



POLITECNICO DI MILANO

Scuola di Ingegneria Civile, Ambientale e Territoriale
Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio

**Analisi di sensitività della modellazione
dell'aerosol organico in Pianura Padana
nel periodo estivo**

Relatore:

Prof. Giovanni Lonati

Correlatore:

Ing. Guido Pirovano

Tesi di laurea di:

Barbara Basla

Matr. 876052

Anno Accademico 2017–2018

*A tutti coloro che
mi hanno accompagnato
lungo questo cammino.*

Ringraziamenti

Il presente lavoro di tesi è stato svolto durante l'attività di tirocinio presso il dipartimento Sviluppo sostenibile e Fonti Energetiche di RSE SpA che, oltre a sviluppare diverse attività di ricerca nel campo elettro-energetico, svolge anche attività di ricerca nel campo della modellistica dell'inquinamento atmosferico.

Innanzitutto voglio ringraziare il Prof. Giovanni Lonati che mi ha dato l'opportunità di svolgere questo lavoro e che, con le sue conoscenze, il suo entusiasmo e la sua disponibilità, mi ha fatto appassionare ai temi legati all'inquinamento atmosferico. Un sentito ringraziamento va all'Ing. Guido Pirovano, alla Dott.ssa Alessandra Balzarini e al Dott. Paolo Giani che mi hanno seguito e supportato in questi mesi.

Ringrazio il Dott. Claudio Belis (JRC), la Dott.ssa Stefania Gilardoni (ISAC-CNR), il Dott. Marco Paglione (ISAC-CNR), la Dott.ssa Cristina Colombi (ARPA Lombardia), il Dott. Vorne Gianelle (ARPA Lombardia) e la Dott.ssa Fabiana Scotto (ARPA Lombardia) che hanno fornito le misure necessarie allo svolgimento di questo lavoro e che hanno condiviso i loro commenti riguardo i risultati.

Voglio ringraziare il gruppo "*Modelling and Air Quality Unit*" di RSE: Valentina, Anna, Alessandra e Guido, ma anche tutte le persone che ho avuto modo di conoscere in RSE.

Un ringraziamento speciale va a tutti gli amici conosciuti in questi anni di università per avermi accompagnato in questo percorso e per tutte le esperienze che abbiamo condiviso insieme. Voglio anche ringraziare di cuore gli amici di sempre che in questi anni mi sono stati vicini e mi hanno sempre supportato.

Ringrazio la mia famiglia, soprattutto i miei genitori per avermi sostenuto in tutti i modi possibili. Infine, voglio ringraziare Luca la cui presenza in questo ultimo periodo è stata di fondamentale importanza.

Barbara

Sintesi

L'aerosol organico (OA) è uno dei principali costituenti del particolato e più della metà dell'OA è di origine secondaria (SOA). Tuttavia, caratteristiche e processi di formazione dei SOA sono attualmente oggetto di studio. Tradizionalmente, per la ricostruzione delle concentrazioni di OA nei modelli di trasporto e diffusione è stato utilizzato un modello semplificato basato sul *Two-Product Model* che tende però a sottostimarne le concentrazioni. Recentemente è stato sviluppato un nuovo schema, il *Volatility Basis Set* (VBS), le cui caratteristiche promettenti sono già state evidenziate. Ulteriori miglioramenti sono stati ottenuti con l'introduzione di nuove parametrizzazioni per il calcolo delle emissioni dei composti organici a volatilità intermedia e la revisione delle emissioni e delle distribuzioni di volatilità del materiale organico primario.

In continuità con lavori precedenti, sviluppati però per il periodo invernale, in questo studio è stato usato il modello di chimica e trasporto CAMx v.6.40 sull'area della Pianura Padana con risoluzione 5 km considerando un trimestre estivo. I risultati sono stati validati con dati sperimentali disponibili ad Ispra (maggio-luglio 2013), Bologna e San Pietro Capofiume (maggio 2013). I risultati delle simulazioni estive condotte in questo studio sono stati comparati con quelli del periodo invernale: l'introduzione dello schema VBS e delle sue ulteriori revisioni non produce effetti evidenti nelle simulazioni estive. Infatti, le modifiche riguardano le emissioni antropiche che, in estate, sono meno rilevanti: le emissioni da combustione di biomassa (BBOA) si riducono e le emissioni di origine biogenica aumentano. Inoltre, le revisioni agiscono sulla componente particolata che, nella stagione calda, diminuisce dato l'aumento della temperatura e, conseguentemente, della volatilità dei composti. Eventuali sviluppi futuri potrebbero indagare l'influenza delle emissioni biogeniche sui risultati delle concentrazioni di SOA e gli effetti ottenibili modificando le sorgenti emissive associate al BBOA.

Abstract

Organic aerosol (OA) makes up a large fraction of the submicron particulate mass and more than half of OA is of secondary origin (SOA). However, characteristics and formation of SOA are poorly understood. Traditionally, OA concentrations have been modelled with a simplified model based on the Two-Product Model, which tends to underestimate concentrations. Recently, a new scheme has been developed, the Volatility Basis Set (VBS), whose promising features have already been highlighted in previous work. Further improvements were obtained with the introduction of new parameterizations of intermediate volatility vapors and the revision of emissions and volatility distributions of the organic matter in the semi-volatile range.

In this study, which builds on previous work developed for winter period, it was used the chemical transport model CAMx v.6.40 over a 5 km resolution domain covering the whole Po Valley area during a summer period. The results were validated with experimental data available for Ispra (May-July 2013), Bologna and San Pietro Capofiume (May 2013). The results of summer simulations were compared with the winter period one: the introduction of VBS scheme and its further revisions does not produce noticeable effects in summer simulations. In fact, revisions concern anthropogenic emissions that are less relevant in summer: emissions from biomass burning (BBOA) are reduced and biogenic emissions increase. Furthermore, revisions act on particulate material which decreases in summer due to the compounds' volatility increase caused by the rise of temperature. Future developments could investigate the influence of biogenic emissions on SOA concentrations and the effects obtainable modifying the emission sources linked to with BBOA.

Riassunto Esteso

L'inquinamento da particolato atmosferico è percepito come un grave motivo di preoccupazione per le implicazioni che ha sulla qualità dell'aria urbana, quindi sulla salute umana, e sul clima. La Pianura Padana è una delle aree critiche a livello mondiale dal punto di vista dell'inquinamento atmosferico, a causa di una sfavorevole concomitanza di particolari condizioni morfologiche, climatiche ed emissive. Si vengono a creare frequenti fenomeni di stagnazione delle masse d'aria che favoriscono l'accumulo di inquinanti e la formazione, attraverso reazioni di ossidazione, di composti secondari, inorganici e organici. Le caratteristiche dei composti inorganici (come ossidi di azoto e di zolfo in forma gassosa e i loro prodotti secondari in forma particolata: solfato, nitrato e ammonio) sono note, mentre per i composti organici sono molte le lacune da colmare nonostante buona parte (20% – 90%) del particolato totale sia costituita da aerosol organico (OA). Più della metà dell'aerosol organico è di origine secondaria, formato in atmosfera da processi fisici e chimici ancora oggetto di studio data la complessità e la numerosità delle reazioni chimiche e fotochimiche che coinvolgono le migliaia di composti organici presenti.

Da un punto di vista modellistico, data l'elevata numerosità dei composti che costituiscono l'OA, non è possibile considerare i composti singolarmente, ma è necessario aggregarli in classi con caratteristiche simili. I modelli di chimica e trasporto (CTM) impiegati nella ricostruzione delle concentrazioni di OA hanno utilizzato tradizionalmente un algoritmo semplificato basato sul cosiddetto *Two-Product Model* (Odum et al. 1996). Tuttavia questo approccio, come la maggior parte dei modelli di chimica e trasporto, sottostima le concentrazioni di aerosol organico (Bergström et al. 2012) e soprattutto quelle della frazione secondaria (SOA) (Hodzic et al. 2010, Woody et al. 2016). Per affrontare questo problema recentemente è stato sviluppato un nuovo schema per la caratterizzazione delle emissioni e la descrizione dei meccanismi di trasformazione chimica in atmosfera dell'OA; questo schema è noto in letteratura come *Volatility Basis Set* (VBS). Lo schema VBS consente di ricostruire le evoluzioni che subisce l'aerosol organico tanto in termini di stato di ossidazione (descritto come il

valore medio del numero di ossidazione di ogni atomo di carbonio del composto organico) quanto di volatilità (espressa come concentrazione a saturazione). In questo modo i processi di ossidazione della frazione organica possono essere rappresentati con maggior dettaglio e precisione. Inoltre, diversamente dal tradizionale algoritmo semplificato, questo approccio tratta la frazione di aerosol organico primario (POA), ovvero direttamente emesso, come semi-volatile e di conseguenza soggetta a trasformazioni chimico-fisiche. Pertanto, proprio per la caratteristica di volatilità il POA viene parzialmente trasferito in fase gassosa, dove, può poi subire processi di ossidazione in atmosfera, eventualmente ritornando nuovamente in fase aerosol come aerosol secondario (SOA) a causa di una diminuzione della propria volatilità. Queste novità hanno reso estremamente interessante l'applicazione dello schema VBS per il calcolo delle concentrazioni dell'aerosol organico.

Un confronto preliminare tra lo schema tradizionale SOAP e quello innovativo VBS (entrambi inseriti in un modello CTM per la ricostruzione dell'OA, ovvero CAMx) in Pianura Padana è stato presentato in *Meroni et al., 2017*, evidenziando le caratteristiche promettenti del VBS nella ricostruzione complessiva e nella ripartizione dell'aerosol organico nelle sue frazioni primaria e secondaria. Ulteriori e significativi miglioramenti nel calcolo delle concentrazioni di OA/POA/SOA sono stati ottenuti in un successivo lavoro di *Giani et al. 2019* attraverso l'introduzione di nuove parametrizzazioni, differenziate per tipologia di sorgente emissiva (*Ciarelli et al. 2017, Zhao et al. 2015, 2016*), per il calcolo delle emissioni dei composti organici a volatilità intermedia (IVOC) che rivestono un ruolo fondamentale nei processi di formazione dei SOA (*Dunmore et al. 2015, Ots et al. 2016*) e attraverso la revisione delle emissioni di materiale organico primario nel range semi-volatile (OM_{SV}) e delle relative distribuzioni di volatilità (*Denier van der Gon et al. 2015, Zhao et al. 2015, 2016*). Le simulazioni di sensitività sviluppate in *Giani et al. 2019* hanno analizzato il bimestre invernale di febbraio e marzo 2013, data la disponibilità di un insieme di dati di concentrazione specifici per l'OA ottenuti dall'analisi PMF (*Positive Matrix Factorization*) delle osservazioni raccolte provenienti dalle misurazioni effettuate con un *Aerosol Mass Spectrometer* (AMS) a Bologna per il mese di febbraio 2013 (utilizzate anche in *Meroni et al., 2017*) e con un *Aerodyne Aerosol Chemical Speciation Monitor* (ACSM) ad Ispra per marzo 2013, applicando CAMx v.6.40 su due domini innestati comprendenti l'Italia, con una risoluzione di 15 km, e l'area della Pianura Padana, alla risoluzione di 5 km.

Questo studio, in cui il modello utilizzato e l'area indagata sono i medesimi dei lavori precedenti, si focalizza sul trimestre estivo da maggio a luglio 2013; i risultati sono stati validati con una base di dati sperimentali disponibili per l'intero periodo nel sito di Ispra e per il mese di maggio 2013 nei siti di Bologna e di San Pietro Capofiume. Gli effetti dell'utilizzo dello schema VBS sulla ricostruzione dell'aerosol organico sono stati così valutati in termini comparativi tra la stagione invernale e quella tardo primaverile-estiva considerata in questo

lavoro, quando l'attività fotochimica responsabile di gran parte dei processi di formazione secondaria dell'aerosol atmosferico è più rilevante.

Nel caso invernale l'introduzione dello schema VBS e delle sue ulteriori revisioni (l'introduzione di nuove parametrizzazioni per il calcolo delle emissioni di IVOC e la revisione delle emissioni di OM_{SV} e delle relative distribuzioni di volatilità) hanno prodotto miglioramenti evidenti nella ricostruzione delle concentrazioni complessive dell'OA, in particolare associati a miglioramenti significativi nella ricostruzione delle concentrazioni di SOA. Al contrario, nel caso estivo qui considerato, l'uso dello schema VBS e delle relative revisioni non produce effetti così evidenti nei risultati delle simulazioni perché le modifiche riguardano le emissioni antropiche che in estate hanno una rilevanza minore rispetto al periodo invernale: le emissioni da combustione di biomassa (riscaldamento domestico) si riducono notevolmente e le emissioni di origine biogenica aumentano. Inoltre, le revisioni agiscono sulla componente particolata che nella stagione calda diminuisce dato l'aumento delle temperature e, conseguentemente, della volatilità dei composti. Eventuali sviluppi futuri di questo lavoro potrebbero indagare in dettaglio l'influenza delle emissioni biogeniche sui risultati delle concentrazioni di SOA. Inoltre, si potrebbero studiare gli effetti che si otterrebbero modificando le sorgenti emissive associate alla frazione derivante da combustione di biomassa (BBOA). Infatti, nel modello il BBOA è associato alle emissioni da combustione di biomassa per il riscaldamento domestico e per la produzione di acqua calda sanitaria, da agricoltura e da incendio, mentre i dati di BBOA ottenuti dall'analisi PMF sono associati alla sola combustione di biomassa da riscaldamento domestico.

Indice dei Contenuti

Indice dei Contenuti	1
Elenco delle Figure	1
Elenco delle Tabelle	1
1 Il particolato atmosferico e l'aerosol organico	3
1.1 L'inquinamento atmosferico	3
1.2 Il particolato atmosferico	5
1.2.1 Sorgenti emissive e processi di formazione del particolato atmosferico	6
1.2.2 Il particolato atmosferico in Europa	8
1.2.3 Il particolato atmosferico in Pianura Padana	11
1.3 L'aerosol organico	11
1.3.1 Metodologie di misura e stima dell'OA	12
1.3.2 Il SOA e la sua formazione	14
2 Modellistica dell'aerosol organico	21
2.1 I modelli di chimica e trasporto	21
2.2 L'algoritmo SOAP	23
2.3 L'algoritmo VBS	27
2.3.1 L'1.5D VBS	29
3 Il sistema modellistico	35
3.1 CAMx	36
3.2 SMOKE	40
3.3 WRF	43
4 Dominio di calcolo e misure disponibili	45
4.1 Il dominio di calcolo	45
4.2 Dati input	47

4.2.1	Input meteorologici	47
4.2.2	Input emissivi	47
4.3	Misure disponibili	48
4.3.1	Dati metereologici	48
4.3.2	Dati di qualità dell'aria	49
4.4	Simulazioni effettuate	53
4.4.1	Parametrizzazioni delle emissioni di IVOC	55
4.4.2	Revisione delle distribuzioni di volatilità e OM _{SV}	57
5	Validazione simulazioni di WRF e CAMx	61
5.1	La simulazione meteorologica	61
5.1.1	Il sito di Ispra	66
5.1.2	I siti di Bologna e San Pietro Capofiume	70
5.2	La simulazione chimica	74
5.2.1	Precursori gassosi	74
5.2.2	Il particolato atmosferico	79
6	Simulazioni dell'aerosol organico	89
6.1	Il sito di Ispra	89
6.1.1	Simulazione dei casi base	89
6.1.2	Effetto delle revisioni sulle emissioni di sostanza organica totale	92
6.2	Il sito di San Pietro Capofiume	100
6.3	Confronto con il caso invernale	105
7	Conclusioni e sviluppi futuri	111
A	Indici statistici per la validazione	113
B	Risultati delle simulazioni sull'OA a Bologna	117
C	Riepilogo degli indici statistici dell'OA	121
D	Riepilogo degli indici statistici dell'OA per il sito di Bologna	125
	Bibliografia	127

Elenco delle Figure

1.1	Concentrazioni osservate di PM_{10} nel 2016	9
1.2	Concentrazioni osservate di $PM_{2,5}$ nel 2016	10
1.3	Distribuzione percentuale delle maggiori classi di precursori di SOA (<i>Srivastava et al. 2018</i>).	14
1.4	Percorsi di reazione nella formazione di SOA.	19
2.1	Diagramma schematico del modulo SOAP implementato in CAMx.	24
2.2	Rappresentazione nello spazio bidimensionale dei fattori AMS e delle volatilità dei composti organici.	29
2.3	Rappresentazione nello spazio bidimensionale di due traiettorie di reazione.	30
2.4	Diagramma schematico del modulo VBS implementato in CAMx.	32
2.5	Lo schema 1.5D-VBS nello spazio bidimensionale definito da C^* e \overline{OS}_C	33
3.1	Sistema modellistico utilizzato.	35
3.2	Fasi del processo richieste per convertire i dati delle emissioni grezze dell’inventario originale in dati di emissione leggibili dagli AQM.	41
4.1	Le tre griglie annidate utilizzate nella simulazione WRF e le due griglie annidate usate nelle simulazioni SMOKE e CAMx.	46
4.2	Stazioni meteorologiche di ARPA e SMAM.	48
4.3	Stazioni di monitoraggio della qualità dell’aria di entrambi i dataset ARPA e AirBase del set di dati integrato.	51
4.4	Posizione delle stazioni di Ispra, Milano Pascal, Bologna, San Pietro Capofiume, Rimini e Parma.	52
4.5	Frazione percentuale di HOA, BBOA e OOA alla concentrazione media dell’OA nei siti di Ispra, Bologna e San Pietro Capofiume.	55
4.6	Distribuzioni di volatilità dei veicoli a benzina e diesel da <i>Zhao et al. 2015, 2016</i>	58

5.1	Serie temporali orarie di parametri meteorologici modellati e misurati mediati su tutte le stazioni meteorologiche ARPA selezionate su tutto il trimestre.	63
5.2	Serie temporali orarie della radiazione solare modellata e misurata mediata su tutte le stazioni meteorologiche ARPA selezionate per il mese di maggio 2013.	64
5.3	Serie temporali orarie della radiazione solare modellata e misurata mediata su tutte le stazioni meteorologiche ARPA selezionate per il mese di giugno 2013.	64
5.4	Serie temporali orarie della radiazione solare modellata e misurata mediata su tutte le stazioni meteorologiche ARPA selezionate per il mese di luglio 2013.	64
5.5	Serie temporali orarie della precipitazione modellata e misurata mediata su tutte le stazioni meteorologiche ARPA selezionate su tutto il trimestre.	65
5.6	Serie temporali orarie di parametri meteorologici modellati e misurati sulle quattro stazioni meteorologiche ARPA rappresentative di Ispra su tutto il trimestre	67
5.7	Serie temporali orarie della precipitazione modellata e misurata mediati sulle quattro stazioni meteorologiche ARPA rappresentative di Ispra su tutto il trimestre.	68
5.8	Confronto tra rose del vento osservate e modellate nel sito di Ispra per il trimestre.	69
5.9	Boxplot modellato e osservato del profilo verticale della temperatura per la stazione di Milano Linate (giugno 2013), a mezzanotte e mezzogiorno.	69
5.10	Boxplot modellato e osservato del profilo verticale della temperatura fino al dodicesimo livello di WRF per la stazione di Milano Linate (maggio 2013), a mezzanotte e mezzogiorno.	70
5.11	Serie temporali orarie di parametri meteorologici modellati e misurati mediati sulle quattro stazioni meteorologiche ARPA rappresentative dei siti di Bologna e San Pietro Capofiume su tutto il trimestre.	71
5.12	Serie temporali orarie della precipitazione e della radiazione solare modellata e misurata mediati sulle quattro stazioni meteorologiche ARPA rappresentative dei siti di Bologna e San Pietro Capofiume su tutto il trimestre.	72
5.13	Confronto tra rose del vento osservate e modellate nel sito di Bologna per il trimestre.	72
5.14	Boxplot modellato e osservato del profilo verticale della temperatura per la stazione di San Pietro Capofiume (maggio 2013), a mezzanotte e mezzogiorno.	73

5.15	Boxplot modellato e osservato del profilo verticale della temperatura fino al dodicesimo livello di WRF per la stazione di San Pietro Capofiume (maggio 2013), a mezzanotte e mezzogiorno.	74
5.16	Confronto tra concentrazioni misurate (nero) e modellate (rosso) di ozono sull'intero dominio della Pianura Padana.	76
5.17	Confronto tra concentrazioni misurate (nero) e modellate (rosso) di ossidi di azoto sull'intero dominio della Pianura Padana.	77
5.18	Distribuzione delle concentrazioni medie di ossidi di azoto simulate da CAMx nell'area di studio.	77
5.19	Confronto tra concentrazioni misurate (nero) e modellate (rosso) di biossido di zolfo sull'intero dominio della Pianura Padana.	78
5.20	Distribuzione delle concentrazioni medie di biossido di zolfo simulate da CAMx nell'area di studio.	78
5.21	Confronto tra concentrazioni misurate (nero) e modellate (rosso) di PM ₁₀ sull'intero dominio della Pianura Padana.	79
5.22	Confronto tra concentrazioni misurate (nero) e modellate (rosso) di PM _{2.5} sull'intero dominio della Pianura Padana.	80
5.23	Distribuzione delle concentrazioni medie di PM ₁₀ simulate da CAMx nell'area di studio.	80
5.24	Distribuzione delle concentrazioni medie di PM _{2.5} simulate da CAMx nell'area di studio.	80
5.25	Confronto tra concentrazioni misurate giornaliere (nero) e modellate (rosso) di nitrato ad Ispra (dati ACSM) e Milano Pascal (dati da analisi di filtri giornalieri) per il trimestre considerato e a San Pietro Capofiume e Bologna (dati HR-ToF-AMS) a maggio 2013.	82
5.26	Confronto tra concentrazioni misurate giornaliere (nero) e modellate (rosso) di solfato ad Ispra e Milano Pascal (per il trimestre considerato) e a San Pietro Capofiume e Bologna (maggio 2013).	83
5.27	Confronto tra concentrazioni misurate giornaliere (nero) e modellate (rosso) di ammonio ad Ispra e Milano Pascal (per il trimestre considerato) e a San Pietro Capofiume e Bologna (maggio 2013).	84
5.28	Confronto tra concentrazioni misurate giornaliere (nero) e modellate (rosso) di carbonio elementare a Ispra, Milano Pascal e San Pietro Capofiume per tutto il trimestre considerato.	85
5.29	Confronto tra concentrazioni misurate giornaliere (nero) e modellate (rosso) di carbonio elementare a Bologna, Rimini e Parma per tutto il trimestre considerato.	86
5.30	Profili di intensità del vento verticali osservati (blu) e modellati (rosso) a mezzogiorno per i giorni dal 26 al 29 maggio 2013.	87

6.1	Confronto tra le concentrazioni simulate con i meccanismi SOAP e VBS base e le concentrazioni osservate di POA e SOA nel trimestre ad Ispra.	91
6.2	Confronto tra le concentrazioni simulate con i meccanismi SOAP e VBS base e le concentrazioni osservate di OA nel trimestre ad Ispra.	92
6.3	Confronto tra le concentrazioni simulate con il meccanismo VBS base e la simulazione VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni e le concentrazioni osservate di POA, SOA per l'intero trimestre per il sito di Ispra.	93
6.4	Confronto tra le concentrazioni simulate con il meccanismo VBS base e la simulazione VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni e le concentrazioni osservate di OA per l'intero trimestre per il sito di Ispra.	94
6.5	Confronto tra le concentrazioni simulate con il meccanismo VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni e la simulazione VBS con le modifiche sull'OM _{SV} e le concentrazioni osservate di BBOA e HOA per l'intero trimestre per il sito di Ispra.	96
6.6	Confronto tra le concentrazioni simulate con il meccanismo VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni e la simulazione VBS con le modifiche sull'OM _{SV} e le concentrazioni osservate di POA e SOA per l'intero trimestre per il sito di Ispra.	97
6.7	Confronto tra le concentrazioni simulate con il meccanismo VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni e la simulazione VBS con le modifiche sull'OM _{SV} e le concentrazioni osservate di OA per l'intero trimestre per il sito di Ispra.	97
6.8	Profili giornalieri per le concentrazioni di POA e SOA nel trimestre per il sito di Ispra.	98
6.9	Profili giornalieri per le concentrazioni di BBOA e HOA nel trimestre per il sito di Ispra.	99
6.10	Confronto tra le concentrazioni simulate con il meccanismo SOAP e VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni degli IVOC e le concentrazioni osservate di OA per l'intero trimestre per il sito di Ispra.	99
6.11	Confronto tra le concentrazioni simulate con i meccanismi SOAP e VBS base e le concentrazioni osservate di OA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.	100
6.12	Confronto tra le concentrazioni simulate con i meccanismi SOAP e VBS base e le concentrazioni osservate di POA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.	101

