane ancora una pratica molto diffusa, come nei paesi in via di sviluppo (Sutton et al., 2000).

Alcuni valori reperibili in letteratura mostrano fattori di emissione di 0.82 kg N- NH_3/t di carbone in caso di combustione domestica (Geadah, 1985) e 0.23 g N- NH_3/t di carbone in caso di combustione industriale (Bauer e Andren, 1985), quest'ultimo inferiore addirittura di un ordine di grandezza rispetto al precedente.

Per quanto riguarda l'incenerimento dei rifiuti, viene proposto da Sutton et al. (2000) un fattore di emissione pari a 0.17 kg N- NH_3/t di rifiuto, derivante dalla review di altri valori proposti in letteratura e dall'applicazione di un fattore di incertezza.

Va tenuto conto infine dei sistemi di abbattimento degli ossidi di azoto SCR (Selective Catalytic Reduction) e SNCR (Selective Non-Catalytic Reduction), presenti sia nelle centrali termoelettriche che nei termovalorizzatori. Tali sistemi, allo stesso modo della marmitta catalitica per gli autoveicoli, sono un altro esempio di tecnologie progettate per ridurre le emissioni di un inquinante, in questo caso NO_x , che allo stesso tempo causano emissioni di un altro inquinante, in questo caso NH_3 (CENR Air Quality Research Subcommittee, 2000). Il processo prevede l'utilizzo di un agente riducente, ammoniaca o urea, per ridurre, appunto, gli ossidi di azoto prodotti durante la combustione (Sapek, 2013). Le emissioni di NH_3 derivano quindi da eventuali fughe del reagente applicato.

2.2.4 Uomo

L'uomo è una fonte diretta di emissioni di ammoniaca attraverso il respiro, il sudore, il fumo di sigarette e le escrezioni; quest'ultime essendo raccolte dalla rete fognaria verranno illustrate successivamente nella parte relativa alle attività industriali e ai servizi, nel paragrafo 2.2.7.

Le emissioni di ammoniaca dal sudore umano sono state in primo luogo studiate da Healy et al. (1970), avvalendosi delle seguenti ipotesi:

- Il 5% dell'escrezione totale di azoto da parte dell'uomo, ovvero 0.25 kg N/persona/y, avviene attraverso il sudore;
- Si verificano la completa idrolisi dell'azoto e la completa volatilizzazione dell'ammoniaca.

Alcune misure della concentrazione di azoto nel sudore durante esercizi fisici, svolte da Czarnowski (1995) e da Columbani (1997), fecero cadere la prima ipotesi, stabilendo un valore di escrezione di azoto tramite sudore pari a 94 g N/persona/y, molto più basso rispetto a quello stabilito da Healy et al. Tale valore tuttavia è affetto da elevata incertezza, intorno a $\pm 50\%$, dovuta al quantificare le ore di attività fisica, qui scelte pari a 10 ore/settimana.

Sutton et al. (1995), inoltre, corressero la seconda ipotesi, suggerendo che solo il 75% dell'azoto si idrolizza e solo il 20% dell'ammoniaca si volatilizza, e parte viene anche assorbita dagli indumenti. A fronte di ciò, la migliore stima del fattore di emissione di ammoniaca tramite sudore risulta essere pari a 14 g N-NH₃/persona/y (Sutton et al., 2000).

Le emissioni di ammoniaca derivanti dalla respirazione sono decisamente minori rispetto a quelle derivanti dalla sudorazione. Il fattore di emissione è pari a 3 g N-NH₃/persona/y (Sutton et al., 2000) e viene stimato a partire dal tasso di respirazione medio e dalla concentrazione di ammoniaca nell'aria esalata. Quest'ultimo parametro può variare molto a seconda della vicinanza ai pasti e del tipo di cibo ingerito (Davies et al., 1997), mentre non risulta particolarmente influenzato dal fatto che il soggetto sia fumatore o non fumatore (Nefedov et al., 1969).

Sebbene non si registrino elevate concentrazioni nell'aria esalata dal respiro di un fumatore, ben diversa è la situazione per il fumo direttamente proveniente dalla sigaretta: la stima più accreditata appartiene a Martin et al. (1997), i quali propongono un fattore di emissione pari a 3.4 mg N-NH₃/sigaretta.

Infine, potrebbe essere significativo includere nelle emissioni prodotte dall'uomo anche quelle relative alle escrezioni degli infanti, in quanto quest'ultime non vengono convogliate alla rete fognaria ma rimangono nei pannolini. Di conseguenza, l'azoto in esse presente potrebbe idrolizzare e causare elevate concentrazioni di NH₃ all'interno delle case (Atkins and Lee, 1993; Lee and Dollard, 1994; Sutton et al., 2000). Nonostante le grosse incertezze relative alla quantità di ammoniaca che volatilizza dai pannolini, Sutton et al. (2000) affermano che tale fonte fornisce un contributo senza dubbio trascurabile alle emissioni complessive di NH₃.

2.2.5 Animali domestici e selvatici

Così come gli animali da allevamento, anche gli animali domestici o selvatici svolgono il ruolo di emettitori di ammoniaca in atmosfera attraverso le loro urine e feci. Sutton et al. (2000) forniscono i fattori di emissione specifici per alcuni animali di taglia medio-grande e per le colonie di uccelli con elevata numerosità, riportati nella Tabella 2.6. Tali fattori sono stati stimati a partire dalle conoscenze reperibili in letteratura, relative a:

- Quantitativi di azoto presenti nelle urine e nelle feci e relativa percentuale che volatilizza in atmosfera sotto forma di ammoniaca;
- Confronti in termini di peso e/o di dimensione con altri animali per cui sono noti i fattori di emissione (pecore, pollame, ecc..).

ANIMALE	FATTORE DI EMISSIONE [kg N-NH ₃ /animale/y]
Cani domestici	0.61
Gatti domestici	0.11
Cavalli da corsa	33.7
Altri cavalli	10.0
Cervi (grandi)	1.23
Cervi (piccoli)	0.49
Grandi stormi di uccelli marini	2.15
Altri uccelli marini	0.24

Tabella 2.6: fattori di emissione di NH₃ per alcune tipologie di animali domestici o selvatici (Sutton et al. 2000).

2.2.6 Suoli e vegetazione

Anche i terreni incontaminati e la vegetazione, come le foreste, le praterie, le paludi, i boschi, le brughiere, rappresentano una sorgente di ammoniaca che viene emessa in atmosfera (Sapek, 2013).

Le piante possono sia emettere che assorbire ammoniaca attraverso le foglie; si verifica un'emissione quando la concentrazione nella foglia è maggiore di quella nell'aria circostante, viceversa si verifica un assorbimento, anche identificato con il termine deposizione secca (Fangmeier et al., 1994; Sutton et al., 2008), meglio descritta nel paragrafo 2.4.1.

Mediamente, il fattore di emissione di ammoniaca per le piante nella loro fase di crescita è di circa 1,5 kg N-NH₃/ha/y, ma potrebbe essere maggiore per piante patate, danneggiate o secche (Whitehead e Lockyer, 1989).

Per quanto riguarda i terreni, esclusi ovviamente quelli fertilizzati, già trattati nel paragrafo 2.2.1, sono presenti alcuni studi in letteratura, tra cui quello dell'australiano Denmead (1990), il quale ricavò un fattore di emissione pari a 3 kg N-NH₃/ha/y, e quello di Buijsman et al (1987), dove fu stimato un potenziale valore medio annuo europeo di emissioni di ammoniaca da parte dei suoli naturali pari a 750000 t N-NH₃/y.

Sarwar et al. (2005), inoltre, elaborarono dei fattori di emissione per alcune particolari tipologie di foreste, riportati nella Tabella 2.7, insieme ad altri fattori di emissione per alcuni tipi di suolo, scelti e raggruppati da Sapek (2013) tra i vari disponibili in letteratura.

Tuttavia l'efficacia dell'applicazione di questi fattori di emissione rimane incerta, in quanto non è possibile conoscere con esattezza quando un terreno si comporti come un emettitore e quando come una fonte di stoccaggio di ammoniaca, in funzione del variare della concentrazione della stessa nell'aria (Sutton et al., 1995; Sapek, 2013).

Tipo di suolo	Fattore di emissione [kg N-NH ₃ /ha/y]
Suolo nudo	3.7
Prato	3.7
Terreno urbano	4.0
Terreno di campagna	0.14
Foresta di querce	0.016
Foresta di pini	0.011
Foresta di conifere	0.4
Macchia mediterranea	1.0

Tabella 2.7: fattori di emissione associati ad alcune tipologie di suolo (Sapek et al., 2013).

2.2.7 Attività industriali e servizi

Tra i vari processi industriali, quello che comporta il maggior rilascio di ammoniaca in atmosfera è la produzione di fertilizzanti chimici contenenti azoto (Sutton et al., 2000). Tra le altre attività si distinguono la produzione e la lavorazione dei metalli, l'industria petrolchimica, la lavorazione dei combustibili fossili, la produzione, il rivestimento e la stampa della carta, l'uso di solventi, di detersivi e di cosmetici (Sutton et al., 2000; Sapek, 2013).

Un'altra attività industriale meno convenzionale su cui si sono concentrati alcuni autori è la produzione di zucchero da barbabietola. Alcune pubblicazioni riportate in letteratura, tra cui il lavoro italiano di Carlesso e Marani (1995), concordano su un fattore di emissione di circa 0,088 kg N-NH₃/t (Sutton et al., 2000), che risulta essere poco influente sulle emissioni nazionali, ma che al contrario acquista importanza a scala locale.

Poiché l'ammoniaca è un inquinante minore rispetto ad altri tipici industriali come gli ossidi di azoto o l'anidride solforosa, è auspicabile tenere conto che alcuni valori riportati negli inventari di emissione potrebbero derivare da stime e non da misure reali, il che li rende ulteriormente affetti da incertezza (Sutton et al., 2000).

Tra le sorgenti di ammoniaca non vanno esclusi inoltre anche alcuni servizi alla comunità come il trattamento delle acque reflue e lo smaltimento dei rifiuti in discariche controllate.

Per quanto riguarda il trattamento delle acque reflue, le emissioni avvengono principalmente da processi anaerobici, nei quali l'ammoniaca viene prodotta attraverso la decomposizione dei composti organici. Un

fattore di emissione suggerito da EPA per tali processi risulta essere pari a 1.83 kg N-NH₃/1000 m³ di acqua trattata (Battye et al., 1995).

Altri contributi derivano dallo spargimento del fango sottoposto a digestione anaerobica nei campi come fertilizzante. Il fango digerito può essere sparso sia sulla superficie del terreno che iniettato più in profondità; nel primo caso circa il 27% dell'azoto contenuto volatilizza in ammoniaca (Harmel et al., 1997), mentre nel secondo caso la percentuale si riduce fino al 16% (Sutton et al., 2000).

Per quanto riguarda le discariche invece, è ben noto che circa lo 0,5% dei rifiuti smaltiti è costituito da azoto (Burton and Watson-Craik, 1998), mentre poche misure sono state condotte sulle emissioni di ammoniaca gassosa. Una delle poche informazioni reperibili viene fornita da Munday (1990), il quale stabilì che l'azoto gassoso totale che si libera da una discarica controllata è pari in proporzione al 7,3% delle emissioni complessive di metano, e che il 10% di tale azoto viene emesso sotto forma di ammoniaca. È chiaro che questa informazione risulta affetta da numerose incertezze e che sarebbero opportune più analisi e più campagne di misura (Sutton et al., 2000).

2.2.8 Altre fonti

Tra le ulteriori sorgenti di ammoniaca (e di ammonio particolato) su cui gli scienziati si sono soffermati con minor attenzione rientrano, ad esempio, i vulcani e gli oceani.

I vulcani sono stati sempre ignorati negli inventari delle emissioni globali e regionali di NH_x. La composizione ionica delle fumarole dei vulcani viene misurata frequentemente dai vulcanologi ma, poiché l'eventuale presenza di ammonio rappresenta un segnale di scarso significato dal punto di vista geologico, questi dati tendenzialmente non vengono pubblicati (Sutton et al., 2008). Inoltre, non tutti i vulcani emettono NH_x, in quanto l'emissione dipende dalla geologia del sottosuolo (Sutton et al., 2008).

L'unica pubblicazione nella quale si è tentato di quantificare le emissioni vulcaniche di NH₃ è quella di Uematsu et al. (2004), i quali misurarono la concentrazione di ammoniaca nel pennacchio emesso dal vulcano in eruzione Mijake-jima, nel sud del Giappone. Le misure furono effettuate a una distanza sottovento di circa 100 km e un'estrapolazione dei risultati ottenuti è riportata nella Figura 2.4.

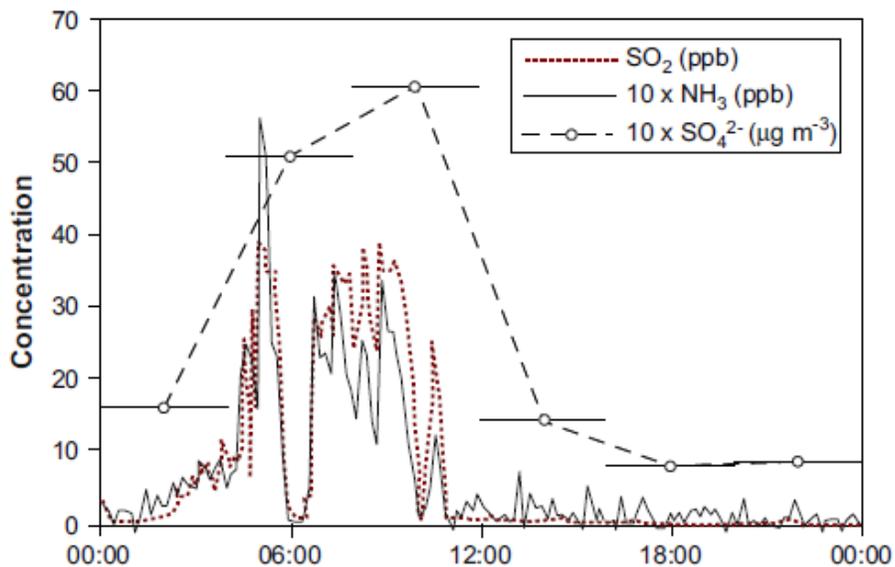


Figura 2.4: Concentrazioni di ammoniaca gassosa, anidride solforosa e ione solfato in forma particolata misurate nel pennacchio del vulcano Mijake-jima, durante l'eruzione del 21 Maggio 2001 (Uematsu et al., 2004).

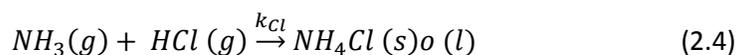
Gli autori, infine, ricavarono che i rapporti tra alcuni dei composti liberatesi durante l'eruzione seguono la proporzione di $1 \text{ NH}_3 : 1 \text{ NH}_4^+ : 1 \text{ SO}_4^{2-} : 10 \text{ SO}_2$ e ricavarono una corrispondente emissione di ammoniaca su base annua pari a circa 340 kt N-NH₃/y. Tale valore rappresenterebbe la maggiore sorgente puntuale: sembra quindi decisamente opportuna una migliore quantificazione delle emissioni globali di ammoniaca di origine vulcanica (Sutton et al., 2008).

Un altro aspetto su cui raramente si trovano pubblicazioni in letteratura riguarda il contributo degli oceani alla formazione di particolato secondario contenente ammonio. Nella maggior parte delle misure osservate sulla terraferma, il cloruro di ammonio è uno dei componenti minori degli aerosol secondari, i quali sono principalmente costituiti da solfato e nitrato di ammonio. Tuttavia la situazione potrebbe essere differente per quei luoghi remoti nell'oceano in cui le emissioni di ammoniaca potrebbero essere neutralizzate dall'acido cloridrico, dando origine a NH₄Cl in fase particolata (Sutton et al., 2008). Queste interazioni rimangono al momento caratterizzate da elevata incertezza, sia in termini di flusso netto di ammoniaca emesso dagli oceani (Bouwman et al., 1997) sia per il processo di formazione dell'ammonio particolato in ambiente marino (Milford et al., 2000)

2.3 La formazione di particolato secondario

Il particolato secondario, come accennato in precedenza, si origina dalla neutralizzazione dei gas acidi presenti in atmosfera, quali H₂SO₄, HNO₃ e HCl, da parte dell'ammoniaca. I sali che si formano vengono chiamati anche SIA (*Secondary Inorganic Aerosol*), poiché possono trovarsi dispersi nell'aria sia in fase liquida che in fase solida (Warneck, 2000; Baek et al., 2004). La conversione dalla fase solida a quella liquida avviene solamente quando l'umidità relativa atmosferica raggiunge un livello critico, corrispondente alla frazione molare dell'acqua in una soluzione satura, chiamato anche DRH (*Deliquescence Relative Humidity*) (Tang, 1980).

Le reazioni chimiche che hanno luogo durante la formazione di particolato secondario sono le seguenti (Baek et al., 2004):



La velocità di reazione media per le reazioni (2.1), (2.3) e (2.4) è rappresentabile da una cinetica del secondo ordine ed è stata stimata da Baek et al., (2004) grazie all'impiego di modelli teorici e di dati di concentrazione misurati al di fuori di un allevamento commerciale di maiali. I valori ricavati sono: $K_S = 1.14 (\pm 1.25) \times 10^{-4} \text{ m}^3/\mu\text{mol/s}$, $K_N = 0.73 (\pm 1.49) \times 10^{-4} \text{ m}^3/\mu\text{mol/s}$ e $K_{Cl} = 0.86 (\pm 1.44) \times 10^{-4} \text{ m}^3/\mu\text{mol/s}$.

La velocità di reazione media tra ammoniaca gassosa e acido solforico in fase particolato, K_{S-1} (2.2), è approssimabile a una cinetica del primo ordine ed è stata studiata da diversi autori. Erisman et al., (1988) stimarono un valore pari a $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ per le ore diurne e $5 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ per quelle notturne, basandosi sulla

distribuzione verticale degli aerosol osservata. Harrison e Kitto (1992) modificarono tali risultati aggiungendo anche la distribuzione orizzontale dell'ammoniaca e dello ione ammonio, ottenendo un valore di K_{S-1} variabile tra 4×10^{-6} e $4.1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Asman e Van Jaarsveld (1990), invece, stimarono $K_{S-1} = 8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ e lo utilizzarono in un modello di trasporto a larga scala per l'Europa. Infine, Baek et al., (2004) giunsero a un valore di K_{S-1} pari a $5.0 (\pm 3.77) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Si può dunque osservare come queste ed altre pubblicazioni presenti in letteratura riportino valori della velocità di reazione del primo ordine grossomodo consistenti.

Le cinetiche di reazione K_{S-1} qui sopra riportate non sono da intendersi tuttavia come reali e assolute, ma dipendenti dalle concentrazioni dei reagenti e dalle caratteristiche dell'atmosfera (Harrison e Kitto, 1992).

Baek et al. (2004) inoltre, studiarono la relazione sussistente tra la velocità di reazione e alcuni parametri meteorologici, e constatarono che:

- All'aumentare della temperatura e della radiazione solare, aumenta K_{S-1} ;
- All'aumentare della velocità del vento, in direzione favorevole, aumenta K_{S-1} , perché crescono, di conseguenza, anche le emissioni di ammoniaca provenienti da sorgenti più lontane (Aneja et al., 2001);
- All'aumentare dell'umidità relativa, diminuisce K_{S-1} . Questo perché maggiore è l'umidità relativa, maggiore è la quantità d'acqua che viene inglobata nel particolato, maggiori sono le dimensioni delle particelle, minore è la velocità della reazione (2.2) (Huntzicker et al., 1980; McMurray et al., 1983).

Il composto che si trova presente in quantità maggiore nel particolato secondario è il solfato di ammonio, poiché la reazione tra ammoniaca gassosa e acido solforico (2.1) è favorita rispetto alle altre (Warneck, 2000), avendo una velocità di reazione più elevata. Di conseguenza, nitrato di ammonio e cloruro d'ammonio si formano solamente quando tutto il solfato di ammonio si è formato e nell'atmosfera risulta presente ancora ammoniaca in eccesso. Il cloruro di ammonio è presente in minori quantità, essendo modeste le concentrazioni di acido cloridrico (Baek et al., 2004), mentre la presenza di nitrato di ammonio, oltre che dalla quantità dei reagenti, dipende anche dalla temperatura e dall'umidità relativa dell'atmosfera, poiché NH_4NO_3 è un composto semi-volatile e poiché la sua reazione di formazione (2.3) è reversibile sotto determinate condizioni. (Renner e Wolke, 2010).

La reazione (2.3.1) mostra l'equilibrio tra NH_4NO_3 in fase particolato e i suoi precursori gassosi. In caso di ambiente caldo e secco l'equilibrio è spostato verso sinistra: si avrà quindi prevalenza di acido nitrico e ammoniaca in fase gassosa; in caso di ambiente freddo e umido, invece, l'equilibrio tende a spostarsi verso destra, con conseguente formazione di nitrato di ammonio in fase particolato (Sharma et al., 2007; Renner e Wolke, 2010).



La dipendenza dell'equilibrio dalla temperatura viene esplicitata nell'equazione (2.5) (Stelson e Seinfeld, 1982), dove K è la costante di equilibrio, in ppb^2 e T la temperatura in Kelvin.

$$\ln K = 84.6 - \frac{24220}{T} - 6.4 \ln\left(\frac{T}{298}\right) \quad (2.5)$$

Se il prodotto tra le concentrazioni di NH_3 e HNO_3 risulta maggiore della costante di equilibrio, le condizioni sono favorevoli alla formazione di NH_4NO_3 , mentre in caso contrario, essa viene limitata (Sharma et al., 2007).

Ne consegue che in inverno, dove le temperature sono più basse, la costante di equilibrio risulta minore ($K = 0,13 \text{ ppb}^2$ per $T = 278 \text{ K}$) e quindi facilmente superabile dal prodotto $[\text{NH}_3][\text{HNO}_3]$. In estate, invece, la costante

di equilibrio risulta molto più elevata ($K = 27.8 \text{ ppb}^2$ per $T = 298 \text{ K}$) e la formazione di NH_4NO_3 sarà fortemente influenzata dalle concentrazioni dei suoi precursori.

Alcuni metodi di indagine sono stati elaborati in letteratura al fine di valutare approssimativamente la possibilità di formazione dei vari tipi di composti nel SIA.

Un primo metodo prevede l'impiego del "Gas Ratio" (GR), (Ansari and Pandis, 1998), definito come:

$$GR = \frac{[TA] - 2[TS]}{[TN]} \quad (2.6)$$

dove:

$[TA] = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$, è la quantità totale dell'azoto presente in forma ridotta, ovvero di NH_x ;

$[TS]$ è la concentrazione di solfati nell'aerosol;

$[TN] = [\text{NO}_3^-] + [\text{HNO}_3]$, è la quantità totale di nitrati.

Si possono distinguere tre situazioni (Wu et al., 2008):

- Se $GR < 0$, l'ammoniaca è insufficiente a neutralizzare tutti gli ioni SO_4^{2-} (regime povero di NH_3). Si avranno diversi gradi di neutralizzazione dell'acido solforico e, conseguentemente, diversi gradi di formazione del solfato di ammonio.
- Se $0 < GR < 1$, l'ammoniaca è sufficiente a neutralizzare tutti gli ioni SO_4^{2-} , ma non tutti gli ioni NO_3^- . Si avrà completa neutralizzazione dell'acido solforico con conseguente completa formazione di solfato di ammonio, ma diversi gradi di neutralizzazione dell'acido nitrico e, conseguentemente, diversi gradi di formazione del nitrato di ammonio.
- Se $GR > 1$, l'ammoniaca è sufficiente a neutralizzare entrambi gli acidi (regime ricco di NH_3).

Altri metodi tra quelli proposti in letteratura prevedono il calcolo del rapporto $\text{NH}_4^+/\text{SO}_4^{2-}$ (Walker et al., 2004; Sharma et al, 2007). Dalla stechiometria della reazione (2.1) si ricava che la completa neutralizzazione dell'acido solforico avviene quando tale rapporto assume valore 2. Con rapporti minori di 2, quindi, si raggiunge una parziale neutralizzazione di H_2SO_4 con parziale formazione di $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, mentre è impedita la formazione di NH_4NO_3 . Con rapporti maggiori di 2, invece, si ha la completa neutralizzazione di H_2SO_4 e la possibile neutralizzazione di HNO_3 , con conseguente formazione di NH_4NO_3 .

Un ulteriore approccio elaborato da Ansari e Pandis (1998), utile per stabilire se la formazione di particolato sia più sensibile al variare della concentrazione di ammoniaca o dei gas acidi, consiste nel calcolare l'eccesso di ammoniaca tramite la relazione (2.7), ovvero la quantità di NH_3 che rimane dopo la completa neutralizzazione di tutti gli aerosol e i gas acidi (Walker et al., 2004).

$$NH_{3,eccesso} = [NH_3(g)] + [NH_4^+(a)] - 2[SO_4^{2-}(a)] - [NO_3^-(a)] - [HNO_3(g)] - [HCl(g)] - [Cl^-(a)] \quad (2.7)$$

Quando l'eccesso di ammoniaca esiste, significa che la formazione di particolato secondario è più vulnerabile alla variazione delle concentrazioni dei precursori, rispetto alla variazione delle concentrazioni di ammoniaca.

Sebbene questo approccio semplifichi notevolmente i complessi legami sussistenti tra gli aerosol inorganici e i loro precursori, esso permette di identificare, in via preliminare, la strategia di riduzione delle emissioni potenzialmente più indicata per la riduzione del particolato secondario (Walker et al., 2004).

Altrettanto significativo è lo studio condotto da Shen et al. (2011), i quali analizzando i dati di concentrazione misurati nella pianura a nord della Cina, hanno identificato una differenza nella formazione di particolato secondario tra le aree suburbane e le aree rurali. Nelle aree suburbane, le elevate concentrazioni di NO_x e SO_2 dovute all'inquinamento antropico e le modeste concentrazioni di NH_3 rendono l'ammoniaca il fattore limitante nella formazione di aerosol secondario. Il contrario accade invece per le regioni rurali, dove le marcate emissioni di NH_3 da agricoltura e allevamento e i minori contributi apportati da NO_x e SO_2 , rendono le concentrazioni di questi ultimi l'elemento che maggiormente influenza la produzione di particolato secondario.

Una volta identificato il fattore limitante, tuttavia, non è alquanto scontato l'effetto che un'eventuale strategia di mitigazione delle emissioni possa avere sulla formazione del SIA.

Erisman e Schaap (2004), hanno dimostrato che, diminuendo le concentrazioni di SO_4^{2-} e lasciando invariate quelle di NO_3^- e di NH_4^+ , non sempre la concentrazione di particolato secondario diminuisce proporzionalmente. Come è visibile dalla Figura 2.5, i livelli di SIA diminuiscono linearmente con SO_4^{2-} solo fino a quando non si raggiunge la sua completa neutralizzazione, ovvero intorno a $13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ di solfato per il caso in esame. Per concentrazioni di SO_4^{2-} ancora minori, l'ammoniaca diventa disponibile per la formazione di nitrato di ammonio ed entra in gioco l'equilibrio termodinamico della reazione (2.3.1). A temperature basse, vicine a 0°C in cui la formazione di NH_4NO_3 è favorita, la diminuzione di SO_4^{2-} è compensata dalla produzione di NO_3^- . Tale compensazione permane fino a che tutti i nitrati disponibili rimangono in fase particolata, ovvero fino a che la temperatura non causa lo spostamento dell'equilibrio verso i reagenti gassosi (HNO_3 e NH_3).

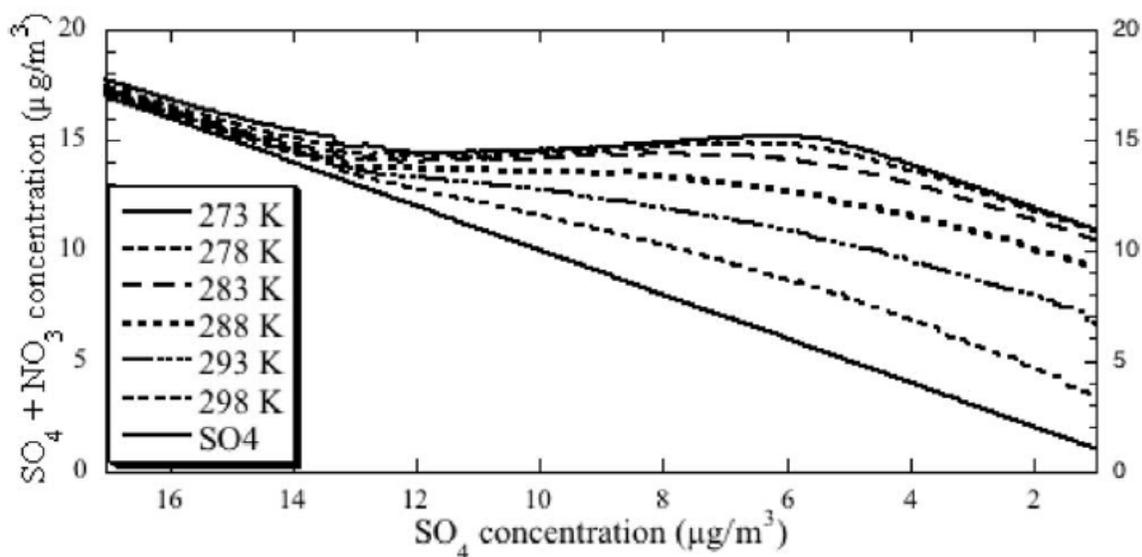


Figura 2.5: andamento della somma di SO_4^{2-} e NO_3^- particolati in funzione della concentrazione di SO_4^{2-} e della temperatura (Erisman e Schaap, 2004).

Si può dunque concludere che la formazione di particolato secondario non dipende linearmente da un'eventuale riduzione delle emissioni di SO_2 in quanto l'effetto benefico di tale riduzione potrebbe essere

affievolito dalla neutralizzazione dei nitrati da parte dell'ammoniaca resa così nuovamente disponibile, soprattutto a basse temperature (Erisman e Schaap, 2004).

Infine, in letteratura sono presenti alcune pubblicazioni in cui si sono provati a simulare i cambiamenti nella formazione di particolato secondario al variare delle emissioni di ammoniaca.

Nei due scenari proposti da Renner e Wolke (2010) per una regione ad elevata densità di concentrazione di NH_3 , le emissioni di ammoniaca sono state rispettivamente dimezzate e duplicate, lasciando in entrambi i casi inalterate quelle dei precursori acidi. Per il solfato d'ammonio non si è osservata alcuna variazione, mentre per il nitrato di ammonio si sono evidenziate solo deboli riduzioni nel primo caso e lievi aumenti nel secondo. Si è dunque concluso in primo luogo che la formazione del SIA, come nello studio di Erisman e Schaap (2004), non dipende linearmente dalla riduzione delle emissioni di un precursore, in questo caso NH_3 , e in secondo luogo che nelle regioni sottoposte ad elevate emissioni di ammoniaca quest'ultima non rappresenta un elemento limitante (Renner e Wolke, 2010), come già espresso in precedenza.

In aggiunta, una simulazione simile condotta da Erisman e Schaap (2004) per l'Europa ha dimostrato che per ottenere significative riduzioni di PM, tutti e tre i precursori devono essere ridotti contemporaneamente, consigliando l'adozione di strategie di attenuazione delle emissioni di ammoniaca da parte della Direttiva Europea, essendo l'ammoniaca non ancora pienamente regolamentata con limiti specifici di emissione e la sua presenza in atmosfera non considerata ai fini della qualità dell'aria.

2.4 Meccanismi di trasporto e deposizione

L'ammoniaca emessa in atmosfera, sia gassosa che sotto forma di ammonio particolato, può essere trasportata e ritornare sulla superficie terrestre attraverso due processi fondamentali: la deposizione secca e la deposizione umida. La prima coinvolge prevalentemente l' NH_3 gassosa, e domina le aree vicino alla sorgente di emissione, fino a qualche km, la seconda invece riguarda principalmente NH_4^+ aerosol e si manifesta marcatamente in aree lontane dalla sorgente, anche a diverse centinaia di km di distanza (Asman et al., 1998).

La deposizione umida dell'ammonio particolato è relativamente facile da misurare, necessitando di un numero limitato di stazioni di misura, mentre la deposizione secca dell'ammoniaca, essendo caratterizzata da una marcata variabilità spaziale, richiede un numero elevato di misure in continuo. Per questo motivo, le stime della deposizione secca all'interno di una nazione sono spesso derivate dai risultati di modelli atmosferici (Asman et al., 1998).

2.4.1 Deposizione secca

La deposizione secca dell'ammoniaca consiste in un assorbimento da parte del terreno, delle piante e della superficie in generale. Il processo tuttavia è bidirezionale, come descritto nel paragrafo 2.2.6, ovvero è possibile sia un'emissione che un'assorbimento, in funzione della differenza di concentrazione tra l'aria e la superficie; il valore in cui la concentrazione nell'aria eguaglia quella nella pianta, è detto punto di compensazione (Asman et al., 1998). Quando il livello di ammoniaca supera il punto di compensazione, si assiste al processo di deposizione (Asman et al., 1998). Il punto di compensazione dipende dall'umidità dell'aria, dalla presenza di altri composti acidi o basici sulla superficie delle foglie e dalla temperatura, più precisamente raddoppia ad ogni aumento di 5°C (Asman et al., 1998).

Generalmente, il punto di compensazione è più elevato per le colture agricole mentre decresce per le piante semi-naturali (Asman et al., 1998), così che per quest'ultime la deposizione secca è favorita.

Nella maggior parte dei casi, tuttavia, la vegetazione e i suoli rappresentano una fonte di emissione piuttosto che un "sink" di ammoniaca, come del resto dimostrano le considerazioni effettuate nel capitolo 2.2 relativo alle principali sorgenti di emissione.

Il processo di deposizione secca non coinvolge esclusivamente l'ammoniaca gassosa, ma può verificarsi anche per l'ammonio particolato, nonostante implichi un meccanismo sostanzialmente diverso. Le particelle contenenti ammonio hanno un diametro decisamente maggiore rispetto alle molecole di NH_3 , e di conseguenza la loro diffusività risulta minore. Ciò implica che, una volta raggiunta una superficie di deposizione, tali particelle non possano essere rimesse facilmente, a tal punto da rendere il processo di deposizione di NH_4^+ unidirezionale (Asman et al., 1998). La velocità di deposizione dell'ammonio particolato è determinata dalle caratteristiche fisiche, ovvero dal diametro delle particelle, dalle caratteristiche chimiche, dalle proprietà della superficie di deposizione, come la rugosità e la presenza di ostacoli, e dalle condizioni meteorologiche (Asman et al., 1998). Duyzer (1994) attraverso campagne di misura in una brughiera olandese, ricavò il valore della velocità di deposizione secca sia per NH_4^+ che per NH_3 : il primo, pari a 1.7 mm/s è di circa 10 volte inferiore al secondo, pari a 14 mm/s. Va però tenuto conto che il punto di compensazione delle brughiere è molto basso e quindi la deposizione secca di NH_3 è notevolmente favorita: maggiori ricerche andrebbero condotte su altre tipologie di vegetazione, anche con punti di compensazione più elevati (Asman et al., 1998).

2.4.2 Deposizione umida

La deposizione umida di NH_x avviene attraverso due processi, ognuno con efficienze diverse. Il primo processo, chiamato *below-cloud scavenging*, avviene vicino al punto di emissione, al di sotto delle nuvole, dove gli NH_x vengono portati fuori dal pennacchio tramite la pioggia o la neve piuttosto inefficientemente (Asman, 1994). L'inefficienza è tale che in quei casi in cui vengono rilevate alte concentrazioni di ammoniaca depositata vicino alla fonte, esse sono presumibilmente causate dalla deposizione secca, piuttosto che da quella umida (Jensen e Asman, 1995).

Il secondo processo invece, denominato *in-cloud scavenging*, si verifica quando il pennacchio di emissione si miscela con le nuvole in modo tale che gli NH_x vengano trasferiti nelle goccioline presenti nelle nubi e, una volta formate le gocce di pioggia o i fiocchi di neve, vengano depositati tramite le precipitazioni anche a grande distanza (Asman et al., 1998). Questo processo che vanta una maggiore efficienza rispetto a quello descritto in precedenza, avviene in maniera differente per quanto riguarda l'ammoniaca e l'ammonio particolato. Nel primo caso, il gas viene assorbito dalle goccioline, mentre nel secondo caso è proprio l'aerosol a fungere da nucleo di condensazione, ovvero è il vapore acqueo presente nella nube che condensa sulla superficie dell'aerosol (Asman et al., 1998). Poiché una volta formata la gocciolina tramite il nucleo di condensazione essa può nuovamente assorbire NH_3 , e siccome l'ammoniaca assorbita dalle goccioline può reagire con gli ioni H^+ presenti nelle nubi a dare NH_4^+ , è impossibile distinguere i due differenti contributi nei valori misurati nelle precipitazioni, a meno che non si utilizzino modelli che descrivano i due processi separatamente (Asman et al., 1998). Un esempio di un modello di deposizione umida impiegato in Danimarca mostra che il 15% di NH_x depositato proviene da *in-cloud scavenging* di NH_3 , il 77% da *in-cloud scavenging* di NH_4^+ , il 6% da *Below-cloud scavenging* di NH_3 e il 2% da *below-cloud scavenging* di NH_4^+ (Asman e Jensen, 1993).

2.4.3 Considerazioni generali

La pubblicazione di Asman e van Jaarsveld (1992) può essere utile per capire la scala di deposizione e di dispersione dell'ammoniaca una volta emessa in atmosfera. La Figura 2.6 riporta la frazione di NH_x accumulata a una distanza sottovento dalla sorgente in funzione della distanza stessa, per ogni tipologia di deposizione. I risultati sono relativi a una simulazione modellistica elaborata per l'Olanda. Dall'asse delle ordinate si può dedurre che il 44% dell'ammoniaca emessa viene rimossa dall'atmosfera tramite deposizione secca di NH_3 , il 6% tramite deposizione umida di NH_3 , il 14% tramite deposizione secca di NH_4^+ e il 36% tramite deposizione umida di NH_4^+ (Asman et al., 1998). Dall'asse delle ascisse invece, si può ricavare che circa il 10% dell'emissione di ammoniaca viene depositato nei primi 100 m di distanza dalla sorgente attraverso la deposizione secca di NH_3 , e il 20% nei primi 1000 m. Il rimanente viene depositato a distanze maggiori, principalmente attraverso la deposizione umida di NH_4^+ . Ciò significa che la maggior parte dell'ammoniaca emessa in un paese viene esportata in altri paesi sotto forma di NH_4^+ particolato (Asman et al., 1998).

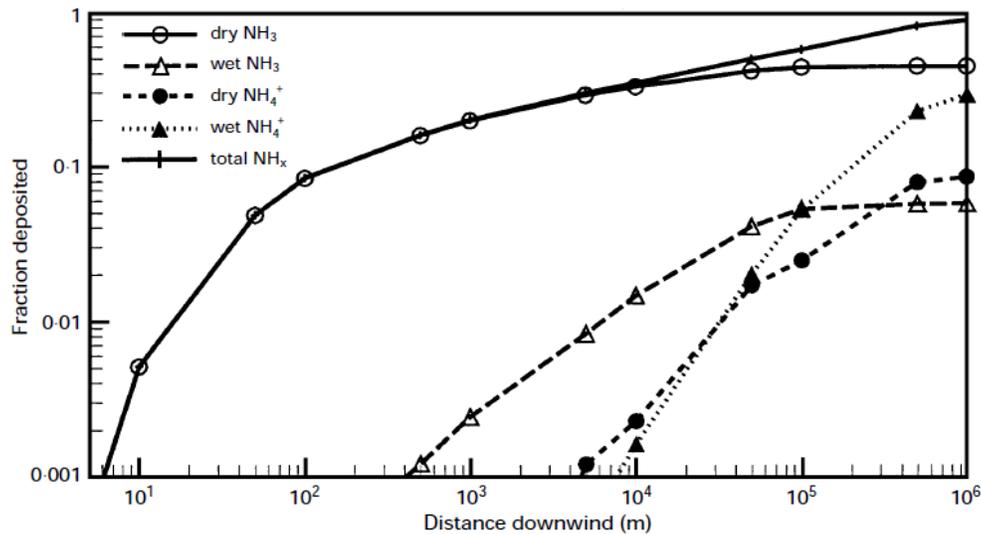


Figura 2.6: sviluppo di un'emissione di NH_3 in atmosfera: accumulo delle differenti forme di deposizione in funzione della distanza sottovento da una sorgente puntuale di altezza pari a 1m (Asman e van Jaarsveld 1992).

La Figura 2.7, invece, mostra la somma della deposizione totale di NH_x stimata con approccio modellistico per l'Europa. Se confrontata con la Figura 2.2 relativa alla distribuzione delle emissioni in Europa, si può affermare che la deposizione è maggiore per quelle aree con elevata densità di emissioni di NH_3 , come ad esempio l'Olanda, in quanto risulta prevalere il contributo dato dalla deposizione secca vicino alla fonte. Per le aree a bassa densità di emissione, come la Svezia ad esempio, è la deposizione umida di NH_4^+ proveniente da altri paesi a prevalere sulle altre. In linea di massima è possibile concludere che per i paesi Europei, ad eccezione della Russia date le sue notevoli dimensioni, il 40-60% dell'ammoniaca emessa da un paese viene trasportata e depositata in altri paesi, il che dimostra che la presenza di eventuali elevate concentrazioni di NH_x potrebbe non essere la sola conseguenza di un problema locale (Barret e Berge, 1996). I modelli regionali possono essere utili per determinare i contributi locali e esteri alla deposizione di ammoniaca all'interno di un paese, ma l'incertezza rimane elevata a fronte delle differenti dimensioni e caratteristiche dei paesi e soprattutto in relazione alle differenti condizioni meteorologiche e climatiche (Berret e Berge, 1996; Asman et al., 1998),

senza trascurare inoltre la difficoltà nella quantificazione delle emissioni e la diversa accuratezza nazionale di tale quantificazione.

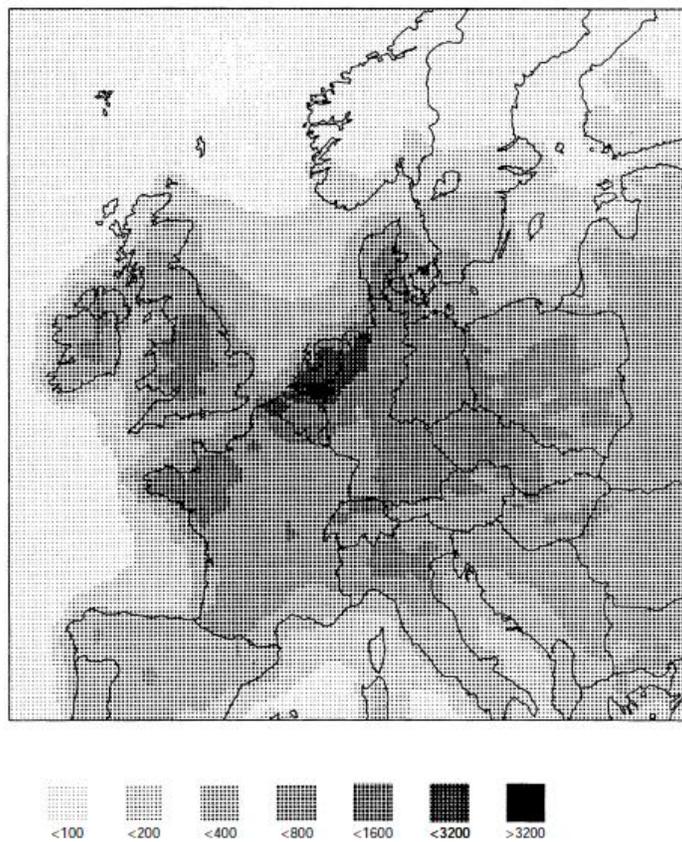


Figura 2.7: Deposizione totale di NH_x (secca e umida) modellata per l'Europa [$mol/ha/y$] (Asman e van Jaarsveld, 1992).

3 Misure di ammoniaca in atmosfera

3.1 Dati di letteratura

Diversi autori si sono dedicati alla misura della concentrazione di ammoniaca in aria ambiente e nei terreni e di ammonio in fase particolata, e all'analisi dei conseguenti risultati ottenuti. Nella Tabella 3.1 sono riassunti i principali e più recenti studi effettuati.

composto	valore misurato [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Tipo di dato	periodo di misura	luogo	fonte	tipologia area	note
NH ₃	3 ÷ 5	Media annuale su base giornaliera	1987 - 1991	Yokohama, Giappone	Yamamoto et al., 1994	urbana	
NH ₃	2 ÷ 4	Media annuale su base oraria	1992	Olanda	Buijsman et al., 1998	urbana-background	
NH ₃	0.38 ÷ 1.49	Media giornaliera	estate 1998	Pittsburgh, Pennsylvania	McCurdy et al., 1999; Walker et al., 2004	urbana	
NH ₃	5 ÷ 8	Media giornaliera	febbraio 1992	Milano, Italia	Perrino et al., 2002	urbana	
NH ₃	0.58	Media annuale su base giornaliera	2000	Morehead, Nord Carolina	Walker et al., 2004	urbana	
NH ₃	2.9 ÷ 5.3	Media 16h	da maggio 2001 a marzo 2002	Roma, Italia	Perrino et al., 2002	urbana-background	
NH ₃	13.5 ÷ 21.6	Media 16h	da maggio 2001 a marzo 2002	Roma, Italia	Perrino et al., 2002	urbana-traffico	
NH ₃	1.6 ÷ 3 (estate) 1.6 ÷ 2.6 (inverno)	Media stagionale su base giornaliera	2004 - 2006	Manchester, Inghilterra	Whitehead et al., 2007	urbana-traffico	
NH ₃	19 - 34	Valore misurato	21 settembre 1993	Los Angeles, California	Fraser e Cass, 1998	urbana-traffico	rispettivamente esterno e interno di un tunnel stradale
NH ₃	14.6 ÷ 35.4 231 ÷ 280	Media giornaliera	estate 1999	San Francisco, California	Kean et al., 2001	urbana-traffico	rispettivamente entrata e uscita di un tunnel stradale
NH ₃	5.3	Media annuale su base giornaliera	2000	Clinton, Nord Carolina	Walker et al., 2004	rurale-agricola	
NH ₃	18.69 (estate) 19.09 (inverno)	Media stagionale su base giornaliera	da dicembre 2004 a gennaio 2005; giugno 2005	Kampur, India	Sharma et al., 2007	rurale-agricola	
NH ₃	10 ÷ 25	Media annuale su base oraria	1992	Olanda	Buijsman et al., 1998	rurale-agricola	elevate emissioni
NH ₃	77.9	Media stagionale su	estate 1998	USA	Baek, 2004	rurale-agricola	elevate emissioni

3. MISURE DI AMMONIACA IN ATMOSFERA

		base giornaliera					
NH ₃	1.2 ÷ 3.9	Media giornaliera	da maggio 2001 a marzo 2002	Roma, Italia	Perrino et al., 2002	rurale	
NH ₃	15.6	Media annuale su base mensile	2006 – 2009	North China Plan	Shen et al., 2011	rurale/suburbana	
NH ₃	2.46	Media annuale su base giornaliera	2000	Kinston, Nord Carolina	Walker et al., 2004	rurale	basse emissioni
NH ₃	10.333	Media mensile su base giornaliera	maggio 2006	Suedoldenburg, Germania	Renner e Wolke, 2010		
NH ₃	7.8	Media mensile su base giornaliera	maggio 2006	Hannover, Germania	Renner e Wolke, 2010		
NH ₃	4.12	Media mensile su base giornaliera	maggio 2006	Melpitz, Germania	Renner e Wolke, 2010		
NH ₃	2 ÷ 4.4	Media mensile su base giornaliera	2006	Patras, Grecia	Danalatos e Glavas, 1999	rurale-costiera	
NH ₃	0.21	Media stagionale su base giornaliera	estate 1991	Stati Uniti d'America	Langford et al., 1992; Walker et al., 2004	rurale-foresta	Misura effettuata al suolo
NH ₃	0.23	Media stagionale su base giornaliera	estate 1991	Stati Uniti d'America	Langford et al., 1992; Walker et al., 2004	rurale-palude	Misura effettuata al suolo
NH ₃	0.63	Media stagionale su base giornaliera	estate 1991	Stati Uniti d'America	Langford et al., 1992; Walker et al., 2004	rurale-desertica	Misura effettuata al suolo
NH ₃	4.75	Media stagionale su base giornaliera	estate 1991	Stati Uniti d'America	Langford et al., 1992; Walker et al., 2004	rurale-prateria	Misura effettuata al suolo
NH ₄ ⁺	1.9 ÷ 2.7	Media annuale su base giornaliera	1987 - 1991	Yokohama, Giappone	Yamamoto et al., 1994	urbana	
NH ₄ ⁺	0.91	Media annuale su base giornaliera	2000	Morehead, Nord Carolina	Walker et al., 2004	urbana	
NH ₄ ⁺	1.84	Media annuale su base giornaliera	2000	Clinton, Nord Carolina	Walker et al., 2004	rurale-agricola	
NH ₄ ⁺	12.4	Media annuale su base mensile	2006 – 2009	North China Plan	Shen et al., 2011	rurale/suburbana	

3. MISURE DI AMMONIACA IN ATMOSFERA

NH ₄ ⁺	1.25	Media annuale su base giornaliera	2000	Kinston, Nord Carolina	Walker et al., 2004	rurale	basse emissioni
NH ₄ ⁺	1.7 ÷ 3.7	Media mensile u base giornaliera	2006	Patras, Grecia	Danalatos e Glavas, 1999	rurale-costiera	
NH ₄ ⁺	1.559	Media mensile su base giornaliera	maggio 2006	Suedoldenburg, Germania	Renner e Wolke, 2010		
NH ₄ ⁺	1.318	Media mensile su base giornaliera	maggio 2006	Hannover, Germania	Renner e Wolke, 2010		
NH ₄ ⁺	1.264	Media mensile su base giornaliera	maggio 2006	Melpitz, Germania	Renner e Wolke, 2010		

Tabella 3.1: dati osservati di ammoniaca e ammonio particolato presenti in letteratura.

Per quanto riguarda l'ammoniaca, gli studi effettuati nelle aree di background urbano mostrano una certa concordanza, nonostante la variabilità spaziale e temporale: i valori osservati variano tra 0.4 a 8 µg/m³. Nelle stazioni caratterizzate da altro traffico veicolare invece, vengono superati anche i 20 µg/m³ come media giornaliera.

Per quanto riguarda le aree rurali, nelle stazioni posizionate in prossimità di zone agricole ad elevate emissioni, le concentrazioni misurate variano tra i 5 e i 78 µg/m³, mentre nelle stazioni posizionate in zone remote, senza particolari fonti di emissioni, i valori misurati sono più bassi, generalmente minori di 5 µg/m³. Un caso particolare è quello riguardante la Cina, dove l'ammoniaca misurata nella stazione rurale della North China Plan, raggiunge valori piuttosto elevati, pari a circa 15.6 µg/m³ (Shen et al. 2011) come media annua, superando le concentrazioni misurate in alcune stazioni urbane o agricole dell'area. Interessante è anche lo studio condotto da Langford et al. (1992) in cui è stata misurata la concentrazione di NH₃ atmosferica per diverse tipologie di suoli naturali: nel caso di foreste, paludi e deserti si registrano valori piuttosto bassi, oscillanti intorno a 0.5 µg/m³, mentre nel caso delle praterie l'ammoniaca nel suolo sale fino a oltre 4 µg/m³.

L'ammonio in forma particolata, invece, è presente in concentrazioni piuttosto basse, secondo quanto emerso nelle campagne di misura riportate nella Tabella 3.1, fatta eccezione per quella condotta nella zona costiera della Grecia (Danalatos e Glavas, 1999), e, soprattutto per quella condotta in Cina (Shen et al., 2011), dove l'ammonio raggiunge i 12 µg/m³ come media annua, confrontabile con le concentrazioni di ammoniaca in fase gas.

3.2 Dati locali

In questo studio sono stati utilizzati i dati di concentrazione dell'ammoniaca misurati in continuo in quattro stazioni appartenenti alla Rete di Rilevamento della Qualità dell'Aria (RRQA) dell'Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (ARPA) della Lombardia. I quattro siti in questione, come riportato nella Tabella 3.2 e illustrato nella Figura 3.1, sono Corte dei Cortesi, in provincia di Cremona, Bertonico in provincia di Lodi, Milano via Pascal e Moggio, provincia di Lecco.

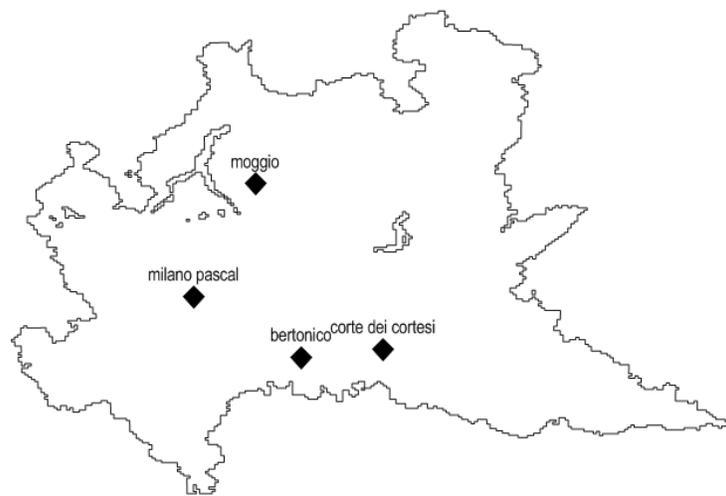


Figura 3.1: collocazione geografica delle stazioni di misura di ammoniaca di ARPA Lombardia.

stazione	<i>Bertonico</i>	<i>Corte dei Cortesi</i>	<i>Milano via Pascal</i>	<i>Moggio</i>
provincia	Lodi	Cremona	Milano	Lecco
longitudine	9.6692	10.0000	9.2354	9.4833
latitudine	45.2339	45.2667	45.4790	45.9333
altitudine	65	57	122	1197
tipologia suolo	rurale	rurale	urbano	rurale
livello emissioni	alto	molto alto	medio alto	molto basso

Tabella 3.2: caratteristiche geografiche delle stazioni di ammoniaca della rete regionale (ARPA Lombardia).

3.2.1 Metodo di misura

Gli strumenti utilizzati da ARPA Lombardia permettono di archiviare le concentrazioni di ammoniaca gassosa su base oraria. Tali strumenti sfruttano il principio della chemiluminescenza, ovvero la luce prodotta dalla reazione dell'NO con l'ozono:



Il campione di aria, prelevato tramite una pompa di aspirazione, viene condotto nella camera di reazione, dove viene miscelato con ozono prodotto attraverso un opportuno ozonizzatore. In questo modo si verifica la reazione sopra riportata, con l'emissione di luce caratteristica di intensità proporzionale alla concentrazione di NO. La luce emessa viene letta da un fotomoltiplicatore che produce un segnale elettrico proporzionale poi convertito in concentrazione di NO.

Il diossido di azoto viene convertito in monossido di azoto tramite un opportuno convertitore al molibdeno, attraverso la reazione:



la quale ha luogo ad una temperatura caratteristica dello strumento utilizzato ($T > 300^\circ\text{C}$).

Il campione contenente NO originario e NO convertito da NO_2 transita nella camera di misura, dove viene quindi misurata la concentrazione di NO_x (come NO) tramite chemiluminescenza.

Anche l'ammoniaca viene convertita in monossido di azoto, tramite un secondo convertitore che lavora a temperature maggiori ($T > 700^\circ\text{C}$), attraverso la reazione:



Grazie alle alte temperature, avviene contemporaneamente anche la riduzione di NO_2 a NO, tramite la (3.1).

Il campione contenente tutti i composti azotati convertiti in NO transita nella camera di misura, dove viene rilevata la concentrazione di azoto totale TN_x (come NO) tramite le reazioni (3.1), (3.2) e (3.3).

Avendo a disposizione le tre misure dirette descritte nei punti precedenti, ovvero NO, NO_x e TN_x , il software è in grado di calcolare indirettamente la concentrazione di diossido di azoto e di ammoniaca presenti nel campione, rispettivamente attraverso le equazioni (3.6) e (3.7)

$$\text{NO}_2 = (\text{NO}_x - \text{NO}) \times (\text{efficienza \% convertitore molibdeno}) \quad (3.6)$$

$$\text{NH}_3 = (\text{TN}_x - \text{NO}_x) \times (\text{efficienza \% convertitore catalitico}) \quad (3.7)$$

Il procedimento descritto in precedenza, ovviamente, è soltanto una semplificazione concettuale dei processi che hanno luogo durante le diverse fasi del sistema. In realtà, le reazioni sono influenzate da ulteriori parametri, come ad esempio variazioni di pressione, temperatura e portata dell'aria. Il software di calcolo, infatti, è implementato da algoritmi in grado di gestire opportunamente queste e altre variabili.

3.2.2 Andamento annuale e variabilità stagionale

Come illustrato nella Tabella 3.3, le stazioni in cui si registrano le concentrazioni maggiori sono quelle di Corte dei Cortesi e di Bertonico, situate in prossimità di zone rurali agricole ad elevate emissioni: Cremona e Lodi infatti, insieme a Mantova e Brescia, sono le provincie in cui si registra la maggior produzione agricola di cereali e semi oleosi, e in cui è presente il maggior numero di capi di bestiame, soprattutto di suini (Pieri e Pretolani, 2010).

La stazione di Milano via Pascal, invece, situata in un sito urbano di fondo, mostra concentrazioni mediamente più basse di quelle riscontrate nelle stazioni descritte in precedenza, poiché è lontana sia da fonti dirette agricole sia dall'emissione diretta del traffico veicolare.

Infine, la stazione di Moggio, località della Valsassina, è rappresentativa della concentrazione di fondo presente in atmosfera, essendo ben distante da qualsiasi fonte di emissione di ammoniaca.

2010				
stazione	Bertonico	Corte dei Cortesi	Milano via Pascal	Moggio
Disponibilità dati	85.5%	88.6%	58.1%	93.0%
Minimo [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	7.0	5.5	0.3	0.0
Massimo [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	262.5	543.7	44.5	15.2
Media [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	25.7	64.6	11.3	3.2
Dev. Standard [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	16.2	61.7	8.4	2.5
ANNO TIPO				
Stazione	Bertonico	Corte dei Cortesi	Milano via Pascal	Moggio
Disponibilità dati	100%	100%	100%	100%
Minimo [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	4.9	13.9	3.5	0.0
Massimo [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	177.7	288.6	33.0	11.2
Media [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	30.5	60.8	11.1	3.2
Dev. Standard [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	15.4	37.1	3.8	1.7

Tabella 3.3: disponibilità dei dati, minimo, massimo, media e deviazione standard per ogni stazione di misura, relativi all'anno 2010 e all'anno tipo (ARPA Lombardia).

La concentrazione media annuale misurata a Milano risulta, nella gran parte dei casi, maggiore di quelle riportate nella Tabella 3.1, relative alle campagne di misura condotte in ambiente urbano, tranne che per la campagna condotta da Perrino et al. (2002) a Roma.

Tra gli studi di letteratura analizzati, relativi a campagne di misura condotte in zone agricole ad alta densità emissiva, invece, solo lo studio di Baek (2004), dove la concentrazione media giornaliera di ammoniaca misurata è pari a $78 \mu\text{g}/\text{m}^3$, è comparabile ai risultati ottenuti per le stazioni di Bertonico e di Corte dei Cortesi. Quest'ultima, soprattutto, con una concentrazione media annuale pari a $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$, supera di gran lunga tutti gli altri valori riportati nella Tabella 3.1 relativi alla medesima tipologia di area. Sia la stazione di Corte dei Cortesi che quella degli Stati Uniti analizzata da Baek, infatti, sono situate nelle immediate vicinanze di un allevamento di suini, il che lascia intendere la forte influenza che le emissioni agricole hanno sulle concentrazioni di ammoniaca in atmosfera. Tuttavia, il dato misurato a Corte dei Cortesi è mediato su tutto l'anno, mentre quello misurato negli Stati Uniti fa riferimento al solo periodo estivo; tale ragionamento sembrerebbe indicare che

l'analogo valore medio estivo misurato a Corte dei Cortesi potrebbe essere ben più elevato di quello statunitense.

La concentrazione media annuale misurata a Moggio, invece, è confrontabile con quelle misurate negli studi riportati nella Tabella 3.1, relativi alle stazioni rurali a bassa densità emissiva. Ad esempio, i valori ricavati da Perrino et al. (2002), per Roma, e da Walker et al. (2004), per Kinston nel Nord Carolina, rispettivamente compresi tra 1.2 e 3.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ come media giornaliera nel primo caso e pari 2.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale nel secondo caso, sono simili al valore misurato a Moggio, pari a 3.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Grazie alla Tabella 3.3 è anche possibile confrontare le statistiche calcolate per l'anno 2010 con quelle relative all'anno tipo, ovvero a un anno fittizio ottenuto mediando, giorno per giorno, le concentrazioni orarie di NH_3 di 5 anni, precisamente dal 2007 al 2011. Come era lecito aspettarsi, le statistiche relative all'anno tipo risultano più smorzate rispetto a quelle del singolo anno, soprattutto per quanto riguarda la deviazione standard.

Nel grafico in Figura 3.2 è riportato l'andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca per tutto l'anno 2010. La disponibilità dei dati di ammoniaca è quasi completa per la stazione di Bertanico e per quella di Moggio, che presenta solo un buco piuttosto rilevante nel periodo di fine settembre-inizio ottobre. Per problemi intercorsi allo strumento, la stazione di Corte dei Cortesi è priva di dati dall'inizio di gennaio all'inizio di febbraio, mentre lo strumento installato nella stazione di Milano via Pascal è stato in manutenzione correttiva nella prima metà dell'anno.

Dal grafico in Figura 3.2, inoltre, è possibile notare come le concentrazioni medie giornaliere registrate a Corte dei Cortesi siano decisamente superiori rispetto a quelle delle altre stazioni. In aggiunta, i valori spaziano in un *range* molto ampio, compreso fra 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, come confermato dalle varianze piuttosto elevate riportate nella Tabella 3.3.

Le concentrazioni a Bertanico invece, pur risultando mediamente superiori rispetto a quelle di Milano, non mostrano una differenza così marcata come nel caso di Corte dei Cortesi. In aggiunta, gli estremi di variazione delle serie temporali di Bertanico e di Milano via Pascal sono decisamente più ravvicinati rispetto al caso precedente.

Le concentrazioni misurate nella stazione di Moggio, infine, si mantengono per tutto l'anno piuttosto basse e mostrano una variabilità piuttosto ristretta.

3. MISURE DI AMMONIACA IN ATMOSFERA

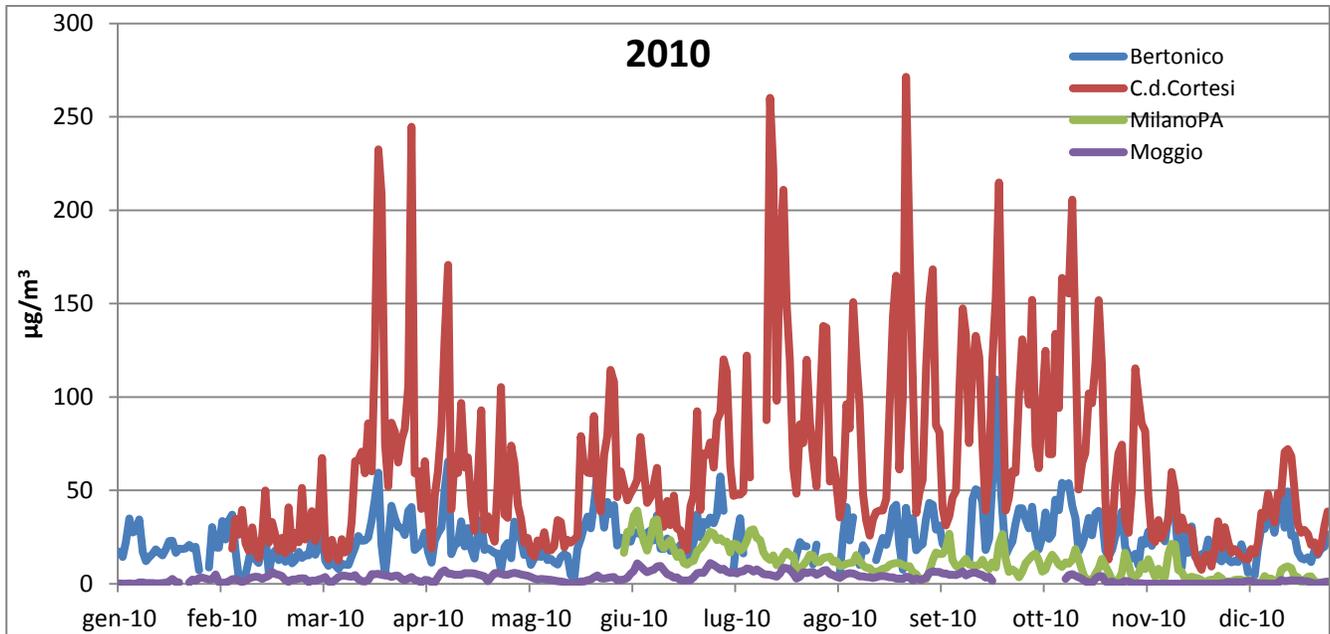


Figura 3.2: andamento annuale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca per l'anno 2010

Nella Figura 3.3 è riportato lo stesso andamento annuo delle concentrazioni di ammoniaca, riferito però all'anno tipo; è possibile osservare con immediatezza come gli andamenti appaiano più appiattiti, ma comunque molto simili a quelli del 2010.

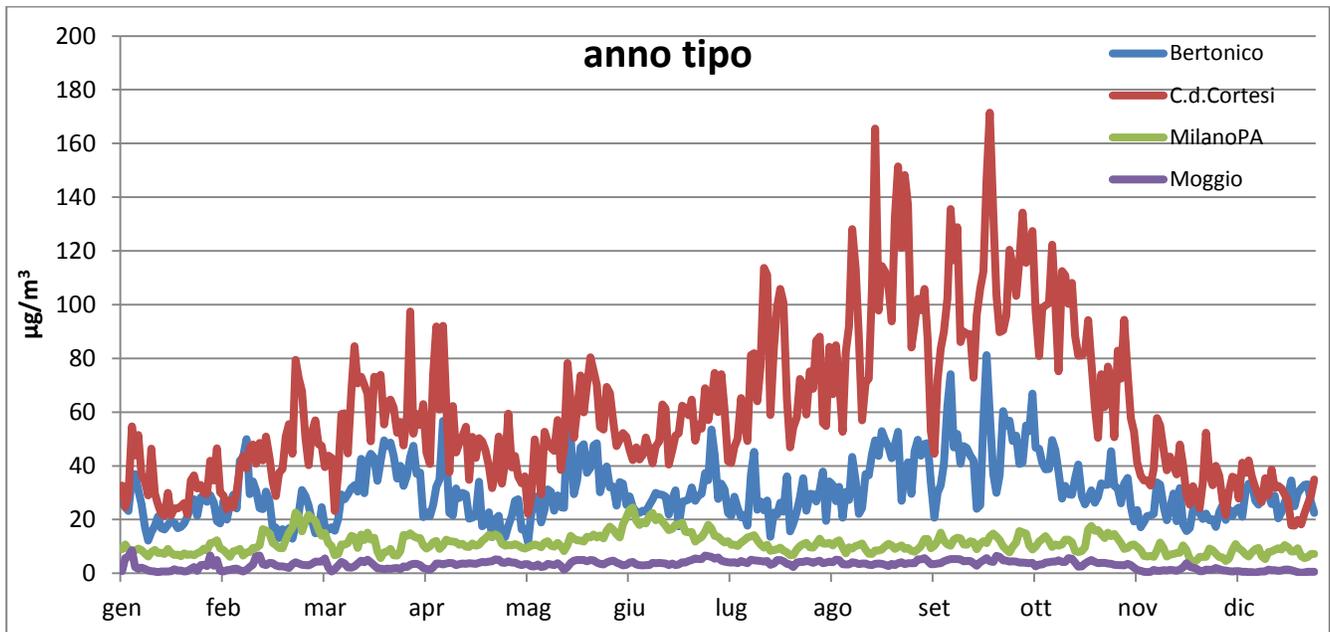


Figura 3.3: andamento annuale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca per l'anno tipo

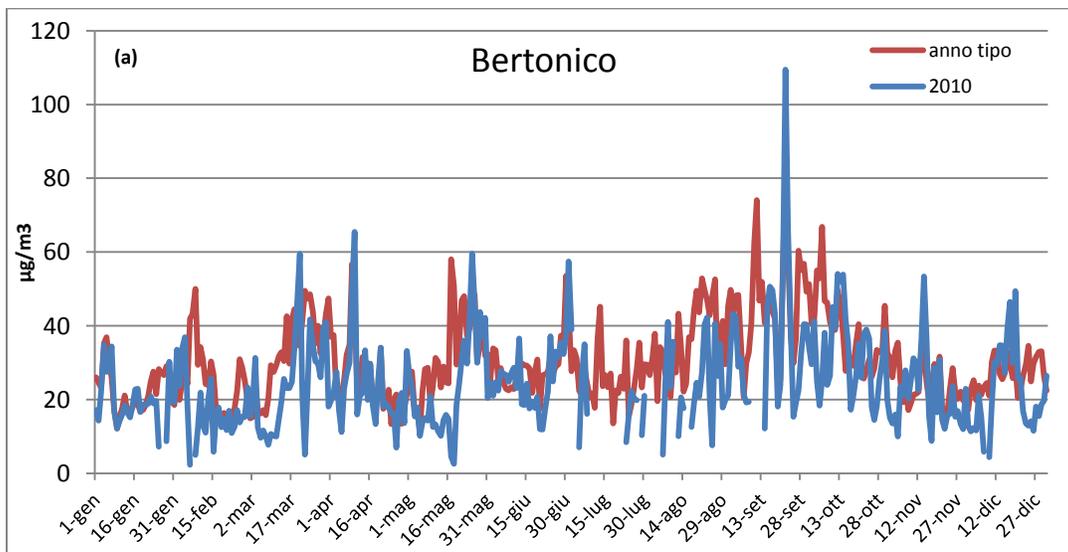
Per analizzare con maggiore chiarezza questo aspetto, sono stati realizzati dei confronti tra gli andamenti del 2010 e dell'anno tipo per ogni singola stazione, riportati nella Figura 3.4. Dai grafici è possibile osservare come tutte e quattro le stazioni mostrino un andamento annuale e una variabilità stagionale concordante con quella dell'anno tipo. Tuttavia, i trend temporali si rivelano differenti tra una stazione e l'altra. Le stazioni di Bertonico

3. MISURE DI AMMONIACA IN ATMOSFERA

e Corte dei Cortesi, rispettivamente caso (a) e caso (b) della Figura 3.4, mostrano dei picchi di concentrazione molto accentuati nei periodi di marzo-aprile e di agosto-settembre, corrispondenti ai periodi di massimo spargimento di liquame sui terreni arabili (de Martini et al., 2009). Inoltre è possibile notare come le concentrazioni, in entrambe le stazioni, siano maggiori nel periodo di punta estivo rispetto a quelle del periodo di punta primaverile. Questo perché, d'estate, le alte temperature favoriscono la riduzione del nitrato d'ammonio in favore dell'ammoniaca (Perrino et al., 2002; Whitehead et al., 2006). Infine, è possibile notare la presenza di un ulteriore picco in entrambe le stazioni nella seconda metà del mese di maggio, di cui le cause non appaiono di immediata comprensione.

Per quanto riguarda la stazione di Milano via Pascal, invece, i valori massimi di concentrazione di ammoniaca vengono registrati tra fine primavera e inizio estate, più precisamente a giugno. La differenza con gli altri periodi dell'anno tuttavia è meno marcata: il trend mostra una crescita anche tra novembre e settembre, e tra fine febbraio e inizio marzo; quest'ultima viene osservata esclusivamente per l'anno tipo, non essendo disponibili misure per la prima parte dell'anno in questa stazione. Questa osservazione può essere giustificata sostanzialmente dalla distanza dalle sorgenti di emissione agricole, che rende meno influente l'effetto che quest'ultime hanno sulle concentrazioni misurate in atmosfera. Il picco che si registra sistematicamente a giugno sia per il 2010 che per l'anno tipo, tuttavia, non è spiegabile dai soli dati in possesso per questo studio.

Per quanto riguarda Moggio, infine, si osservano anche in questo caso concentrazioni maggiori nei mesi più caldi piuttosto che in quelli freddi. Questo sembra dimostrare che, in assenza di altre fonti di disturbo, la variabilità stagionale delle concentrazioni di ammoniaca sia governata principalmente dalla temperatura.



3. MISURE DI AMMONIACA IN ATMOSFERA

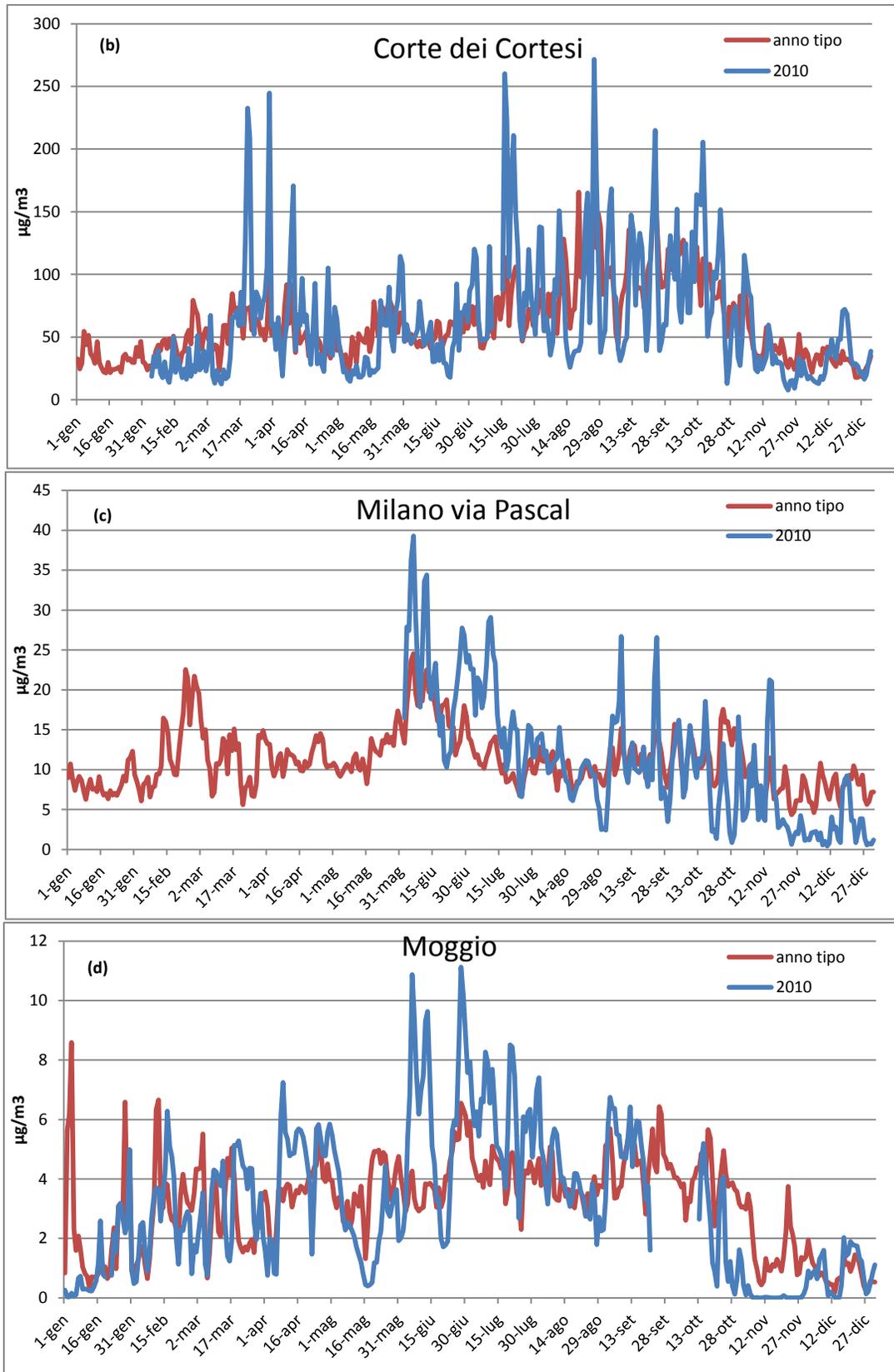


Figura 3.4: confronto tra andamento annuale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 per l'anno 2010 e per l'anno tipo nelle stazioni di Bertinico (a), Corte dei Cortesi (b), Milano via Pascal (c), Moggio (d).