6.13	Confronto tra le concentrazioni simulate con il meccanismo VBS base e la simulazione VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni e le concentrazioni osservate di SOA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.	102
6.14	Confronto tra le concentrazioni simulate con il meccanismo VBS base e la simulazione VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni e le concentrazioni osservate di POA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.	103
6.15	Confronto tra le concentrazioni simulate con il meccanismo VBS base e la simulazione VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni e le concentrazioni osservate di HOA e BBOA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.	103
6.16	Profili giornalieri per le concentrazioni di SOA e POA nel mese di maggio per il sito di San Pietro Capofiume.	104
6.17	Profili giornalieri per le concentrazioni di BBOA e HOA nel mese di maggio per il sito di San Pietro Capofiume.	104
6.18	Confronto tra le concentrazioni simulate con i meccanismi SOAP e VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni degli IVOC e le concentrazioni osservate di SOA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.	105
6.19	Confronto tra le concentrazioni di SOA osservato e modellate con le simulazioni 04_vbs_newivoc e 05_vbs_newiom per il mese di Febbraio 2013 nel sito di Bologna.	106
B.1	Confronto tra le concentrazioni simulate con i meccanismi SOAP e VBS base e le concentrazioni osservate di OA nel sito di Bologna a maggio.	117
B.2	Confronto tra le concentrazioni simulate con i meccanismi SOAP e VBS base e le concentrazioni osservate di POA nel sito di Bologna a maggio.	118
B.3	Confronto tra le concentrazioni simulate con il meccanismo VBS base e la simulazione VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni e le concentrazioni osservate di SOA nel sito di Bologna a maggio.	118
B.4	Confronto tra le concentrazioni simulate con il meccanismo VBS base e la simulazione VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni e le concentrazioni osservate di SOA nel sito di Bologna a maggio.	119
B.5	Confronto tra le concentrazioni simulate con i meccanismi SOAP e VBS con le revisioni sulle parametrizzazioni degli IVOC e le concentrazioni osservate di SOA nel sito di Bologna a maggio. . .	120

Elenco delle Tabelle

1.1	Concentrazioni misurate degli ioni inorganici che costituiscono il PM fine	10
2.1	Parametri per le coppie CG/SOA dell'algoritmo SOAP2 in CAMx.	25
2.2	Stato medio di ossidazione del carbonio dei fattori AMS.	28
2.3	Proprietà molecolari delle specie nell'1.5D-VBS.	31
2.4	Fattori di distribuzione di volatilità per allocare le emissioni di POA.	33
2.5	Rese in massa dei prodotti di ossidazione dei COV e IVOC.	34
3.1	Esempio di due profili di speciazione usati in SMOKE.	42
4.1	Parametri principali dei tre domini considerati (Europa, Italia e area della Pianura Padana) in coordinate Lambert.	46
4.2	Principali caratteristiche e disponibilità dei dati meteorologici per le stazioni presenti in Pianura Padana.	49
4.3	Principali caratteristiche e copertura dei dati del set di dati integrato (ARPA e AirBase) selezionato per il dominio della Pianura Padana (maggio-luglio 2013).	51
4.4	Principali statistiche delle frazioni del particolato per i siti Milano ed Ispra (per l'intero trimestre), Bologna e San Pietro Capofiume (per il mese di maggio 2013).	54
4.5	Principali caratteristiche delle cinque simulazioni effettuate.	55
4.6	Diverse parametrizzazioni delle emissioni di IVOC specifiche per sorgente emissiva.	56
4.7	Emissioni totali di IVOC (tonnellate) a maggio 2013 sull'intero dominio per le diverse sorgenti emmissive stimate nel caso base e con le nuove parametrizzazioni.	56
4.8	Emissioni totali di IVOC (tonnellate) a febbraio 2013 sull'intero dominio per le diverse sorgenti emmissive stimate nel caso base e con le nuove parametrizzazioni (<i>Giani 2017</i>).	57

4.9	Confronto tra le stime ufficiali di OM_{SV} e quelle riviste espresse in tonnellate per il mese di maggio 2013 e l'intero dominio.	58
4.10	Confronto tra le stime ufficiali di OM_{SV} e quelle riviste espresse in tonnellate per il mese di febbraio 2013 e l'intero dominio (<i>Giani 2017</i>).	59
5.1	Principali statistiche di valutazione delle prestazioni del modello per temperatura T [K], <i>mixing ratio</i> MR [g/kg], velocità del vento WS [m/s], radiazione solare SR [W/m^2] e precipitazione P [mm/h].	66
5.2	Statistiche di valutazione delle prestazioni del modello per l'ozono.	75
5.3	Statistiche di valutazione delle prestazioni del modello per gli ossidi di azoto.	75
5.4	Statistiche di valutazione delle prestazioni del modello per il biossido di zolfo.	76
5.5	Statistiche di valutazione delle prestazioni del modello per il particolato (PM_{10} , PM_{25}).	79
6.1	Concentrazioni medie osservate e stimate dei composti elencati per il sito di Ispra nei mesi di marzo e maggio 2013.	108
6.2	Frazioni relative in massa delle specie che costituiscono l'aerosol organico, l'aerosol secondario organico e l'organico primario e secondario sia in fase aerosol che vapore per il sito di Ispra nei mesi di marzo e maggio 2013.	109
6.3	Concentrazioni medie osservate e stimate dei composti elencati per il sito di Bologna nei mesi di febbraio e maggio 2013.	110
6.4	Frazioni relative in massa delle specie che costituiscono l'aerosol organico, l'aerosol secondario organico e l'organico primario e secondario sia in fase aerosol che vapore per il sito di Bologna nei mesi di febbraio e maggio 2013.	110
C.1	Indici statistici delle prestazioni di OA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Ispra (maggio-luglio 2013).	121
C.2	Indici statistici delle prestazioni di POA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Ispra (maggio-luglio 2013).	121
C.3	Indici statistici delle prestazioni di HOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Ispra (maggio-luglio 2013).	122
C.4	Indici statistici delle prestazioni di BBOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Ispra (maggio 2013).	122
C.5	Indici statistici delle prestazioni di SOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Ispra (maggio-luglio 2013).	122
C.6	Indici statistici delle prestazioni di OA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di San Pietro Capofiume (maggio 2013).	123

C.7	Indici statistici delle prestazioni di POA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di San Pietro Capofiume (maggio 2013).	123
C.8	Indici statistici delle prestazioni di HOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di San Pietro Capofiume (maggio 2013).	123
C.9	Indici statistici delle prestazioni di BBOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di San Pietro Capofiume (maggio 2013).	124
C.10	Indici statistici delle prestazioni di SOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di San Pietro Capofiume (maggio 2013).	124
D.1	Indici statistici delle prestazioni di OA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Bologna (maggio 2013). . . .	125
D.2	Indici statistici delle prestazioni di POA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Bologna (maggio 2013). . . .	125
D.3	Indici statistici delle prestazioni di HOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Bologna (maggio 2013). . . .	126
D.4	Indici statistici delle prestazioni di BBOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Bologna (maggio 2013). . . .	126
D.5	Indici statistici delle prestazioni di SOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Bologna (maggio 2013). . . .	126

Introduzione

L'obiettivo del presente lavoro è valutare le prestazioni di CAMx, un modello di chimica e trasporto (CTM), nella ricostruzione delle concentrazioni di aerosol organico (OA) che allo stato attuale sono sottostimate dai CTM (*Bergström et al. 2012*). Considerata la complessità e la numerosità delle reazioni chimiche e fotochimiche che coinvolgono le migliaia di composti organici presenti in atmosfera, si evidenziano difficoltà da parte dei modelli soprattutto nella riproduzione del materiale organico secondario (SOA) (*Hodzic et al. 2010, Woody et al. 2016*). L'approccio tradizionale per stimare le concentrazioni di OA è il SOAP (*Secondary Organic Aerosol Partitioning*), ma parte dei problemi modellistici evidenziati di questo schema possono essere superati con l'utilizzo di uno schema più innovativo, il *Volatility Basis Set* (VBS).

Questo studio è basato sul lavoro precedente di *Giani et al. 2019* con cui sono stati ottenuti significativi miglioramenti nella ricostruzione delle concentrazioni di OA e delle sue frazioni primarie e secondarie. Le simulazioni di sensibilità sviluppate in *Giani et al. 2019* hanno analizzato sull'area della Pianura Padana un periodo invernale (febbraio e marzo 2013), data la disponibilità di un insieme di misure specifiche per l'OA (a Bologna per il mese di febbraio 2013 e ad Ispra per marzo 2013) utili per la validazione dei risultati del modello per le diverse frazioni dell'OA. In *Giani et al. 2019* si è concluso che il VBS è un approccio molto promettente nel descrivere la concentrazione complessiva di OA e la sua composizione. In questo lavoro l'area indagata è sempre la Pianura Padana e la validazione dei risultati si avvale, oltre a quelli di Bologna e Ispra, anche dei dati dell'OA del sito di San Pietro Capofiume. Tuttavia, il periodo esaminato è il trimestre estivo da maggio a luglio 2013, in modo da analizzare le prestazioni del modello durante un periodo di attività fotochimica più rilevante e da valutare i risultati delle simulazioni in relazione a quelli del periodo invernale.

Il lavoro è strutturato come segue:

- nel Capitolo 1 si riassumono le generalità dell'inquinamento atmosferico da particolato e più nello specifico da aerosol organico, con riferimento

agli aspetti fondamentali della composizione e formazione della frazione secondaria dell'OA;

- nel Capitolo 2 sono delineate le basi della modellistica dell'aerosol organico e più nel dettaglio gli schemi SOAP e VBS applicati in questo lavoro;
- nel Capitolo 3 sono esposte le specifiche della configurazione modellistica utilizzata e i principi di funzionamento dei tre modelli principali che costituiscono il sistema modellistico utilizzato;
- nel Capitolo 4 sono descritti il dominio di calcolo, i dati in ingresso alla catena modellistica, le misure disponibili usate per la validazione della simulazione meteorologica e di qualità dell'aria e le caratteristiche delle diverse simulazioni effettuate;
- nel Capitolo 5 sono riassunti i risultati delle simulazioni meteorologiche e di qualità dell'aria utili per valutare la capacità del modello nella ricostruzione della meteorologia e degli inquinanti convenzionali;
- nel Capitolo 6 vengono discussi i risultati delle simulazioni eseguite ed è proposto un confronto con i risultati ottenuti nel periodo invernale analizzato in *Giani et al. 2019*;
- nel Capitolo 7 sono riassunte le conclusioni che emergono da questo lavoro e si forniscono degli spunti per lo sviluppo di un lavoro futuro.

Il particolato atmosferico e l'aerosol organico

1.1 L'inquinamento atmosferico

L'inquinamento atmosferico è un problema a scala globale non più rinviabile che causa impatti sugli esseri umani, sugli ecosistemi, sulla biodiversità, sulla sicurezza alimentare, sul clima e, di conseguenza, sull'economia e sulla società. E' determinato dalla presenza in aria di una o più sostanze indesiderate o estranee, in quantità tali da alterarne la salubrità costituendo un pericolo per la salute umana, la qualità dell'ambiente e compromettendo gli usi legittimi dello stesso. Questo fenomeno è una diretta conseguenza delle politiche economico-industriali del secolo scorso, fortemente dipendenti dall'energia ricavabile dai combustibili fossili; è particolarmente problematico nelle grandi aree urbane dove la popolazione esposta e le sorgenti emmissive sono maggiori e concentrate in uno spazio circoscritto.

In Europa è percepito come il più grande motivo di preoccupazione ambientale, secondo solo al cambiamento climatico (*European Commission 2017*), infatti impatta significativamente sulla salute della popolazione europea, in particolare nelle aree urbane. E' il maggiore rischio sanitario in Europa (*Lim et al. 2012*), tra le principali cause di malattia e morte prematura (*WHO 2014*) provocandone circa 400 000 all'anno (*EEA 2018*). I motivi più comuni di morte prematura imputabile all'inquinamento dell'aria sono le malattie cardiache, l'ictus, seguite da malattie polmonari (infezioni respiratorie, peggioramento dell'asma) e cancro ai polmoni (*WHO 2014*): l'inquinamento atmosferico e il materiale particolato (PM), infatti, sono stati classificati come cancerogeni (*IARC 2013, Loomis et al. 2013*). E' associato ad impatti negativi sulla fertilità, la gravidanza, la salute dei neonati e dei bambini (*WHO 2005*); inoltre stanno emergendo nuove prove che suggeriscono un collegamento tra inquinamento atmosferico e obesità, in-

fiammazione sistemica, morbo di Alzheimer e demenza (WHO 2016). Tutte queste conseguenze legate all'esposizione, nel breve e lungo periodo, portano con sé un impatto significativo anche a livello economico: aumento dei costi della spesa sanitaria e riduzione della produttività per i giorni lavorativi persi a causa delle malattie (EEA 2018).

Inoltre, l'inquinamento atmosferico comporta diversi impatti ambientali negativi sulla qualità dell'acqua, del suolo e dei servizi ecosistemici che sostengono, questa degradazione qualitativa ha un'influenza diretta su vegetazione, fauna, biodiversità ed ecosistemi. L'eutrofizzazione, l'acidificazione di suolo e corpi idrici, la diminuzione dei tassi di crescita delle piante, delle foreste e delle colture agricole, causati da ossidi di azoto (NO_x) e ammoniaca (NH₃), da ossidi di azoto insieme al biossido di zolfo (SO₂), da ozono troposferico (O₃) rispettivamente, sono tutti fenomeni originati dall'inquinamento dell'aria.

L'alterazione della composizione atmosferica può danneggiare anche l'ambiente costruito: materiali, opere d'arte ed edifici vengono degradati a causa della corrosione ad opera di composti acidificanti, della biodegradazione e dello sporco dovuti al deposito di particolato e dello sbiadimento dei colori causati dall'azione dell'O₃.

Oltretutto, l'inquinamento atmosferico influenza il clima e viceversa: molti inquinanti atmosferici sono anche forzanti climatiche che generano impatti sul clima e sul riscaldamento globale sul breve periodo come ad esempio l'ozono troposferico e il carbonio elementare (EC), un costituente del PM; al contrario hanno un effetto di raffreddamento altri componenti del PM quali il carbonio organico (OC), l'ammonio (NH₄⁺), il solfato (SO₄²⁻) e il nitrato (NO₃⁻) (IPCC 2013). L'aerosol provoca lo scattering o l'assorbimento della radiazione solare incidente ed influenza il processo di formazione delle nuvole poiché agisce come nucleo di condensazione (Crippa et al. 2017). Il cambiamento climatico induce variazioni nei campi meteorologici che possono alterare il trasporto, la dispersione (Caserini et al. 2017), la deposizione e la formazione di inquinanti in atmosfera: un aumento di temperatura comporta un incremento delle emissioni di composti organici volatili (COV) biogenici, precursori dell'O₃ che inibisce la crescita della vegetazione e di conseguenza altera la capacità di assorbimento della CO₂ delle piante.

Tutti questi effetti provocano una diminuzione della produttività e delle rese agricole, un aumento delle spese sanitarie: in senso lato un aumento delle spese della società e di conseguenza un rallentamento della crescita economica. Vanno anche considerati i costi che non sono strettamente di mercato: l'aumento di morbilità e mortalità, il degrado della qualità dell'aria, dell'ambiente, degli ecosistemi e il cambiamento climatico.

Dunque è necessario implementare delle misure per ridurre gli effetti negativi dell'inquinamento atmosferico i cui costi, ad esempio, si sono dimostrati molto minori del valore dei benefici ottenibili attraverso queste azioni di mitigazione per la salute (San Martini et al. 2015). Delle azioni efficaci sono ottenibili solo

tramite una buona comprensione delle cause dell'inquinamento dell'aria, dei fenomeni di trasporto e di trasformazione degli inquinanti coinvolti e della loro composizione.

1.2 Il particolato atmosferico

Nell'analisi dei livelli di inquinamento dell'atmosfera, uno dei principali indicatori considerati è il materiale particolato oggetto di diversi studi per capirne struttura, composizione, origine, tossicità e impatti negativi dovuti alla sua presenza sia sull'uomo che sull'ambiente.

Con il termine particolato si intende un agglomerato eterogeneo di molecole allo stato solido o liquido di varie dimensioni disperso in atmosfera avente caratteristiche chimico-fisiche differenti e generato sia da attività antropiche (come emissioni da traffico veicolare, da riscaldamento domestico, emissioni agricole e industriali, per la produzione di energia elettrica o il trattamento e lo smaltimento dei rifiuti) che da emissioni naturali (l'erosione di suolo e rocce, incendi, eruzioni vulcaniche, sale marino sollevato dal vento ovvero l'aerosol marino). Il materiale particolato sospeso in atmosfera è costituito da una componente direttamente emessa dalle sorgenti, particolato primario e da una componente che si forma in atmosfera per mezzo di reazioni chimico-fisiche, il particolato secondario.

Tra le caratteristiche più rilevanti del materiale particolato va citata la dimensione delle particelle da cui dipende la capacità di penetrazione delle stesse nelle vie respiratorie con conseguenti effetti sulla salute umana. In funzione del diametro aerodinamico è possibile definire il PM_{10} (frazione grossolana), il $PM_{2.5}$ (frazione fine) e il PM_1 (frazione ultrafine). Altro aspetto da considerare è la composizione delle polveri che è funzione della loro origine, dei processi che le hanno originate. I maggiori componenti del particolato atmosferico sono il carbonio elementare e inorganico, metalli, nitrati, solfati, ammoniaca, cloruro di sodio, idrocarburi policiclici aromatici (IPA), ceneri e sabbie.

Dato che il particolato atmosferico è considerato tra i principali fattori di rischio per la salute umana sia per brevi che per prolungati tempi di esposizione, considerarne la granulometria e la composizione è di fondamentale importanza. Quanto più la classe dimensionale è fine tanto più può penetrare a fondo nel sistema respiratorio (*Rupp 2009*), minore è la dimensione, maggiore è la superficie specifica che favorisce l'adesione di elementi tossici con conseguente aumento della pericolosità per la salute dell'uomo. Diversi studi epidemiologici e tossicologici hanno rilevato un legame tra la concentrazione di PM_{10} e di $PM_{2.5}$ con svariati effetti negativi sulla salute umana, quali malattie respiratorie e cardiache (*Manousakas et al. 2015, Fuzzi et al. 2015*).

Il particolato ha anche un elevato impatto ambientale: altera la visibilità (*Bäumler et al. 2008*) a causa della formazione di foschia (*Han et al. 2015*), favorisce il fenomeno delle piogge acide (*Larssen et al. 2006, Iannello et al. 2011*),

può influenzare gli ecosistemi, contaminare acque e suolo, modifica il bilancio di radiazione terrestre (Boucher et al. 2013) concorrendo al cambiamento climatico (Samoli et al. 2014, Iannello et al. 2011). Difatti, il PM atmosferico condiziona la formazione delle nuvole agendo come nucleo di condensazione ed interagisce con la radiazione solare incidente provocandone la dispersione o l'assorbimento: la diffusione di luce solare da parte di alcune particelle che costituiscono il particolato (come l'aerosol organico) aumenta la luce riflessa dal pianeta e di conseguenza la radiazione che raggiunge il suolo tendendo a raffreddare il clima, viceversa alcune particelle, come il carbonio elementare, hanno la capacità di assorbire la radiazione incidente trasformandola in energia termica aumentando la temperatura (IPCC 2013).

Considerando tutti questi effetti negativi dovuti alla presenza di particolato, è necessario agire per ridurre le concentrazioni di PM in atmosfera; per raggiungere questo obiettivo è fondamentale conoscere i contributi delle varie sorgenti di materiale particolato, capire come le politiche di controllo delle emissioni contribuiscono alla diminuzione delle concentrazioni sia di particolato primario che secondario, migliorare i modelli matematici che consentono di effettuare stime che forniscono la distribuzione di questi inquinanti sul territorio.

1.2.1 Sorgenti emissive e processi di formazione del particolato atmosferico

I costituenti principali delle particelle di aerosol sono acqua, sali inorganici, sostanze organiche e elementi in traccia: alcune particelle sono direttamente emesse in atmosfera come polvere crostale, aerosol marino, particelle di aerosol biologico primario e il carbonio elementare, mentre solfato, nitrato e ammonio sono originati da processi di formazione secondaria.

La frazione crostale (MDA: *mineral dust aerosol*), caratterizzata da una granulometria grossolana (con dimensioni anche superiori a 10 μm), è in larga prevalenza di origine naturale (Ginoux et al. 2012). Circa tre quarti delle emissioni globali di MDA derivano da processi di risospensione di suolo e di erosione eolica in corrispondenza di superfici aride e deserti, infatti la più grande sorgente naturale di MDA è il deserto del Sahara (Fuzzi et al. 2015). Le emissioni antropogeniche di polvere crostale, invece, sono associate all'agricoltura e ad attività industriali come la produzione di cemento.

L'aerosol marino ha origine naturale: si forma per azione meccanica diretta del vento sulla superficie dell'acqua e per rottura delle bolle d'aria intrappolate nell'acqua (Barsanti et al. 2008). Queste particelle hanno diametro compreso tra 2 μm e 4 μm (Fuzzi et al. 2015) e sono costituite da sale marino e materiale organico primario marino come isoprene e monoterpeni (precursori di aerosol organico secondario) emessi direttamente dal fitoplancton (Fuzzi et al. 2015).

Altre particelle di origine naturale sono i pollini, spore di felci e fungine con diametri fino a 100 μm , ma anche particelle con dimensioni inferiori a 10 μm

dette particelle primarie di aerosol biologico (PBAP: *primary biological aerosol particles*) (Fuzzi et al. 2015) come batteri, virus, carboidrati, proteine e ioni.

La frazione carboniosa del particolato (PCM: *particulate carbonaceous matter*) è costituita principalmente da materiale organico (OM), che è formata da carbonio organico (OC: *organic carbon*) per il 40%–80% (El-Zanan et al. 2009), mentre la restante parte di PMC è costituita da ossigeno associato, idrogeno, azoto, altri atomi e da carbonio elementare, una parte refrattaria (Bergström et al. 2012). Quest'ultimo, con un diametro compreso tra 10 nm e 100 nm, è un prodotto della combustione incompleta del carbonio organico emesso da diverse attività antropiche: industria, traffico veicolare, combustione di biomassa, uso di combustibili fossili. L'OC si costituisce di migliaia di diversi composti organici di origine sia primaria che secondaria (Badiuzzaman Khan et al. 2016): può essere direttamente emesso da sorgenti antropiche quali la combustione di combustibili fossili, biomassa e biocarburanti e da sorgenti biogeniche, ma anche formarsi attraverso la condensazione di prodotti a bassa volatilità e la foto-ossidazione di idrocarburi con conseguente produzione di aerosol organico secondario. Considerando che questo lavoro si occupa dello studio della modellazione del materiale organico, va ricordato che il PCM costituisce in Europa il 10% – 40% della massa totale di PM₁₀, il 20% – 50% di PM_{2.5} e fino al 70% di PM₁ in siti rurali e in zone remote (Zhang et al. 2007).

I processi che portano alla formazione secondaria di particolato atmosferico coinvolgono gli ossidi di azoto, l'ammoniaca, il biossido di zolfo e composti organici volatili (COV) emessi sia da sorgenti antropiche che naturali. Da questi composti, tramite reazioni di ossidazione foto-chimica che coinvolgono l'ozono e il radicale ossidrile (OH•), hanno origine l'aerosol inorganico secondario (SIA) e aerosol organico secondario (SOA) che possono trovarsi dispersi sia in fase liquida che in fase solida (Baek et al. 2004). I principali componenti del SIA sono il solfato, il nitrato e l'ammonio presenti nella forma di nitrato e solfato di ammonio (NH₄(NO₃) e (NH₄)₂SO₄ rispettivamente) prodotti dalla neutralizzazione dell'acido solforico (H₂SO₄) e dell'acido nitrico (HNO₃) da parte dell'ammoniaca.

I COV sono un complesso di composti a base di carbonio e uno o più dei seguenti elementi: idrogeno, ossigeno, zolfo, fosforo, silicio, azoto e alogeni; si possono annoverare in questa categoria gli alcoli, gli idrocarburi alifatici (ad esempio il metano), gli idrocarburi aromatici (come il benzene), aldeidi, chetoni, esteri, idrocarburi alogenati (ad esempio il cloroformio). I COV si trovano in atmosfera in forma vapore o liquida, ma sono in grado di evaporare facilmente a temperatura e a pressione ambiente. Essi si trovano in concentrazioni elevate nelle aree urbane (Jorquera & Rappengluck 2004) difatti sono emessi sia da sorgenti antropiche (traffico: gas di scarico dei veicoli ed evaporazione di carburante, uso di solventi, perdite di gas naturale, processi industriali (Saito et al. 2009)) che da fonti naturali, come gli incendi boschivi (Guenther et al. 1995) o per emissione diretta dalla vegetazione (terpeni). I COV vanno

monitorati, infatti, giocano un ruolo fondamentale nella formazione dell'ozono troposferico e dei SOA e per gli effetti negativi che hanno sulla salute (Massolo et al. 2010). Per quanto riguarda la formazione di inquinamento secondario, si è dimostrato che un ruolo importante è rivestito anche dai composti organici semi-volatili (SVOC) caratterizzati da una volatilità relativamente bassa e dai composti organici a volatilità intermedia (IVOC) che sono altamente volatili e restano tendenzialmente in fase gassosa (Hodzic et al. 2010). A causa della difficoltà nel misurare la massa in questi intervalli di volatilità, gli inventari delle emissioni dei COV non includono informazioni su S/IVOC (Tsimpidi et al. 2010) che però hanno una loro importanza nei processi chimici che avvengono in atmosfera. Probabilmente oltre la metà delle emissioni primarie di materiale organico provenienti dal trasporto e dalla combustione del legno evaporano mentre si diluiscono in atmosfera (Fountoukis et al. 2011); questi vapori organici possono essere ossidati in fase gassosa e ricondensati a formare aerosol organico ossigenato, difatti l'ulteriore ossidazione, l'invecchiamento chimico, di S/IVOC sembra avere un ruolo importante nella formazione di SOA.

1.2.2 Il particolato atmosferico in Europa

Negli ultimi decenni la riduzione del particolato e un miglioramento della qualità dell'aria nel suo complesso sono tra gli obiettivi della politica ambientale europea perseguiti tramite la definizione di limiti di qualità dell'aria sempre più stringenti. Nonostante gli sforzi e le azioni intraprese, le concentrazioni di PM hanno continuato a superare i valori limite imposti dalla Direttiva Europea (Direttiva 2008/50/CE) in gran parte dell'Europa e di conseguenza anche i valori di riferimento proposti dalle Linee Guida sulla Qualità dell'Aria (AQG) dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS) (EEA 2018).

Per quanto riguarda il PM₁₀, come si può osservare in Figura 1.1, nel 2016 il 19% delle stazioni di monitoraggio considerate non ha rispettato il valore limite per la concentrazione media giornaliera (50 µg/m³ da non superare più di 35 volte l'anno, ovvero il 90.4-esimo percentile della serie delle concentrazioni medie giornaliere inferiore a 50 µg/m³): l'87% di queste stazioni era di tipo urbano e solo il 10% suburbano, mentre il restante 3% di tipo rurale. Concentrazioni superiori al valore limite annuale del PM₁₀ (40 µg/m³) sono state misurate nel 6% delle stazioni esaminate. Se si considera il valore proposto dall'AQG dell'OMS a lungo termine (20 µg/m³) come media annuale, si è verificato un superamento per il 48% delle stazioni. Questi dati mostrano che il 13% della popolazione urbana dell'Unione Europea è stata esposta nel 2016 a livelli di PM₁₀ superiori al valore limite giornaliero proposto dalla normativa e circa il 42% è stato esposto a concentrazioni maggiori rispetto al valore proposto dall'AQG (EEA 2018).

Il solfato costituisce circa il 9%–19% in massa del PM₁₀, ha una distribuzione spaziale che ricalca quella delle sorgenti emissive di SO₂ tipiche dei processi

di produzione e trasformazione dell'energia dell'Europa dell'Est. Il nitrato e l'ammonio sono rispettivamente l'8% – 16% e il 7% – 12% della massa di PM_{10} . Il carbonio elementare nei siti rurali rappresenta il 3% – 6% del PM_{10} in massa e nei siti urbani arriva fino al 9% – 17%; il restante 21% – 26% è costituito da materiale organico (Putaud et al. 2010, EMEP 2012).

Valutazioni analoghe possono essere riproposte anche per il $PM_{2.5}$ (Figura 1.2): il 5% delle stazioni valutate (il 97% delle quali di tipo urbano e suburbano) hanno registrato concentrazioni superiori al valore limite proposto dalla normativa europea ($25 \mu\text{g}/\text{m}^3$), mentre la concentrazione media annuale dell'AQG dell'OMS ($10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) è stata superata nel 68% delle stazioni. Quindi il 6% della popolazione urbana dell'Unione Europea è stata esposta nel 2016 a livelli di $PM_{2.5}$ superiori al limite normativo e circa il 74% è stato esposto a concentrazioni maggiori rispetto al valore proposto dall'AQG (EEA 2018).

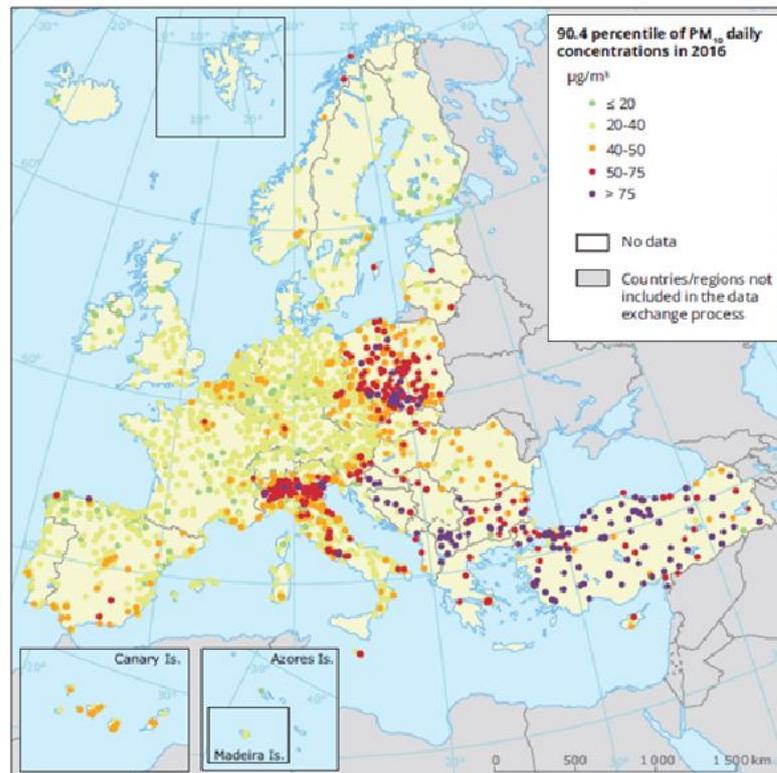


Figura 1.1: Concentrazioni osservate di PM_{10} nel 2016: la mappa mostra il 90.4-esimo percentile della concentrazione media giornaliera di PM_{10} . Le stazioni per cui si è verificato un superamento del valore limite giornaliero sono rappresentate in rosso e in rosso scuro.
Fonte: EEA 2018.

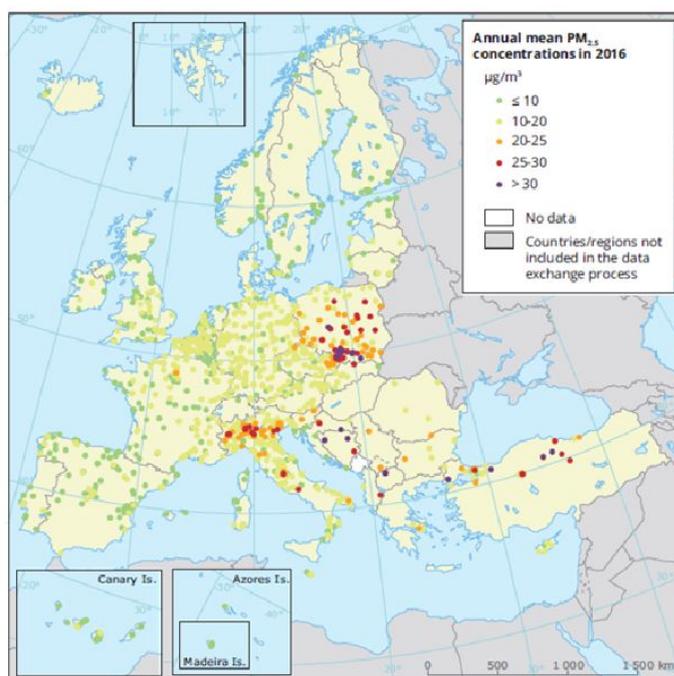


Figura 1.2: Concentrazioni osservate di $PM_{2.5}$ nel 2016: le stazioni per cui si è verificato un superamento del valore limite annuale sono rappresentate in rosso e in viola.

Fonte: *EEA 2018*.

La Direttiva Europea sulla Qualità dell'Aria (Direttiva 2008/50/CE) ha anche imposto agli Stati Membri di effettuare misure sulla speciazione chimica del particolato fine, in effetti considerando il background urbano di $PM_{2.5}$ si è visto che nell'Europa Meridionale il 65%–70% della concentrazione è attribuibile all'aerosol secondario, il resto al primario (*Amato et al. 2016*). Nel 2016 i valori misurati per le specie chimiche di interesse variano tra i minimi e massimi riportati in Tabella 1.1.

Tabella 1.1: Variazioni delle concentrazioni misurate minime e massime in Europa dei principali ioni inorganici che costituiscono il particolato fine. Fonte: *EEA 2018*.

SO_4^{2-} $\mu g/m^3$	NO_3^- $\mu g/m^3$	NH_4^+ $\mu g/m^3$	EC $\mu g/m^3$	OC $\mu g/m^3$
0.18	0.02	0.01	0.08	0.44
3.08	3.09	1.97	2.32	14.71

1.2.3 Il particolato atmosferico in Pianura Padana

In Italia l'inquinamento atmosferico è percepito come il tema legato all'ambiente più urgente da affrontare insieme alla gestione dei rifiuti (*European Commission 2017*), in effetti il PM_{2.5} in Italia ha provocato più di 60 000 morti premature nel 2015. La situazione è particolarmente critica nel Nord Italia, soprattutto nella Pianura Padana (Figura 1.1 e Figura 1.2): le concentrazioni di PM₁₀ superano spesso il limite di concentrazione media giornaliera, ed anche i livelli di PM_{2.5} sono preoccupanti considerando la sua elevata tossicità. Il bacino padano è un'area soggetta ad una limitata dispersione degli inquinanti in atmosfera per ragioni orografiche: le catene montuose lungo tutto l'arco alpino attenuano le perturbazioni di origine atlantica che congiuntamente alla presenza degli Appennini creano una differenza di circolazione dei venti tra strati inferiori e superiori dell'atmosfera, ciò causa una limitata intensità dei venti. Inoltre sono frequenti situazioni meteorologiche avverse (*Ferrero et al. 2011*) caratterizzate da carenza di precipitazione e da stabilità atmosferica originata da inversioni termiche (*Carbone et al. 2010*), tutti questi fattori favoriscono una condizione di accumulo degli inquinanti.

Per questi motivi la Pianura Padana è una delle zone più inquinate d'Europa nonostante le emissioni pro capite siano paragonabili a quelle di altre aree urbane del continente (*EEA 2018*).

Diversi studi sono stati condotti sul territorio in modo da chiarire il contributo in massa delle singole specie chimiche che costituiscono il PM (nitrato, solfato, ammonio, materiale organico, carbonio elementare) nella città di Milano, ad esempio, si sono ottenuti valori tipici di un sito urbano con un contributo delle sorgenti secondarie non indifferente che nel periodo estivo ha rappresentato il 75% della massa totale di PM_{2.5} un terzo della quale è costituita da materiale organico, subito seguita da nitrato e solfato (*Lonati et al. 2005*).

1.3 L'aerosol organico

L'aerosol organico (OA) contribuisce alla massa di particolato submicronico del 20% – 90% (*Zhang et al. 2007*), tuttavia le sorgenti di OA, i processi di formazione e rimozione restano poco conosciuti così come larga parte dei composti che lo costituiscono. Il particolato organico rimane la componente meno conosciuta degli aerosol atmosferici a causa della sua complessità chimica e delle grandi incertezze associate alle misurazioni (*Srivastava et al. 2018*). L'OA è una miscela complessa di particelle di diversa origine, composizione e distribuzione granulometrica (*Badiuzzaman Khan et al. 2016*) ed è costituito da centinaia di diversi composti organici: ne sono stati rilevati in atmosfera da 10 000 a 100 000 (*Goldstein et al. 2007*) i più ricorrenti dei quali comprendono n-alcani, IPA, acidi bicarbossilici alifatici, chetoni aromatici policiclici e chinoni.

L'OA si può distinguere in primario (direttamente emesso dalla combustione di combustibili fossili, di biomassa ed altre fonti, anche naturali) e secondario (formato da processi in atmosfera); tuttavia, la distinzione tra OA primario (POA) e OA secondario (SOA) non è ancora del tutto chiara. Infatti, i composti che costituiscono l'OA hanno variazioni significative di volatilità: molti dei quali possono coesistere sia in fase aerosol che gassosa complicando ulteriormente la distinzione tra OA primario e secondario. Il particolato secondario si forma in atmosfera a partire da COV sottoposti ad una o più trasformazioni chimiche in fase gassosa fino ad ottenere un composto meno volatile che si trasferisce in fase particolata attraverso processi di condensazione, nucleazione e reazioni chimiche eterogenee (*Srivastava et al. 2018*). Quindi, i processi che conducono alla formazione di SOA possono essere tanto di natura chimica, con una trasformazione chimica in fase gassosa, quanto di tipo fisico, con il cambiamento di fase.

1.3.1 Metodologie di misura e stima dell'OA

Ad oggi sono disponibili diverse metodologie per eseguire valutazioni della quantità, origine e composizione dell'OA. Oltre alle misurazioni dirette, gli approcci più utilizzati sono il metodo del tracciamento dell'EC (*EC-Tracer Method*), il modello CMB (*Chemical Mass Balance*) e il metodo PMF (*Positive Matrix Factorization*).

Le misurazioni dirette sono tipicamente realizzate con metodi basati su filtri off-line, tuttavia questa metodologia è affetta da limitazioni che portano ad una sovrastima o sottostima delle concentrazioni in atmosfera. Si ha una sovrastima delle concentrazioni della fase particolata a causa dell'assorbimento di specie gassose sul filtro o per formazione di composti secondari sul supporto per reazioni chimiche tra il particolato e gli ossidanti presenti in atmosfera (O_3 , NO_x , OH^\bullet). Viceversa si ha una sottostima a causa della possibile volatilizzazione dei composti particolati raccolti sul filtro o per degradazione chimica causata dalle reazioni tra i composti depositati sul supporto e gli ossidanti atmosferici (*Srivastava et al. 2018*). Questi fenomeni dipendono fortemente dalla temperatura, dalle pressioni di vapore dei composti e dalle portate di campionamento. Le misurazioni dirette sono in generale caratterizzate da diverse incertezze, il metodo applicato, il tipo di campione analizzato, gli strumenti e i metodi usati per le analisi influenzano marcatamente la quantificazione dei composti (*Watson et al. 2005*).

Distinguere tra componente primaria e secondaria dell'OA non è immediato anche perché diversi studi hanno dimostrato che i SOA sono una componente significativa del PM organico (*Donahue et al. 2009*). Tra i metodi indiretti sviluppati per riuscire a discriminare tra componente primaria e secondaria ci sono diverse tecniche basate sui traccianti (*Strader et al. 1999*) come l'approccio di tracciamento organico che utilizza singole molecole di tracciamento organico per risalire alle sorgenti di PM organico primario. Ad esempio, il colesterolo viene usato per identificare le emissioni della cottura della carne (*Donahue et al.*

2009), oppure l'EC è utilizzato come tracciante dell'OC primario (Strader et al. 1999) dato che l'EC e l'OC primario sono emessi dalle stesse fonti di combustione. Stimato il rapporto medio tra OC ed EC primario per l'area di studio, se il rapporto OC/EC osservato nei campioni di materiale particolato ambientale è maggiore di tale valore, allora l'OC in eccesso è di natura secondaria e si è in presenza di formazione di SOA (Srivastava et al. 2018).

Nel modello CMB, dalle concentrazioni osservate al recettore si ricavano i contributi associati alle diverse sorgenti; l'ipotesi di base per poter applicare questo modello è la conservazione della massa. Per quanto riguarda l'OC vengono usati marcatori molecolari specifici e si considerano solo sorgenti primarie, in questo modo la differenza tra l'OC misurato e la concentrazione di OC aggregato di tutte le fonti primarie risolte dal CMB, poiché non è associato a nessun tipo di sorgente, si considera secondario (Srivastava et al. 2018).

Infine, il metodo PMF è una tecnica di analisi multivariata, basata anch'essa sulla conservazione della massa che consente di ricostruire i contributi delle varie sorgenti a partire dalle misure nei punti di monitoraggio che, per lo studio dell'OA, vengono solitamente eseguite attraverso l'*Aerosol Mass Spectrometer* (AMS). L'AMS è una tecnica di spettrometria di massa usata nell'analisi degli aerosol, che fornisce dati con una risoluzione dell'ordine dei minuti ed è in grado di misurare la concentrazione di OA, la distribuzione delle dimensioni e gli spettri di massa degli aerosol organici. Agli spettri di massa vengono associate poche "classi" di aerosol che hanno diverse firme spettrali temporali e di massa (Zhang et al. 2005). Queste classi vengono chiamate fattori e sono identificate con il metodo di fattorizzazione PMF.

L'OA viene suddiviso in OA simile agli idrocarburi (*Hydrocarbon-like Organic Aerosol* HOA), OA da combustione da biomassa (*Biomass-Burning Organic Aerosol* BBOA) e OA ossigenato (*Oxygenated Organic Aerosol* OOA) (Donahue et al. 2009). L'HOA aumenta spesso durante gli episodi di traffico intenso e la sua distribuzione granulometrica nelle aree urbane è tipicamente ultrafine. L'HOA è il meno ossidato degli OA ed ha uno spettro di massa simile a quello dell'aerosol da traffico appena emesso (Donahue et al. 2009, Tsimpidi et al. 2010) per questo motivo l'HOA è associato alle emissioni veicolari e di conseguenza alla componente organica primaria che deriva da tale sorgente (POA da traffico). Il BBOA ha caratteristiche spettrali tipiche dell'aerosol delle emissioni da combustione di biomassa appena emesso, quindi è anch'esso associato ai POA. Infine l'OOA, caratterizzato da un alto contenuto di ossigeno, è invece tipicamente associato ai SOA: diversi studi hanno dimostrato che la maggior parte dell'OOA atmosferico si forma o dall'ossidazione dell'OA primario o da processi di conversione gas-particolato (Hodzic et al. 2010).

1.3.2 Il SOA e la sua formazione

In atmosfera, composti organici volatili e non (tra i principali ricordiamo alcani volatili e semi-volatili, alcheni, idrocarburi aromatici e composti ossigenati, Figura 1.3) provenienti sia da emissioni antropiche che biogeniche sono coinvolti in processi di ossidazione in fase gassosa a formare, tramite nucleazione o condensazione su particelle preesistenti, nuove particelle dette SOA.

A livello globale, le emissioni di COV biogenici (BVOC) sono un ordine di grandezza in più rispetto alle emissioni di COV antropici (AVOC) (Srivastava et al. 2018); pertanto, le emissioni biogeniche contribuiscono maggiormente alla produzione di SOA a scala globale e, soprattutto, nelle aree rurali; a scala regionale e urbana, invece, le emissioni biogeniche e antropiche di composti organici volatili hanno un ordine di grandezza simile. Il COV precursore di SOA biogenico più abbondante è l'isoprene che, nonostante la bassa resa nella formazione di aerosol organici secondari, contribuisce in modo predominante alla massa totale di SOA prodotta a scala globale annualmente (Srivastava et al. 2018). Invece, la maggior parte di SOA antropogenico si forma dall'ossidazione di composti aromatici, alcheni a catena lunga e IPA emessi dalla combustione di combustibili fossili, di biomassa, dall'uso di solventi e dalla loro evaporazione. In particolare, gli idrocarburi aromatici sono, tra i precursori di SOA antropogenico, quelli che contribuiscono in modo più significativo alla produzione di SOA (Pandis et al. 1992).

I composti organici volatili sono in grado di produrre SOA in funzione della loro abbondanza in atmosfera e della loro reattività chimica, ma anche

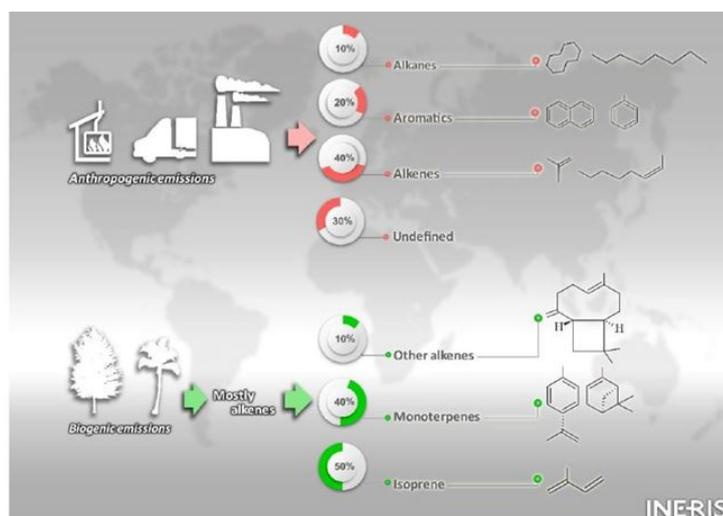


Figura 1.3: Distribuzione percentuale delle maggiori classi di precursori di SOA (Srivastava et al. 2018).

a seconda della volatilità dei loro prodotti di ossidazione. I precursori di OA devono reagire in modo sufficientemente rapido, almeno quanto il loro tasso di diluizione in atmosfera, in modo che i loro prodotti di ossidazione si accumulino. L'ossidazione dei COV genera prodotti a minore volatilità, data l'aggiunta alle molecole organiche di ossigeno e/o azoto (*John et al. 2003*): teoricamente qualsiasi composto organico volatile può formare SOA, ma i COV più piccoli contribuiscono in modo trascurabile alla produzione di SOA a causa delle pressioni di vapore troppo elevate dei loro prodotti. Per questi motivi, i COV che non sono in grado di produrre aerosol organico sono gli alcani fino a sei atomi di carbonio, gli alcheni fino a sei atomi di carbonio e altri composti a basso peso molecolare ad eccezione dell'isoprene che si è dimostrato capace di formare SOA (*Su et al. 2016*). Composti organici volatili ad alto peso molecolare, con uno o più doppi legami, sono buoni precursori di SOA.