Le considerazioni effettuate in precedenza trovano riscontro con quanto disponibile in letteratura. Anche gli studi effettuati da Yamamoto et al. (2004), Buijsman et al. (1998) e Phan et al. (2013) mostrano concentrazioni di ammoniaca maggiori in estate, seguita dalla primavera, dall'autunno e infine dall'inverno. Nel lavoro effettuato da Buijsman per l'Olanda, inoltre, sono state confrontate una stazione posizionata in un sito ad alta densità emissiva, e una di background, come riportato nella Figura 3.5. Anche in questo caso, allo stesso modo di quanto accade per Corte dei Cortesi e Milano via Pascal, l'andamento delle concentrazioni per le due stazioni è differente: le concentrazioni nella stazione vicino alle fonti di emissione seguono sostanzialmente il comportamento delle emissioni stesse, mentre per quanto riguarda la stazione di background, altri fattori intervengono a mitigare questo aspetto.

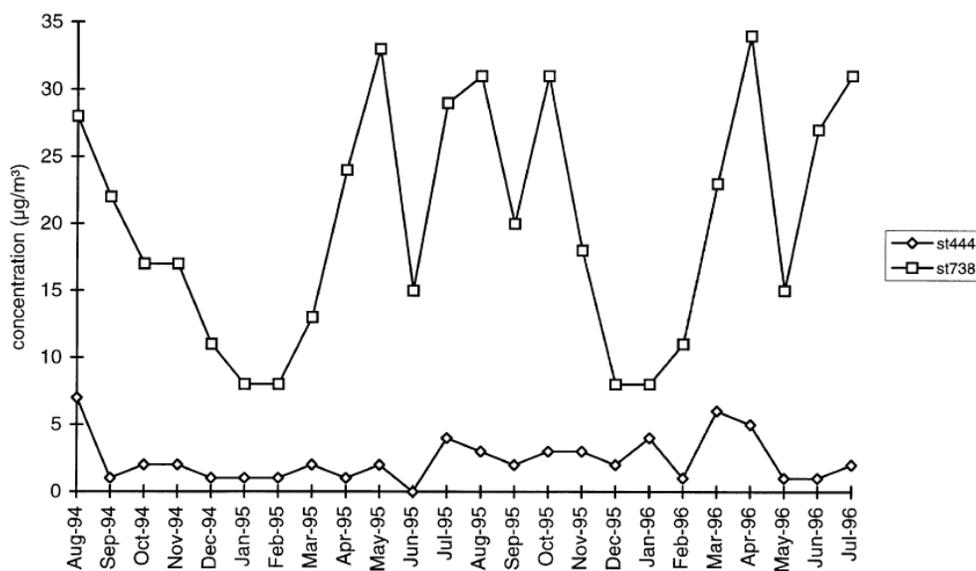


Figura 3.5: andamento delle concentrazioni medie di ammoniaca in un'area ad alte emissioni (st444) e in una a basse emissioni (st738) (Buijsman et al, 1998).

3.2.3 Variabilità giornaliera

Nella Figura 3.6 è riportato l'andamento giornaliero delle concentrazioni orarie di ammoniaca, distinto per ogni stagione e per ogni sito di misura. Al fine di avere una maggiore rappresentatività del campione di dati, basare la costruzione del giorno tipo è basata sulle concentrazioni medie orarie di NH₃ appartenenti all'anno tipo. Nella stazione di Bertanico (a), le concentrazioni medie orarie maggiori si verificano sempre in estate, seguite rispettivamente da primavera, autunno e inverno, in accordo con quanto affermato nel paragrafo 3.2.2 relativo agli andamenti stagionali. Il giorno tipo, inoltre, segue all'incirca lo stesso andamento per tutte e quattro le stagioni: le concentrazioni maggiori si registrano nella prima mattinata, intorno alle 8:00, per poi diminuire gradualmente fino a raggiungere il minimo in serata tra le 18:00 e le 20:00, e infine ricominciare a salire. I massimi mattutini sono dovuti alle maggiori emissioni agricole e alla stabilità termica che caratterizzano le prime ore del mattino, mentre i minimi tardo pomeridiani – serali sono causati dal progredire della turbolenza atmosferica.

Lo stesso andamento si ritrova anche nella Figura 3.6 (c), dove è descritta la situazione di Corte dei Cortesi; anche in questo caso si riscontrano valori maggiori al mattino, dovuti a condizioni favorevoli all'accumulo di inquinanti al suolo e, probabilmente, al picco dell'attività emissiva, e valori minori al pomeriggio, dovuti

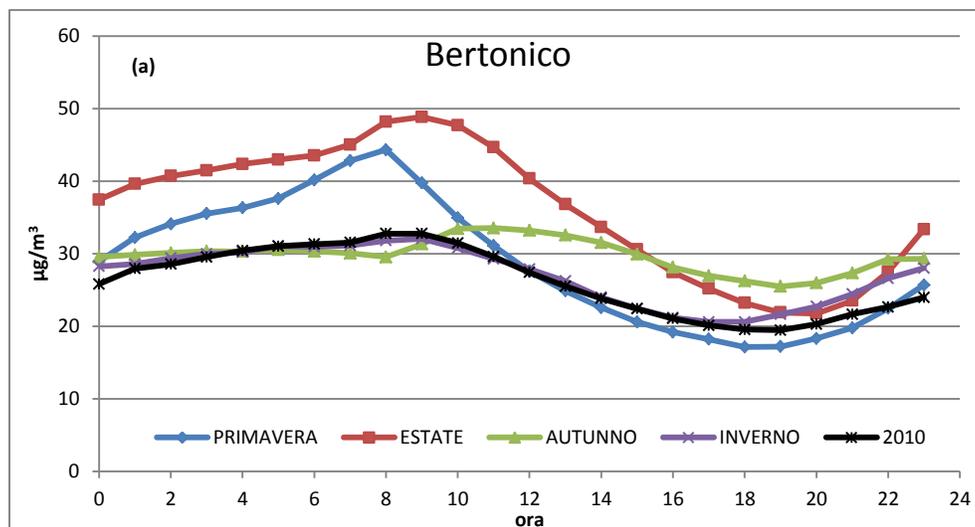
all'insorgere della turbolenza. Al contrario del caso precedente, però, le concentrazioni più elevate si verificano in autunno per le ore pomeridiane e serali, e in estate per le ore notturne e mattutine; seguono primavera e inverno con concentrazioni mediamente minori.

Nella stazione di Milano via Pascal, invece, le concentrazioni medie orarie di ammoniaca sono mediamente più alte in primavera che in estate, il che è in accordo con quanto osservato nel grafico in Figura 3.4 (c), dove il picco massimo delle concentrazioni annuali si colloca nel mese di giugno. Rispetto a Bertonico, inoltre, l'andamento delle concentrazioni orarie nel corso della giornata è opposto: si registrano infatti i valori minimi tra le 6:00 e le 8:00 del mattino, proprio in corrispondenza dei massimi di Bertonico, mentre le concentrazioni massime si collocano nella seconda parte della giornata, principalmente tra le 14:00 e le 16:00. Questo comportamento potrebbe essere dovuto all'aumento della temperatura che si verifica in queste determinate ore del giorno, con la conseguente volatilizzazione del nitrato d'ammonio in ammoniaca gassosa.

Le stesse affermazioni possono essere ritenute valide anche per la stazione di Moggio, dove l'andamento delle concentrazioni medie orarie riportato nella Figura 3.6 (d) è lo stesso che caratterizza la stazione di Milano via Pascal.

Un'altra ipotesi che è possibile avanzare per entrambi i siti di Milano via Pascal e di Moggio è che l'aumento pomeridiano delle concentrazioni medie orarie sia dovuto a fenomeni di trasporto dell'ammoniaca dai luoghi ad alta densità emissiva, come ad esempio Corte dei Cortesi e Bertonico. Tale ipotesi sarebbe giustificata dal fatto che l'eventuale brezza che causerebbe il trasporto degli inquinanti, è tipica proprio delle ore pomeridiane. Si rimanda al 5.4.3 relativo alla meteorologia per maggiori dettagli su questo fenomeno.

Infine, se si effettua un paragone tra il giorno tipo relativo all'anno 2010 e quelli stagionali calcolati per l'anno tipo, è possibile notare comportamenti differenti per le varie stazioni. A Corte dei Cortesi e a Moggio, infatti, il giorno tipo del 2010 si colloca in una posizione centrale rispetto a quelli stagionali, segno che, nel complesso, l'anno 2010 risulta coerente con gli anni su cui è costruito l'anno tipo. Nella stazione di Bertonico e Milano Pascal, invece, il giorno tipo del 2010 risulta rispettivamente spostato verso il basso e verso l'alto, a indicare che mediamente le concentrazioni misurate in quell'anno risultano minori nel primo caso e maggiori nel secondo, rispetto a quelle calcolate per l'anno tipo.



3. MISURE DI AMMONIACA IN ATMOSFERA

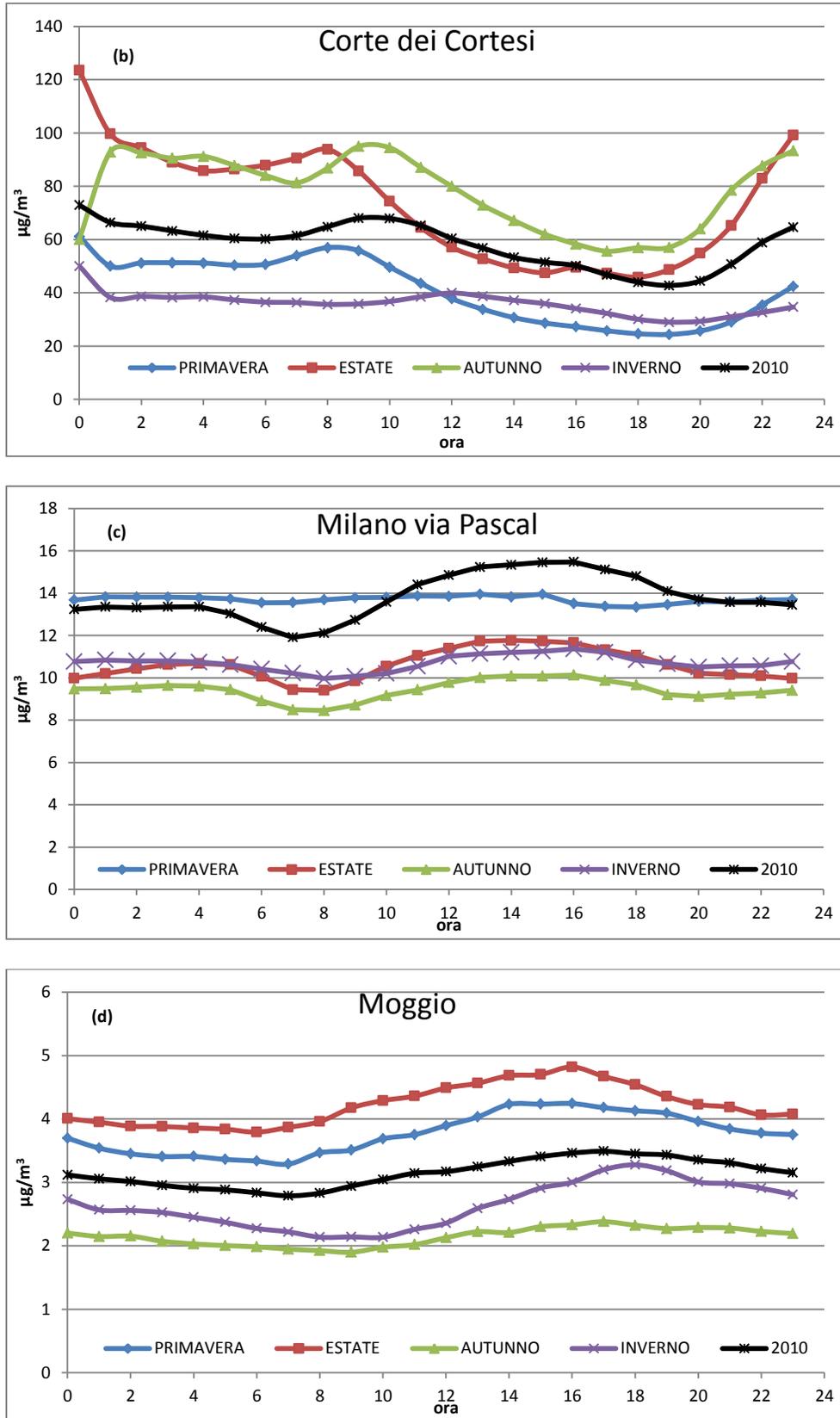


Figura 3.6: giorno tipo delle concentrazioni di ammoniaca annuale e stagionale, per le stazioni di Bertanico (a), Cortesi dei Cortesi (b), Milano via Pascal (c), Moggio (d), mediato su 5 anni dal 2007 al 2011

3. MISURE DI AMMONIACA IN ATMOSFERA

Quanto descritto in precedenza sembra ancora una volta in accordo con lo studio di Buijsman et al (1998). Nella Figura 3.7 sono illustrati gli andamenti giornalieri delle concentrazioni di ammoniaca per la stazione st131, ubicata in una zona agricola, e per la stazione st928, situata in un ambiente rurale di fondo. Il comportamento della prima è piuttosto simile a quello di Bertonico e di Corte dei Cortesi, mentre il comportamento della seconda ricorda molto quello di Milano via Pascal e di Moggio.

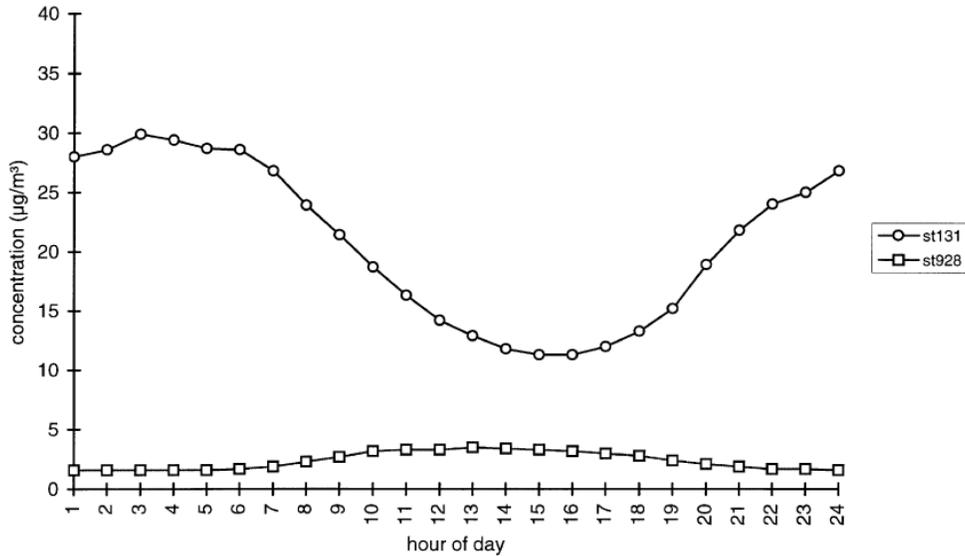


Figura 3.7: andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ammoniaca in un'area ad alte emissioni (st131) e in una a basse emissioni (st928) (Buijsman et al, 1998).

Il grafico riportato nella Figura 3.8, infine, mostra la differenza tra le concentrazioni medie di ammoniaca calcolate per le ore notturne e per le ore diurne, per ogni singola stagione e per ogni sito, sempre in riferimento all'anno tipo. Il periodo giornaliero è compreso tra le ore 8:00 e le 19:00, mentre quello notturno occupa le restanti ore.

Nella stazione di Bertonico la concentrazione media è massima di notte nella stagione estiva, ed è circa pari a $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre è minima di giorno nel periodo invernale, scendendo a $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nel sito di Corte dei Cortesi la concentrazione media più alta è pari a circa $88 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e si registra nelle notti estive, mentre quella minima è decisamente inferiore, pari a circa $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, e si verifica di giorno nel periodo invernale. Nel caso di Milano via Pascal e Moggio, infine, le concentrazioni medie calcolate sono piuttosto costanti tra notte e dì, intorno ai $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel primo caso e intorno ai $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel secondo caso.

A Bertonico e a Corte dei Cortesi, inoltre, la concentrazione media massima si verifica quasi sempre nelle ore notturne, mentre a Milano e a Moggio tendenzialmente nelle ore diurne; questa affermazione trova riscontro con quanto descritto in precedenza durante l'analisi degli andamenti giornalieri.

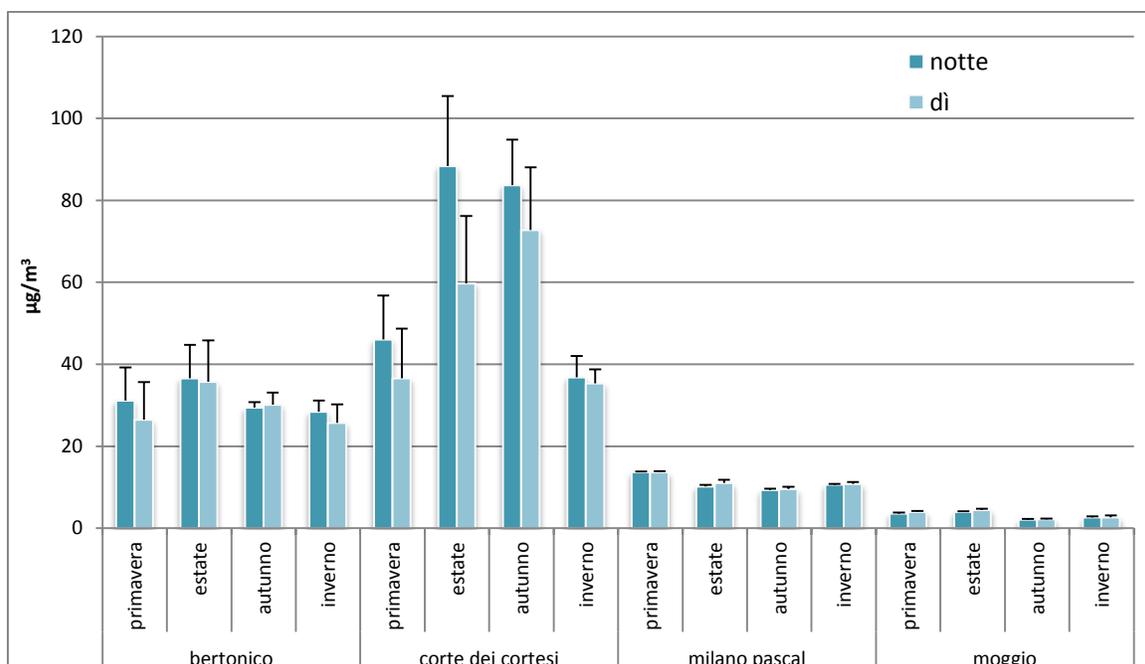


Figura 3.8: differenza tra le concentrazioni notturne e giornaliere per ogni stagione e per ogni stazione di misura.

3.3 Conclusioni sui risultati ottenuti dall'analisi delle misure

In letteratura sono reperibili diversi studi relativi a campagne di misura di ammoniaca atmosferica per diverse tipologie di area e per diverse sorgenti emissive, tali da coprire una casistica piuttosto ampia con cui confrontarsi.

Le misure di ammoniaca disponibili per questo studio sono state fornite dalla rete di rilevamento della qualità dell'aria di ARPA Lombardia, tramite strumentazione automatica basata sul principio della chemiluminescenza. I quattro siti in cui sono state realizzate le misure sono collocati in tipologie di ambienti differenti tra loro, e consentono di avere una panoramica sufficientemente completa su come le concentrazioni di ammoniaca possano variare in funzione del luogo. La stazione rurale di Corte dei Cortesi è posizionata in prossimità di un allevamento di suini con alte emissioni di ammoniaca e mostra i valori di concentrazione più elevati, seguendo sostanzialmente il comportamento delle emissioni stesse. Un analogo comportamento è riscontrato a Bertonico, anche se in maniera minore, poiché la stazione è anch'essa collocata in ambiente rurale agricolo, ma non in prossimità di allevamenti. Nella stazione di Milano via Pascal, invece, collocata in un sito urbano di background, le concentrazioni misurate di ammoniaca sono sottoposte anche ad altri parametri, come ad esempio il trasporto di inquinanti e la stabilità atmosferica. A Moggio infine, le concentrazioni di ammoniaca sono piuttosto basse, quasi prossime allo zero, poiché la stazione è collocata in una zona montana lontano da qualsiasi fonte di emissione.

Dal confronto tra gli andamenti giornalieri della concentrazioni del 2010 e quelli dell'anno tipo è emerso che i due sono coerenti, sebbene i primi mostrino talora picchi molto più accentuati rispetto all'anno tipo che, per sua natura, appare molto più appiattito.

Le concentrazioni di ammoniaca misurate, inoltre, mostrano sia variabilità stagionale che giornaliera. Per quanto riguarda la prima, si osservano valori maggiori nei mesi caldi, soprattutto in estate, a discapito dei mesi

3. MISURE DI AMMONIACA IN ATMOSFERA

più freddi. Per quanto riguarda l'andamento giornaliero, invece, si rilevano concentrazioni maggiori di notte e in mattinata per le stazioni ad alta attività emissiva, in quanto la turbolenza pomeridiana favorisce la diluizione degli inquinanti, mentre si osservano concentrazioni maggiori nel pomeriggio per le stazioni di Milano Pascal e Moggio, probabilmente grazie all'aumento di temperatura e al trasporto di ammoniaca ad opera del vento, tipici di quella parte della giornata.

Le considerazioni effettuate trovano riscontro con quanto presente in letteratura, soprattutto per quanto riguarda la variabilità stagionale e giornaliera. I valori assoluti misurati nelle aree agricole ad elevata intensità emissiva, tuttavia, risultano nettamente superiori ai casi analoghi reperibili in letteratura.

4 Il sistema modellistico

Lo scopo di questo studio consiste nel riprodurre con la migliore accuratezza e precisione possibile la distribuzione spaziale e temporale delle concentrazioni di ammoniaca in un dato dominio per un determinato periodo di tempo. Per raggiungere tale obiettivo è stato utilizzato un complesso sistema modellistico, illustrato in Figura 4.1, il cui cuore è costituito dal modello di chimica e trasporto *CAMx*.

CAMx si avvale di diversi dati di input, alcuni dei quali sono generati a loro volta da altri modelli numerici accessori.

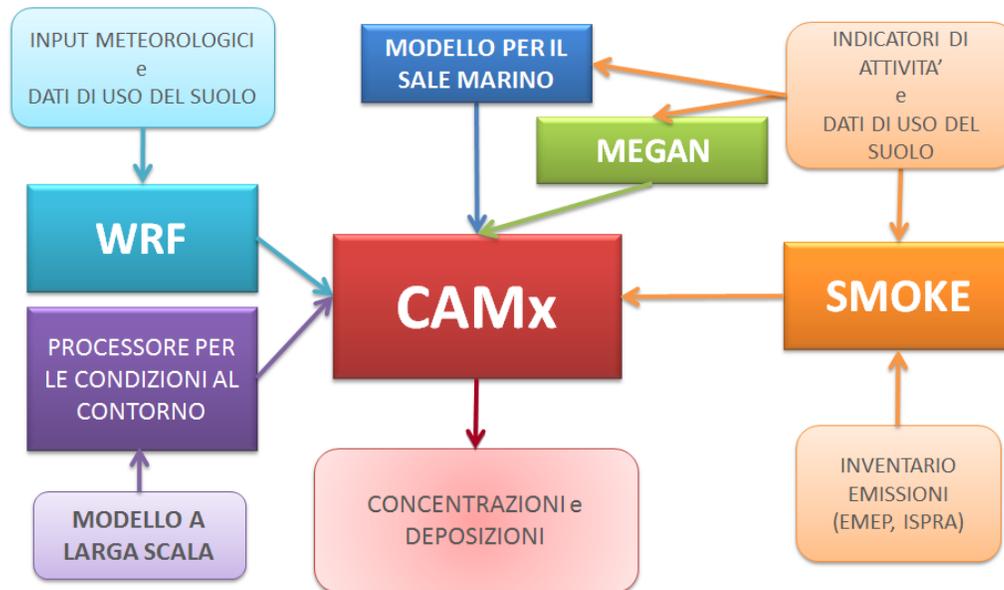


Figura 4.1: il sistema modellistico WRF-CAMx

In particolare, gli input che *CAMx* necessita per eseguire la simulazione sono:

- Dati meteorologici: prodotti dal modello *WRF*
- Emissioni: prodotte dal modello *SMOKE*
- Condizioni al contorno: elaborate da un modello che opera ad una scala spaziale più ampia
- Emissioni di sale marino: prodotte da un apposito modello
- Emissioni biogeniche: prodotte dal modello *MEGAN*
- Dati di uso del suolo

I modelli accessori, o preprocessori, hanno il compito di creare dei dati di input idonei ad essere utilizzati da *CAMx*.

Di seguito verranno descritti nel dettaglio i meccanismi di funzionamento del modello *CAMx* e accennati i concetti fondamentali relativi agli altri due modelli principali utilizzati, ovvero *WRF* e *SMOKE*.

4.1 Il modello SMOKE

SMOKE, Sparse Matrix Operator Kernel Emissions è un modello numerico elaborato dall'EMC (*Environmental Modelling Center*) dell'università del Nord Carolina. La versione utilizzata per questo studio è la v2.6, rilasciata nel settembre 2009 (UNC, 2009).

Lo scopo di SMOKE è di ricostruire i campi emissivi per un modello di chimica e trasporto, in questo caso CAMx, a partire dai dati disponibili negli inventari di emissione.

Gli inventari, generalmente, prevedono solamente un valore di emissione totale annuale per ogni sorgente di emissione, o al massimo un valore di emissione medio giornaliero. I modelli di qualità dell'aria, al contrario, richiedono tipicamente dati di emissione con cadenza oraria, per ogni cella della griglia e per ogni specie contemplata dal modello. Di conseguenza, il compito di SMOKE consiste nell'elaborare le informazioni dell'inventario di emissioni attraverso un'allocazione spazio-temporale e una speciazione chimica.

Attualmente SMOKE supporta tre categorie di sorgenti di emissione: areali (comprendente anche le sorgenti mobili non stradali), mobili e puntuali, e tre categorie di composti chimici: "classici", particolati e tossici. I composti classici sono quelli così definiti da EPA (*Environmental Protection Agency*) e sono CO, NO_x e VOC. La categoria dei particolati, invece, comprende NH₃, SO₂, PM₁₀ e PM_{2.5}, mentre quella dei tossici comprende centinaia di sostanze definite HAP (*Hazard Air Pollutants*) dalla CAA (*Clean Air Act*).

Ogni inquinante e ogni sorgente di emissione, infine, è identificata da un codice univoco.

Il meccanismo con cui SMOKE opera la ridefinizione degli inventari di emissione è detto *cross-reference*. Esso è basato sul presupposto che le fonti di emissione appartenenti alle stesse categorie condividano un profilo emissivo comune, il quale può essere rappresentato attraverso dei fattori di emissione che variano nel tempo. Ogni profilo di emissione è identificato da un codice univoco, il quale viene poi associato alle corrispondenti sorgenti di emissione nei *cross-reference files*. Questo approccio è usato sia per i profili di allocazione temporale, per i profili di speciazione chimica e per i profili spaziali, che vengono chiamati surrogati.

Se ad una sorgente è associato più di un profilo emissivo, ad esempio quello della macro categoria di appartenenza e quello dell'inquinante emesso, viene sempre applicato il profilo più specifico disponibile, in questo caso quello relativo all'inquinante.

I passaggi con cui i dati grezzi di emissione, appartenenti all'inventario originale, vengono disaggregati in dati di emissione leggibili da CAMx sono schematizzati nella Figura 4.2 (a) per le sorgenti areali e (b) per le sorgenti puntuali.

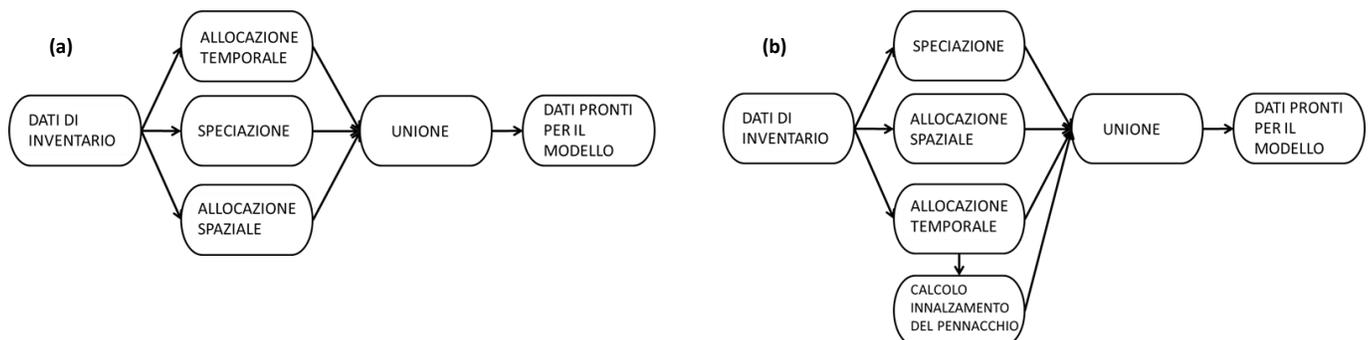


Figura 4.2: fasi del processo di disaggregazione dei dati per le sorgenti areali (a) e per le sorgenti puntuali (b).

4.2 Il modello WRF

Il modello WRFV3-ARW, “Advanced Research WRF”, sviluppato da NCAR/NCEP, è uno dei codici meteorologici a scala limitata utilizzati dall’articolato sistema modellistico WRF (Weather Research and Forecasting), sviluppato e periodicamente aggiornato da un team di gruppi di ricerca coordinati dalla sezione di meteorologia di mesoscala e microscala (MMM) del National Centre for Atmospheric Research (NCAR, Colorado). Tale sistema modellistico permette di simulare e prevedere i fenomeni meteorologici e può essere utilizzato in un ampio spettro di applicazioni, dalla previsione numerica del tempo (NWP) alla preparazione degli input meteorologici necessari ai modelli di qualità dell’aria, e può operare su diverse scale spaziali. Il modello ARW è basato su un sistema di equazioni di Eulero non idrostatiche, con proprietà conservative, formulate rispetto ad un sistema di coordinate verticali “terrain-following”, basate sulla pressione idrostatica, indicate come *eta levels* (<http://www.wrf-model.org/index.php>). La versione utilizzata per simulare i campi dei parametri meteorologici necessari al codice di trasporto CAMx è la 3.4.1 (<http://wrf-model.org/users/users.php>), nel seguito è illustrata la configurazione adottata nello studio.

Le principali variabili meteorologiche fornite dal modello WRF e richieste in input dal modello CAMx di chimica e trasporto sono: velocità e direzione del vento, temperatura, pressione, umidità relativa, contenuto d’acqua di nuvola e di precipitazione.

Gli algoritmi di calcolo introdotti in un modello meteorologico definiscono la struttura del codice in una parte dinamica e una di natura fisica. Con dinamica si intende l’insieme degli aspetti numerici legati alla definizione del set di equazioni di base utilizzato dal codice e alla definizione della griglia di calcolo, sia spaziale (orizzontale e verticale) che temporale, mentre l’aspetto fisico è legato alla parametrizzazione dei fenomeni atmosferici che vengono ricostruiti dal codice.

4.2.1 Componenti dinamiche

Le principali componenti di carattere dinamico prese in esame per configurare le simulazioni condotte tramite il modello WRF3 sono:

- definizione delle condizioni iniziali e di quelle al contorno laterali utilizzando i campi di analisi ECMWF per le principali variabili meteorologiche, al suolo e a diversi livelli di pressione, alle 4 ore sinottiche 00, 06, 12 e 18, in Tabella 4.1 sono indicati i parametri al suolo e in quota oggetto delle condizioni iniziali e al contorno;
- i domini di calcolo presi in esame negli studi modellistici sono costituiti da 3 griglie di dimensioni diverse innestate tra di esse, come descritte nel dettaglio successivamente (paragrafo 5.1: Scelta del dominio di calcolo; Figura 5.2). In particolare per una simulazione che prevede il *nesting* tra griglie diverse, il passo temporale di integrazione delle griglie *child* deve essere multiplo del passo temporale della griglia *parent*; il rapporto tra i time step delle griglie è stato posto uguale all’equivalente rapporto spaziale tra le dimensioni delle griglie (1/3);
- applicazione della tecnica di grid nudging, che ad ogni time-step consente di “aggiustare” il modello con il dato misurato; la sua applicazione, a partire dai dati dei campi di analisi ECMWF per le due componenti orizzontali della velocità del vento, della temperatura e dell’umidità dell’aria, fornisce come input al codice WRFV3 i campi di analisi tridimensionali grigliati. Nell’equazione di *nudging* dei 4 parametri (componenti orizzontali della velocità del vento, della temperatura e dell’umidità dell’aria)

sono stati utilizzati i valori tipici dei coefficienti, in particolare quelli forzanti sono assunti pari a 0.0003 sec^{-1} .

- Il numero di giorni utilizzato per *inizializzare la parte dinamica* del codice WRFV3 nelle simulazioni (fase di *spin up*) è di 4 giorni, scelta motivata dal compromesso tra i pesanti tempi di calcolo necessari alla simulazione mensile e la necessità di soddisfare le esigenze numeriche del codice.

Condizioni iniziali e al contorno laterali	Parametri al suolo	Parametri a 13 livelli barici (da 3000 a 100000 Pa)
Parametri 3D sulla superficie	componenti orizzontali della velocità del vento, temperatura e umidità relativa dell'aria	Altezza geopotenziale, pressione, componenti orizzontali della velocità del vento, temperatura e umidità relativa dell'aria
Parametri 2D sulla superficie	Pressione al livello del mare e temperatura superficiale (specificando le celle di mare e su quelle di terra)	
Parametri 2D statici	Land sea mask	
Parametri 3D integrati su 4 strati di terreno: 0-7 cm, 7-28 cm, 28 cm-1 m, 1- 2.55 m	Temperatura e contenuto d'acqua	

Tabella 4.1: Parametri al suolo e in quota assegnati nelle condizioni iniziali e al contorno

4.2.2 Componenti fisiche

I principali meccanismi fisici che regolano l'evoluzione dei parametri meteorologici in atmosfera (Figura 4.3) sono:

- presenza di acqua in atmosfera nei suoi diversi stati fisici – vapore/liquido/solido (processi *microfisici*);
- presenza della radiazione solare in atmosfera e descrizione dei processi radiativi (delle modalità di propagazione - assorbimento/riflessione/diffusione in aria e al suolo) per il calcolo del riscaldamento dell'atmosfera; gli schemi disponibili sono in grado di descrivere anche l'influenza delle nubi e dei flussi superficiali;
- i meccanismi fisici che influenzano l'evoluzione delle masse d'aria in atmosfera all'interno dello strato limite planetario *PBL*, lo strato prossimo al suolo e all'interno del quale si avverte la sua influenza, che si estende fino a circa 1 – 2 km di altezza, con un'estensione verticale variabile durante il giorno in base al rimescolamento turbolento. I processi nel *PBL* influenzano i profili della temperatura, dell'umidità (considerando anche la presenza di nubi) e del momento;
- i processi di formazione delle nubi (*cumulus parametrization*) sono rappresentati come flussi verticali dovuti a correnti d'aria (diretti verso l'alto o verso il basso) che compensano l'uscita delle nubi dal dominio di indagine; gli schemi con i quali vengono parametrizzati tali processi e forniscono il riscaldamento verticale e l'apporto di umidità e sono applicati sulle singole colonne con le quali è suddiviso il dominio di indagine;

- I processi che descrivono l'interazione tra la superficie terrestre e l'atmosfera; gli scambi tra la terra e l'atmosfera sono rappresentati mediante un modello della superficie del suolo (*land surface model*) che, schematizzando il suolo come un insieme di strati, e considerando i contributi legati alle diverse fenomenologie (presenza di vapore, delle nubi e della precipitazione, contributo dei processi che avvengono nel surface layer e di quelli radiativi), calcola i flussi di scambio (di calore e di umidità) tra il suolo e/o il mare e l'atmosfera (*surface layer*). Questi flussi determinano le condizioni al contorno per i trasporti verticale attivi nel PBL.

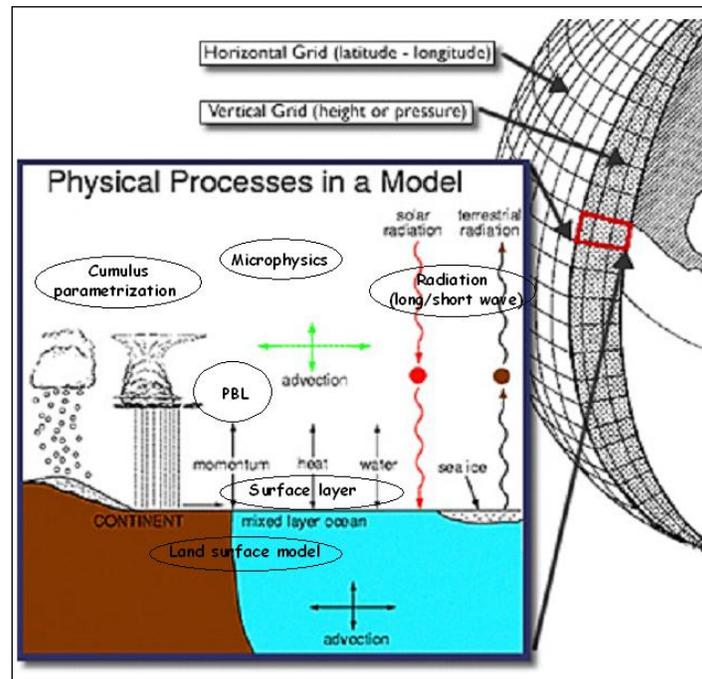


Figura 4.3: processi fisici riprodotti nei modelli di simulazione

Il codice WRFV3 rende disponibili diversi schemi per la simulazione dei processi fisici, nella Tabella 4.2 sono indicati quelli adottati nella simulazione oggetto dello studio; la loro selezione è frutto degli studi condotti nelle attività di Ricerca di Sistema del Settore Elettrico (RSE 2006 - 2012).

Meccanismi fisici	Schemi	Caratteristiche principali e riferimenti
Processi microfisici	Morrison double-moments	Lo schema considera diverse classi di idrometeore: vapore, acqua e ghiaccio contenuti nelle nubi, pioggia e neve. La previsione della concentrazione e del mixing ratio (double moments) permette un trattamento più robusto delle distribuzioni delle particelle che sono alla base dei processi microfisici e dell'evoluzione di nubi e precipitazione.
Processi radiativi	RRTMG	Rappresenta la nuova versione dello schema RRTM, già introdotto dalla versione 3.1, parametrizza le due componenti short e longwave, ed include il metodo McICA (Monte-Carlo Independent Column Approximation) per la sovrapposizione causale delle nubi.
Processi del Planetary Boundary Layer	Schema di Yonsei University	Lo schema utilizza il profilo "parabolic non-local-k profile" per PBL convettivo e il suo spessore è calcolato a partire dal profilo di temperatura. Vi è un trattamento esplicito dell'entrainment zone.
Processi di formazione delle nubi	Schema Grell 3D	Lo schema è stato introdotto dalla versione 3.0 ed è particolarmente adatto anche per griglie inferiori ai 10 k
Processi di scambio suolo/atmosfera (surface layer)	Schema MM5 similarity	Basato sulla teoria di similarità di Monin Obukhov, considerando i contributi legati alla presenza di vapore, delle nubi e della precipitazione, e ai processi che avvengono nel surface layer e di quelli radiativi, permette il calcolo dei flussi di scambio (di calore e di umidità) tra il suolo e/o il mare e l'atmosfera
	Schema di Noah LSM	Suddivide il suolo in quattro strati (10, 30, 60 e 100 cm dalla superficie) all'interno dei quali vengono calcolati i valori di temperatura e umidità. Gestisce i flussi di calore sensibile e latente tra superficie e atmosfera e l'eventuale presenza di vegetazione, su base stagionale.

Tabella 4.2: Definizione delle componenti fisiche utilizzate nella simulazione con il codice WRFV3

4.3 Il modello CAMx

4.3.1 Introduzione al modello

CAMx (Comprehensive Air quality Model with eXtensions) è un modello di chimica e trasporto sviluppato da ENVIRON (ww.camx.com). La versione utilizzata per questo studio è la v5.40, ed è stata rilasciata nel settembre 2011 (ENVIRON, 2011).

Esso consente la ricostruzione dell'evoluzione spaziale e temporale della concentrazione sia da specie gassose che da specie particolate, a diverse scale spaziali. Il modello simula infatti l'emissione, la dispersione e le reazioni chimiche di trasformazione e rimozione che coinvolgono le diverse specie chimiche presenti nella troposfera, risolvendo l'equazione di continuità per ogni specie chimica in un sistema tridimensionale a griglia. L'equazione euleriana di continuità descrive la dipendenza temporale della concentrazione media (c_i) della specie (i) all'interno di ciascuna cella della griglia come la somma di tutti i processi fisici e chimici che agiscono sul volume stesso. Questa equazione (4.1) è espressa matematicamente in un sistema di coordinate *terrain-following* (vedi paragrafo 5.1), dove il termine z rappresenta l'altezza rispetto al suolo:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla_H \cdot V_H c_i + \left[\frac{\partial(c_i \eta)}{\partial z} - c_i \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial h}{\partial t} \right) \right] + \nabla \cdot \rho K \nabla \left(\frac{c_i}{\rho} \right) + \left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{chimica} + \left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{emissione} + \left. \frac{\partial c_i}{\partial t} \right|_{rimozione} \quad (4.1)$$

dove V_H rappresenta il vettore orizzontale del vento, η è il "coefficiente di intrappolamento" verticale, h è l'altezza dell'interfaccia dello strato, ρ è la densità dell'aria e K è il coefficiente di diffusione turbolenta. I termini alla destra dell'uguaglianza rappresentano rispettivamente l'avvezione orizzontale, il trasporto verticale lungo una griglia arbitraria di altezza variabile nello spazio e nel tempo, la diffusione turbolenta, la chimica, trattata attraverso la risoluzione di un set di reazioni definite da specifici meccanismi chimici, l'emissione da sorgenti puntuali ed areali presenti nella cella, la rimozione degli inquinanti attraverso fenomeni di deposizione secca ed umida.

Alcune funzioni peculiari di CAMx sono (ENVIRON, 2011):

- Una struttura di griglia *2 way nested*: permette di realizzare una simulazione utilizzando contemporaneamente più griglie a diversa risoluzione, innestate l'una nell'altra;
- Diversi meccanismi di chimica in fase gas: è possibile infatti scegliere fra due versioni del meccanismo *Carbon Bond*, *CB05* e *CB6*, oppure il meccanismo chimico *SAPRC99* che utilizza un diverso approccio per il raggruppamento (*lumping*) dei COV;
- Trattazione del particolato: CAMx effettua un trattamento *one-atmosphere* per l'ozono ed il PM con dettagliati algoritmi che descrivono i principali processi fisico-chimici: *RADM-AQ* per la chimica in fase acquosa, *ISORROPIA* per la termodinamica e la ripartizione degli aerosol inorganici, *SOAP* per la formazione e ripartizione degli aerosol organici secondari. Il meccanismo di ricostruzione della chimica del PM utilizza i prodotti della fotochimica in fase gas per valutare la produzione di aerosol secondari, come il solfato, il nitrato, i gas organici condensabili e il cloro. Attualmente la trattazione di ozono e PM è legata ai meccanismi chimici in fase gas *CB05*, *CB6* e *SAPRC99*. CAMx fornisce due opzioni per la rappresentazione della distribuzione granulometrica del PM: uno schema rigido a due sezioni *Coarse/Fine (CF)*, e lo schema *CMU*, che modella l'evoluzione dimensionale delle particelle all'interno di un numero fissato di classi granulometriche;

- Risolutori per le cinetiche chimiche: sono disponibili tre opzioni per risolvere la chimica dei gas. Il risolutore EBI, *Euler-Backward Iterative*, ha sostituito il precedente CMC, *Chemistry Mechanism Compiler*, offrendo un'accuratezza migliore a velocità comparabile rispetto al CMC. Alternativamente gli utenti possono avvalersi del risolutore IEH, *Implicit-Explicit Hybrid*, che rispetto al risolutore EBI possiede accuratezza simile ma velocità inferiore. CAMx include infine il risolutore LSODE, come risolutore opzionale della chimica in fase gas. Può essere impiegato come riferimento per valutare le performance del EBI e del IEH, ma il suo utilizzo non è raccomandato a causa della sua eccessiva lentezza.
- Risolutori per l'avvezione orizzontale: sono disponibili in CAMx due tipi di risolutori per l'avvezione orizzontale: l'*Area Preserving Flux-Form* e il *Piecewise Parabolic Method*. Questi schemi hanno un elevato grado di accuratezza, una bassa dispersione numerica e sono sufficientemente rapidi per le applicazioni su griglie di dominio estese;
- Modelli avanzati di fotolisi: CAMx utilizza il modello di trasferimento della radiazione e di fotolisi TUV, sviluppato presso il National Centre of Atmospheric Research (NCAR), come pre-processore per fornire al modello i ratei di fotolisi, partendo da albedo, spessore della colonna di ozono, torbidità atmosferica, altitudine e angolo di zenitale.

4.3.2 Approccio numerico

Le rappresentazioni fisiche ed i metodi numerici utilizzati per la descrizione di ciascun termine dell'equazione di continuità (4.1) sono riassunti nella tabella Tabella 4.3.

Modulo	Modello Fisico	Metodo Numerico
Avvezione e diffusione orizzontali	Equazione euleriana di continuità	Bott o PPM per l'avvezione, diffusione esplicita
Trasporto e diffusione verticali	Equazione euleriana di continuità	Avvezione e diffusione trattati esplicitamente
Chimica in fase gas	Meccanismi CB05, CB6, SAPRC99, precursori organici e inorganici degli aerosol	Risolutori EBI, IEH e LSODE
Chimica degli aerosol	Chimica inorganica in fase gas e in fase acquosa, chimica organica;	RADM-AQ, ISORROPIA, SOAP, CMU
Deposizione secca	Modelli di resistenza differenti per gas ed aerosol	La velocità di deposizione è condizione al contorno per la risoluzione della diffusione verticale
Deposizione umida	Modelli di rimozione differenti per gas ed aerosol	L'assorbimento è funzione dell'intensità della precipitazione, del contenuto d'acqua delle nuvole, della solubilità e della diffusività del gas, della dimensione del PM

Tabella 4.3: Moduli di CAMx per i principali processi fisici

L'equazione di continuità è integrata numericamente nel tempo lungo una serie di passi temporali. Ad ogni passo, l'equazione viene risolta con la tecnica di *splitting*, separando l'equazione in moduli e calcolando i

contributi dei singoli processi (avvezione, diffusione, chimica, etc.) alla variazione di concentrazione all'interno di ciascuna cella del dominio. I vari termini dell'equazione, risolti separatamente con la tecnica di *splitting*, sono di seguito riportati:

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{emissione} = m^2 \frac{E_l}{\partial x \partial y \partial z} \quad (4.2)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{X \text{ avvezione}} = - \frac{m^2}{A_{yz}} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{u A_{yz} c_l}{m} \right) \quad (4.3)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{Y \text{ avvezione}} = - \frac{m^2}{A_{xz}} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{v A_{xz} c_l}{m} \right) \quad (4.4)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{Z \text{ trasporto}} = \frac{\partial(c_l \eta)}{\partial z} - c_l \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial h}{\partial t} \right) \quad (4.5)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{Z \text{ diffusione}} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho K_v \frac{\partial(c_l \rho)}{\partial z} \right] \quad (4.6)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{XY \text{ diffusione}} = m \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left[m \rho K_x \frac{\partial(c_l \rho)}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[m \rho K_y \frac{\partial(c_l \rho)}{\partial y} \right] \right\} \quad (4.7)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{rimozione \text{ umida}} = -\Lambda_l c_l \quad (4.8)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{chimica} = \text{Meccanismo} - \text{Reazioni specifiche} \quad (4.9)$$

dove c_l è la concentrazione delle specie [$\mu\text{mol}/\text{m}^3$] per i gas, [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] per gli aerosol, E_l è l'emissione locale delle specie inquinanti [$\mu\text{mol}/\text{s}$] per i gas, [$\mu\text{g}/\text{s}$] per gli aerosol, Δt è il passo temporale [s], u e v sono le componenti orizzontali del vento [m/s] nelle direzioni est-ovest e nord-sud rispettivamente, A_{yz} e A_{xz} sono le aree [m^2] delle sezioni nel piano y - z e x - z del dominio, m è il modulo di deformazione della proiezione geografica utilizzata e Λ_l è il coefficiente di dilavamento [s^{-1}]. Sebbene la deposizione secca sia un importante processo di rimozione, non è trattata esplicitamente in questo tipo di approccio. Le velocità di deposizione secca di ciascuna specie sono calcolate in base alle proprietà chimiche delle specie stesse, della copertura del suolo e delle condizioni meteorologiche locali.

Il passo temporale per il modello è determinato internamente durante la simulazione per assicurare stabilità numerica per l'avvezione orizzontale lungo la griglia principale di maggior dimensione. Tipicamente il passo temporale varia tra 5-30 minuti per griglie con risoluzione orizzontale di 10-50 km, fino a 1 minuto (o meno) per celle di dimensione di 1-2 km. Inoltre per ogni passo temporale stabilito per il trasporto, vengono definiti dei passi intermedi per assicurare un'accurata risoluzione delle reazioni chimiche, impegnative dal punto di vista numerico.

Ad ogni passo temporale viene inizialmente integrata l'equazione (4.2) di iniezione delle emissioni da tutte le sorgenti; quindi CAMx riproduce l'avvezione orizzontale (4.3) e (4.4) invertendo l'ordine di avvezione nelle direzioni x e y a ciascun passo, per ridurre i possibili errori numerici. Seguono il trasporto (4.5) e la diffusione verticale (4.6), la diffusione orizzontale (4.7), la rimozione umida (4.8) ed infine la chimica (4.9).

4.3.3 Configurazione della griglia di CAMx

La risoluzione dell'equazione di continuità da parte del modello avviene previa definizione delle emissioni e dei campi meteorologici relativi ad ogni cella della griglia tridimensionale impiegata.

Il modello riferisce il valore di concentrazione degli inquinanti emessi al centro di ciascuna cella tridimensionale del dominio. I campi meteorologici sono forniti al modello per descrivere lo stato dell'atmosfera per permettere il calcolo del trasporto e della chimica degli inquinanti. CAMx dispone sulla griglia queste variabili secondo uno schema conosciuto come *Arakawa C* (Figura 4.4). Le variabili di stato come temperatura, pressione, umidità relativa e contenuto d'acqua delle nuvole sono posizionate nel centro cella insieme alle concentrazioni degli inquinanti, e rappresentano le condizioni medie di cella.

Le componenti del vento e i coefficienti di diffusione sono posizionati sulle interfacce della cella per descrivere il trasferimento di massa in ingresso e in uscita da ogni cella. Ciascuna cella è definita univocamente da una coppia di indici (i, j) , dove i varia da 1 a n_x (numero di celle in direzione ovest-est), e j varia fra 1 e n_y (numero dei celle in direzione sud-nord). Le facce est e nord sono indicizzate (i, j) , mentre le facce ovest e sud sono indicizzate $(i-1, j)$ e $(i, j-1)$, rispettivamente.

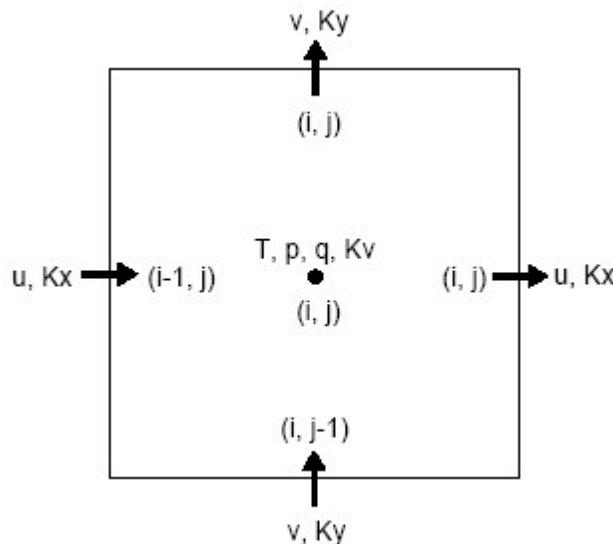


Figura 4.4: disposizione delle variabili all'interno della cella di dominio CAMx secondo lo schema Arakawa C (sezione orizzontale).

In direzione verticale, molte variabili sono collocate al centro di ogni strato (la distanza media fra le interfacce di due strati contigui), altre variabili come il coefficiente di diffusione verticale K_v e coefficiente di "intrappolamento" verticale η , che descrivono il trasporto di massa attraverso le interfacce dello strato, sono disposte sull'interfaccia superiore dello stesso. La convenzione prevede che l'interfaccia superiore dello strato k -esimo sia indicizzato a k . L'indice $k = 0$ rappresenta il suolo.

La struttura della griglia verticale è definita esternamente, quindi le altezze delle interfacce fra gli strati possono essere rappresentate da una qualsiasi funzione spazio-tempo variante. La flessibilità di definizione della griglia orizzontale e della griglia verticale permette di adattare il dominio di calcolo di CAMx a qualsiasi modello meteorologico utilizzato per creare gli input e le variabili ambientali.

4.3.4 Meccanismi chimici

I meccanismi chimici di CAMx includono la versione 2005 e la versione 6 del Carbon Bond (CB05 e CB6) e la versione 1999 dello Statewide Air Pollution Research Center (SAPRC99). La chimica del particolato secondario include la formazione/separazione di organici e inorganici dai gas condensabili, derivante dalla chimica in fase gas, e la chimica inorganica in fase acquosa. Le opzioni per il PM supportano anche diverse forme di mercurio. I meccanismi supportati attualmente sono riportati nella Tabella 4.4, insieme ad un plug-in che consente all'utente di definire un proprio meccanismo specifico (meccanismo 10).

Meccanismo	Caratteristiche
5	SAPRC99 per i meccanismi in fase gassosa. 217 reazioni e 114 specie (76 in fase gassosa, 22 in fase particolata e 16 radicali)
6	CB05. 156 reazioni e 89 specie (54 in fase gas, 22 in fase particolata e 13 radicali)
7	CB6. 218 reazioni e 114 specie (69 in fase gas, 22 in fase particolata e 23 radicali)
10	L'utente può sviluppare un semplice meccanismo chimico per qualsiasi specie in fase gas o in fase particolata

Tabella 4.4: meccanismi chimici implementati in CAMx.

L'integrazione numerica nel tempo della chimica in fase gas è l'operazione più dispendiosa in termini di tempo di calcolo all'interno di una simulazione di chimica e trasporto. Di conseguenza, l'efficienza del risolutore chimico determina l'efficienza complessiva del modello.

I processi chimici degli aerosol possono essere svolti contemporaneamente alla chimica in fase gas (meccanismi 5, 6 e 7) usando due diversi schemi per trattare la distribuzione granulometrica:

- *CF (Coarse and Fine)*: le specie di PM sono suddivise nelle due frazioni fine e coarse e le specie di PM secondario sono tutte classificate come fine;
- *CMU (Carnegie Mellon University)*: l'evoluzione dimensionale di ciascuna specie di PM viene modellata attraverso un numero di classi granulometriche definite dall'utente.

Entrambi gli schemi chimici, CF e CMU, riproducono con passo temporale di 15 minuti tre processi fondamentali:

- La formazione di solfato e nitrato in fase acquosa utilizzando l'algoritmo chimico RADM;
- La ripartizione dei Gas organici Condensabili (CG1-CG5) fra gli Aerosol Organici Secondari (SOA1-SOA7) utilizzando uno schema di equilibrio semi-volatile chiamato SOAP;
- La ripartizione dei costituenti del PM inorganico (solfato, nitrato, ammonio, sodio e cloro) fra le fasi gas ed aerosol, utilizzando il modulo termodinamico ISORROPIA (Nenes et al., 1998).

Per le specie di aerosol inorganico, ISORROPIA fornisce la composizione della massa di aerosol all'equilibrio. La distribuzione granulometrica è determinata distribuendo la variazione in massa di aerosol ad ogni passo temporale all'interno di ciascun intervallo dimensionale.

Per poter simulare l'interazione tra le specie gas ed aerosol è necessario introdurre alcune integrazioni al meccanismo chimico per la fase gas; in particolare vengono aggiunte le seguenti specie:

- NH_3 che è il precursore dell'ammonio;
- H_2SO_4 che è il precursore del solfato;
- HCl che è il prodotto dell'acidificazione di aerosol marino e precursore di aerosol;
- gas organici condensabili che sono precursori dell'aerosol organico secondario.

5 Operazioni preliminari alla simulazione

5.1 Scelta del dominio di calcolo

Per lo studio in questione è stato utilizzato come dominio di calcolo il nord Italia, più precisamente l'area comprendente la pianura padana. Tale dominio, chiamato d03, ha un'estensione pari a $580 \times 400 \text{ km}^2$, ed è costituito da una griglia di 116×80 celle regolari, con passo di 5 km. Dalla Figura 5.1 è possibile notare che, oltre al nord Italia, sono compresi nel dominio anche parte della Francia, Svizzera, Austria, Slovenia e Croazia

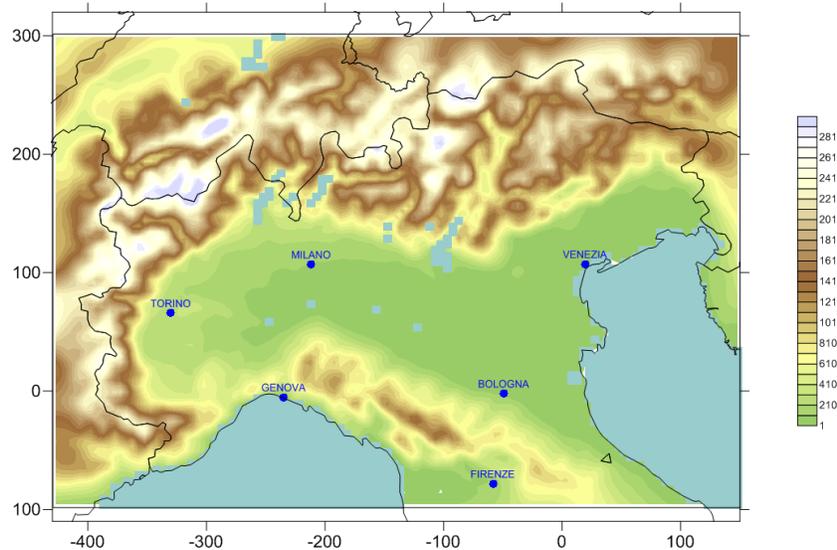


Figura 5.1: dominio di calcolo scelto visualizzato in coordinate Lambert

Per migliorare la qualità della simulazione, tuttavia, i modelli CAMx e SMOKE sono stati lanciati utilizzando un sistema di due griglie innestate, di cui quella più interna è rappresentata dal dominio d03, mentre quella più esterna (dominio d02), comprende sostanzialmente tutta la penisola italiana e parte dei paesi confinanti. Il dominio d02 si estende per un'area pari a $1290 \times 1470 \text{ km}^2$ ed è suddiviso in 86×98 regolari, ognuna con un passo di 15 km, esattamente il triplo del passo del dominio d03; ogni cella della griglia più esterna, quindi, racchiude nove celle della griglia più interna.

Lavorare con due griglie innestate consente al modello di avere a disposizione delle condizioni al contorno di qualità superiore per il dominio più interno, il che consente di incrementare la consistenza e la continuità della simulazione tra le varie celle della griglia, anche tra quelle più prossime ai confini del dominio. Il vantaggio fondamentale consiste nell'ottimizzazione del tempo di calcolo complessivo, salvaguardando il dettaglio spaziale sull'area di interesse e la scala spaziale complessiva del fenomeno sul dominio esterno.

Nella Figura 5.2 sono illustrati i due domini utilizzati per la simulazione e le regioni racchiuse all'interno di essi, mentre nella Tabella 5.1 sono riassunte le caratteristiche dimensionali del sistema di griglie innestate di CAMx.

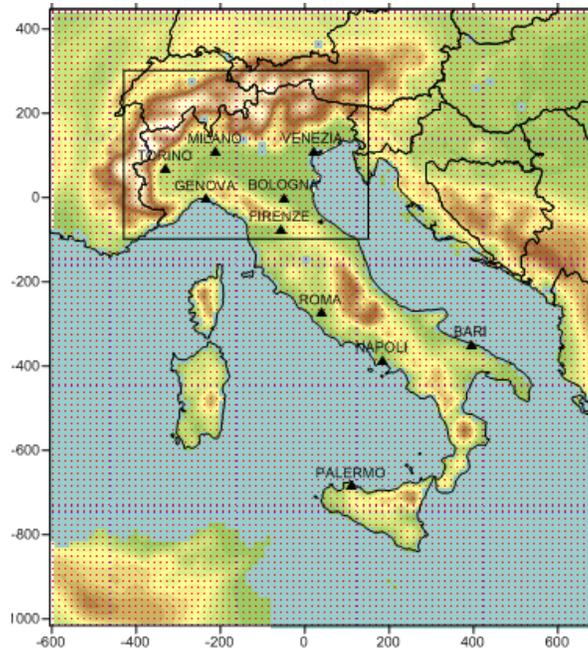


Figura 5.2: domini di calcolo utilizzati da CAMx visualizzati in coordinate Lambert

<i>domini</i>	<i>d01</i>	<i>d02</i>
<i>estensione [km²]</i>	3690 x 3375	1290 x 1470
<i>numero di celle</i>	82 x 75	86 x 98
<i>passo [km]</i>	45	15

Tabella 5.1: caratteristiche del sistema di griglie innestate di CAMx

Data l'elevata complessità e discontinuità spazio-temporale dei fenomeni atmosferici, il modello WRF è stato lanciato per un sistema di tre griglie innestate; è stato aggiunto infatti un terzo dominio esterno, chiamato d01, che comprende in sostanza tutta la parte centro meridionale del continente europeo. Questo perché quello che avviene nella pianura padana, meteorologicamente parlando, può essere concatenato non solo a ciò che accade nel dominio esterno più prossimo, ovvero l'Italia, ma anche a ciò che accade nel resto dell'Europa. Per riprodurre correttamente la situazione meteorologica della pianura padana, di conseguenza, è necessario disporre di una simulazione che copra tutto il territorio europeo.

Lungo la verticale il dominio è suddiviso in 14 livelli (Tabella 5.2) secondo un sistema di coordinate di tipo *terrain-following* con limite superiore variabile. La quota di interfaccia tra i vari livelli, infatti, segue l'andamento della topografia del dominio di integrazione e lo spessore di ogni livello tende a diminuire gradualmente in corrispondenza di zone ad orografia complessa, per esempio i rilievi montuosi. Lo spessore medio di ogni strato risulta minimo per il livello posto a diretto contatto con il terreno (livello 1), in modo da garantire una migliore valutazione dei fenomeni che interessano la parte di atmosfera più prossima al suolo, mentre va gradualmente aumentando sino al livello più alto del dominio.

<i>livello di CAMx</i>	<i>quota media [m]</i>
1	24
2	48
3	80
4	120
5	160
6	242
7	356
8	530
9	750
10	1410
11	2430
12	3840
13	5520
14	8270

Tabella 5.2: suddivisione verticale dei domini di CAMx

5.2 Misure disponibili

Per la realizzazione di questo studio è stato necessario raccogliere una grande mole di dati, relativi all'anno 2010, successivamente utilizzati nella fasi di validazione delle simulazioni meteorologiche e di qualità dell'aria.

5.2.1 Dati meteorologici

I dati meteorologici raccolti per questo lavoro possono essere divisi in due categorie di appartenenza:

- dati del Servizio Meteorologico dell'Aeronautica Militare (SMAM, <http://www.meteoam.it/>)
- dati delle Agenzie Regionali per la Protezione Ambientale (ARPA).

La rete SMAM per l'anno 2010 è costituita da 72 stazioni, che ricoprono tutto il territorio italiano, di cui 33 ricadono nel dominio d03. I dati regionali invece sono stati forniti da ARPA LOMBARDIA, ARPA VENETO, ARPA PIEMONTE e ARPA EMILIA ROMAGNA (http://www.arpa.emr.it/sim/?osservazioni_e_dati/dexter) per la realizzazione di questo studio modellistico. In totale, il database ARPA è formato da 196 stazioni, di cui 49 sono situate in Lombardia, 29 in Veneto, 27 in Piemonte e 91 in Emilia Romagna. La base di dati meteorologici definitiva, rappresentata nella Figura 5.3, risulta quindi composta da 229 stazioni.

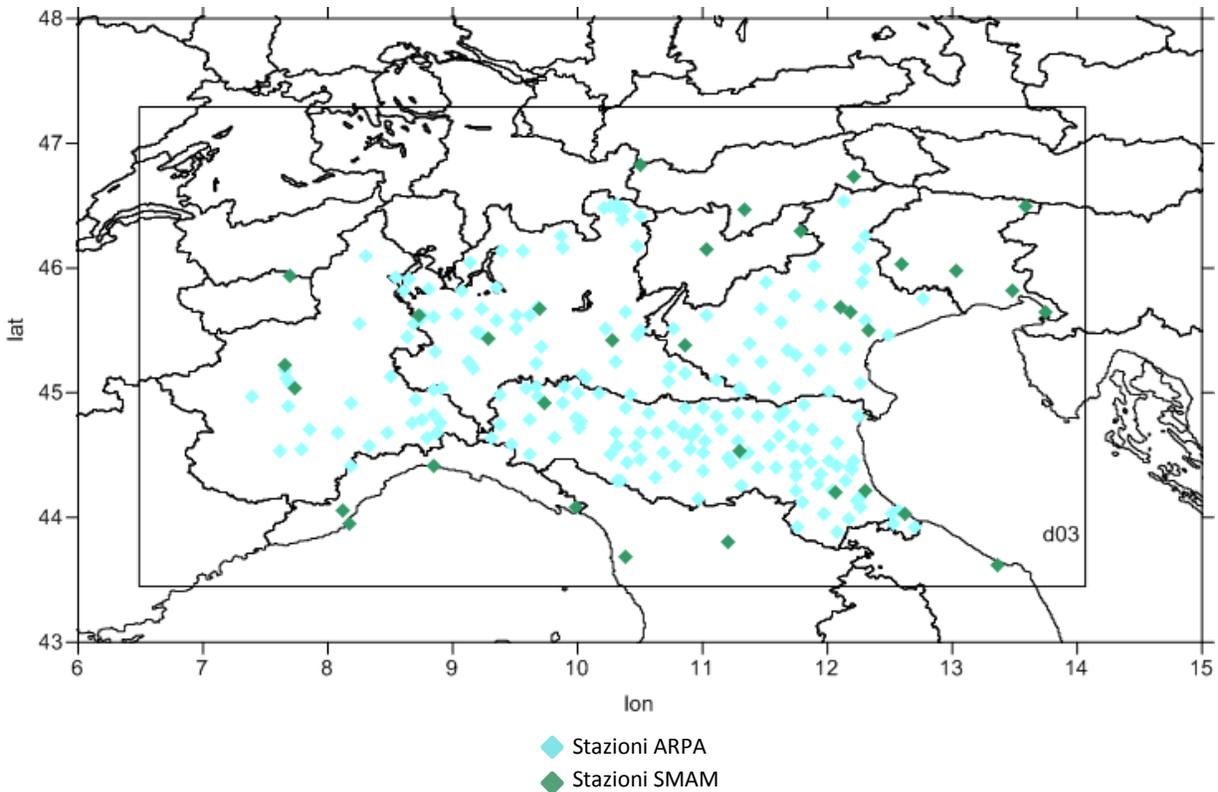


Figura 5.3: stazioni meteorologiche disponibili

Le grandezze meteorologiche misurate dalle stazioni sono:

- temperatura
- umidità relativa
- pressione
- precipitazione
- velocità e direzione del vento

Sia i dati SMAM che i dati regionali sono stati utilizzati sia per descrivere preliminarmente la situazione meteorologica che caratterizza l'area e i periodi da simulare (vedi paragrafo 5.4: Analisi degli inquinanti e della meteorologia), sia per effettuare la validazione del modello WRF (vedi 6.2).

5.2.2 Dati di qualità dell'aria

Le misure di concentrazione di inquinanti in atmosfera sono state reperite dai seguenti database:

- Misure di inquinanti convenzionali, provenienti dall'inventario europeo AIRBASE v6 (<http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/data/airbase-the-european-air-quality-database-6>)
- Misure di ammoniaca di ARPA Lombardia
- Misure di composizione del particolato raccolte nella stazione EMEP di Ispra (<http://ebas.nilu.no/>)

Tutte le categorie di dati a disposizione coprono l'intero anno 2010 e sono stati utilizzate nelle fasi di descrizione preliminare del periodo e di validazione dei risultati del modello CAMx.

Per quanto riguarda le misure di ammoniaca, esse sono già state ampiamente descritte nel paragrafo 3.2.

Le misure di concentrazione raccolte dal database europeo AIRBASE, fanno riferimento alla versione v6, aggiornata al 2010. Tra gli inquinanti disponibili nel database, ne sono stati selezionati otto: monossido di carbonio (CO), monossido di azoto (NO), biossido di azoto (NO₂), ossidi di azoto (NO_x), ozono (O₃), anidride solforosa (SO₂) e materiale particolato (PM₁₀ e PM_{2.5}). A partire dalla base di dati complessiva sono state selezionate solo le stazioni che rispettassero contemporaneamente i seguenti criteri:

- disponibilità di dati maggiore o uguale al 75% per l'anno 2010
- disponibilità di misure per almeno 2 degli 8 inquinanti selezionati
- stazioni collocate in area di background

In seguito, il sottoinsieme di stazioni così ottenuto è stato rappresentato graficamente su di una mappa, al fine di individuare eventuali casi in cui le stazioni fossero ubicate in posizioni sovrapposte o troppo ravvicinate. In tali casi, sono state prescelte le stazioni aventi:

- maggior numero di inquinanti misurati
- maggiore percentuale di disponibilità dei dati
- ubicazione in ambiente rurale.

Il dataset europeo definitivo così ottenuto risulta composto da 1577 stazioni, di cui 244 italiane. Tra le stazioni italiane, ben 202 ricadono nel dominio di calcolo d03, le quali risultano ampiamente e omogeneamente distribuite sul territorio in questione, come è visibile dalla Figura 5.4. Osservando la Tabella 5.3, inoltre, è possibile affermare che la disponibilità complessiva di dati per ogni inquinante e per ogni tipologia di area è buona. Non è stato necessario, dunque, ricorrere a ulteriori stazioni di misura appartenenti ad altri inventari, in quanto il database europeo AIRBASE risulta sufficientemente in grado di soddisfare le esigenze richieste nell'ambito di questo studio.

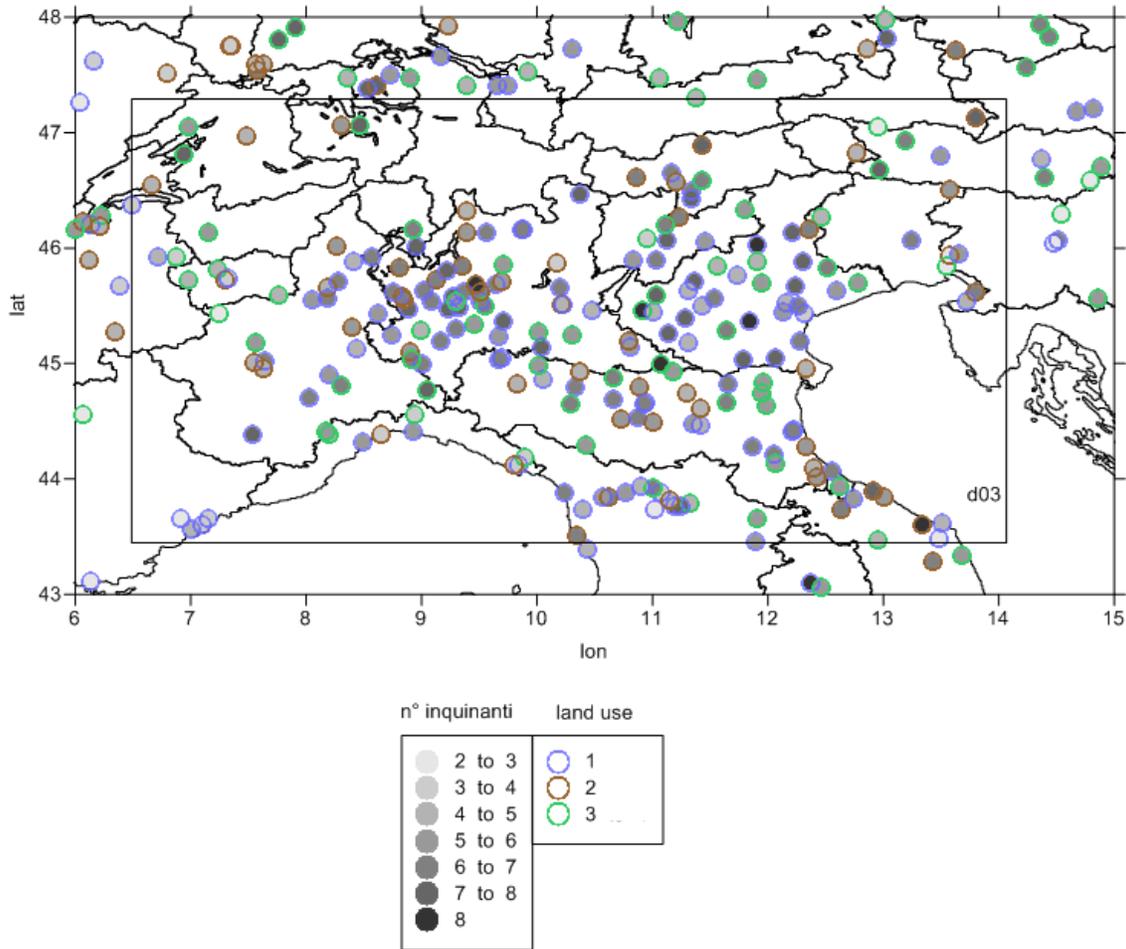


Figura 5.4: stazioni AIRBASE disponibili, colorate con gradazioni di grigio crescenti all'aumentare del numero di inquinanti misurati, e cerchiare con colori differenti in funzione della tipologia di area, rispettivamente in azzurro le urbane, in marrone le suburbane e in verde le rurali.

<i>inquinante</i>	<i>parametro</i>	<i>RB*</i>	<i>SB*</i>	<i>UB*</i>
CO	<i>numero stazioni</i>	11	16	48
	<i>disponibilità media dati</i>	92.5%	95.4%	95.2%
NO	<i>numero stazioni</i>	42	44	92
	<i>disponibilità media dati</i>	93.8%	94.3%	95.6%
NO₂	<i>numero stazioni</i>	45	46	95
	<i>disponibilità media dati</i>	93.6%	94.1%	95.1%
NO_x	<i>numero stazioni</i>	46	46	95
	<i>disponibilità media dati</i>	93.6%	94.1%	95.1%
O₃	<i>numero stazioni</i>	47	38	81
	<i>disponibilità media dati</i>	93.9%	94.8%	95.9%
PM₁₀	<i>numero stazioni</i>	26	31	78
	<i>disponibilità media dati</i>	93.1%	94.6%	94.0%
PM_{2.5}	<i>numero stazioni</i>	17	6	30
	<i>disponibilità media dati</i>	91.5%	93.6%	93.2%
SO₂	<i>numero stazioni</i>	10	15	36
	<i>disponibilità media dati</i>	89.3%	94.8%	95.9%

**UB = Urban Background, SB = Suburban Background, RB = Rural Background*

Tabella 5.3: numero di stazioni e disponibilità complessiva di dati per ogni inquinante e per ogni tipologia di area, relativi alle stazioni italiane appartenenti al dominio d03

Le misure di ammonio a disposizione utili per questo studio, infine, sono state prelevate dal database EBAS di EMEP, e costituiscono l'unica serie temporale continua reperibile in letteratura relativa all'anno 2010 e al dominio di interesse. I dati fanno riferimento ad un'unica stazione, situata ad Ispra nella provincia di Varese, per la quale sono disponibili misure giornaliere di ammonio e di altri composti del PM_{2.5}.

5.2.3 Selezione delle stazioni con cui effettuare la validazione

La validazione del modello è quella fase in cui vengono confrontati i valori ottenuti dalla simulazione con quelli rilevati dalle stazioni di misura. Una volta completata l'acquisizione delle misure disponibili per il dominio d'interesse, è stato selezionato un campione di stazioni, sia dal database AIRBASE v6 per la qualità dell'aria che dal database ARPA e SMAM per la meteorologia, al fine di ottenere un sottoinsieme più ristretto, ma altrettanto significativo, a cui fare riferimento.

Il criterio principale con cui sono state scelte le stazioni è la disponibilità di misure per il maggior numero di inquinanti e di parametri meteorologici; in aggiunta, la selezione è stata effettuata in modo tale da fornire una copertura piuttosto omogenea del dominio analizzato in questo studio, con maggiore dettaglio sull'area lombarda in cui sono collocate le stazioni di misura di ammoniaca.