I gas organici vengono ossidati in fase gassosa da composti come il radicale ossidrilico, il radicale dell'ozono e del nitrato ed in seguito i loro prodotti tendono ad accumulare; alcuni prodotti hanno bassa volatilità e quindi condensano sulle particelle disponibili in modo da stabilire un equilibrio con la fase gassosa. Dunque, i prodotti di ossidazione di questi gas organici reattivi (*ROG*) a bassa tensione di vapore trasferendosi alla fase aerosol, formano SOA. Il flusso di trasferimento di massa di questi prodotti alla fase aerosol, J , è proporzionale alla differenza tra la concentrazione dei prodotti in fase gassosa, c_g e quella in prossimità della superficie della particella, c_{eq} . Se $c_g > c_{eq}$ allora la fase gassosa è sovrasatura del composto e parte di esso condensa sull'aerosol presente, se invece $c_g = c_{eq}$ significa che il composto organico è in equilibrio e non ci sarà nessun trasferimento netto di massa tra le due fasi. La concentrazione all'equilibrio non dipende solo dalle caratteristiche della specie, ma anche dalla sua capacità di formare delle soluzioni con composti già presenti in fase particolata; se i prodotti organici non possono formare una soluzione con le particelle di aerosol preesistenti, c_{eq} sarà pari alla concentrazione di saturazione del composto puro.

Per descrivere questo processo sono stati sviluppati diversi modelli matematici con differenti capacità di descrivere la realtà a seconda del grado di complessità. Il caso più semplice rappresentabile è quello di un composto che non reagisce con l'aerosol già esistente: non viene assorbito sulla superficie dell'aerosol preesistente; né forma soluzioni con specie già presenti sia in fase aerosol che gassosa. Innanzitutto il gas organico reattivo si ossida generando i prodotti P_i (P_1, P_2, \dots):



secondo rese molari a_i (moli prodotte per mole di *ROG* reagito). Se $c_{g,i}$ e $c_{aer,i}$ sono rispettivamente le concentrazioni in fase gassosa e aerosol del prodotto i espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, allora $c_{tot,i}$ la concentrazione totale del prodotto i , è esprimibile come:

$$c_{tot,i} = c_{g,i} + c_{aer,i} \quad (1.2)$$

Per ipotesi i componenti dell'aerosol non interagiscono tra loro, quindi P_i esiste in fase aerosol come prodotto puro: l'equilibrio tra fase gassosa e aerosol si raggiunge per $c_{g,i}$ pari alla tensione di vapore del prodotto i alla temperatura T data. All'equilibrio:

$$c_{g,i} = c_{eq,i} = \frac{p_i^\circ M_i}{RT} \quad (1.3)$$

$$c_{tot,i} = c_{eq,i} + c_{aer,i} \quad (1.4)$$

in cui p_i° è la pressione parziale di saturazione, M_i è il peso molecolare dei prodotti P_i e R è la costante universale dei gas. La condizione di equilibrio dell'equazione (1.4) non può essere soddisfatta per $c_{tot,i} < c_{eq,i}$ perché richiederebbe concentrazioni negative, quindi la concentrazione di aerosol della specie i sarà:

$$c_{aer,i} = \begin{cases} 0, & \text{se } c_{tot,i} \leq c_{eq,i} \\ c_{tot,i} - c_{eq,i}, & \text{se } c_{tot,i} > c_{eq,i} \end{cases} \quad (1.5)$$

Considerando che la concentrazione totale di un prodotto è esprimibile come:

$$c_{tot,i} = a_i \frac{M_i}{M_{ROG}} \Delta ROG \quad (1.6)$$

dove M_{ROG} è il peso molecolare del precursore e ΔROG è la concentrazione di precursore reagito.

Combinando le equazioni (1.5) con la (1.6), si ottiene:

$$c_{aer,i} = \begin{cases} 0, & \text{se } \Delta ROG \leq \Delta ROG_i^* \\ a_i \frac{M_i}{M_{ROG}} \Delta ROG - c_{eq,i}, & \text{se } \Delta ROG > \Delta ROG_i^* \end{cases} \quad (1.7)$$

in cui ΔROG_i^* , calcolato usando le equazioni dalla (1.3) alla (1.6), rappresenta la quantità di precursore che ha reagito per formare il composto i in fase aerosol:

$$\Delta ROG_i^* = \frac{p_i^\circ M_{ROG}}{a_i RT} \quad (1.8)$$

Nello studio dell'aerosol atmosferico, una quantità utile è la resa in massa dell'aerosol, ovvero la quantità di aerosol prodotto dal processo in termini di concentrazione ($c_{aer,i}$) divisa per la quantità di ROG che ha reagito:

$$Y_i = 0, \quad \text{se } \Delta ROG \leq \Delta ROG_i^* \quad (1.9)$$

$$Y_i = \begin{cases} 0, & \text{se } \Delta ROG \leq \Delta ROG_i^* \\ a_i \frac{M_i}{M_{ROG}} \frac{p_i^\circ M_i}{RT \Delta ROG}, & \text{altrimenti} \end{cases} \quad (1.10)$$

Dunque, in questo modello semplificato, la resa di aerosol è una funzione della concentrazione del composto che ha reagito che partendo da zero si avvicina asintoticamente alla resa di massa del composto $a_i M_i / M_{ROG}$.

Procediamo eliminando alcune delle ipotesi semplificative del modello appena descritto, supponiamo che i prodotti di un determinato ROG possano dissolversi l'un l'altro. Ipotizziamo che dall'ossidazione di ROG si formino solo due prodotti di pesi molecolari M_1 e M_2 rispettivamente:



Se le due specie formano una soluzione organica ideale, allora le loro concentrazioni in fase gassosa soddisfano le seguenti equazioni:

$$c_{g,1} + c_{aer,1} = \frac{a_1 M_1}{M_{ROG}} \Delta ROG \quad (1.12)$$

$$c_{g,2} + c_{aer,2} = \frac{a_2 M_2}{M_{ROG}} \Delta ROG \quad (1.13)$$

$$c_{g,1} = x_1 \frac{p_1^\circ M_1}{RT} = x_1 c_1^\circ \quad (1.14)$$

$$c_{g,2} = (1 - x_1) \frac{p_2^\circ M_2}{RT} = x_2 c_2^\circ \quad (1.15)$$

dove x_1 è la frazione molare del primo composto nella soluzione binaria e c_i° è la concentrazione di saturazione in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ del composto i puro. La frazione molare del secondo composto è:

$$x_2 = 1 - x_1 \quad (1.16)$$

Mentre la frazione molare x_1 è pari a:

$$x_1 = \frac{c_{aer,1}/M_1}{(c_{aer,1}/M_1) + (c_{aer,2}/M_2)} \quad (1.17)$$

Le equazioni dalla (1.12) alla (1.17) costituiscono un sistema algebrico con incognite $c_{aer,1}$, $c_{aer,2}$, $c_{g,1}$, $c_{g,2}$ e x_1 ; risolto il sistema è possibile calcolare la resa in massa dell'aerosol:

$$c_{aer} = c_{aer,1} + c_{aer,2} \quad (1.18)$$

$$Y = \frac{c_{aer,1} + c_{aer,2}}{\Delta ROG} \quad (1.19)$$

$$Y = C_{aer} \left(\frac{a_1}{c_{aer} + c_1^\circ} + \frac{a_2}{c_{aer} + c_2^\circ} \right) \quad (1.20)$$

Dall'equazione (1.20) si evince che per basse concentrazioni di massa organica la resa dell'aerosol è direttamente proporzionale alla concentrazione totale in massa organica di aerosol (c_{aer}); per prodotti poco volatili e/o concentrazioni in massa elevate, Y è indipendente dalla concentrazione in massa organica ed è pari a $a_1 + a_2$ (Odum et al. 1996). Dato che c°_1 e c°_2 dipendono esponenzialmente dalla temperatura, anche la resa di aerosol dipende dalla temperatura.

Attraverso questo modello è possibile descrivere la formazione di SOA assumendo che avvenga la formazione di soluzioni tra i vari componenti di SOA. Per applicare questo modello in atmosfera è necessario conoscere per ogni prodotto di ossidazione la concentrazione a saturazione C°_i e la sua resa stechiometrica a_i . Nella realtà altri parametri influenzano la resa di aerosol: la presenza di NOx modifica le frazioni di COV che reagiscono con O_3 , OH^{\bullet} e NO_3 (Kroll & Seinfeld 2008), l'umidità relativa altera i ratei di alcune reazioni chimiche variando la distribuzione dei prodotti, le reazioni in fase gassosa accelerano, con conseguente aumento delle concentrazioni totali di SOA, all'aumentare dell'intensità della luce solare e della temperatura. Inoltre la temperatura, l'umidità relativa e la presenza di altri composti organici in atmosfera influenzano l'equilibrio tra fase gassosa e particolata: temperature basse favoriscono la fase aerosol, l'aumento di umidità relativa comporta un aumento del contenuto di liquido nell'aerosol e quindi favorisce la dissoluzione di vapori organici idrosolubili, una presenza consistente di aerosol organico favorisce la dissoluzione di una maggiore frazione dei composti che costituiscono i SOA.

Quindi, si possono verificare delle reazioni anche in fase aerosol con formazione di composti più ossidati, ovvero meno volatili, che portano ad un aumento delle concentrazioni di SOA, tramite reazioni eterogenee o di molecole più grandi per oligomineralizzazione. Le reazioni eterogenee tuttavia possono anche rompere i SOA formando molecole più piccole che più facilmente si trasferiscono nuovamente in fase gassosa. Data la complessità di questi processi che includono reazioni in fase gassosa, ripartizione tra fase gassosa e aerosol, reazioni in fase aerosol, uno stesso parametro può avere più effetti sulla resa finale di aerosol complicando la descrizione del problema.

Oltre alla formazione di SOA per condensazione di specie gassose, i SOA si possono generare anche attraverso reazioni chimiche in fase acquosa: le emissioni di alchene e aromatici vengono ossidate nello spazio interstiziale delle nuvole, i prodotti altamente solubili in acqua e molto volatili si ripartiscono nelle goccioline delle nuvole (Renard et al. 2015). In fase acquosa i gas altamente solubili in acqua reagiscono con componenti inorganici, per via fotochimica o per catalisi acida formando oligomeri, acidi organici e organosolfati (Carlton et al. 2006) e i prodotti a bassa volatilità restano in fase aerosol dopo evaporazione della goccia formando SOA (El Haddad et al. 2009).

Entrambi i meccanismi per la formazione di SOA sono rappresentati in Figura 1.4, le specie si ripartiscono tra fase gassosa e aerosol secondo la Legge di Henry che ne descrive il rapporto all'equilibrio. Un parametro fondamentale che

influisce sulla ripartizione tra fase gassosa e fase acquosa è la quantità di acqua liquida che è presente in atmosfera: se una specie è molto solubile, la quantità di gas che viene assorbita in fase acquosa è limitata dalla quantità di acqua liquida presente oppure dalla quantità di gas solubile già presente nell'acqua liquida. Per ottenere una misura della ripartizione di una generica molecola A tra le due fasi, consideriamo la quantità adimensionale:

$$\tilde{H}_A L = H_A R T L = \frac{H_A p_A}{p_A / RT} L \quad (1.21)$$

dove H_A è la costante di Henry, p_A è la pressione parziale di A in atmosfera, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura e L è la quantità di acqua liquida contenuta in atmosfera. Il numeratore rappresenta le moli di A in soluzione per m^3 di aria e il denominatore le moli di A in aria su m^3 di aria. Quindi sono possibili i seguenti tre casi:

- $\tilde{H}_A L = 1$ ovvero sono presenti uguali quantità di A in ogni fase;
- $\tilde{H}_A L \ll 1$ A si trova principalmente in fase gassosa;
- $\tilde{H}_A L \gg 1$ A è prevalentemente presente in fase acquosa.

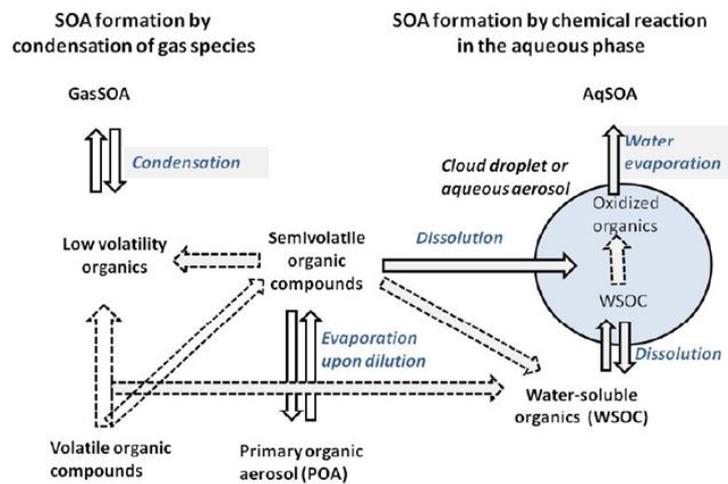


Figura 1.4: Percorsi di reazione nella formazione di SOA in fase gassosa e acquosa in atmosfera. Le frecce tratteggiate indicano reazioni di ossidazione (Ervens et al. 2011).

Capitolo 2

Modellistica dell'aerosol organico

2.1 I modelli di chimica e trasporto

I modelli di qualità dell'aria, ad oggi, riproducono ancora con qualche difficoltà i livelli di concentrazione di particolato, principalmente a causa di un'inadeguata rappresentazione delle frazioni di OA che, nella maggior parte delle applicazioni, è complessivamente sottostimato, soprattutto perché la sua componente secondaria non è ben simulata (*Tsimpidi et al. 2010, Woody et al. 2016, Zhang et al. 2013*). La miscela di OA è composta da migliaia di singoli composti organici e non esiste ancora una comprensione completa delle loro reazioni in atmosfera, perciò è difficile rappresentarne le proprietà in forma matematica e modellarne il comportamento (*Murphy et al. 2011*). Tuttavia, poiché i modelli di qualità dell'aria possono essere usati per indirizzare le strategie di controllo delle emissioni, è necessario accrescere le conoscenze riguardo la formazione dell'OA, così da poterne fare una corretta stima con i modelli di chimica e trasporto (CTM) (*Couvidat et al. 2013*) e, soprattutto, migliorare la comprensione e la descrizione dei processi di formazione di SOA e il suo contributo all'OA totale.

I CTM consentono di individuare e quantificare le sorgenti di PM e la loro variabilità insieme alle misure e ad altre tecniche statistiche (*Aksoyoglu et al. 2014*) e sono applicabili a diverse scale molto differenti tra loro: globale, regionale e locale. Per essere utilizzati sono necessarie grandi quantità di dati, come ad esempio dati di tipo meteorologico, emissivi o di uso del suolo; mentre i risultati del modello vanno validati con le misure di concentrazione degli inquinanti di interesse.

Nei CTM, per far fronte alla complessità di composizione dell'OA, sono ampiamente utilizzati moduli per la simulazione dell'OA basati sull'approccio

delle molecole surrogate. Secondo tale approccio, i composti organici con caratteristiche e/o origini simili vengono raggruppati in classi di molecole surrogate descritte con proprietà medie (*Koo et al. 2014*). Tuttavia, non è certo che la miscela surrogata rappresenti in modo accurato il comportamento dell'OA (*Donahue et al. 2011*); si è dimostrato, infatti, che anche un piccolo insieme di molecole, rappresentate da una singola molecola surrogata, può presentare un ampio spettro di pressioni di vapore (*Clegg et al. 2008*) così come di altre proprietà.

Tradizionalmente per simulare l'aerosol organico nei CTM si usa il *Two-Product Model* (*Odum et al. 1996*) che tiene conto solo dell'ossidazione dei precursori gassosi a generare due prodotti semi-volatili e non reattivi che poi si ripartiscono tra fase gassosa e aerosol in funzione della temperatura e della concentrazione di massa dell'OA. Tuttavia, questo modello è uno schema semplificato che non descrive tutti i potenziali precursori di SOA né tutte le complesse reazioni di invecchiamento chimico (*aging*) dei COV e dell'OA. Recentemente, infatti, negli ultimi tempi sono stati identificati precursori e percorsi di formazione di SOA che non erano ancora stati considerati: in particolare i composti organici semi-volatili (SVOC) e a volatilità intermedia (IVOC), emessi insieme ai POA, concorrono in modo preponderante alla formazione di SOA (*Robinson et al. 2007*). Inoltre, nonostante l'evoluzione atmosferica dei POA dopo l'emissione resti tuttora scarsamente conosciuta (*Hallquist et al. 2009*, *Jimenez et al. 2009*), si è dimostrato che in realtà esso è semi-volatile e reattivo, potendo perciò evaporare dalla fase particolata, reagire in fase vapore e subire ossidazione fotochimica (*Robinson et al. 2007*, *Donahue et al. 2009*) a formare SOA (*Jimenez et al. 2009*, *Donahue et al. 2006*).

Per superare le limitazioni del *Two-Product Model*, che non descrive l'ossidazione degli S/IVOC, la volatilità e la reattività dei POA, né l'*aging* dei costituenti dell'OA, è stato sviluppato un nuovo schema, denominato *Volatility Basis Set* (VBS) che cerca di trattare in modo più completo e realistico i diversi componenti dell'OA e le reazioni che essi subiscono. L'approccio VBS consente di raggruppare i costituenti dell'OA in funzione di solo due proprietà misurabili che permettono di descriverne le trasformazioni: la volatilità e lo stato di ossidazione (*Donahue et al. 2011*). Il primo sviluppo del VBS è stato un approccio monodimensionale (1D-VBS), basato unicamente sulla volatilità. I composti organici sono raggruppati in classi a seconda della loro volatilità e le reazioni di ossidazione e *aging* vengono modellate come uno spostamento di massa verso classi a volatilità inferiore. Tuttavia, lo schema 1D-VBS presenta delle limitazioni: innanzitutto i composti che hanno volatilità simile e che quindi sono rappresentati dalla stessa classe, possono avere proprietà e reattività molto diverse tra loro; inoltre, lo schema non può descrivere in modo coerente l'evoluzione dell'OA che subisce continuamente reazioni di ossidazione multifase (*Donahue et al. 2012*).

Per superare le carenze dell'1D-VBS è stata aggiunta un'altra dimensione

oltre alla volatilità: lo stato di ossidazione (*Donahue et al. 2011, 2012*). In questo modo si ottiene uno spazio bidimensionale che consente al modello di descrivere in modo più coerente l'ossidazione dell'OA (2D-VBS). Questo schema consente di prevedere meglio il comportamento e le trasformazioni dell'OA in atmosfera, ma la sua implementazione in un CTM risulta troppo onerosa da un punto di vista computazionale. Perciò, in luogo dello schema VBS bidimensionale viene tendenzialmente implementato l'approccio ibrido 1.5D-VBS che combina la semplicità dell'1D-VBS con la capacità di descrivere l'evoluzione dell'OA nello spazio bidimensionale (volatilità-stato di ossidazione) del 2D-VBS utilizzando soltanto alcune traiettorie di reazione predefinite nello spazio 2D (*Koo et al. 2014*).

2.2 L'algoritmo SOAP

Il *Two-Product Model* sviluppato da *Odum et al. 1996*, denominato SOAP (*Secondary Organic Aerosol Partitioning*), è lo schema chimico e di ripartizione predefinito utilizzato per il calcolo del SOA implementato nel modello chimico di trasporto CAMx v6.40. Nell'algoritmo SOAP i POA direttamente emessi in atmosfera vengono considerati come una singola specie chimica non reattiva (che non evolve chimicamente) e non volatile che rimane nella fase particolata. Il SOAP si costituisce di due moduli: la chimica di ossidazione in fase gassosa dei COV a formare gas condensabili (CG) e la ripartizione all'equilibrio tra gas condensabile e aerosol organico secondario per ogni coppia CG/SOA (*ENVIRON 2016*) come si può osservare in Figura 2.1. Nell'approccio di Odum ogni COV forma diversi composti surrogati e, quando la loro concentrazione raggiunge la saturazione in fase gassosa, il materiale aggiuntivo prodotto viene trasferito in fase particolata per mantenere l'equilibrio (*Donahue et al. 2009*).

L'ossidazione in fase gas dei precursori è descritta con un decadimento del primo ordine, ipotizzando costante la concentrazione di ossidante:

$$\frac{d[P]}{dt} = -k_T[OH][P] \quad (2.1)$$

in cui $[P]$ e $[OH]$ sono le concentrazioni molari del precursore P e del radicale OH^\bullet rispettivamente e k_T è la costante di velocità data dall'equazione di Arrhenius:

$$k_T = Ae^{-E/RT} \quad (2.2)$$

dove A è il fattore pre-esponenziale, una costante tipica di ogni reazione chimica, E è l'energia di attivazione, R è la costante universale dei gas e T è la temperatura.

Ogni precursore produce tre specie di CG: prodotti non volatili, volatili e poco volatili. I prodotti non volatili non sono rappresentati da nessun CG

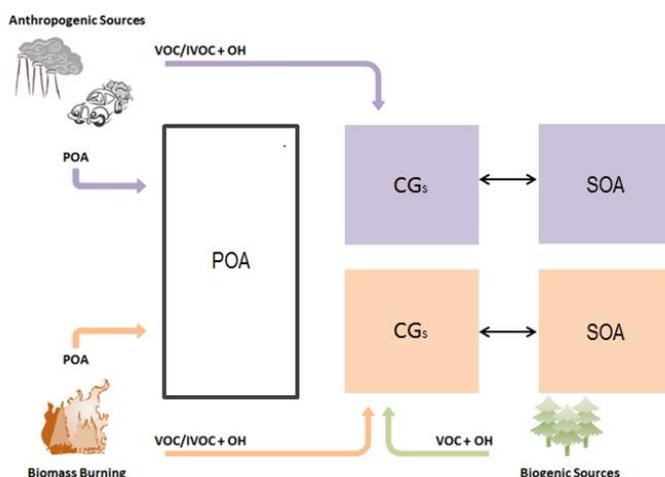


Figura 2.1: Diagramma schematico del modulo SOAP implementato in CAMx (*ENVIRON 2016*). Le frecce colorate rappresentano le emissioni di POA o l'ossidazione dei precursori di SOA, mentre le frecce nere piene la ripartizione gas-aerosol delle coppie CG/SOA.

perché essi condensano immediatamente a formare SOA: SOPA (da precursori antropogenici) e SOPB (da precursori biogenici); nella variabile SOPB è anche inclusa la formazione di SOA per via acquosa nelle nuvole. I prodotti CG volatili dei precursori antropogenici sono raggruppati sotto il nome di CG1 e CG2, mentre i prodotti dei precursori biogenici sono chiamati CG3 e CG4. Le proprietà fisiche e le rese (quantità generate di ogni prodotto di ossidazione per COV ossidato) sono riportate in Tabella 2.1. Questi parametri sono basati su nuovi dati sulla produzione di aerosol che correggono gli errori presenti nel set di parametri precedente dovuti alle perdite di vapore sulle pareti durante gli esperimenti; l'algoritmo SOAP con i rendimenti rivisti è chiamato SOAP2. Le coppie CG/SOA vengono ripartite in fase gassosa e aerosol secondo il modello descritto nella Sezione 1.3.2 sotto l'ipotesi che i prodotti di ossidazione dei COV formino una soluzione pseudo-ideale (*Koo et al. 2014*) disciogliendosi l'un l'altro e nell'aerosol pre-esistente.