Le stazioni AIRBASE selezionate sono 16, e sono elencate nella Tabella 5.4; altrettanto numerose sono le stazioni meteorologiche, riportate nella Tabella 5.5. Infine, tali stazioni sono rappresentate nella loro collocazione spaziale nella Figura 5.5, insieme alle stazioni ARPA di misura di ammoniaca, colorate in rosso, e alla stazione EMEP di misura dello ione ammonio, collocata a Ispra (IT0004R), colorata in giallo.

5. OPERAZIONI PRELIMINARI ALLA SIMULAZIONE

Regione	Provincia	Località	Codice	Latitudine	Longitudine	Altitudine	Tipologia Area*
Emilia Romagna	Reggio Emilia	Villa Minozzo Febbio	IT1672A	44.30	10.43	1020	RB
Emilia Romagna	Ravenna	Faenza	IT1030A	44.28	11.87	35	UB
Emilia Romagna	Parma	Parma Cittadella	IT0804A	44.79	10.33	60	UB
Lombardia	Lodi	Bertonico	IT1964A	45.24	9.67	63	RB
Lombardia	Cremona	Corte dei Cortesi	IT0842A	45.28	10.01	61	RB
Lombardia	Milano	Milano via Pascal	IT1692A	45.48	9.24	122	UB
Lombardia	Sondrio	Morbegno	IT1190A	46.13	9.57	262	UB
Lombardia	Lecco	Valmadrera	IT1734A	45.84	9.35	237	SB
Lombardia	Milano	Magenta	IT1010A	45.47	8.89	138	UB
Lombardia	Mantova	Schivenoglia	IT1865A	45.00	11.07	16	RB
Piemonte	Cuneo	Cuneo	IT1529A	44.38	7.54	551	UB
Piemonte	Torino	Mandria	IT1121A	45.18	7.56	337	RB
Piemonte	Alessandria	Dernice	IT1904A	44.77	9.05	580	RB
Veneto	Verona	Verona Cason	IT1343A	45.46	10.91	91	RB
Veneto	Treviso	Mansuè	IT1596A	45.84	12.51	14	RB
Veneto	Padova	Padova	IT1453A	45.37	11.84	13	UB

*UB = Urban Background, SB = Suburban Background, RB = Rural Background

Tabella 5.4: stazioni di qualità dell'aria selezionate per la validazione della simulazione modellistica

Regione	Provincia	Località	Codice	Latitudine	Longitudine	Altitudine
Emilia Romagna	Parma	Panocchia	ER060	44.68	10.30	181
Emilia Romagna	Ravenna	Reda Faenza	ER073	44.27	11.92	32
Emilia Romagna	Bologna	Bologna Borgo Panigale	16140	44.53	11.30	36
Lombardia	Cremona	Crema	L0629	45.37	9.70	79
Lombardia	Cremona	Cremona	L0677	45.14	10.04	43
Lombardia	Milano	Milano via Juvara	L0502	45.47	9.22	122
Lombardia	Lodi	Bertonico	L1266	45.23	9.67	65
Lombardia	Milano	Milano Linate	16080	45.43	9.28	103
Lombardia	Bergamo	Orio al Serio	16076	45.66	9.69	237
Lombardia	Brescia	Brescia	16088	45.41	10.28	97
Piemonte	Torino	Caselle	P1063	45.19	7.65	300
Piemonte	Cuneo	Fossano	P4089	44.54	7.79	403
Piemonte	Alessandria	Sardigliano	P6157	44.76	8.91	320
Veneto	Treviso	Conegliano	VE016	45.88	12.28	83
Veneto	Padova	Legnaro	VE006	45.35	11.95	8
Veneto	Vicenza	Malo	VE025	45.67	11.46	99

Tabella 5.5: stazioni meteorologiche selezionate per la validazione della simulazione modellistica

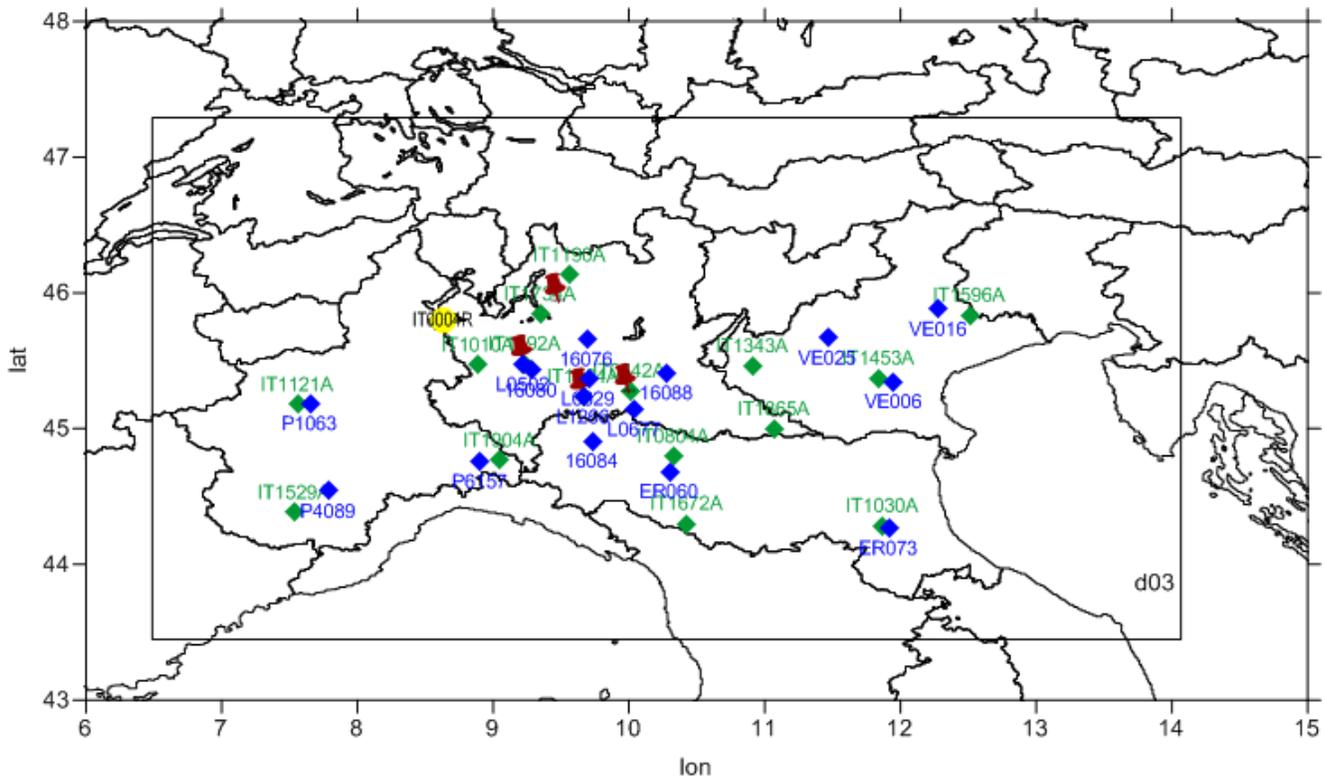


Figura 5.5: collocazione delle stazioni di qualità dell'aria e meteorologiche selezionate

5.2.4 Formulazione degli indici statistici con cui effettuare la validazione

Per descrivere le prestazioni dei modelli è opportuno ricorrere all'utilizzo di parametri statistici, che consentono di quantificare quanto i risultati della simulazione si discostino dai dati osservati.

Di seguito vengono illustrati i principali indici utilizzati nell'ambito di questo studio, dove la sigla O_j^i rappresenta la serie dei dati osservati (indice temporale j) disponibili per il periodo temporale analizzato in alcune stazioni di misura ubicate nel dominio di indagine (indice spaziale i), mentre la sigla P_j^i rappresenta la serie dei dati previsti dal codice nel periodo analizzato e nel punto del dominio di calcolo più vicino all'ubicazione di una determinata stazione di misura.

- **L'errore medio, BIAS ERROR**, è definito come la media aritmetica degli scarti tra i valori previsti ed osservati:

$$BIAS = \frac{1}{IJ} \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I (P_j^i - O_j^i)$$

Tale parametro è indicatore dell'eventuale distorsione nelle stime e quindi della tendenza alla sovra stima o alla sotto stima. In assenza di una tendenza sistematica il valore del BIAS dovrebbe essere pari a zero in quanto gli scarti positivi (errori in eccesso) e negativi (errori in difetto), anche se estremamente grandi in valore assoluto, si compensano. In generale è auspicabile che il BIAS sia in valore assoluto il più basso possibile.

- **Mean fractional bias** MFB, è l'errore medio normalizzato rispetto al *range* dei dati osservati e simulati

$$MFB = \frac{1}{IJ} \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I \left(\frac{P^i_j - O^i_j}{P^i_j + O^i_j} \right) \%$$

- **L'errore normalizzato medio**, *Mean normalized bias* MNB, è definito come la media aritmetica per 100 delle differenze tra valore previsto e corrispondente osservato, ciascuna normalizzata rispetto al relativo dato osservato:

$$MNB = \frac{1}{IJ} \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I \left(\frac{P^i_j - O^i_j}{O^i_j} \right) \%$$

- **Normalized mean bias**, NMB, è definito come la media aritmetica per 100 dei rapporti tra differenza tra valore previsto e corrispondente osservato, e la media dei dati osservati

$$NMB = \frac{\frac{1}{IJ} \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I (P^i_j - O^i_j)}{\frac{1}{IJ} \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I O^i_j} \%$$

- **L'errore medio assoluto**, *Mean Absolute Error* o MAE, indicato anche come *GROSS ERROR*, è definito come la media aritmetica degli scarti assoluti tra i valori previsti ed osservati:

$$MAE = \frac{1}{IJ} \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I |P^i_j - O^i_j|$$

Tale parametro è indicatore dell'accuratezza delle stime difatti, utilizzando il valore assoluto, gli scarti positivi e negativi non si compensano per cui il valore assunto dal parametro statistico esprime la grandezza media degli errori.

- **Mean Fractional error**, MFE, è l'errore medio assoluto normalizzato rispetto al range dei dati osservati e simulati

$$MFE = \frac{1}{IJ} \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I \left(\frac{|P^i_j - O^i_j|}{P^i_j + O^i_j} \right) \%$$

- L'**errore assoluto normalizzato medio**, *Mean Absolute Normalized Error*, MANE o GROSS Error MANGE, è definito come la media aritmetica per 100 dei rapporti tra scarto assoluto, ovvero la differenza tra valore previsto e corrispondente osservato, e relativo dato osservato

$$MANE = \frac{1}{IJ} \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I \frac{|P^i_j - O^i_j|}{O^i_j} \%$$

- **Normalized mean error**, NME, è definito come il rapporto per 100 tra scarto assoluto medio, ovvero la media delle differenze tra valore previsto e corrispondente osservato, e la media dei dati osservati

$$NME = \frac{\frac{1}{IJ} \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I |P^i_j - O^i_j|}{\sum_{i=1}^I O^i_j} \%$$

- La **varianza dell'errore**, che rappresenta il secondo momento della distribuzione dei residui, indica la dispersione della distribuzione rispetto alla sua media della serie dei residui.

$$VAR = \frac{1}{IJ-1} \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I [(P^i_j - O^i_j) - \bar{d}]^2$$

dove \bar{d} è la media dei residui.

- La **deviazione standard della distribuzione dei residui** ha le stesse unità del parametro al quale è riferita, è usata come indicatore della dispersione.

$$SDEV = \sqrt{VAR}$$

- L'**errore quadratico medio**, RMSE, è definito come la radice quadrata della media dei quadrati degli scarti:

$$RMSE = \left[\frac{1}{IJ} \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I (P^i_j - O^i_j)^2 \right]^{1/2}$$

Tale parametro è un altro indicatore dell'accuratezza delle stime ed evidenzia l'ampiezza media dell'errore in valore assoluto. Inoltre, essendo basato sui quadrati degli scarti tra la serie dei dati previsti e la rispettiva serie dei dati osservati, amplificherà maggiormente rispetto al GROSS ERROR il peso dei dati previsti isolati con forti scostamenti dai rispettivi osservati.

- Il **coefficiente di correlazione**, è calcolato come rapporto tra la covarianza delle due variabili ed il prodotto delle loro deviazioni standard

$$CORR = \frac{\sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I (O^i_j - M_o) * (P^i_j - M_p)}{\sqrt{\sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I [(O^i_j - M_o)^2] * \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I [(P^i_j - M_p)^2]}}$$

dove M_o e M_p rappresentano rispettivamente il valor medio osservato e previsto. Il coefficiente di correlazione può assumere valori compresi tra -1 e +1.

- **anomaly correlation**, AC, misura la corrispondenza tra i valori previsti e osservati senza dipendenza dal loro valore assoluto ed è formulato secondo la relazione di Wilks (1995, http://www.mmm.ucar.edu/wrf/users/workshops/WS2007/abstracts/5-7_Gilliam.pdf)

$$AC = \frac{\sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I (P^i_j - M_o) * (O^i_j - M_o)}{\sqrt{\sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I [(P^i_j - M_o)^2] * \sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I [(O^i_j - M_o)^2]}}$$

Tale parametro misura come i valori previsti dal modello rappresentino la variabilità del dato rispetto al valore medio osservato M_o ; valori positivi, prossimi all'unità indicano un buon accordo (correlazione perfetta) tra i dati osservati e quelli calcolati.

- l'**efficienza del modello**, o Index of Agreement IOA, è calcolato secondo la relazione di Willmont (1981):

$$IOA = 1 - \frac{IJ \cdot RMSE^2}{\sum_{j=1}^J \sum_{i=1}^I \left(|P^i_j - M_o| + |O^i_j - M_o| \right)^2}$$

dove M_o rappresenta la media dei dati osservati.

Tale parametro indica il rapporto tra l'errore quadratico medio totale e la somma di due differenze, tra lo scarto tra il singolo valore calcolato e la media dei valori osservati e lo scarto tra il singolo valore osservato e la media dei valori osservati. Il parametro è una misura quindi dello scarto tra ciascun dato calcolato dalla media delle osservazioni e tra ciascuna osservazione dalla media delle osservazioni. Valori positivi, prossimi all'unità indicano un buon accordo tra i dati osservati e quelli calcolati.

5.3 Periodo di simulazione

Al fine di migliorare la qualità della simulazione e interpretare con maggiore chiarezza i risultati ottenuti dal modello, invece di simulare l'intero anno 2010, sono stati scelti alcuni periodi significativi sui cui focalizzare le analisi e la validazione del modello. Tali periodi sono stati scelti sulla base dei seguenti criteri:

- Maggior disponibilità di misure di ammoniaca
- Concentrazioni elevate di ammoniaca
- Tipicità delle situazioni di inquinamento (ad esempio picchi concomitanti di NH_3 , NO_x e PM) e meteorologiche.

Per individuare i periodi significativi è stato quindi necessario analizzare il database di ammoniaca di ARPA Lombardia e il database AIRBASE italiano interno al dominio d03. Nella Figura 5.6 sono riportate le serie temporali dell'anno 2010 di ammoniaca nelle tre stazioni principali, ovvero Corte dei Cortesi (sull'asse secondario), Bertonico e Milano Pascal, insieme all'andamento delle concentrazioni medie giornaliere di NO_x e PM_{10} di tutte le stazioni AIRBASE del dominio. Dal grafico è subito visibile che nessun periodo della prima parte dell'anno è selezionabile, in quanto non sono disponibili misure per la stazione di Milano via Pascal. Inoltre, sono stati esclusi gli ultimi mesi dell'anno, in quanto le concentrazioni di ammoniaca risultano piuttosto basse. Tra i periodi rimasti disponibili, ne sono stati scelti due, ognuno della durata di 30 giorni: il primo periodo, che è stato denominato "SUMMER", copre tutto il mese di giugno, mentre il secondo, denominato "FALL", inizia il 15 settembre e termina il 14 ottobre. La peculiarità del primo periodo consiste sia nell'ordine di grandezza che negli andamenti piuttosto concordanti tra le concentrazioni delle varie sostanze, mentre il secondo periodo mostra concentrazioni relativamente elevate di tutti i composti e la presenza di numerosi picchi di cui può essere interessante individuare le cause. Grazie a queste caratteristiche i due periodi selezionati si prestano come periodi ideali da essere analizzati dettagliatamente anche attraverso le simulazioni.

Per mantenere una certa consistenza con il modello CAMx, che fornisce output di concentrazione espressi in ppb per i gas e in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per gli aerosol, da questo punto in avanti le concentrazioni di inquinanti saranno espresse con le suddette unità di misura.

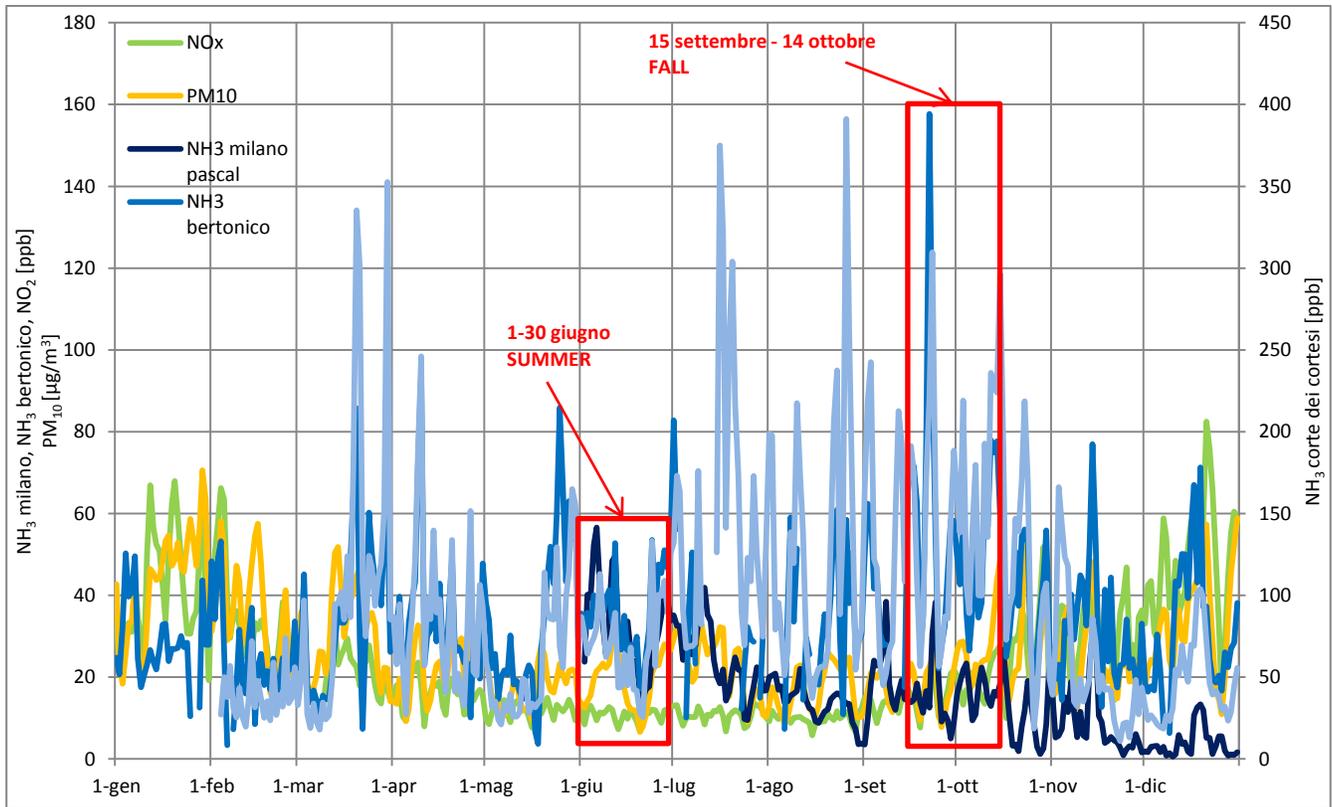


Figura 5.6: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurata presso le 4 stazioni di ARPA Lombardia. In rosso sono evidenziati i periodi selezionati per la simulazione modellistica.

5.4 Analisi degli inquinanti e della meteorologia per i casi di studio selezionati

In questo paragrafo si esamina nel dettaglio lo stato della qualità dell'aria del bacino padano durante i due periodi *summer* e *fall*, in relazione anche alla meteorologia, in modo da completare e affinare la conoscenza di ciò che accade nei periodi e nel luogo oggetto alla simulazione.

5.4.1 Comportamento dell'ammoniaca

Il confronto dei comportamenti dell'ammoniaca nelle stazioni durante il mese di giugno dell'anno 2010 evidenzia che le concentrazioni a Corte dei Cortesi si mantengono più elevate per tutta la durata del periodo, come era lecito aspettarsi a seguito delle considerazioni relative all'andamento annuale effettuate nel capitolo 3.2.2. I valori misurati variano molto tra i vari giorni, spaziando in un *range* compreso tra 30 e 130 ppb.

La differenza tra le concentrazioni a Bertonico e a Milano via Pascal, invece, non è così netta come si potrebbe immaginare: i valori nella stazione milanese, infatti, spesso risultano maggiori che nella stazione di Bertonico, segno che a Milano, in questo periodo dell'anno, la presenza di ammoniaca è ancor più significativa. In entrambi i casi, le concentrazioni mostrano un trend piuttosto costante, che varia da 20 a 55 ppb.

Per quanto riguarda l'anno 2010, infine, è possibile notare la presenza di picchi concomitanti tra la stazione di Corte dei Cortesi e Bertonico, precisamente nei giorni 12, 15 e 24 giugno.

Per quanto riguarda l'anno tipo, sia i valori assoluti che l'andamento delle concentrazioni sono sostanzialmente simili a quelli del 2010, solamente gli estremi di oscillazione degli andamenti risultano più smorzati, essendo mediati su più anni.

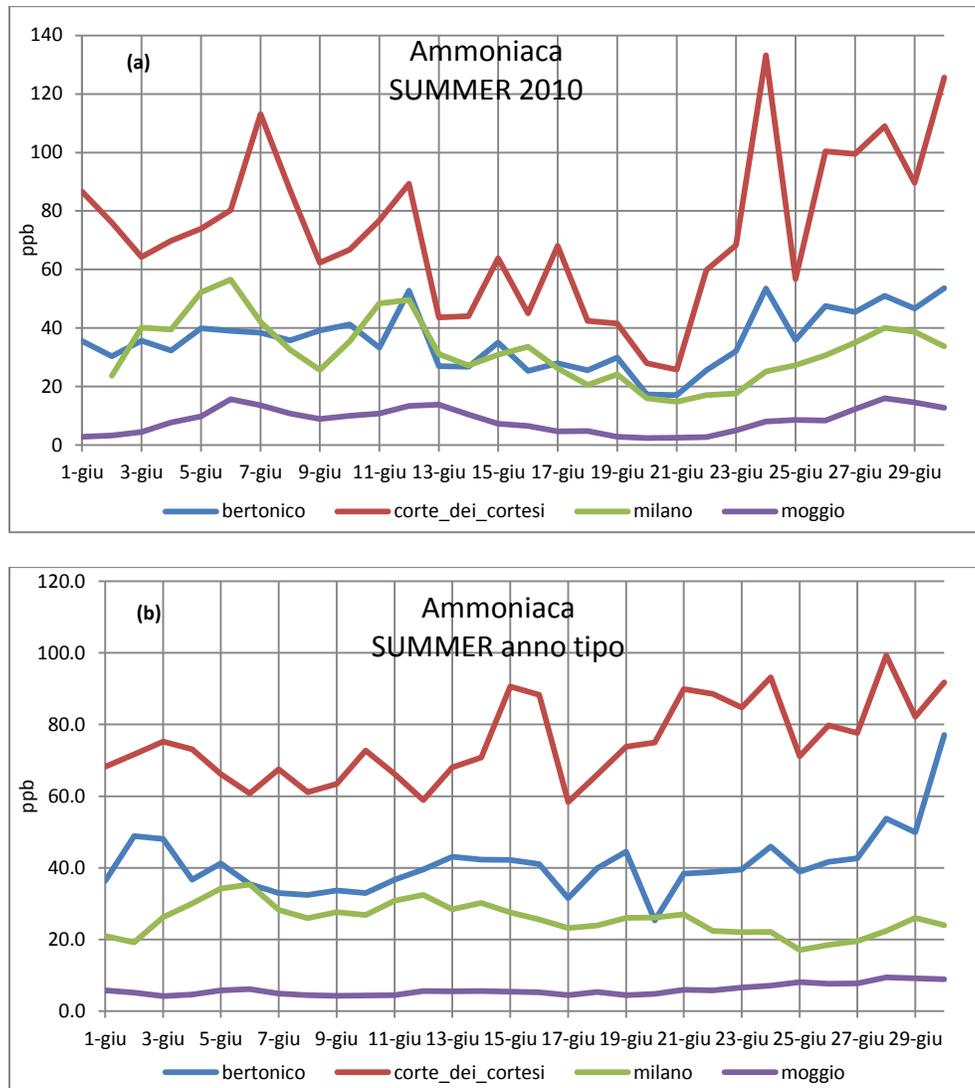


Figura 5.7: concentrazione media giornaliera di 'ammoniaca misurata nelle quattro stazioni nel periodo "summer" relativo all'anno 2010 (a) e all'anno tipo (b)

Nel periodo autunnale (Figura 5.8), le concentrazioni di ammoniaca risultano più elevate rispetto al periodo estivo nelle stazioni di Corte dei Cortesi e Bertonico, con valori che oscillano rispettivamente da 60 a 310 ppb per la prima stazione, e da 30 a 160 ppb per la seconda; i valori maggiori, inoltre, si registrano in entrambe i luoghi tra il 21 e il 23 settembre.

In questo caso, a differenza del periodo estivo, le concentrazioni a Bertonico sono sempre superiori rispetto a quelle di Milano, dove non vanno mai oltre a 40 ppb.

Un'ulteriore considerazione che può essere effettuata per il caso *fall 2010* è la presenza di picchi correlati tra le stazioni di Corte dei Cortesi, Bertonico e Milano via Pascal; tuttavia, in quest'ultima stazione, sembrerebbe che i massimi si verificano generalmente con un ritardo di un giorno: ad esempio, il 22 e il 23 settembre si registra

un massimo di NH_3 rispettivamente a Bertonico e a Corte dei Cortesi, mentre a Milano non avviene prima del 24 settembre. Lo stesso accade intorno ai primi di ottobre: si verifica un picco di NH_3 a Bertonico e Corte dei Cortesi il 3 ottobre, mentre a Milano solamente il giorno successivo. Questo ritardo potrebbe essere spiegato dal tempo che occorre al vento per trasportare l'ammoniaca dalle zone ad alta emissione a Milano. Maggiori approfondimenti su questo aspetto sono illustrati nel paragrafo 5.4.3.

Infine, le concentrazioni misurate nell'autunno 2010 risultano mediamente più elevate di quelle relative all'anno tipo, in tutte e quattro le stazioni, nonostante gli andamenti si mantengano piuttosto simili.

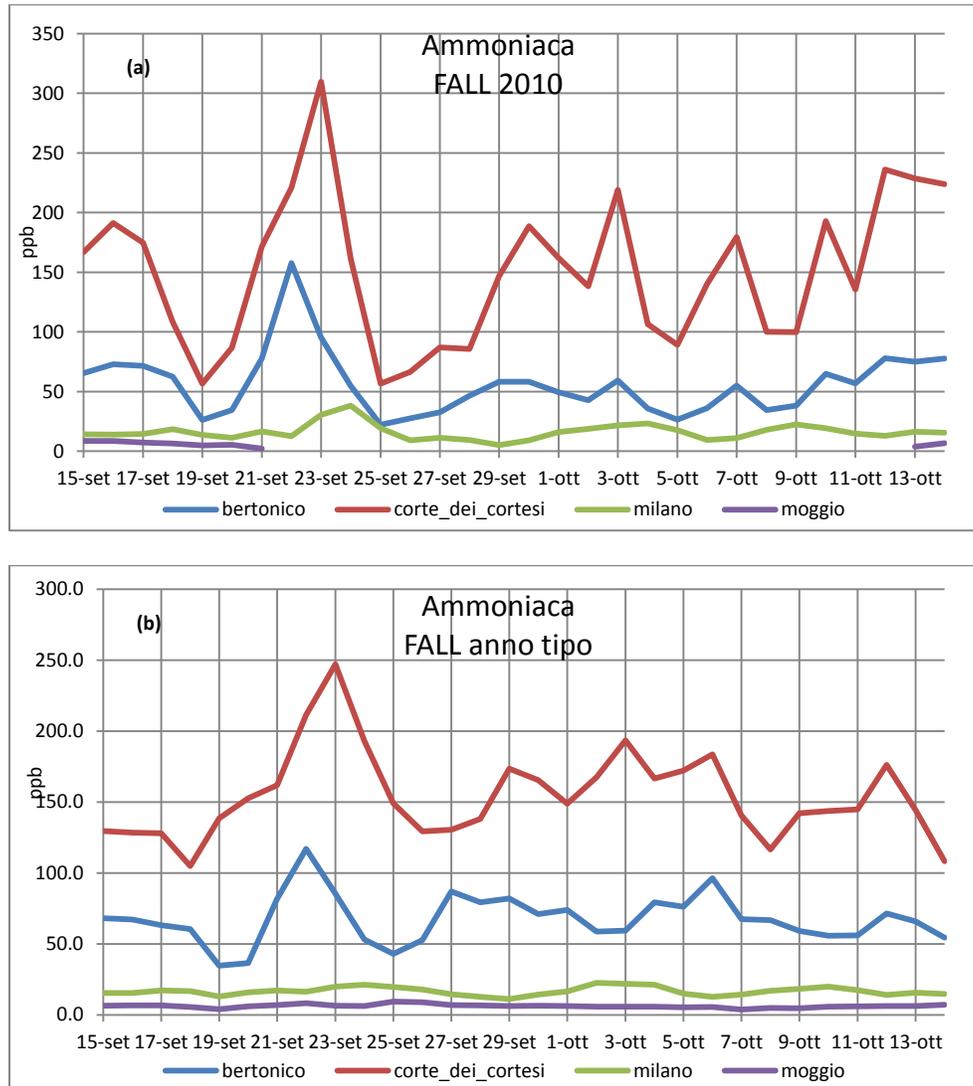


Figura 5.8: concentrazione media giornaliera di 'ammoniaca misurata nelle quattro stazioni nel periodo "fall" relativo all'anno 2010 (a) e all'anno tipo (b)

Nella Tabella 5.6 sono riportati i coefficienti di correlazione calcolati tra le varie stazioni, sia nel periodo estivo che nel periodo autunnale. In entrambi i casi la correlazione massima si registra tra la stazione di Bertonico e di Corte dei Cortesi, dove il coefficiente risulta pari a 0.87 per il periodo *summer* e 0.77 per il *fall*. Nel periodo estivo inoltre, la correlazione raggiunge buoni livelli anche tra Milano e Bertonico e tra Milano e Corte dei Cortesi, dove i coefficienti risultano rispettivamente uguali a 0.53 e 0.43; il motivo, probabilmente, è attribuibile alla brezza caratteristica di questa stagione, che favorisce il trasporto di ammoniaca verso la città.

Nel periodo autunnale, invece, i coefficienti mostrano una correlazione piuttosto bassa, essendo pari rispettivamente a 0.05 per Milano e Bertonico e 0.23 per Milano e Corte dei Cortesi, ad indicare che, presumibilmente, le condizioni di maggiore stagnazione favoriscono l'incremento del gradiente spaziale tra le due aree e attenuano l'influenza su Milano.

<i>coefficiente di correlazione</i>	summer	fall
milano-bertonico	0.53	0.05
milano-corte dei cortesi	0.43	0.23
bertonico-corte dei cortesi	0.87	0.77

Tabella 5.6: coefficienti di correlazione tra le varie stazioni per i periodi summer e fall

5.4.2 Confronto tra ammoniaca e altri inquinanti

Il comportamento dell'ammoniaca nelle varie stazioni di misura è stato messo a confronto con il comportamento di alcuni altri inquinanti classici, come gli ossidi di azoto, *marker* tipici dell'inquinamento locale, e il PM₁₀, di cui l'ammoniaca può essere un precursore della componente secondaria. Il confronto è stato effettuato solamente per le stazioni Bertonico e Milano via Pascal, per le quali sono disponibili, nel database AIRBASE, misure di NO_x e di PM₁₀ per i periodi selezionati.

Nella Figura 5.9 (a) è riportato il confronto tra l'andamento delle concentrazioni di NH₃, NO_x e PM₁₀ per la stazione di Bertonico nel periodo estivo. Gli inquinanti che presentano una variabilità maggiore sono ammoniaca e particolato, essendo distribuiti in un *range* di concentrazioni che varia da circa 20 a 50 ppb per la prima, e da 5 a 40 µg/m³ per il secondo. In aggiunta, l'andamento di tutti e tre gli inquinanti nell'arco del mese appare molto simile, soprattutto per quanto riguarda NH₃ e PM₁₀, segno che probabilmente le sostanze risentono in modo analogo dell'evoluzione della situazione meteorologica e del regime emissivo.

Lo stesso discorso può essere fatto anche per la situazione autunnale, illustrata nella Figura 5.9 (b), in cui gli andamenti delle concentrazioni dei tre inquinanti si mantengono ancora piuttosto simili. Rispetto al mese di giugno le concentrazioni di tutti e tre gli inquinanti aumentano, variando rispettivamente da 20 a 160 ppb per l'ammoniaca, da 5 a 70 µg/m³ per il particolato, e da 5 a 20 ppb per gli ossidi di azoto. La differenza tra gli ossidi di azoto e gli altri due composti, inoltre, risulta meno netta, in quanto NO_x è un inquinante che tipicamente tende ad aumentare nei mesi più freddi.

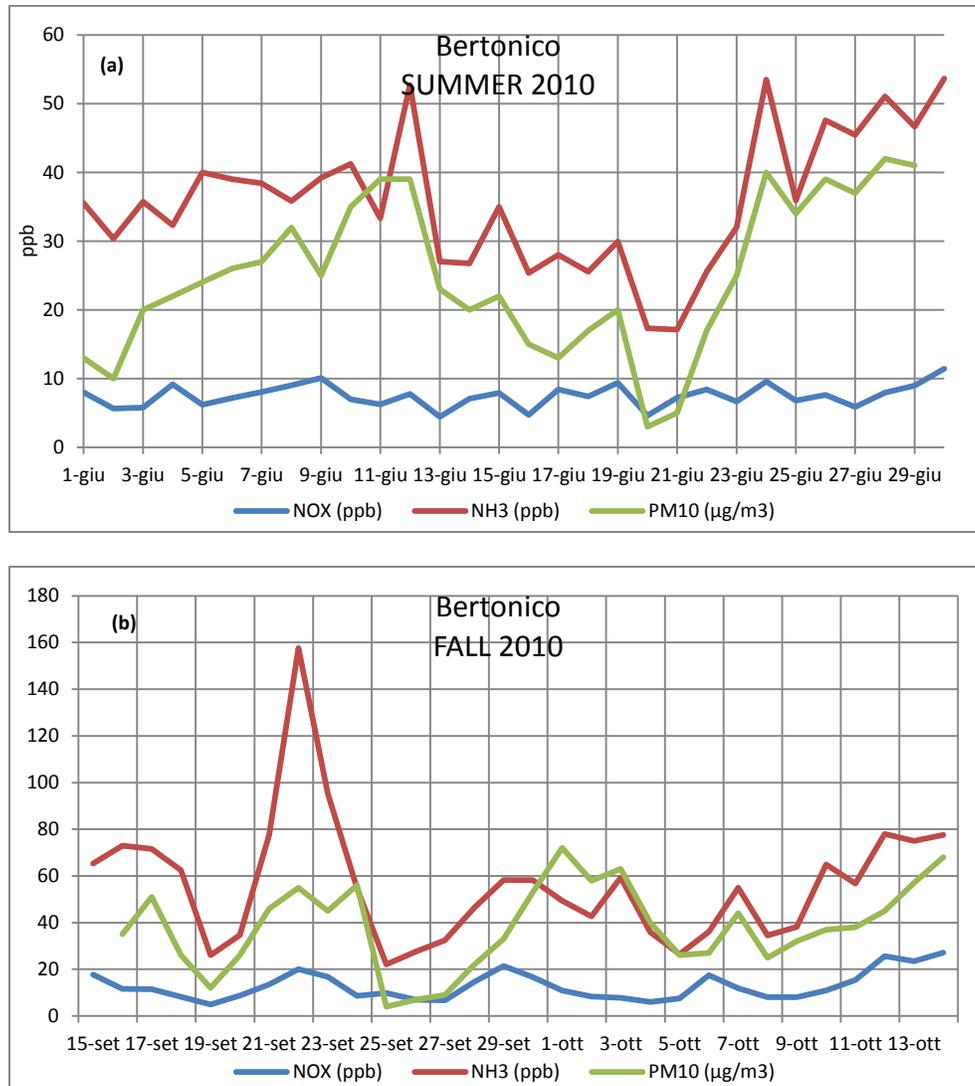


Figura 5.9: confronto tra le concentrazioni medie giornaliere di NH_3 , NO_x e PM_{10} nella stazione di Bertónico per il periodo estivo (a) e autunnale (b)

La situazione appare differente invece per la stazione di Milano via Pascal, per diversi aspetti: innanzitutto si registrano concentrazioni più elevate per gli NO_x , inquinanti tipici delle zone urbane, i cui valori variano in un range compreso tra 15 e 45 ppb per l'estate (Figura 5.10, a) e tra 20 e 150 ppb per l'autunno (Figura 5.10, b). Inoltre i tre composti, in entrambe le stagioni, non condividono lo stesso andamento come nel caso analizzato precedentemente: NO_x , infatti, mostra un comportamento opposto a quello di NH_3 e di PM_{10} , segno che probabilmente questi ultimi due inquinanti, a differenza degli ossidi di azoto, possano non provenire solamente da fonti locali, ma essere stati trasportati da aree lontane tramite l'azione del vento.

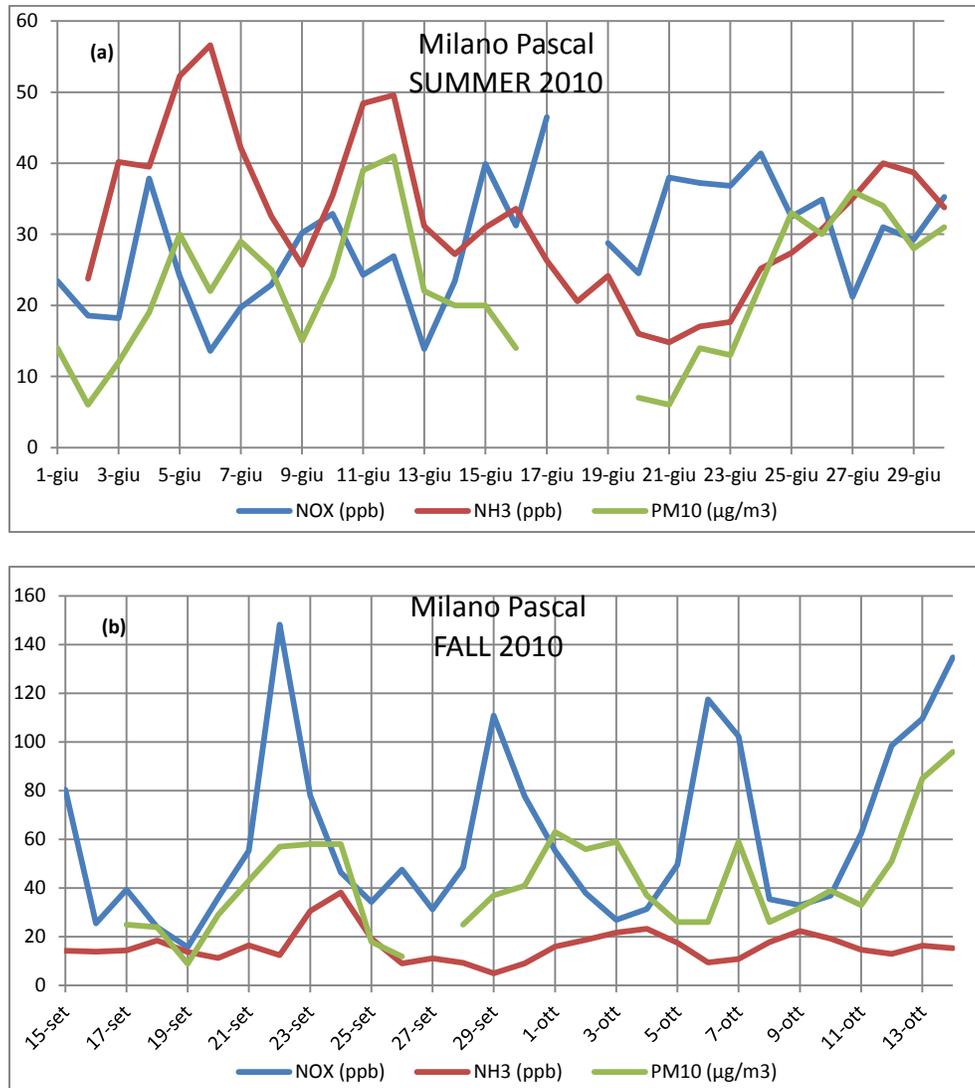


Figura 5.10: confronto tra le concentrazioni medie giornaliere di NH_3 , NO_x e PM_{10} nella stazione di Milano via Pascal per il periodo estivo (a) e autunnale (b)

Analizzando ulteriormente i comportamenti dei vari inquinanti per entrambe le stazioni, è possibile notare come nel periodo autunnale, soprattutto per la stazione di Milano Pascal, l'andamento delle concentrazioni di NO_x sia caratterizzato dalla presenza di picchi molto accentuati, probabilmente dovuti a situazioni meteorologiche favorevoli all'accumulo di inquinanti al suolo. Si rimanda al paragrafo 5.4.3 per una spiegazione più dettagliata relativa alla meteorologia.

I valori dei coefficienti di correlazione tra l'ammoniaca e gli altri inquinanti, riportati nella Tabella 5.7, sembrerebbero confermare le ipotesi avanzate in precedenza: si osservano infatti correlazioni tra NH_3 e NO_x sempre positive per la stazione di Bertanico e sempre negative per la stazioni di Milano via Pascal; questo indica che l'ammoniaca, nel primo caso, ha lo stesso comportamento degli ossidi di azoto, inquinanti tipicamente simbolo dell'emissione locale, mentre nel secondo caso ha un comportamento opposto, indice che l'ammoniaca potrebbe essere stata trasportata da aree più lontane.

I coefficienti di correlazione tra l'ammoniaca e il particolato, invece, sono sempre positivi; la correlazione massima si verifica in estate a Bertonico, probabilmente a causa della presenza di materiale particolato composto principalmente da una frazione secondaria guidata dall'azione del precursore gassoso, mentre quella minima si verifica a Milano in autunno, poiché probabilmente la composizione del materiale particolato a Milano dipende principalmente da sorgenti locali e quindi è poco legato alla presenza di ammoniaca.

<i>coefficiente di correlazione</i>	<i>Bertonico</i>		<i>Milano Pascal</i>	
	summer	fall	summer	fall
NH₃-NO_x	0.46	0.60	-0.44	-0.31
NH₃-PM₁₀	0.86	0.56	0.65	0.25

Tabella 5.7: coefficiente di correlazione tra l'ammoniaca e gli altri inquinanti, per la stazione di Bertonico e di Milano via Pascal, e per i due periodi "summer" e "fall".

5.4.3 Confronto con la meteorologia

Il confronto con la meteorologia è utile per spiegare come le concentrazioni di ammoniaca possano variare in dipendenza dei parametri meteorologici, ad esempio nei casi in cui si verificano picchi particolarmente elevati di concentrazioni.

Inoltre, tale confronto, consente di verificare se le concentrazioni misurate a Milano via Pascal possano essere effettivamente legate a fenomeni di trasporto ad opera del vento da stazioni a maggiore densità emissiva, come ad esempio Bertonico e Corte dei Cortesi.

Le stazioni utilizzate per il confronto con Milano via Pascal sono la stazione di Milano Linate, appartenente alla rete SMAM, per la quale sono disponibili i valori di temperatura, umidità, velocità e direzione del vento e la stazione di Milano via Juvara, appartenente al database di ARPA Lombardia, utilizzata per i dati pluviometrici. Per il confronto con Bertonico e Corte dei Cortesi è stata utilizzata la stazione di Crema (L0629), appartenente anch'essa ad ARPA Lombardia, ed è ubicata proprio nel mezzo delle due stazioni di qualità dell'aria, come è visibile dalla mappa riportata in Figura 5.5.

Le stazioni meteorologiche collocate in prossimità di Moggio non offrono misure significative per i periodi selezionati in questo studio; per questo motivo, e data la scarsa concentrazione di inquinanti a Moggio, il confronto per questa stazione non è stato effettuato.

- **Episodio SUMMER**

I grafici riportati nelle immagini seguenti mostrano il comportamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca a Bertonico e Corte dei Cortesi relazionato in primo luogo all'umidità relativa e alla temperatura media giornaliera (Figura 5.11 a), e in secondo luogo alla velocità del vento media giornaliera e alla somma delle precipitazioni giornaliere (Figura 5.11 b), misurate in entrambi i casi nella stazione di Crema.

La stessa tipologia di confronto è stata condotta anche per la stazione di Milano via Pascal (Figura 5.12) dove l'andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca è rapportato all'andamento della temperatura, dell'umidità e della velocità del vento medie giornaliere misurate a Milano Linate, e alla somma delle precipitazioni giornaliere rilevate a Milano via Juvara.

Per entrambe le aree è possibile notare come l'andamento delle concentrazioni sia sostanzialmente governato da quello della temperatura, che come esposto più volte in precedenza, favorisce la volatilizzazione dell'ammoniaca in fase gassosa. Al contrario, l'andamento dell'umidità relativa si mostra diametralmente opposto, in quanto quest'ultima favorisce la solubilizzazione di NH_3 a formare ioni NH_4^+ .

La situazione meteorologica a Crema nel mese di giugno, inoltre, mostra la presenza di un moderato episodio ventoso nei giorni 7, 8 e 9 giugno, con un picco di circa 2.8 m/s e di un evento di pioggia nel periodo dal 15 al 20 giugno, per il quale però non sono disponibili dati di velocità del vento (Figura 5.11 b). In corrispondenza di questi eventi si verificano i minimi delle concentrazioni di ammoniaca, sia per Bertonico che per Corte dei Cortesi, come atteso, in quanto l'ammonica prodotta in queste aree ad alta intensità emissiva, viene allontanata dal vento e rimossa dalla pioggia grazie al processo di deposizione umida. Al contrario, i massimi delle concentrazioni occorrono nei periodi caratterizzati da basse velocità del vento e assenza di precipitazioni, condizioni in cui è appunto favorito l'accumulo di inquinanti al suolo.

L'analisi meteorologica per l'area di Milano nel periodo estivo, infine, mostra la presenza di un forte picco di velocità del vento, pari a circa 4.6 m/s il 2 giugno, e di una precipitazione nei giorni 15, 16 e 17 giugno, con uno strascico anche il 19 (Figura 5.11 b); questa perturbazione, quindi, è comune sia alla zona milanese che a quella di Corte dei Cortesi. L'effetto che il vento sortisce sulle concentrazioni di ammoniaca nell'area di Milano, tuttavia, appare meno chiaro rispetto al caso precedente, in quanto solo nella prima metà del mese è visibile una corrispondenza tra i massimi di velocità del vento e i minimi di concentrazione, mentre nella seconda metà la situazione si presenta meno immediata da interpretare.

5. OPERAZIONI PRELIMINARI ALLA SIMULAZIONE

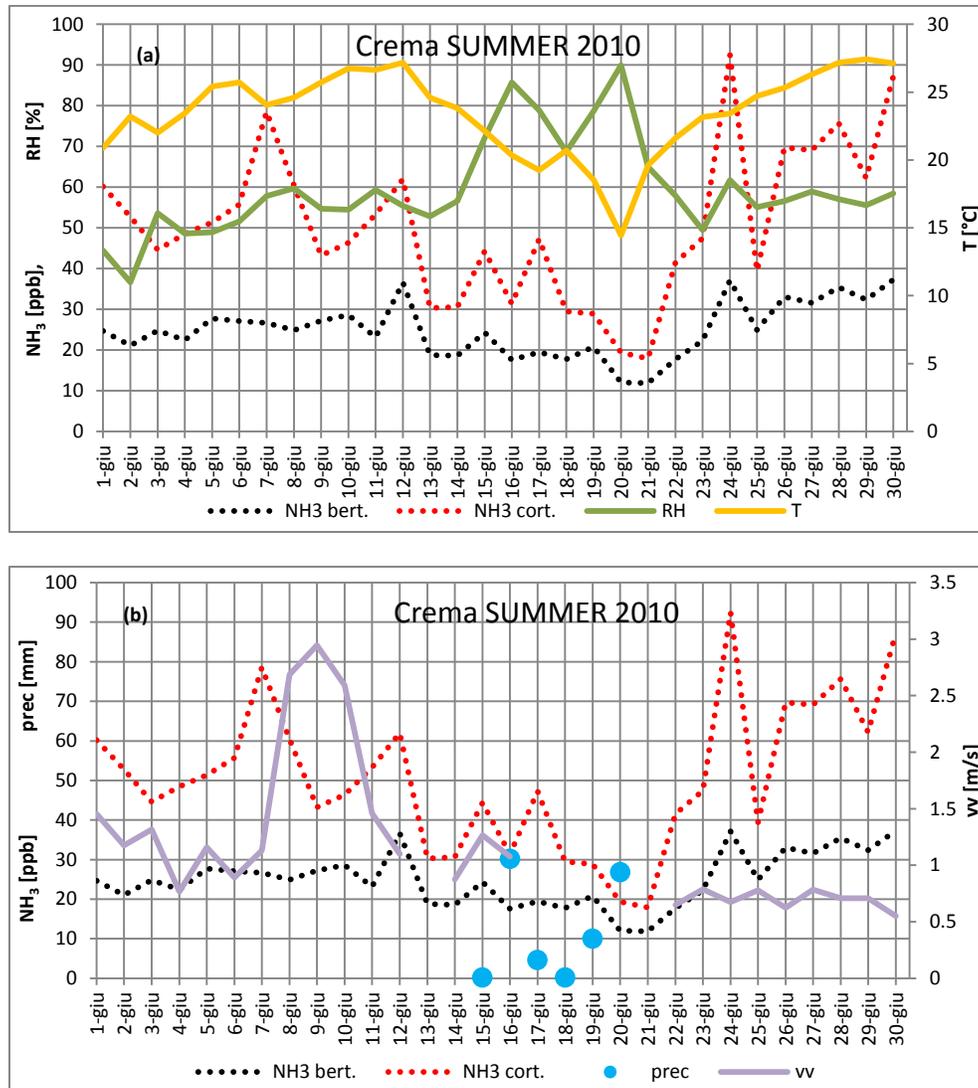


Figura 5.11: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurate a Bertonico e Corte dei Cortesi, confrontato con l'umidità relativa e la temperatura (a) e la velocità del vento e le precipitazioni (b) misurate a Crema, per l'episodio SUMMER

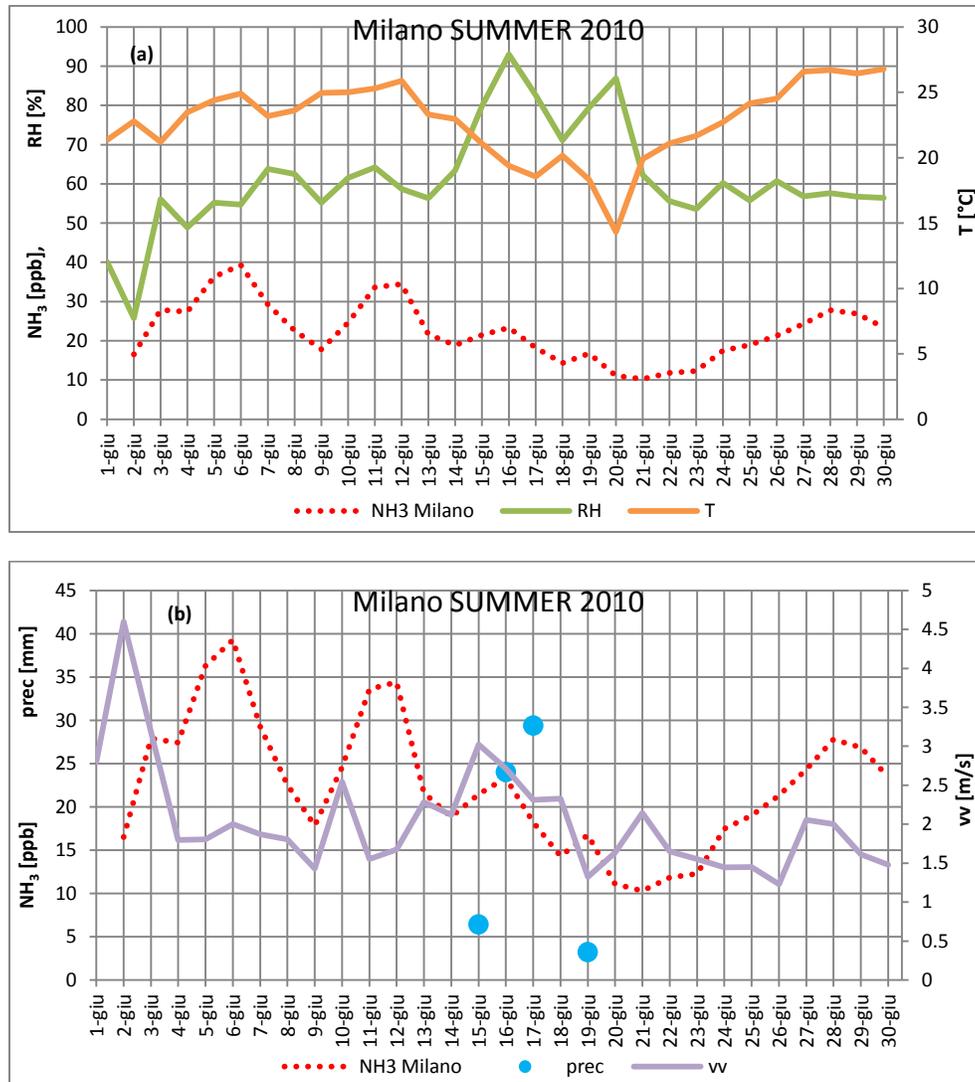


Figura 5.12: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurate a Milano via Pascal, confrontato con l'umidità relativa e la temperatura (a) e la velocità del vento e le precipitazioni (b) misurate a Milano Linate e a Milano via Juvara, per l'episodio SUMMER

- **Episodio FALL**

Le considerazioni effettuate per l'episodio estivo in merito al legame che sussiste tra concentrazioni di ammoniaca, temperatura e umidità relativa medie giornaliere, sono valide anche per l'episodio autunnale. Anche in questo caso, infatti, l'ammoniaca rivela un andamento coerente con quello della temperatura e antitetico rispetto a quello dell'umidità (Figura 5.13 a e Figura 5.14 a).

Inoltre, sia per la stazione di Crema (Figura 5.13 b) che per quella di Milano (Figura 5.14 b) sono distinguibili almeno 4 situazioni di tempo perturbato, caratterizzate da vento più intenso e precipitazione, come ad esempio nei giorni 17, 18 e 19 settembre, il 24 e 25 settembre, e il 4 ottobre.

È quindi possibile affermare che i fenomeni atmosferici di vento e di pioggia che caratterizzano le due aree sono sostanzialmente gli stessi.

Tuttavia, una differenza fondamentale che contraddistingue la situazione di Milano da quella di Crema, per il solo periodo autunnale, è che, mentre nella seconda i fenomeni atmosferici causano una riduzione delle concentrazioni di ammoniaca, nella prima si verifica il contrario: i picchi di concentrazione avvengono proprio in concomitanza delle massime velocità del vento, e in alcuni casi anche degli eventi di pioggia. A prova di ciò risulta particolarmente significativo, ad esempio, l'episodio del 4 ottobre.

Infine, può essere significativo confrontare la Figura 5.14 (b) con la figura Figura 5.10 (b), in cui sono mostrati gli andamenti degli altri inquinanti nella stazione di Milano Pascal per l'episodio autunnale. In questo caso è possibile notare come l'effetto del vento si ripercuota in modo diverso sugli inquinanti prodotti localmente, come gli NO_x: in corrispondenza dei picchi di velocità del vento, si registrano infatti i minimi di concentrazione, e viceversa, in corrispondenza dei periodi di calma di vento l'accumulo di NO_x al suolo diventa rilevante, analogamente a quanto accade per l'ammoniaca a Bertanico e Corte dei Cortesi.

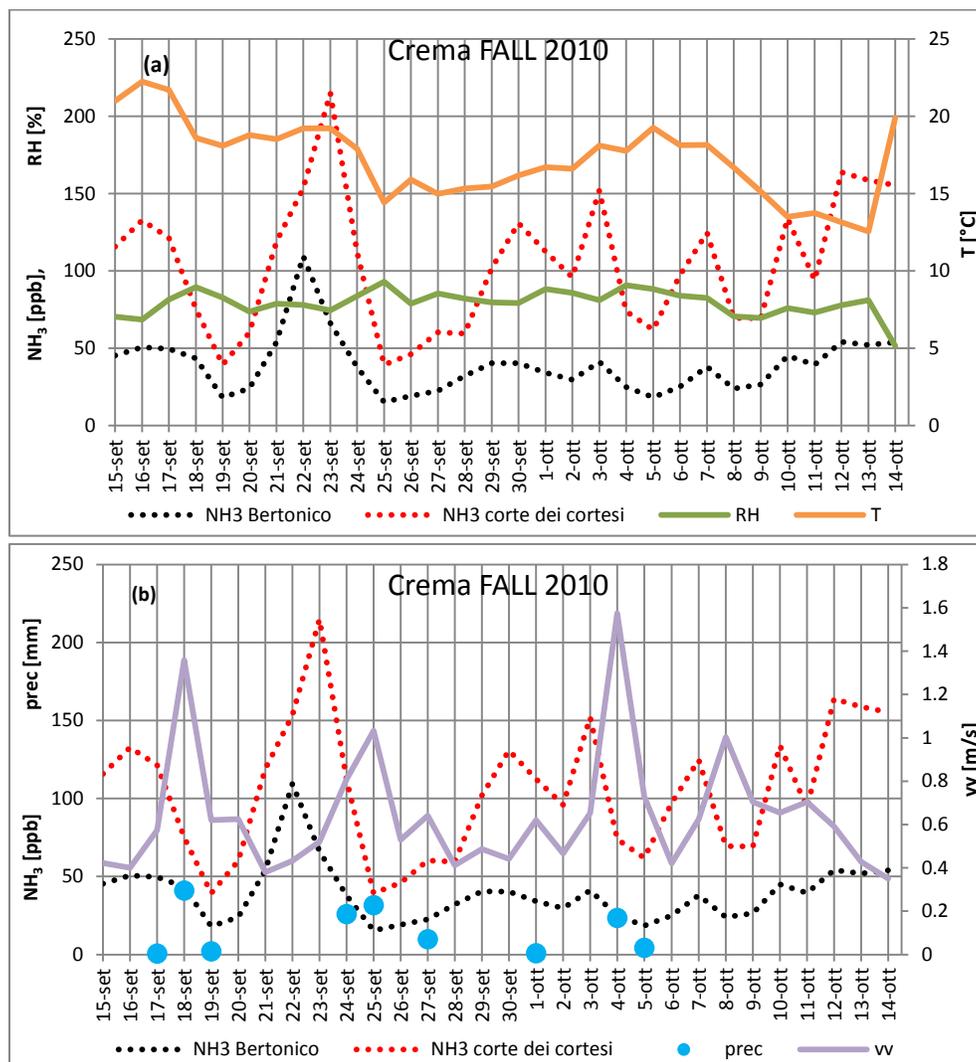


Figura 5.13: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurate a Bertanico e Corte dei Cortesi, confrontato con l'umidità relativa e la temperatura (a) e la velocità del vento e le precipitazioni (b) misurate a Crema, per l'episodio FALL

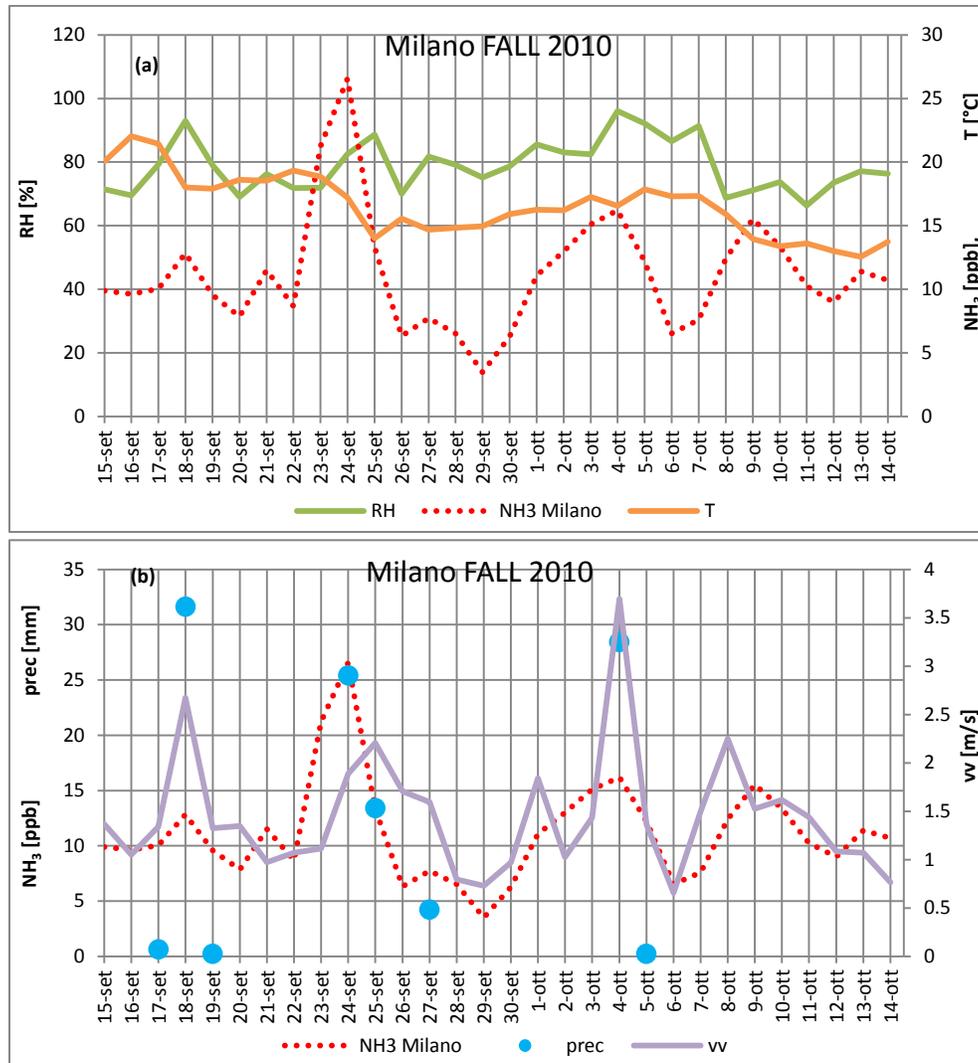


Figura 5.14: andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca misurate a Milano via Pascal, confrontato con l'umidità relativa e la temperatura (a) e la velocità del vento e le precipitazioni (b) misurate a Milano Linate e a Milano via Juvara, per l'episodio FALL

Nella Tabella 5.8 sono riportati i coefficienti di correlazione tra le concentrazioni di ammoniaca e i parametri meteorologici analizzati, per ogni stazione e per ognuno dei due periodi scelti. La correlazione tra NH_3 e temperatura è sempre positiva, ed è molto alta nel periodo estivo, in cui il caldo influenza maggiormente le emissioni dal suolo e la volatilizzazione di ammoniaca nell'equilibrio con la fase aerosol. Al contrario, il coefficiente di correlazione tra NH_3 e umidità relativa, e tra NH_3 e velocità del vento si mantiene in generale negativo, a dimostrazione ancora una volta che questi due parametri favoriscono la rimozione dell'ammoniaca tramite, rispettivamente, la solubilizzazione (e deposizione umida quando l'umidità raggiunge la saturazione) e la turbolenza. L'unica eccezione riguarda appunto la stazione di Milano Pascal, nel caso FALL in particolare modo, in cui il coefficiente di correlazione tra NH_3 e T è di poco superiore a 0, tra NH_3 e RH e appena positivo e tra NH_3 e vv è positivo e addirittura pari a 0.41, a rimarcare ulteriormente l'influenza che il trasporto del vento ha sulle concentrazioni misurate a Milano via Pascal.

	<i>Bertonico</i>		<i>Corte dei Cortesi</i>		<i>Milano Pascal</i>	
	summer	fall	summer	fall	summer	fall
NH₃ - T	0.76	0.24	0.61	0.15	0.60	0.06
NH₃ - RH	-0.38	-0.33	-0.38	-0.37	-0.18	0.16
NH₃ - vv	-0.15	-0.35	-0.26	-0.41	-0.04	0.41

Tabella 5.8: coefficienti di correlazione tra le concentrazioni di ammoniaca e i principali parametri meteorologici.

Tutte le analisi fin qui effettuate dimostrano quindi che l'ammoniaca che si misura a Milano via Pascal, almeno in alcuni episodi, non è emessa localmente ma proviene da altre sorgenti di emissioni, grazie al trasporto operato dal vento. Per stabilire con certezza se le sorgenti in questione siano proprio le aree a sud di Milano, caratterizzate da ingenti emissioni di NH₃, è necessario valutare la direzione di provenienza del vento.

A tal fine, è stata analizzata in primo luogo la direzione oraria di provenienza del vento per la stazione di Milano Linate nel giorno corrispondente all'episodio particolarmente significativo del 4 ottobre, illustrato nella Figura 5.15. La stazione di Crema è collocata a sud-est di Milano, per cui tutti i venti con direzione compresa tra EST e SUD, ovvero tra 78.75° e 191.25°, possono essere considerati come provenienti dalla regione "critica" ad alta intensità emissiva. Dal grafico emerge che la quasi totalità dei dati relativi al giorno esaminato è compresa nell'intervallo di direzioni evidenziato, a conferma dell'ipotesi avanzata in precedenza, ovvero che parte dell'ammoniaca misurata a Milano sia stata trasportata dal cremonese ad opera del vento.

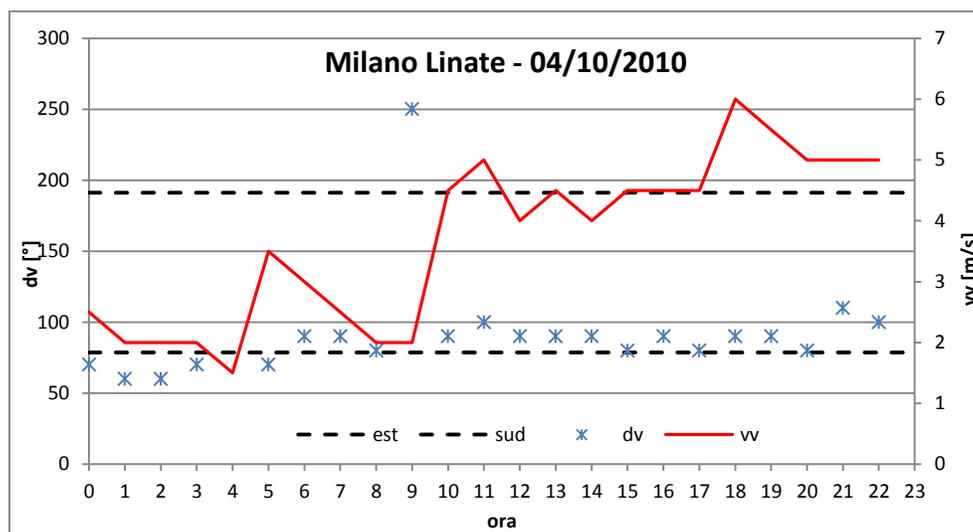


Figura 5.15: dati orari di direzione e velocità del vento per la stazione di Milano Linate nel giorno 4 ottobre

Per avere un'idea della direzione di provenienza del vento nel complesso sono state realizzate anche le rose dei venti per le due stazioni in questione. Nella Figura 5.16 è illustrata la rosa dei venti per la stazione di Crema, nel periodo estivo e in quello autunnale; nel primo caso la maggior parte dei venti proviene da direzione est-sud-est (20%), est (15%), sud-est (15%) e sud-sud-est (10%), mentre nel secondo caso le percentuali maggiori si hanno da est (17%) e da sud-sud-est (15%), ad indicare che gran parte dei venti che disperdono la concentrazione di ammoniaca a Crema sono diretti proprio a Milano. Allo stesso modo, analizzando la rosa dei venti per la stazione di Milano Linate, riportata in Figura 5.17, è possibile notare che nel complesso circa il 42% dei venti provengono dalla fascia compresa tra est e sud per il caso estivo, e circa il 52% per il caso autunnale.

5. OPERAZIONI PRELIMINARI ALLA SIMULAZIONE

Questo dimostra che, sia nel complesso sia nello specifico, i venti che operano il trasporto di ammoniaca provengono principalmente dall'area circoscritta alle stazioni di Bertonico e Corte dei Cortesi.

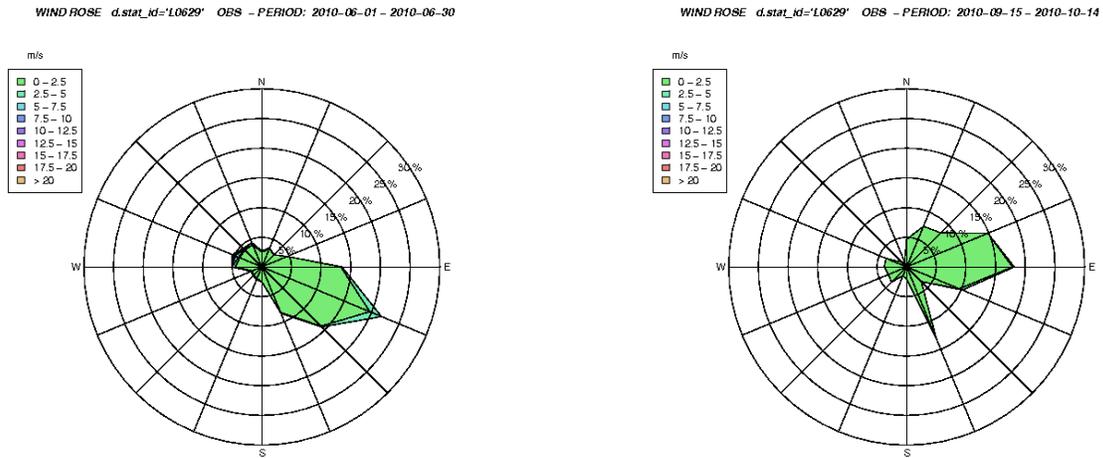


Figura 5.16: rosa dei venti per la stazione di Crema, per l'episodio SUMMER (sinistra) e FALL (destra)

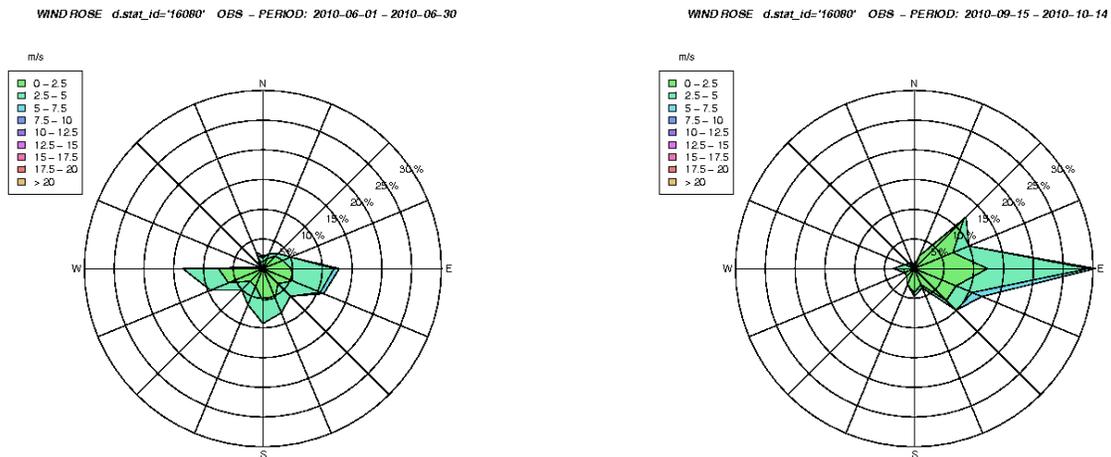


Figura 5.17: rosa dei venti per la stazione di Milano Linate, per l'episodio SUMMER (sinistra) e FALL (destra)

Infine, nella Figura 5.18 sono riportate le rose di concentrazione dell'ammoniaca per la stazione di Bertonico, Corte dei Cortesi (a) e Milano Pascal (b), calcolate a partire dai dati anemologici di Crema e Milano Linate. In entrambi i grafici è possibile notare come la distribuzione dei valori sia tendenzialmente spostata verso la regione che va da sud ad est, soprattutto nel caso di Milano, nonostante i valori massimi si registrino anche per altre direzioni di provenienza del vento.

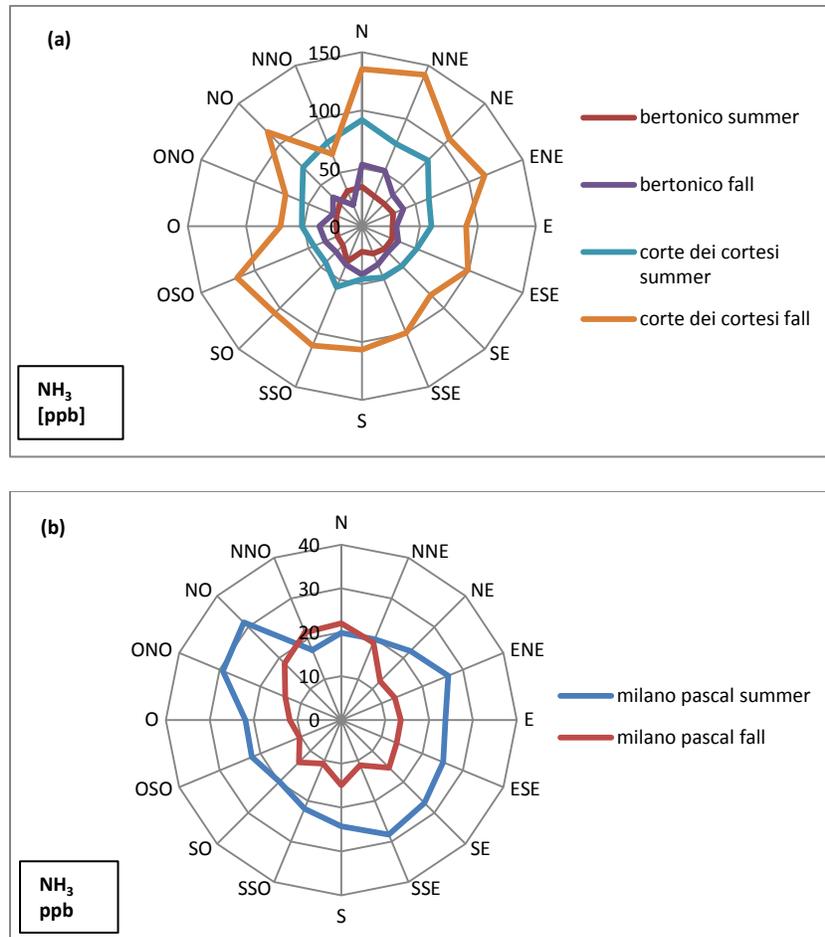


Figura 5.18: rosa delle concentrazioni di ammoniaca per le stazioni di Bertonico e Corte dei Cortesi (a) e Milano via Pascal (b)

Per concludere, è stata analizzata l'influenza che il vento può avere sul comportamento del giorno tipo. Nella Figura 5.19 è mostrato il confronto tra l'andamento delle velocità del vento e l'andamento delle concentrazioni medie orarie di ammoniaca, per i due periodi selezionati e per la stazione di Bertonico (a) e di Milano Pascal (b). In entrambi i casi è possibile notare come l'intensità del vento, generalmente, aumenti a partire dalle ore 11:00 circa fino al primo pomeriggio, per poi calmarsi col sopraggiungere della sera. Anche in questo caso inoltre, è possibile affermare che il vento sortisca un effetto differente tra una stazione e l'altra: a Bertonico, in concomitanza dell'aumento delle velocità del vento si verifica una diminuzione delle concentrazioni, mentre a Milano Pascal a velocità del vento maggiori corrispondono livelli di ammoniaca maggiori.

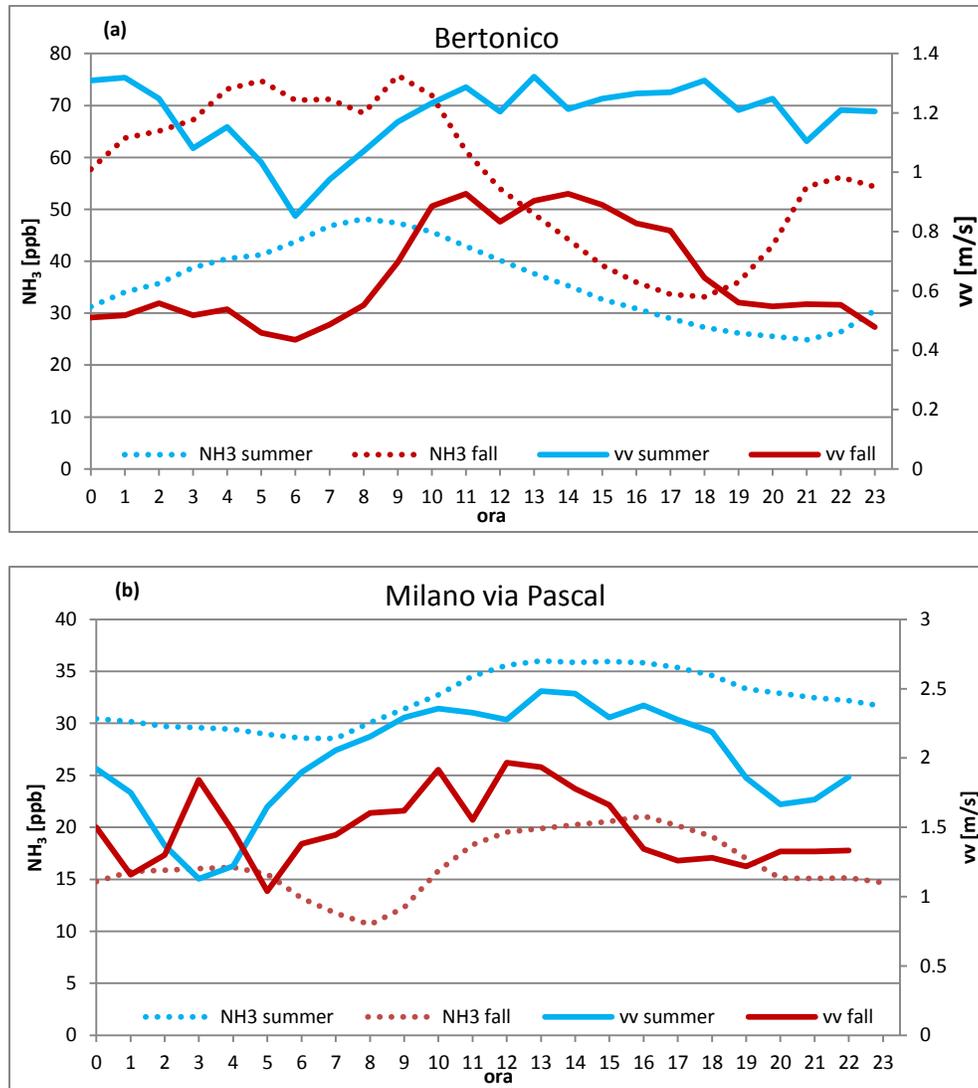


Figura 5.19: Confronto tra l'andamento delle velocità del vento e delle concentrazioni di NH₃ medie orarie nel periodo SUMMER e FALL nella stazione di Bertonico (a) e Milano via Pascal (b)

Riassumendo, dall'analisi dei grafici illustrati in precedenza è possibile affermare che nella stazione di Crema, data la vicinanza alle sorgenti di emissione, è possibile osservare una maggiore omogeneità delle concentrazioni rispetto alla direzione; nella stazione di Milano, invece, la situazione è differente in base al periodo considerato. Nel periodo estivo, infatti, si osserva una maggiore relazione con la direzione del vento, a conferma del ruolo che la brezza ricopre nel trasporto verso la città; nel periodo autunnale, invece si osserva una minore dipendenza dalla direzione del vento e una maggiore influenza della velocità del vento e della precipitazione, a indicare che l'andamento delle concentrazioni è legato più alle condizioni generali di dispersione e rimozione dell'atmosfera su tutta l'area che non a una direzione preferenziale di trasporto.

5.5 Campi di emissione

5.5.1 Gli inventari di emissione

I dati di emissione raccolti per questo studio appartengono a tre differenti inventari:

- Inventario ISPRA (Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale) a scala nazionale (<http://www.isprambiente.gov.it/it/banche-dati/aria-ed-emissioni-in-atmosfera>)
- Inventario INEMAR (INventario EMmissioni ARia) a scala regionale (<http://www.inemar.eu>)
- Inventario EMEP (European Model and Evaluation Program) a scala europea (<http://www.ceip.at/>)

Tutti e tre gli inventari prevedono una suddivisione delle emissioni in 11 macro-settori, secondo la nomenclatura europea *SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution)* elaborata da EMEP-CORINAIR:

01. Combustione – Energia e industria di trasformazione
02. Combustione – Non industriale
03. Combustione – Industria
04. Processi Produttivi
05. Estrazione, distribuzione combustibili fossili/geotermico
06. Uso di solventi
07. Trasporti Stradali
08. Altre Sorgenti Mobili
09. Trattamento e Smaltimento Rifiuti
10. Agricoltura
11. Altre sorgenti di Emissione e Assorbimenti.

Ogni macro-settore è a sua volta diviso in settori, i quali a loro volta sono divisi in categorie (o attività), per un totale di 56 settori e 360 categorie.

Le emissioni, inoltre, possono prevedere una suddivisione regionale, provinciale e comunale, a seconda della scala dell'inventario. In linea con il ragionamento seguito per le stringhe SNAP, anche ogni singolo stato, regione, provincia e comune deve essere identificato da un codice, così come l'inquinante emesso.

L'inventario nazionale di ISPRA è il principale riferimento per lo studio in questione; la versione definitiva utilizzata è stata rilasciata il 2 luglio 2013, e comprende sia le emissioni areali che quelle puntuali. Tutte le emissioni, dove possibile, sono dettagliate fino al livello della categoria, mentre per quanto riguarda la disaggregazione spaziale, invece, si raggiungono due livelli differenti a seconda che le emissioni siano areali o puntuali.

Le emissioni areali sono disaggregate fino a scala provinciale, tramite l'ausilio di variabili *proxy*, ovvero di variabili fortemente correlate all'attività emissiva, e di cui siano noti i valori sia per l'aria più estesa di cui si conosce l'emissione, sia al dettaglio territoriale di interesse. Alla base vi è quindi l'ipotesi che la quantità inquinante emessa sull'intera area abbia la stessa distribuzione spaziale della variabile surrogata e che pertanto il valore assunto da tale variabile sull'entità territoriale di interesse possa essere considerato come fattore peso nella disaggregazione spaziale delle emissioni.

Per le emissioni puntuali, invece, il dettaglio arriva fino alle coordinate spaziali della singola sorgente emissiva.

Le emissioni di ammoniaca in Italia per l'anno 2010, secondo quanto riportato dall'inventario nazionale di ISPRA, sono suddivise tra i vari macro-settori come riportato in Figura 5.20. Dal grafico risulta chiaramente visibile che il macro-settore maggiormente responsabile delle emissioni di NH_3 in atmosfera è l'agricoltura (01), con il 95% del totale, in linea con le considerazioni fatte nel capitolo 2.2 *Le fonti di emissione*. All'interno del macro-settore agricoltura, le emissioni provengono da tre settori, ovvero, in ordine decrescente, l'allevamento di bestiame (deiezioni; 1005) con il 61%, la coltivazione senza fertilizzanti (1002) con il 24%, e la coltivazione con fertilizzanti (escluso concimi animali; 1001) con il 15%.

Gli altri due macro-settori per cui è possibile rilevare emissioni di NH_3 sono il trattamento e lo smaltimento dei rifiuti (09) con il 2.4%, e i trasporti stradali (07) con il 2.3%.

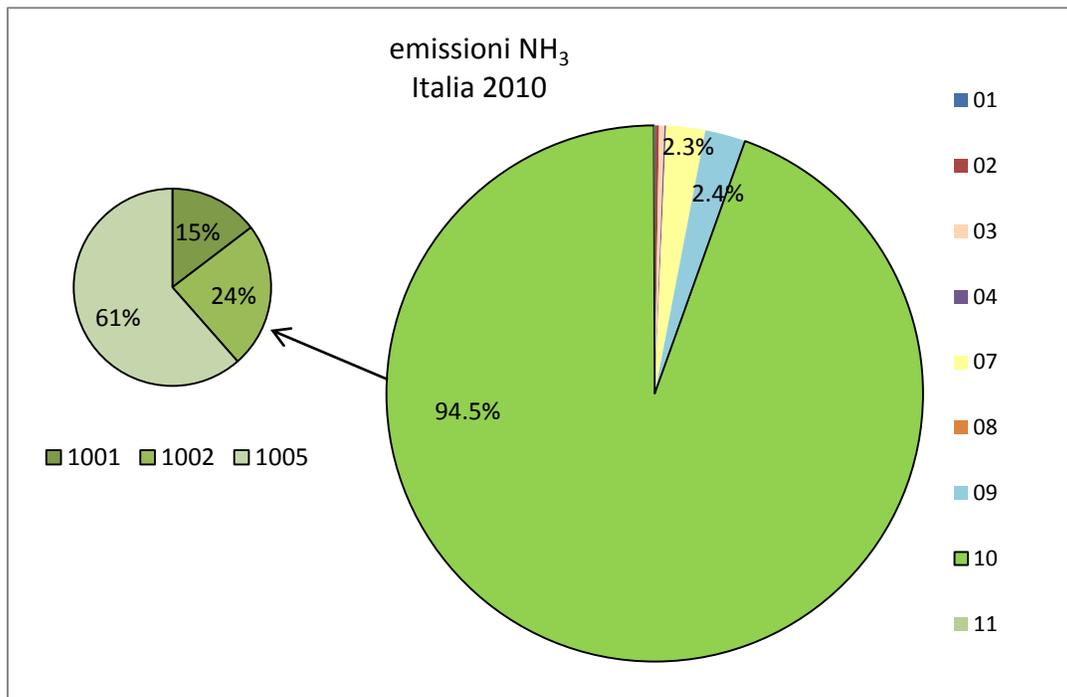


Figura 5.20: suddivisione delle emissioni di ammoniaca in Italia secondo l'inventario nazionale ISPRA 2010

L'inventario INEMAR, invece, è un database a scala regionale, attualmente utilizzato in sette regioni e due provincie autonome (Lombardia, Piemonte, Veneto, Friuli Venezia Giulia, Emilia Romagna, Marche, Puglia, Provincia di Bolzano, Provincia di Trento) ed è gestito e coordinato da ARPA Lombardia. Tale database raggruppa tutte le variabili necessarie per stimare le emissioni di ogni inquinante a livello comunale, come ad esempio gli indicatori di attività (consumo di combustibili, consumo di vernici, quantità di rifiuti incenerita, ed in generale qualsiasi parametro che possa tracciare l'attività dell'emissione), i fattori di emissione e i dati statistici necessari per la disaggregazione spaziale e temporale delle emissioni. Nella Figura 5.21 sono illustrate le emissioni in Lombardia suddivise per macro-settore secondo l'inventario INEMAR. Le emissioni maggiori si verificano per il monossido di carbonio, seguito dagli ossidi di azoto e dall'ammoniaca, la quale deriva, anche in questo caso, quasi totalmente da sorgenti agricole.

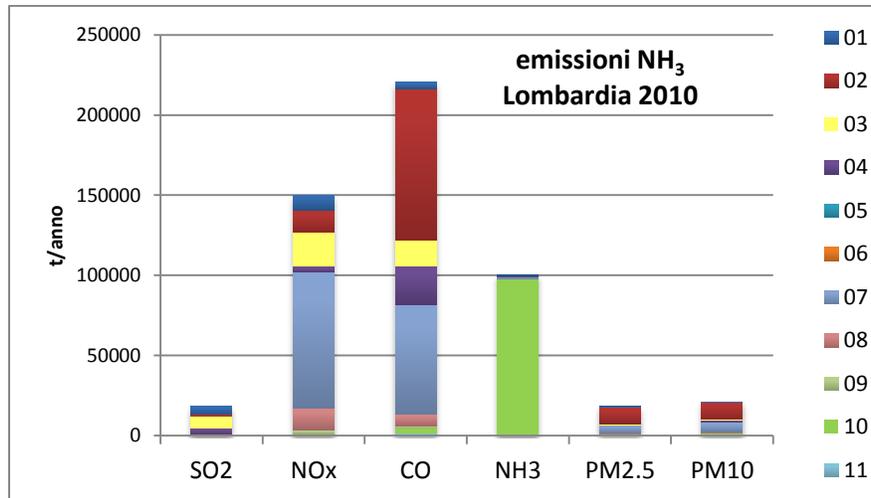


Figura 5.21: suddivisione delle emissioni dei principali inquinanti in Lombardia secondo l'inventario regionale INEMAR 2010

L'inventario EMEP, infine, consiste in un database di emissioni che copre l'intero continente europeo, suddiviso in celle di 50 x 50 km². La suddivisione delle emissioni in macro-settori, inoltre, segue anche in questo caso la nomenclatura SNAP.

Tutte e tre le tipologie di dati sono stati utilizzati come input del modello SMOKE, il quale si è occupato di ridistribuirli nello spazio, ovvero nelle celle del dominio d03 per la Pianura Padana e d02 per l'Italia, e nel tempo, e di convertirli in un formato compatibile con CAMx. I dati EMEP, a causa della bassa risoluzione della griglia in cui sono distribuiti, sono stati utilizzati in questo lavoro esclusivamente come condizioni al contorno, ovvero per quantificare le emissioni al di fuori del territorio italiano. Al contrario, i dati ISPRA e INEMAR rappresentano la fonte principale di informazioni necessarie a modellizzare le emissioni di ammoniaca e degli altri inquinanti di interesse sul territorio italiano per l'anno 2010.

5.5.2 I risultati di SMOKE

Lo scopo del modello SMOKE, come già illustrato nel capitolo 4.1, consiste nel convertire gli inventari di emissione, che forniscono un unico valore annuale, nel formato richiesto dai modelli di qualità dell'aria, ovvero distribuendo le emissioni nello spazio secondo la specifica griglia utilizzata da CAMx, ovvero il dominio d03, e nel tempo secondo dei profili di emissione oraria.

I risultati prodotti dal modello SMOKE possono essere visualizzati tramite mappe tematiche, in cui viene rappresentata per ogni cella la somma delle emissioni medie orarie. I risultati elaborati per il dominio d03 in merito alle sorgenti areali nei due casi di studio SUMMER e FALL sono riportati rispettivamente nella Figura 5.22. Da entrambe le figure è possibile osservare che le regioni in cui le emissioni di NH₃ diventano rilevanti sono la Lombardia, l'Emilia Romagna, il Veneto e il Piemonte. I valori più elevati, anche superiori a 105 ton, vengono raggiunti in Lombardia, proprio nelle aree del cremonese. Non è visibile tuttavia una particolare differenza tra il caso estivo e quello autunnale.

5. OPERAZIONI PRELIMINARI ALLA SIMULAZIONE

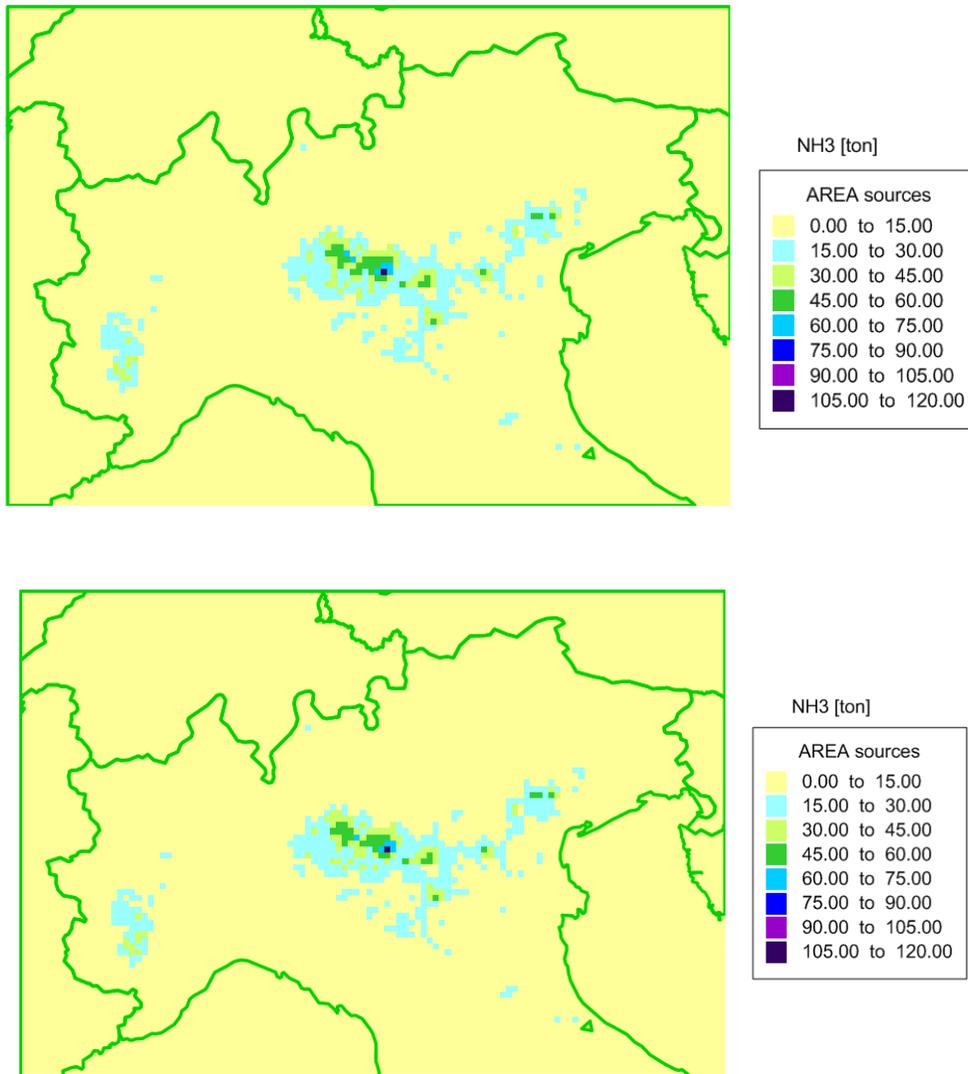


Figura 5.22: emissioni di ammoniaca da sorgenti areali elaborate da SMOKE per il caso SUMMER (sopra) e FALL (sotto)

I risultati relativi alle sorgenti puntuali sono mostrati nella Figura 5.23 per l'episodio estivo e per quello autunnale. In entrambi i casi sono identificabili 8 impianti che emettono una quantità considerevole di ammoniaca: in Lombardia l'emissione più elevata, che supera le 6 ton in autunno e le 7 ton in estate, si verifica in prossimità di Merone (CO) in un cementificio dove avviene combustione di petcoke; la stessa tipologia di impianto, ma con emissioni minori, è presente a Comabbio e Caravate (VA) e a Tavernola Bergamasca (BG). Le altre sorgenti che risaltano in Lombardia sono il termovalorizzatore di Brescia e un impianto industriale con attività di combustione a legna a Sustinente (MN). In Piemonte, infine, risulta rilevante un impianto di finiture tessili, nel quale le emissioni di NH₃ superano le 7 ton in entrambi i periodi dell'anno.

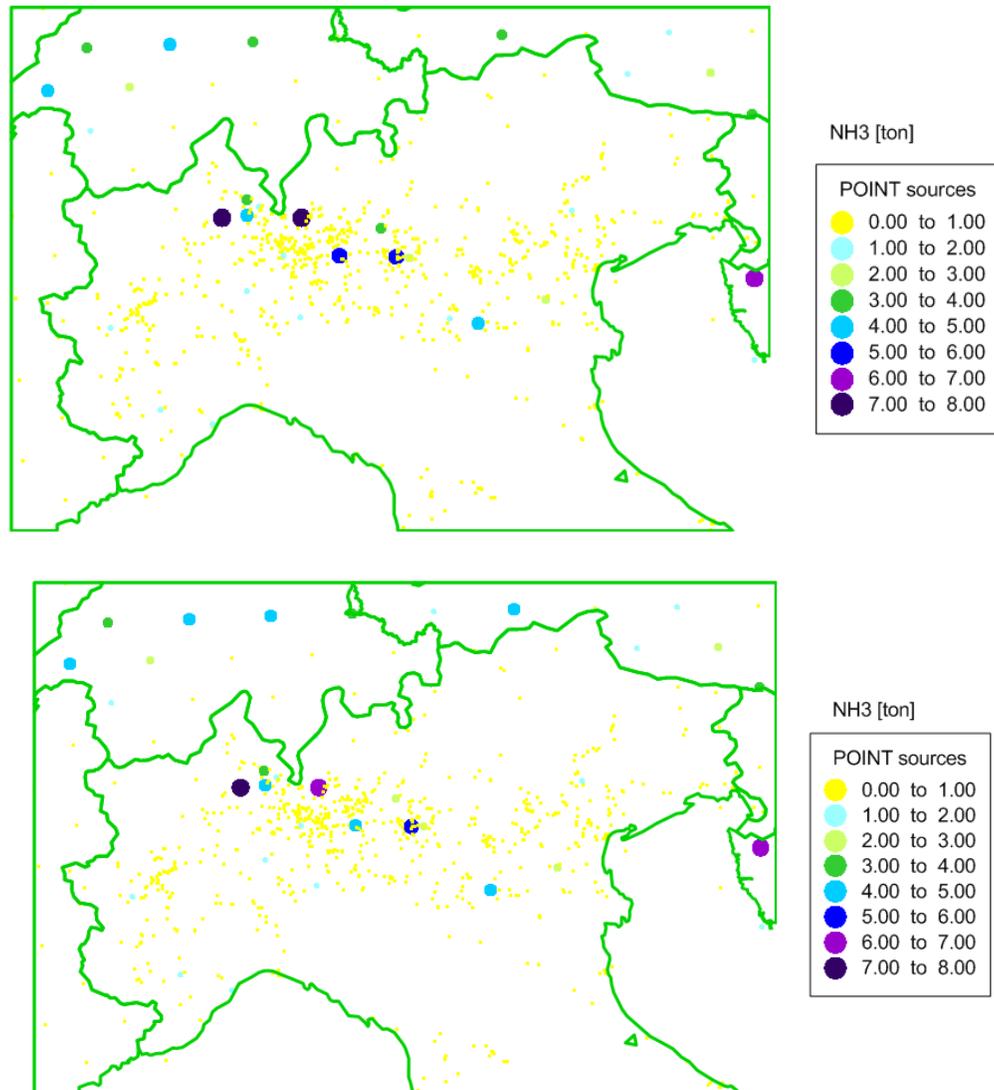


Figura 5.23: emissioni di ammoniaca da sorgenti puntuali elaborate da SMOKE per il caso SUMMER (sopra) e FALL (sotto)

Non avendo a disposizione dati orari o giornalieri di emissione di NH_3 non è possibile effettuare una vera e propria validazione del modello SMOKE. Tuttavia, è possibile avere un'idea complessiva della qualità della simulazione confrontando l'andamento delle emissioni stimate con quello delle concentrazioni misurate, sotto l'ipotesi fondamentale che l'andamento delle concentrazioni nelle aree ad alta densità emissiva, come Corte dei Cortesi, rispecchi quello delle emissioni stesse. Per completezza, tuttavia, il confronto è stato condotto anche per le stazioni di Milano via Pascal e Moggio.

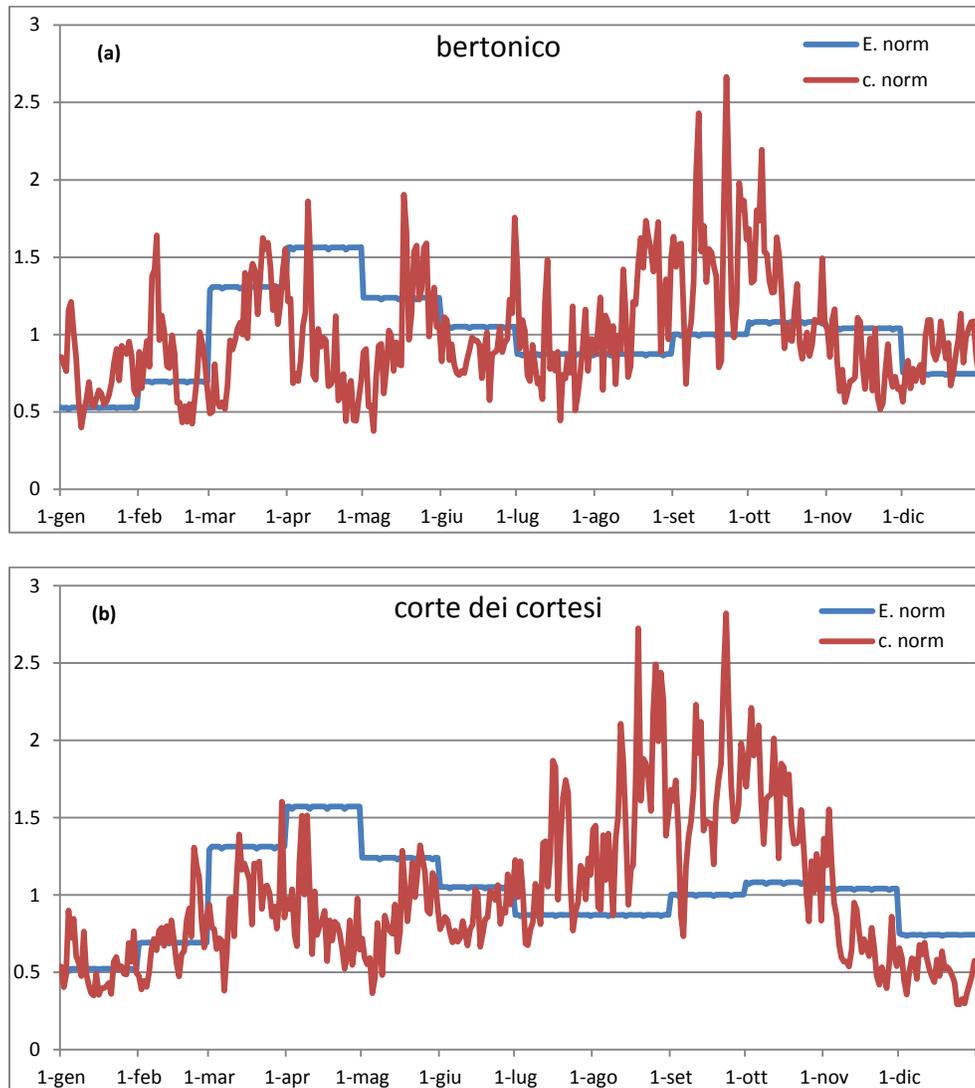
Le concentrazioni scelte per il confronto sono quelle dell'anno tipo, in quanto risultano meno influenzate dalla meteorologia. Infine, per rendere confrontabili le due serie temporali, espresse in unità di misura diverse, è risultato opportuno dividere ogni valore di emissione e di concentrazione per la media annuale della relativa stazione di provenienza, in modo da ottenere delle grandezze normalizzate confrontabili da loro. I risultati sono illustrati nella Figura 5.24 per ogni stazione di misura.

In tutti e quattro i casi la correlazione che ne deriva non raggiunge risultati eccellenti: per le stazioni ad alta densità emissiva, come Bertonico e Corte dei Cortesi, l'andamento annuale è complessivamente coerente, ma

5. OPERAZIONI PRELIMINARI ALLA SIMULAZIONE

le emissioni presentano un unico picco ad aprile, mentre le misure ne evidenziano due il mese precedente e il mese successivo; la modulazione dell'emissione estiva, inoltre, sembra sottostimata, ma occorre tenere presente che d'estate l'alta temperatura favorisce la presenza di ammoniaca rispetto all'ammonio. Nei siti di Milano via Pascal e Moggio, invece, si conferma la scarsa correlazione fra concentrazioni ed emissioni locali.

Ciononostante è comunque possibile affermare che la modulazione temporale delle emissioni operata dal modello SMOKE sia tendenzialmente buona, alla luce anche della mancanza di effettivi dati temporali di emissione e della presunta autenticità dell'ipotesi alla base di questo confronto.



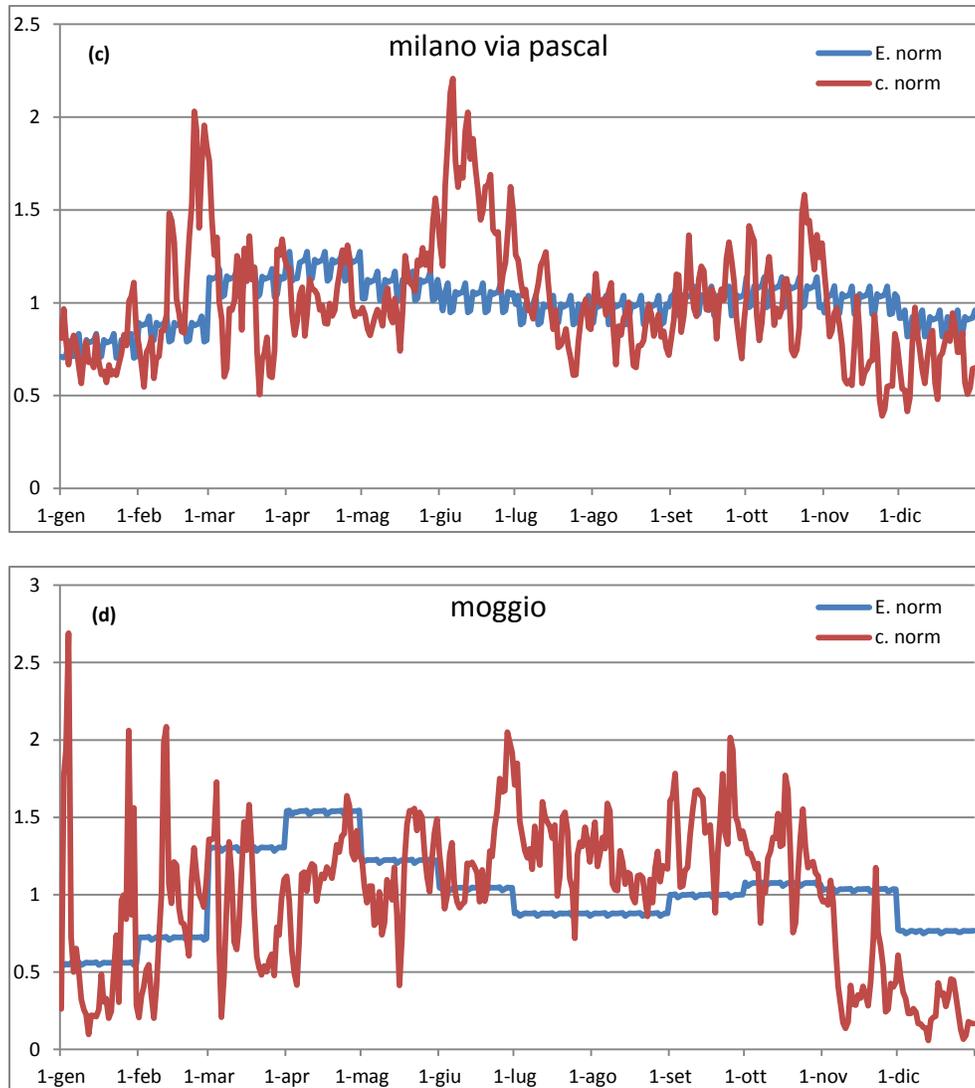


Figura 5.24: confronto tra l'andamento annuale delle concentrazioni di ammoniaca misurate e delle emissioni simulate da SMOKE per la stazione di Bertanico (a), Corte dei Cortesi (b), Milano via Pascal (c) e Moggio (d).

Nella Figura 5.25 inoltre è riportato un ulteriore confronto tra il rapporto delle concentrazioni osservate a Corte dei Cortesi e Bertanico e il rapporto delle emissioni stimate nelle medesime stazioni. Anche in questo caso, l'ipotesi che sta alla base è che l'andamento del rapporto tra le concentrazioni misurate nelle due stazioni, relative all'anno tipo, sia approssimabile a quello che sussiste tra le emissioni realmente presenti nei due luoghi. Si può apprezzare che l'andamento del rapporto tra le emissioni simulate si mantiene quasi sempre al di sotto dell'andamento del rapporto tra le concentrazioni osservate, e in certi casi la differenza si prospetta piuttosto marcata, come nei mesi di febbraio e di luglio. La media annuale del rapporto tra le emissioni simulate infatti è circa pari a 1.3, con una deviazione standard di 0.01, mentre le stesse statistiche calcolate per il rapporto tra le concentrazioni osservate risultano ben più alte, rispettivamente pari a circa 2 e 0.77.

Supponendo che l'ipotesi iniziale sia corretta, la sottostima del rapporto tra le emissioni pervenuta dall'analisi del grafico sottostante può derivare sostanzialmente o da una sottostima delle emissioni a Corte dei Cortesi o da una sovrastima delle emissioni a Bertanico, o a entrambe le cause. Si rimanda al capitolo 7.3.2 per verificare se

le considerazioni emerse in questo punto dell'analisi trovano riscontro con quanto risultante dalla simulazione di CAMx riferita alle concentrazioni di ammoniaca nelle medesime stazioni.

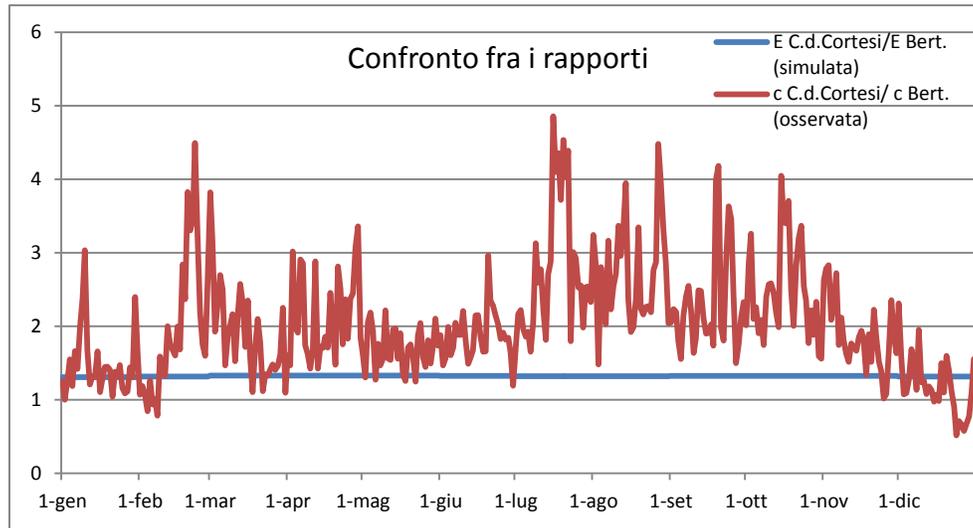


Figura 5.25: andamento del rapporto tra le concentrazioni osservate a Corte dei Cortesi e Bertonico e del rapporto tra le emissioni simulate a Corte dei Cortesi e Bertonico

5.6 Conclusioni sui risultati ottenuti dalle operazioni preliminari alla simulazione

Prima di entrare nel merito della simulazione, è stato necessario scegliere alcuni parametri fondamentali e raccogliere tutti i dati necessari alla validazione del modello e a comprendere nel dettaglio lo stato dell'atmosfera da riprodurre successivamente attraverso il sistema modellistico.

In primo luogo è stato scelto come dominio di calcolo un'area comprendente la Pianura Padana denominato d03 e suddiviso in una griglia di 116 x 80 celle, con passo di 5 km. Per affinare la qualità della simulazione tuttavia, il sistema modellistico lavora su uno schema di 3 griglie innestate: oltre al d03 i modelli CAMx e SMOKE utilizzano anche il dominio d02, comprendente tutta la penisola italiana e parte delle nazioni limitrofe, mentre il modello WRF utilizza anche un ulteriore dominio, chiamato d01, che racchiude tutta la parte centro-meridionale dell'Europa. Ogni griglia più esterna ha una risoluzione minore di quella più interna, così che il dominio d03 risulta quello più dettagliato.

La realizzazione di questo studio, inoltre, richiede essenzialmente due tipologie di dati osservati: le misure meteorologiche e le misure di concentrazione.

Le misure meteorologiche sono state acquisite dalla rete SMAM dell'aeronautica militare, di cui 33 stazioni appartengono al dominio d03, e dalla rete meteo ARPA delle regioni Lombardia, Veneto, Piemonte ed Emilia Romagna, per un totale di 196 stazioni.

Per quanto riguarda i dati di concentrazione infine, oltre alle misure di ammoniaca relative alle 4 stazioni di ARPA Lombardia, sono stati raccolti dal database internazionale AIRBASE v6 i dati di concentrazione degli 8 inquinanti convenzionali, ovvero CO, NO, NO₂, NO_x, O₃, SO₂, PM₁₀ e PM_{2.5}, per un totale di 202 stazioni racchiuse nel dominio d03. Sono state raccolte anche alcune misure di composizione del particolato, incluso l'ammonio,

raccolte nella stazione di Ispra, appartenente al database *EMEP*, e altre ricavate da campagne di misura condotte da ARPA Lombardia.

Tra tutte le stazioni meteorologiche e di qualità dell'aria a disposizione, infine, ne sono state scelte 16 per entrambe le categorie, in modo tale da ottenere un campione di riferimento più ristretto, che ricopra interamente il dominio scelto con maggiore dettaglio sull'area lombarda dove sono concentrate le misure di ammoniaca.

Analizzando il dataset completo delle misure di concentrazione disponibili, sono stati individuati due periodi ottimali in cui condurre la simulazione: il primo, denominato *SUMMER*, occupa l'intero mese di giugno, mentre il secondo, denominato *FALL*, inizia il 15 settembre e termina il 14 ottobre del 2010. Tali periodi sono stati scelti sostanzialmente in funzione della disponibilità di misure di ammoniaca e della presenza di comportamenti peculiari di NH_3 e degli altri inquinanti come NO_x e PM_{10} .

Successivamente, si è studiato nel dettaglio il comportamento dell'ammoniaca nei due periodi selezionati, in relazione anche all'andamento degli altri inquinanti e alla variazione di alcuni parametri meteorologici. I risultati che ne sono conseguiti sono schematizzabili come riportato di seguito:

- Gli andamenti delle concentrazioni medie giornaliere per i due periodi selezionati evidenziano due situazioni differenti ma entrambe particolarmente rappresentative dell'inquinamento tipico del bacino padano, come testimoniato anche dalla concordanza tra il comportamento dell'ammoniaca nei due periodi del 2010 e dell'anno tipo
- La concentrazione di ammoniaca nelle aree emissive, come Bertonico e Corte dei Cortesi, è molto elevata e segue l'andamento tipico degli inquinanti emessi localmente, come NO_x . Nelle aree "sottovento" come Milano, al contrario, tale correlazione non viene rilevata. Per la stazione di Milano via Pascal, in aggiunta, le concentrazioni registrate in estate sono molto maggiori di quelle misurate in autunno.
- Nelle stazioni ad alta densità emissiva, come Bertonico e Corte dei Cortesi, l'andamento del vento e delle concentrazioni di inquinanti sono anti-correlati, mentre nelle stazioni remote questo effetto appare più sfumato, quasi ad indicare una correlazione tra v_v e NH_3 .
- La condizione di circolazione estiva, con venti prevalentemente provenienti dai settori SUD-EST, influisce fortemente sulle concentrazioni di ammoniaca misurate nella stazione di Milano in tutto per mese di giugno mentre nella situazione autunnale, più stagnante, le concentrazioni rilevate a Milano appaiono influenzate maggiormente dai singoli episodi meteorologici (picchi di vento – precipitazioni)

Confrontando le concentrazioni di ammoniaca con la temperatura e con l'umidità relativa, è emerso che, in linea generale, esiste una correlazione positiva con la prima e negativa con la seconda. La correlazione con la temperatura, inoltre, è più marcata in estate, in quanto maggiori temperature comportano maggiori emissioni e maggiore volatilizzazione.

Infine, è stata predisposta l'analisi dei campi di emissione. I dati iniziali necessari comprendono l'inventario nazionale ISPRA, con dettaglio provinciale, gli inventari regionali INEMAR, con dettaglio comunale, e l'inventario europeo EMEP, utilizzato per gli stati esteri rientranti nei domini d02 e d03.

I risultati relativi agli input emissivi prodotti dal modello SMOKE hanno evidenziato come i territori della bassa Lombardia e le aree piemontesi comprese tra Cuneo e Torino siano le maggiori sorgenti areali di emissioni di ammoniaca. Per quanto riguarda le sorgenti puntuali, invece, sono emersi 8 impianti significativi, di cui i principali sono situati tra le provincie di Como, Varese e Bergamo, e riguardano principalmente la combustione di petcoke in cementifici.

Non essendo disponibili serie temporali di emissioni con cadenza oraria o giornaliera tramite cui effettuare la validazione, l'andamento temporale ottenuto da SMOKE è stato prima normalizzato e poi confrontato con l'andamento temporale delle concentrazioni normalizzate di ammoniaca dell'anno tipo nelle 4 stazioni di misura, per verificare l'ipotesi che, almeno nelle aree ad alta intensità emissiva, il comportamento delle concentrazioni rispecchi quello delle emissioni. Il confronto ha mostrato una discreta correlazione lungo l'arco dell'anno, affetta però da alcuni episodi di forte sottostima e sovrastima. In aggiunta, la media del rapporto calcolato tra le emissioni stimate a Corte dei Cortesi e a Bertonico è risultata inferiore della media del rapporto tra le concentrazioni misurate nelle medesime stazioni, indice che il modello probabilmente tende a sottostimare le emissioni a Corte dei Cortesi e/o a sovrastimare le emissioni a Bertonico.

6 La simulazione meteorologica

Il modello WRF si occupa di riprodurre nel dettaglio la situazione meteorologica relativa a un determinato luogo e a un determinato periodo di tempo, al fine di fornire al modello CAMx gli input necessari per lo sviluppo della chimica e del trasporto degli inquinanti in atmosfera.

Come già descritto nel capitolo 5.1, la simulazione è stata condotta oltre che per il dominio d03 e d02, anche per il dominio d01, comprendente il continente europeo, poiché la definizione dei campi meteorologici sull'effettiva area di indagine (Italia settentrionale), richiede la ricostruzione esplicita delle interazioni fra la circolazione di scala sinottica (europea) e quelle di scala inferiore. I periodi scelti invece, episodio estivo (1-30 giugno 2010) e episodio autunnale (15 settembre – 14 ottobre 2010), rimangono invariati.

6.1 Scelta della configurazione di simulazione ottimale

All'interno delle procedure di inizializzazione del modello meteorologico è possibile scegliere tra diverse opzioni di calcolo con cui effettuare la simulazione, come ad esempio la tecnica di *nudging*. L'operazione di *nudging* consiste nel fissare alcune variabili meteorologiche, in determinati punti e istanti del dominio di calcolo spazio-temporale, con dei valori misurati noti, in modo da indirizzare il modello verso la giusta direzione da seguire. Le variabili possono essere fissate sia per i livelli al di sopra che per quelli al di sotto del PBL (*planet boundary layer*), ovvero dello strato di rimescolamento dell'atmosfera. Nello specifico caso in esame sono state condotte 3 differenti simulazioni, ognuna con una differente combinazione di tecniche possibili, tra *nudging* o *no-nudging*, e tra *nudging* al di sopra del PBL o in entrambi gli strati verticali. Le variabili meteorologiche per cui è stato effettuato il *nudging* sono la temperatura T , l'umidità specifica Q e le componenti orizzontali della velocità del vento, rispettivamente u e v . Le simulazioni effettuate sono le seguenti:

01. NO nudging: non è stata utilizzata la tecnica di *nudging*
02. SI nudging – NO PBL: è stata utilizzata la tecnica di *nudging* per i soli strati superiori al PBL
03. SI nudging – SI PBL: è stata utilizzata la tecnica di *nudging* sia per gli strati superiori che inferiori al PBL.

I casi 01 e 03, come era lecito aspettarsi, sono quelli che si discostano maggiormente uno dall'altro, anche se, nel complesso, tutte e tre le simulazioni non hanno portato a differenze particolarmente marcate. Secondo quanto mostrato nella Tabella 6.1, in cui sono riportati i principali indici statistici calcolati per i due casi 01 e 03, è possibile affermare che la qualità di entrambe le simulazioni è piuttosto buona: gli indici di correlazione e di accordo (CORR e IA) sono soddisfacenti per entrambi i casi, soprattutto per variabili come temperatura e umidità specifica, mentre sono lievemente più bassi per la velocità del vento; i valori del BIAS, inoltre, sono prossimi allo 0 e sia l'errore medio assoluto che lo scarto quadratico medio si mantengono piuttosto bassi.

Confrontando le statistiche tra le due simulazioni, tuttavia, è possibile constatare come gli indici statistici risultino sempre più performanti per la simulazione 03: il bias medio normalizzato, indicato con NMB, ad esempio, passa da -2.88% della prima simulazione a 0.53% della terza simulazione per l'umidità specifica e da 2.76% a 0.48% per la velocità del vento. Anche l'errore assoluto normalizzato, NME, diminuisce molto tra una simulazione e l'altra per l'umidità specifica, ad esempio, riducendosi da 6.30% a 4.80%.

Statistica	BIAS [g/kg, K, m/s]		NMB [%]		DEV ST [g/kg, K, m/s]		MAE [g/kg, K, m/s]		NME [%]		RMSE [g/kg, K, m/s]		CORR [-]		IA [-]	
	01	03	01	03	01	03	01	03	01	03	01	03	01	03	01	03
Simulazione																
Q	0.66	0.15	-2.88	0.53	1.78	1.77	1.45	1.34	6.30	4.80	1.90	1.78	0.75	0.84	0.73	0.84
T	-1.00	-0.79	-2.20	-1.58	2.75	2.64	2.15	2.02	4.74	4.02	2.93	2.76	0.88	0.91	0.87	0.91
wv	0.74	0.13	2.76	0.48	1.79	1.50	1.42	1.12	5.28	4.17	1.94	1.51	0.46	0.45	0.43	0.45

Tabella 6.1: performance delle due simulazioni meteorologiche 01 (NO NUDGING) e 03 (SI NUDGING - SI PBL) a confronto. I valori sono calcolati complessivamente per entrambi i periodi SUMMER e FALL

Infine, dalla Figura 6.1 alla Figura 6.4 sono illustrati i confronti tra le serie temporali osservate e simulate per il caso 01 e 03 per il contenuto di acqua, la temperatura e la velocità del vento, rispettivamente nella stazione L0629 (Crema) e 16080 (Milano Linate), negli episodi SUMMER and FALL.

Dalle immagini è possibile osservare che:

- L'umidità specifica viene tendenzialmente sottostimato dalla simulazione 01, come visibile soprattutto per la stazione di Crema, mentre viene rappresentata più efficientemente dalla simulazione 03-siNUDGsiPBL.
- La temperatura osservata è sottostimata da entrambe le simulazioni, sia nei punti massimi che nei punti minimi, ma l'entità della sottostima risulta minore per la simulazione 03-siNUDGsiPBL.
- La velocità del vento al contrario, risulta fortemente sovrastimata dalla prima simulazione, soprattutto nei picchi; tale aspetto viene parzialmente colmato attraverso il nudging della simulazione 03, con un incremento notevole dell'efficienza della simulazione.

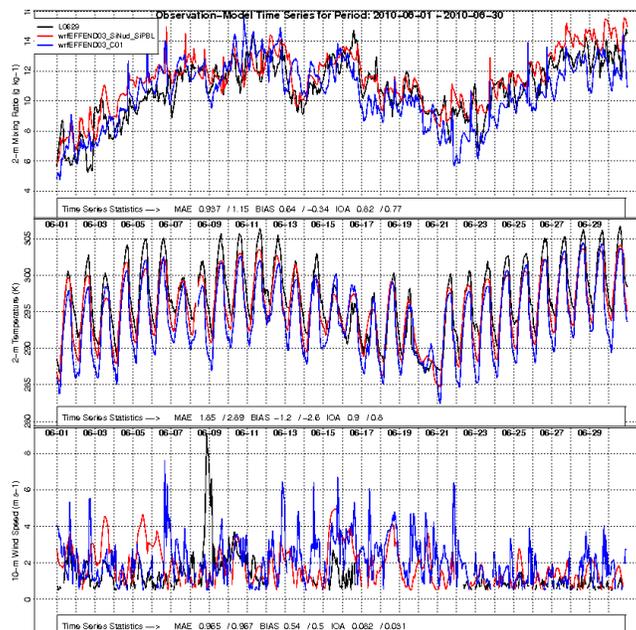


Figura 6.1: confronto tra valori osservati (in nero) e valori simulati nel caso base (in blu) e nel caso di nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Crema nel periodo SUMMER

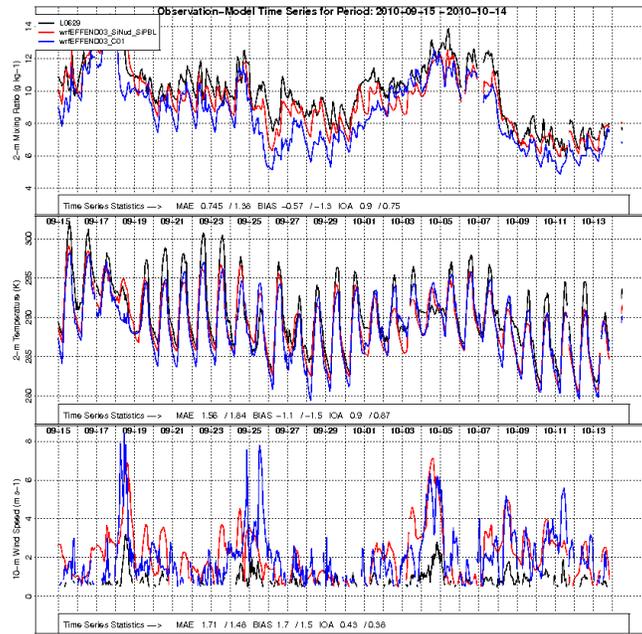


Figura 6.2: confronto tra valori osservati (in nero) e valori simulati nel caso base (in blu) e nel caso di nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Crema nel periodo FALL

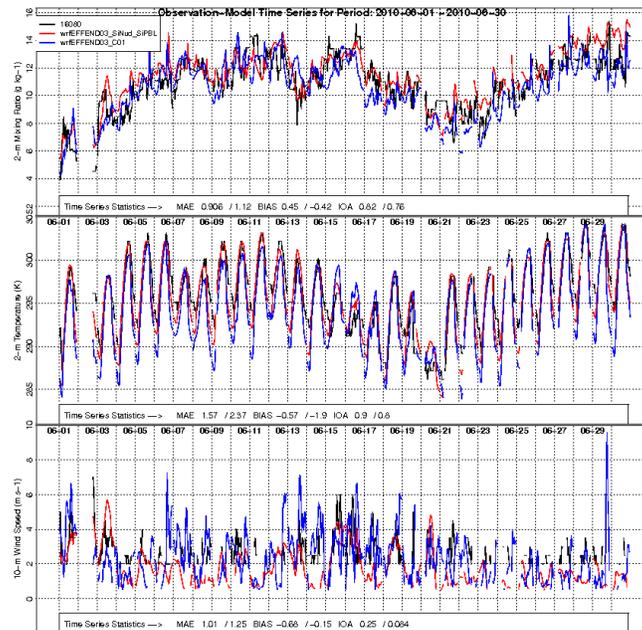


Figura 6.3: confronto tra valori osservati (in nero) e valori simulati nel caso base (in blu) e nel caso di nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Milano Linate nel periodo SUMMER

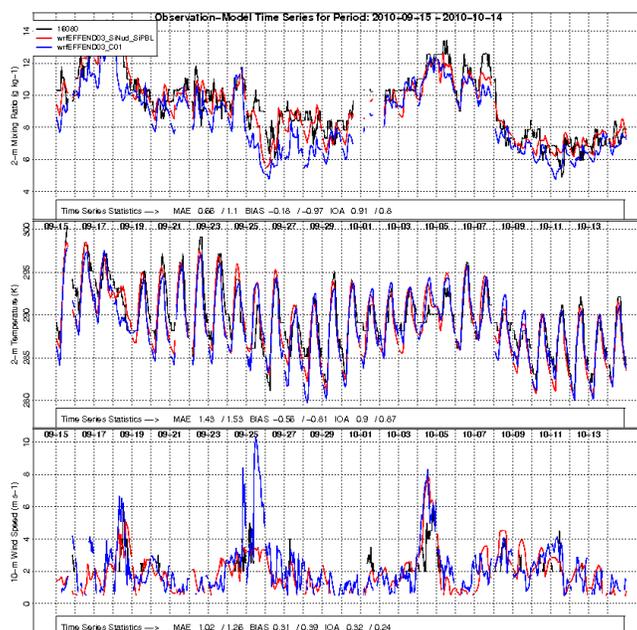


Figura 6.4: confronto tra valori osservati (in nero) e valori simulati nel caso base (in blu) e nel caso di nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Milano Linate nel periodo FALL

Attraverso le analisi appena effettuate è stato possibile stabilire che la simulazione 03, in cui è stata applicata la tecnica di nudging sia al di sopra che al di sotto dello strato di rimescolamento, è quella che meglio riesce a interpretare i dati osservati; i suoi risultati sono stati quindi scelti come input meteorologico del modello CAMx.

6.2 Analisi della simulazione selezionata

Nella rimanente parte del paragrafo è riportata la fase di validazione della simulazione scelta, ottenuta tramite il calcolo di alcuni degli indici statistici descritti del paragrafo 5.2.4, e tramite il confronto tra le serie temporali osservate e simulate in alcune delle stazioni illustrate nel paragrafo 5.2.3, per ognuna delle variabili meteorologiche.

6.2.1 Indicatori di prestazione

- **Umidità specifica**

Dalle mappe tematiche riportate nella Figura 6.5 è possibile valutare l'ordine di grandezza del BIAS e del MAE per tutte le stazioni appartenenti al dominio d03. La prevalenza dei colori azzurri e verdi per la prima immagine indica che il BIAS tende a essere o lievemente positivo (compreso tra 0 e 2) o lievemente negativo (compreso tra 0 e -2). Nel complesso, secondo quanto riportato in precedenza nella Tabella 6.1, il valore risulta positivo, esattamente pari a 0.15 g/kg, ad indicare che i contributi negativi e positivi si compensano piuttosto efficientemente. Anche il MAE, illustrato nella seconda immagine della Figura 6.5, si distribuisce in egual maniera tra le varie stazioni e rimane nella maggioranza dei casi minore di 2 g/kg. In nessun caso, inoltre, vengono superati i 5 g/kg di errore medio assoluto.

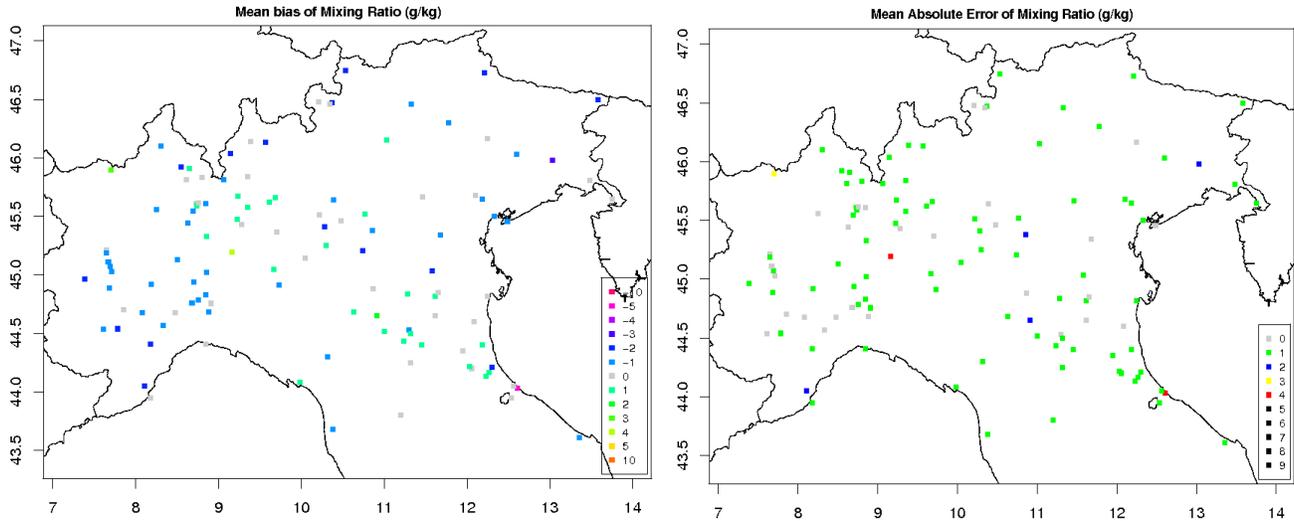


Figura 6.5: analisi spaziale del bias e dell'errore medio assoluto per l'umidità specifica. I valori sono calcolati complessivamente per entrambi i periodi SUMMER e FALL

- **Temperatura**

La mappa tematica relativa al BIAS mostra una tendenza alla sottostima, essendo i valori prevalentemente compresi tra -1 e -3 °C, ma con un errore medio assoluto nella maggior parte dei casi minore di 2 °C e quasi mai superiore a 5°C. Le stazioni con le statistiche peggiori, inoltre, sembrano essere concentrate nella parte inferiore dell'Emilia Romagna, il che potrebbe far pensare che il modello tenda a stimare temperature troppo basse per le stazioni ubicate in quota nella zona appenninica.

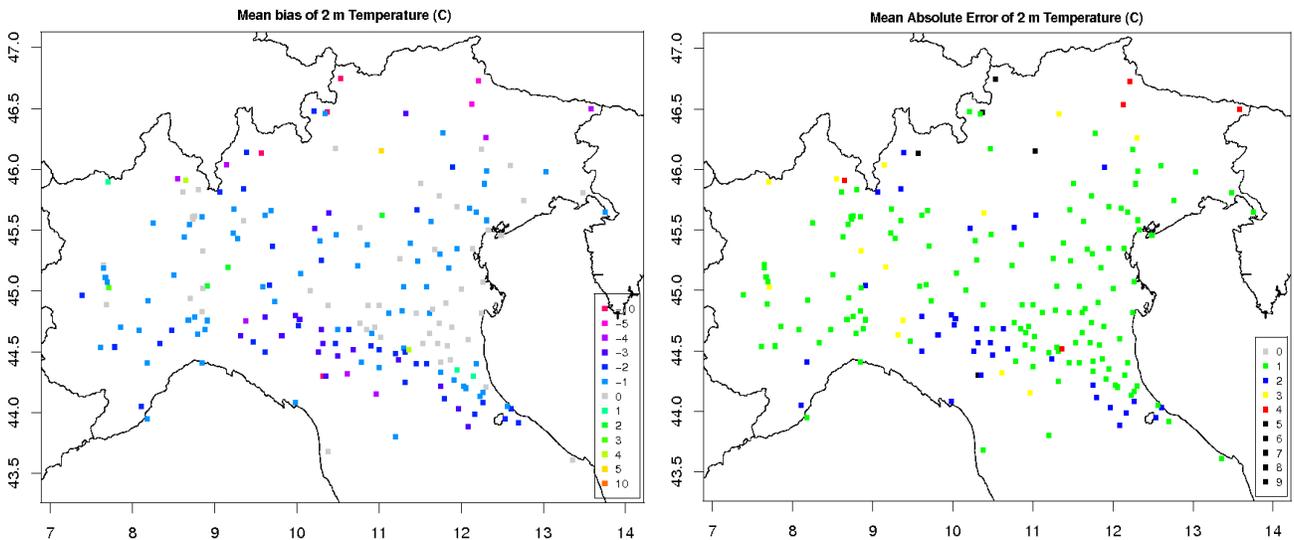


Figura 6.6: analisi spaziale del bias e dell'errore medio assoluto per la temperatura. I valori sono calcolati complessivamente per entrambi i periodi SUMMER e FALL

- **Velocità del vento**

Nonostante la velocità del vento non sia un parametro semplice da simulare, soprattutto in condizioni di debole circolazione (come tipico della pianura padana), i valori di BIAS e di MAE rappresentati nella Figura 6.7 indicano che il modello è stato in grado di replicare piuttosto efficientemente le misure osservate. In entrambe le figure, infatti, si nota la presenza di diverse stazioni evidenziate in grigio, il che significa BIAS e MAE uguali a zero, e la prevalenza di colori azzurri nel primo caso, dove il BIAS è raramente maggiore di -2 m/s, e di colori verdi nel secondo caso, dove il MAE solo poche volte supera il valore di 1 m/s.

Anche in questo caso, la preponderanza di valori negativi dell'errore medio, indica una tendenza alla sottostima della velocità del vento da parte del modello.

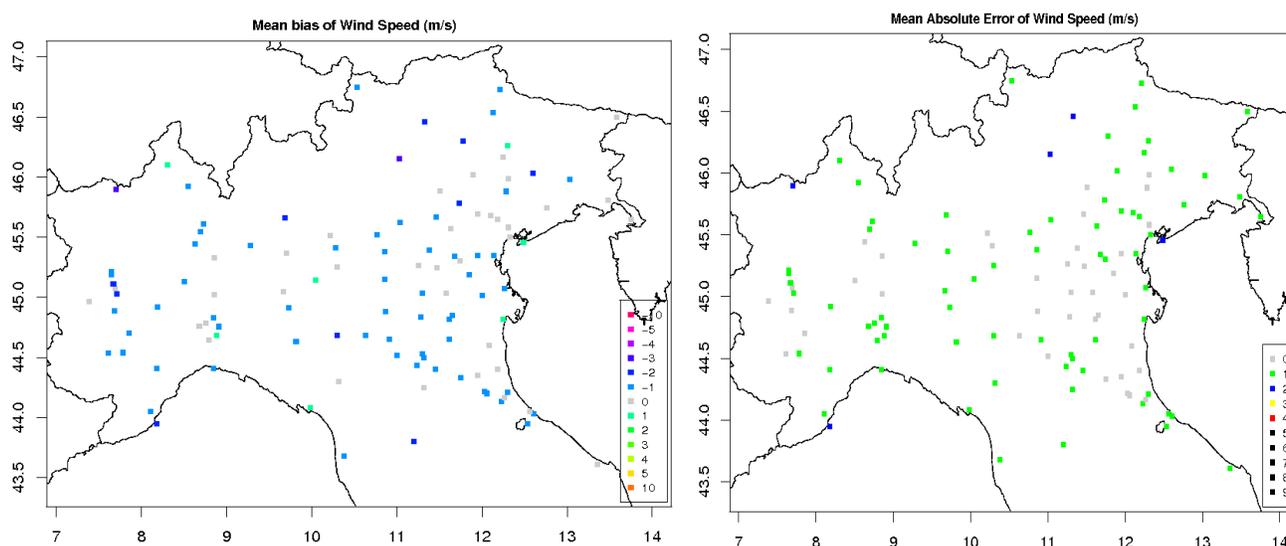


Figura 6.7: analisi spaziale del bias e dell' errore medio assoluto per la velocità del vento. I valori sono calcolati complessivamente per entrambi i periodi SUMMER e FALL

6.2.2 Analisi delle rose dei venti

Analogamente alla velocità anche la direzione del vento risulta uno dei parametri più complessi da ricostruire, soprattutto nelle condizioni di vento debole che spesso caratterizzano la pianura padana.

In aggiunta, l'analisi degli indici statistici non risulta particolarmente utile, poiché tali indici, essendo basati su una media delle direzioni, che in realtà possono variare di molto istante per istante, potrebbero non essere pienamente rappresentativi della simulazione modellistica.

A fronte di queste considerazioni, la validazione della simulazione per questo parametro meteorologico è stata condotta tramite confronto tra le rose dei venti osservate e simulate. Dai grafici è possibile osservare come in realtà il modello si discosti dai dati osservati molto meno marcatamente di quanto fosse lecito aspettarsi. Le rose dei venti sono molto simili per le stazioni di Crema e Malo nell'episodio estivo (Figura 6.10 e Figura 6.16) e per le stazioni di Bologna Borgo Panigale e Milano Linate nell'episodio autunnale (Figura 6.9 e Figura 6.13). Proprio quest'ultima stazione nel periodo autunnale, grazie alle analisi effettuate nel capitolo 5.4.3, si era rivelata significativa per dimostrare l'esistenza di fenomeni di trasporto di ammoniaca ad opera del vento dalle aree del cremonese a forte intensità emissiva verso Milano; è importante, quindi, che il modello WRF sia stato

6. LA SIMULAZIONE METEOROLOGICA

in grado di riprodurre correttamente questi fenomeni, al fine di fornire al modello CAMx gli input adatti a riprodurre nel migliore dei modi questa situazione.

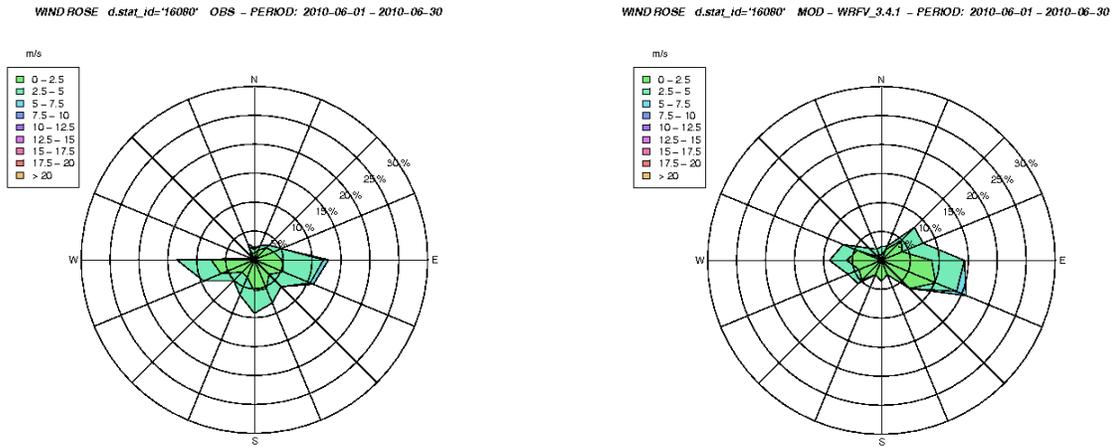


Figura 6.8: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione 16080 (Milano Linate) nell'episodio SUMMER

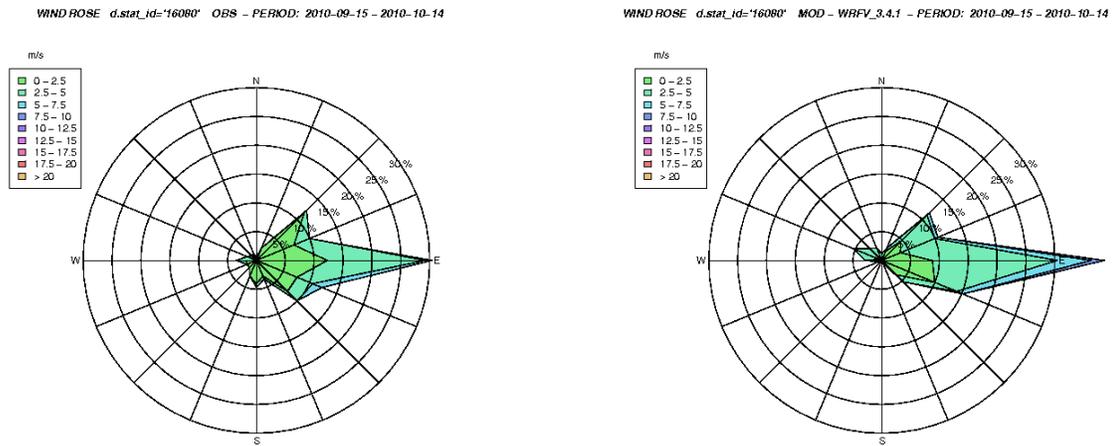
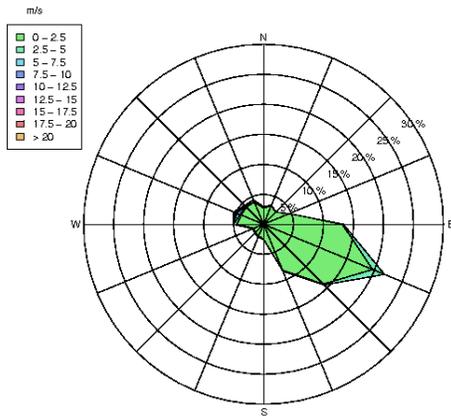


Figura 6.9: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione 16080 (Milano Linate) nell'episodio FALL

6. LA SIMULAZIONE METEOROLOGICA

WIND ROSE d.sta_id='L0629' OBS - PERIOD: 2010-06-01 - 2010-06-30



WIND ROSE d.sta_id='L0629' MOD - WRFV_3.4.1 - PERIOD: 2010-06-01 - 2010-06-30

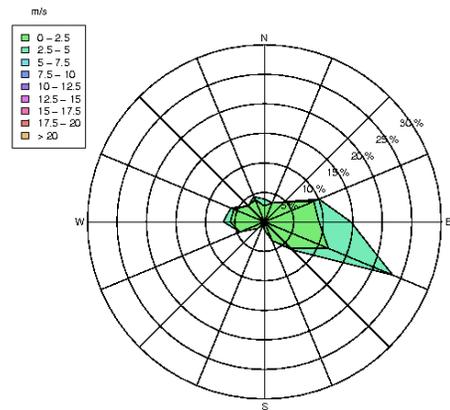
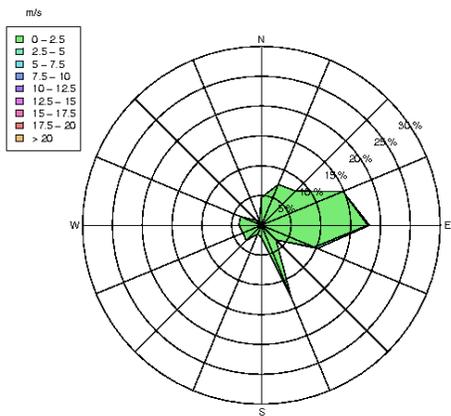


Figura 6.10: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione L0629 (Crema) nell'episodio SUMMER

WIND ROSE d.sta_id='L0629' OBS - PERIOD: 2010-09-15 - 2010-10-14



WIND ROSE d.sta_id='16140' MOD - WRFV_3.4.1 - PERIOD: 2010-09-15 - 2010-10-14

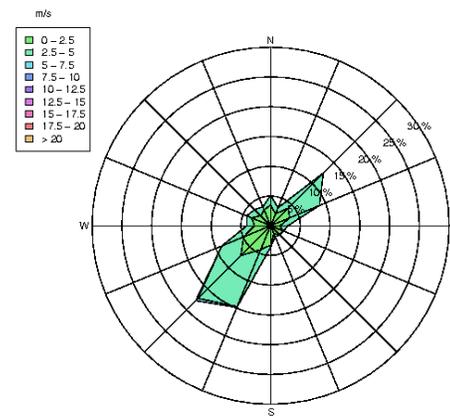
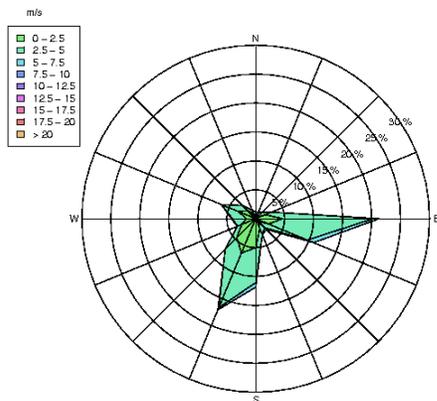


Figura 6.11: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione L0629 (Crema) nell'episodio FALL

WIND ROSE d.sta_id='16140' OBS - PERIOD: 2010-06-01 - 2010-06-30



WIND ROSE d.sta_id='16140' MOD - WRFV_3.4.1 - PERIOD: 2010-06-01 - 2010-06-30

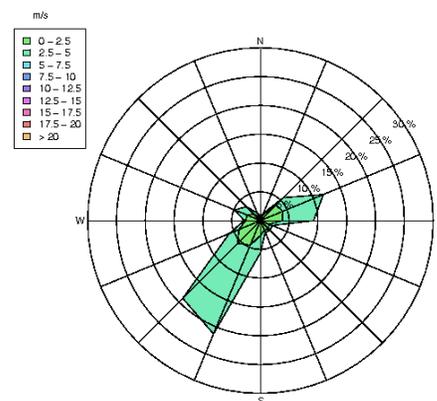


Figura 6.12: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione 16140 (Bologna Borgo Panigale) nell'episodio SUMMER

6. LA SIMULAZIONE METEOROLOGICA

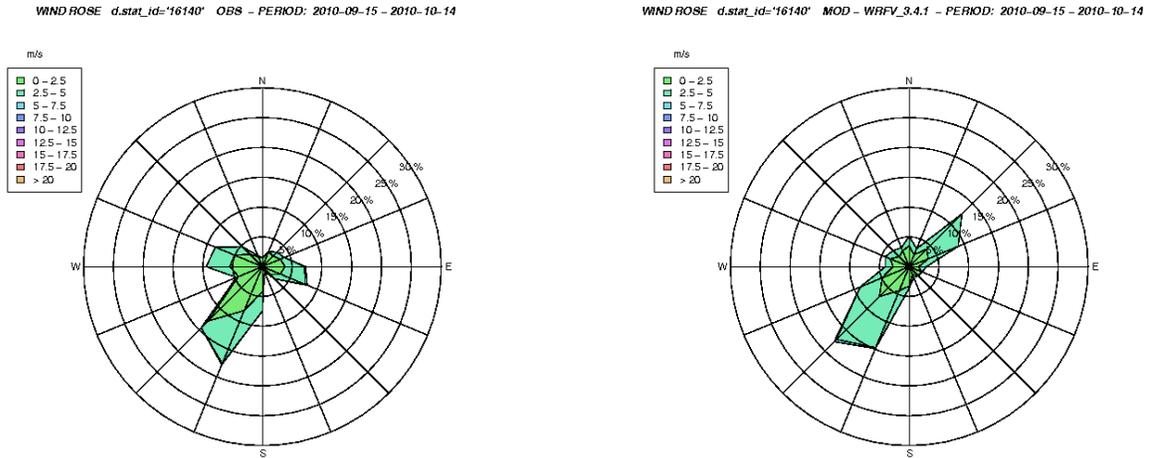


Figura 6.13: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione 16140 (Bologna Borgo Panigale) nell'episodio FALL

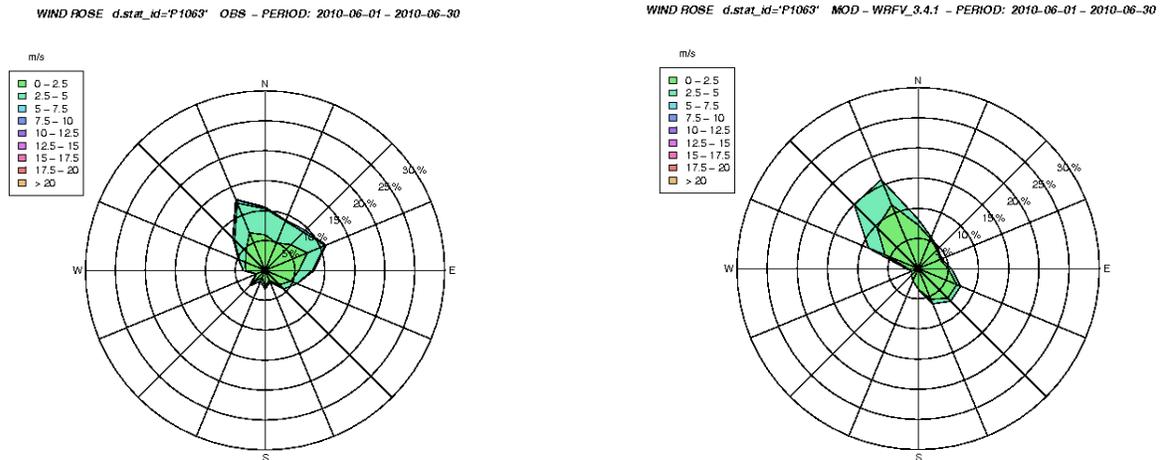


Figura 6.14: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione P1063 (Torino Caselle) nell'episodio SUMMER

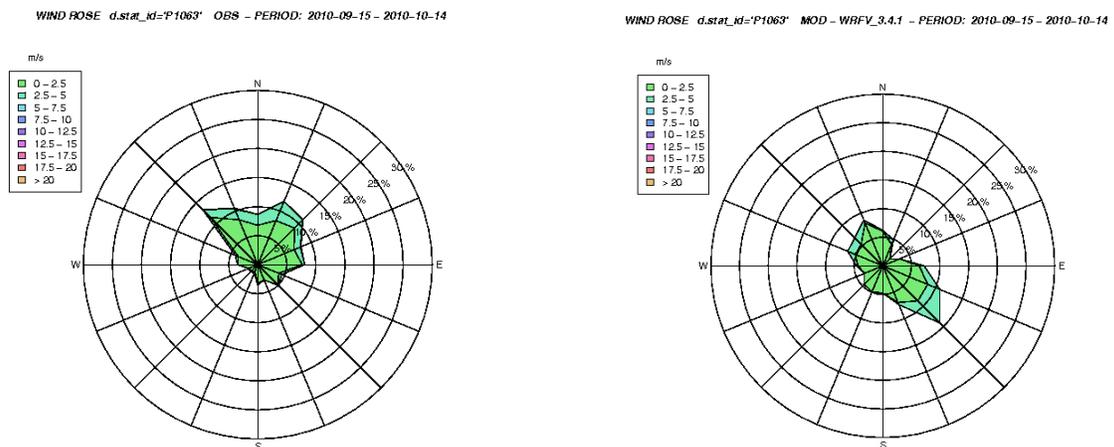


Figura 6.15: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione P1063 (Torino Caselle) nell'episodio FALL

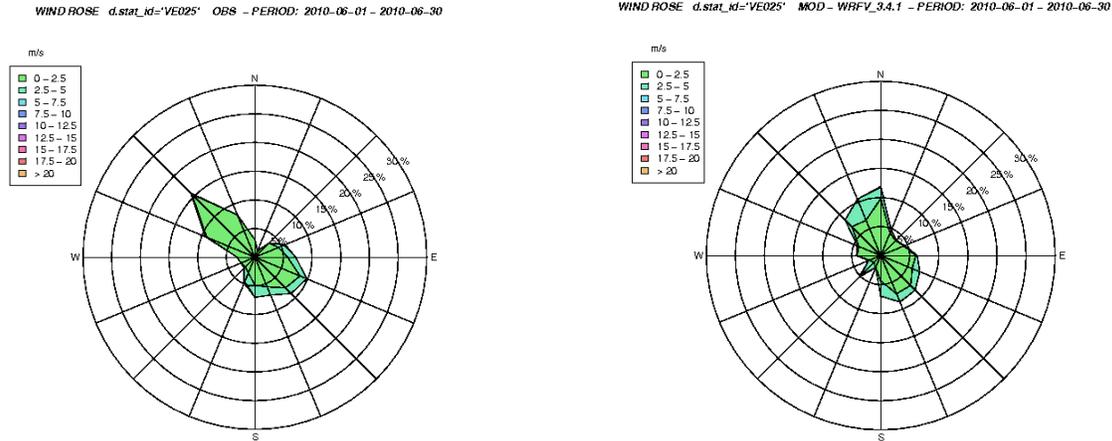


Figura 6.16: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione VE025 (Milo - VI) nell'episodio SUMMER

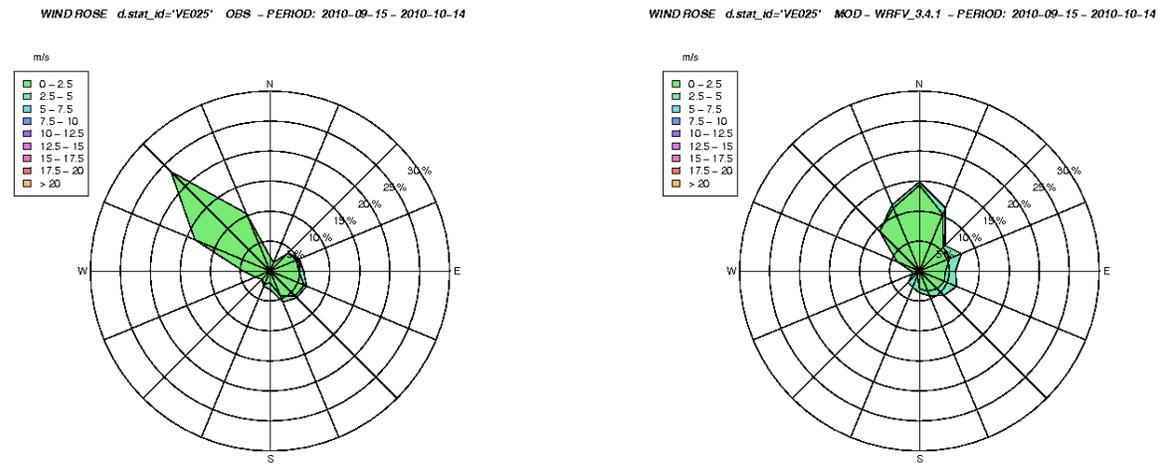


Figura 6.17: rosa dei venti osservata e simulata per la stazione VE025 (Milo - VI) nell'episodio FALL

6.2.3 Analisi delle serie temporali

- **Umidità specifica**

Osservando i grafici illustrati dalla Figura 6.18 alla Figura 6.27 è possibile osservare l'andamento temporale dell'umidità specifica simulato nei due periodi SUMMER and FALL, in confronto con il corrispondente andamento misurato, per alcune delle stazioni selezionate nel paragrafo 5.2.3. L'andamento del parametro, in termini di evoluzione generale, appare ben ricostruito dal modello, ad eccezione di alcune peculiarità, descritte di seguito

Per il periodo estivo è possibile notare, principalmente nelle stazioni L0629 di Crema (Figura 6.20), P1063 di Torino Caselle (Figura 6.24) e VE025 di Malo in provincia di Vicenza (Figura 6.26), una sovrastima sistematica delle misure nei giorni iniziali del mese, prima del 9 giugno. Inoltre, gli elevati valori che si registrano verso la fine del mese vengono anch'essi sovrastimati, anche se in maniera minore, nella maggior parte delle stazioni, a differenza della sola stazione di Torino Caselle, in cui l'evento tende a essere sottostimato.