Nell'algoritmo SOAP vengono anche modellate le reazioni di oligomineralizzazione cui sono sottoposti i SOA semi-volatili: queste reazioni in fase aerosol aumentano il peso molecolare dell'aerosol condensato riducendo contestualmente la volatilità (*ENVIRON 2016*) e formando lentamente SOA non volatile, ovvero SOPA e SOPB, nel tentativo di riprodurre l'*aging* chimico.

In questo schema il SOA totale è dato dalla somma di SOA1-4 con SOPA e SOPB, mentre l'OA totale è pari alla somma del SOA e delle singole specie di POA.

Tabella 2.1: Parametri per le coppie CG/SOA dell'algoritmo SOAP2 in CAMx.

Specie SOA	Precursore COV	Rese in massa ^a g _{CG} /g _{COV}	C* a 300K µg m ⁻³	ΔH ^{vap} kJ/mol	PM g/mol
SOA1	Benzene	0.487 / 0.248	14	116	150
	Toluene	0.663 / 0.304	14	116	150
	Xylene	0.291 / 0.084	14	116	150
	IVOC	0.000 / 0.012	14	116	150
SOA2	Benzene	0.167 / 0.391	0.31	147	150
	Toluene	0.345 / 0.293	0.31	147	150
	Xylene	0.306 / 0.049	0.31	147	150
	IVOC	0.275 / 0.225	0.31	147	150
SOA	Benzene	0.000 / 0.000	0	—	220
	Toluene	0.262 / 0.044	0	—	220
	Xylene	0.294 / 0.025	0	—	220
	IVOC	0.277 / 0.129	0	—	220
SOA3	Isoprene	0.156 / 0.076	26	118	180
	Monoterpene	0.140 / 0.155	26	118	180
	Sesquiterpene	0.136 / 0.092	26	118	180
SOA4	Isoprene	0.029 / 0.023	0.45	123	180
	Monoterpene	0.281 / 0.156	0.45	123	180
	Sesquiterpene	0.400 / 0.328	0.45	123	180
SOPB	Isoprene	0.011 / 0.000	0	—	220
	Monoterpene	0.124 / 0.029	0	—	220
	Sesquiterpene	0.270 / 0.175	0	—	220

^a Rese in massa dei prodotti di ossidazione CG a partire dai COV (rese per condizioni con concentrazioni di NOx basse/alte).

Sebbene l'approccio SOAP si adatti ai dati sperimentali con pochi parametri, l'elevata volatilità stimata dei prodotti è abbastanza incoerente con la difficoltà di evaporazione effettivamente osservata in laboratorio e in ambiente (*Donahue et al. 2009*). Inoltre, uno dei limiti del SOAP è che molti composti sono raggruppati insieme con il rischio di perdere informazioni sui contributi da specifiche fonti e sulle interazioni tra di essi (*Donahue et al. 2006*). Tuttavia, le maggiori criticità presenti in questo algoritmo sono l'assunzione di non volatilità e non reattività del POA e l'incapacità del modello di trattare i cambiamenti di volatilità dovuti all'*aging* di SOA. Infatti, nella maggior parte dei casi, i CTM sottostimano le concentrazioni di SOA, soprattutto in estate, e sovrastimano quelle di POA (*Donahue et al. 2012*).

In realtà, i POA sono reattivi e semi-volatili, possono evaporare modificando la quantità totale di materiale organico disponibile ed influenzando di conseguenza l'evoluzione di SOA. Tra i composti organici che costituiscono l'aerosol organico primario (Sezione 1.3) gli IPA, ad esempio, presentano un carattere semi-volatile: comprendono composti che vanno dal naftalene, completamente volatile, al coronene, completamente condensato, e un insieme di altri composti a volatilità intermedia che si trovano in entrambe le fasi (*Donahue et al. 2009*). Allo stesso modo degli IPA, anche molti altri composti organici hanno un carattere semi-volatile che è stato studiato approfonditamente per analizzare il loro contributo al materiale semi-volatile dei POA.

Infatti SVOC e IVOC giocano un ruolo fondamentale nella formazione di SOA (*Robinson et al. 2007*), tuttavia il loro contributo è stato trascurato sia nei modelli dell'OA che negli inventari delle emissioni dei COV (*Ots et al. 2016*). Gli SVOC sono caratterizzati da una volatilità relativamente bassa con una concentrazione di saturazione efficace (C^*) compresa tra 10^{-2} e 10^3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per cui possono condensare alla fase di aerosol a seconda delle condizioni atmosferiche (*Donahue et al. 2006, Fountoukis et al. 2014*). Come definizione operativa "gli SVOC includono qualsiasi composto con più dell'1% della loro massa in entrambe le fasi, condensata e vapore, in atmosfera" (*Donahue et al. 2006*). Al contrario, gli IVOC sono altamente volatili e restano tendenzialmente in fase gassosa; sono co-emessi con la massa di OA primaria, anche se non si trovano in fase particolata durante il processo di emissione, tuttavia, gli IVOC hanno un potenziale molto elevato di essere ossidati e di condensare formando SOA a bassa volatilità (*Fountoukis et al. 2014*). Gli IVOC sono caratterizzati da valori di concentrazione di saturazione efficaci C^* compresi tra 10^3 e 10^6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (*Donahue et al. 2006*). Tanto gli SVOC quanto gli IVOC possono subire più passaggi di ossidazione formando una grande quantità di intermedi a volatilità sempre minore.

2.3 L'algoritmo VBS

Un miglioramento nella modellizzazione dell'OA, sia dal punto di vista della ripartizione tra fase gassosa e aerosol sia per quanto riguarda l'*aging* di POA e SOA, è stato raggiunto con l'algoritmo VBS (*Donahue et al. 2006, Robinson et al. 2007*) come già accennato nel paragrafo 2.1. In questo algoritmo, invece di simulare la ripartizione di fase di molecole specifiche o surrogate, si rappresenta l'OA sulla base della sua volatilità e del suo grado di ossidazione (*Donahue et al. 2011*) per descriverne le trasformazioni in uno spazio cartesiano bidimensionale con la volatilità, rappresentata empiricamente dalla concentrazione di saturazione efficace in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, in ascissa, ed il grado di ossidazione (*Donahue et al. 2012*) in ordinata. Inoltre, le specie del VBS possono reagire ulteriormente in atmosfera, simulando processi prima trascurati (reazioni in fase gassosa con il radicale ossidrilico e *aging* chimico) in modo da descrivere i cambiamenti di volatilità, che sono modellizzati in modo semplificato attraverso uno spostamento di massa verso classi a volatilità inferiore (*Tsimpidi et al. 2010, Fountoukis et al. 2014*). Infine, le emissioni di S/IVOC possono essere direttamente allocate nel loro intervallo di volatilità, includendo anche queste specie nelle reazioni simulate dal VBS.

Nell'iniziale approccio monodimensionale (1D-VBS), focalizzato solo sulla volatilità, i composti organici sono raggruppati in un insieme di intervalli di C_i^* equamente distanziati in scala logaritmica: le classi di volatilità sono separate da potenze di 10, solitamente comprese tra 10^{-2} e 10^6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. La ripartizione di fase di un composto i viene descritto dalle seguenti equazioni risolubili iterativamente:

$$\xi_i = \left(1 + \frac{C_i^*}{C_{OA}}\right) \quad (2.3)$$

$$C_{OA} = \sum_i C_i \xi_i \quad (2.4)$$

dove ϵ_i è il coefficiente di ripartizione tra fase gassosa e aerosol, C_i^* è la concentrazione di saturazione (concentrazione in massa in fase condensata per cui il 50% del composto i è condensato), C_{OA} è la concentrazione in massa in fase condensata di tutte le molecole organiche e (C_i) è la concentrazione dei composti organici in tutte le fasi (*Donahue et al. 2006*).

Come accennato in precedenza, nonostante l'innegabile progresso nella modellistica dell'OA apportato dall'1D-VBS, questo schema presenta due carenze: i composti con volatilità simile possono avere reattività molto differenti (*Donahue et al. 2012*) perciò rappresentare le specie chimiche esclusivamente attraverso la volatilità è limitante; inoltre l'1D-VBS non in grado di descrivere in modo realistico i gradi di ossidazione osservati e l'evoluzione dell'OA in atmosfera che si trasforma continuamente attraverso reazioni di ossidazione multifase.

Per superare queste mancanze è stato sviluppato uno schema bidimensionale (2D-VBS) in cui i composti sono raggruppati non solo a seconda della loro volatilità, ma anche per stato di ossidazione (espresso come stato medio di ossidazione del carbonio, \overline{OS}_C) (Donahue et al. 2011, 2012). Si ottiene così uno spazio bidimensionale (volatilità–stato di ossidazione) in cui ogni punto rappresenta molte molecole diverse le cui proprietà principali, come la reattività e il numero di atomi di carbonio, sono abbastanza simili da poter essere rappresentate da un valore medio (Donahue et al. 2012).

In questo spazio bidimensionale possono essere collocati i componenti in cui viene suddiviso l'OA, solitamente identificati tramite i fattori desunti dall'analisi dei dati AMS. Come si vede in Tabella 2.2, essi possono essere ben descritti dal loro stato di ossidazione. La loro localizzazione precisa è difficile, infatti gli ovali che delimitano i componenti dell'OA in Figura 2.2 indicano approssimativamente una zona di esistenza che include circa il 50% del materiale che costituisce ogni fattore (Donahue et al. 2012). Le cinque bande colorate rappresentate in Figura 2.2 identificano i diversi gradi di volatilità descritti dall'algoritmo. La prima banda corrisponde ai composti organici a volatilità estremamente bassa (ELVOC) con $C^* < 3 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$ che sono quasi interamente in fase particolata in ogni condizione ambientale. Spostandosi a destra la volatilità aumenta: i composti organici a bassa volatilità (LVOC) si trovano in atmosfera prevalentemente in fase particolata con C^* compresa tra 3×10^{-4} e $3 \times 10^{-1} \mu\text{g}/\text{m}^3$. Successivamente si trovano i composti organici semi-volatili (SVOC) con $3 \times 10^{-1} < C^* < 3 \times 10^2 \mu\text{g}/\text{m}^3$, queste prime tre bande di volatilità costituiscono gli aerosol. A seguire sono presenti i composti organici a volatilità intermedia (IVOC) caratterizzati da C^* tra 3×10^2 e $3 \times 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, infine la banda più a destra rappresenta i composti organici volatili (COV) con $C^* > 3 \times 10^6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Donahue et al. 2012).

Tabella 2.2: Stato medio di ossidazione del carbonio dei fattori AMS (Donahue et al. 2012).

Fattori AMS	\overline{OS}_C	
HOA	-2.00	-1.50
BBOA	-1.75	-0.75
SV-OOA	-1.00	0.00
LV-OOA	0.00	1.00

Ogni punto di questo spazio 2D rappresenta un grande numero di molecole, i processi di ossidazione vengono modellati diminuendo C^* di un fattore 10 in un intervallo a volatilità inferiore (spostandosi da destra a sinistra nello spazio 2D) e aumentando lo stato di ossidazione, ovvero incrementando il valore \overline{OS}_C (cioè muovendosi verso l'alto nello spazio bidimensionale). Come le singole molecole si possono localizzare precisamente nello spazio, così le traiettorie associate alle

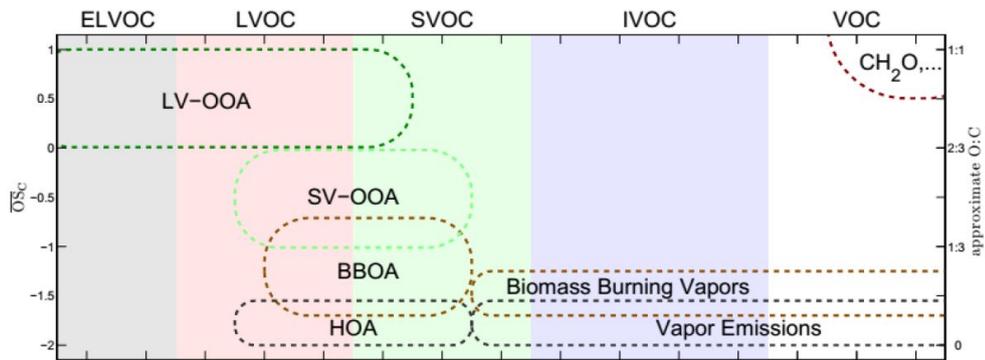


Figura 2.2: Spazio bidimensionale in cui la volatilità è suddivisa in cinque intervalli identificati da altrettante bande colorate e in cui sono localizzati i fattori AMS (Donahue et al. 2012).

sequenze di reazioni possono essere visualizzate in modo da seguire il ciclo di vita dell'OA.

In Figura 2.3 sono rappresentate due ipotetiche traiettorie di reazione a formare SOA da COV (curva C8) e da SVOC e IVOC (C18). Nella formazione di SOA da COV, il materiale organico si sposta rapidamente verso l'alto nello stato di ossidazione e raggiunge una volatilità appena sufficiente a formare SOA in atmosfera; per quanto riguarda i SOA formati da SVOC e IVOC, il materiale organico si muove più lentamente verso l'alto, ma raggiunge valori di volatilità molto bassi. Entrambe le traiettorie seguono inizialmente le isoplete del numero di carbonio, poi si allontanano dalla traiettoria lineare a causa della frammentazione dei prodotti maggiormente ossigenati. Una conseguenza dei fenomeni di frammentazione è la diminuzione degli atomi di carbonio e quindi un aumento dello stato di ossidazione, dunque l'ossidazione chimica porta il materiale organico verso l'alto nello spazio 2D verso i prodotti più volatili (in alto a destra in Figura 2.3).

Lo schema 2D-VBS è stato utilizzato per simulare esperimenti in *smog chamber* (Jimenez et al. 2009, Donahue et al. 2012) ed è stato implementato anche in un modello lagrangiano a traiettorie (Murphy et al. 2011, 2012), tuttavia il suo utilizzo nei CTM è stato limitato a causa dell'elevato costo computazionale (Napier et al. 2014). Per questo motivo, come illustrato nella Sezione 2.1, è stato sviluppato un approccio ibrido, chiamato 1.5D-VBS (Koo et al. 2014), adatto all'implementazione nei modelli CTM, questo modello è basato sullo schema 2D-VBS, ma le traiettorie nello spazio bidimensionale sono vincolate.

2.3.1 L'1.5D VBS

In CAMx v6.40 è implementato un approccio ibrido VBS: questo schema utilizza quattro classi per descrivere vari gradi di ossidazione dell'OA ambientale:

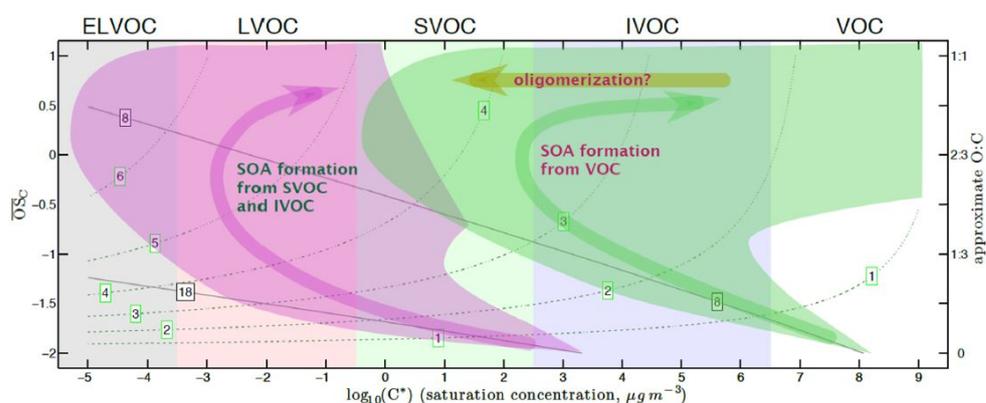


Figura 2.3: Traiettorie di reazione ipotetiche di formazione di SOA nello spazio bidimensionale. Le isoplete (linee che rappresentano uguali valori nello spazio della variabile considerata) di ossigeno sono rappresentate in verde, quelle di carbonio in grigio (Donahue et al. 2012).

una per i POA da fonti antropogeniche (gli HOA), un'altra per i POA da combustione di biomassa (i BBOA) e due per i SOA (gli OOA), antropogenici e biogenici come riportato in Figura 2.4. Questi componenti possono essere associati ai fattori che vengono calcolati con l'analisi dei dati AMS semplificando la validazione dei risultati del modello con dati misurati. Ognuna di queste quattro classi include cinque intervalli di volatilità ($10^{-1} < C^* < 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) che coprono indicativamente l'intervallo di volatilità degli SVOC (Koo et al. 2014). I nomi associati a ognuno di questi intervalli e le rispettive proprietà molecolari sono riportati in Tabella 2.3.

Le reazioni di ossidazione che determinano l'*aging* sia di SOA sia di POA sono modellate spostando la massa di OA verso un intervallo di volatilità inferiore, secondo un processo di tipo irreversibile e lungo percorsi predefiniti, mentre aumenta lo stato di ossidazione (C7 e C8 in Figura 2.5). Inoltre, l'*aging* del POA comporta il trasferimento di massa dalle classi di HOA e BBOA a quelle degli OOA. L'*aging* di SOA biogenico, invece, è disabilitato nell'algoritmo 1.5D-VBS predefinito in CAMx dato che alcuni studi hanno mostrato che queste reazioni portano ad una sovrastima significativa dell'OA nelle aree rurali (Murphy & Pandis 2009). In Figura 2.5 è rappresentato lo spazio bidimensionale con le isoplete del numero di atomi di carbonio e sono raffigurati tre percorsi predefiniti (per HOA, BBOA e OOA rispettivamente) che iniziano nell'intervallo di volatilità più alta ($C^* = 10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e con stato di ossidazione minore e che terminano nell'intervallo di volatilità minore e con grado di ossidazione maggiore. Queste trasformazioni rappresentano la diminuzione della volatilità e il concomitante aumento dell'ossidazione, ma anche della frammentazione con conseguente riduzione del numero di atomi di carbonio (Koo et al. 2014).

Tabella 2.3: Proprietà molecolari delle specie nell'1.5D-VBS.

Classe	Nome della specie	C^*	$\overline{OS_C}$	C#	O#	PM	OA/OC
OOA	PAS0 & PBS0	0 ^a	0.102	7.00	4.90	172	2.05
	PAS1 & PBS1	1	-0.188	7.25	4.38	167	1.92
	PAS2 & PBS2	10	-0.463	7.50	3.84	163	1.81
	PAS3 & PBS3	100	-0.724	7.75	3.30	158	1.70
	PAS4 & PBS4	1000	-0.973	8.00	2.74	153	1.59
HOA	PAP0	0 ^a	-1.52	17.0	2.690	278	1.36
	PAP1	1	-1.65	17.5	2.020	275	1.31
	PAP2	10	-1.78	18.0	1.340	272	1.26
	PAP3	100	-1.90	18.5	0.632	268	1.21
	PAP4	1000	-2.00	19.0	0.000	266	1.17
BBOA	PFP0	0 ^a	-0.704	10	4.32	205	1.71
	PFP1	1	-1.020	11	3.60	208	1.58
	PFP2	10	-1.290	12	2.85	211	1.47
	PFP3	100	-1.520	13	2.08	213	1.37
	PFP4	1000	-1.730	14	1.27	215	1.28

^a Le proprietà con gli intervalli di volatilità più bassi ($C^* \leq 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) sono state stimate assumendo $C^* = 0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

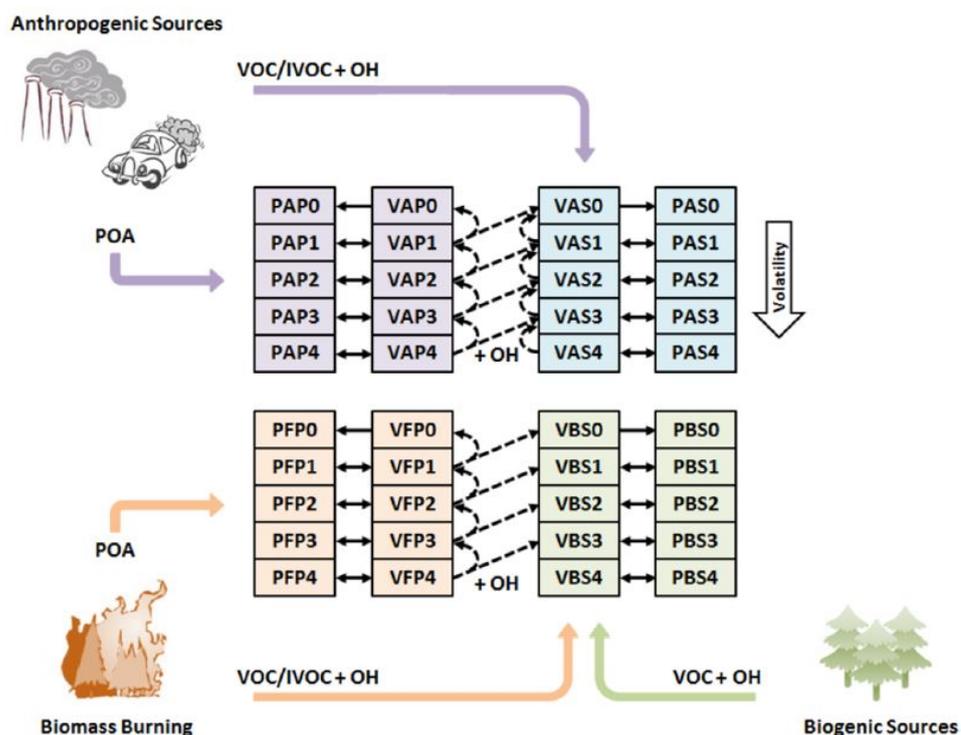


Figura 2.4: Diagramma schematico del modulo VBS implementato in CAMx (*ENVIRON 2016*). Le frecce colorate rappresentano le emissioni di POA o l'ossidazione dei precursori di SOA, mentre le frecce nere tratteggiate indicano l'*aging* chimico, mentre quelle piene la ripartizione gas-aerosol. Le quattro classi di OA (HOA, BBOA, A-OOA, B-OOA) sono riportati con la nomenclatura del modello: (HOA = PAP, BBOA = PFP, A-OOA = PAS, B-OOA = PBS) dove la prima lettera identifica la fase: P-particolata, V-vapore; la seconda identifica la fonte: A-antropogenica, B-biogenica, F-combustione di biomassa e la terza la formazione: P-primaria, S-secondaria mentre il numero corrisponde all'intervallo di volatilità.

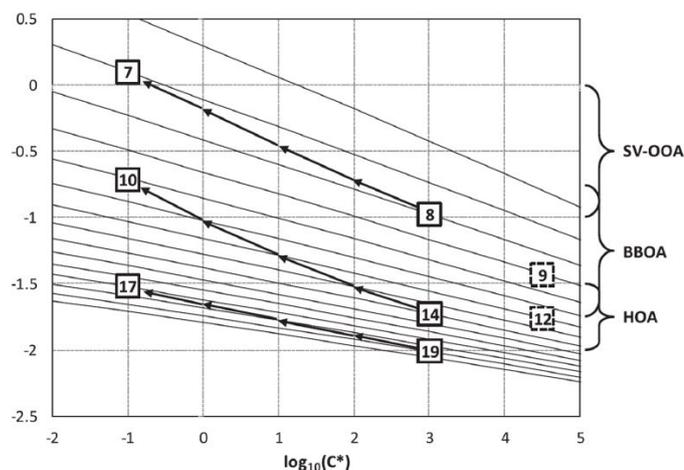


Figura 2.5: Lo schema 1.5D-VBS nello spazio bidimensionale definito da C^* e \overline{OS}_C

Nello schema generale 1.5D-VBS della versione di CAMx v6.40 si utilizzano specifiche distribuzioni di volatilità dei precursori in relazione alle diverse sorgenti emmissive. In particolare, per le emissioni dei veicoli a benzina (POA_GV) e diesel (POA_DV) sono stati usati i fattori stimati da *Koo et al. 2014*, per le emissioni da combustione da biomassa (POA_BB) quelli basati sugli studi di *May et al., 2013 (May et al. 2013a,b,c)*. Per gli altri tipi di emissione (POA_OP) sono stati applicati i fattori di distribuzione di *Robinson et al. 2007*. Questi fattori di distribuzione usati per allocare le emissioni di POA sono riportati in Tabella 2.4.

Tabella 2.4: Fattori di distribuzione di volatilità per allocare le emissioni di POA dai quattro tipi di sorgente ai cinque intervalli di volatilità (*ENVIRON 2016*).

POA ^a	Frazione di emissione per intervallo di volatilità con C^* di				
	0	1	10	100	1000
POA_GV	0.27	0.15	0.26	0.15	0.17
POA_DV	0.03	0.25	0.37	0.24	0.11
POA_OP	0.09	0.09	0.14	0.18	0.50
POA_BB	0.20	0.10	0.10	0.20	0.40

^a GV indica i veicoli a benzina (*Gasoline Vehicles*), DV i veicoli diesel (*Diesel Vehicles*), BB la combustione di biomassa (*Biomass Burning*) e OP sta per altre sorgenti emmissive (*Others*).

Infine, nello schema sono implementati anche i rendimenti in massa di formazione dei prodotti di ossidazione di COV (aromatici, isoprene, monoterpene e sequiterpene con $C^* > 10^7$) e IVOC ($10^4 \leq C^* \leq 10^6$) specifici per sorgente

(IVOG e IVOG: IVOC emessi da veicoli a benzina e diesel rispettivamente, IVOB: emessi dalla combustione di biomassa, IVOA: emessi da altre fonti), riportati in Tabella 2.5. L'algoritmo VBS sembra fornire una rappresentazione più realistica

Tabella 2.5: Rese massiche^a dei prodotti di ossidazione dei COV e IVOC.

Precursori	COV/NOx > 10 ppbC/ppb					COV/NOx < 3				
	0	1	10	100	1000	0	1	10	100	1000
Benzene	0.000	0.001	0.079	0.148	0.222	0.000	0.035	0.108	0.185	0.268
Toluene	0.000	0.006	0.145	0.281	0.432	0.000	0.006	0.145	0.437	0.281
Xylene	0.000	0.001	0.127	0.201	0.301	0.000	0.048	0.195	0.252	0.364
Isoprene	0.000	0.000	0.009	0.006	0.000	0.000	0.004	0.013	0.006	0.000
Monoterpene	0.000	0.010	0.101	0.173	0.451	0.000	0.087	0.077	0.309	0.540
Sesquiterpene	0.000	0.092	0.188	0.968	0.679	0.000	0.092	0.188	0.968	0.679
IVOG	0.022	0.098	0.373	0.699	0.000	0.022	0.098	0.373	0.699	0.000
IVOD	0.081	0.135	0.800	0.604	0.000	0.081	0.135	0.800	0.604	0.000
IVOA	0.081	0.135	0.800	0.604	0.000	0.081	0.135	0.800	0.604	0.000
IVOB	0.081	0.135	0.800	0.604	0.000	0.081	0.135	0.800	0.604	0.000

^a Le rese si differenziano in funzione dei quattro intervalli di volatilità ($C^* = 1, 10, 100$ e $1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$), la densità dei SOA si assume pari a $1,5 \text{ g}/\text{m}^3$, si definisce le concentrazione di NOx alta per una condizione con $COV/ceNOx > 10 \text{ ppbC}/\text{ppb}$, bassa se $COV/ceNOx < 3 \text{ ppbC}/\text{ppb}$.

del ciclo di vita dell'aerosol organico. Tuttavia rispetto allo schema tradizionale SOAP, il VBS richiede un maggior dettaglio di informazioni in ingresso (ad esempio la speciazione degli inventari che è ancora molto incompleta) e ciò può portare a maggiori incertezze rispetto al SOAP.

Il sistema modellistico

L'obiettivo dei modelli numerici di qualità dell'aria (*Air Quality Model, AQM*) è quello di descrivere le interazioni tra meteorologia, emissioni (antropiche e biogeniche) e dispersione e trasformazione chimico-fisica degli inquinanti in atmosfera per stimare i livelli di concentrazione in un dato dominio di calcolo. Nello specifico, questo lavoro intende valutare le prestazioni del sistema modellistico illustrato in Figura 3.1 nella ricostruzione delle concentrazioni di aerosol organico nella Pianura Padana.

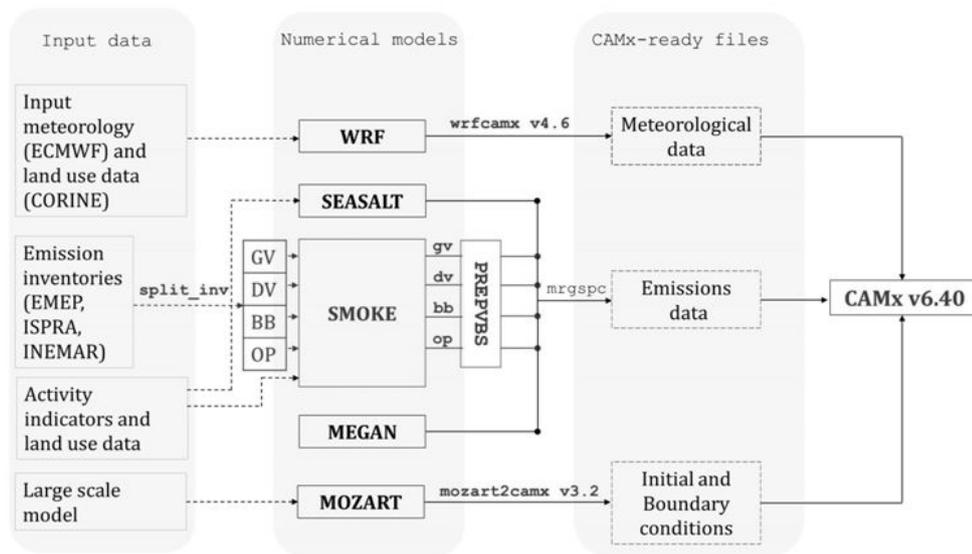


Figura 3.1: Sistema modellistico utilizzato.

Il fulcro del sistema modellistico utilizzato è il modello di chimica e trasporto CAMx (*Comprehensive Air Quality Model with eXtensions* versione 6.40)

(*ENVIRON 2016*) che simula le concentrazioni e le deposizioni degli inquinanti di interesse nell'intero dominio di calcolo. CAMx richiede in ingresso diversi dati generati a loro volta da altri modelli numerici ed elaborati da programmi di interfaccia (processori), necessari per convertire i prodotti di ognuno di questi modelli in campi e formati specifici richiesti da CAMx (*ENVIRON 2016*).

Nello specifico, CAMx per eseguire la simulazione richiede:

- dati di emissione, formulati relativamente a sorgenti puntiformi in quota (tipicamente nel caso di impianti industriali di dimensioni emissive rilevanti) e a sorgenti areali (nel caso delle sorgenti distribuite sul territorio, come il riscaldamento domestico, il traffico urbano, le attività agricole) e generati usando specifici processori. I campi emissivi antropici sono generati dal modello SMOKE (*Sparse Matrix Operator for Kernel Emissions*) (*UNC 2013*), quelli delle emissioni marine e biogeniche rispettivamente dai modelli SEASALT (*ENVIRON 2016*) e MEGAN (*Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature*) (*Wiedinmyer et al. 2007*). Infine, gli output di questi modelli vengono uniti dal post-processore `mrgrspc`.
- dati meteorologici che vengono preparati con il modello meteorologico WRF (*NCEP 2012*) e con un programma di interfaccia (`wrfcamx v4.6`) per convertire gli output di WRF in un formato leggibile da CAMx. In ingresso WRF richiede i campi di temperatura, pressione, vapore acqueo, diffusività verticale, copertura nuvolosa, precipitazione, manto nevoso e delle componenti orizzontali del vento variabili nel tempo e dati sull'uso del suolo.
- condizioni iniziali e al contorno, necessarie per risolvere l'equazione di continuità per ogni cella del dominio, che includono le concentrazioni iniziali, le concentrazioni ai lati e, facoltativamente, al di sopra del dominio variabili nel tempo. Questi dati sono generati elaborando con il pre-processore `mozart2camx v3.2` i campi di composizione globale della troposfera prodotti dal modello globale MOZART.

In questo lavoro sono stati utilizzati CAMX v6.40, SMOKE v.3.5, MEGAN V 2.03 (*Guenther et al. 2006*), SEASALT v3.1 e WRF v3.

Di seguito sono descritti più nel dettaglio i meccanismi di funzionamento dei tre modelli fondamentali: CAMx, SMOKE e WRF.

3.1 CAMx

Il fulcro del sistema modellistico utilizzato in questo studio è CAMx (*Comprehensive Air quality Model with eXtensions*), un modello regionale di dispersione fotochimica di tipo euleriano (a griglia) sviluppato da *Ramboll Environ* che consente di ricostruire l'evoluzione spaziale e temporale delle concentrazioni di

specie sia gassose che particolate a diverse scale spaziali, dai quartieri ai continenti (*ENVIRON 2016*). CAMx è un sistema open source, computazionalmente efficiente, flessibile e disponibile gratuitamente; la versione utilizzata in questo lavoro è CAMx v6.40 rilasciata nel dicembre 2016.

CAMx simula 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 (Eulero in avanti nel tempo) per ogni specie chimica in un sistema di griglie tridimensionali annidate. L'equazione euleriana di continuità descrive la dipendenza dal tempo t della concentrazione media c_l della specie chimica l all'interno di ogni griglia come la somma di tutti i processi fisici e chimici che agiscono sul volume stesso (*ENVIRON 2016*). Quest'equazione è espressa matematicamente in un sistema di coordinate *terrain-following*, dove il termine z rappresenta l'altezza rispetto al suolo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_l}{\partial t} = & -\nabla \cdot (V_H c_l) + \left[\frac{\partial(c_l \eta)}{\partial z} - c_l \frac{\partial^2 h}{\partial z \partial t} \right] + \nabla \cdot \rho K \nabla \left(\frac{c_l}{\rho} \right) + \frac{\partial c_l}{\partial t} \Big|_{\text{Emissione}} + \\ & + \frac{\partial c_l}{\partial t} \Big|_{\text{Chimica}} + \frac{\partial c_l}{\partial t} \Big|_{\text{Rimozione}} \end{aligned} \quad (3.1)$$

dove c_l è la concentrazione media della specie chimica espressa in massa su volume, V_h è il vettore orizzontale della velocità del vento, η è il "coefficiente di intrappolamento" verticale (velocità di trasporto verticale netta), h è l'altezza dell'interfaccia dello strato, ρ è la densità dell'aria e K è il coefficiente di diffusione (scambio) turbolenta. I termini a destra dell'uguaglianza rappresentano rispettivamente i contributi dell'avvezione orizzontale, del trasporto verticale lungo una griglia arbitraria di altezza variabile nello spazio e nel tempo, della diffusione turbolenta, dell'emissione da sorgenti puntuali ed areali presenti nella cella, dei processi di trasformazione chimica, trattati attraverso la risoluzione simultanea di un insieme di reazioni definite da specifici meccanismi chimici, e della rimozione degli inquinanti attraverso fenomeni di deposizione secca ed umida (*ENVIRON 2016*).

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*, ovvero separando l'equazione in moduli e calcolando i contributi dei singoli processi alla variazione di concentrazione all'interno di ciascuna cella del dominio. I vari termini dell'equazione, risolti separatamente con questa tecnica, sono di seguito riportati:

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{\text{Emissione}} = \frac{E_l}{\partial x \partial y \partial z} \quad (3.2)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{\text{X avvezione}} = - \frac{1}{A_{yz}} \frac{\partial(u A_{yz} c_l)}{\partial x} \quad (3.3)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{\text{Y avvezione}} = - \frac{1}{A_{xz}} \frac{\partial(v A_{xz} c_l)}{\partial y} \quad (3.4)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{\text{Z trasporto}} = \frac{\partial(c_l \eta)}{\partial z} - c_l \frac{\partial^2 h}{\partial z \partial t} \quad (3.5)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{\text{Z diffusione}} = \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho K_v \frac{\partial(c_l/\rho)}{\partial z} \right] \quad (3.6)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{\text{XY diffusione}} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho K_X \frac{\partial(c_l/\rho)}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[\rho K_Y \frac{\partial(c_l/\rho)}{\partial y} \right] \quad (3.7)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{\text{Rimozione umida}} = - \Lambda_l c_l \quad (3.8)$$

$$\left. \frac{\partial c_l}{\partial t} \right|_{\text{Chem}} = \text{Meccanismo - Reazioni specifiche} \quad (3.9)$$

dove c_l è la concentrazione delle specie (espresse in $\mu\text{mol}/\text{m}^3$ per i gas, in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per gli aerosol), E_l è l'emissione locale delle specie inquinanti (in $\mu\text{mol s}^{-1}$ per i gas, in $\mu\text{g s}^{-1}$ per gli aerosol), ∂t è il passo temporale [s], u e v sono le componenti orizzontali del vento m s^{-1} 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 e Λ_l è il coefficiente di dilavamento [s^{-1}].

La risoluzione dell'equazione di continuità da parte del modello avviene a seguito della definizione dei campi emissivi e meteorologici relativi ad ogni cella della griglia in esame; produce un valore di concentrazione medio per ogni cella del dominio localizzato in corrispondenza del centro della cella stessa.

Il sistema di equazioni dalla (3.2) alla (3.9) viene integrato numericamente, con un passo temporale che tipicamente varia tra 5-15 minuti per griglie con risoluzione di 10-50 km, fino a 1 minuto (o meno) per celle di dimensione di 1-2 km. Ad ogni passo temporale viene inizialmente integrata l'equazione (3.2) di rilascio delle emissioni da tutte le sorgenti, quindi CAMx riproduce l'avvezione orizzontale (equazione (3.3)) e verticale (equazione (3.4)), seguono il trasporto (equazione (3.5)), la diffusione verticale (equazione (3.6)) accoppiata alla deposizione secca, la diffusione orizzontale (equazione (3.7)), le trasformazioni chimiche (equazione (3.9)) ed infine la rimozione umida (equazione (3.8)).

L'avvezione viene eseguita separatamente nelle direzioni x (Est-Ovest), y (Nord-Sud) e z (verticale) nel rispetto del principio di conservazione della massa

in ogni momento. La deposizione secca che agisce sui gas e sulle particelle solide, include la sedimentazione diretta e la diffusione su varie superfici terrestri e l'assorbimento nel biota. Per deposizione umida, invece, si intende la captazione di materiale da parte dell'acqua liquida di nuvole e precipitazione con conseguente trasferimento sulla superficie terrestre. L'efficienza di rimozione delle sostanze inquinanti attraverso i processi di deposizione secca e umida dipende dalle proprietà chimiche e fisiche degli inquinanti di interesse, dalle condizioni meteorologiche locali, dalle caratteristiche della superficie di deposizione e dalla frequenza, intensità e durata degli eventi di precipitazione.

I meccanismi fotochimici in fase gassosa di CAMx includono le versioni 2005 e 2010 del meccanismo *Carbon Bond* (rispettivamente CB05 e CB6) e la versione del 2007 di *Statewide Air Pollution Research Center* (SAPRC07). CB05 include 156 reazioni tra 51 specie (38 gas, 13 radicali), la revisione 4 di CB6 (CB6r4 in CAMx) considera 229 reazioni tra 86 specie (61 gas e 25 radicali), mentre SAPRC07 include 565 reazioni tra 117 specie. Sono due gli aggiornamenti principali da CB05 a CB6: diversi composti organici (propano, acetone, benzene ed etene) sono stati aggiunti esplicitamente in CB6 in modo da migliorare la formazione di ossidanti da questi composti che vengono ossidati lentamente alla scala regionale, inoltre sono stati aggiunti anche i composti alfa-dicarbonilici (gliossale, metilgliossale, glicolaldeide), che possono formare SOA tramite foto-ossidazione e oligomerizzazione in fase acquosa.

Infine, tra le reazioni chimiche e termodinamiche che influenzano i processi legati agli aerosol ricordiamo:

- l'ossidazione chimica e la ripartizione gas-aerosol degli organici che possono essere gestite o dall'algoritmo SOAP (Sezione 2.2), uno schema di equilibrio semi-volatile (*Strader et al. 1999*) che forma una "soluzione organica" condensata o dallo schema VBS (Sezione 2.3), un approccio ibrido che descrive l'evoluzione (ripartizione gas-aerosol e l'*aging* chimico) dell'OA attraverso la volatilità e il grado di ossidazione (*Koo et al. 2014*).
- la formazione di solfato acquoso e nitrato nelle acque delle nuvole che è viene trattata dall'algoritmo chimico *Regional Acid Deposition Model* (RADM-AQ).
- la ripartizione gas-aerosol dei costituenti degli aerosol inorganici (solfato, nitrato, ammonio e minerali naturali) che è gestita dal modulo termodinamico ISORROPIA.

Nel complesso delle equazioni utilizzate dal modello, l'integrazione numerica nel tempo delle equazioni che descrivono i processi di trasformazione chimica in fase gassosa è l'operazione più dispendiosa in termini di tempi di calcolo in una simulazione di chimica e trasporto: sotto questo aspetto, pertanto, l'efficienza del risolutore chimico determina l'efficienza complessiva del modello.

3.2 SMOKE

I dati sulle emissioni sono tra i dati in ingresso più importanti per un modello di qualità dell'aria; perciò è fondamentale un sistema di elaborazione dei dati emissivi efficiente da un punto di vista computazionale, facile da usare e flessibile (UNC 2013). SMOKE (*Sparse Matrix Operator Kernel Emissions*) è un modello numerico elaborato dall'EMC (*US Environmental Modelling Center*) dell'Università del Nord Carolina che ha lo scopo di ricostruire i campi emissivi in ingresso ad un modello CTM (in questo caso CAMx) a partire dai dati disponibili negli inventari delle emissioni.

SMOKE elabora tre categorie di composti chimici: "classici", particolati e tossici. I composti "classici" sono quelli così definiti dall'EPA (*Environmental Protection Agency*) e includono monossido di carbonio (CO), ossidi di azoto (NO_x) e composti organici volatili (COV); la categoria dei particolati comprende ammoniaca (NH₃), anidride solforosa (SO₂), particolato (PM, nello specifico PM₁₀ e PM_{2.5}); mentre la classe dei composti tossici include centinaia di sostanze tossiche specifiche come mercurio, cadmio, benzene e formaldeide (UNC 2013).

Dal momento che CAMx v6.40 richiede in ingresso emissioni specifiche per sorgenti di IVOC e dato che il calcolo degli IVOC è basato su parametrizzazioni specifiche per ciascuna fonte emissiva, vengono forniti a SMOKE inventari di emissione specifici per tipologia di sorgente, distinguendo tra veicoli a benzina (GV), veicoli diesel (DV), combustione di biomassa (BB) e altri tipi di emissione antropica (OP). Questi dati vengono generati a partire dagli inventari delle emissioni grezzi con un pre-processore chiamato `split_inv` e, in seguito, vengono elaborati separatamente da SMOKE. Successivamente le quattro emissioni specifiche per sorgente sono elaborate dal pre-processore PREPVBS che converte gli input di emissione CAMx preparati per l'algoritmo tradizionale SOAP in quelli compatibili con lo schema VBS.

Gli inventari, solitamente, forniscono un valore di emissione totale annuale o un valore di emissione medio giornaliero per ogni sorgente di emissione; i modelli di qualità dell'aria, al contrario, richiedono dati di emissione con cadenza oraria per ogni cella della griglia e per ogni specie contemplata dal modello. SMOKE ha il compito di convertire la risoluzione spazio-temporale dei dati di inventario nella risoluzione richiesta dal modello elaborando le informazioni dell'inventario delle emissioni attraverso un'allocazione spazio-temporale e una speciazione chimica. I passaggi con cui vengono disaggregati i dati grezzi di emissione, appartenenti all'inventario originale sono schematizzati in Figura 3.2.

La speciazione chimica e l'allocazione spaziale e temporale sono gestite da tre subroutine:

- `spcmat` utilizza i profili di speciazione per associare alle specie chimiche presenti nell'inventario delle emissioni i composti trattati dal modello. A titolo d'esempio, in Tabella 3.1 sono riportati due dei profili di speciazione utilizzati.

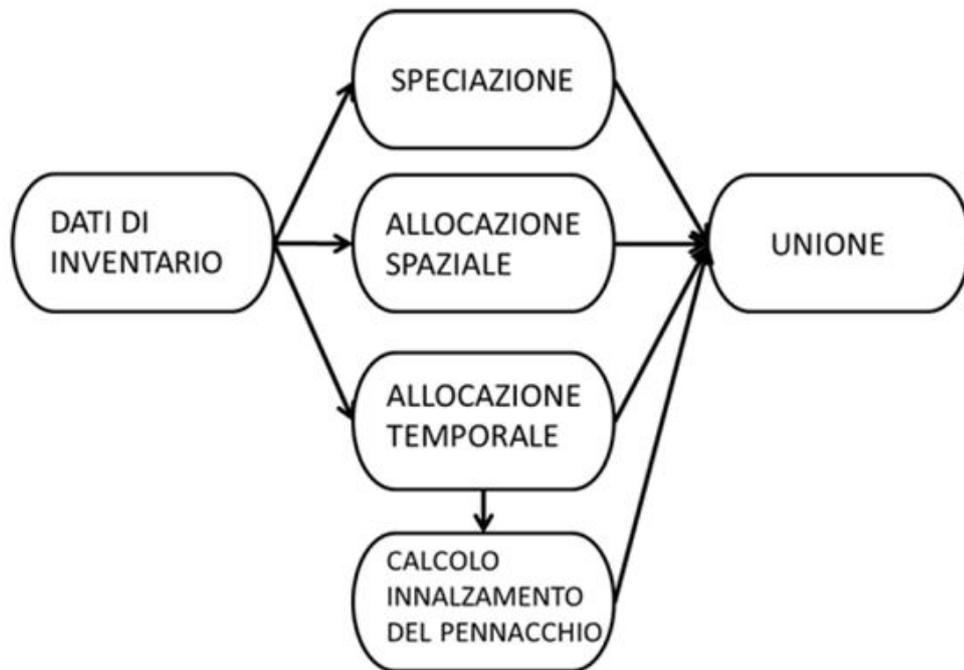


Figura 3.2: Fasi del processo richieste per convertire i dati delle emissioni grezze dell'inventario originale in dati di emissione leggibili dagli AQM.

- `grdmat` produce la matrice contenente i fattori per l'allocazione spaziale delle sorgenti di emissione nel dominio di interesse. Le sorgenti puntuali sono assegnate alle celle della griglia in base alle loro coordinate geografiche; le sorgenti areali e mobili vengono disaggregate spazialmente attraverso l'uso di variabili surrogate (variabili proxy come ad esempio l'estensione della rete stradale o l'uso del suolo nella cella in cui è collocata la sorgente) considerate rappresentative della distribuzione spaziale dell'emissione complessiva della sorgente in esame.
- `temporal` produce un file con l'andamento temporale delle emissioni con cadenza oraria.