Nel periodo autunnale, invece, tende a essere sottostimato il picco di umidità specifica che si verifica nei giorni dal 4 al 7 ottobre, soprattutto nelle stazioni Crema (Figura 6.21) e di Torino Caselle (Figura 6.25). Per quest'ultima stazione, tutta la serie temporale simulata sembra essere affetta da sottostima, tra cui, ad esempio, anche il picco iniziale nei giorni intorno al 17 settembre.

L'andamento temporale relativo all'episodio FALL della stazione VE025 (Figura 6.27), al contrario, sembra essere quello che meglio viene interpretato dalla simulazione.

Infine, la stazione 14140 di Bologna Borgo Panigale (Figura 6.22 e Figura 6.23) a causa della mancanza sistematica di dati osservati, non fornisce risultati sufficientemente significativi al fine della validazione del modello.

- **Temperatura**

Dal confronto tra le serie temporali di temperatura, osservate e simulate, è possibile affermare che il modello tende, in linea generale, a riprodurre correttamente l'evoluzione complessiva della temperatura nell'arco del periodo e a manifestare invece errori più sistematici nella ricostruzione dell'evoluzione giornaliera.

Si evidenzia tuttavia una sottostima dei minimi, soprattutto per la stazione 16080 di Milano Linate (Figura 6.18 e Figura 6.19), e una corrispondente sottostima dei massimi, soprattutto nelle stazioni L0629 di Crema (Figura 6.20 e Figura 6.21), 16140 di Bologna Borgo Panigale (Figura 6.22 e Figura 6.23) in entrambi i periodi dell'anno. Nella stazione di Torino Caselle, invece, è possibile osservare una sottostima dei massimi nell'episodio estivo (Figura 6.24) e una sovrastima dei minimi nell'episodio autunnale (Figura 6.25).

Le simulazioni per la stazione del Veneto di Malo (VE025) e della Lombardia di Milano Linate (16080), infine, sono quelle che mostrano le migliori performance modellistiche per la temperatura, come è visibile rispettivamente dalla Figura 6.18, dalla Figura 6.19 e dalla Figura 6.27.

- **Velocità del vento**

Per quanto riguarda il confronto tra le serie temporali della velocità del vento osservate e modellate, è opportuno soffermarsi sulle due stazioni già ampiamente analizzate nel capitolo 5.4.3, ovvero la stazione di Milano Linate 16080 e quella di Crema L0629.

Per la stazione di Milano, nel periodo estivo (Figura 6.18) la simulazione è affetta da una forte sovrastima generale, così che i picchi marcati del 2 e del 15 giugno non vengano riprodotti. Nell'episodio autunnale invece (Figura 6.19), il modello mostra una prestazione migliore, riuscendo infatti ad individuare il massimo del 18 settembre ed a sottostimare solo lievemente quello del 4 ottobre. In entrambi i casi tuttavia, la serie temporale osservata non è completa con diversi buchi tra le misure.

La simulazione per la stazione di Crema nel mese di giugno (Figura 6.20 e) è affetta da una lieve sottostima, ad eccezione dell'intenso episodio che ha luogo tra l'8 e il 9 giugno, fortemente sottostimato dal modello. Nel caso autunnale (Figura 6.21), invece, le velocità del vento tendono ad essere fortemente sovrastimate per tutto il periodo. Tali risultati potrebbero portare a un aumento della turbolenza e a una conseguente diminuzione delle concentrazioni simulate da CAMx per l'area in questione. Si rimanda al capitolo 7 per la verifica o la smentita di questa osservazione.

Per le altre stazioni, invece, si osservano dei buoni risultati del modello per il Veneto, nella stazione VE025 (Figura 6.26 e Figura 6.27), e il Piemonte, nella stazione P1063 (Figura 6.24 e Figura 6.25), in cui la simulazione risulta solo affetta da una lieve sottostima dei picchi di intensità del vento, e da una leggera sovrastima dei rimanenti periodi di relativa calma.

La stazione 16140 dell'Emilia Romagna (Figura 6.22 e Figura 6.23), infine, sembra essere ben interpretata dal modello, anche se la validazione non può essere ritenuta sufficientemente completa a causa della mancanza di un gran numero di dati misurati.

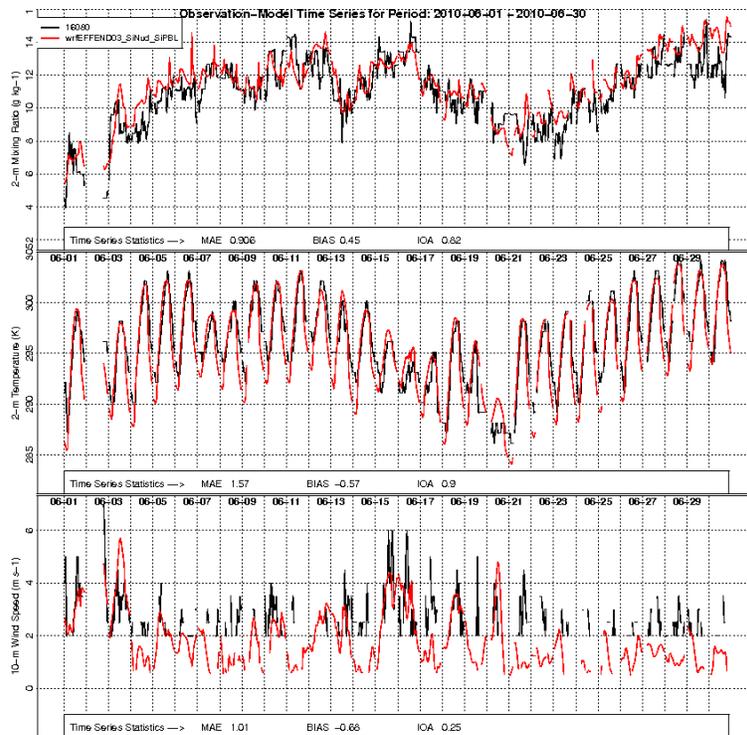


Figura 6.18: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Milano Linate, nell'episodio SUMMER

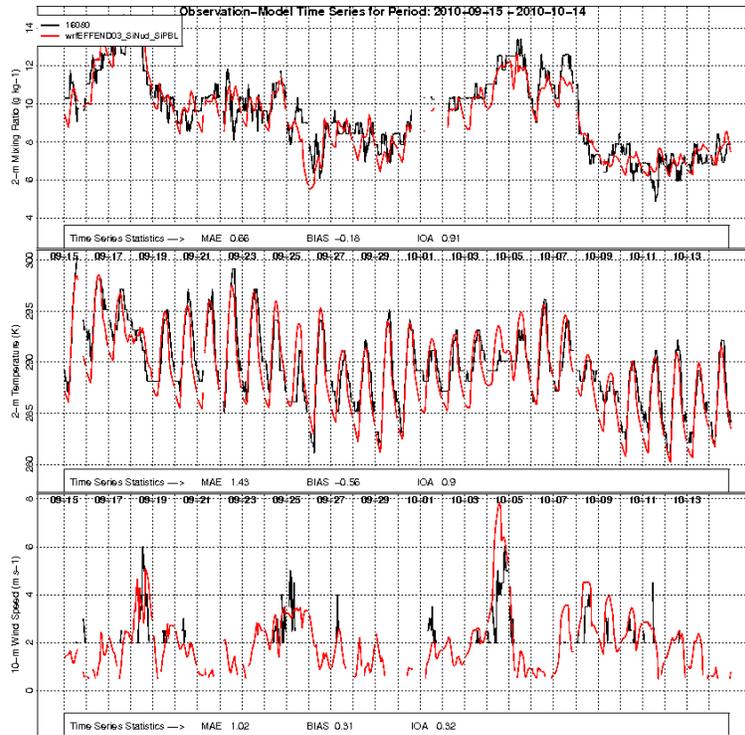


Figura 6.19: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Milano Linate, nell'episodio FALL

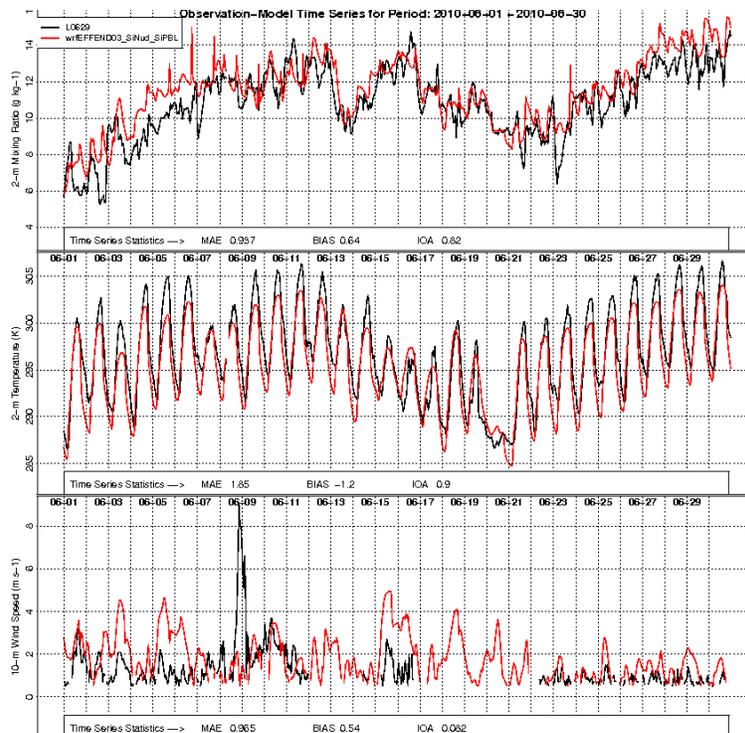


Figura 6.20: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Crema, nell'episodio SUMMER

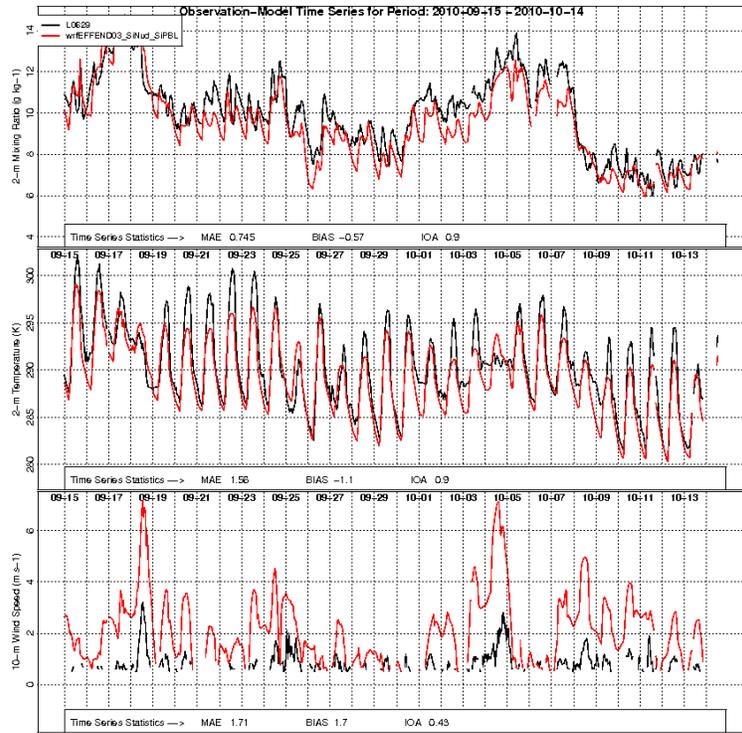


Figura 6.21: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Crema, nell'episodio FALL

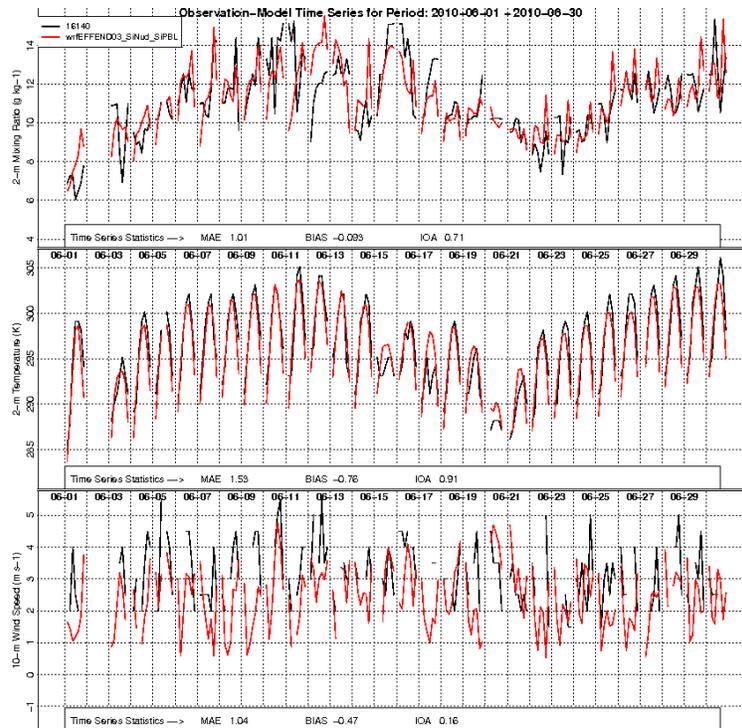


Figura 6.22: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Bologna Borgo Panigale, nell'episodio SUMMER

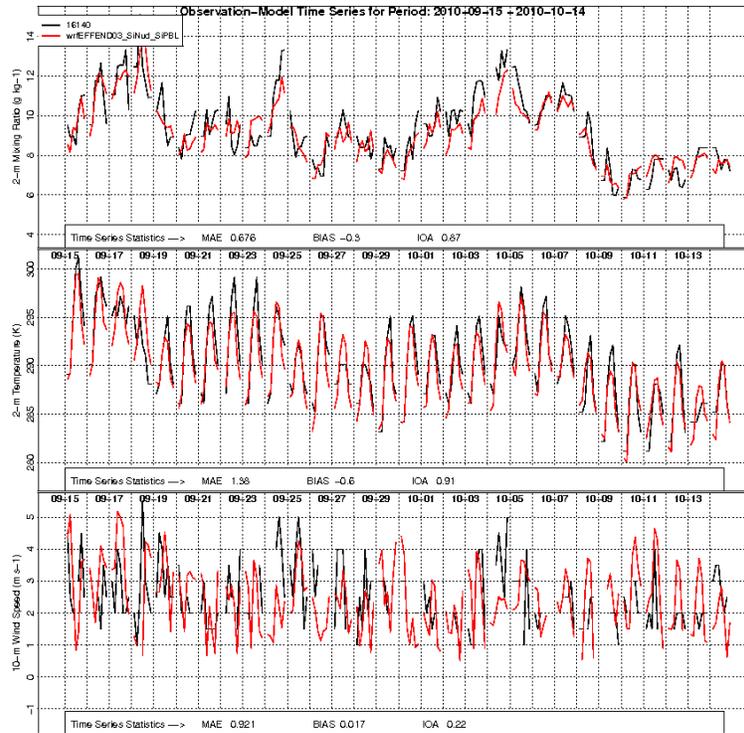


Figura 6.23: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Bologna Borgo Panigale, nell'episodio FALL

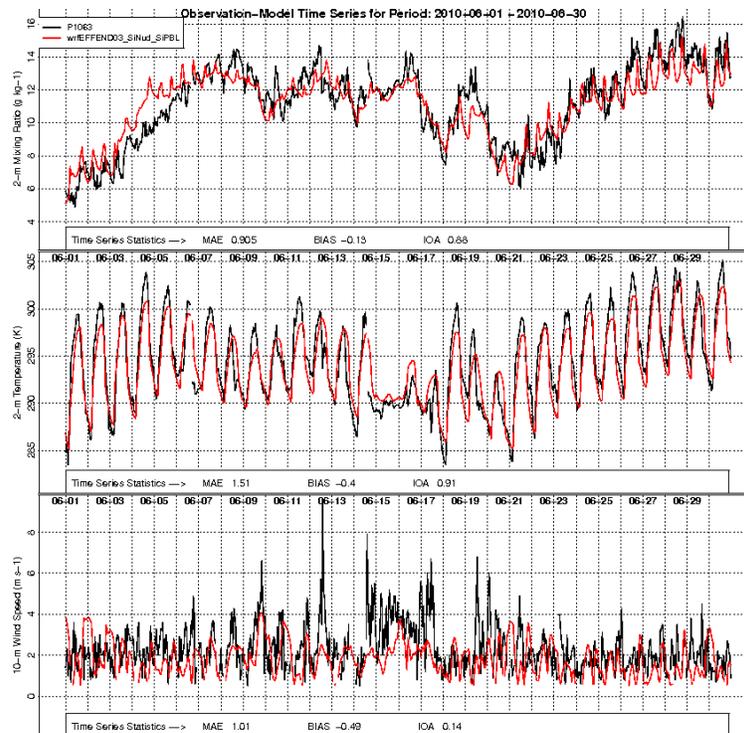


Figura 6.24: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Torino Caselle, nell'episodio SUMMER

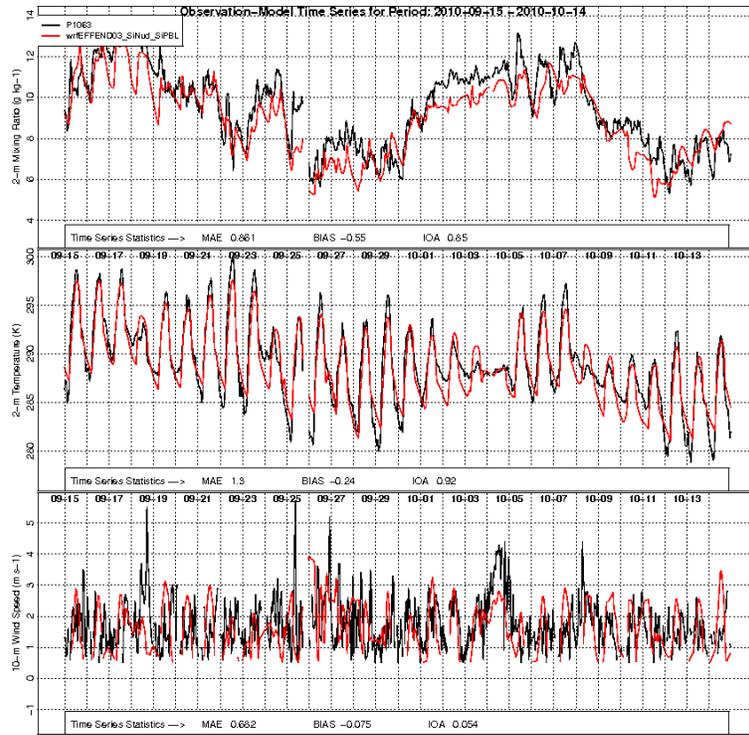


Figura 6.25: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Torino Caselle, nell'episodio FALL

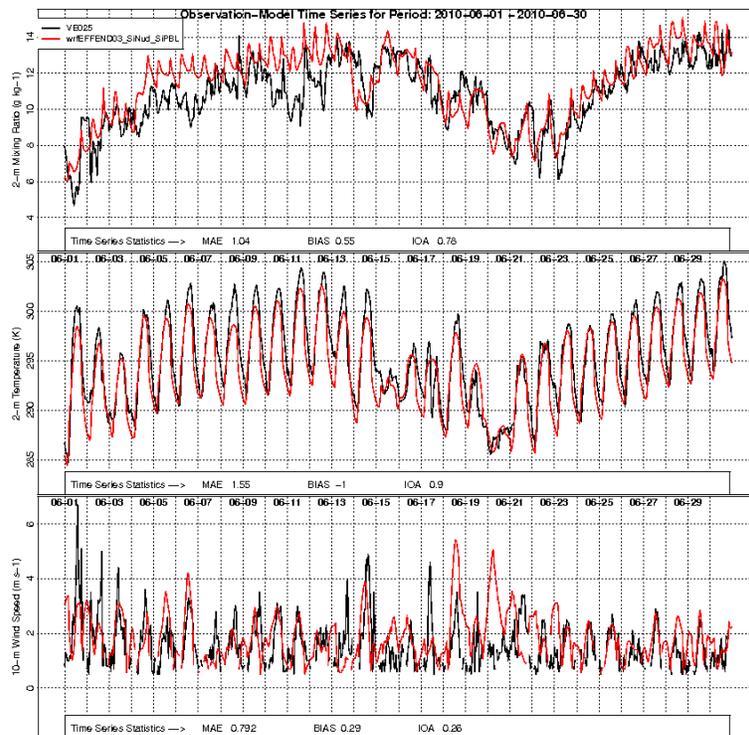


Figura 6.26: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Malo (VI), nell'episodio SUMMER

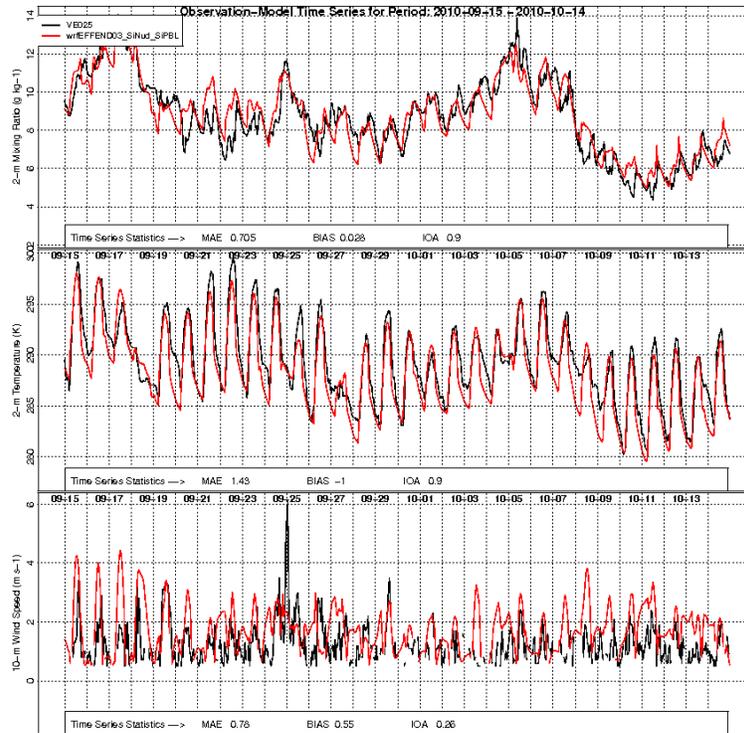


Figura 6.27: andamento temporale dei valori medi giornalieri osservati (in nero) e simulati con nudging al di sopra e al di sotto del PBL (in rosso) di umidità specifica, temperatura e velocità del vento per la stazione di Malo (VI), nell'episodio FALL

- **Precipitazione**

La validazione delle serie temporali di precipitazione è stata condotta, a titolo esemplificativo, per il solo episodio SUMMER, con riferimento alle stazioni di Milano via Juvara e di Crema. Dalla Figura 6.28 è possibile osservare come per entrambe le stazioni il modello individui correttamente la presenza di tempo perturbato, ma sottostimi ampiamente l'evento di pioggia, soprattutto nei giorni in cui risulta di massima intensità. Nella stazione di Crema (a) ad esempio, la precipitazione giornaliera misurata il 20 giugno risulta pari a circa 26 mm mentre quella simulata è di soli 3 mm; nella stazione di Milano via Juvara (b), allo stesso modo, la precipitazione simulata il 16 giugno risulta pari a 6 mm rispetto ai 24 mm misurati.

Il modello, inoltre, non rileva le precipitazioni presenti dal 15 al 18 giugno nella stazione di Crema e nei giorni 15 e 17 giugno nella stazione di Milano, dove invece riproduce un evento di pioggia il 20 giugno non presente nelle misure.

L'effetto della sottostima e della mancata riproduzione degli eventi di pioggia potrebbe ripercuotersi sui risultati prodotti da CAMx, dando luogo ad una sovrastima delle concentrazioni di inquinanti nei giorni sopra citati, qualora la parte rimossa tramite l'azione della deposizione umida venisse sottostimata. Si rimanda ai capitoli 7.3.2 e 8.3.1 per ulteriori considerazioni in merito a questo aspetto.

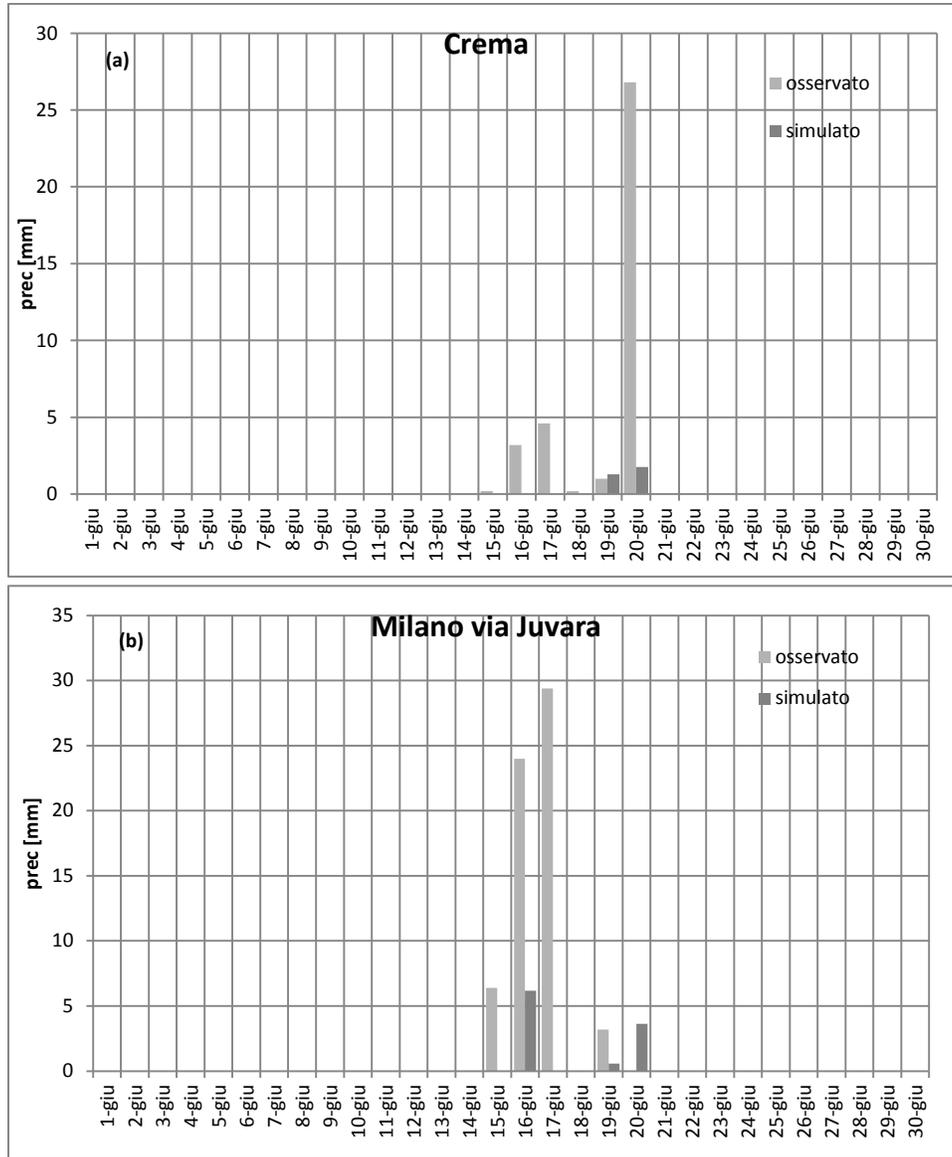


Figura 6.28: andamento temporale delle precipitazioni giornaliere osservate e simulate con nudging al di sopra e al di sotto del PBL per la stazione di Crema (a) e Milano via Juvara (b), nell'episodio SUMMER

6.3 Conclusioni sui risultati della simulazione meteorologica

La ricostruzione dei campi meteorologici è stata effettuata attraverso l'applicazione del modello WRF. La definizione della configurazione definitiva del modello WRF ha richiesto l'esecuzione di alcune simulazioni preliminari. Tra le più importanti si possono citare le prove atte a verificare l'influenza della tecnica di *nudging*. In particolare, sono state condotte tre simulazioni differenti: nella prima non è stata utilizzata la tecnica di *nudging*, nella seconda è stata utilizzata, ma solamente per i livelli superiori al PBL, mentre nella terza è stata utilizzata per tutto il dominio verticale. Le differenze più significative si verificano tra la prima e la terza simulazione: i confronti tra gli indici statistici e tra l'andamento delle serie temporali dei parametri meteorologici hanno mostrato prestazioni più efficienti per la simulazione condotta attraverso il *nudging*, i cui risultati sono stati pertanto utilizzati come input meteorologico al modello CAMx.

Per le variabili meteorologiche umidità specifica, temperatura e velocità del vento sono stati effettuati sia l'analisi della distribuzione spaziale del BIAS e del MAE sia il confronto tra le serie temporali osservate e simulate per alcune delle stazioni selezionate. Da quest'ultimo confronto, si sono ottenuti buoni risultati per tutti e tre i parametri sia in termini di correlazione che di accuratezza dell'individuare i valori assunti dalle variabili, con tuttavia una tendenza generale alla sottostima nel caso di umidità specifica e temperatura, e sovrastima nel caso della velocità del vento.

Per la direzione del vento, invece, sono state confrontate le rose dei venti osservate e stimate: i risultati ottenuti dal confronto hanno mostrato, anche in questo caso, una buona capacità riproduttiva delle osservazioni.

Per quanto riguarda la stima delle precipitazioni, il confronto effettuato per il solo caso SUMMER tra dati osservati e simulati ha mostrato come l'evento di pioggia che ha luogo dal 15 al 20 giugno venga riconosciuto dal modello solo in alcuni dei giorni previsti e, dove identificato, venga sottostimato in termini di intensità.

7 Risultati e validazione di CAMx

Gli output prodotti dal modello SMOKE e dal modello WRF, descritti nel capitolo precedente, sono stati utilizzati come dati di input per il modello di chimica e trasporto CAMx, che ha simulato le concentrazioni di ammoniaca e degli altri inquinanti convenzionali, nel territorio del bacino padano nel mese di giugno e nel periodo di fine settembre-inizio ottobre dell'anno 2010.

Di seguito vengono illustrati, tramite mappe tematiche, indici statistici e serie temporali, i risultati ottenuti dalla simulazione.

7.1 Mappe tematiche

La distribuzione delle concentrazioni di inquinanti, secondo quanto elaborato dal modello CAMx, per i due periodi SUMMER e FALL relativi all'anno 2010, è descritta nelle mappe tematiche seguenti che mostrano la concentrazione media del periodo per ogni cella del dominio per ciascuno degli episodi simulati.

Le concentrazioni di ammoniaca (Figura 7.1) sono distribuite sull'intera Pianura Padana, e i valori più elevati, superiori anche a 100 ppb, si registrano in entrambi i periodi nel sud della Lombardia, esattamente dove sono situate le stazioni di Bertonico e Corte dei Cortesi. L'episodio autunnale, tuttavia, mostra delle concentrazioni più elevate su aree più estese e con gradienti spaziali più marcati rispetto al periodo estivo.

Altre aree geografiche caratterizzate dalla presenza marcata di NH_3 , secondo quanto calcolato da CAMx, sono i territori piemontesi compresi tra Cuneo e Torino e le zone del Veneto intorno alla provincia di Belluno.

Il modello non sembra individuare come rilevante la presenza di ammoniaca nell'area milanese, che invece era risultata piuttosto significativa dall'analisi delle misure (capitolo 5.4.1: Comportamento dell'ammoniaca) in particolar modo per il periodo estivo; tale aspetto verrà investigato ulteriormente nelle analisi successive.

Le concentrazioni di ossidi di azoto, sia come NO_x (Figura 7.4) che presi singolarmente (NO , Figura 7.2 e NO_2 , Figura 7.3), vengono collocate da CAMx principalmente nelle grandi città, come Milano e Torino, e nei dintorni dei principali assi autostradali, coerentemente con la forte correlazione che lega questi inquinanti alle sorgenti urbane e al traffico. Anche in questo caso, inoltre, i valori maggiori vengono individuati durante l'episodio FALL.

La distribuzione delle concentrazioni di anidride solforosa (Figura 7.5) mostra valori piuttosto moderati all'interno dominio di calcolo, mantenendosi generalmente al di sotto di 3 ppb, ad eccezione di quei luoghi caratterizzati dalla presenza di sorgenti puntuali afferenti a complessi industriali (es. Mestre).

Il monossido di carbonio (Figura 7.6), seppur presente in discreta quantità in tutto il dominio, viene distribuito in maniera molto più marcata nelle grandi città, soprattutto Torino, e nel periodo autunnale, in cui vengono raggiunte concentrazioni pari a 400 ppb; anch'esso come gli NO_x , ha un forte legame con l'inquinamento urbano, in quanto la sua origine è da attribuire principalmente alla combustione industriale, ai trasporti e al settore civile.

La distribuzione delle concentrazioni di PM_{10} (Figura 7.7) raggiunge i valori più elevati, maggiori di $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, in autunno e nelle metropoli urbane, come Milano e Torino. Concentrazioni piuttosto elevate, comprese tra 20 e $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, tuttavia, vengono individuate dal modello anche nelle aree marittime, essenzialmente per effetto della frazione più grossolana del particolato, appartenente alla cosiddetta frazione *coarse*, costituita principalmente da sali marini.

Infine, le concentrazioni di $PM_{2.5}$ (Figura 7.8), e allo stesso modo di alcuni suoi principali componenti come l'ammonio (Figura 7.9) e il nitrato (Figura 7.11), risultano massime nell'area compresa tra Milano e Torino, ad indicare che probabilmente il modello tende a distribuire piuttosto uniformemente le emissioni provenienti dalle due grandi città nelle aree limitrofe, attraverso i fenomeni di chimica e di trasporto. I valori massimi inoltre, vengono raggiunti nel periodo autunnale, pari rispettivamente a $25 \div 30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il $PM_{2.5}$, a $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per l'ammonio e $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il nitrato. La presenza massiccia di questi ultimi due composti in autunno piuttosto che in estate è legata all'equilibrio chimico della reazione tra ammoniaca e acido nitrico gassosi e nitrato d'ammonio in fase particolato, il quale a temperature più basse come quelle autunnali, tende a spostarsi verso la fase aerosol (vedi capitolo 2.3).

Confrontando la distribuzione delle concentrazioni di ammoniaca e di ammonio, in aggiunta, è possibile notare come quest'ultima non si sovrapponga precisamente a quella del suo precursore, per via dei processi di trasformazione chimica che richiedono la presenza di nitrato per poter formare ammonio.

La distribuzione del solfato invece (Figura 7.11), nel periodo estivo, raggiunge valori relativamente molto elevati, circa $4.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, grazie all'aumento di intensità dell'ossidazione fotochimica, in tutto il bacino padano ad esclusione dell'area alpina e con una forte presenza sulle zone marittime. Nell'episodio autunnale, invece, i valori simulati dal modello diminuiscono nelle aree terrestri e sul mar Tirreno, circa $2.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre rimangono elevati sul mare Adriatico e in alcuni punti dell'Emilia Romagna. La preponderanza di ione solfato sulle aree marittime è dovuta alle emissioni di zolfo dalle attività navali e portuali, che vengono disperse in larga parte sul mare dove il modello simula frequentemente condizioni di forte stabilità atmosferica, caratterizzato da uno strato rimescolato di modesto spessore.

Osservando, in ultima analisi, le immagini relative al materiale particolato, è possibile notare come il *range* in cui varia la distribuzione del $PM_{2.5}$ (tra 0 e $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sia molto simile al *range* in cui varia la distribuzione del PM_{10} (tra 0 e $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$), ad indicare che il modello attribuisce alla frazione fine la maggior parte della composizione del materiale particolato presente nel bacino padano. Infine, osservando le concentrazioni di ammonio, che variano tra 0 e $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, di nitrato, che variano tra 0 e $12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e di solfato, che variano tra 0 e $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, è possibile affermare che la maggior parte del $PM_{2.5}$ presente nel territorio analizzato è costituita da questi tre composti, in particolar modo da NO_3^- .

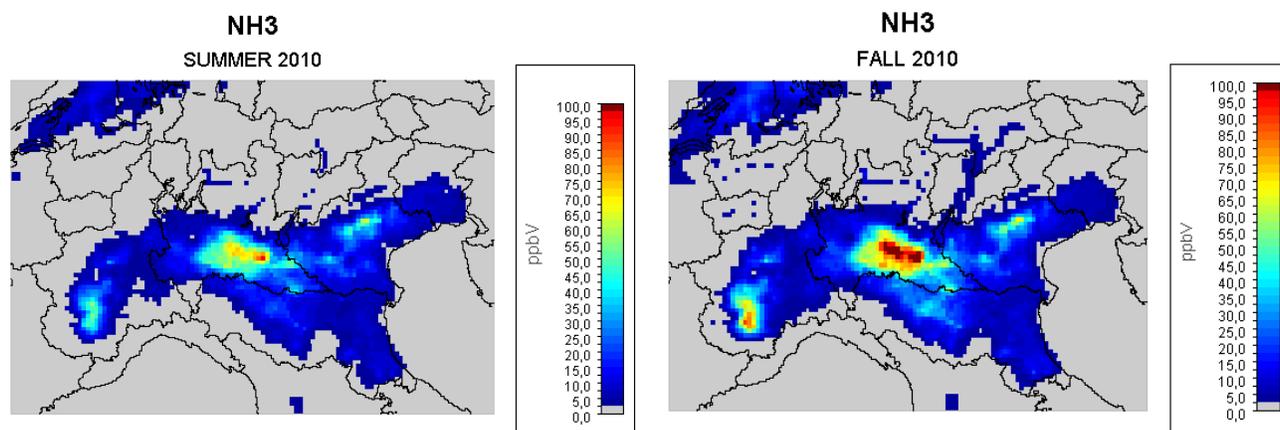


Figura 7.1: distribuzione delle concentrazioni medie di ammoniaca simulate da CAMx nel bacino padano

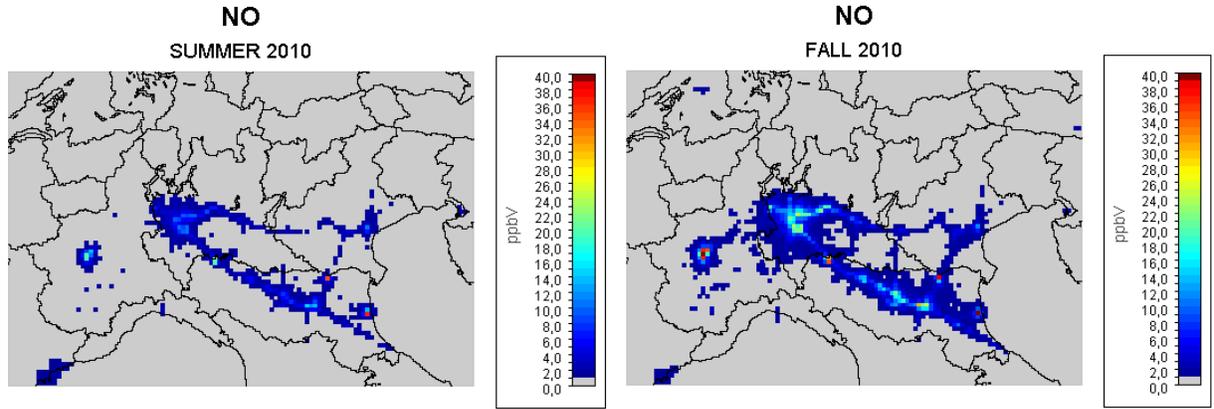


Figura 7.2: distribuzione delle concentrazioni medie di monossido di azoto simulate da CAMx nel bacino padano

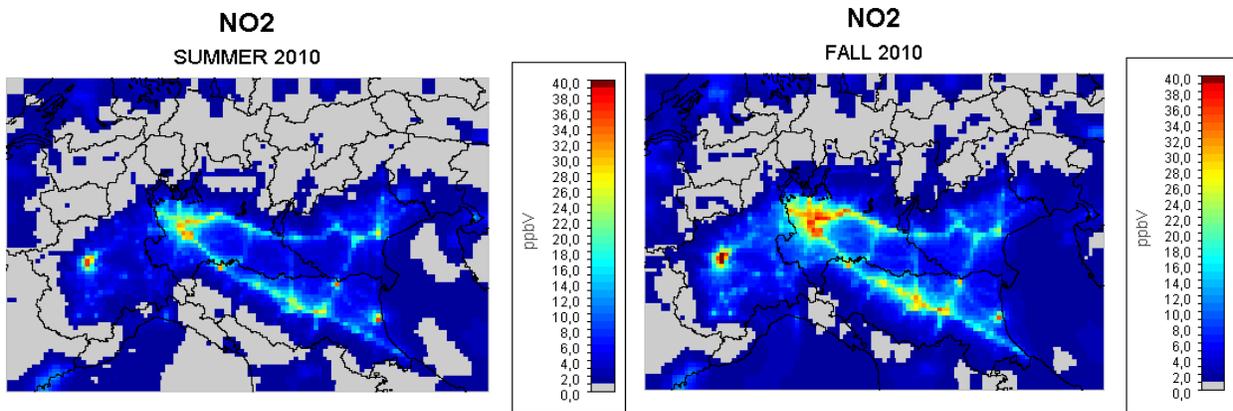


Figura 7.3: distribuzione delle concentrazioni medie di biossido di azoto simulate da CAMx nel bacino padano

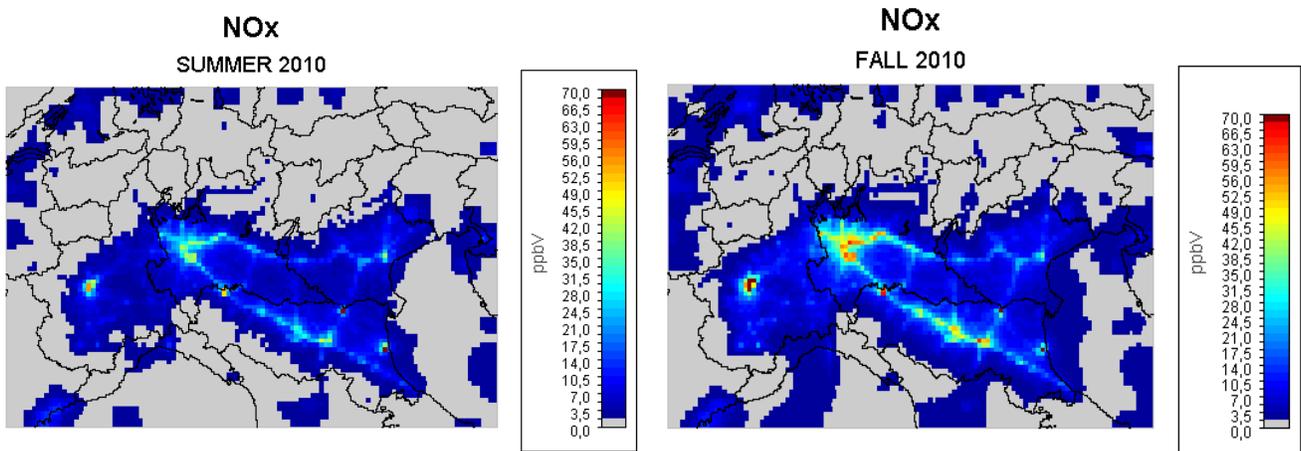


Figura 7.4: distribuzione delle concentrazioni medie di ossidi di azoto simulate da CAMx nel bacino padano

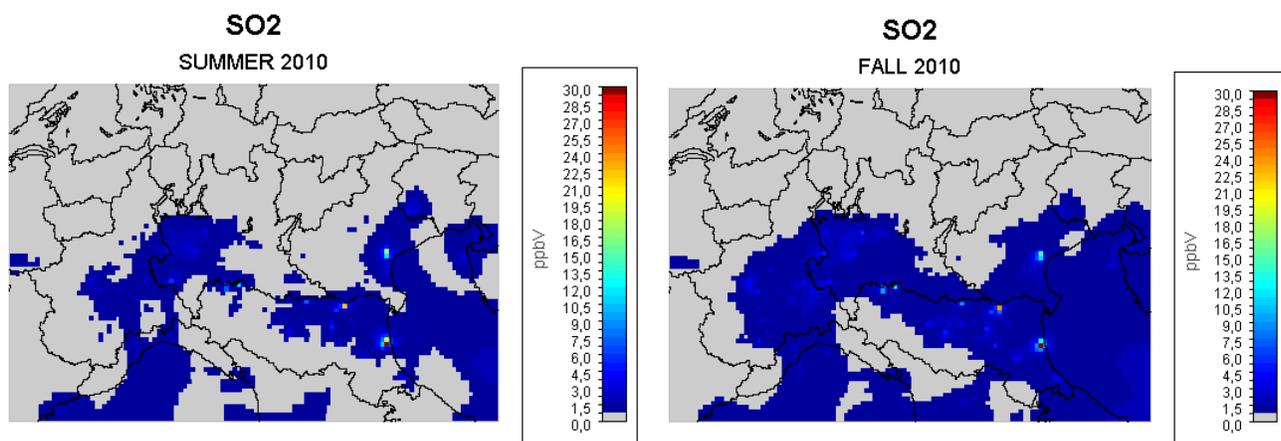


Figura 7.5: distribuzione delle concentrazioni medie di anidride solforosa simulate da CAMx nel bacino padano

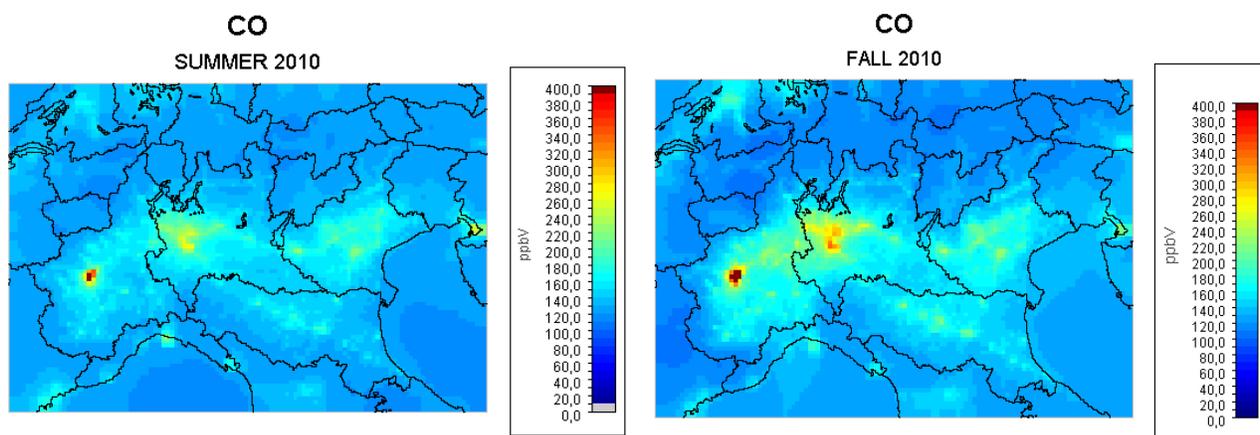


Figura 7.6: distribuzione delle concentrazioni medie di monossido di carbonio simulate da CAMx nel bacino padano

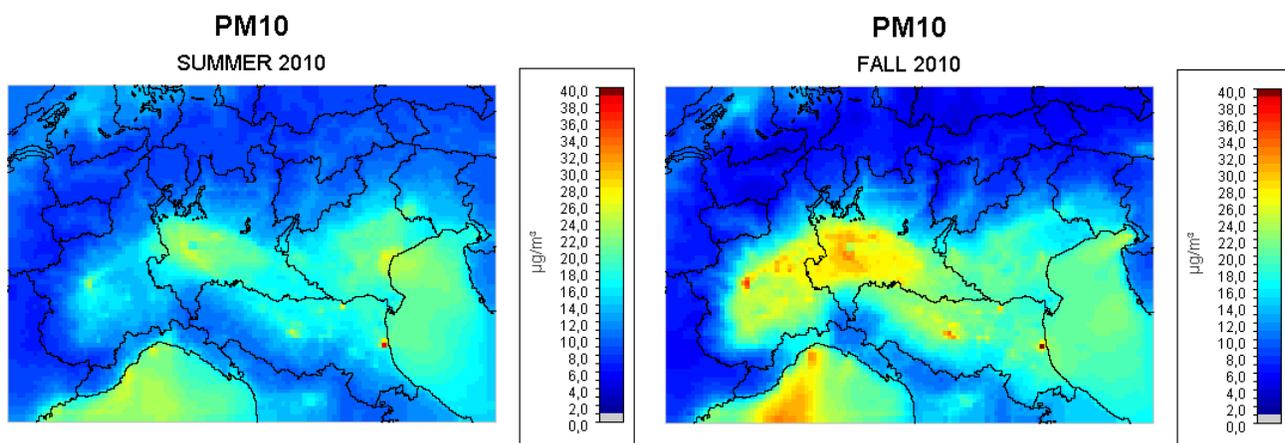


Figura 7.7: distribuzione delle concentrazioni medie di PM₁₀ simulate da CAMx nel bacino padano

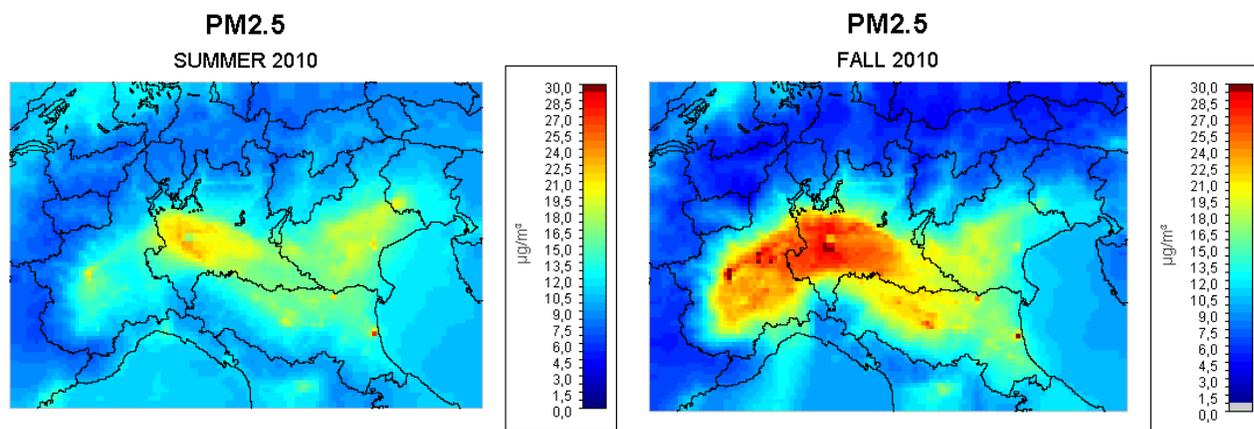


Figura 7.8: distribuzione delle concentrazioni medie di PM_{2.5} simulate da CAMx nel bacino padano

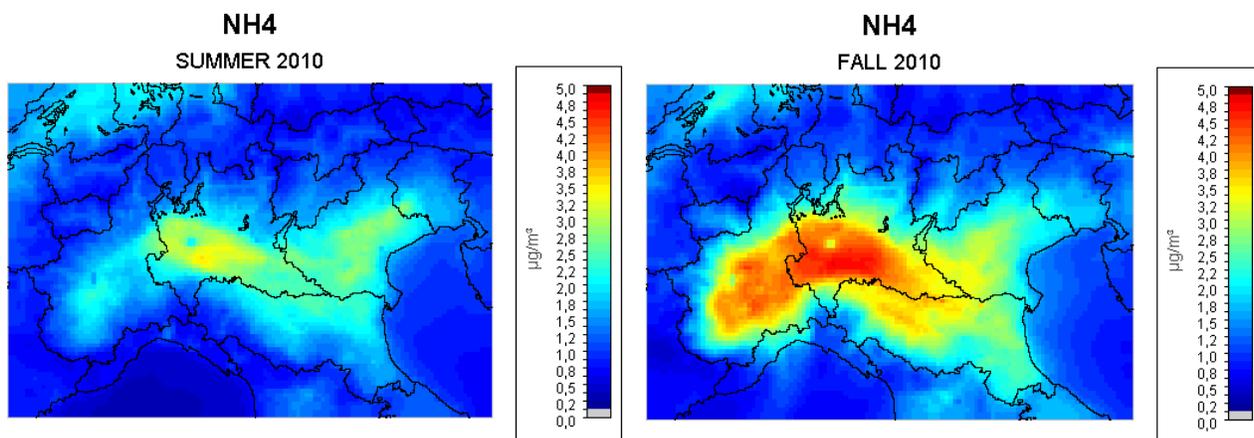


Figura 7.9: distribuzione delle concentrazioni medie di ammonio particolato simulate da CAMx nel bacino padano

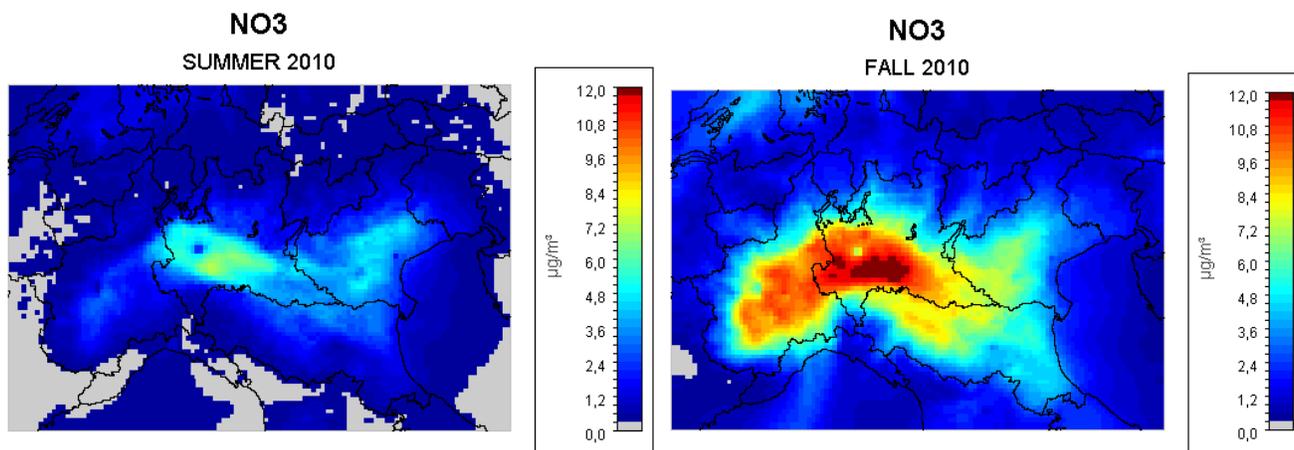


Figura 7.10: distribuzione delle concentrazioni medie di nitrato particolato simulate da CAMx nel bacino padano

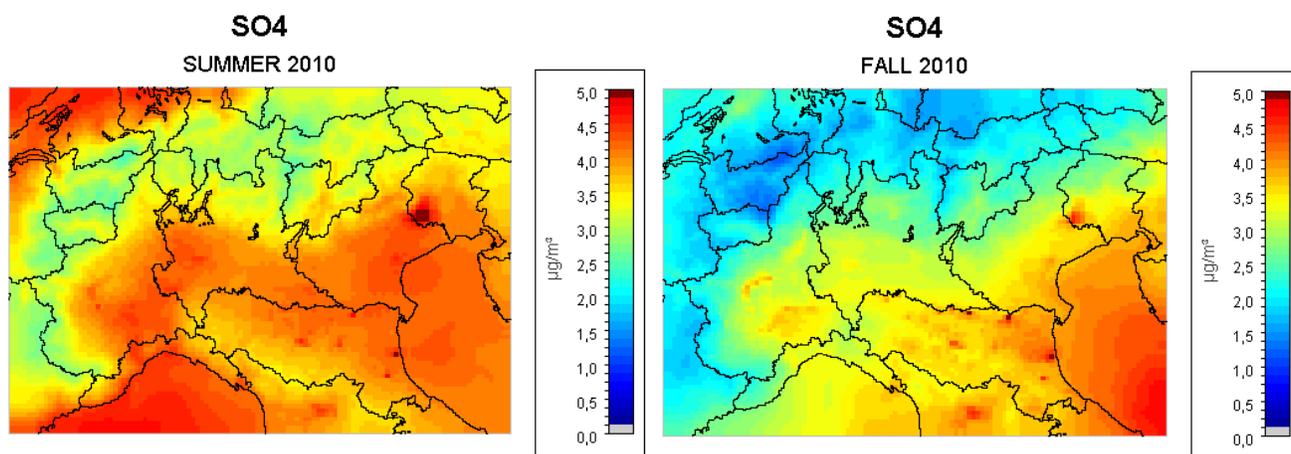


Figura 7.11: distribuzione delle concentrazioni medie di solfato particolato simulate da CAMx nel bacino padano

7.2 Indicatori di prestazione

Per valutare quantitativamente le prestazioni del modello, sono stati calcolati alcuni degli indici statistici descritti nel paragrafo 5.2.4 (Tabella 7.1), nonché realizzate delle mappe in cui sono illustrati i valori di *Fractional Bias* e di *Fractional Error* per ogni stazione del dominio (da Figura 7.12 a Figura 7.14).

Per fornire un quadro completo sulle prestazioni del modello e poiché le misure di ammoniaca disponibili riguardano solamente 4 stazioni, gli indici prestazionali sono stati calcolati anche per quegli inquinanti di cui sono disponibili le misure dal database AIRBASE, ovvero CO, NO, NO₂, NO_x, O₃, SO₂, PM₁₀ e PM_{2.5}.

Grazie all'analisi degli indici statistici calcolati per le diverse specie chimiche, è possibile trarre delle prime considerazioni complessive sulla qualità della simulazione. BIAS e MAE sono generalmente indicatori della corretta stima della "massa" complessiva dell'inquinante, mentre indice di correlazione, RMSE, IA e varianze permettono di investigare la ricostruzione della variabilità temporale.

Le prestazioni relative a inquinanti come CO, NO e NO_x, legati principalmente alle emissioni locali, forniscono un'indicazione sulla stima delle emissioni e sulla capacità del modello di riprodurre le condizioni di inquinamento locale.

Indici come BIAS, NMB e FB per questi inquinanti risultano negativi; i valori di *Fractional Bias*, ad esempio, nell'episodio SUMMER risultano pari a -34.5% per CO e -52.8% per NO_x, mentre nell'episodio FALL risultano pari a -51.4% per CO e -58.6% per NO_x. La sottostima presente, tuttavia, è un risultato abbastanza comune nelle simulazione modellistiche relative a questi inquinanti e non compromette in ogni caso la corretta rappresentazione delle condizioni di inquinamento locale. Parametri come l'indice di correlazione e l'efficienza del modello, inoltre, sono accettabili, ad esempio, per gli ossidi di azoto: il primo è pari a 0.25 in estate e 0.37 in autunno, mentre il secondo è pari a 0.52 in estate e 0.60 in autunno. Tali valori, di per sé non troppo elevati risultano influenzati dal fatto che, in entrambi gli episodi e in particolare quello estivo, l'andamento complessivo delle concentrazioni è molto "piatto", e quindi la correlazione ne risente.

Il biossido di azoto, invece, ha caratteristiche simili a NO_x, ma si comporta principalmente da inquinante secondario e può essere utile, quindi, per investigare la capacità del modello di simulare le concentrazioni degli

inquinanti secondari nel complesso. NO_2 , inoltre, è precursore di HNO_3 , che è a sua volta precursore di NO_3^- : i risultati ottenuti per questo inquinante, quindi, possono influenzare anche la performance del modello sul nitrato. I valori di BIAS sono lievemente negativi, -1.49 ppb per l'estate e -2.08 ppb per l'autunno e la correlazione, considerando quanto già discusso in precedenza per gli NO_x , mostra livelli soddisfacenti, con coefficienti pari a 0.37 per l'estate e 0.52 per l'autunno. Sia la massa dell'inquinante che la variabilità temporale, quindi, sembrano essere riprodotte abbastanza fedelmente nella simulazione.

L'anidride solforosa è un inquinante tipicamente emesso da sorgenti puntuali collocate in quota, come i camini, e la sua presenza al suolo è spesso legata alle condizioni atmosferiche e all'azione del vento. I valori di BIAS visibili nella tabella Tabella 7.1 risultano lievemente positivi, rispettivamente 0.06 ppb per il caso SUMMER e 0.40 ppb per il caso FALL. Questa debole sovrastima potrebbe essere in parte causata, oltre che da un maggior peso attribuito alle emissioni, dalla sovrastima dell'intensità del vento emersa dalle considerazioni sulla simulazione meteorologica (capitolo 6.2): la maggiore turbolenza infatti potrebbe causare un maggiore apporto di SO_2 a livello del suolo. Infine, come ultimo aspetto, si ricorda che l'anidride solforosa è un precursore dello ione solfato e che i risultati della simulazione per questo inquinante potrebbero ripercuotersi nella stima delle concentrazioni di particolato fine.

Gli indici prestazionali calcolati per il PM_{10} rivelano una sottostima delle concentrazioni piuttosto contenuta, con BIAS pari a circa $-4.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per entrambi i periodi, e un'ottima correlazione, con coefficienti pari a 0.35 per il periodo estivo e 0.56 per il periodo autunnale. La sottostima delle concentrazioni potrebbe essere dovuta, come enunciato anche nel paragrafo precedente, a una sottostima della frazione "coarse".

Per il $\text{PM}_{2.5}$, infine, si osserva una lieve sottostima delle concentrazioni, con BIAS pari a $1.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nell'episodio SUMMER e $0.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel FALL, mentre la correlazione è simile a quella ottenuta per PM_{10} , con coefficienti pari a 0.37 nell'episodio SUMMER e 0.55 nel FALL. La debole sovrastima potrebbe essere parzialmente causata da un'eccessiva presenza di solfato stimata dal modello a seguito della sovrastima del precursore SO_2 .

7. RISULTATI E VALIDAZIONE DI CAMX

		CO	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	PM ₁₀	PM _{2.5}
num obs	summer	1923	4168	4924	4961	1366	3298	1460
	fall	1950	4606	5020	5067	1431	3382	1511
media obs	summer	275.02	3.25	8.86	12.06	1.44	20.34	13.03
	fall	351.05	7.65	12.29	19.98	1.28	23.77	16.81
media mod	summer	163.34	1.55	7.37	8.77	1.50	16.08	14.75
	fall	176.08	3.14	10.21	13.10	1.67	19.53	17.52
var obs	summer	166.63	3.03	4.72	7.21	1.62	9.53	6.28
	fall	191.64	8.05	6.56	13.82	1.12	13.00	10.06
var mod	summer	37.81	3.05	7.12	9.46	3.08	7.58	6.58
	fall	47.42	6.55	9.55	15.05	3.61	10.85	10.08
corr	summer	0.22	0.10	0.37	0.25	0.06	0.35	0.37
	fall	0.32	0.21	0.52	0.37	0.13	0.56	0.55
BIAS	summer	-111.68	-1.70	-1.49	-3.29	0.06	-4.26	1.72
	fall	-174.97	-4.51	-2.08	-6.88	0.40	-4.24	0.71
MAE	summer	138.98	2.78	5.41	7.83	1.47	8.58	5.63
	fall	194.51	6.53	6.65	12.41	1.41	9.16	7.05
NMB	summer	-40.61	-52.23	-16.81	-27.29	4.25	-20.95	13.18
	fall	-49.84	-58.98	-16.91	-34.44	30.94	-17.85	4.20
NME	summer	50.54	85.53	61.12	64.90	102.08	42.17	43.21
	fall	55.41	85.41	54.07	62.09	110.42	38.54	41.93
FB	summer	-34.50	-94.80	-41.40	-52.80	-17.10	-21.60	13.50
	fall	-51.40	-103.50	-40.40	-58.60	6.80	-19.10	4.50
FE	summer	56.40	116.90	74.20	80.50	80.70	48.00	42.60
	fall	65.90	123.40	68.70	80.80	77.20	43.90	43.00
IA	summer	0.43	0.39	0.59	0.52	0.21	0.59	0.62
	fall	0.47	0.48	0.68	0.60	0.19	0.72	0.74
RMSE	summer	197.28	4.41	7.08	10.88	3.39	10.73	7.44
	fall	252.37	10.26	8.61	17.59	3.66	12.09	9.56

Tabella 7.1: parametri statistici calcolati per la serie temporale delle concentrazioni giornaliere di ogni inquinante, nei periodi SUMMER e FALL

La Figura 7.12 illustra come il *fractional bias* e il *fractional error* degli ossidi di azoto siano distribuiti tra le varie stazioni comprese nel dominio analizzato. Sia nel periodo estivo che nel periodo autunnale, le concentrazioni tendono a essere sottostimate, con intensità maggiore spostandosi dai luoghi centrali a quelli più periferici del dominio. Allo stesso modo, la distribuzione dell'indice FE tende ad assumere valori compresi fra lo 0 e l'80% nelle regioni interne, mentre supera anche il 180% nelle regioni marginali. Questo ultimo aspetto potrebbe essere causato dal fatto che, per i territori di confine, in genere non sono disponibili inventari di emissione INEMAR a scala comunale, ma solamente inventari ISPRA a scala provinciale, con un conseguente peggioramento nella disaggregazione spaziale delle emissioni che si ripercuote sul calcolo delle concentrazioni da parte di CAMx. Può essere comunque utile osservare che le migliori prestazioni si ottengono nelle aree che includono le stazioni di misura dell'ammoniaca, oggetto principale di questo studio.

Questa osservazione suggerisce che è opportuno, in futuro, approfondire il confronto fra le stime dei due inventari e che la diversa risoluzione spaziale delle emissioni gioca un ruolo rilevante sul calcolo delle concentrazioni relative agli inquinanti primari.

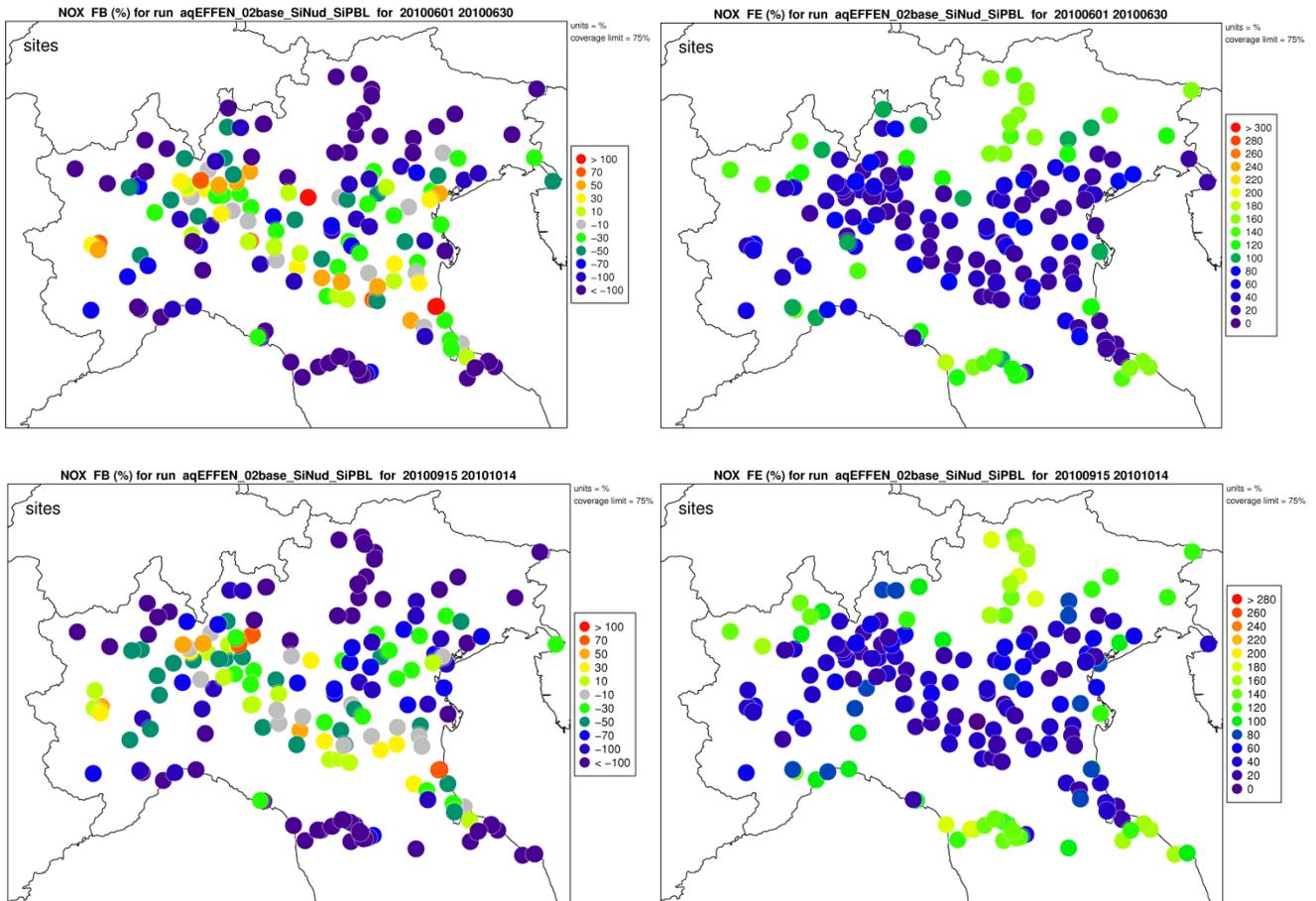


Figura 7.12: analisi spaziale di “fractional bias”(a sinistra) e “fractional error”(a destra) per gli ossidi di azoto, nei periodi SUMMER (sopra) e FALL (sotto)

I valori del parametro FB relativi al PM_{10} , risultano per la maggior parte delle stazioni molto buoni, essendo compresi tra -50% e 10%, con sottostime lievemente minori nel periodo autunnale. I valori del parametro FE, invece, sono piuttosto elevati, e superano spesso anche il 50%. Anche in questo caso, tuttavia, è possibile osservare un peggioramento della qualità della simulazione per le stazioni situate nelle regioni più esterne del dominio.