Le matrici prodotte da questi programmi vengono infine combinate dal programma `smkmerge` in modo da produrre i campi emissivi, spazializzati, con cadenza oraria richiesti in ingresso dall'AQM.

Tabella 3.1: Esempio di due profili di speciazione usati in SMOKE.

Profilo	Specie dell'inventario	Specie del modello ^a	Fattori ^b
RC0200 ^c	PM _{2.5}	POA	0.690
RC0200	PM _{2.5}	PCL	0.006
RC0200	PM _{2.5}	PEC	0.111
RC0200	PM _{2.5}	NA	0.001
RC0200	PM _{2.5}	PNH4	0.001
RC0200	PM _{2.5}	PNO3	0.002
RC0200	PM _{2.5}	PSO4	0.001
RC0200	PM _{2.5}	FPRM	0.171
A0130 ^d	VOC	PAR	0.336
A0130	VOC	OLE	0.055
A0130	VOC	TOL	0.153
A0130	VOC	XYL	0.217
A0130	VOC	FORM	0.008
A0130	VOC	ALD2	0.005
A0130	VOC	ETH	0.072
A0130	VOC	ETHA	0.029
A0130	VOC	IOLE	0.014
A0130	VOC	ALDX	0.002
A0130	VOC	NR	0.001
A0130	VOC	ETHY	0.030
A0130	VOC	PRPA	0.006
A0130	VOC	BENZ	0.059
A0130	VOC	ACET	0.013
A0130	VOC	KET	0.000

^a Dettagli sulla denominazione delle specie del modello si può trovare in (*ENVIRON 2016*).

^b Fattori di conversione in massa.

^c RC0200 è un profilo utilizzato per le emissioni di PM_{2.5} derivanti dalla combustione del legno.

^d A0130 è un profilo di speciazione usato per alcune emissioni di COV da veicoli a benzina.

3.3 WRF

Il modello WRFV3-ARW (*Advanced Research WRF*), sviluppato da NCAR/NCEP, è uno dei codici meteorologici a scala limitata utilizzati dal sistema modellistico WRF (*Weather Research and Forecast*), modello meteorologico adatto ad applicazioni con scale spaziali che vanno da pochi metri a migliaia di chilometri, sviluppato e periodicamente aggiornato da un gruppo di ricerca del NCAR (*National Center for Atmospheric Research, Colorado*).

WRF consente di simulare e prevedere i fenomeni meteorologici e si può utilizzare in un ampio spettro di applicazioni: dalla previsione numerica della situazione meteorologica, alla preparazione degli input meteorologici necessari agli AQM. Questo modello si basa su un sistema di equazioni di Eulero non idrostatiche, con proprietà conservative, formulate rispetto ad un sistema di coordinate che segue l'andamento della topografia del dominio di integrazione (*NCEP 2012*) (*terrain-following*).

Il codice WRF si può suddividere in due parti, una parte fisica e una dinamica. La parte fisica è legata alla parametrizzazione dei fenomeni atmosferici che vengono ricostruiti dal codice, la parte dinamica è costituita dall'insieme degli aspetti numerici relativo alla definizione del gruppo di equazioni di base utilizzato dal codice ed alla definizione della griglia di calcolo, sia spaziale (orizzontale e verticale) sia temporale.

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

- processi microfisici, ovvero la presenza di acqua in atmosfera nei suoi diversi stati fisici (vapore/liquido/solido).
- processi di formazione delle nubi (*cumulus parametrization*), rappresentati come flussi verticali generati da correnti d'aria che compensano l'uscita delle nubi dal dominio di indagine. Gli schemi con cui vengono parametrizzati questi processi sono applicati sulle singole colonne verticali in cui è suddiviso il dominio e forniscono sia il riscaldamento verticale che l'apporto di umidità.
- i processi radiativi (propagazione, assorbimento, riflessione e diffusione in atmosfera e sul terreno della radiazione solare) che permettono il calcolo del riscaldamento dell'atmosfera.
- l'influenza delle nuvole e dei flussi superficiali sul riscaldamento.
- l'evoluzione delle masse d'aria in atmosfera all'interno dello strato limite planetario (PBL) che influiscono sui profili di temperatura e di umidità, tenendo anche in considerazione la presenza delle nubi.
- i flussi di scambio (calore e umidità) tra il suolo (rappresentato come un insieme di strati) e/o il mare e l'atmosfera che si calcolano considerando i

contributi dovuti alla presenza di vapore, delle nuvole, della precipitazione, dei processi radiativi e di quelli che avvengono sulla superficie di suolo. Questi flussi determinano le condizioni al contorno per i trasporti verticali attivi nel PBL.

La parte dinamica, invece, include i seguenti aspetti:

- la definizione delle condizioni iniziali al contorno: sono necessarie diverse variabili meteorologiche al suolo e a diversi livelli di altezza in atmosfera (di pressione idrostatica per il modello). I parametri solo di superficie includono la temperatura superficiale, la pressione sul livello del mare e la copertura terra-mare; ai vari livelli di atmosfera sono richieste le componenti del vento orizzontale, temperatura, umidità relativa (*mixing ratio*), altezza e pressione geopotenziale. Inoltre, sono necessari anche temperatura ed umidità per quattro strati di terreno.
- la definizione delle griglie computazionali applicando una tecnica di annidamento di più domini (le condizioni al contorno del dominio più interno, *child*, sono ottenute dalla simulazione eseguita su un dominio più grande che lo contiene, *parent*) in modo da ricavare condizioni al contorno adeguate in termini di risoluzione temporale e spaziale senza dover simulare su un dominio vasto ad alta risoluzione con costi computazionali troppo elevati.
- la definizione della tecnica di *grid nudging*, che ad ogni passo temporale permette di regolare l'output del modello con il dato misurato (ad esempio i campi di analisi ECMWF) impostando i valori di alcune variabili meteorologiche con valori misurati noti in alcuni punti definiti del dominio computazionale.
- la definizione del tempo di *spin-up* del modello: 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 tempi di calcolo necessari alla simulazione mensile e la necessità di soddisfare le esigenze numeriche del codice. Una volta che i risultati del modello sono diventati stabili, sono anche più attendibili.

Dominio di calcolo e misure disponibili

4.1 Il dominio di calcolo

In questo studio, l'attenzione è focalizzata su un'area del Nord Italia, nello specifico la Pianura Padana le cui caratteristiche orografiche e meteorologiche favoriscono l'accumulo di inquinanti, soprattutto particolato (Sezione 1.2.3). Il dominio analizzato ha un'estensione di $580 \times 400 \text{ km}^2$ ed è costituito da una griglia di 116×80 celle quadrate di lato 5 km. Sono inclusi nel dominio in esame oltre all'Italia Settentrionale, la Svizzera e una piccola parte di altri stati, ovvero Francia, Germania, Austria, Slovenia e Croazia, come si vede in Figura 4.1 nel riquadro nero; l'area della Pianura Padana comprende a sua volta quattro regioni: Piemonte, Lombardia, Veneto ed Emilia Romagna.

Le simulazioni del modello sono eseguite su una serie di domini nidificati: lavorando su una serie di griglie innestate consente al modello di avere a disposizione delle condizioni al contorno di qualità superiore per il dominio più interno, incrementando la consistenza e la continuità della simulazione tra le varie celle della griglia. Inoltre, con tale modalità si ottimizza il tempo di calcolo complessivo salvaguardando il dettaglio spaziale sull'area di interesse. Nello specifico, sono state utilizzate tre griglie annidate con diversa risoluzione spaziale (Figura 4.1): il dominio più esterno (chiamato d01) copre l'Europa e l'Africa Settentrionale con una risoluzione di 45 km, i due domini più interni comprendono l'Italia (d02) e la Pianura Padana (d03) rispettivamente con risoluzione di 15 km e 5 km. In Tabella 4.1 sono riportate le caratteristiche del sistema di griglie innestato.

Le simulazioni con il modello meteorologico WRF hanno riguardato tutti i domini, in modo da catturare i fenomeni di mesoscala che influenzano le caratteristiche meteorologiche dell'area studiata. Le simulazioni di SMOKE e

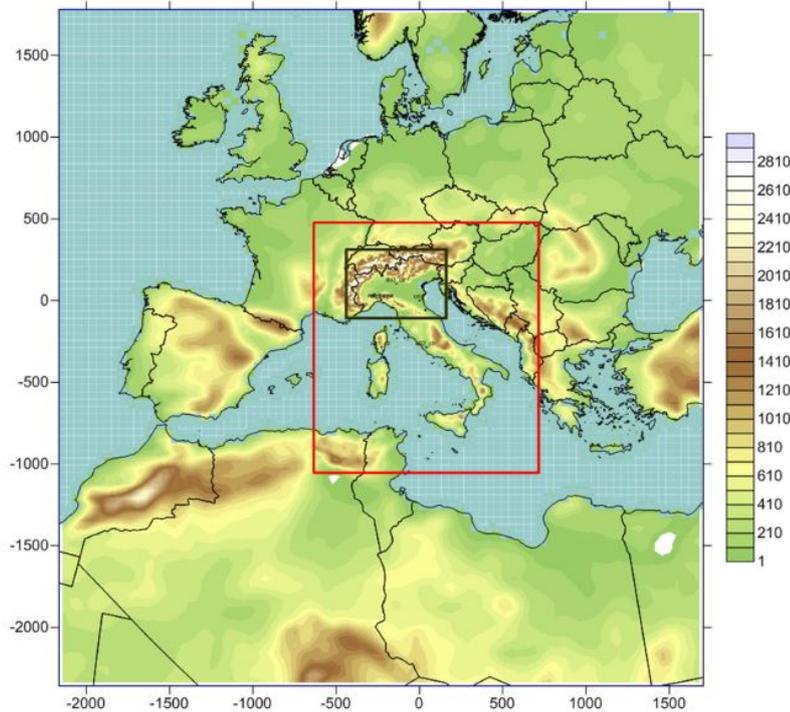


Figura 4.1: Le tre griglie annidate (rettangoli blu, rosso e nero) utilizzate nella simulazione WRF e le due griglie annidate (rettangoli rossi e neri) usate nelle simulazioni SMOKE e CAMx. La mappa è mostrata in coordinate Lambert [km].

Tabella 4.1: Parametri principali dei tre domini considerati (Europa, Italia e area della Pianura Padana) in coordinate Lambert.

	d01 ^a	d02 ^b	d03 ^b
Angolo SW X [km]	-2164.7	-604.5	-429.5
Angolo SW Y [km]	-2358.2	-1023.5	-98.5
Angolo NE X [km]	1705.3	685.5	150.5
Angolo NE Y [km]	1781.8	446.5	301.5
Estensione [km ²]	3870x4140	1290x1470	580x400
Risoluzione della griglia [km]	45	15	5
Numero di celle X [-]	86	86	116
Numero di celle Y [-]	92	98	80

^a Dominio usato nella simulazione WRF.

^b Dominio usato nelle simulazioni WRF, SMOKE e CAMx.

CAMx hanno invece riguardato solo le due griglie più interne.

4.2 Dati input

4.2.1 Input meteorologici

WRF ha ricostruito i campi meteorologici per CAMx sui tre domini con frequenza oraria. Le simulazioni sono state inizializzate con i dati dell'analisi ECMWF (*European Centre for Medium-Range Weather Forecasts*) disponibili a livello del suolo e a 13 diversi livelli di pressione (da 3 a 100 kPa) quattro volte al giorno (00:00, 6.00, 12:00, 18.00), che includono le componenti orizzontali del vento, la temperatura, l'umidità relativa dell'aria e la pressione al livello del mare.

WRF necessita in ingresso di dati di copertura del suolo che, per impostazione predefinita del modello, sono richiesti secondo lo schema di classificazione del database di copertura del suolo sviluppato da *U.S. Geological Survey* (USGS). Tuttavia, in questo studio è stata utilizzata la banca dati di copertura del suolo CORINE dell'Agenzia Europea dell'Ambiente (EEA) che è caratterizzata da una maggiore risoluzione (44 classi di copertura del suolo a fronte delle 24 della banca dati sviluppata dalla USGS) e da categorie più aggiornate per la classificazione della tipologia di copertura di suolo (*Fedele et al. 2015*).

4.2.2 Input emissivi

Le emissioni di sale marino sono state stimate con il modello SEASALT, mentre il modello MEGAN è stato usato per la stima delle emissioni di COV biogenici (Capitolo 3).

Le emissioni antropogeniche sono state ottenute dai dati di inventario su tre diverse scale. Per le regioni del dominio esterne all'Italia è stato utilizzato l'inventario EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*) con dati disponibili su una griglia regolare di 50x50 km². All'interno dei confini italiani sono stati usati i dati dell'inventario nazionale italiano di ISPRA (Istituto per la protezione e la ricerca ambientale) che forniscono una disaggregazione per provincia; infine per Lombardia, Piemonte e Veneto sono stati impiegati i dati di inventario regionali basati sulla Metodologia INEMAR (*INEMAR 2015*) che forniscono dati dettagliati sulle emissioni a livello comunale. I campi di emissione sono stati ottenuti elaborando ogni inventario con il modello SMOKE (Sezione 3.2).

4.3 Misure disponibili

Le prestazioni della simulazioni oggetto di questo lavoro sono state valutate, tanto nei termini dei parametri meteorologici quanto in quelli di qualità dell'aria, sulla base dei dati disponibili da osservazioni effettuate nel periodo di interesse: da maggio a luglio 2013.

4.3.1 Dati meteorologici

I risultati della simulazione di WRF sono stati validati utilizzando i dati meteorologici disponibili da due diverse reti di monitoraggio: i dati del Servizio Meteorologico dell'Aeronautica Militare (SMAM) e i dati delle Agenzie Regionali per la Protezione Ambientale (ARPA).

Sono stati raccolte le misure di 76 stazioni SMAM a terra su tutto il territorio italiano, 37 delle quali cadono nel dominio della Pianura Padana (rombi neri in Figura 4.2). Queste stazioni forniscono misure di pressione (P), temperatura

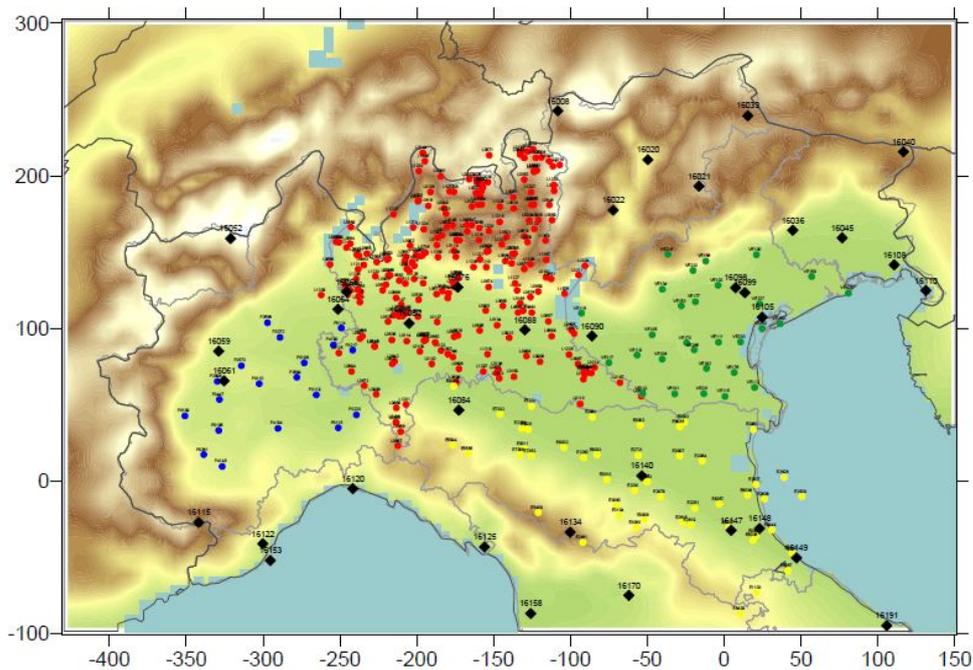


Figura 4.2: Stazioni meteorologiche di ARPA (cerchi) e SMAM (rombi neri). I colori identificano le diverse agenzie regionali: blu per ARPA Piemonte, rosso per ARPA Lombardia, verde per ARPA Veneto e giallo per ARPA Emilia Romagna.

(T), umidità relativa (RH), direzione del vento (WD) e velocità del vento (WS);

i dati sono stati raccolti secondo gli standard dell'Organizzazione Meteorologica Mondiale (WMO). Inoltre, sono state considerate le misure di 2 stazioni SMAM che misurano i profili verticali di alcune variabili meteorologiche (pressione, temperatura, altezza geopotenziale, umidità relativa, direzione e velocità del vento) fino ad una quota di 30 km in atmosfera in media due volte al giorno (mezzogiorno e mezzanotte).

I dati delle stazioni ARPA includono 228 stazioni nel dominio della Pianura Padana, suddivise come segue: 137 in Lombardia (ARPA-LO), 20 in Piemonte (ARPA-PI), 29 in Veneto (ARPA-VE) e 42 in Emilia Romagna (ARPA-ER). I parametri meteorologici misurati dalle stazioni ARPA sono: velocità del vento, direzione del vento, temperatura, umidità relativa, pressione superficiale, precipitazioni (PR) e radiazione solare (SR); tuttavia ogni stazione potrebbe misurare un sottoinsieme di queste variabili. Le stazioni ARPA considerate sono rappresentate con dei cerchi in Figura 4.2 con diversi colori: blu per ARPA Piemonte, rosso per ARPA Lombardia, verde per ARPA Veneto e giallo per ARPA Emilia Romagna.

Sono state prese in considerazione solo le stazioni con una disponibilità di dati maggiore del 75% e situate ad una quota sul livello del mare inferiore a 500 m, in questo modo i dati utili per la validazione possono essere comparabili con i risultati del modello che presenta una risoluzione spaziale di 5 km. La disponibilità dei dati su base oraria per ogni variabile delle stazioni considerate è riportata in Tabella 4.2.

Tabella 4.2: Principali caratteristiche e disponibilità dei dati meteorologici per le stazioni presenti in Pianura Padana.

Network	N. stazioni	WS	WD	T	RH	P	PR	SR
SMAM	37	86.6%	75.1%	91.6%	91.6%	91.3%	0.0%	0.0%
ARPA-LO	137	20.2%	23.0%	75.9%	49.5%	31.8%	78.2%	35.5%
ARPA-PI	20	74.9%	72.7 %	99.9%	69.9%	45.0%	99.9%	74.9%
ARPA-VE	29	89.1%	86.2%	92.8%	92.6%	16.5%	92.7%	95.8%
ARPA-ER	42	80.6%	84.4%	92.8%	83.3%	61.9%	80.6%	61.6%

4.3.2 Dati di qualità dell'aria

Le misure di concentrazione osservate degli inquinanti in atmosfera sono state reperite dai database delle agenzie regionali ARPA e dall'inventario ufficiale europeo AirBase. AirBase è il database europeo sulla qualità dell'aria gestito dall'EEA ed include informazioni e dati di monitoraggio della qualità dell'aria forniti dai paesi aderenti in Europa. Questo database consiste in una serie temporale pluriennale di dati di misurazione e statistiche di alcuni inquinanti atmosferici, tra cui biossido di zolfo (SO₂), biossido di azoto (NO₂), ossidi di

azoto (NO_x), ozono (O₃) e materiale particolato (PM₁₀, PM_{2.5}), inoltre contiene anche meta-informazioni sulle reti di monitoraggio coinvolte, le stazioni e le loro misurazioni. Oltre alle misurazioni fornite da AirBase sono state raccolte anche le misure di qualità dell'aria da ARPA, le due basi di dati sono state integrate in modo da massimizzare la disponibilità di dati utili per la validazione del modello. Parte delle stazioni sono comuni ai due database: AirBase raccoglie dati da alcune stazioni ARPA, ma siccome i dati ARPA sono più elaborati (subiscono aggregazione tra le agenzie regionali, conversioni di unità di misura, ecc.) rispetto ai dati AirBase, per i siti comuni si è deciso di usare i dati AirBase.

Nel complesso dei dati disponibili, sono stati utilizzati ai fini della validazione del modello solo quelli relativi ai siti di background (siti influenzati dal contributo integrato di tutte le fonti e non da una fonte predominante come traffico, industrie o riscaldamento residenziale) all'interno dei confini del dominio, con una disponibilità di dati maggiore del 75% e situati ad una quota sul livello del mare inferiore a 700 m. Le stazioni selezionate sono classificate come UB, SB e RB: il suffisso -B indica che tutte le stazioni sono di tipo background. Queste stazioni si distinguono per il contesto spaziale in cui si trovano: le stazioni urbane (U-) si collocano in aree con un'alta percentuale di terreni edificati, le stazioni suburbane (S-) sono situate in aree per la maggior parte edificate, ma che includono anche zone non urbanizzate, infine le stazioni rurali (R-) sono ubicate in aree rurali.

Sulla base dei criteri citati sopra, sono state individuate 189 stazioni AirBase e 78 stazioni ARPA, per un totale di 267 stazioni, di cui 129 sono stazioni di background urbano (UB), 79 suburbano (SB) e 59 sono stazioni rurali (RB). L'ubicazione di queste stazioni è presentata in Figura 4.3, mentre le statistiche ed i dati di copertura di ogni inquinante per l'insieme di stazioni selezionate è riportato in Tabella 4.3. I dati di qualità dell'aria considerati in sede di validazione del modello riguardano SO₂, NO₂, NO_x e O₃ disponibili su base oraria e PM₁₀ e PM_{2.5} disponibili su base giornaliera.

Dati specciati del PM

Nel periodo di studio analizzato (maggio-luglio 2013) i dati di speciazione in termini di carbonio elementare, carbonio organico, nitrato, solfato e ammonio sono disponibili in due stazioni: Ispra e Milano Pascal; per il mese di maggio sono disponibili anche i dati di Bologna e San Pietro Capofiume (per entrambi questi siti le misure di EC sono reperibili per tutto il trimestre). Infine, le misure di carbonio elementare sono disponibili per tutto il periodo analizzato anche nei siti di Rimini e Parma. L'ubicazione delle stazioni è rappresentata in Figura 4.4.

Ispra e Milano sono collocate nella parte settentrionale dell'area oggetto di studio, Parma nella zona centrale, mentre Bologna, San Pietro Capofiume e Rimini nella zona sud-orientale.

Le stazioni di Ispra e Milano si trovano a circa 65 km l'una dall'altra, ma

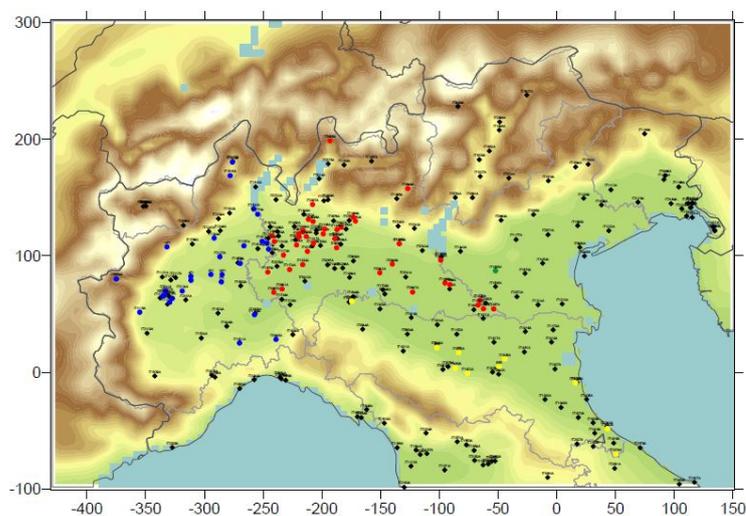


Figura 4.3: Stazioni di monitoraggio di qualità dell'aria di entrambi i dataset ARPA (cerchi) e AirBase (rombi) del set di dati integrato. I siti AirBase vengono utilizzati quando sia i dati ARPA che i dati AirBase sono disponibili. I diversi colori rappresentano le agenzie regionali ARPA: blu per ARPA Piemonte, rosso per ARPA Lombardia, verde per ARPA Veneto e giallo per ARPA Emilia Romagna.