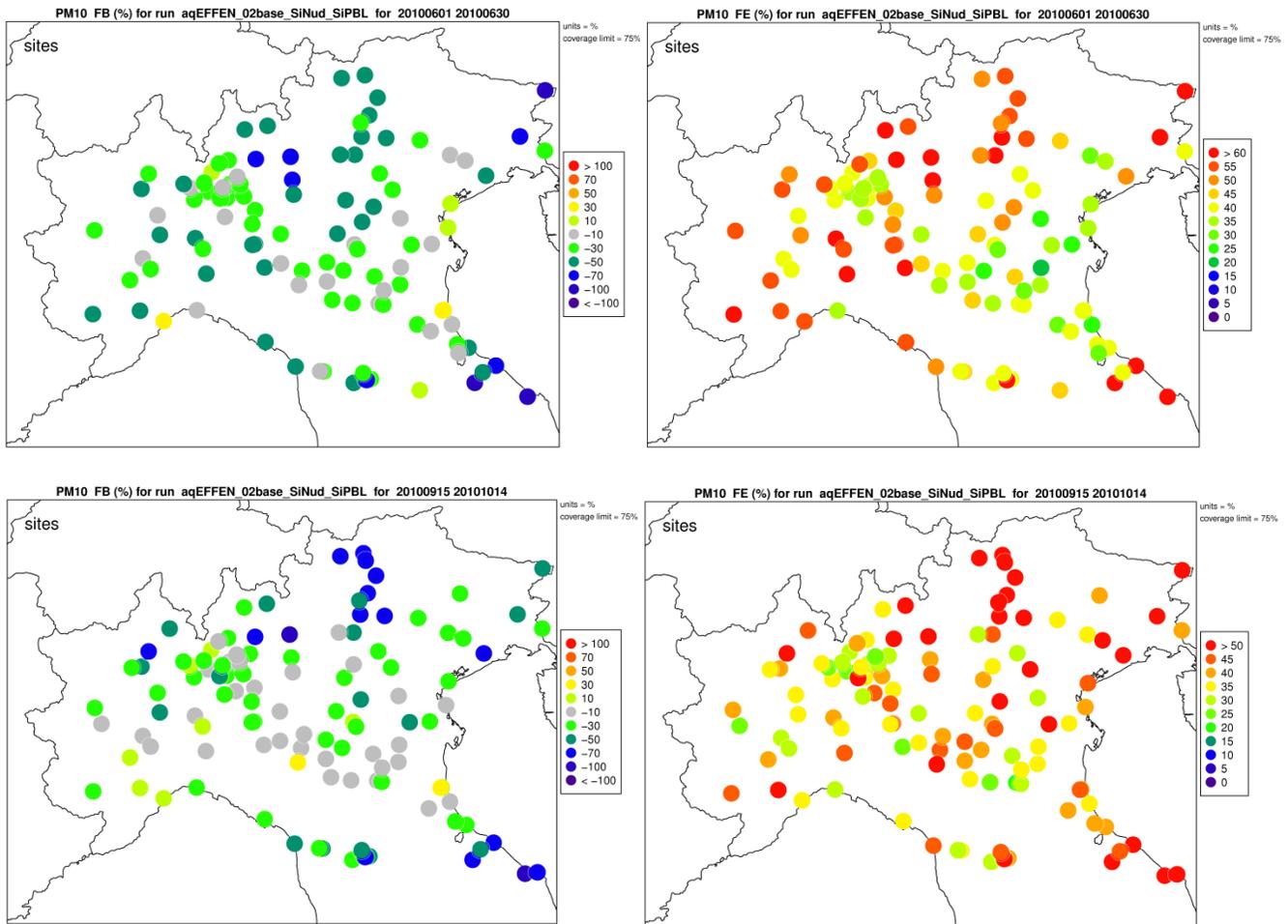


Figura 7.13: analisi spaziale di “fractional bias” (a sinistra) e “fractional error” (a destra) per il PM_{10} , nei periodi SUMMER (sopra) e FALL (sotto)

Entrambi gli indici calcolati per il $PM_{2.5}$, infine, mostrano valori estremamente positivi in tutti e due i periodi: il *fractional bias* varia principalmente tra 30 e -30 %, mentre il *fractional error* si mantiene frequentemente al di sotto del 40%. Per questo inquinante, in aggiunta, le prestazioni del modello si mantengono piuttosto costanti tra tutte le regioni del bacino di interesse.

Il peggioramento della qualità della simulazione per il PM_{10} rispetto al $PM_{2.5}$ potrebbe essere dovuta, in prima ipotesi, a una sottostima della frazione *coarse*, il che comporta una sottostima del PM_{10} e una conseguente sovrastima della frazione fine che lo compone, come già constatato nel paragrafo precedente. Si rimanda tuttavia al paragrafo 7.3.2 per maggiori precisazioni su questo aspetto.

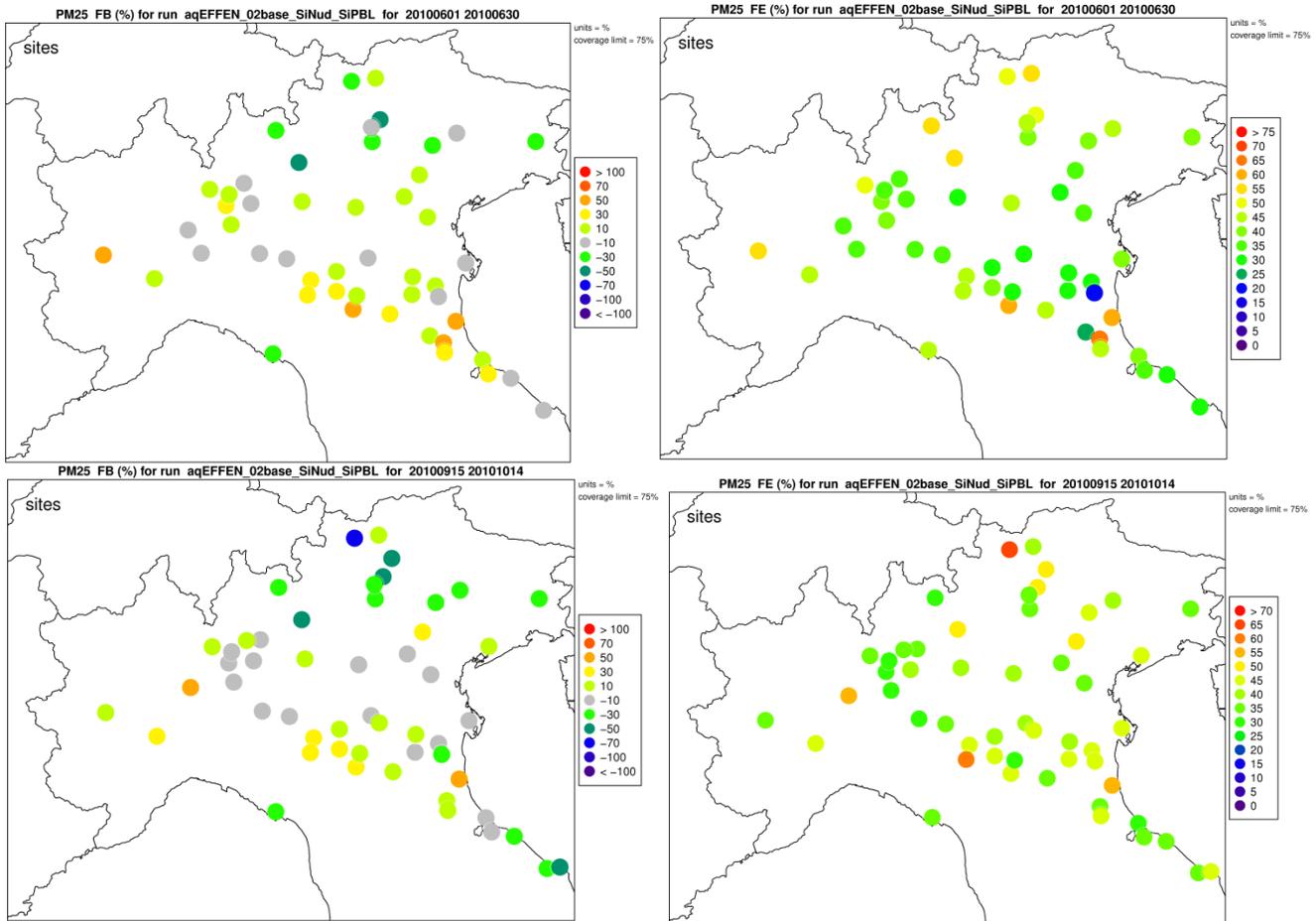


Figura 7.14: analisi spaziale di “fractional bias” (a sinistra) e “fractional error” (a destra) per il $PM_{2.5}$ nei periodi SUMMER (sopra) e FALL (sotto)

7.3 Serie temporali

La vera e propria validazione dei risultati del modello avviene tramite confronto tra le serie temporali di inquinanti simulate e osservate nelle varie stazioni di misura. Di seguito è proposto un duplice approccio alla validazione: il primo approccio intende fornire una visione d’insieme statisticamente robusta e consiste in un confronto operato tra la serie temporale media complessiva di tutte le stazioni appartenenti ad una stessa tipologia di area (rurale e urbana); il secondo, invece, intende analizzare il comportamento puntuale del modello tramite il confronto per singola stazione.

7.3.1 Confronto per tipologia di area

Come prima introduzione alla validazione delle serie temporali, in questo paragrafo sono analizzate le differenze tra la distribuzione dei dati osservati e simulati per alcuni degli inquinanti di AIRBASE, distinte tra stazioni urbane e stazioni rurali. Nelle immagini riportate di seguito è illustrato l’andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere osservate e simulate, calcolate giorno per giorno sul campione di stazioni che afferiscono agli insiemi sopra definiti. In particolare i grafici riportano l’evoluzione

della mediana (linea continua) e del *range* interquartile, ovvero la differenza tra 25° e il 75° percentile. I grafici così strutturati sono utili per evidenziare:

- il comportamento medio del set di stazioni, sia come valore complessivo su tutto il periodo e su tutte le stazioni, leggibile dal valore della mediana in alto a destra, sia come evoluzione temporale (linea rossa e linea nera)
- la dispersione dei due campioni, osservato e calcolato, rispetto ai propri valori medi, espressi su base giornaliera dalle barre e come valore complessivo di periodo dai valori di q25, q75 e q95 riportati in alto a destra (25°, 75° e 95° percentile).

L'analisi è stata condotta sulle serie temporali di ossidi di azoto, anidride solforosa, PM₁₀ e PM_{2.5}, rispettivamente.

- **Ossidi di azoto**

La Figura 7.15 e la Figura 7.16 confermano la tendenza del modello a sottostimare i valori medi, ma anche la difficoltà a riprodurre la variabilità complessiva del campione (ovvero delle diverse stazioni), in particolare le stazioni rurali. Per quest'ultime, ad esempio, il *range* interquartile medio dei dati simulati nell'episodio autunnale varia da 2.7 ppb a 8.8 ppb e risulta minore rispetto a quello dei dati osservati, che varia da 6.1 ppb a 15.1 ppb; per le stazioni urbane, al contrario, il *range* interquartile medio simulato varia da 3.6 a 20.6, risultando maggiore di quello osservato, che varia tra 13.4 ppb e 28.9 ppb.

Poiché le aree urbane sono fortemente legate alle emissioni di NO_x, l'incremento della variabilità dei dati simulati per le stazioni urbane potrebbe essere giustificato da una maggiore differenza tra le concentrazioni modellate nelle ore di punta e quelle nelle ore di calma.

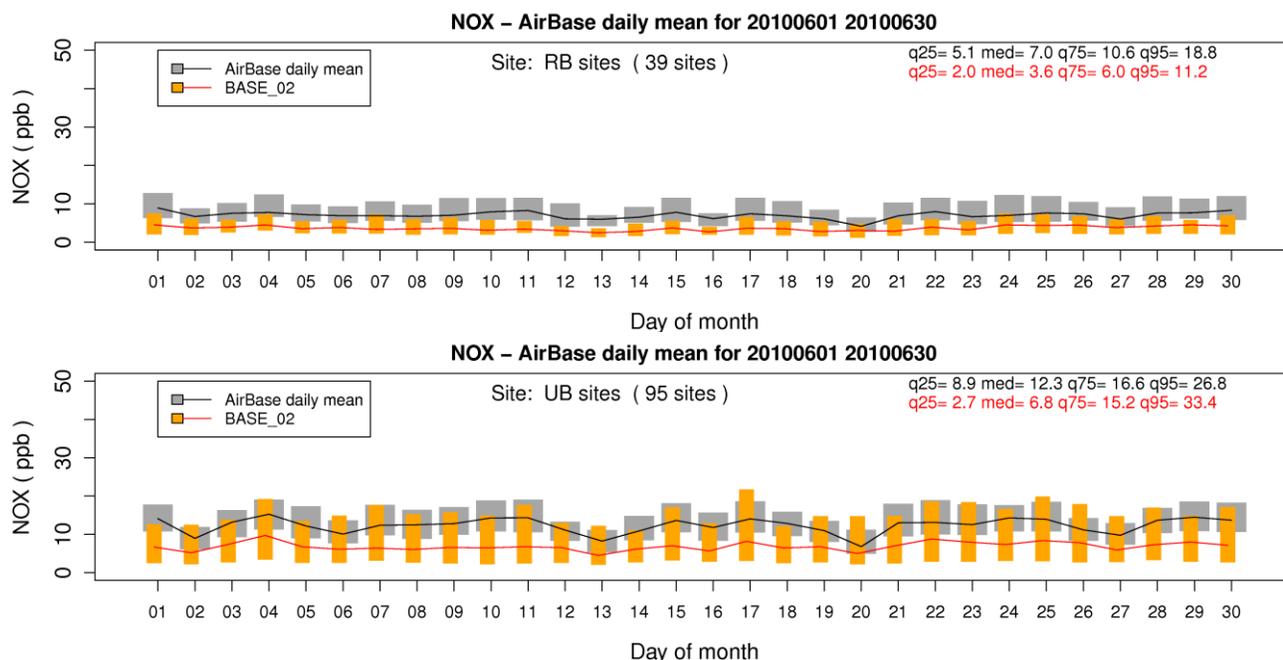


Figura 7.15: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di NO_x osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.

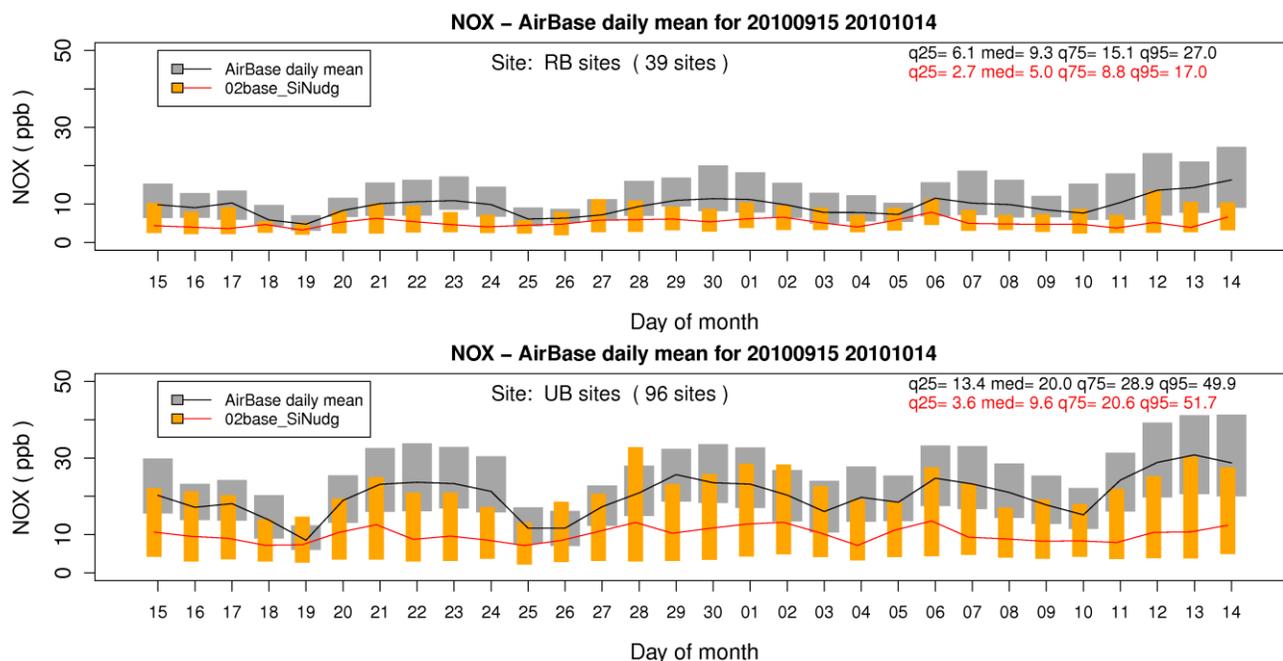


Figura 7.16: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di NO_x osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio FALL. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.

- **Anidride solforosa**

Il confronto tra le serie temporali giornaliere osservate e simulate di anidride solforosa, suddiviso tra stazioni situate in aree rurali e urbane, è riportato nella Figura 7.17 per il periodo estivo e nella Figura 7.18 per quello autunnale

Le concentrazioni giornaliere di SO_2 simulate tendono ad essere distribuite in un *range* più ristretto rispetto a quelle osservate, in particolar modo per quanto riguarda le stazioni rurali. L'evoluzione della mediana nell'arco di entrambi i periodi è ben individuata dal modello, in particolar modo per l'episodio SUMMER (Figura 7.17), nonostante le concentrazioni di inquinante siano piuttosto basse, essendo di poco superiori a 1 ppb.

Nell'episodio FALL (Figura 7.18) la distribuzione simulata tende a discostarsi maggiormente da quella osservata nei giorni 24 settembre e 7 ottobre in cui, ricordando l'analisi meteorologica illustrata nel capitolo 6.2.3, si sono verificati picchi di intensità del vento, spesso sovrastimati dal modello meteorologico WRF. Il modello CAMx potrebbe attribuire all'elevata velocità del vento la causa di un maggiore apporto di anidride solforosa, emessa dalle sorgenti puntuali in quota, verso la superficie, con una conseguente sovrastima delle concentrazioni stimate al suolo.

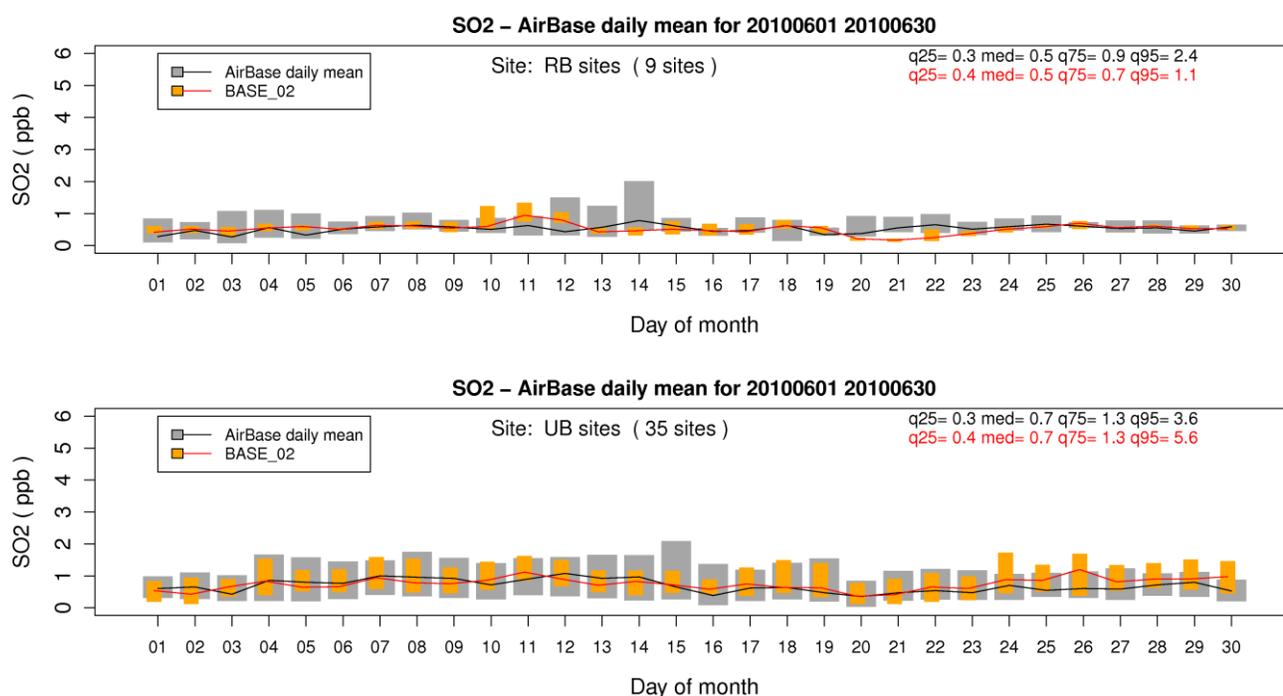


Figura 7.17: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di SO_2 osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.

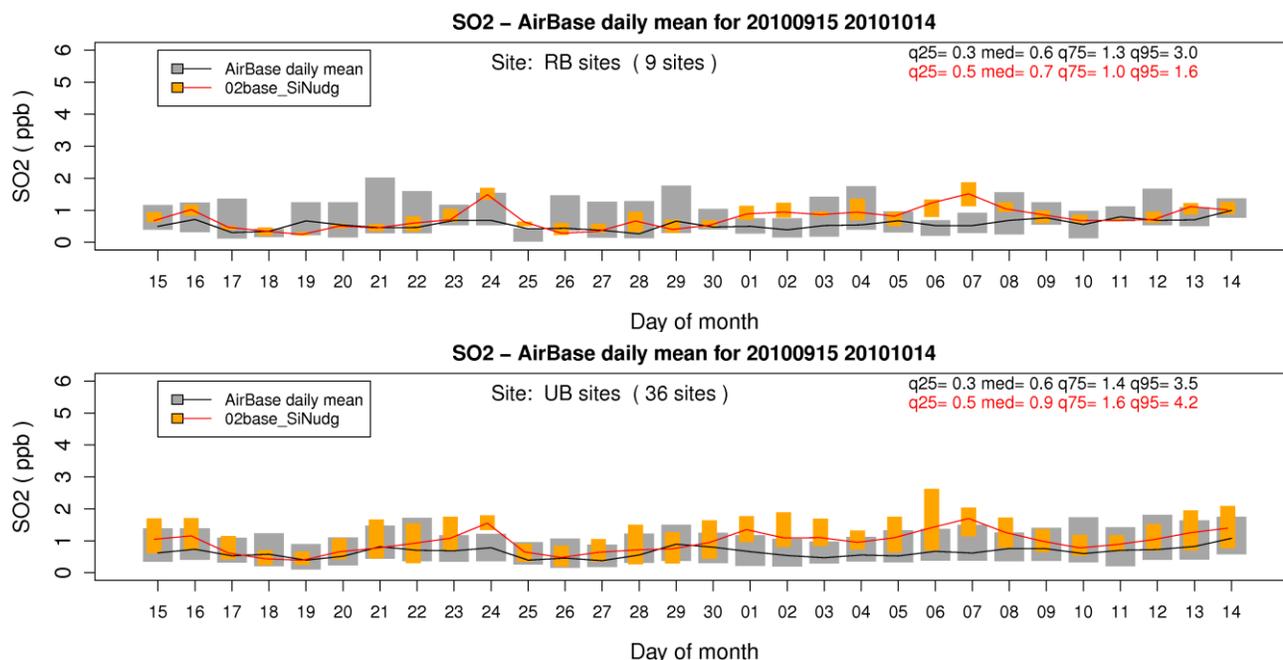


Figura 7.18: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di SO_2 osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio FALL. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.

- **PM₁₀**

La distribuzione delle concentrazioni di PM_{10} simulata dal modello per il periodo estivo (Figura 7.19) si avvicina maggiormente a quella osservata, rispetto a quanto constatato in precedenza per gli ossidi di azoto, sia in termini di ampiezza del *range* interquartile, sia in termini di valori assunti. Le stesse affermazioni sono valide anche per il periodo autunnale (Figura 7.20).

Dalle immagini seguenti, inoltre, è possibile osservare come il modello sia in grado di riprodurre il corretto andamento degli inquinanti in funzione della meteorologia, illustrato nel capitolo 5.4.3. Nell'episodio estivo, infatti, il modello riconosce l'evento di pioggia dei giorni 19-20 giugno con conseguente calo delle concentrazioni di PM_{10} , preceduto e seguito dalle due situazioni di accumulo. Tuttavia, il modello, come appreso nel capitolo 6.2.3, non attribuisce eventi piovosi ai giorni dal 15 al 17 ed è questa, presumibilmente, la causa della sovrastima delle concentrazioni che si osserva.

Nell'episodio autunnale, allo stesso modo, il modello identifica correttamente il susseguirsi dei primi 3 dei 4 periodi di accumulo e dispersione, dovuti all'alternarsi rispettivamente di situazioni di stabilità atmosferica e di eventi di vento e di pioggia, come illustrato nel capitolo 5.4.3; la situazione di accumulo finale, al contrario, causata da una diminuzione dell'intensità del vento, non viene idoneamente riprodotta dal modello.

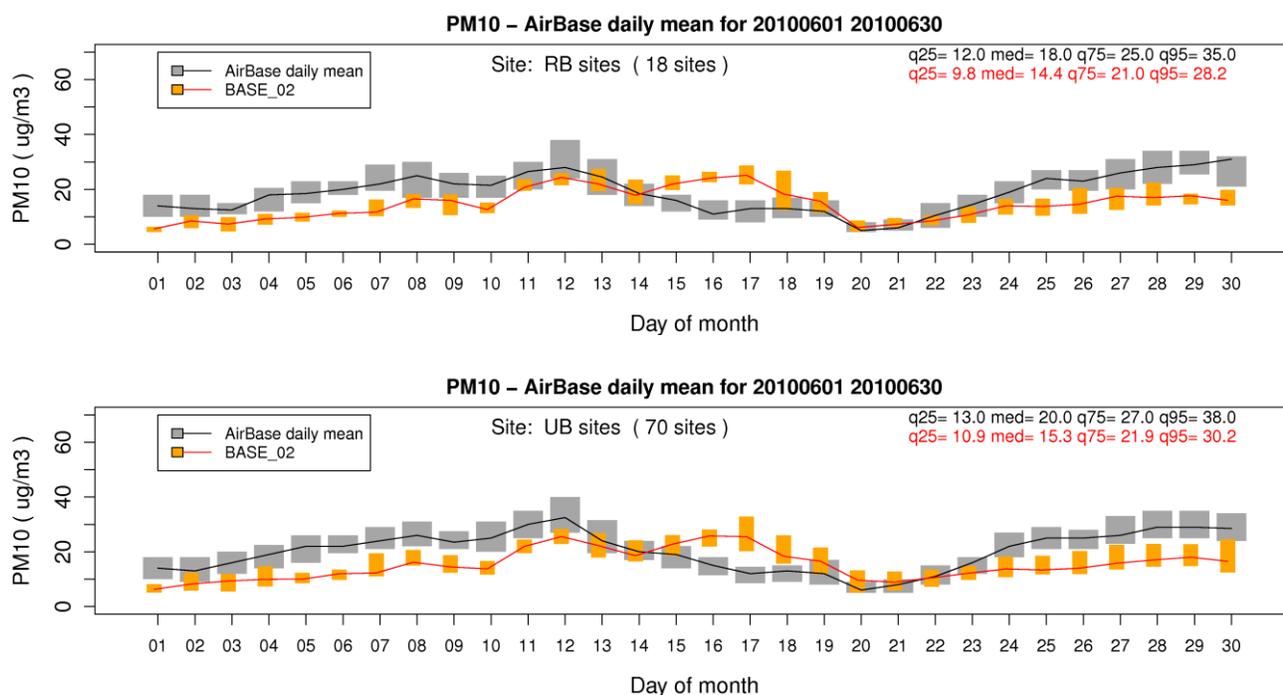


Figura 7.19: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.

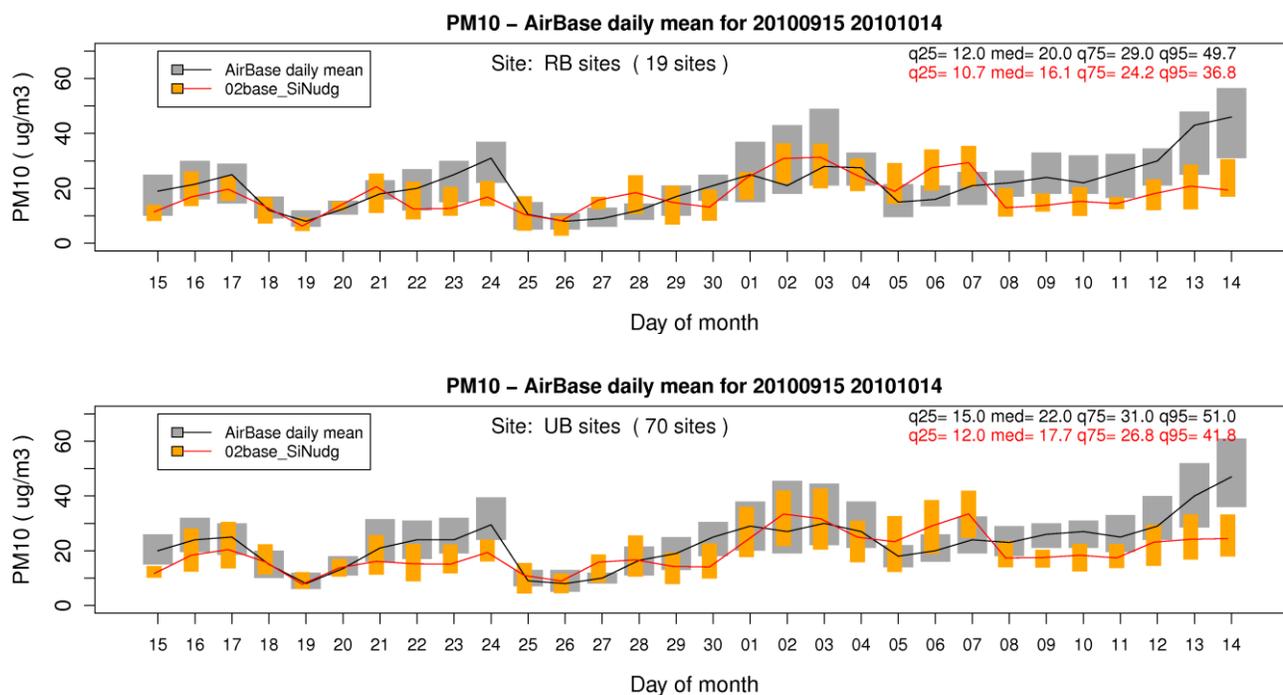


Figura 7.20: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio FALL. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.

- **PM_{2.5}**

Il modello ricostruisce correttamente la distribuzione complessiva delle concentrazioni osservate di PM_{2.5}, non solamente per quanto riguarda la mediana, come si evince sia dalla serie temporale che dal confronto dei quantili complessivi delle serie riportati in alto a destra. Ciò è vero in particolare per la simulazione FALL, mentre nel periodo SUMMER si osserva una leggera sovrastima, che però è determinata principalmente dall'influenza dell'episodio di precipitazione.

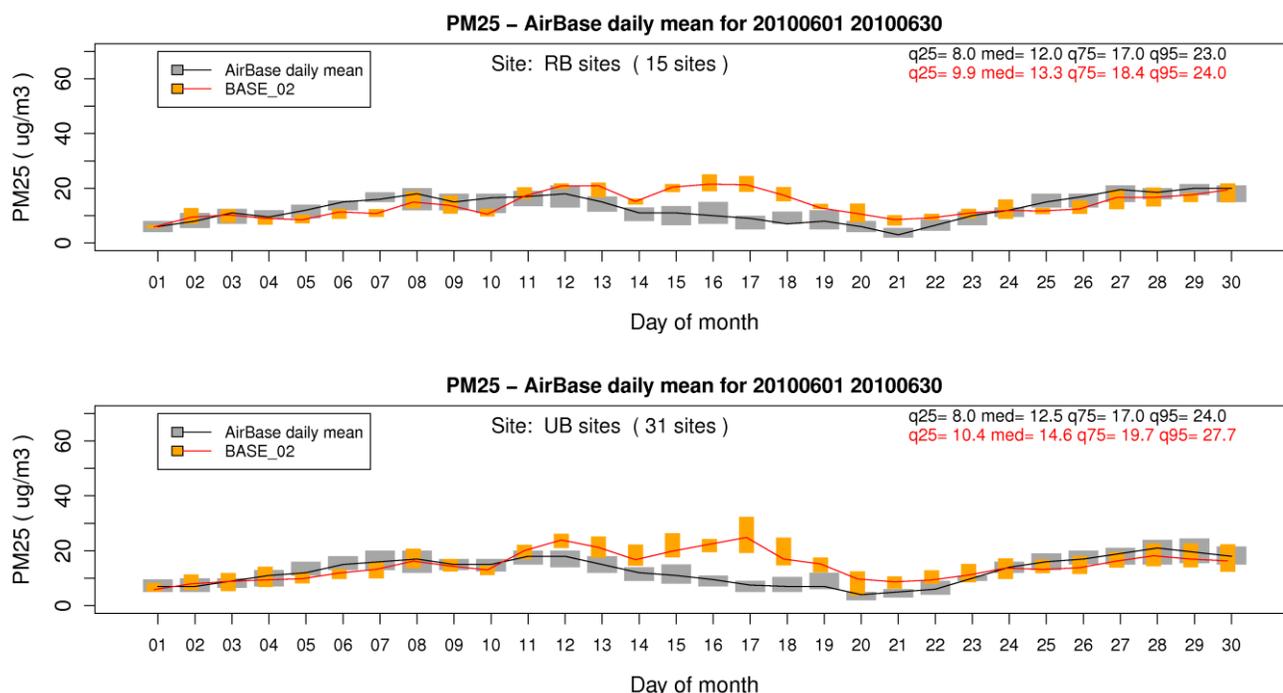
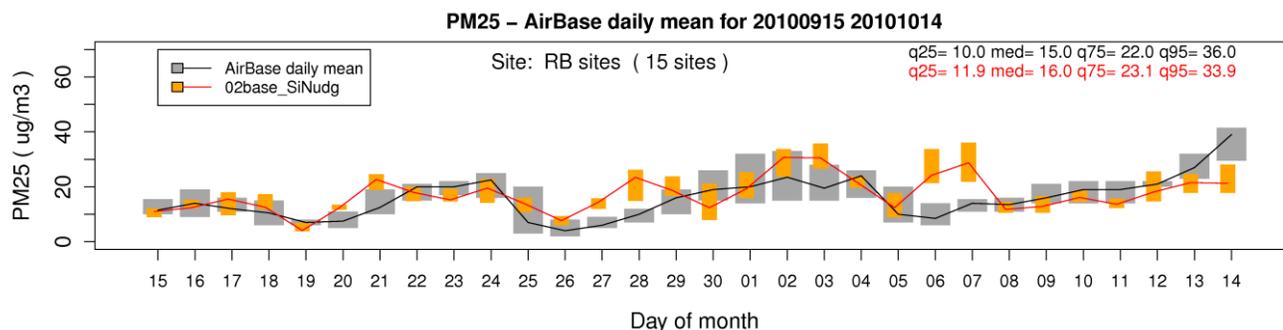


Figura 7.21: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{2.5} osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.



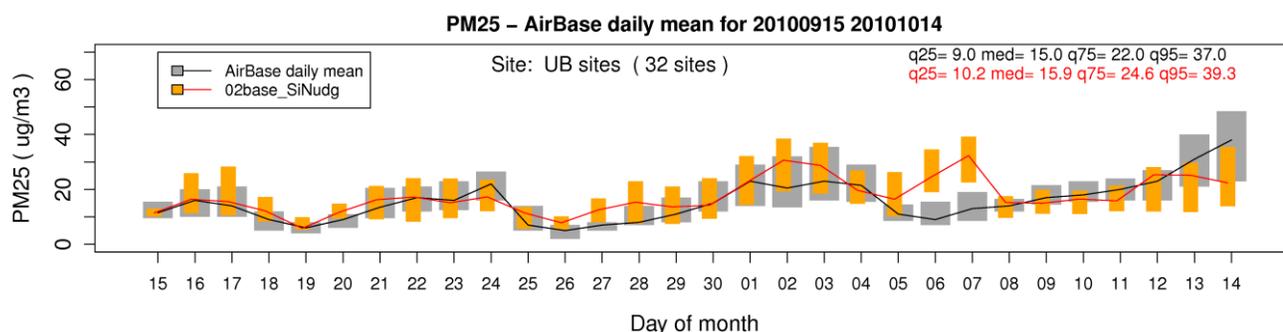


Figura 7.22: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di $PM_{2.5}$ osservate (in grigio) e simulate (in arancione) per le stazioni rurali (RB) e urbane (UB), nell'episodio FALL. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile della serie osservata e simulata.

7.3.2 Confronto per singola stazione

Il secondo approccio di valutazione delle serie temporali consiste nel confrontare l'andamento delle concentrazioni medie giornaliere degli inquinanti simulato da CAMx con quello delle misure disponibili per singola stazione, in modo da poter valutare, a fronte delle conoscenze acquisite nel capitolo 5.4, la capacità del modello di riprodurre i comportamenti e gli episodi propri dei due periodi di simulazione. Di seguito è riportato per ogni inquinante sia l'andamento temporale delle concentrazioni modellate e osservate, sia l'andamento temporale del BIAS e del MAE, in modo da rendere facilmente visibile l'entità di eventuali sovrastime o sottostime.

- **Ammoniaca**

Dal confronto tra le serie temporali di ammoniaca effettuato per le 4 stazioni di misura, è possibile constatare come il modello riesca a ricostruire correttamente la diversa intensità delle concentrazioni che caratterizzano i due episodi nelle stazioni ad alta intensità emissiva, per entrambi gli episodi.

Le concentrazioni simulate durante il periodo estivo nella stazione di Bertinico (AMM01, Figura 7.23) tendono in media a sovrastimare quelle misurate, con un BIAS medio di 13.4 ppb. La sovrastima maggiore, con un BIAS pari a circa 50 ppb, si registra nei giorni dal 20 al 26 giugno, dove la velocità del vento assume i valori minimi del periodo, sia osservati che simulati, secondo quanto illustrato nella Figura 6.20 del capitolo 6 relativa ai risultati meteorologici di WRF ottenuti per lo stesso periodo e luogo.

Anche nel mese di ottobre le concentrazioni misurate tendono a essere sovrastimate, con un BIAS medio pari a 6.4 ppb, fatta eccezione per alcuni eventi particolari come, ad esempio, il 22 settembre, in cui il picco di concentrazione che si osserva non viene individuato dal modello: anche in questo caso, il confronto con la corrispondente simulazione meteorologica (Figura 6.21) mostra una sovrastima della velocità del vento, che potrebbe quindi causare un decremento delle concentrazioni calcolate da CAMx per lo specifico episodio.

Tuttavia, l'intensità del vento simulata da WRF è costantemente superiore a quella registrata dalla stazione meteorologica, fatto che dovrebbe portare a una sottostima generale delle concentrazioni di ammoniaca simulate, cosa che invece non accade. La causa dello scostamento tra misura e stima, quindi, potrebbe essere imputata ad altri fenomeni, come ad esempio ad un'inadatta modulazione delle emissioni tra giorno e notte, aspetto approfondito dettagliatamente nei capitoli 7.4 e 8.1.

7. RISULTATI E VALIDAZIONE DI CAMX

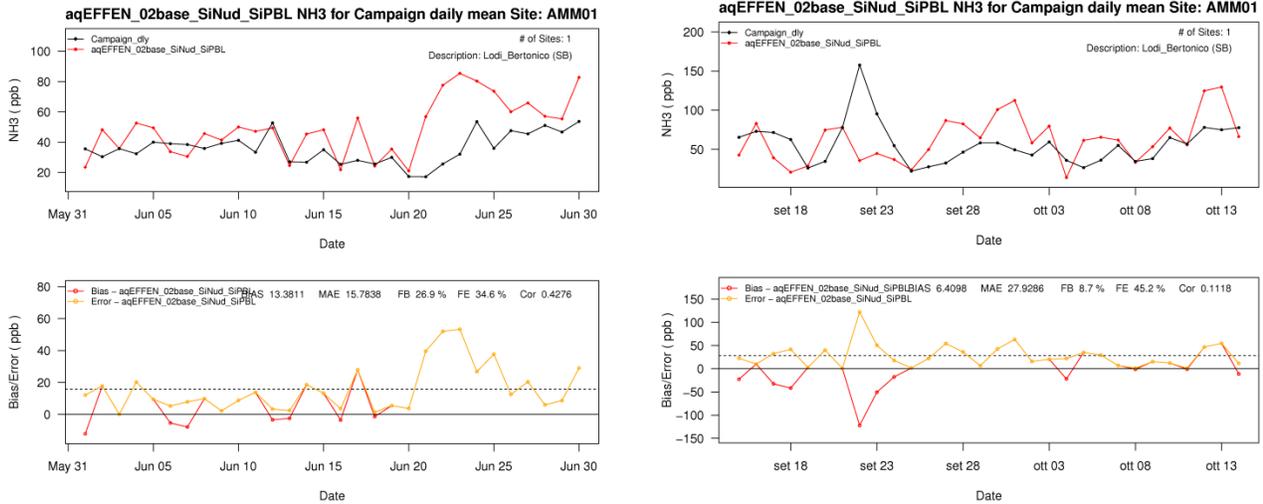


Figura 7.23: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Bertonico per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

Nella stazione di Corte dei Cortesi (AMM02; Figura 7.24), invece, l'entità dell'errore tra concentrazioni osservate e simulate risulta meno evidente e l'indice di correlazione mostra valori migliori. Al contrario di quanto accade per la stazione di Bertonico, però, in entrambi i periodi si evidenzia una tendenza alla sottostima. È importante ricordare, tuttavia, che le concentrazioni misurate a Corte dei Cortesi raggiungono valori molto elevati, spesso superiori a 100 ppb, che il modello è in grado di ricostruire bene in estate e con parziale sottostima in autunno. Ad esempio, il forte picco di concentrazione del 23 settembre, di oltre 300 ppb, viene individuato correttamente dal modello, seppur con una minore intensità, raggiungendo un valore massimo di 120 ppb.

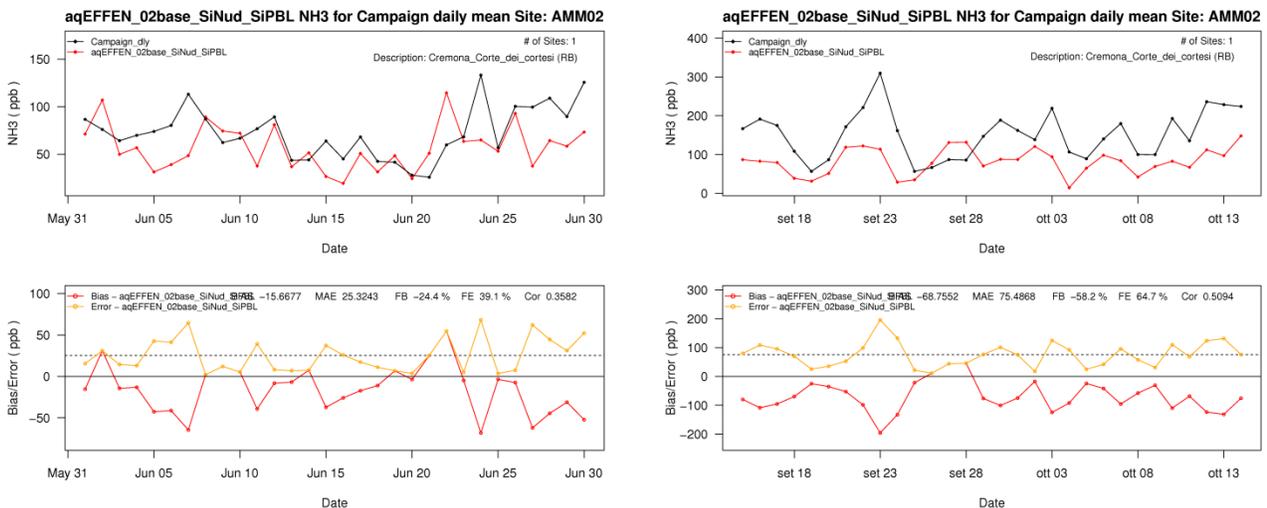


Figura 7.24: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Corte dei Cortesi per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

Gli esiti ottenuti dal confronto tra dati osservati e stimati nelle due stazioni ad alta densità emissiva, tuttavia, sono coerenti con quanto già emerso dai risultati di SMOKE. Nel capitolo 5.5.2 infatti, erano stati esaminati due rapporti, il primo calcolato tra le emissioni stimate a Corte dei Cortesi e a Bertonico, e il secondo tra le concentrazioni misurate nelle medesime stazioni, sotto l'ipotesi che quest'ultimo rispecchi il rapporto sussistente tra le emissioni osservate. Il rapporto tra le emissioni stimate è risultato minore di quello delle concentrazioni misurate a causa, per l'appunto, di una sottostima delle emissioni a Corte dei Cortesi e/o una sovrastima a Bertonico.

Anche gli input meteorologici, tuttavia, sembrano avere un effetto rilevante sulla stima delle concentrazioni operata da CAMx. Dall'analisi della simulazione di WRF (capitolo 6.2.3) si assiste, nell'episodio autunnale, a una sovrastima della velocità del vento, che potrebbe essere la causa della sottostima generale delle concentrazioni di ammoniaca a Corte dei Cortesi nel medesimo periodo. Per quanto riguarda la stazione di Bertonico, invece, non si rileva una particolare differenza nella qualità della simulazione tra gli episodi SUMMER e FALL, ad indicare che, probabilmente, la sovrastima della velocità del vento in autunno viene parzialmente compensata dalla sovrastima delle emissioni, il che mantiene l'ampiezza dell'errore, tra dati osservati e simulati, piuttosto costante.

La performance del modello per le stazioni di Milano via Pascal (Figura 7.25) e Moggio (Figura 7.26) peggiora notevolmente: la sottostima è decisamente evidente, e i valori di FB e FE superano anche il 150% e il -150%, rispettivamente. Tale esito è coerente con quanto già osservato nel paragrafo 7.1 in relazione alla mappa tematica delle concentrazioni di ammoniaca simulate (Figura 7.1), in cui l'area di Milano non viene messa particolarmente in risalto dal modello.

Nel complesso, tuttavia, gli indici di correlazione assumono valori buoni, ad indicare che tendenzialmente il comportamento degli inquinanti è individuato correttamente da CAMx, anche a grande distanza dalle fonti dirette di emissione, ma la quantità di ammoniaca presente è decisamente sottovalutata. La percentuale di ammoniaca presente a Milano che il modello non è in grado di individuare potrebbe essere quella trasportata ad opera del vento dalle aree meridionali della Lombardia. Le prove a supporto di questa tesi riguardano:

- i risultati ottenuti dall'analisi delle misure meteorologiche (capitolo 5.4.3), in cui si è evidenziata una buona correlazione tra le concentrazioni di ammoniaca misurate a Milano e la direzione di provenienza del vento dai settori EST-SUD, soprattutto per l'episodio SUMMER.
- le maggiori concentrazioni di ammoniaca che si registrano a Milano nel periodo estivo, al contrario di Bertonico e Corte dei Cortesi in cui sono massime nel periodo autunnale, proprio in concomitanza della brezza estiva proveniente dalle direzioni EST-SUD rimarcata al punto precedente.
- la differenza nel comportamento del modello tra le zone emissive, dove la simulazione è molto buona, e le zone remote, ad indicare che la causa della sottostima a Milano non è da imputare ad una cattiva stima delle emissioni, ma piuttosto alla mancanza di un'adeguata ricostruzione del trasporto a scala regionale.

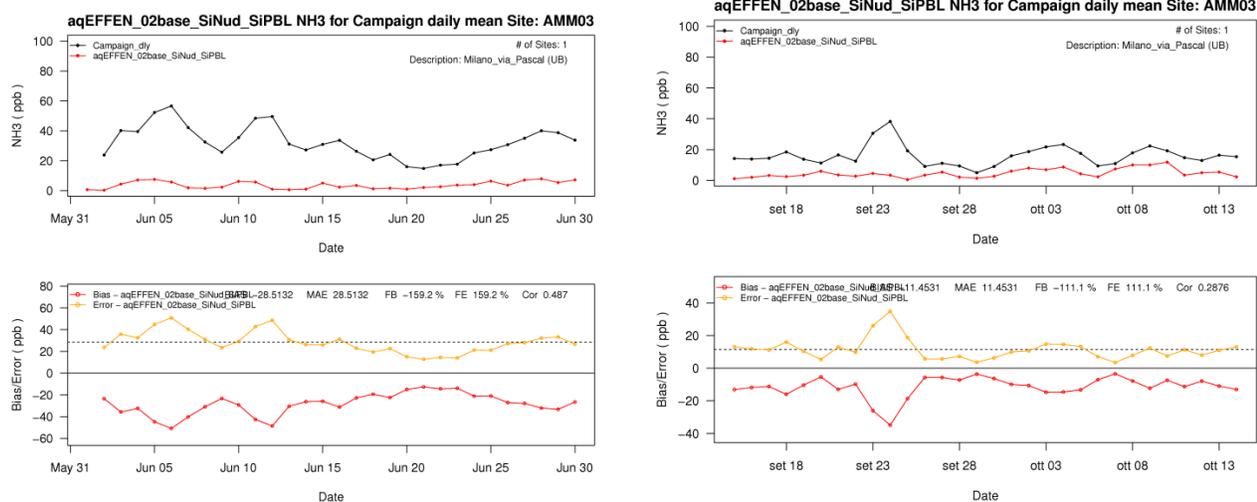


Figura 7.25: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Milano via Pascal per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

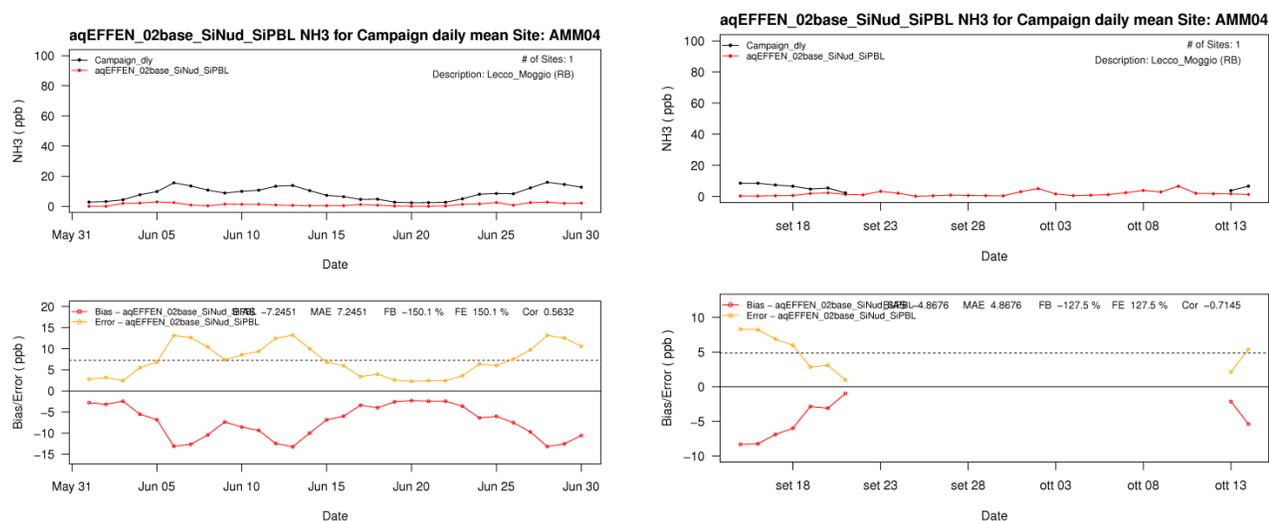


Figura 7.26: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Moggio per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

- **Ossidi di azoto**

Il confronto tra misure e stime di ossidi di azoto porta a risultati molto soddisfacenti per la stazione di Bertonico (Figura 7.27) sia nel periodo estivo, in cui FB e FE sono rispettivamente pari a 6% e 28%, che nel periodo autunnale, in cui FB e FE sono pari a -18% e 39%. Nell'episodio FALL, inoltre, sono individuati correttamente anche i picchi di concentrazione, corrispondenti ai periodi meteorologici di calma di vento.

Nella stazione di Milano via Pascal (Figura 7.28), invece, le prestazioni del modello piuttosto buone per l'episodio SUMMER, con FB pari a -23% e FE pari a 30%, mentre peggiorano per l'episodio FALL; i massimi di concentrazione di NO_x , infatti, non vengono rappresentati correttamente dal modello, soprattutto in termini di

intensità, nonostante WRF riproduca abbastanza correttamente la situazione meteorologica del periodo e del luogo in questione (Figura 6.19).

Accanto a questo aspetto, tuttavia, è importante sottolineare come le prestazioni del modello su NO_x, inquinante locale, siano decisamente migliori delle corrispondenti su NH₃, confermando l'ipotesi, avanzata in precedenza, del ruolo del trasporto dalle aree emissive riprodotto in modo poco adeguato.

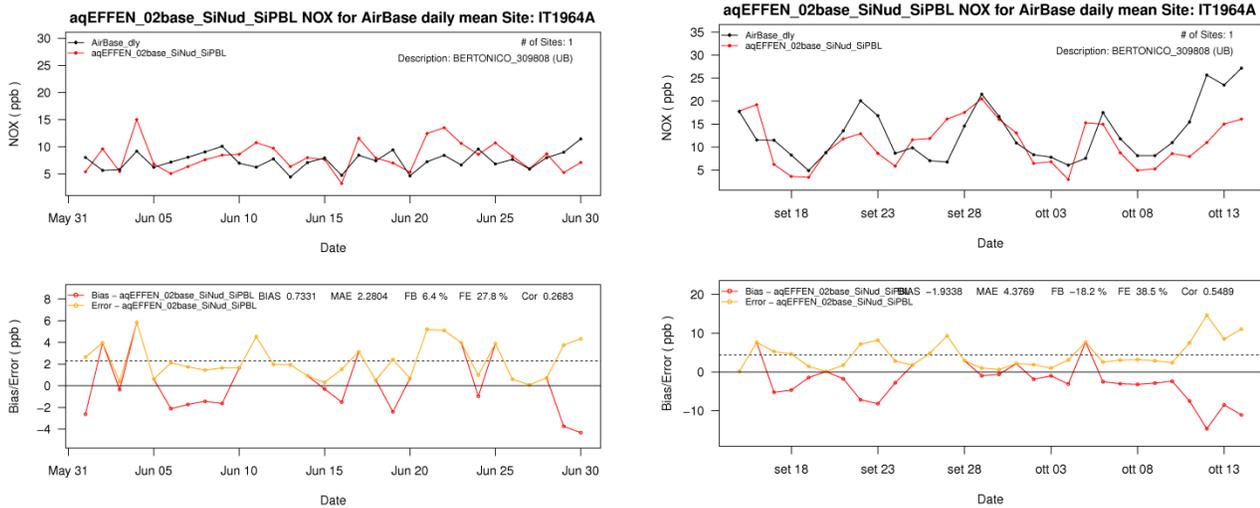


Figura 7.27: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ossidi di azoto osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Bertonico per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

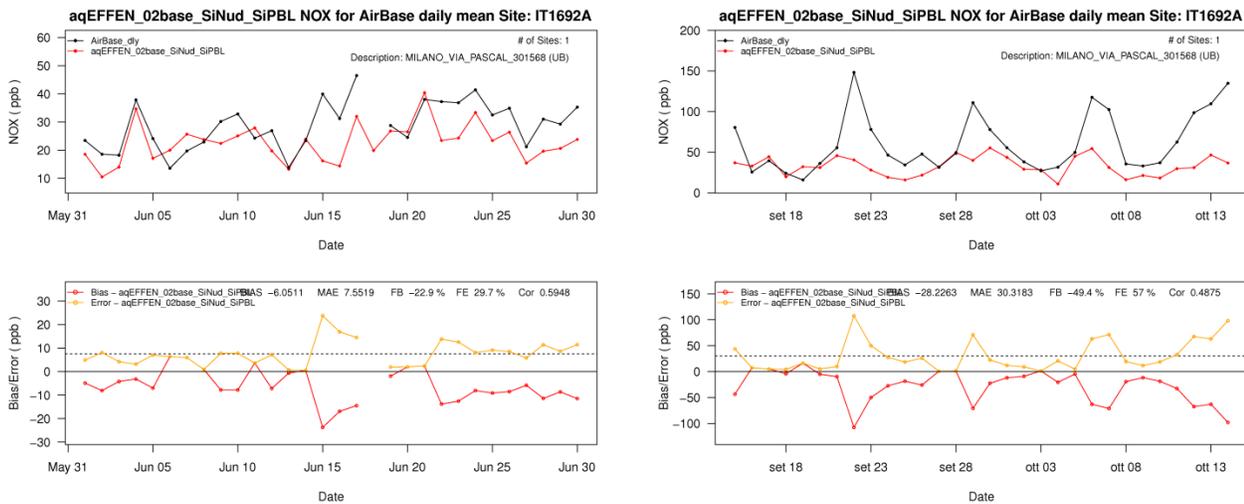


Figura 7.28: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ossidi di azoto osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Milano via Pascal per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

Per quanto riguarda le altre regioni del dominio, la stazione emiliana di Faenza (Figura 7.29), mostra una tendenza alla sovrastima, che si accentua maggiormente nei periodi in cui le concentrazioni sono massime. La stessa cosa accade, seppur in maniera meno evidente, per la stazione di Parco la Mandria (Figura 7.30), in Piemonte, dove le concentrazioni di NO_x sono rappresentate efficientemente dal modello. Infine, nella stazione

7. RISULTATI E VALIDAZIONE DI CAMX

veneta di Verona Cason (Figura 7.31), la qualità della simulazione tende a riportarsi sui livelli raggiunti per la stazione di Bertonico, per entrambi gli episodi. Nel periodo estivo si registrano BIAS positivi e minori del 10% nella prima parte del mese e più alternati ma comunque minori del 20% in valore assoluto nella seconda metà del mese; nel periodo autunnale, invece, i picchi di concentrazione vengono individuati correttamente, ma sottostimati nei valori assoluti (FB = - 20%).

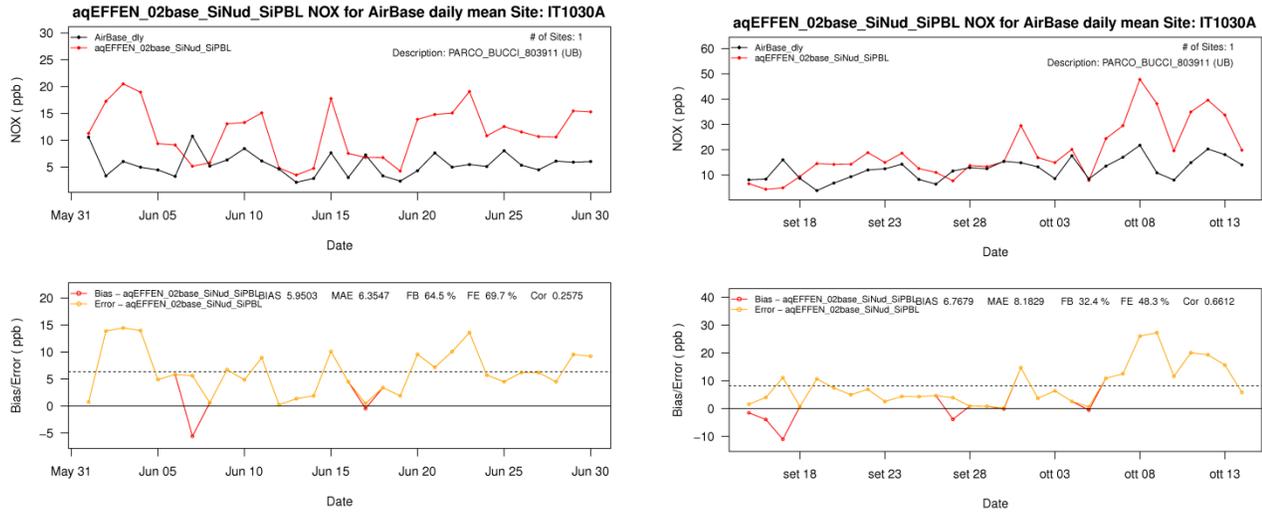


Figura 7.29: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ossidi di azoto osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Faenza per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

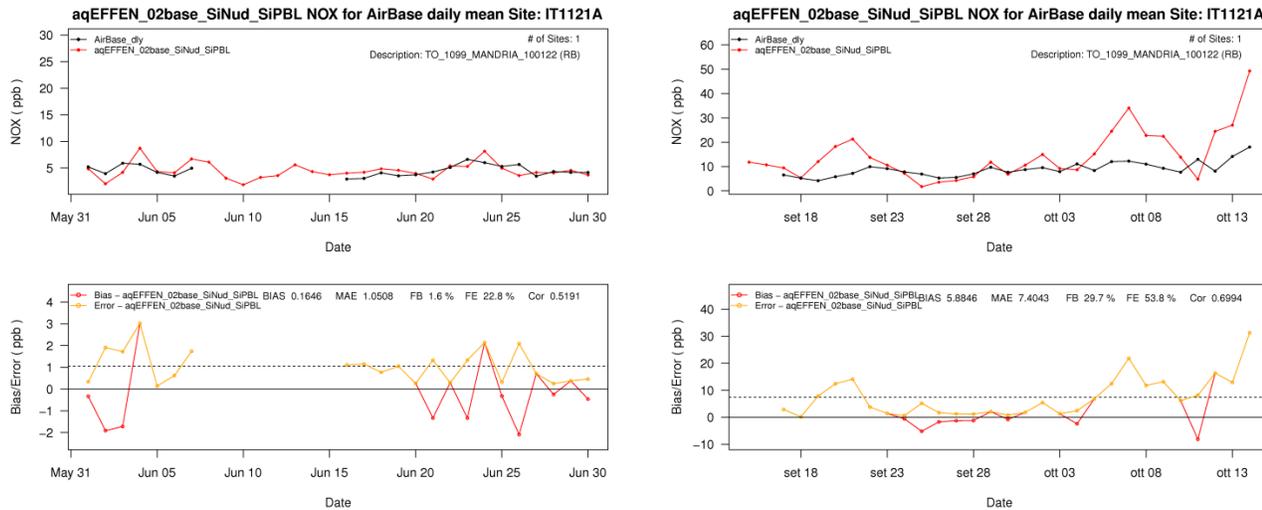


Figura 7.30: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ossidi di azoto osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Parco la Mandria (TO) per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

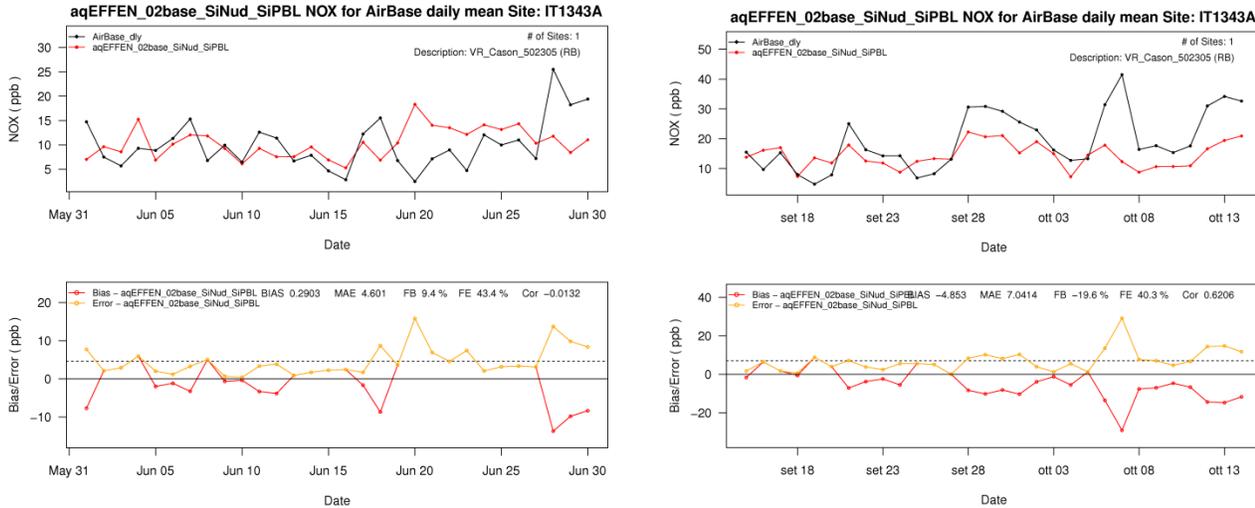


Figura 7.31: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di ossidi di azoto osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Verona Cason per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

- **PM₁₀ e PM_{2.5}**

Le prestazioni della simulazione relativa all'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM₁₀ e PM_{2.5} si sono rivelate particolarmente soddisfacenti, sia in termini di correlazione che di valori assunti. L'episodio estivo si distingue particolarmente per la lieve entità della differenza tra le concentrazioni osservate e simulate; il BIAS per il PM₁₀ nella stazione di Bertinico (Figura 7.32, immagine a sinistra), ad esempio è pari a $-5.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ corrispondente a un *fractional bias* di circa -18%. L'episodio autunnale, invece, mostra ottime performance dal punto di vista della correlazione; un esempio significativo è visibile nella seconda immagine della Figura 7.37, relativo alla stazione di Parco la Mandria (TO), dove l'indice di correlazione è pari a 0.77.

In quasi tutte le stazioni, inoltre, si registra una sovrastima sistematica delle concentrazioni nella parte centrale del mese di giugno, già evidenziata in precedenza, in corrispondenza della perturbazione che si estende dal 15 al 20 giugno; il modello infatti, come appreso alla fine del capitolo 6.2.3, sottostima fortemente l'evento piovoso e tende a collocarlo solo intorno al 20 giugno, a cui corrisponde, di fatto, un calo delle concentrazioni. La mancata identificazione della perturbazione nei giorni precedenti potrebbe causare, quindi, una sottostima della quantità di particolato rimosso tramite deposizione umida e una conseguente sovrastima delle concentrazioni. Si rimanda al capitolo 8.3.1 per ulteriori approfondimenti su questo aspetto.

Nelle stazioni di Milano via Pascal (Figura 7.33 e Figura 7.34), Faenza (Figura 7.35 e Figura 7.36) e Verona Cason (Figura 7.38 e Figura 7.39), in cui sono disponibili sia le misure di PM₁₀ che di PM_{2.5}, è possibile osservare come gli andamenti dei due inquinanti abbiano un'ottima correlazione, e come la sottostima del modello tenda ad essere più accentuata per il PM₁₀, nella maggior parte dei giorni. Per la stazione di Milano via Pascal, nell'episodio FALL, ad esempio il BIAS complessivo è pari a $-16.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il PM₁₀ e a $-1.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il PM_{2.5}. La motivazione di ciò potrebbe risiedere nel fatto che l'errore di cui è affetta la stima delle concentrazioni di PM₁₀, ingloba sia l'errore dovuto alla sottostima del PM_{2.5}, che l'errore dovuto alla sottostima della frazione *coarse* del particolato.

7. RISULTATI E VALIDAZIONE DI CAMX

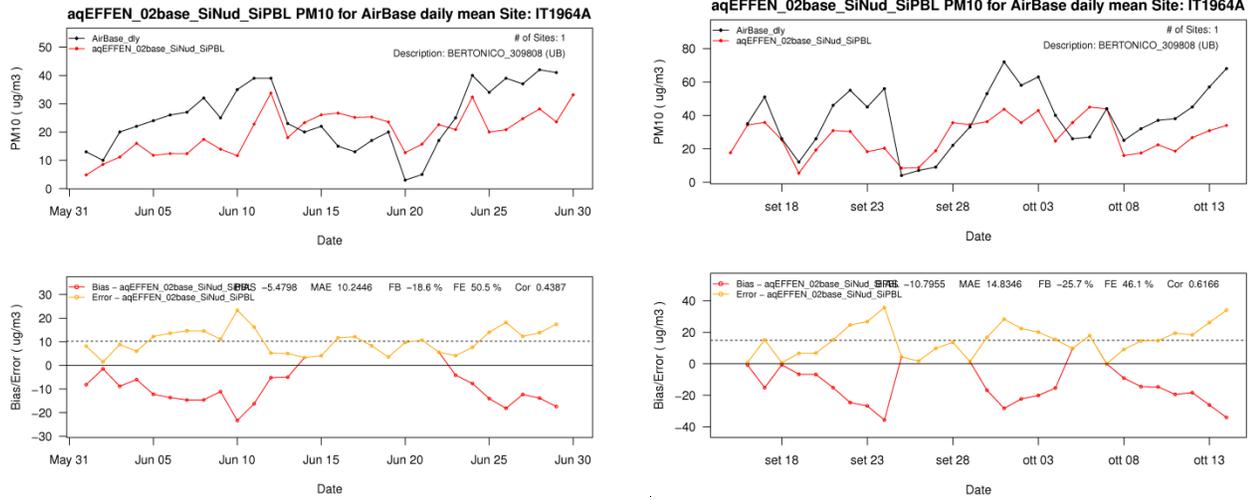


Figura 7.32: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Bertonico per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

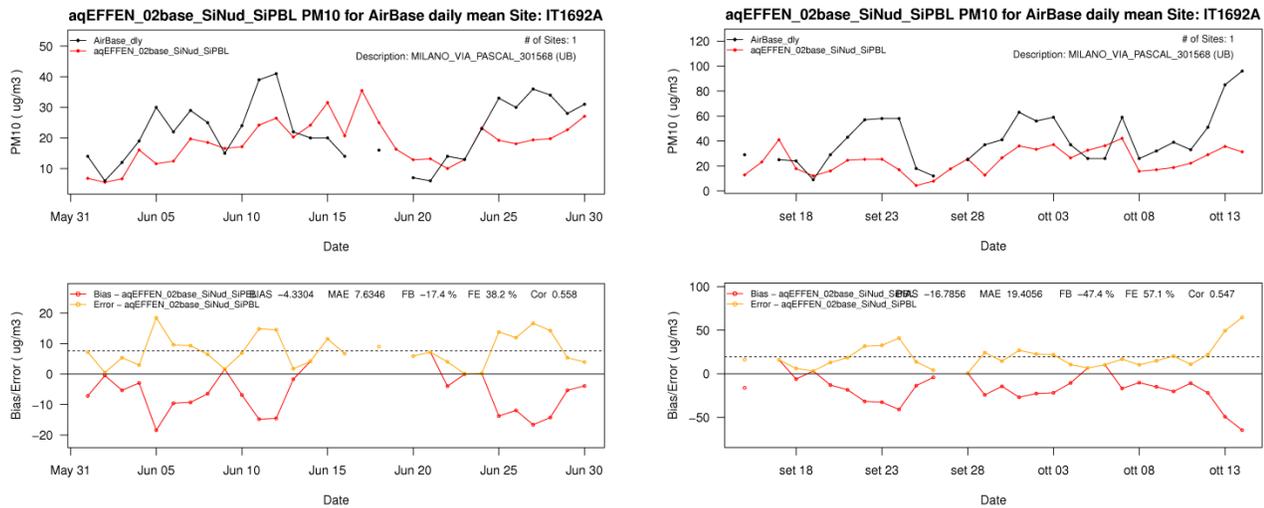


Figura 7.33: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Milano via Pascal per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

7. RISULTATI E VALIDAZIONE DI CAMX

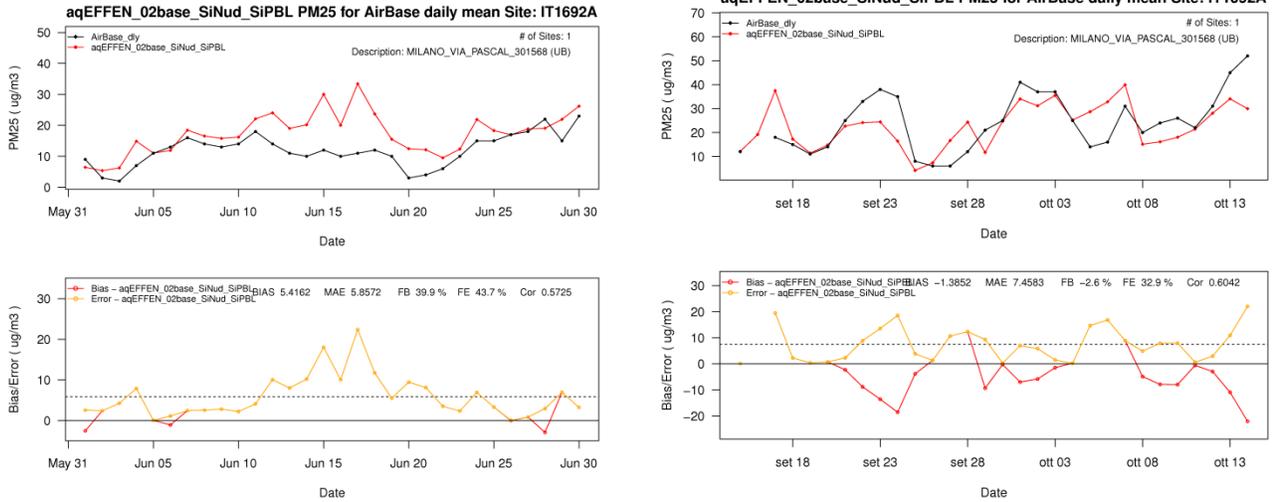


Figura 7.34: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di $PM_{2.5}$ osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Milano via Pascal per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

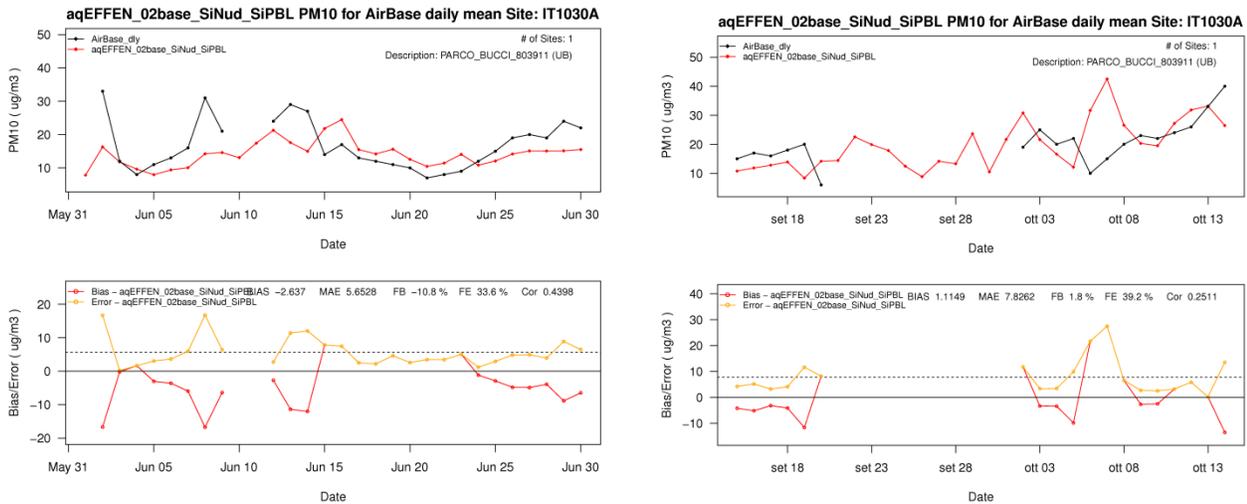


Figura 7.35: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Faenza per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

7. RISULTATI E VALIDAZIONE DI CAMX

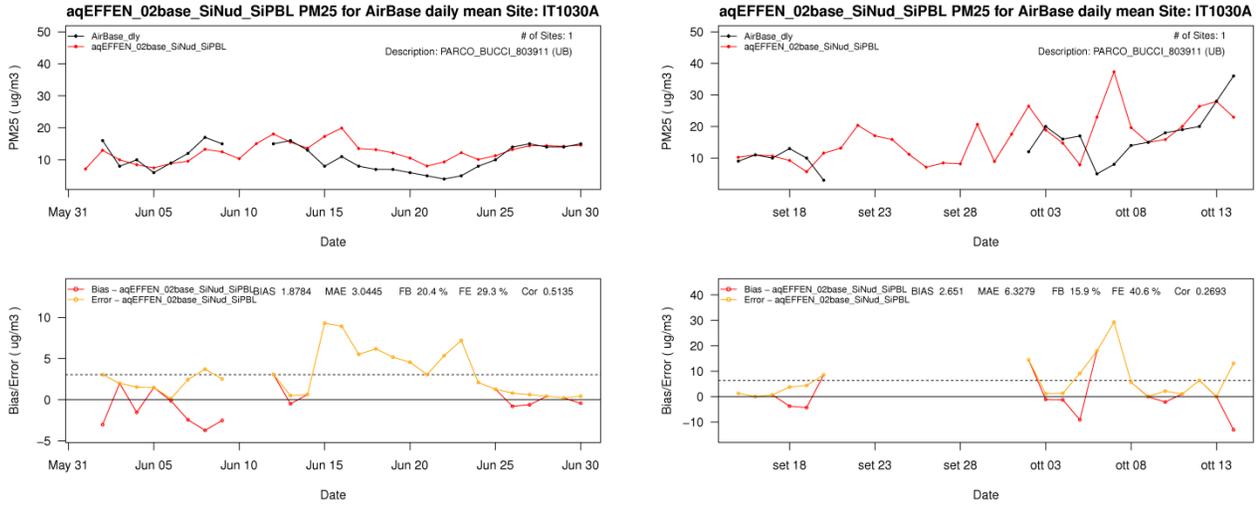


Figura 7.36: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di $PM_{2.5}$ osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Faenza per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

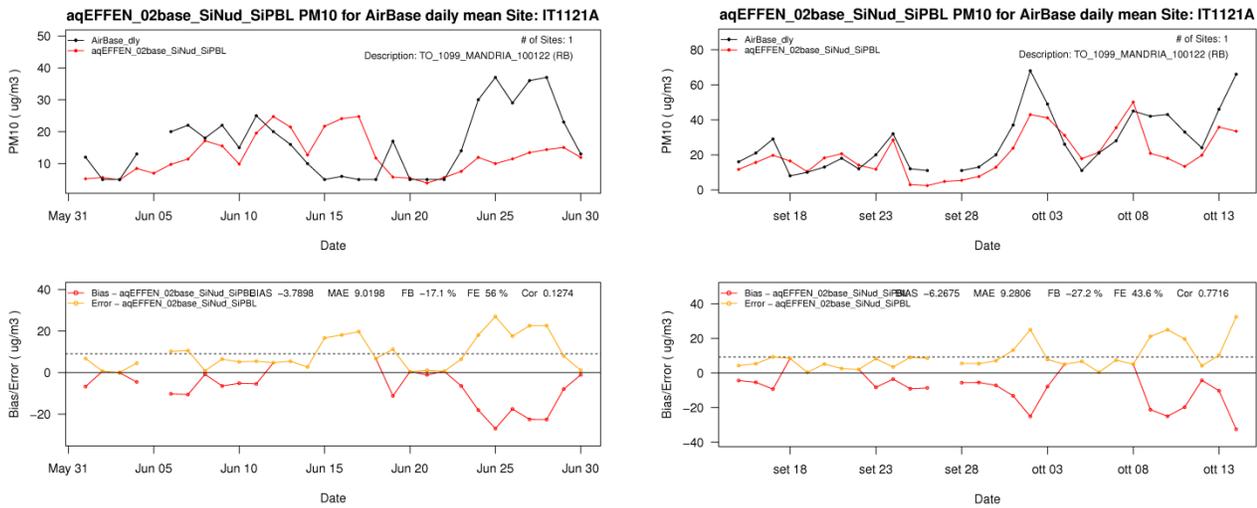


Figura 7.37: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Parco la Mandria (TO) per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

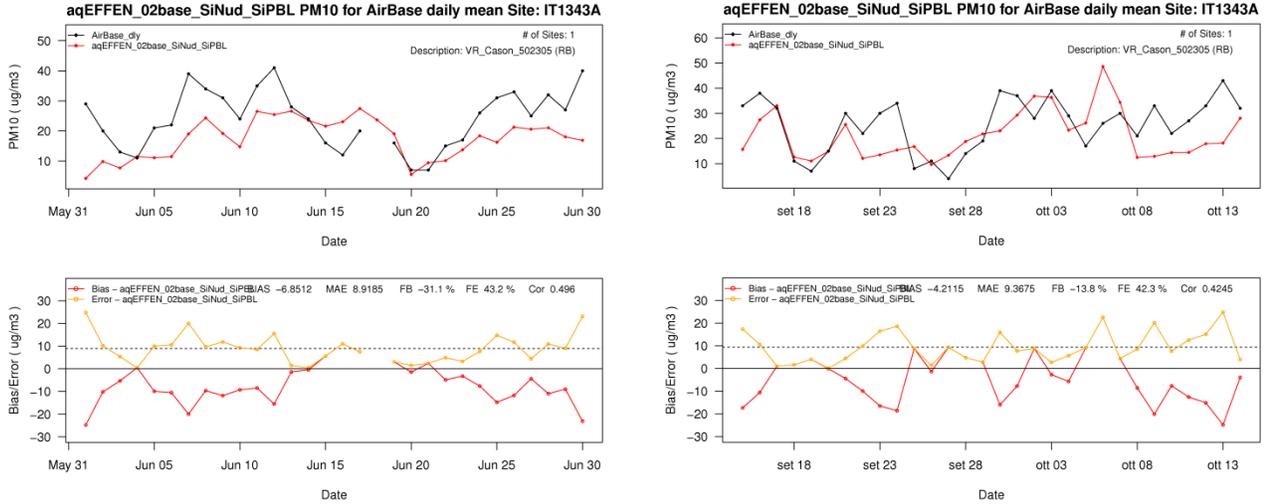


Figura 7.38: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Verona Cason per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

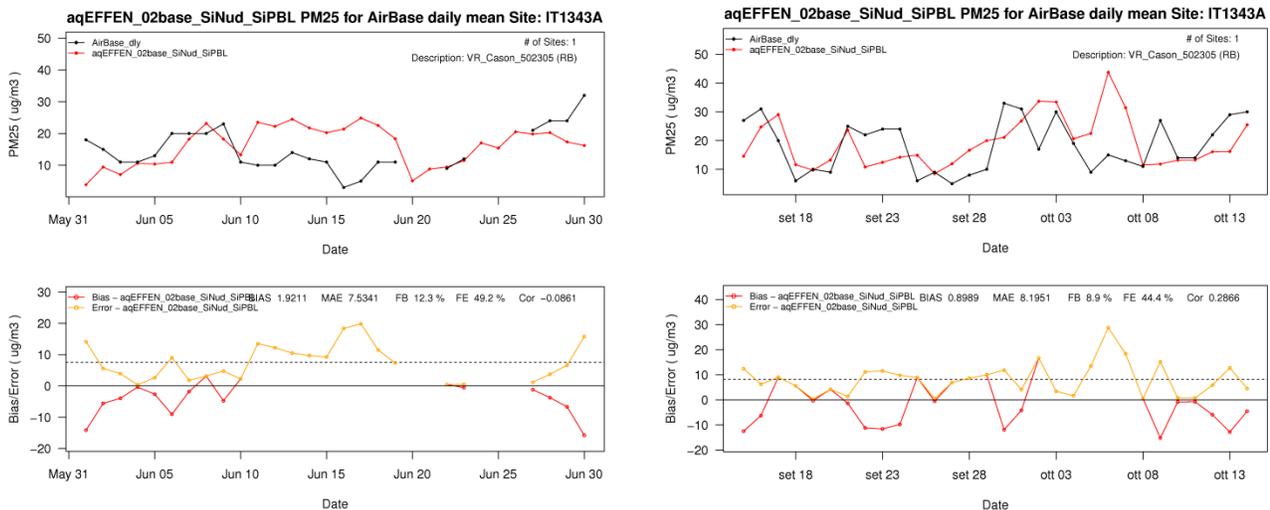


Figura 7.39: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{25} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Verona Cason per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

● **Componenti ioniche del particolato**

A completamento dell'analisi, è stato effettuato il confronto tra l'andamento delle concentrazioni medie giornaliere osservate e simulate di ammonio (Figura 7.40), nitrato (Figura 7.41) e solfato (Figura 7.42) presenti nel particolato fine, le cui misure sono state prelevate dal database EMEP per la stazione di Ispra.

La simulazione estiva si rivela buona in particolar modo per il solfato (BIAS $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e per l'ammonio (BIAS $0.48 \mu\text{g}/\text{m}^3$); in seguito a quest'ultimo risultato, è possibile affermare che la difficoltà emersa nei punti precedenti sulla stima del trasporto dell'ammoniaca non sembra influenzare la formazione di ammonio, in quanto l' NH_3 è comunque presente in quantità sufficienti nel periodo estivo. Permane tuttavia la tendenza alla sovrastima dell'episodio centrale nel mese di giugno.

7. RISULTATI E VALIDAZIONE DI CAMX

In autunno, invece, il modello sovrastima le concentrazioni di tutti e tre i composti ed è l'unico caso, in quanto gli altri inquinanti analizzati in precedenza risultano sottostimati complessivamente in tutte le stazioni. Il BIAS, infatti, risulta pari a circa $1.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per l'ammonio e il nitrato e a $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il solfato.

Data la posizione di Ispra, relativamente vicina a Milano ma ben distante da Bertonico e Corte dei Cortesi, si potrebbe ipotizzare che la sovrastima del vento emersa dai risultati della simulazione di WRF tenda a portare l'ammonio più lontano di dove dovrebbe.

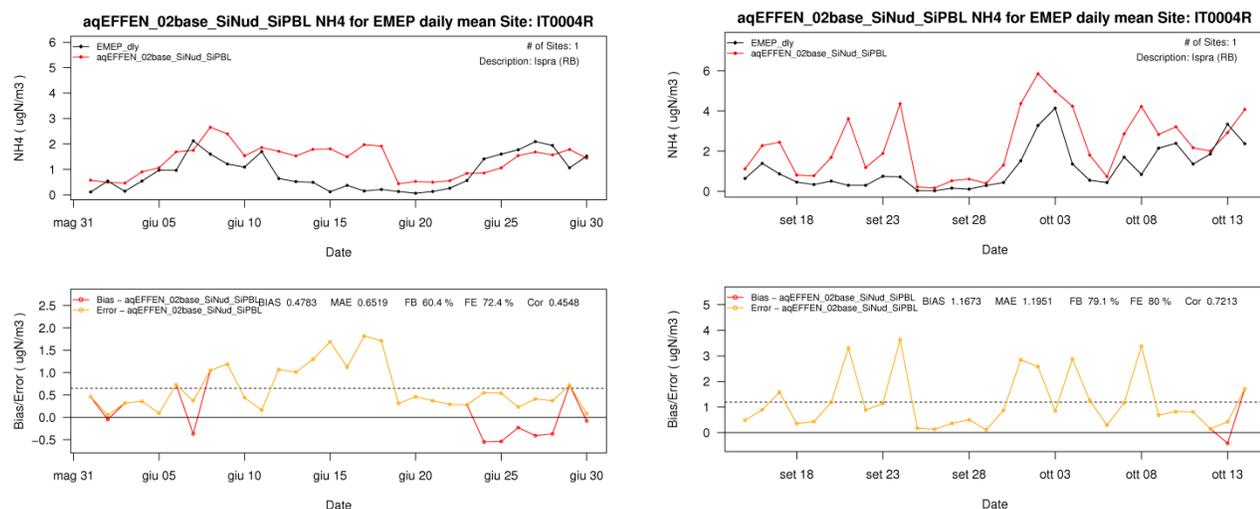


Figura 7.40: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_4^+ osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Ispra (VA) per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

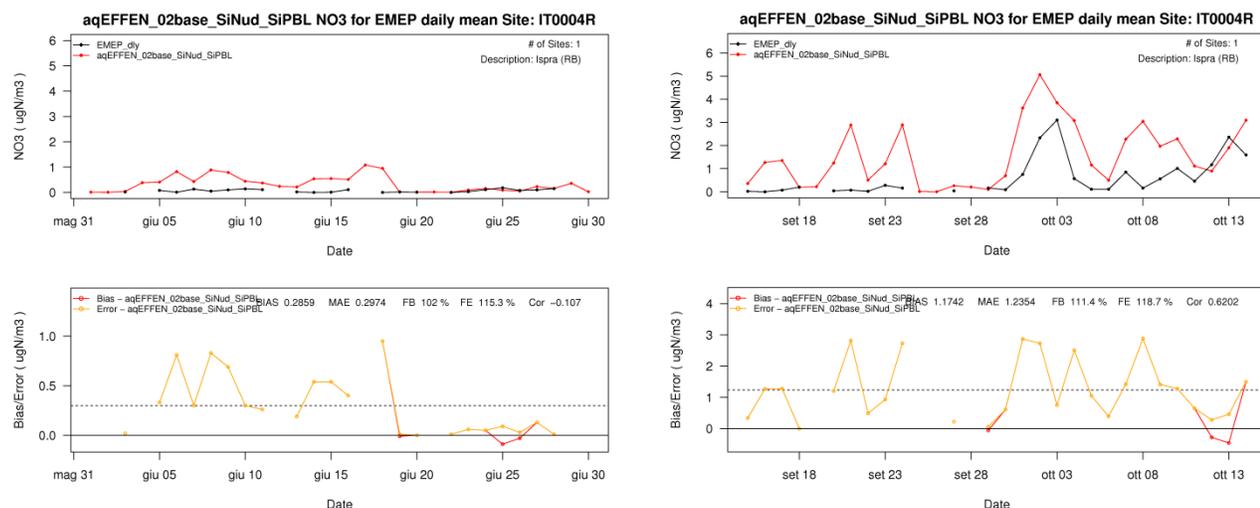


Figura 7.41: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NO_3^- osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Ispra (VA) per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

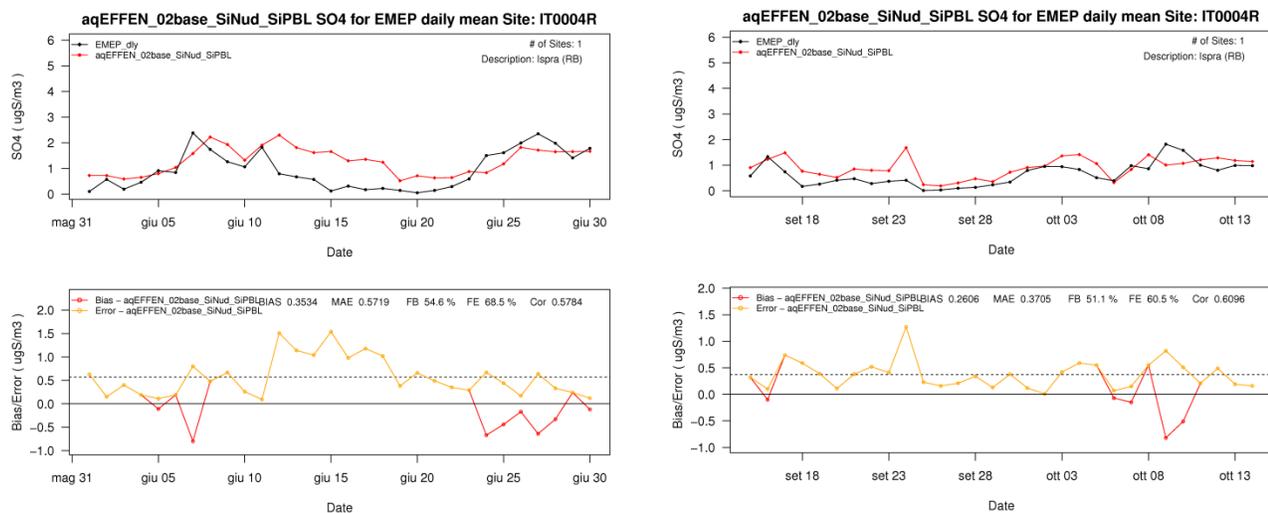


Figura 7.42: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di SO_4^{--} osservate (in nero) e simulate (in rosso) nella stazione di Ispra (VA) per i periodi SUMMER e FALL. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in giallo)

7.4 Confronto fra il giorno tipo osservato e simulato

L'ultima tipologia di confronto effettuata riguarda l'andamento delle concentrazioni di ammoniaca nell'arco della giornata. I grafici riportati di seguito riportano la distribuzione dei dati ora per ora, con relativa mediana e *range* interquartile. Come è possibile osservare dalle figure, il comportamento del modello si discosta nettamente da quello delle misure. Nelle stazioni ad alta intensità emissiva come Bertanico (Figura 7.43) e Corte dei Cortesi (Figura 7.44), il modello tende a sovrastimare fortemente le emissioni nelle ore notturne, e a sottostimarle altrettanto fortemente nelle ore diurne. Nel complesso tuttavia, i due errori di stima si controbilanciano, così da produrre un valore medio giornaliero molto simile a quello misurato, come visibile nel paragrafo 7.3.2.

Nelle stazioni situate a una certa distanza dalle fonti dirette di emissione, come Milano via Pascal (Figura 7.45) e Moggio (Figura 7.46), invece, la simulazione non riesce minimamente ad avvicinarsi ai valori assunti dalle concentrazioni di ammoniaca nell'arco della giornata: la sottostima è ingente in ogni ora del giorno, poiché le concentrazioni stimate dal modello si collocano quasi sempre appena al di sopra del valore nullo. Per questo motivo, anche le stime delle concentrazioni giornaliere ottenute mediando questi valori così bassi, risultano decisamente inferiori a quelle osservate, come visto in precedenza nel paragrafo 7.3.2.

La sottostima diurna caratteristica delle stazioni di Bertanico e Corte dei Cortesi inoltre, potrebbe essere direttamente collegata alla sottostima delle concentrazioni medie giornaliere simulate nell'area milanese. Secondo quanto appreso dall'analisi meteorologica, descritta nel paragrafo 5.4.3, i venti dotati di maggiore intensità e provenienti dai settori SUD-EST, e per questo responsabili del trasporto di ammoniaca, sono concentrati proprio nelle prime ore del pomeriggio: una sottostima delle concentrazioni in queste ore del giorno, quindi, potrebbe causare una riduzione delle concentrazioni di ammoniaca soggette all'azione del vento, e di conseguenza, una forte sottostima dell'ammoniaca presente nella zona di Milano.

7. RISULTATI E VALIDAZIONE DI CAMX

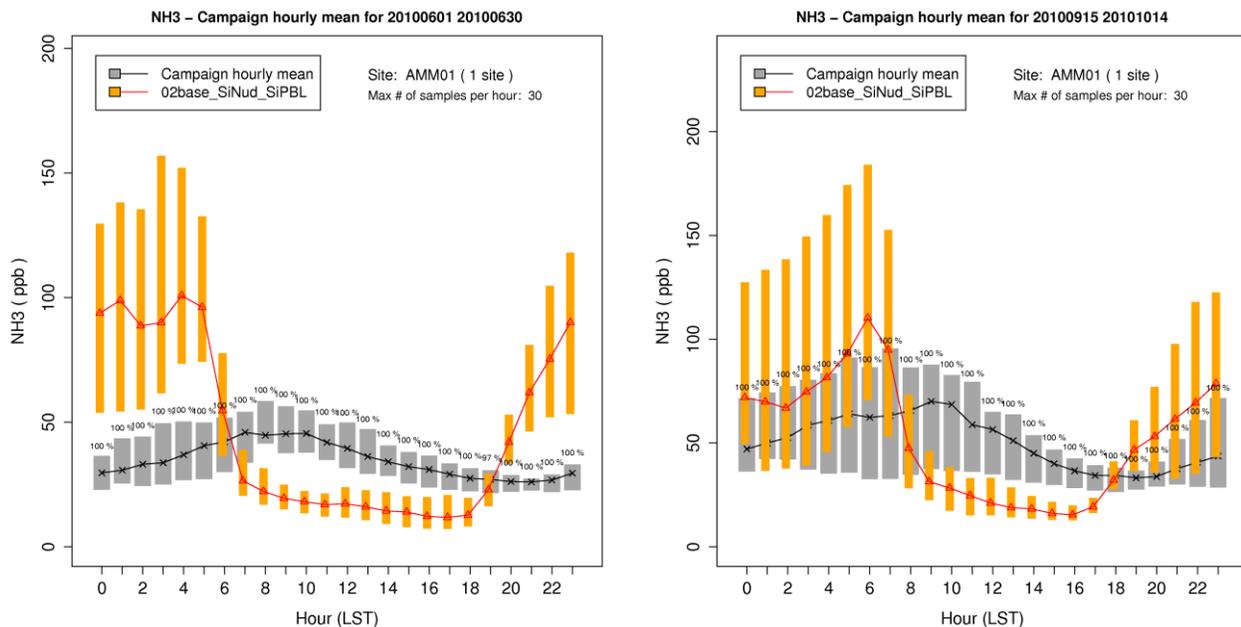


Figura 7.43: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ammoniaca osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Bertonico, nei due periodi SUMMER e FALL. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

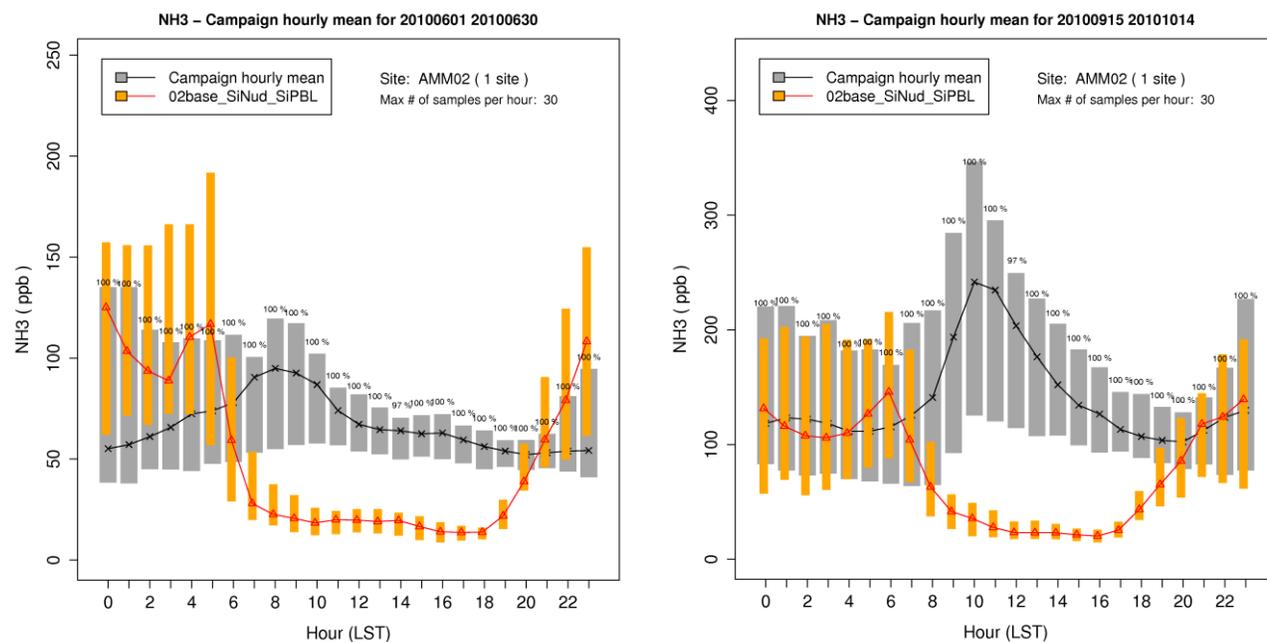


Figura 7.44: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ammoniaca osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Corte dei Cortesi, nei due periodi SUMMER e FALL. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

7. RISULTATI E VALIDAZIONE DI CAMX

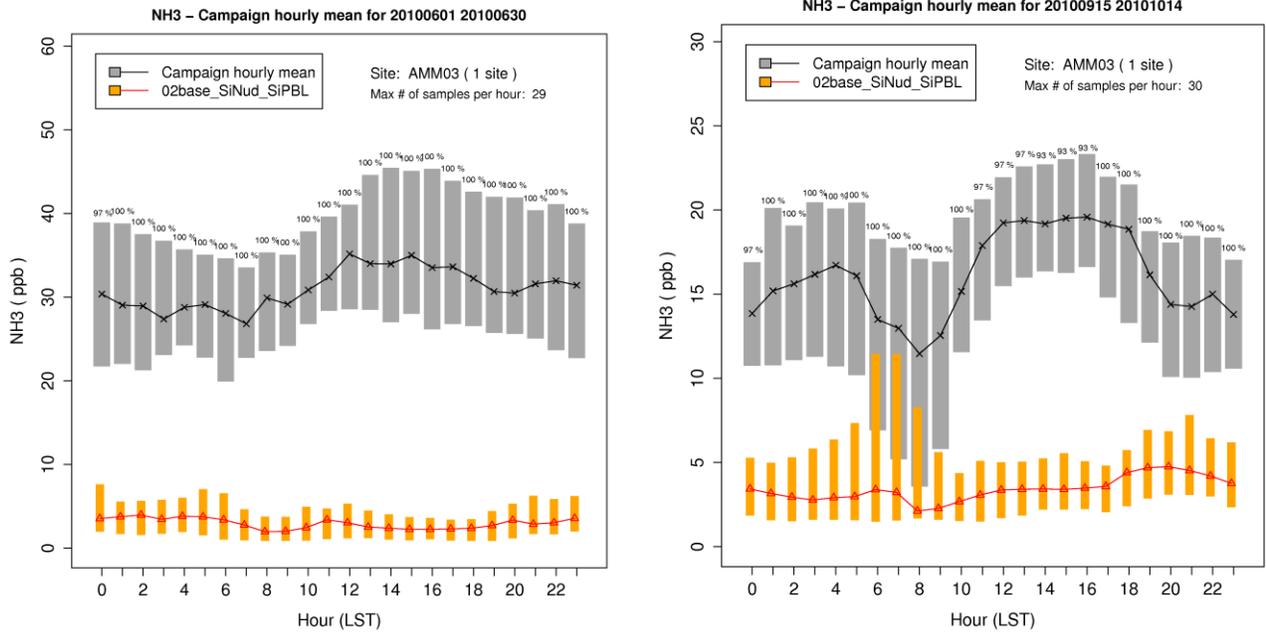


Figura 7.45: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ammoniaca osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Milano via Pascal, nei due periodi SUMMER e FALL. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

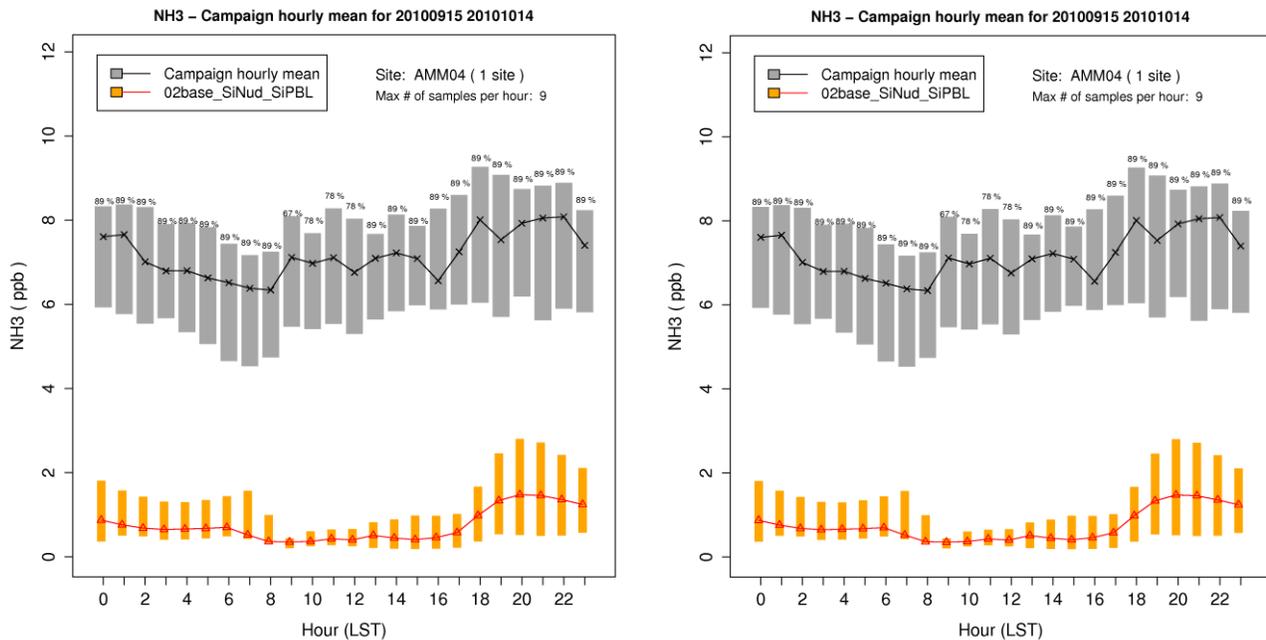


Figura 7.46: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ammoniaca osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Moggio, nei due periodi SUMMER e FALL. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

Per capire se questa problematica sia comune anche agli altri inquinanti o caratteristica della sola ammoniaca, lo stesso tipo di analisi è stata sviluppata anche per gli ossidi di azoto. Come è possibile osservare sia per la

stazione di Bertonico (Figura 7.47) che per quella di Milano via Pascal (Figura 7.48), CAMx riesce a replicare piuttosto efficientemente il comportamento del giorno tipo, sebbene permanga una sovrastima delle concentrazioni notturne e l'anticipazione del picco delle concentrazioni giornaliere di un paio di ore rispetto al caso reale, probabilmente a causa di un'imprecisa ricostruzione dell'evoluzione temporale dello sviluppo verticale del PBL nell'arco della giornata.

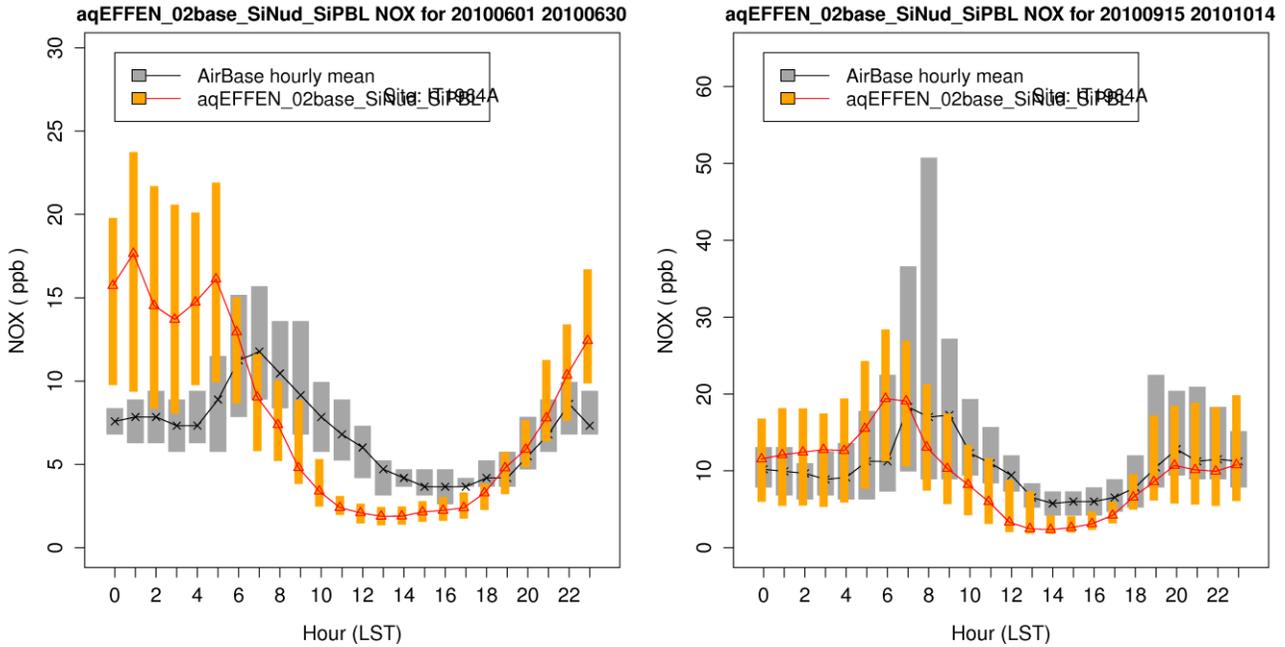


Figura 7.47: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ossidi di azoto osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Bertonico, nei due periodi SUMMER e FALL

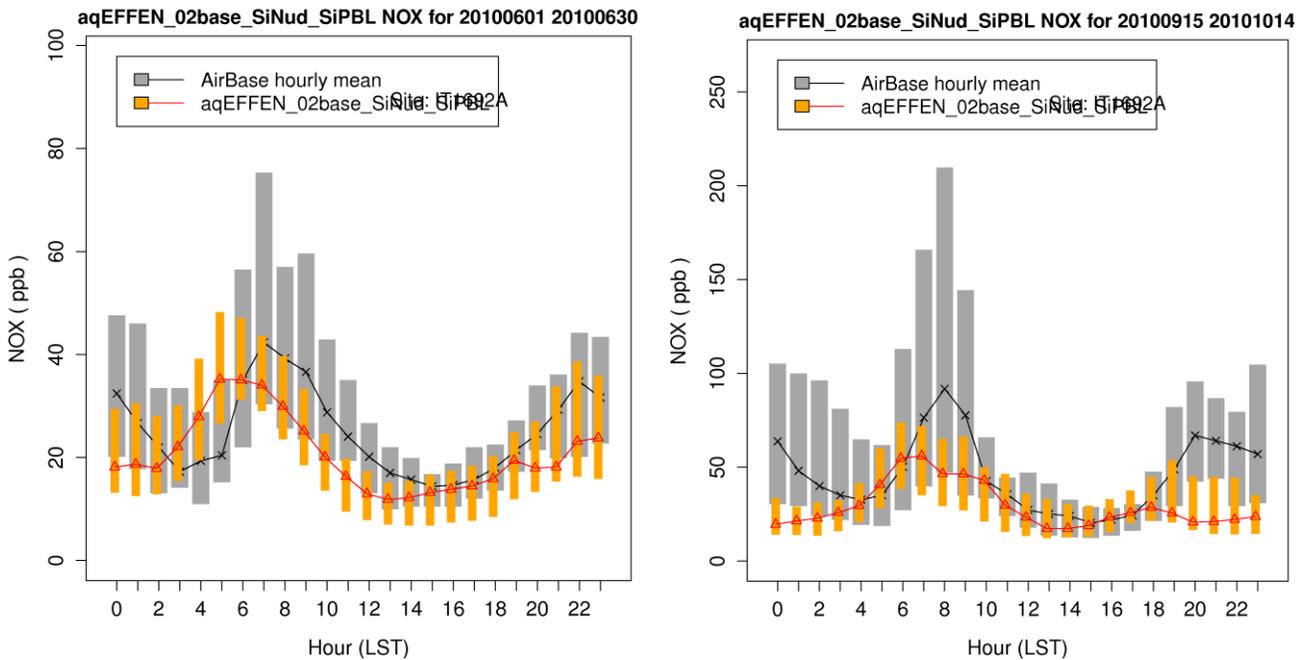


Figura 7.48: confronto tra l'andamento giornaliero delle concentrazioni medie orarie di ossidi di azoto osservato (in grigio) e simulato (in arancione) per la stazione di Milano via Pascal, nei due periodi SUMMER e FALL

7.5 Conclusioni sui risultati ottenuti dal modello CAMx

I risultati ottenuti dalla simulazione modellistica effettuata da CAMx sono dapprima mostrati tramite mappe tematiche di concentrazione, e successivamente analizzati e discussi tramite il calcolo degli indici statistici e il confronto tra le serie temporali.

Gli indici statistici hanno mostrato nel complesso valori piuttosto soddisfacenti, particolarmente brillanti per inquinanti come il $PM_{2.5}$. Inoltre, la simulazione si è rivelata particolarmente efficiente nel minimizzare gli scarti per quanto riguarda il periodo estivo, quindi nel ricostruire i valori medi e nel massimizzare la correlazione per quanto riguarda il periodo autunnale, ovvero nel replicare la variabilità temporale. La prevalenza di valori negativi di BIAS, FB e NMB, in aggiunta, ha evidenziato una tendenza generale alla sottostima. Dall'analisi della distribuzione spaziale degli indici statistici FB e FE, infine, è emersa una tendenza del modello a peggiorare la qualità della simulazione nel passaggio da regioni centrali a regioni marginali del dominio, a causa del peggioramento nella risoluzione degli inventari di emissione per le aree del dominio per cui non erano disponibili degli inventari regionali.

Il confronto tra le serie temporali delle concentrazioni di ammoniaca osservate e simulate nelle stazioni ad alta intensità emissiva ha mostrato degli esiti piuttosto positivi. La sovrastima registrata a Bertonico e la sottostima registrata a Corte dei Cortesi, inoltre, confermano le considerazioni effettuate nell'analisi dei risultati di SMOKE (capitolo 5.5.2).

Per le stazioni di Milano via Pascal e Moggio, invece, le prestazioni del modello peggiorano drasticamente, poiché il modello non riesce a replicare adeguatamente il trasporto di ammoniaca proveniente dalle aree emissive.

Lo stesso tipo di analisi condotta per altri inquinanti, come NO_x , SO_2 , PM_{10} , $PM_{2.5}$, NH_4^+ , NO_3^- e SO_4^{2-} ha mostrato risultati soddisfacenti, mantenendo comunque una tendenza alla sottostima, soprattutto negli episodi in cui le concentrazioni misurate raggiungono i valori massimi. Dall'analisi delle serie temporali di particolato è emersa inoltre una sovrastima sistematica delle concentrazioni nella parte centrale del mese durante l'episodio SUMMER, in relazione alla sottostima dell'evento di pioggia presente dal 15 al 20 giugno.

L'ultima tipologia di analisi effettuata riguarda il confronto tra il giorno tipo delle concentrazioni misurate e di quelle stimate da CAMx: la simulazione ha prodotto buoni risultati per gli inquinanti tradizionali, come ad esempio NO_x , ma non molto soddisfacenti per quanto per l'ammoniaca: nelle stazioni di Bertonico e Corte dei Cortesi si è evidenziata una forte sovrastima notturna e una forte sottostima diurna, mentre per le stazioni di Milano e Moggio la sottostima si è rivelata costante per tutte le ore del giorno. Gli andamenti osservati e simulati, in tutti e 4 i casi, inoltre, sono risultati anti-correlati.

In aggiunta, la sottostima delle concentrazioni nelle ore diurne, in relazione alla direzione di provenienza e all'intensità che i venti assumono proprio in queste ore del giorno, potrebbe essere la causa di un minor trasporto di ammoniaca dalle aree del cremonese verso le aree nord-settentrionali.

8 Analisi di sensitività

Secondo quanto emerso dai risultati della simulazione delle concentrazioni di ammoniaca, le difficoltà maggiori del modello risiedono nella ricostruzione dei processi di trasporto dalle aree maggiormente emissive verso il resto del bacino padano, come evidenziato dall'analisi dei risultati ottenuti a Milano via Pascal e Moggio. Tale difficoltà sembra riconducibile principalmente ad un'errata ricostruzione del ciclo giornaliero.

Per capire la causa di queste problematiche sono state effettuate ulteriori simulazioni, realizzate introducendo opportune modifiche nei dati di input o nella configurazione del modello. Più precisamente gli interventi hanno coinvolto:

- La modifica del profilo orario di modulazione delle emissioni di ammoniaca
- L'annullamento di tutte le trasformazioni chimiche degli inquinanti
- L'eliminazione dei processi di deposizione secca e umida.

Il primo punto rappresenta sia un modo per verificare la sensibilità del modello sia un tentativo di colmare i problemi della simulazione nella ricostruzione del "giorno tipo" delle concentrazioni di ammoniaca.

Gli ultimi due punti, invece, si prefiggono esclusivamente lo scopo di capire su quali variabili sia opportuno intervenire, in studi futuri più approfonditi, per far intraprendere al modello la giusta direzione da seguire nella stima delle concentrazioni di ammoniaca. Le modifiche scelte, infatti, non rispecchiano uno scenario realistico, perché lo sviluppo delle reazioni chimiche e le fasi di deposizione secca e umida sono dei meccanismi fondamentali e sempre presenti nella realtà dell'inquinamento atmosferico. Trascurare questi processi nella fase di calcolo di CAMx, tuttavia, può essere molto utile per capire quanto questi due fenomeni pesino sul risultato finale della simulazione, e quanto siano correttamente sviluppati da CAMx.

8.1 Variazione del profilo di modulazione delle emissioni orarie di ammoniaca

Il comportamento delle concentrazioni di ammoniaca nell'arco della giornata stimato da CAMx si è rivelato, secondo quanto discusso nel capitolo 7.4, decisamente inadeguato a interpretare la situazione reale, con una netta sovrastima delle concentrazioni durante le ore notturne e una forte sottostima nelle ore diurne per le stazioni di Bertinico (Figura 7.43) e Corte dei Cortesi (Figura 7.44) collocate in prossimità delle sorgenti di emissioni.

Una delle cause di questa errata valutazione da parte del modello potrebbe essere attribuita, oltre che ad un'errata ricostruzione dell'evoluzione giornaliera dello strato rimescolato, all'utilizzo di un inappropriato profilo di modulazione orario delle emissioni di ammoniaca. Il modello SMOKE, infatti, per effettuare la divisione del dato annuale di emissione, di cui sono composti gli inventari, nei vari giorni dell'anno e nelle varie ore del giorno, opera per mezzo di profili di disaggregazione temporale preimpostati.

Il profilo con cui sono state calcolate le emissioni descritte nel capitolo 5.5.2 deriva da una base dati europea di profili di modulazione temporale, suddivisi per nazione e per macro-settore ed utilizzata abitualmente nelle valutazioni modellistiche.

Tale profilo è stato sostituito, per la sola ammoniaca, da un altro profilo disponibile nella base di dati associata al modello SMOKE che consente di attribuire un minor peso alle emissioni notturne e un maggior peso alle emissioni giornaliere, come visibile dalla Figura 8.1.

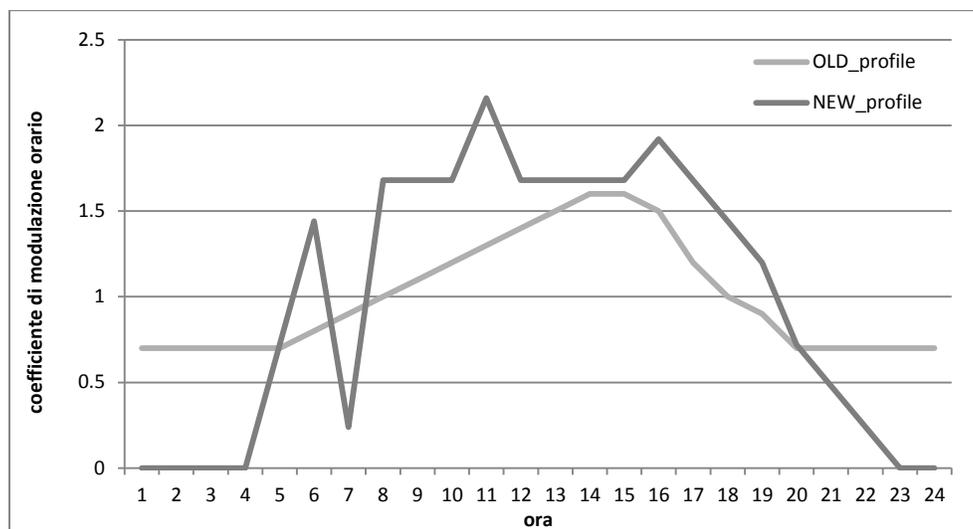


Figura 8.1: confronto tra il profilo di modulazione orario delle emissioni di ammoniaca applicato nella simulazione originaria e in quella modificata

In questo modo il modello SMOKE ha prodotto dei nuovi dati emissivi grazie a cui CAMx ha potuto effettuare una nuova simulazione che ha coinvolto il solo periodo SUMMER. I risultati mostrano un'elevata sensibilità alla variazione dell'input nelle aree ad alta intensità emissiva, mentre invece non si rilevano particolari scostamenti per le regioni remote, come mostrato nelle figure successive.

Nella stazione di Bertonico (Figura 8.2) e di Corte dei Cortesi (Figura 8.3), i valori sono diminuiti nella fascia notturna a tal punto da raggiungere un'inversione di tendenza e portare ad una sottostima delle concentrazioni, ma questo fenomeno si concentra nelle sole prime ore della notte; il picco di concentrazione, infatti, viene raggiunto ancora tra le 04:00 e le 06:00, invece che tra le 07:00 e le 10:00 secondo quanto supportato dai dati osservati. Nel corso del giorno inoltre, le concentrazioni non subiscono particolari cambiamenti e si mantengono ancora molto basse rispetto alle misure.

Nelle stazioni di Milano via Pascal (Figura 8.4) e Moggio (Figura 8.5) i cambiamenti sono appena percettibili e comportano, anche in questo caso, il solo abbassamento delle concentrazioni notturne.

La conclusione che è possibile trarre da questa nuova simulazione, quindi, è che il profilo di modulazione orario delle emissioni di ammoniaca influenzi direttamente i valori delle concentrazioni solamente nelle ore notturne, in cui l'abbassamento dello strato di rimescolamento dell'atmosfera rende particolarmente sensibili i risultati del modello alla variazione degli input emissivi. Nelle ore diurne invece, l'innalzamento del PBL previsto dal modello WRF e il conseguente incremento della turbolenza sembrano prevalere sulla variazione dell'input emissivo, causando comunque una forte diluizione delle concentrazioni di ammoniaca.

8. ANALISI DI SENSITIVITÀ

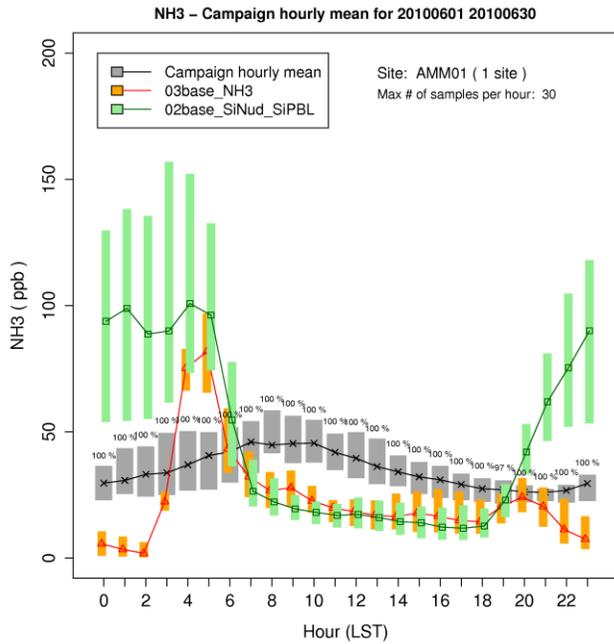


Figura 8.2: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in arancione) per la stazione di Bertonico. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

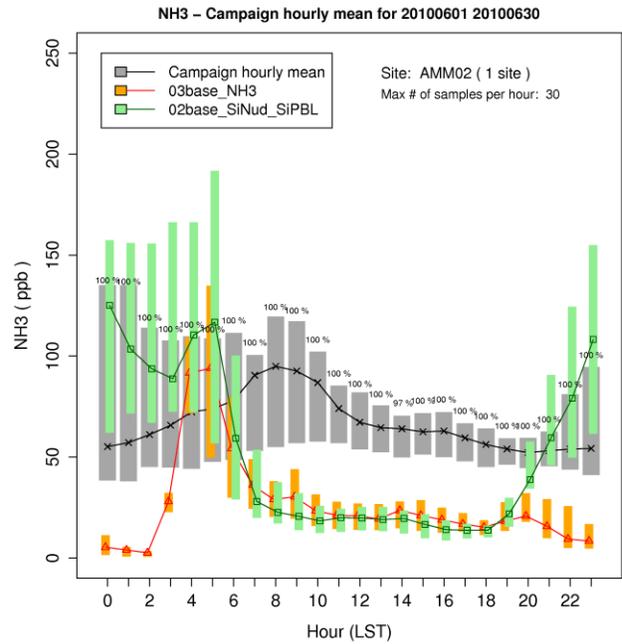


Figura 8.3: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in arancione) per la stazione di Corte dei Cortesi. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

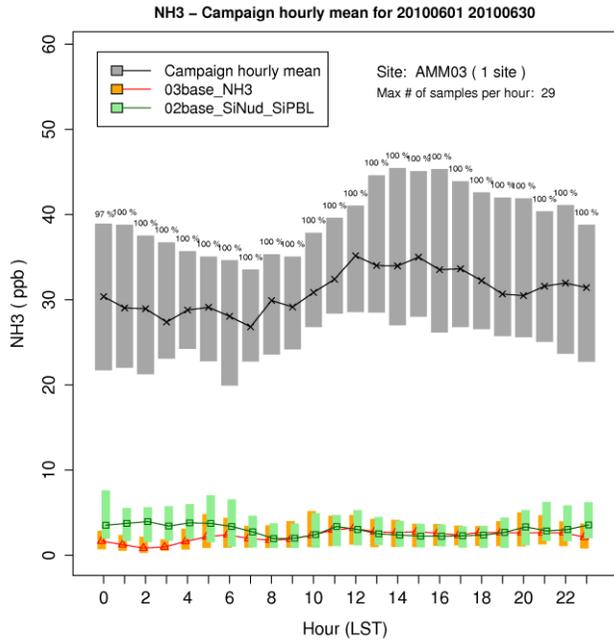


Figura 8.4: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in arancione) per la stazione di Milano via Pascal. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

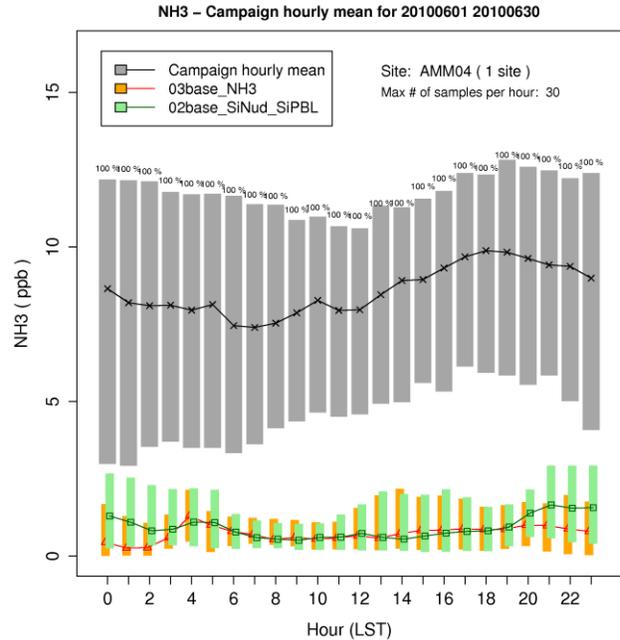


Figura 8.5: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in arancione) per la stazione di Moggio. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

Il cambiamento del profilo di modulazione delle emissioni di ammoniaca ha portato inoltre, a un peggioramento della qualità della simulazione a livello di concentrazioni medie giornaliere, sia per stazioni vicine alle sorgenti di emissione come Corte dei Cortesi (Figura 8.6) che lontane, come Milano via Pascal (Figura 8.7). L'abbassamento dei valori nelle ore notturne e il mancato innalzamento nelle ore diurne hanno causato, infatti, una diminuzione delle concentrazioni medie giornaliere, accentuandone la sottostima.

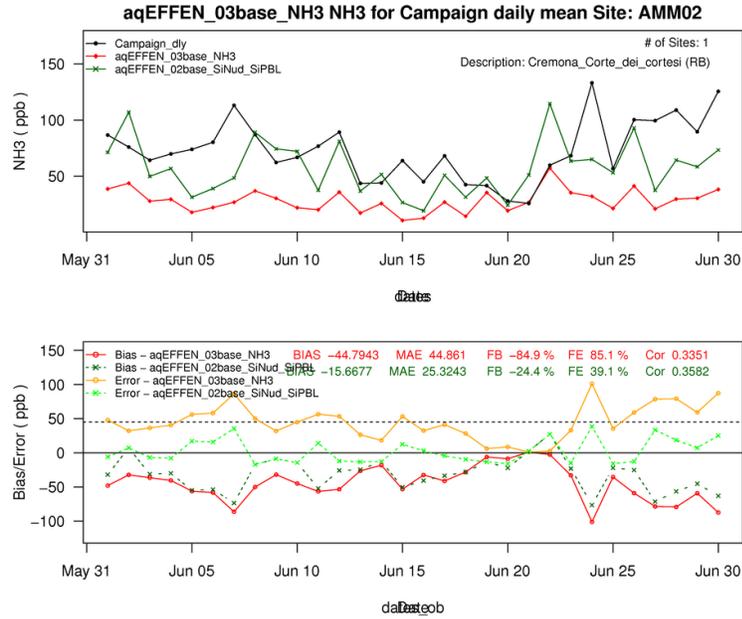


Figura 8.6: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH₃ osservate (in nero) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in rosso) nella stazione di Corte dei Cortesi. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in verde) nel caso base (linea con asterisco) e nel caso con profilo emissivo modificato (linea circolettata)

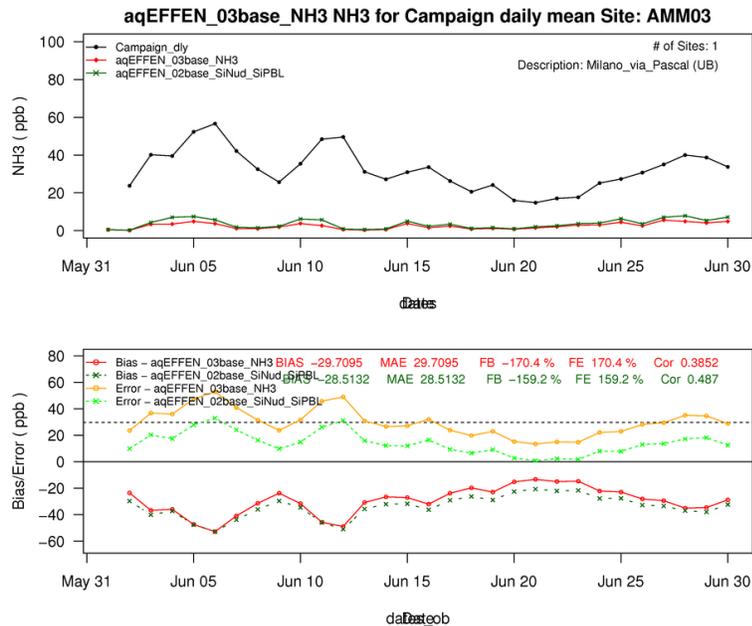


Figura 8.7: andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH₃ osservate (in nero) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso con profilo emissivo modificato (in rosso), nella stazione di Milano via Pascal. In basso è riportato l'andamento temporale degli indici statistici BIAS (in rosso) e MAE (in verde) nel caso base (linea con asterisco) e nel caso con profilo emissivo modificato (linea circolettata)

Da quanto descritto in precedenza è possibile affermare che il cambiamento del profilo di modulazione orario delle emissioni di ammoniaca migliora, in parte, la simulazione relativa al giorno tipo ma peggiora nettamente la stima dell'andamento delle concentrazioni medie giornaliere. Questa soluzione, perlomeno se intrapresa da sola, non consente di risolvere le problematiche riscontrate, ma potrebbe essere comunque significativa se accompagnata da altri accorgimenti.

Inoltre, il profilo di modulazione oraria delle emissioni utilizzato per questa simulazione, nonostante appaia più indicato di quello utilizzato originariamente, rimane comunque un profilo preimpostato, che potrebbe tutt'ora non rappresentare il reale andamento dell'emissione di ammoniaca nell'arco della giornata. Siccome questa problematica è comune ad altri studi modellistici condotti in ambito europeo (Geels et al., 2012), alcuni autori si sono dedicati alla definizione di un profilo che riesca ad interpretare al meglio il reale comportamento delle emissioni. In alcune tecniche modellistiche il profilo emissivo viene direttamente associato alla temperatura (Skjøth et al., 2004), il che comporta uno stretto legame tra simulazione emissiva e meteorologica. In aggiunta, secondo Geels et al., (2012), la temperatura a cui bisogna riferirsi per la costruzione del profilo orario non è la classica temperatura usata in meteorologia misurata a 2 m di altezza, ma la temperatura effettiva della superficie del terreno. Questo perché, specialmente durante la notte, la temperatura a 2 m di altezza può risultare superiore a quella superficiale, causando così una sovrastima delle concentrazioni notturne.

Risultano quindi necessari studi più approfonditi sulla costruzione di un profilo che rispecchi opportunamente l'effettiva modulazione delle emissioni di ammoniaca e sull'individuazione delle ulteriori problematiche che affliggono la qualità della stima dell'andamento del giorno tipo e delle concentrazioni nelle aree lontane dalle sorgenti di emissione.

8.2 Annullamento delle trasformazioni chimiche

La seconda fase dell'analisi di sensitività consiste nello spegnimento dell'algorithmo di CAMx che si occupa del calcolo delle reazioni chimiche. Tale operazione permette di valutare, per differenza rispetto al caso base, il ruolo delle trasformazioni chimiche nell'evoluzione della concentrazione degli inquinanti considerati.

Nel complesso, il sistema si dimostra molto sensibile alle reazioni chimiche, soprattutto per quegli inquinanti che subiscono trasformazioni. Ad esempio, composti come NO (Figura 8.8) e SO₂ (Figura 8.10), a causa dello spegnimento dei processi chimici del modello subiscono un notevole incremento delle concentrazioni, in quanto non vengono più consumati da alcuna reazione. Il valore della mediana della serie temporale estiva cresce da 0.5 ppb del caso base a 11.3 ppb nel caso di annullamento della chimica per NO, e da 0.7 ppb a 1.4 ppb per SO₂.

Inquinanti come NO₂ (Figura 8.9), PM₁₀ (Figura 8.11) e PM_{2.5} (Figura 8.12), al contrario, subiscono un decremento, perché le reazioni da cui hanno origine non sono supportate dal modello. La mediana della serie temporale estiva si riduce da 4.9 ppb del caso base a 1.3 ppb nel caso di annullamento della chimica per NO₂, da 14.8 µg/m³ a 10.6 µg/m³ per PM₁₀ e da 13.7 µg/m³ a 9.7 µg/m³ per PM_{2.5}.

Per il materiale particolato, nel complesso, le concentrazioni di PM₁₀ e di PM_{2.5}, non diminuiscono in modo così marcato, ad indicare che gran parte del particolato presente viene direttamente emesso dalle sorgenti come inquinante primario, oppure è frutto del trasporto di lunga distanza.

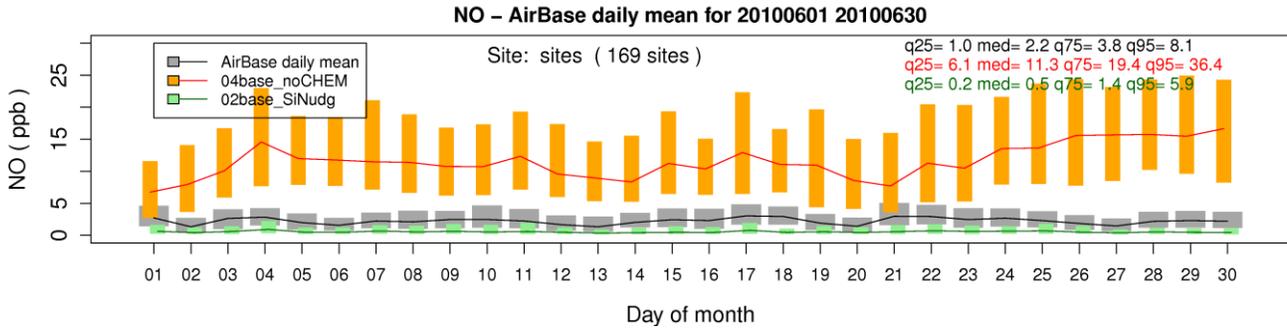


Figura 8.8: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di NO osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in arancione) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile delle serie

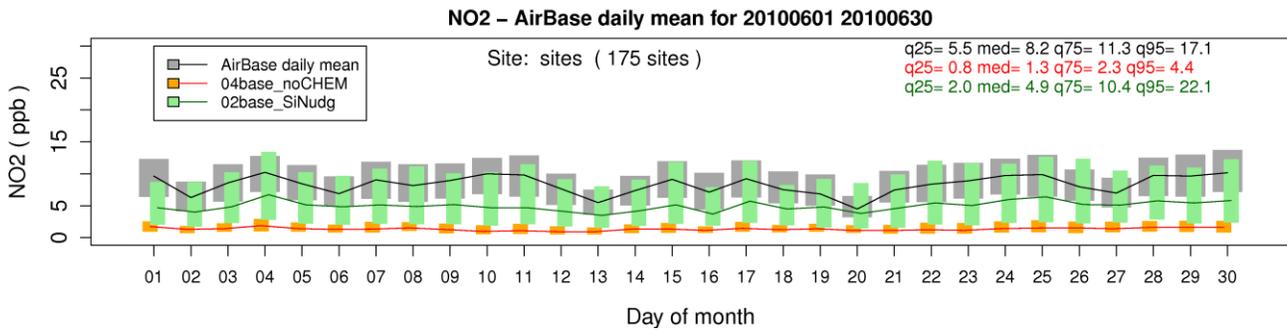


Figura 8.9: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di NO₂ osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in arancione) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile delle serie

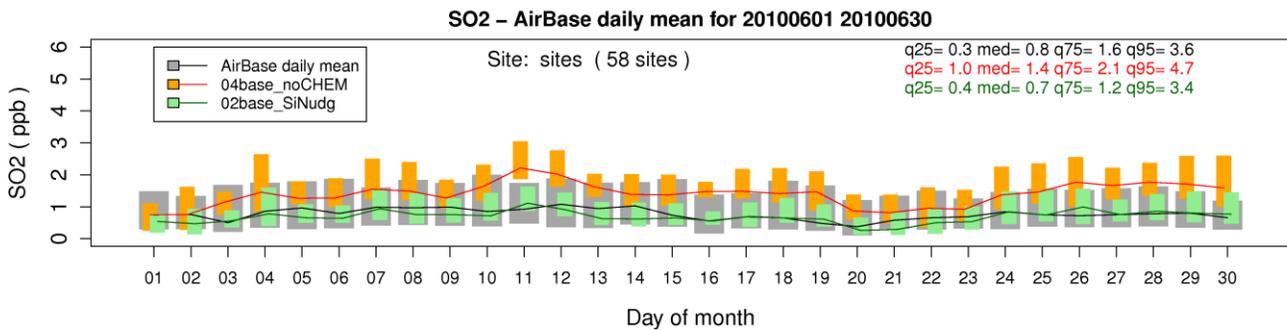


Figura 8.10: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di SO₂ osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in arancione) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile delle serie

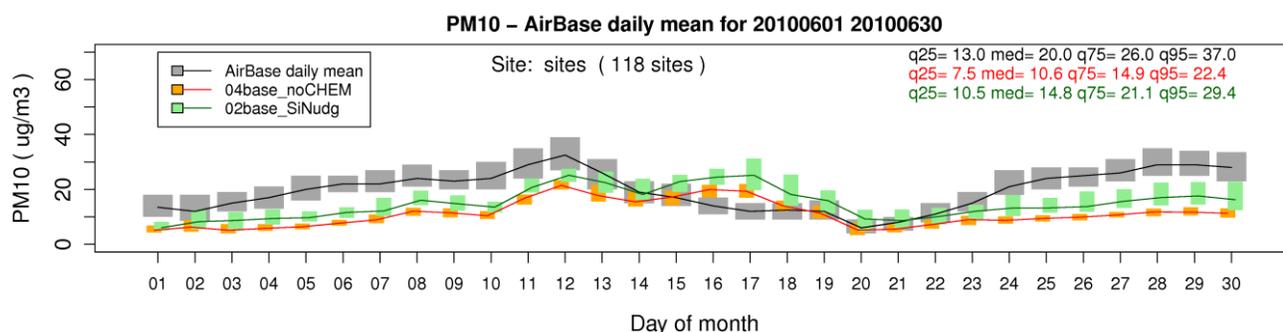


Figura 8.11: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in arancione) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile delle serie

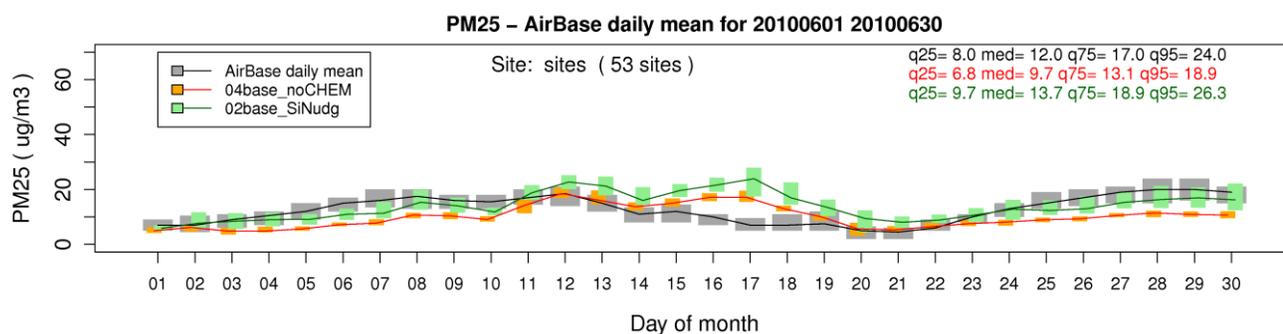


Figura 8.12: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di $PM_{2,5}$ osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in arancione) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile delle serie

Lo spegnimento della chimica, d'altro canto, non è un fattore chiave nel calcolo delle concentrazioni di ammoniaca. Come è possibile osservare dalla Figura 8.13 per Bertonico, dalla Figura 8.14 per Corte dei Cortesi e dalla Figura 8.15 per Milano via Pascal, l'andamento temporale delle concentrazioni di NH_3 diminuisce di pochi ppb rispetto al caso originario. Questo dimostra che, per i territori in questione, la quantità di ammoniaca a disposizione in atmosfera è ampiamente sufficiente a innescare le reazioni chimiche a cui prende parte, come la formazione di particolato secondario, e non svolge in alcun modo il ruolo di fattore limitante.

La mancanza di variazioni significative in seguito allo spegnimento della chimica nella stazione di Milano via Pascal, inoltre, consente di affermare che la sottostima di cui sono affetti i risultati della simulazione non è imputabile ad una sovrastima dei processi di trasformazione chimica.

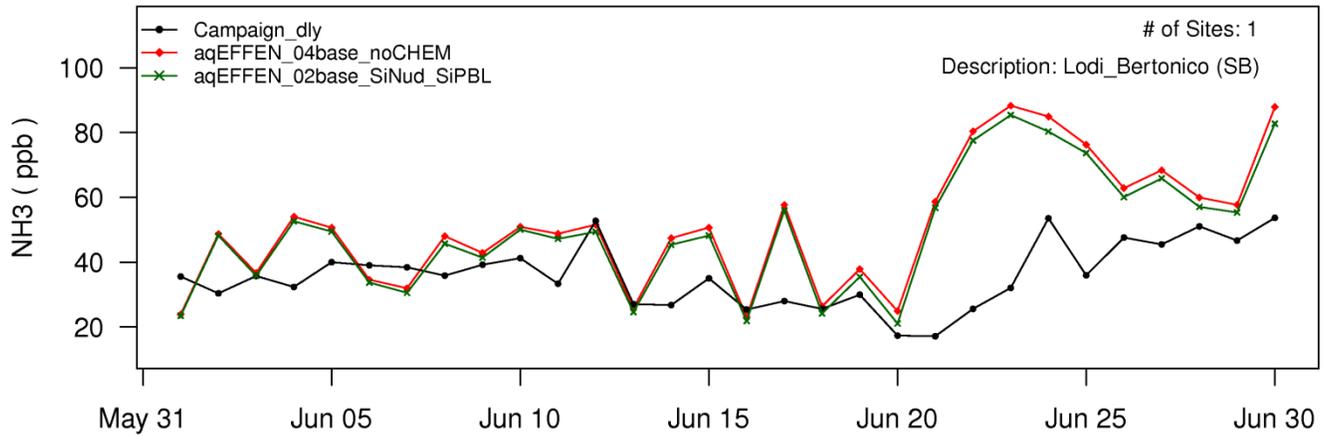


Figura 8.13: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in rosso), per la stazione di Bertonico e per il periodo SUMMER

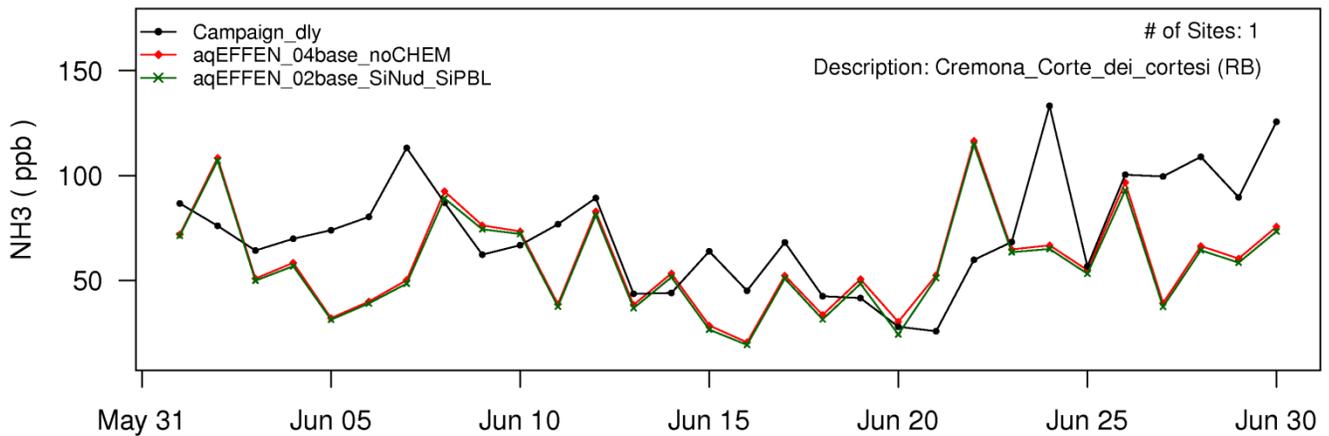


Figura 8.14: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in rosso), per la stazione di Corte dei Cortesi e per il periodo SUMMER

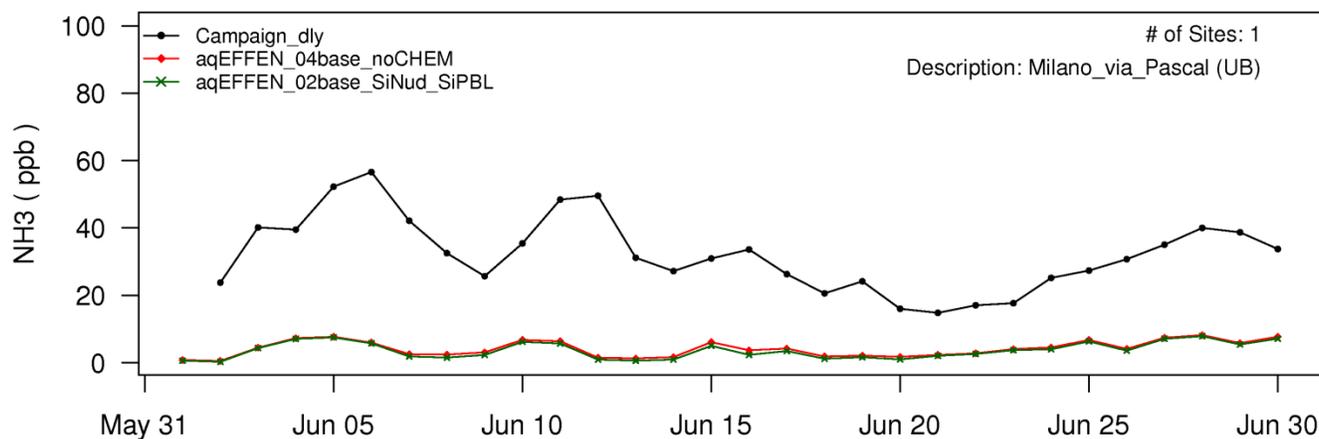


Figura 8.15: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in verde) e nel caso di spegnimento delle reazioni chimiche (in rosso), per la stazione di Milano via Pascal e per il periodo SUMMER

8.3 Annullamento del processo di deposizione

L'ammoniaca, come descritto nel capitolo 2.4, è un inquinante ampiamente soggetto ai fenomeni di deposizione, sia secca che umida. Per questo motivo, si è deciso di valutare la risposta del modello allo spegnimento di entrambi i processi.

8.3.1 Caso base

In primo luogo si è applicato l'annullamento del meccanismo di deposizione alla simulazione originaria, ovvero al caso in cui gli input di emissione di ammoniaca siano modulati secondo il profilo tradizionale per il macrosettore agricoltura. Le prove effettuate sono due, una nel caso di spegnimento della deposizione umida, e una nel caso di spegnimento della deposizione secca.

I risultati ottenuti nel caso dell'eliminazione della deposizione umida, ovviamente, sono limitati ai soli eventi di precipitazione, che nell'episodio estivo per cui è stata condotta la simulazione, ricadono nei giorni dal 15 al 20 giugno 2010 (capitolo 5.4.3). Secondo quanto appreso dall'analisi delle serie temporali di precipitazione osservate e simulate, illustrata nel capitolo 6.3, il modello sottostima l'evento di pioggia e lo colloca solamente nei giorni 19 e 20 giugno per l'area cremonese. In queste giornate, infatti, la concentrazione di NH_3 simulata, in caso di spegnimento della deposizione umida, risulta maggiore, come visibile nella Figura 8.16 per la stazione di Bertonico e nella Figura 8.17 per la stazione di Corte dei Cortesi. L'incremento che si registra, tuttavia, nonostante sia di minor entità a causa della sottostima dell'intensità di precipitazione, non è tale da risultare significativo se paragonato all'ingente quantità di ammoniaca che caratterizza i due siti.

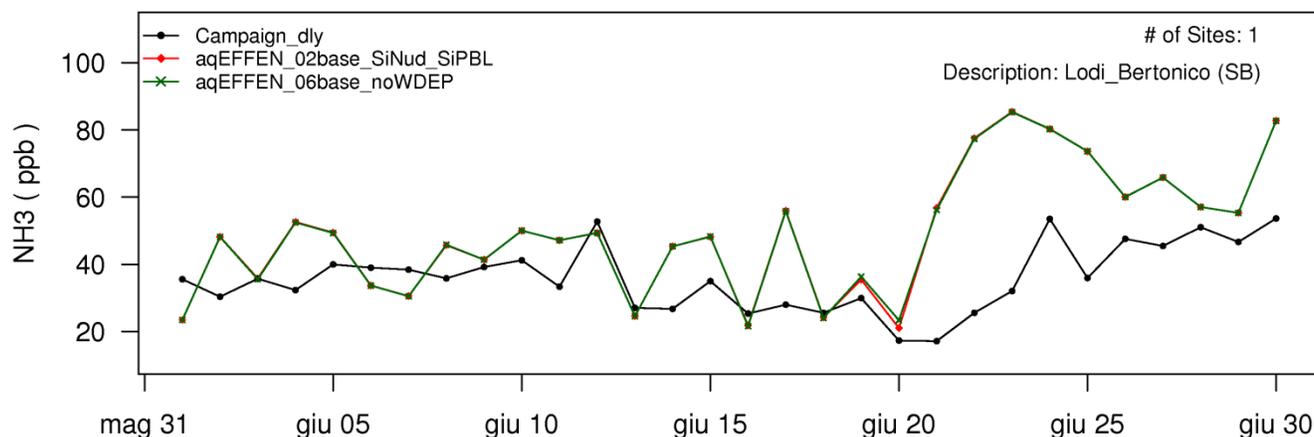


Figura 8.16: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione umida (in verde), per la stazione di Bertonico

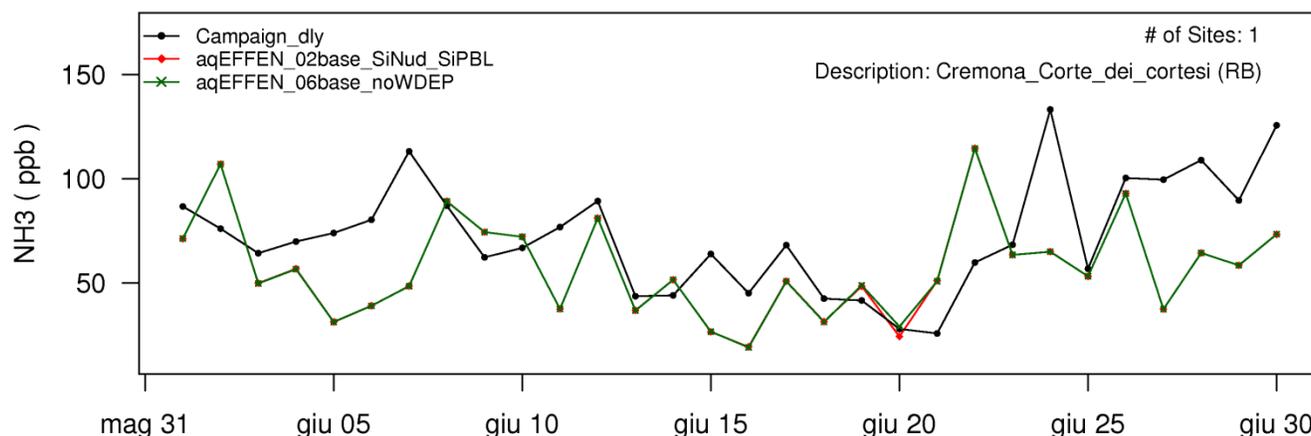


Figura 8.17: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione umida (in verde), per la stazione di Corte dei Cortesi

Nel caso dello spegnimento della deposizione secca, invece, i risultati della simulazione cambiano radicalmente in tutti i giorni del periodo analizzato e per tutte e 4 le stazioni per cui sono presenti le misure di ammoniaca. Dai grafici riportati dalla Figura 8.18 alla Figura 8.21 è possibile notare come le concentrazioni di NH_3 , prive del processo di deposizione, in alcuni casi superino anche il doppio delle concentrazioni simulate nel caso originario. È lecito affermare, quindi, che il modello appaia decisamente sensibile al meccanismo di deposizione secca. La Figura 8.20 inoltre, consente di rimarcare ulteriormente quanto già affermato nel capitolo 7.3.2: il modello riesce a individuare correttamente l'andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca caratteristico della stazione di Milano via Pascal, e l'aspetto che penalizza la qualità della simulazione per le aree in questione riguarda esclusivamente la grandezza dei valori assunti. Nel caso della simulazione effettuata con l'annullamento della deposizione, infatti, i maggiori quantitativi di ammoniaca in gioco consentono di incrementare i valori di concentrazione stimati fino a raggiungere quasi la cifra misurata, così che la buona correlazione tra l'andamento osservato e simulato risulti visibile più facilmente. Uno dei problemi della sottostima di ammoniaca, quindi, potrebbe risiedere proprio nell'eccessivo peso attribuito al processo di deposizione. Ulteriori osservazioni su questo aspetto sono riportate nel paragrafo 8.3.3.

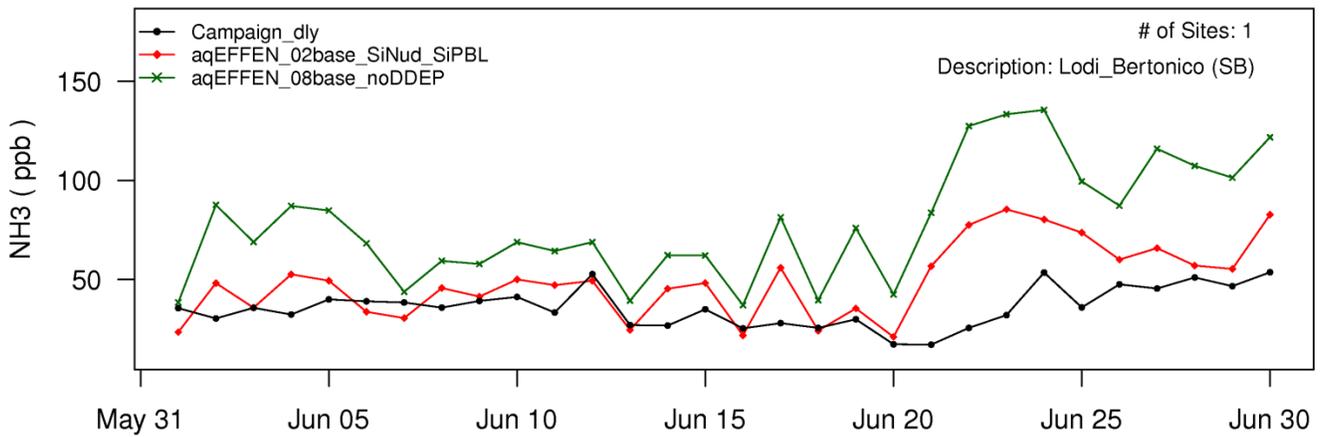


Figura 8.18: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Bertonico

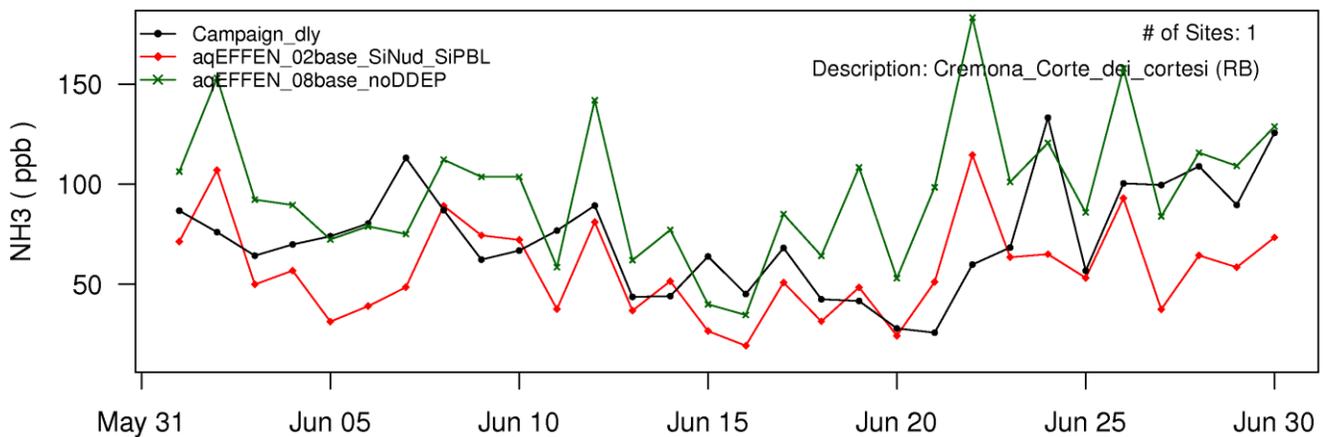


Figura 8.19: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Corte dei Cortesi

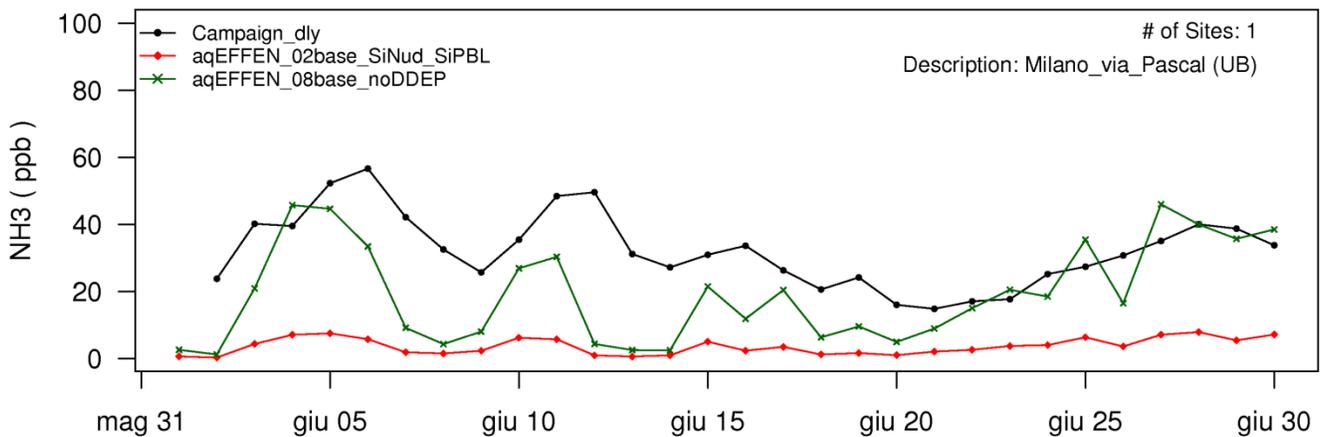


Figura 8.20: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Milano via Pascal

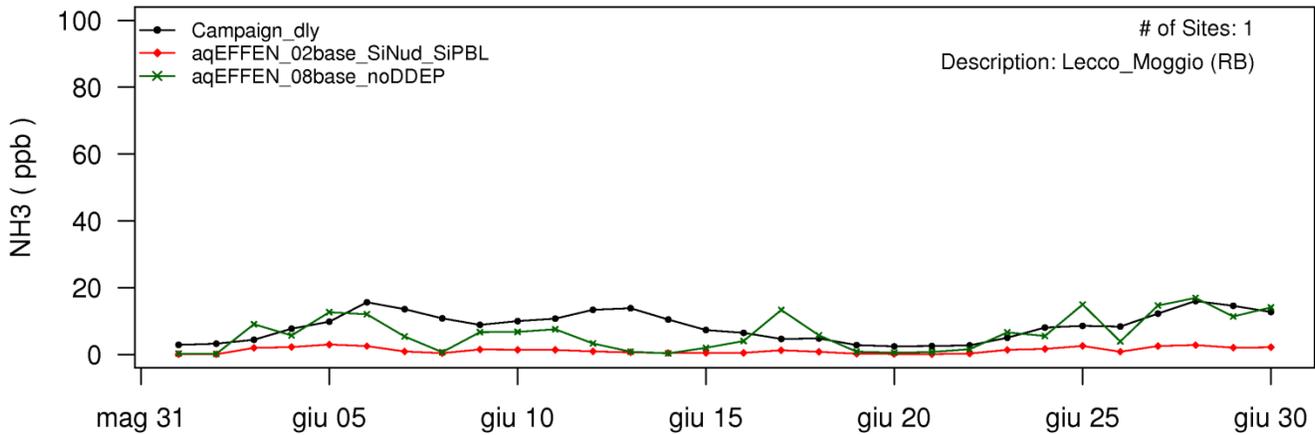


Figura 8.21: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH₃ osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Moggio

Lo stesso tipo di analisi condotta per altri inquinanti soggetti al fenomeno di deposizione secca, come PM₁₀ e PM_{2.5}, ha mostrato gli stessi risultati (Figura 8.22 e Figura 8.23): le concentrazioni di tutti e tre gli inquinanti, infatti, aumentano nettamente. Questo risultato dimostra ulteriormente quanto il modello risponda sensibilmente all'annullamento del meccanismo di deposizione secca.

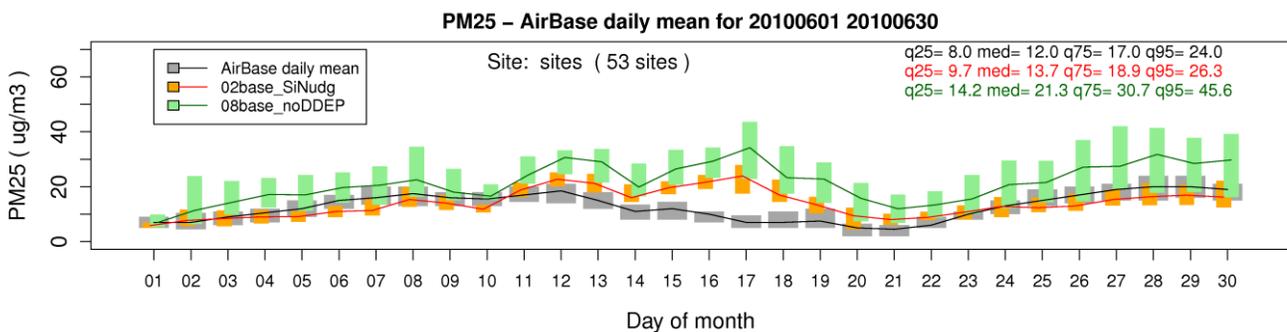


Figura 8.22: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{2.5} osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in arancione) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile delle serie

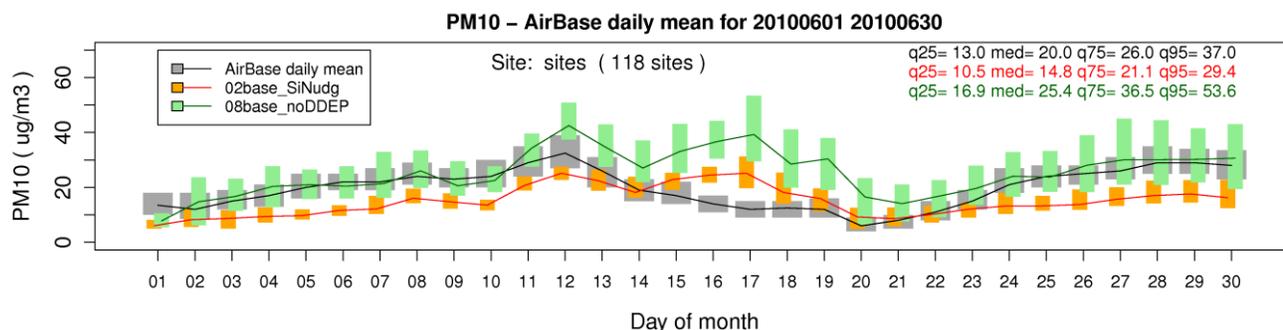


Figura 8.23: andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere di PM₁₀ osservate (in grigio) e simulate nel caso base (in arancione) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde) per l'episodio SUMMER. La linea continua rappresenta il valore della mediana, mentre le barre rappresentano l'ampiezza del range interquartile. In alto a destra sono riportati i valore del 25°, 50°, 75° e 95° percentile delle serie

L'ultima analisi condotta su questo tipo di simulazione riguarda il comportamento del giorno tipo per le concentrazioni di ammoniaca; i risultati mostrano anche in questo caso un sensibile aumento dei valori, sia per le stazioni limitrofe alle sorgenti emissive (Corte dei Cortesi, Figura 8.24) sia per quelle dislocate altrove (Milano via Pascal, Figura 8.25). Tale aumento tuttavia è comune sia alle ore notturne che alle ore diurne, così che l'andamento nell'arco nella giornata non subisca modifiche e la correlazione tra il comportamento osservato e stimato non migliori.

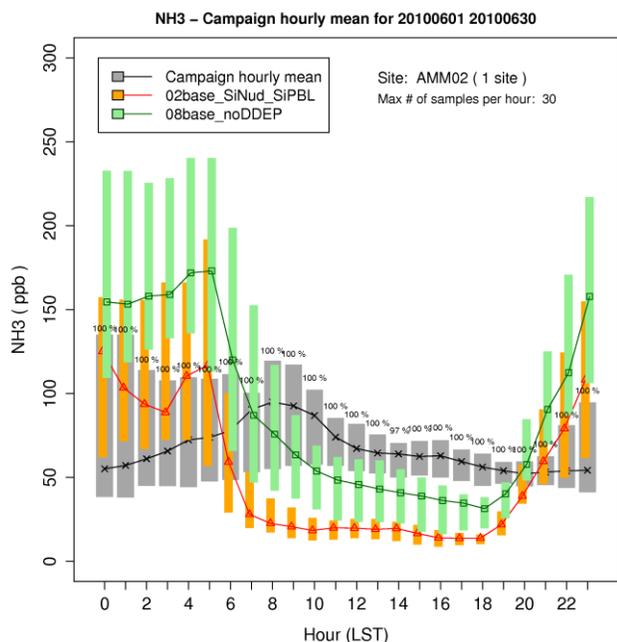


Figura 8.24: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Corte dei Cortesi. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

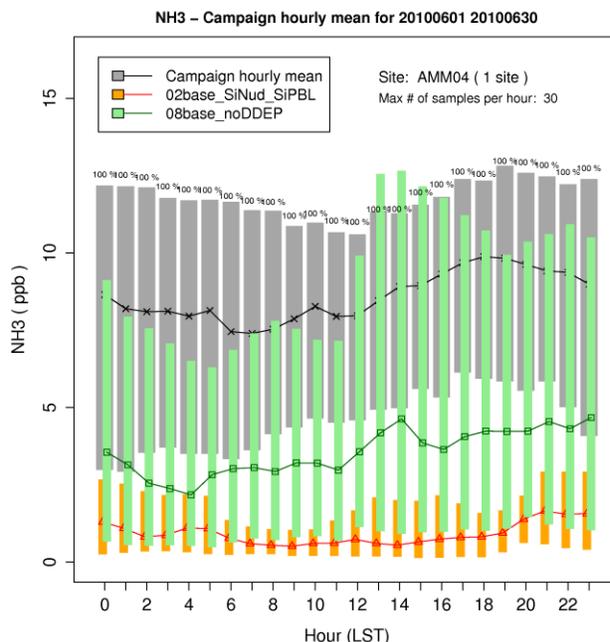


Figura 8.25: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso di spegnimento della deposizione secca (in verde), per la stazione di Milano via Pascal. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

Secondo quanto appreso dalle analisi precedenti in merito all'effetto dello spegnimento della deposizione secca sull'andamento delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca e degli altri inquinanti, potrebbe essere significativo dedicare ulteriori ricerche alla fase di calcolo dei valori di deposizione secca sviluppata da CAMx, in modo da poter ridurre eventualmente l'entità della sottostima.

Tali interventi tuttavia non rappresenterebbero una soluzione esaustiva ai problemi riscontrati dal modello, soprattutto per quanto riguarda il comportamento del giorno tipo simulato, che neanche con questi accorgimenti riesce a correlarsi correttamente a quello osservato.

8.3.2 Caso con profilo di modulazione delle emissioni orarie di ammoniaca modificato

Tra le simulazioni descritte nei paragrafi precedenti sono apparse particolarmente interessanti quella in cui è stato modificato il profilo di modulazione orario delle emissioni di ammoniaca, e quella in cui è stato trascurato il processo di deposizione secca. Per cui, l'ultima simulazione effettuata è stata implementata con entrambe le varianti.

I risultati ottenuti per il giorno tipo si rivelano molto interessanti: il cambiamento del profilo di emissione di ammoniaca, che abbassa le concentrazioni e nelle ore notturne, abbinato all'annullamento della deposizione, che incrementa le concentrazioni nelle ore diurne consente all'andamento delle concentrazioni stimate nell'arco della giornata di avvicinarsi notevolmente a quello delle concentrazioni osservate.

Per le stazioni come Bertonico (Figura 8.26) e Corte dei Cortesi (Figura 8.27), la correlazione tra i due andamenti migliora notevolmente soprattutto per la parte finale della giornata, mentre si ha un intervento di tendenza per la parte iniziale: le concentrazioni delle prime ore notturne risultano sottostimate e il picco della mattinata appare sovrastimato. Tale picco, inoltre, viene tuttora anticipato troppo da CAMx, ad indicare che la forza che continua a governare con influenza maggiore il comportamento dell'ammoniaca nell'arco della giornata rimane l'innalzamento del PBL.

Nelle stazioni di Milano via Pascal (Figura 8.28) e Moggio (Figura 8.29) la correlazione tra andamento simulato e osservato raggiunge degli ottimi livelli, ma il problema della sottostima delle concentrazioni permane anche nel caso estremo di annullamento totale della deposizione secca.

Tuttavia, l'aspetto fondamentale che si evidenzia da questa analisi è che, approfondendo le conoscenze sulla variazione del profilo emissivo di ammoniaca e sul giusto peso da attribuire alla deposizione secca, potrebbe essere possibile raggiungere delle buone prestazioni anche in merito alla simulazione dell'andamento delle concentrazioni di ammoniaca nell'arco della giornata.

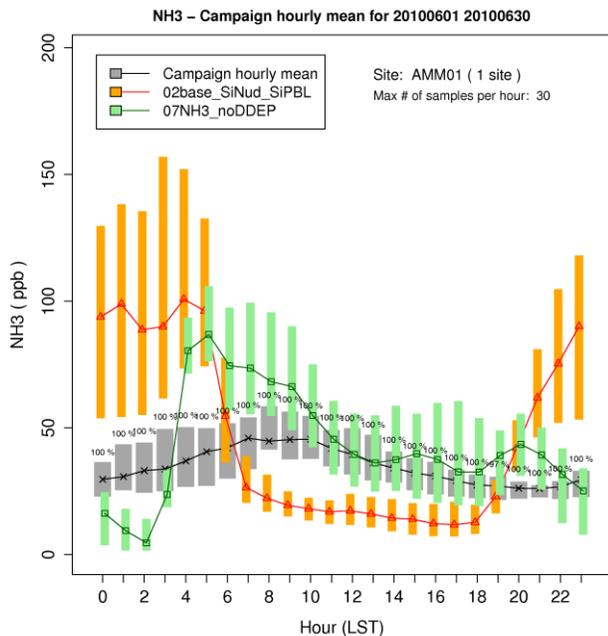


Figura 8.26: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Bertonico. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

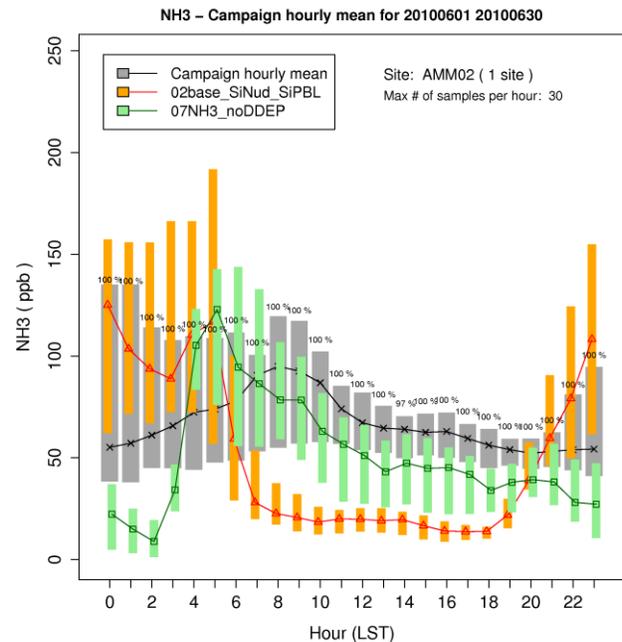


Figura 8.27: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Corte dei Cortesi. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

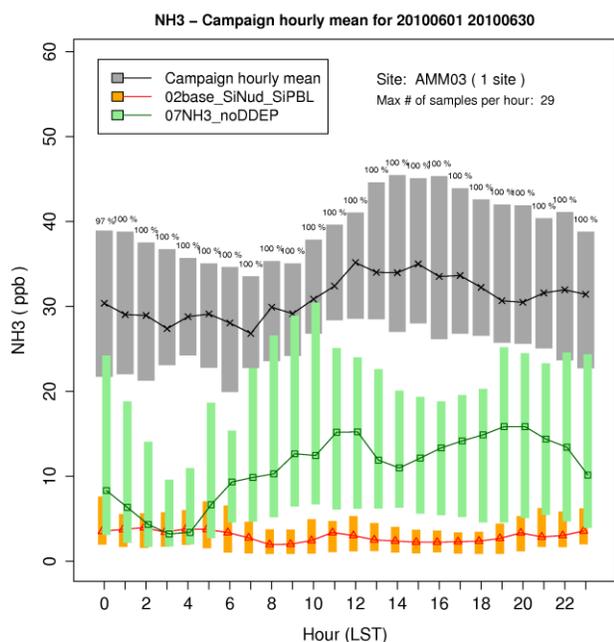


Figura 8.28: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Milano via Pascal. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

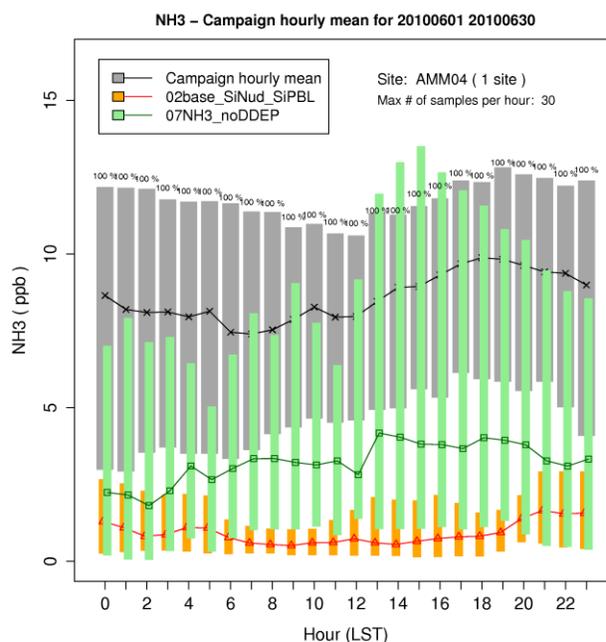


Figura 8.29: confronto tra l'andamento del giorno tipo osservato (in grigio) e simulato nel caso base (in arancione) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Moggio. I numeri riportati sopra ogni barra rappresentano la copertura di dati distinta ora per ora, come percentuale della numerosità massima (riportata in alto a destra)

Il passo successivo consiste nell'analizzare come il cambiamento appurato sulla struttura del giorno tipo influisca sull'andamento delle concentrazioni medie giornaliere nel periodo estivo. Per le stazioni di Bertonico (Figura 8.30) e Corte dei Cortesi (Figura 8.31) i valori non si discostano molto tra le due simulazioni, nonostante le modifiche con cui è stata condotta la seconda simulazione siano piuttosto condizionanti, soprattutto per quanto riguarda l'annullamento della deposizione secca. Quello che accade è che la sottostima delle concentrazioni notturne e la sovrastima del picco mattutino si controbilanciano nel calcolo della media giornaliera. Tuttavia è opportuno ricordare che il risultato ottenuto, seppur buono che sia, è frutto di un'ipotesi assolutamente non veritiera ma, con studi più approfonditi, si potrebbe giungere ad una combinazione ottimale tra la diminuzione della deposizione secca e la modifica del profilo emissivo, che consenta di simulare al meglio sia il comportamento del giorno tipo, che l'andamento delle concentrazioni nell'arco del mese.

Per le stazioni di Milano via Pascal (Figura 8.32) e Moggio (Figura 8.33), i risultati ottenuti sono simili a quanto ottenuto per il solo spegnimento della deposizione secca, ossia che i maggiori quantitativi di ammoniaca in atmosfera consentono l'incremento delle concentrazioni anche nelle aree lontane dalle sorgenti di emissione. L'effetto del cambio del profilo emissivo, quindi, ha ripercussioni anche a grandi distanze, a differenza di quando accade per la simulazione descritta del paragrafo 8.1 (Variazione del profilo di modulazione delle

emissioni orarie di ammoniaca), dove il fenomeno della deposizione smorza eccessivamente la variazione della modulazione oraria introdotta.

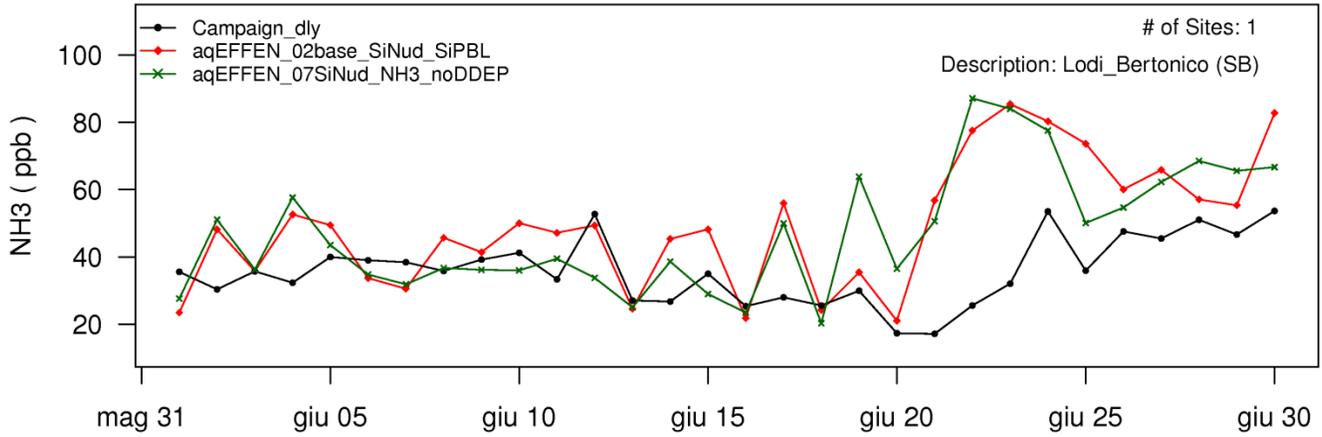


Figura 8.30: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Bertonico

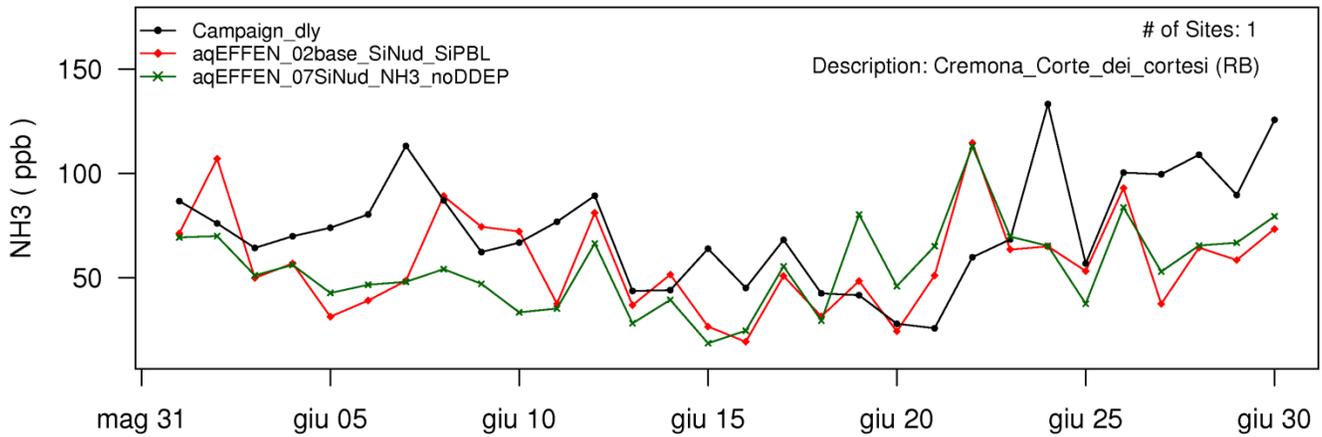


Figura 8.31: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Corte dei Cortesi

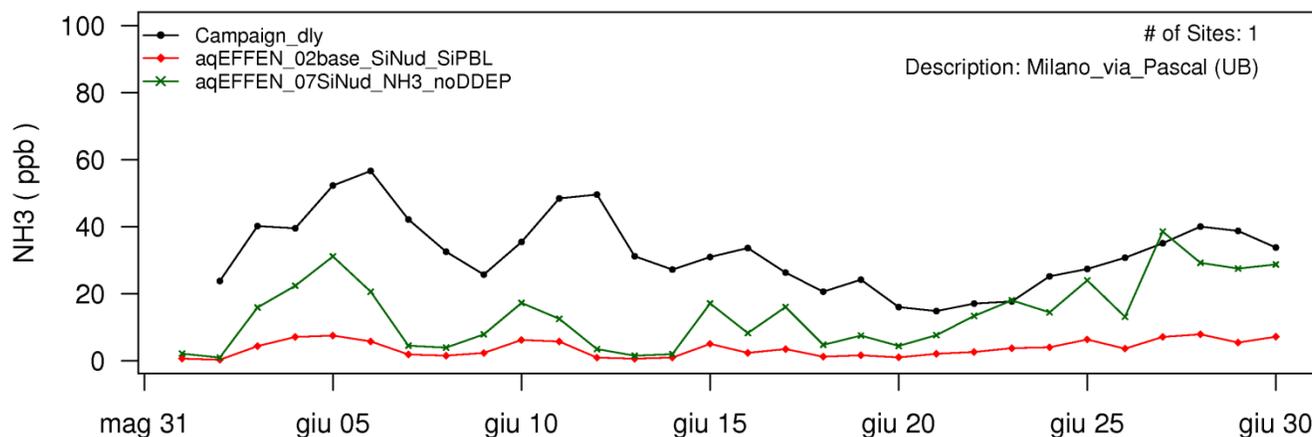


Figura 8.32: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Milano via Pascal

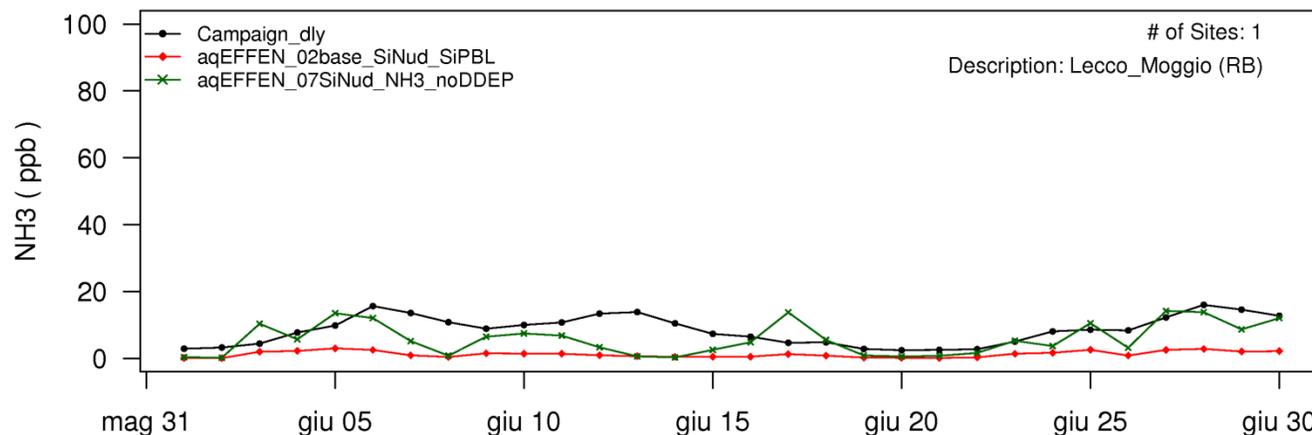


Figura 8.33: confronto tra l'andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di NH_3 osservate (in nero) e simulate nel caso base (in rosso) e nel caso con profilo emissivo modificato e deposizione secca trascurata (in verde), per la stazione di Moggio

8.3.3 Considerazioni sulla modellizzazione del fenomeno di deposizione secca

Come già accennato nel capitolo 2.4.1, la deposizione è un processo bidirezionale, ovvero è possibile sia un'emissione che un'assorbimento, in funzione della differenza di concentrazione tra l'aria e la superficie; il valore in cui la concentrazione nell'aria eguaglia quella nella pianta, è detto punto di compensazione (Asman et al., 1998). Quando il livello di ammoniaca nell'aria supera il punto di compensazione, si assiste al processo di deposizione (Asman et al., 1998). Il punto di compensazione dipende dalla tipologia del terreno, dall'umidità dell'aria, dalla presenza di altri composti acidi o basici sulla superficie delle foglie e dalla temperatura (Asman et al., 1998).

Tali accorgimenti tuttavia, non sono implementati nella maggior parte dei modelli di chimica e trasporto, come nel caso di CAMx, dove la schematizzazione della deposizione secca prevede un unico flusso unidirezionale.

Per questo motivo, e alla luce dell'importanza che ricopre la deposizione secca nella stima delle concentrazioni di ammoniaca sia nelle vicinanze che a distanza dalle sorgenti di emissione, recenti studi in letteratura si sono

focalizzati sul perfezionamento della modellizzazione del processo di deposizione secca, intesa come flusso bi-direzionale.

Nello studio modellistico elaborato da Dennis et al. (2010) è stato utilizzato un modello in cui è supportato il calcolo della deposizione secca come flusso bi-direzionale. I risultati ottenuti mostrano come la quantità di ammoniaca che si deposita per mezzo del processo bi-direzionale sia decisamente inferiore a quella calcolata tramite l'algoritmo classico unidirezionale. Nel caso di flusso bidirezionale infatti, la parte di ammoniaca che si deposita all'interno della stessa cella di emissione è pari a 8.4%, mentre nel caso di flusso unidirezionale sale fino al 15.4% (Dennis et al., 2010). Inoltre, nel grafico riportato in Figura 8.34 si osserva che, all'aumentare della distanza sottovento, la frazione di ammoniaca emessa che si deposita al suolo si mantiene sempre minore nel caso bi-direzionale (linea circolettata) rispetto al caso base (linea solida), così che il punto in cui l'ammoniaca emessa si dimezza viene raggiunto a distanze maggiori.

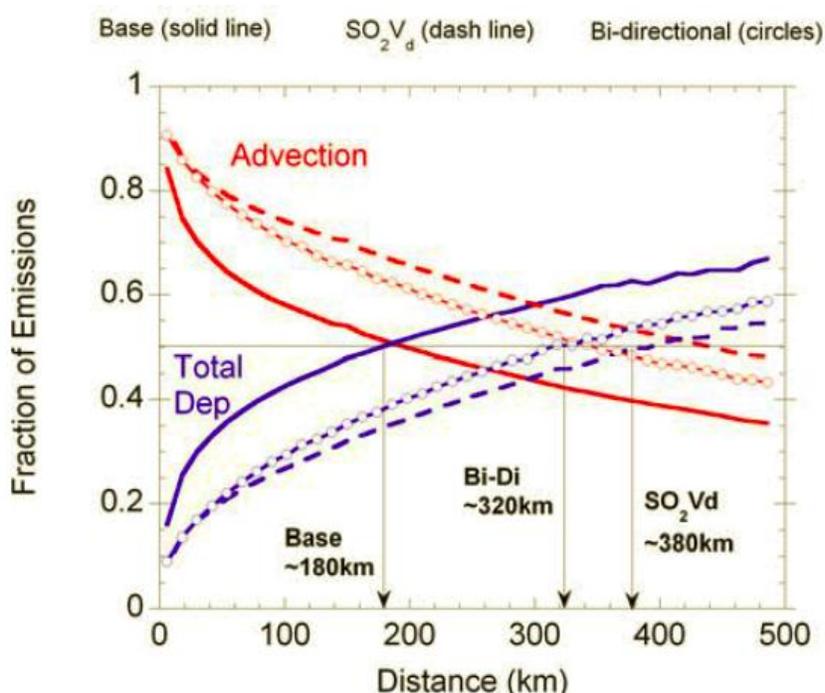


Figura 8.34: range di influenza dell'ammoniaca emessa da una singola cella, nel caso di deposizione secca calcolata come flusso unidirezionale (linea solida) e come flusso bi-direzionale (linea circolettata) (Dennis et al., 2010)

Anche nello studio di Zhang et al. (2010), i risultati ottenuti concordano con quanto discusso in precedenza, aggiungendo che la riduzione della frazione di ammoniaca depositata tende ad essere minore per quei territori in cui il contenuto di azoto presente nel terreno è elevato, o ha raggiunto il punto di saturazione a causa dell'elevata presenza di NH₃ in atmosfera, come ad esempio le aree agricole.

Inoltre, nella simulazione condotta da Wichink Kruit (2012) sempre mediante modellizzazione bi-direzionale della deposizione secca, è stato individuato un incremento delle concentrazioni di ammoniaca in tutto il territorio europeo, specialmente in prossimità di campi agricoli.

A fronte delle considerazioni effettuate in precedenza sull'eccessivo peso che il modello CAMx sembra attribuire al processo di deposizione secca una spiegazione più che plausibile alla sottostima delle

concentrazioni simulate potrebbe ricadere proprio nella mancata considerazione della deposizione secca come flusso bi-direzionale. A favore di ciò è opportuno aggiungere che nelle aree comprese tra Corte dei Cortesi e Milano, caratterizzate da territori agricoli e ingenti emissioni, il carico di idrogeno presente nel terreno potrebbe facilmente raggiungere il punto di saturazione, così da causare piuttosto frequentemente una riduzione se non addirittura un'inversione del flusso di deposizione.

Oltre alla mancata schematizzazione del flusso bi-direzionale della deposizione secca di ammoniaca, il modello CAMx di per sé sembra propenso ad accentuare il peso attribuito al processo di deposizione, rispetto a quanto emerso ad esempio per altri modelli di chimica e trasporto. Il grafico riportato in Figura 8.35, ottenuto nell'ambito del progetto EDIII (Bessagnet, 2013) sul confronto tra le performance di diversi modelli a scala europea, mostra come CAMx tenda a fornire, nel complesso, valori di deposizione secca di NH_x maggiori rispetto a quelli forniti dagli altri modelli, soprattutto per paesi come Spagna, Francia e Gran Bretagna.

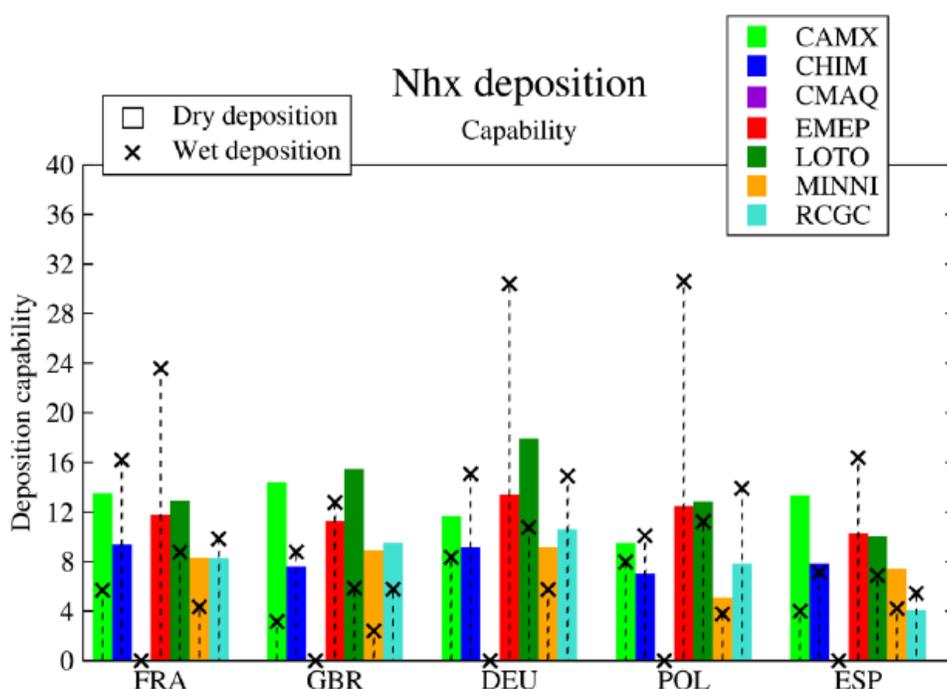


Figura 8.35: capacità di deposizione di NH_x , definita come deposizione/concentrazione per la deposizione secca e deposizione/concentrazione/precipitazione per la deposizione umida, ottenuta dall'applicazione di alcuni modelli di chimica e trasporto per alcuni paesi europei (Francia, Gran Bretagna, Germania, Polonia e Spagna) per l'anno 2009 (Bessagnet 2013)

Le ipotesi avanzate nei paragrafi precedenti, quindi, trovano riscontri bibliografici ampiamente concordanti. A fronte di ciò, la necessità di incentrare gli sviluppi futuri sull'ottimizzazione del calcolo della deposizione secca ad opera di CAMx assume un ruolo prioritario.

8.4 Conclusioni sui risultati ottenuti dall'analisi di sensitività

L'analisi di sensitività condotta per lo studio in questione ha portato alla modifica di tre parametri fondamentali, nell'ordine la modifica del profilo di modulazione delle emissioni orarie di ammoniaca, lo spegnimento delle trasformazioni chimiche e l'annullamento della fase di deposizione secca e umida.

Per la realizzazione del primo punto è stato sostituito, all'interno del modello SMOKE, il profilo di disaggregazione temporale per il macro-settore agricoltura con un profilo specifico per l'ammoniaca elaborato da SMOKE. I risultati ottenuti mostrano una forte sensibilità a tale modifica nelle aree ad alta intensità emissiva e una bassa sensibilità nelle aree remote. L'andamento delle concentrazioni medie orarie nell'arco della giornata, tuttavia, non riflette di pari passo il cambiamento del profilo emissivo: si registra infatti una diminuzione delle concentrazioni per le ore notturne mentre la situazione diurna rimane pressoché invariata, segno che in quella parte della giornata la maggior forza in gioco rimane l'innalzamento del PBL. Il mancato incremento delle concentrazioni diurne, inoltre, si riflette anche sull'andamento delle medie giornaliere, le quali risultano nel complesso ulteriormente sottostimate.

L'annullamento delle reazioni chimiche, invece, ha influenzato in maniera piuttosto esigua la stima delle concentrazioni di NH_3 : la quantità di ammoniaca presente nel dominio di simulazione è talmente elevata che solo una piccola parte di essa viene consumata dalle reazioni chimiche, a tal punto da non costituire assolutamente un fattore limitante nella formazione di inquinanti secondari.

La terza e ultima modifica, infine, riguarda lo spegnimento del processo di deposizione, che è stato in primo luogo applicata agli input emissivi originari, senza modifica del profilo di modulazione. I risultati ottenuti per lo spegnimento della deposizione umida mostrano un lieve aumento delle concentrazioni, limitate ovviamente ai giorni in cui si sono verificati eventi di pioggia. I risultati ottenuti per lo spegnimento della deposizione secca, invece, mostrano variazioni molto più significative: gli incrementi nelle stime delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca sono notevoli, sia per le aree vicine alle sorgenti di emissione, che per quelle lontane.

La stessa modifica accompagnata dal cambiamento del profilo di modulazione delle emissioni di NH_3 ha mostrato delle evoluzioni significative anche nella struttura del giorno tipo: le concentrazioni medie orarie sono diminuite nelle ore notturne e aumentate nelle ore diurne, a tal punto da migliorare decisamente la correlazione esistente tra i valori osservati e quelli simulati. Lo spegnimento della deposizione, in aggiunta, consente di apprezzare l'effetto della variazione del profilo emissivo di NH_3 anche nei luoghi più distanziati dalle fonti di emissione.

Di conseguenza, il profilo di modulazione delle emissioni orarie di NH_3 e il processo di deposizione secca si candidano come due elementi fondamentali su cui focalizzare le ricerche future atte a ottimizzare le prestazioni del modello.

La modellizzazione della distribuzione secca, inoltre, è emersa come fattore chiave anche in altri studi presenti in letteratura: nella maggior parte dei modelli infatti, tale fenomeno è ancora schematizzato come un flusso uni-direzionale, quando è ormai nota dal punto di vista teorico la sua natura bi-direzionale. Solo alcuni modelli innovativi supportano quest'ultima classificazione e i risultati ottenuti mostrano come la frazione di ammoniaca che si deposita calcolata tramite processo bi-direzionale sia decisamente minore di quella calcolata tramite il processo uni-direzionale.

Infine, da uno studio condotto su come il processo di deposizione viene simulato da parte di alcuni dei principali modelli di chimica e trasporto, è emerso che CAMx è proprio uno dei modelli che attribuisce maggior peso al processo di deposizione secca.

Anche i riscontri bibliografici, quindi, confermano la possibilità che la sottostima generale riscontrata nei risultati della simulazione sia dovuta a un'intensità eccessiva attribuita da CAMx al processo di deposizione secca, il quale, insieme alla costruzione di un appropriato profilo di modulazione delle emissioni di ammoniaca, si profila come elemento prioritario su cui incentrare gli sviluppi futuri.

9 Conclusioni e Sviluppi futuri

L'andamento delle concentrazioni di ammoniaca presenti in Lombardia nell'anno 2010 è stato investigato tramite l'analisi di misure in continuo e la ricostruzione modellistica ad opera del modello euleriano di chimica e trasporto CAMx.

Il dominio di simulazione scelto copre l'intera pianura padana, così da poter ricostruire i processi di trasformazione degli inquinanti primari e di formazione di quelli secondari, in particolare quelli relativi al PM, alla giusta scala spazio-temporale. L'analisi della capacità descrittiva del modello, con specifico riferimento al caso dell' NH_3 , è invece limitata alla sola Lombardia, regione per cui sono disponibili le misure della Rete di Rilevamento della Qualità dell'Aria (RRQA) di ARPA Lombardia.

L'analisi delle misure di ammoniaca ha mostrato risultati che ben si prestano ad essere paragonati a quelli presenti in letteratura per aree simili, dal punto di vista della variabilità stagionale e giornaliera, ma non dal punto di vista della grandezza dei valori misurati.

Riguardo al primo aspetto, infatti, le concentrazioni medie giornaliere sono distribuite nel corso dell'anno secondo il classico andamento che prevede i massimi nel periodo estivo e i minimi in quello invernale. Le concentrazioni medie orarie sono distribuite nell'arco della giornata evidenziando un massimo mattutino e un minimo serale tipici delle aree ad elevata intensità emissiva, e un incremento nelle ore pomeridiane, caratteristico delle aree a bassa intensità emissiva.

In riferimento alla seconda considerazione, invece, le concentrazioni medie giornaliere rilevate nelle aree prossime agli allevamenti e alle attività agricole superano in alcuni casi anche i $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e risultano nettamente superiori rispetto a quelle riportate in letteratura per casi analoghi.

Tali considerazioni inoltre, si sono rivelate comuni sia all'analisi relativa all'anno 2010, che a quella relativa all'anno tipo, mediato sugli anni dal 2007 al 2011.

La simulazione modellistica per la stima della distribuzione spaziale delle concentrazioni di ammoniaca nel bacino padano è stata sviluppata per due distinti periodi del 2010: il primo, denominato SUMMER, copre tutto il mese di giugno, mentre il secondo, denominato FALL, si estende dal 15 settembre al 14 ottobre. Tali periodi, che sono stati scelti in funzione della disponibilità di misure di ammoniaca e della presenza di comportamenti peculiari di NH_3 e degli altri inquinanti come NO_x e PM_{10} , evidenziano due situazioni differenti ma entrambe particolarmente rappresentative dell'inquinamento tipico del bacino padano

Dall'indagine più dettagliata effettuata in merito ai due periodi di simulazione è emerso che l'ammoniaca, nelle aree prossime alle sorgenti di emissione, condivide un comportamento simile a quello degli inquinanti emessi localmente, come gli ossidi di azoto, mentre nelle aree distanti mostra una correlazione scarsa o addirittura opposta.

Il confronto con l'analisi meteorologica rivela inoltre, un duplice effetto dell'azione del vento a seconda dell'area con cui esso interagisce:

- nei luoghi a diretto contatto con le fonti emissive, l'azione del vento tende a disperdere gli inquinanti, per cui in corrispondenza dei massimi di velocità del vento si registrano i minimi di concentrazione.

- nelle aree distanti dalle sorgenti emmissive, l'azione del vento spesso comporta il trasporto di inquinanti dalle zone in cui l'ammoniaca è presente in maggiori quantità, per cui i picchi di velocità del vento sono concomitanti ai picchi di concentrazione.

Dall'analisi delle rose dei venti emerge che la maggior parte dei venti proviene dai settori compresi tra EST e SUD il che, per il caso in questione conferma l'ipotesi del trasporto di ammoniaca dalle aree meridionali della Lombardia, in cui sono presenti numerosi allevamenti di suini, verso l'area milanese.

La fase successiva, relativa alla simulazione modellistica, ha coinvolto in primo luogo l'utilizzo del modello SMOKE per la disaggregazione spaziale e temporale delle emissioni, e del modello WRF per la simulazione meteorologica; quest'ultima è stata predisposta attraverso una serie di prove che hanno permesso di individuare la configurazione di simulazione migliore. In particolare è stato approfondito il ruolo della tecnica di *nudging*, che consiste nell'assegnare ad alcune variabili meteorologiche i valori misurati in determinati punti del dominio, in modo da indirizzare il modello verso la giusta direzione da intraprendere. Le prestazioni migliori si sono ottenute con l'applicazione del *nudging* sia al di sopra che al di sotto del PBL, e i corrispondenti risultati sono stati scelti come input da destinare al modello di chimica e trasporto CAMx.

La simulazione meteorologica ha mostrato una buona ricostruzione delle caratteristiche complessive dei due periodi, presentando tuttavia alcune sottostime e sovrastime sistematiche.

Il risultati elaborati dal modello CAMx si sono rivelati, complessivamente, piuttosto soddisfacenti, soprattutto nel minimizzare gli scarti, ovvero nel ricostruire i valori medi, per quanto riguarda il periodo estivo e nel massimizzare la correlazione, ovvero nel replicare la variabilità temporale, per quanto riguarda il periodo autunnale.

Il modello, inoltre, ha mostrato ottime prestazioni in merito alla stima delle concentrazioni medie giornaliere di ammoniaca nelle aree ad alta intensità emissiva, sia per quanto riguarda la correlazione tra andamento osservato e simulato, sia per quanto riguarda i valori assoluti.

Nelle aree a bassa o nulla intensità emissiva, invece, il modello non riesce a replicare correttamente l'ordine di grandezza delle misure, così che la sottostima risulta particolarmente accentuata.

Nel complesso, la tendenza alla sottostima delle concentrazioni medie giornaliere da parte del modello è comune a tutto il dominio dove non insistano le principali fonti emmissive.

Le prestazioni relative alla stima delle concentrazioni medie orarie invece, si sono rivelate piuttosto deficitarie, in quanto i valori simulati non sono in grado di replicare il corretto andamento delle misure: si assiste infatti a una forte sovrastima notturna e ad una forte sottostima diurna.

Riassumendo, le problematiche emerse dall'analisi dei risultati della simulazione coinvolgono due aspetti:

- La sottostima delle concentrazioni nelle aree distanziate dalle sorgenti di emissione
- La mancata correlazione tra l'andamento del giorno tipo simulato e osservato.

L'analisi di sensitività condotta al fine di individuare le cause delle discrepanze della simulazione rispetto ai due aspetti sopraelencati, ha evidenziato come il modello sia particolarmente sensibile alla variazione di due elementi fondamentali, che riguardano rispettivamente:

- la modifica del profilo di modulazione delle emissioni orarie di ammoniaca

- lo spegnimento del processo di deposizione secca.

Più precisamente, riguardo al primo punto è stato sostituito il profilo standard di modulazione delle emissioni orarie con un altro profilo apparentemente più indicato, sempre derivato dalla letteratura, in cui le emissioni sono ripartite maggiormente durante il dì e in misura minore durante la notte. Le variazioni conseguite nell'andamento del giorno tipo si sono rivelate significative tuttavia per le sole aree ad alta intensità emissiva, e per le sole ore notturne. Nelle ore diurne, infatti, la forza principale che governa l'andamento delle concentrazioni è assegnata da parte del modello all'innalzamento del PBL.

I risultati conseguiti in seguito allo spegnimento della deposizione secca, invece, hanno mostrato un'estrema sensibilità da parte del modello alla variazione di questo parametro: le concentrazioni medie giornaliere stimate sono risultate nettamente maggiori, anche nelle aree lontane dalle sorgenti emissive.

Le conseguenze più significative, tuttavia, si riscontrano quando entrambe le modifiche sono applicate alla simulazione in quanto l'aumento delle concentrazioni di ammoniaca, derivante dallo spegnimento della deposizione secca, consente di esaltare gli effetti del cambiamento del profilo di modulazione delle emissioni sia sul giorno tipo, sia sui valori assoluti assunti dalle concentrazioni medie giornaliere, anche nelle aree a bassa intensità emissiva.

È stato appurato invece che il ruolo delle reazioni chimiche nel determinare gli esiti della simulazione non è dominante, poiché la simulazione di prova a chimica spenta non ha subito particolari variazioni a causa della grande disponibilità di ammoniaca in fase gassosa.

Lo studio condotto sembra quindi evidenziare come una delle cause principali della difficoltà del modello a trasportare l'ammoniaca al di fuori delle aree emissive sia da attribuire all'eccessivo peso che CAMx conferisce al processo di deposizione secca.

Il motivo di questa problematica potrebbe risiedere nella difficoltà da parte dei modelli di schematizzare l'esatto funzionamento del meccanismo di deposizione secca. Da letteratura è noto infatti che la deposizione è un processo bi-direzionale, ovvero è possibile sia un'emissione che un'assorbimento, in funzione della differenza di concentrazione tra l'aria e la superficie. Questo aspetto può assumere un ruolo particolarmente rilevante nelle aree fortemente emissive, quindi caratterizzate da alte concentrazioni di ammoniaca nel terreno che possono inibire il processo di deposizione secca. La maggioranza dei modelli di chimica e trasporto, tra cui CAMx, tuttavia, supportano il solo meccanismo unidirezionale, di flusso verso la superficie e non viceversa. Diversi studi in letteratura hanno dimostrato che la mancata considerazione di questo aspetto comporta una sovrastima della frazione di ammoniaca che si deposita al suolo, e di conseguenza una sottostima delle concentrazioni presenti in atmosfera e quindi potenzialmente soggette a trasporto sull'intero bacino.

Infine, se confrontato con altri modelli di chimica e trasporto, CAMx appare come uno dei modelli in cui il processo di deposizione secca assume un rilievo maggiore.

Le considerazioni appena effettuate dimostrano come lo sviluppo di ulteriori ricerche future sia fondamentale per migliorare la qualità della ricostruzione modellistica delle concentrazioni di ammoniaca nel bacino padano, soprattutto nei due aspetti in cui si è rivelata deficitaria. Gli obiettivi principali su cui dovranno focalizzarsi tali ricerche riguardano:

- la costruzione di un profilo *ad hoc* che consenta la corretta modulazione delle emissioni orarie di ammoniaca
- la modifica della fase di calcolo della deposizione secca, in modo tale da compensare il mancato riconoscimento, da parte del modello, della natura bidirezionale del flusso che regola lo scambi fra atmosfera e superficie del suolo.

Bibliografia

- Adams, P.J., Seinfeld, J.H., 2001. General circulation model assessment of direct radiative forcing by the sulfate-nitrate-ammonium-water inorganic aerosol system. *Journal of Geophysical Research* 106, 1097-1111
- Andreae, M.O., Merlet, P., 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles* 15, 955-966.
- Aneja, V.P., Chauhan, J.P., Walker, J.T., 2000. Characterisation of atmospheric ammonia emissions from swine waste storage and treatment lagoons. *Journal of Geophysical Research* 105, 11535-11545.
- Aneja, V.P., Malik, B.P., Tong, Q., Kang, D., Overton, J.H., 2001. Measurement and modeling of ammonia emissions at waste treatment lagoon-atmosphere interface. *Water, Air and Soil Pollution, Focus* 1, 177-188.
- Ansari, A.S., Pandis, S.N., 1998. Response of inorganic PM_{2.5} to precursor concentrations. *Environmental Science and Technology* 32, 2706-2714.
- Asman, W.A.H. 1992. Ammonia emission in Europe: updated emission and emission variations. Report 228471008. National Institute of Public Health and Environmental Protection (RIVM), Bilthoven, The Netherlands.
- Asman, W.A.H., 1994. Emission and deposition of ammonia and ammonium. *Nova Acta Leopoldina* NF 70, 263-297.
- Asman, W.A.H., Drukker, B., Janssen, A.J. 1988. Modelled historical concentrations and depositions of ammonia and ammonium in Europe. *Atmospheric Environment* 22, 725-735.
- Asman, W.A.H., Jensen, P.K., 1993. Processer for våddepotion (Wet deposition processes, in Danish). Danish Sea Research Programme 90, report No. 26. Danish Environmental Protection Agency, Copenhagen, Denmark.
- Asman, W.A.H., Sutton, M.A., Schjørring, J.K. 1998. Ammonia: emission, atmospheric transport and deposition. *New Phytol* 139, 27-48.
- Asman, W.A.H., van Jaarsveld, H.A., 1990. Variable-resolution Statistical Transport Model Applied for Ammonia and Ammonium (Report No. 228471007). National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, The Netherlands.
- Asman, W.A.H., van Jaarsveld, J.A., 1992. A variable-resolution transport model applied for NH_x for Europe. *Atmospheric Environment* 26A, 445-464.
- Atkins, D.H.F., Lee, D.S., 1993. Indoor concentrations of ammonia and the potential contribution of humans to atmospheric budgets. *Atmospheric Environment* 27A, 1-7.
- Baek, B.H., Aneja, V.P., Tong, Q., 2004. Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. *Environmental Pollution* 129, 89-98.
- Bai, Z., Dong, Y., Wang, Z., Zhu, T., 2006. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure. *Environment International* 32, 303-311
- Barrett K, Berge E., 1996. Transboundary air pollution in Europe (Part 1 and 2). EMEP/MSC-W report 1/96. Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.
- Barthelmie, R. J., Pryor, S.C., 1998. Implications of ammonia emissions for fine aerosol formation and visibility impairment – a case study from the lower Fraser valley, British Columbia. *Atmospheric Environment* 32, 345-352

- Battye,R., Battye,W., Overcash,C., Fudge,S., 1994. Development and selection of ammonia emission factors. Final report prepared for: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development. Whashington, D.C.
- Bauer, C.F., Andren, A.W., 1985. Emissions of vapor-phase fluorine and ammonia from the Columbia coal-fired power plant. *Environment Science and Technology* 19, 1099-1103.
- Bessagnet, 2013. Personal communication.
- Bouwman, A.F., Lee, D.S., Asman, W.A.H., Dentener, F.J., Van der Hoek, K.W., Olivier, J.G.J. 1997. A global high-resolution emission inventory for ammonia. *Global Biogeochemical Cycles* 11, 561-587.
- Buijsman,E., Maas,H F.M., Asman, W.A.H.,1987. Anthropogenic NH₃ emissions in Europe. *Atmospheric Environment* 21, 1009-1022.
- Buijsman,E., Aben,J. M. M., Van Elzakker,B.G., Mennen,M.G., 1998. An automatic atmospheric ammonia network in the Netherlands, set-up and results. *Atmospheric Environment* 32, 317-324.
- Burden, F.R., Foerstner, U., McKelvie, I.D., Guenther, A., 2002. *Environmental Monitoring Handbook*. McGraw-Hill, New York, Chicago, San Francisco, Lisbon, London, Madrid, Mexico City, Milan, New Delhi, San Juan, Seoul, Singapore, Sydney, Toronto, 18.03-18.16.
- Burton, S.A.Q., Watson-Craik, I.A., 1998. Ammonia and nitrogen fluxes in landfill sites: applicability to sustainable landfilling. *Waste Management and Research* 16, 41-53.
- Carlesso, B., Marani, G.F., 1995. Recovery of ammonia from carbonation vent gases. *Zuckerindustrie* 120, 598-601.
- CENR Air Quality Research Subcommittee, 2000. *Atmospheric Ammonia: Sources and Fate. A Review of Ongoing Federal Research and Future Needs*.
- Clarisse,L., Clerbaux,C., Dentener,F., Hurtmans,D., Coheur,P.F., 2009. Global ammonia distribution derived from infrared satellite observations. *Nature Geoscience*, DOI: 10.1038/NGEO551
- Columbani, P., Späti, S., Spleiss, C., Frey-Rindova, P., Wenk, C., 1997. Exercise-induced sweat nitrogen excretion: evaluation of a regional collection method using gauze pads. *Zeitschrift für Ernährungswissenschaft* 36, 237-243.
- Czarnowski, D., Langfort, J., Pilis, W., Gorski, J., 1995. Effect of a low-carbohydrate diet on plasma and sweat ammonia concentrations during prolonged non-exhausting exercise. *European Journal of Applied Physiology* 70, 70-74.
- Danalatos,D., Glavas,S., 1999. Gas phase nitric acid, ammonia and related particulate matter at a Mediterranean coastal site, Patras, Greece. *Atmospheric Environment* 33, 3417-3425.
- Davies, S., Spanel, P., Smith, D., 1997. Quantitative analysis of ammonia on the breath of patients in end-stage renal failure. *Kidney International* 52, 223-228.
- De Martini,A., Angelino,E., Bessi,A., Costa,M. P., Lazzarini,M., Peroni,E, 2009. Ammoniaca in atmosfera: misure e valutazioni modellistiche. Progetto PARFILL – III annualità.
- Denmead,O.T., 1990. An ammonia budget for Australia. *Australian Journal of Soil Research* 28, 887.
- Dennis,R.L., Mathur,R., Pleim,J.E., Walker,J.T, 2010. Fate of ammonia emissions at the local to regional scale as simulated by the Community Multiscale Air Quality model. *Atmospheric Pollution Research* 1, 207-214.

- Donaldson K., MacNee W., 2001. Potential mechanisms of adverse pulmonary and cardiovascular effects of particulate air pollution (PM₁₀). *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203(5-6):411-5.
- Dore, C. J., Watterson, J. D., Murrells, T. P., Passant, N. R., Hobson, M. M., Baggott, S. L. et al., 2005. UK emissions of air pollutants 1970 to 2003, National Atmospheric Emissions Inventory. UK: National Environmental Technology Centre.
- Duyzer, J.H., Verhagen, H.L.M., Westrate, J.H., Bosveld, F., Vermetten, A.W.M., 1994. The dry deposition of ammonia onto a douglas fir forest in the Netherlands. *Atmospheric Environment* 28, 1241-1253.
- ECETOC. 1994. Ammonia emission to the air in Western Europe. Technical Report No. 62, ECETOC, Brussels, Belgium.
- EMEP/CORINAIR, 2007. Atmospheric Emission Inventory Guidebook. Technical report No 16/2007.
- ENVIRON International Corporation, 2011. CAMx v5.40 user's guide.
- Environmental Protection Agency (EPA), 2002. Review of emissions factors and methodologies to estimate ammonia emissions from animal waste handling, EPA-600/R-02-017, Washington, D.C.
- Erismann, J.W., Vermetten, A.W.M., Asman, W.A.H., Waijersljpelaan, A., Slanina, J., 1988. Vertical distribution of gases and aerosols: the behavior of ammonia and related components in the lower atmosphere. *Atmospheric Environment* 22, 1153-1160.
- Erismann, J.W., Schaap, M., 2004. The need for ammonia abatement with respect to secondary PM reductions in Europe. *Environmental Pollution* 129, 159-163
- Fangmeier, A.H., Van der Eerden, L., Jager, H.J., 1994. Effects of atmospheric ammonia on vegetation—a review. *Environmental Pollution* 86, 43-82
- Ferguson, J. (Univ. of Pennsylvania), 1999. Nitrogen transport through a modern dairy production system. In: CENR Air Quality Research Subcommittee, 2000. *Atmospheric Ammonia: Sources and Fate. A Review of Ongoing Federal Research and Future Needs.*
- Fraser, M.P., Cass, G.R., 1998. Detection of excess ammonia emissions from in-use vehicles and the implications for fine particle control. *Environmental Science and Technology* 32, 1053-1057.
- Galloway, J.N., Cowling, E.B., 2002. Reactive nitrogen and the world: 200 years of change. *Ambio* 31, 64-71.
- Geadah, M.L., 1985. National of natural and anthropogenic sources and emissions of ammonia (1980). EPS 5/IC/1 Environment Canada, Ottawa, Ontario.
- Geels, C., Andersen, H.V., Skjøth, C.A., Christensen, J.H., Ellermann, T., Løfstrøm, P., Gyldenkerne, S., Brandt, J., Hansen, K.M., Frohn, L.M., Hertel, O., 2012. Improved modeling of atmospheric ammonia over Denmark using the coupled modelling system DAMOS. *Biogeosciences* 9, 2625-2647.
- Harkins, J. H., & Nicksic, S. W., 1967. Ammonia in auto exhaust. *Environmental Science and Technology* 1, 751-752.
- Harmel, R.D., Zartman, R.E., Mouron, C., Wester, D.B., Sosebee, R.E., 1997. Modeling ammonia volatilization from biosolids applied to semiarid rangeland. *Soil Science Society America* 61, 1794-1798
- Harrison, R.M., Kitto, A.N., 1992. Estimation of the rate constant for the reaction of acid sulphate aerosol with NH₃ gas from atmospheric measurements. *Journal of Atmospheric Chemistry* 15, 133-143.
- Haywood, J., Boucher, O., 2000. Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: a review. *Reviews of Geophysics* 38, 513-543.

- Healy, T.V., McKay, H.A.C., Pilbeam, A., Scargill, D., 1970. Ammonia and ammonium sulphate in the troposphere over the United Kingdom. *Journal of Geophysical Research* 75, 2317-2321.
- Huntzicker, J.J., Robert, A.C., Ling, C., 1980. Neutralization of sulfuric acid aerosol by ammonia. *Environmental Science and Technology* 14, 819-824.
- IPCC, 2006. In: Eggleston, H.S., Buendia, L., Miwa, K., Ngara, T., Tanabe, K. (Eds.), 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme. IGES, Japan.
- ISPRA, 2009. La disaggregazione a livello provinciale dell'inventario nazionale delle emissioni.
- ISPRA, 2011. Emissioni nazionali in atmosfera dal 1990 al 2009. Agricoltura. Rapporto 140.
- Jensen, P.K., Asman, W.A.H., 1995. General chemical reaction simulation applied to below-cloud scavenging. *Atmospheric Environment* 29, 1619-1625.
- Kean, A.J., Harley, R.A., Littlejohn, D., Kendall, G.R., 2000. On-road measurement of ammonia and other motor vehicle exhaust emissions. *Environmental Science and Technology* 34, 3535-3539.
- Kirchner, M., Braeutigam, S., Feicht, E., & Löflund, M., 2002. Ammonia emissions from vehicles and the effects on ambient air concentrations. *Fresenius Environmental Bulletin* 11, 454-458.
- Krupa, S.V., 2003, Effects of atmospheric ammonia (NH₃) on terrestrial vegetation: a review. *Environmental Pollution* 124, 179-221.
- Langford, A.O., Fehsenfeld, F.C., Zachariassen, J., Schimel, D.S., 1992. Gaseous ammonia fluxes and background concentrations in terrestrial ecosystems of the United States. *Global Biogeochemical Cycles* 6, 459-483.
- Lee, D.S., Dollard, G.J., 1994. Uncertainties in current estimates of emissions of ammonia in the United Kingdom. *Environmental Pollution* 86, 267-277.
- Lee, D.S., Köhler, I., Grobler, E., Rohrer, F., Sausen, R., Gallardo-Klenner, L., Olivier, J.G.J., Dentener, F.J., Bouwman, A.F. 1997. Estimations of global NO_x emissions and their uncertainties. *Atmospheric Environment* 31, 1735-1749.
- Li, Y., Schwab, J.J., Demerjian, K.L., 2006. Measurements of ambient ammonia using a tunable diode laser absorption spectrometer: characteristics of ambient ammonia emissions in an urban area of New York City. *Journal of Geophysical Research* 111, D10S02
- Löflund, M., Kasper-Giebl, A., Stopper, S., Urban, H., Biebl, P., Kirchner, M., Braeutigam, S., Puxbaum, H., 2002. Monitoring ammonia in urban, inner alpine and pre-alpine ambient air. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 205-209.
- Martin, P., Heavner, D.L., Nelson, P.R., Maiolo, K.C., Risner, C.H., Simmons, P.S., Morgan, W.T., Ogden, M.W., 1997. Environmental Tobacco Smoke (ETS): a market cigarette study. *Environmental International* 23, 75-90.
- McCurdy, T., Zelenka, M.P., Lawrence, P.M., Houston, R.M., Burton, R., 1999. Acid aerosols in the Pittsburgh metropolitan area. *Atmospheric Environment* 33, 5133-5145.
- McMurry, P.H., Takano, H., Anderson, G.R., 1983. Study of the ammonia(gas)-sulfuric acid(aerosol) reaction rate. *Environmental Science and Technology* 17, 347-352.
- Milford, C., Sutton, M.A., Allen, A.G., Karlsson, A., Rosman, K., Davidson, B., Harrison, R.M., Cape, J.N., 2000. Marine and land-based influences on atmospheric ammonia and ammonium over Tenerife. *Tellus* 52B, 273-289.

- Moeckli, M.A., Fierz, M., Sigrist, M.W., 1996. Emission factors for ethene and ammonia from a tunnel study with a photoacoustic trace gas detection system. *Environmental Science and Technology* 30, 2864-2867.
- Munday, P.K., 1990. UK emissions of air pollutants 1970-1988. Report LR 764. Stevenage (UK) Warren Spring Laboratory.
- Nagata, Y., 2003. Measurement of odor threshold by triangular odor bag method. In: *Odor Measurement Review*. Japan Ministry of the Environment, Government of Japan, pp. 118-127.
- Nefedov, Y.G., Savina, V.P., Sokolov, N.L., Ryzhkova, V.E., 1969. Investigation of human expired air for contaminants. *Kosmicheskaya Biologiya i Meditsina* 3 (5), 71-77.
- Nenes, A., Pandis, S., Pilinis, D., 1998. ISORROPIA v1.5 reference manual.
- Pacyna, J.M., Larssen, S., Semb, A. 1991. European survey for NO_x emissions with emphasis on Eastern Europe. *Atmospheric Environment* 25A, 425-439
- Padgett, P., Allen, E., Bytnerowicz, A., Minisch, R., 1999. Changes in soil inorganic nitrogen as related to atmospheric nitrogenous pollutants in southern California. *Atmospheric Environment* 33, 769-781.
- Perrino, C., Catrambone, M., Di Menno Di Bucchianico, A., Allegrini, I., 2002. Gaseous ammonia in the urban area of Rome, Italy and its relationship with traffic emissions. *Atmospheric Environment* 36, 5385-5394.
- Perrino, C., Catrambone, M., 2004. Development of a variable-path-length diffusive sampler for ammonia and evaluation of ammonia pollution in the urban area of Rome, Italy. *Atmospheric Environment* 38, 6667-6672.
- Perrino, C., Catrambone, M., Rantica, E., Salzano, R., 2007. Valutazione della distribuzione spaziale di ammoniaca nel comune di Ferrara. Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR), Istituto sull'Inquinamento Atmosferico.
- Phan, N.-T., Kim, K.-H., Shon, Z.-H., Jeon, E.-C., Jung, K., Kim, N.-J., 2013. Analysis of ammonia variation in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 65, 177-185.
- Pieri, R., Pretolani, R., 2011. Il sistema agro-alimentare della Lombardia. Rapporto 2011.
- Pierson, W.R., Brachaczek, W.W., 1983. Particulate matter associated with vehicles on the road. *Environmental Science and Technology* 17, 757-760 .
- Pinder, R.W., Adams, P.J., Pandis, A.N., Gilliland, A.B., 2006. Temporally-resolved ammonia emission inventories: current estimates, evaluation tools, and measurement needs. *Journal of Geophysical Research* 111, D16310.
- Renner, E., Wolke, R., 2010. Modelling the formation and atmospheric transport of secondary inorganic aerosols with special attention to regions with high ammonia emissions. *Atmospheric Environment* 44, 1904-1912.
- Sapek, A., 2013. Ammonia emissions from non-agricultural sources. *Polish Journal of Environmental Studies* 22, 63-70.
- Sarwar, G., Corsi, R.L., Kinney, K.A., Banks, J.A., Torres, V.M., Schmidt, C., 2005. Measurements of ammonia emissions from oak and pine forests and development of a non-industrial ammonia emissions inventory in Texas. *Atmospheric Environment* 39, 7137-7153.
- Sharma, M., Kishore, S., Tripathi, S.N., Behera, S.N., 2007. Role of atmospheric ammonia in the formation of inorganic secondary particulate matter: A study at Kanpur, India. *Journal of Atmospheric Chemistry* 58, 1-17.
- Shen, J., Liu, X., Zhang, Y., Fangmeier, A., Goulding, K., Zhang, F., 2011. Atmospheric ammonia and particulate ammonium from agricultural sources in the North China Plain. *Atmospheric Environment* 45, 5033-5041.

- Sievering, H., 1999. Nitrogen deposition and carbon sequestration. *Nature* 400, 629-630.
- Skjøth, C. A., Hertel, O., Gyldenkerne, S., Ellermann, T., 2004. Implementing a dynamical ammonia emission parameterization in the large-scale air pollution model ACDEP. *Journal of Geophysical Research* 109, D06306, doi:10.1029/2003JD003895.
- Stelson, A.W., Seinfeld, J.H., 1982. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmospheric Environment* 16, 983-992.
- Sutton, M.A., Pitcairn, C.E.R., Fowler, D., 1993. The exchange of ammonia between the atmosphere and plant communities. *Advances in Ecological Research*. 24, 301-393.
- Sutton, M.A., Place, C.J., Eager, M., Fowler, D., Smith, R.I., 1995. Assessment of the magnitude of ammonia emissions in the United Kingdom. *Atmospheric Environment* 29, 1393-1411.
- Sutton, M.A., Dragosits, U., Tang, Y.S., Fowler, D., 2000. Ammonia emissions from non-agricultural sources in the UK. *Atmos. Environ* 34, 855-869.
- Sutton, M. A., Erisman, J. W., Dentener, F., Möller, D., 2008. Ammonia in the environment: From ancient times to the present. *Environmental Pollution* 156, 583-604
- Tang, I.N., 1980. On the equilibrium partial pressure of nitric acid and ammonia in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 14, 819-828.
- Tyrrell, H. (USDA, CSREES), 1999. Overview of ammonia emissions from agricultural sources. In: CENR Air Quality Research Subcommittee, 2000. *Atmospheric Ammonia: Sources and Fate. A Review of Ongoing Federal Research and Future Needs.*
- Uematsu, M., Toratani, M., Kajino, M., Narita, Y., Senga, Y., Kimoto, T., 2004. Enhancement of primary productivity in the western North Pacific caused by the eruption of the Miyake-jima Volcano. *Geophys. Res. Lett.* 31 (6), L06106
- UNC, 2009. SMOKE v2.6 User's manual.
- Van der Eerden, L.J.M., Vries, W.D., Van Dobben, H., 1998. Effects of ammonia deposition on forests in the Netherlands. *Atmospheric Environment* 32, 525-532.
- Van der Hoek, K.W., 1998. Estimating ammonia emission factors in Europe: summary of the work of the UNECE ammonia expert panel. *Atmospheric Environment* 32, 315-316.
- Walker, J.T., Whittall, D.R., Robarge, W., Paerl, H.W., 2004. Ambient ammonia and ammonium aerosol across a region of variable ammonia emission density. *Atmospheric Environment* 38, 1235-1246.
- Warneck, P., 2000. *Chemistry of the Natural Atmosphere*, second ed. Academic Press, Inc, New York
- Whitehead, D.C., Lockyer, D.R., 1989. Decomposing grass herbage as a source of ammonia in the atmosphere. *Atmospheric Environment* 23, 1867.
- Whitehead, J.D., Longley, I.D., Gallagher, M.W., 2007. Seasonal and diurnal variation in atmospheric ammonia in an urban environment measured using a Quantum Cascade Laser Absorption Spectrometer. *Water, Air, & Soil Pollution* 183, 317-329.
- Wichink Kruit, R. J., Schaap, M., Sauter, F. J., van Zanten, M. C., and van Pul, W. A. J., 2012. Modeling the distribution of ammonia across Europe including bi-directional surface atmosphere exchange, *Biogeosciences* 9, 4877-4918.

Wu,S.-Y., Hu,J.-L., Zhang,Y., Aneja,V.P., 2008. Modeling atmospheric transport and fate of ammonia in North Carolina— Part II: Effect of ammonia emissions on fine particulate matter formation. *Atmospheric Environment* 42, 3437-3451.

Yamamoto,N., Nishiura,H., Honjo,T., Ishikawa,Y., Suzuki,K., 1994. A long-term study of atmospheric ammonia and particulate ammonium concentrations in Yokohama, Japan. *Atmospheric Environment* 29, 97–103.

Zhang, L., Wright, L. P., and Asman, W. A. H.: Bi-directional air-surface exchange of atmospheric ammonia: A review of measurements and a development of a big-leaf model for applications in regional-scale air-quality models, *Journal of Geophysical Research -Atmosphere*, 115, doi:10.1029/2009JD013589.