Tabella 4.3: Principali caratteristiche e copertura dei dati del set di dati integrato (ARPA e AirBase) selezionato per il dominio della Pianura Padana (maggio-luglio 2013).

	SO ₂	NO ₂	NO _x	O ₃	PM ₁₀	PM _{2.5}
N. stazioni UB	30	101	25	63	52	20
N. stazioni SB	12	61	18	37	20	6
N. stazioni RB	9	44	21	35	16	6
%Stazioni disponibili ^a	19.5%	80.1%	26.6%	61.8%	75.3%	54.3%
Copertura dati oraria	98.1%	96.3%	90.1%	95.8%	85.7%	60.0%
Concentrazione media ^b	1.79	8.65	12.68	38.55	18.37	12.73

^a Percentuale di stazioni disponibili per l'inquinante specificato rispetto alle stazioni totali selezionate (267).

^b La concentrazione dei composti gassosi è espressa in ppb_v, la concentrazione dei composti in fase particolata è in µg/m³

si trovano in ambienti molto diversi: il sito di Ispra (45°48'37" N, 8°37'28" E) si può considerare rappresentativo di un sito di background rurale infatti si trova in un piccolo comune vicino al Lago Maggiore ed è una stazione di monitoraggio EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*); la stazione di Milano (Milano Pascal, 45°28'43" N, 9°13'6" E) è ubicata in un sito di background urbano che fa parte delle stazioni speciali di misurazione della qualità dell'aria previste dalla Direttiva UE 2008/50/CE recepito con il Decreto N. 299, 29.11.2012. I siti di Ispra e Milano hanno fornito osservazioni su base giornaliera di carbonio elementare, carbonio organico, nitrato, solfato e ammonio riferiti alla frazione PM_{2.5}; le osservazioni di OC sono state convertite in materiale organico assumendo un rapporto $OM/OC = 1.7$ in accordo con precedenti studi eseguiti sulla Pianura Padana (Pirovano et al. 2015). Inoltre per il sito di Ispra sono disponibili i dati di composizione chimica del PM₁ non refrattario (NR-PM1) ottenuti usando l'*Aerodyne Aerosol Chemical Speciation Monitor* (ACSM). Attraverso l'approccio PMF (Sezione 1.3.1), la frazione organica è stata suddivisa nelle sue componenti principali: HOA, BBOA e OOA. Tuttavia, le misure di BBOA (associate alla combustione da riscaldamento domestico) assumono valori molto bassi nei mesi di giugno e luglio, tanto da essere ritenuti rumore. Per questo motivo i dati di BBOA confrontabili con i risultati della simulazione sono disponibili per il solo mese di maggio 2013.

Le stazioni di Bologna (44°31'29" N, 11°20'27" E) e San Pietro Capofiume (44°65'42" N, 11°62'48" E) sono rappresentative di un sito di background urbano e rurale rispettivamente in Emilia Romagna. Le concentrazioni di EC sono

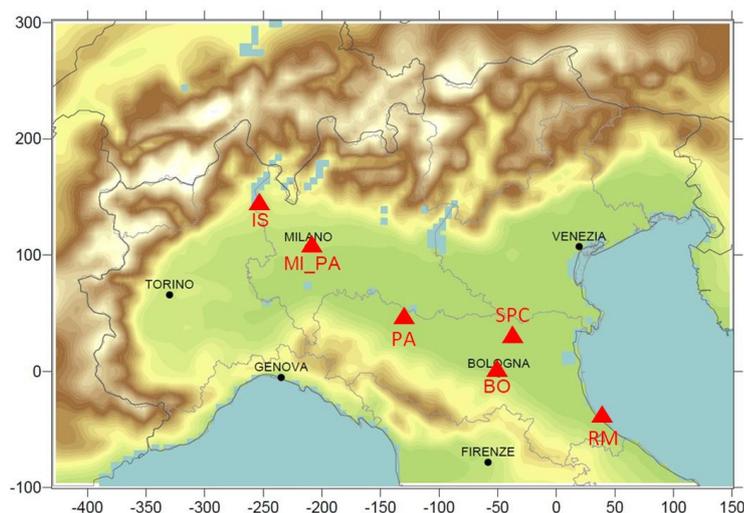


Figura 4.4: Posizione delle stazioni di Ispra, Milano Pascal, Bologna, San Pietro Capofiume, Rimini e Parma (triangoli rossi) e le principali città italiane all'interno del dominio (cerchi neri).

state misurate con analisi termo-ottica di campioni di aerosol $PM_{2.5}$, mentre le concentrazioni di nitrato, solfato, ammonio e OA sono stati misurate con un AMS ad alta risoluzione (HR-ToF-AMS) rispetto alla frazione di PM_1 . Maggiori dettagli sull'esecuzione delle misure e sul calcolo delle concentrazioni a partire dall'analisi degli spettri di massa sono presenti in *Meroni et al., 2017*. Attraverso questa analisi, mediante PMF (Sezione 1.3.1), è stato possibile suddividere la massa di OA nei suoi tre fattori: HOA, BBOA e OOA (*Gilardoni et al. 2016*). A sua volta l'OA ossigenato (OOA) può essere inteso come somma di tre fattori: OOA1, OOA2 e OOA3 i primi due associabili ai prodotti di combustione di biomassa ed il terzo agli aerosol altamente ossidati (*Meroni et al. 2017*).

Infine, la stazione di Parma (44°47'33" N, 10°19'52"E) si colloca in un sito di background urbano, essendo situata nella zona interna della Pianura Padana è caratterizzata da scarsi ricambi di aria e frequenti inversioni termiche: tale situazione è rappresentativa dell'area occidentale della regione. Le misure di EC si effettuano su campioni di aerosol $PM_{2.5}$. Lo stesso tipo di misure è eseguito nella stazione di Rimini (44°3'52" N, 12°33'9" E), un sito rappresentativo di un'area urbana in una zona costiera, caratterizzata pertanto da una meteorologia e composizione dell'aerosol differenti delle zone interne della regione.

Infine, si possono analizzare le principali statistiche delle componenti del particolato per le stazioni di Milano, Ispra, Bologna e San Pietro Capofiume riassunte in Tabella 4.4. Focalizzando l'attenzione sulle componenti dell'aerosol organico (HOA, BBOA, OOA), si può notare che il sito di Ispra ha una concentrazione media di OA circa 3.5 maggiore delle concentrazioni medie di OA dei siti di Bologna e di San Pietro Capofiume che hanno concentrazioni medie di OA praticamente identiche. La concentrazione media più elevata ad Ispra è dovuta alla concentrazione media maggiore di OOA che è circa tre volte quella degli altri due siti. Inoltre, come si vede in Figura 4.5, la frazione secondaria (OOA) è quella più rilevante durante la stagione calda. Questo risultato (contributo maggiore di OOA) è dovuto al periodo di campionamento caratterizzato da temperature elevate ed attività fotochimica rilevante che comporta una formazione consistente di aerosol secondario.

L'unica limitazione riguardante i risultati ottenuti con l'AMS è che sono riferiti alla frazione di PM_1 , mentre i risultati che si ottengono con le simulazioni 1.5D-VBS di CAMx sono riferiti al $PM_{2.5}$.

4.4 Simulazioni effettuate

In questo lavoro si vogliono valutare le prestazioni di CAMx nella ricostruzione delle concentrazioni di OA nel periodo estivo sia con lo schema impiegato tradizionalmente (SOAP) sia con l'algoritmo più innovativo (VBS) in modo anche da analizzare le differenze nelle risposte del modello tra stagione calda e fredda (oggetto di studio di *Giani, 2017*). Queste due simulazioni, con SOAP e VBS, sono chiamate 01_soap_base e 02_vbs_base rispettivamente. Come in

Tabella 4.4: Principali statistiche delle frazioni del particolato per i siti Milano ed Ispra (per l'intero trimestre), Bologna e San Pietro Capofiume (per il mese di maggio 2013).

MILANO (maggio, giugno e luglio 2013)							
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	OA	EC		
Concentrazione media ^b	0.51	2.12	0.99	7.42	0.92		
Contributo al PM ₁	4.29%	17.75%	8.26%	61.98%	7.72		
ISPRA (maggio, giugno e luglio 2013)							
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	HOA	BBOA ^a	OOA	EC
Concentrazione media ^b	1.21	2.23	0.91	0.94	0.10	5.80	0.34
Contributo al PM ₁	10.48%	19.28%	7.89%	8.17%	0.91%	50.29%	2.96%
Contributo all'OA ^c	—	—	—	13.77%	1.53%	84.71%	
BOLOGNA (maggio 2013)							
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	HOA	BBOA	OOA	EC
Concentrazione media ^b	1.27	0.80	0.59	0.25	0.30	1.49	0.81
Contributo al PM ₁	22.95%	14.50%	10.77%	4.61%	5.35%	27.09%	14.69
Contributo all'OA ^c	—	—	—	12.45%	14.45%	73.10%	
SAN PIETRO CAPOFIUME (maggio 2013)							
	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	HOA	BBOA	OOA	EC
Concentrazione media ^b	1.69	0.71	0.77	0.15	0.05	1.54	0.45
Contributo al PM ₁	31.51%	13.24%	14.35%	2.83%	0.92%	28.7%	8.42
Contributo all'OA ^c	—	—	—	8.72%	2.84%	88.44%	

^a Per il BBOA le misure sono relative al solo mese di maggio.

^b La concentrazione è espressa in µg/m³.

^c L'OA è inteso come somma di HOA, BBOA, OOA. Le misure di materia organica totale potrebbero differire da questa somma perché i fattori dell'OA sono forniti dalla PMF.

Gianni, 2017 sono state effettuate delle simulazioni apportando delle modifiche nella ricostruzione delle concentrazioni di OA/POA/SOA attraverso l'introduzione di nuove parametrizzazioni per il calcolo delle emissioni dei composti organici a volatilità intermedia, differenziate per tipologia di sorgente emissiva (*Ciarelli et al. 2017, Zhao et al. 2015, 2016*), e attraverso la revisione delle emissioni di aerosol organico primario e delle relative distribuzioni di volatilità (*Denier van der Gon et al. 2015, Zhao et al. 2015, 2016*). Per valutare la sensitività del sistema in relazione alle diverse caratteristiche degli input entrambi i meccanismi, SOAP e VBS, sono stati valutati anche con la revisione delle stime delle emissioni di IVOC; queste due simulazioni sono identificate con le etichette 03_soap_newivoc e 04_vbs_newivoc rispettivamente. Infine, lo schema VBS è stato analizzato anche con la revisione delle distribuzioni di volatilità dell'aerosol organico primario, questa simulazione, che include anche le modifiche sulle

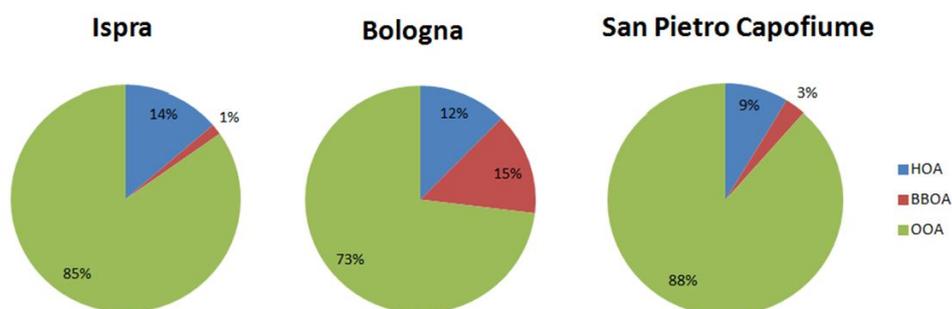


Figura 4.5: Frazione percentuale di HOA, BBOA e OOA alla concentrazione media dell'OA nei siti di Ispra, Bologna e San Pietro Capofiume.

parametrizzazioni degli IVOC, è chiamata 05_vbs_newomsv. Dato che si stanno valutando parametri specifici del VBS (distribuzioni di volatilità), non è stata eseguita una simulazione equivalente per il SOAP. In Tabella 4.5 sono riassunte le principali caratteristiche e le etichette delle simulazioni effettuate.

Tabella 4.5: Principali caratteristiche delle cinque simulazioni effettuate.

Etichetta run	Algoritmo	Note
01_soap_base	SOAP	caso base SOAP
02_vbs_base	VBS	caso base VBS
03_soap_newivoc	SOAP	revisione emissione IVOC
04_vbs_newivoc	VBS	revisione emissione IVOC
05_vbs_newomsv	VBS	revisione distribuzioni volatilità + OM_{SV}

4.4.1 Parametrizzazioni delle emissioni di IVOC

Stimare in modo corretto l'emissione di IVOC è di fondamentale importanza (Ots et al. 2016, Fountoukis et al. 2016, Woody et al. 2015, Donahue et al. 2006) considerando che rivestono un ruolo essenziale nei processi di formazione dei SOA (Ots et al. 2016, Dunmore et al. 2015): perciò diversi studi hanno cercato di stimare le emissioni di IVOC con criteri di proporzionalità rispetto alle emissioni di POA o, più in generale, di COV. Nei due casi base, 01_soap_base e 02_vbs_base le emissioni di IVOC sono state parametrizzate con il valore predefinito $1.5 \times POA$ che è una parametrizzazione basata su due veicoli diesel prodotti più di venti anni fa (Robinson et al. 2007). Questo approccio è stato utilizzato in molti lavori modellistici (Meroni et al. 2017, Ciarelli et al. 2016, Fountoukis et al. 2014, Zhang et al. 2013), ma recentemente sia i lavori

sperimentali che i lavori modellistici hanno presentato parametrizzazioni più dettagliate e specifiche per sorgente emissiva, riassunte in Tabella 4.6. Per le

Tabella 4.6: Diverse parametrizzazioni delle emissioni di IVOC specifiche per sorgente emissiva.

	Tipo	Benzina (GV)	Diesel (DV)	Biomassa (BB)
<i>(Robinson et al. 2007)</i>	Rev ^a	$1.5 \times POA_{GV}$	$1.5 \times POA_{DV}$	$1.5 \times POA_{BB}$
<i>(Zhao et al. 2015)</i>	Esp ^b	—	$0.6 \times NMHC_{DV}^c$ ($12 \times POA_{DV}$)	—
<i>(Zhao et al. 2016)</i>	Esp ^b	$0.04 \times NMHC_{GV}^c$	—	—
<i>(Ciarelli et al. 2017)</i>	Exp ^b	—	—	$4.75 \times POA_{BB}$

^a Revisione: proposta di una nuova parametrizzazione sulla base di studi precedenti.

^b Studi sperimentali: proposta di una parametrizzazione basata su nuove misure.

^c NMOG = *Non-Methane Organic Gases* (gas organici non metanici) e NMHC = *Non-Methane HydroCarbons* (idrocarburi non metanici).

emissioni da biomassa è stata usata la parametrizzazione proposta da *Ciarelli et al., 2017* ottenuta sulla base di uno studio condotto sull'Europa; per le emissioni da veicoli a benzina a diesel si sono usate le parametrizzazioni ottenute da studi condotti in America (*Zhao et al. 2015, 2016*), mentre le emissioni di IVOC da altre sorgenti sono state ancora calcolate come $1.5 \times POA$ non essendoci a disposizione informazioni più dettagliate. L'utilizzo delle nuove parametrizzazioni porta a risultati molto diversi in termini di emissioni totali di IVOC che triplicano rispetto alla situazione base (Tabella 4.7). Confrontando i contributi delle diverse sorgenti emissive tra la stagione estiva e quella invernale (riportati in Tabella 4.8) si può anche notare che le emissioni da traffico veicolare e da altre sorgenti emissive mantengono lo stesso ordine di grandezza tra stagione fredda e calda, mentre le emissioni da combustione di biomassa sono maggiori di un fattore 4 in inverno rispetto che in estate.

Tabella 4.7: Emissioni totali di IVOC (tonnellate) a maggio 2013 sull'intero dominio per le diverse sorgenti emissive stimate nel caso base e con le nuove parametrizzazioni.

	GV	DV	BB	ALTRO	TOTALE
Caso base	153.25	699.90	2241.94	515.94	3611.02
Nuove parametrizzazioni	353.77	4010.96	7099.46	515.94	11980.13
Nuovo/Base	2.31	5.73	3.17	1.00	3.32

Tabella 4.8: Emissioni totali di IVOC (tonnellate) a febbraio 2013 sull'intero dominio per le diverse sorgenti emissive stimate nel caso base e con le nuove parametrizzazioni (*Giani 2017*).

	GV	DV	BB	ALTRO	TOTALE
Caso base	119.94	556.34	9461.30	462.50	10600.07
Nuove parametrizzazioni	267.10	3137.21	29960.77	462.50	33836.57
Nuovo/Base	2.30	5.64	3.17	1.00	3.19

Nel calcolo delle emissioni di IVOC da veicoli a benzina e diesel va considerato che gli attuali inventari delle emissioni riportano solo stime per i COV ($C^* = 107 \mu\text{g}/\text{m}^3$, (*Ots et al. 2016*)) e per la frazione di particelle delle emissioni di specie con minore volatilità. Questa lacuna negli inventari è dovuta alla difficoltà di quantificazione dei composti a volatilità intermedia che per questo non viene effettuata abitualmente. Per esempio, esaminando le emissioni dei veicoli a benzina, dato che gli IVOC non sono inclusi nell'inventario ufficiale delle emissioni di COV, valgono le seguenti relazioni:

$$\begin{cases} IVOC = 0.04 \times NMHC & (\text{Zhao et al. 2016}) \\ NMHC = (VOC + IVOC) \times 0.954 \end{cases} \quad (4.1)$$

dove il fattore 0.954 tiene conto della differenza tra NMHC e NMOG (cioè $NMOG = VOC + IVOC$ e $NMHC = 0.954 \times NMOG$, (*Gabele 1997*)). Dalla 4.1, si trova che:

$$IVOC = \frac{0.04 \times 0.954}{1 - 0.04 \times 0.954} VOC \quad (4.2)$$

Si procede identicamente per le emissioni di IVOC dei veicoli diesel con coefficiente NMHC / NMOG pari a 0.934 (*EPA 2005*) e fattore di scala per NMHC uguale a 0.6 (*Zhao et al. 2015*).

Per il calcolo delle emissioni di IVOC da combustione di biomassa si deve semplicemente applicare il fattore di scala alle emissioni di POA (*Ciarelli et al. 2017*).

4.4.2 Revisione delle distribuzioni di volatilità e OM_{SV}

Nelle prime quattro simulazioni i POA dall'inventario delle emissioni sono stati allocati nell'intervallo semivolatilità (C^* compreso tra 10^{-1} e $10^3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) utilizzando la distribuzione di volatilità predefinita in CAMx fornita da *May, et al. 2013* (*May et al. 2013a,b,c*) e *Woody et al. 2016*. In questo modo si assume implicitamente che il POA sia pari alla sostanza organica nel range semivolatilità (OM_{SV}). Tuttavia, diversi studi hanno dimostrato che questa ipotesi non è valida (*Shrivastava et al. 2011*, *Tsimpidi et al. 2010*, *Ciarelli et al. 2016*), in quanto comporta una sottostima dei totali emissivi di materiale organico nel

range semi-volatile (OM_{SV} che include i POA, frazione non volatile, e gli SVOC, quella semi-volatile) poiché gli inventari delle emissioni includono solo una parte delle emissioni degli SVOC (Ciarelli et al. 2017, Fountoukis et al. 2014).

Per questo motivo si è provveduto a stimare l' OM_{SV} con diverse e più recenti distribuzioni di volatilità. In particolare, per i veicoli a benzina e diesel si sono usate le distribuzioni di volatilità proposte da Zhao et al. 2015, 2016, considerando che $OM_{SV} = IVOC/R$ con R, rapporto tra OM_{SV} e IVOC, pari a 4.62 e 2.54 rispettivamente (Figura 4.6).

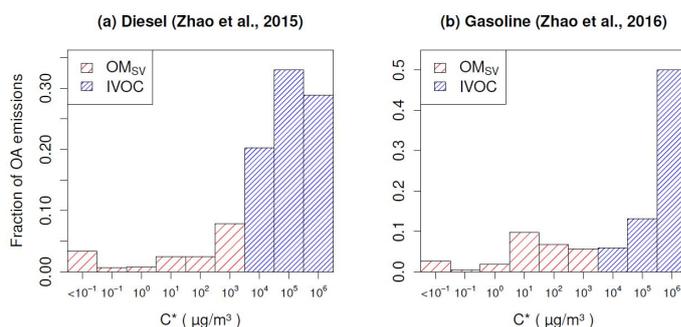


Figura 4.6: Distribuzioni di volatilità dei veicoli a benzina (a) e diesel (b) da Zhao et al. 2015, 2016. Il rapporto R è la somma delle barre blu dell'istogramma, che rappresentano gli IVOC, e la somma delle barre rosse, che rappresentano l' OM_{SV} .

Per la combustione da biomassa, non avendo a disposizione una distribuzione di volatilità aggiornata, si è usato un fattore dall'inventario di Denier van der Gon et al. 2015 che prende in considerazione anche gli organici condensabili: il rapporto tra l'OC in Denier van der Gon et al., 2015 e l'OC dell'inventario delle emissioni usato è pari a 1.34 per l'Italia e questo fattore di correzione è stato applicato alle emissioni da biomassa.

Il confronto tra i risultati di queste revisioni in termini di emissioni totali per l'intero dominio e il periodo considerato con i valori di inventario mostra che la revisione sulle distribuzioni di volatilità dell'aerosol organico primario comporta un evidente aumento delle emissioni di OM (Tabella 4.9). L' OM_{SV}

Tabella 4.9: Confronto tra le stime ufficiali di OM_{SV} e quelle riviste espresse in tonnellate per il mese di maggio 2013 e l'intero dominio.

Sorgente	OM_{SV} ufficiale	OM_{SV} Rivisto	Rivisto/Officiale
Veicoli a benzina	102.2	139.5	1.37
Veicoli a diesel	466.6	868.6	1.86
Combustione di biomassa	1494.6	2002.1	1.34

4.4. Simulazioni effettuate

è sempre maggiore delle emissioni di POA a conferma del fatto che gli attuali inventari delle emissioni non prendono in considerazione le emissioni di IVOC e di SVOC. Gli stessi risultati si erano ottenuti nella stagione invernale (Tabella 4.10) e, identicamente alle emissioni di IVOC da combustione di biomassa, quelle

Tabella 4.10: Confronto tra le stime ufficiali di OM_{SV} e quelle riviste espresse in tonnellate per il mese di febbraio 2013 e l'intero dominio (*Giani 2017*).

Sorgente	OM_{SV} ufficiale	OM_{SV} Rivisto	Rivisto/Officiale
Veicoli a benzina	80.0	108.8	1.36
Veicoli a diesel	370.9	679.3	1.83
Combustione di biomassa	6307.5	8452.1	1.34

di OM_{SV} da riscaldamento domestico in estate sono molto minori di quelle invernali.

Validazione simulazioni di WRF e CAMx

Le prestazioni delle simulazioni meteorologiche (WRF) e di qualità dell'aria (CAMx) sono esaminate nelle successive sezioni di questo Capitolo per poter analizzare in modo critico i risultati delle simulazioni dell'aerosol organico presentati nel prossimo Capitolo.

Per validare i risultati meteorologici e chimici è stato usato AMET (*Atmospheric Model Evaluation Tool*) che confronta automaticamente i dati osservati e modellati attraverso un'interpolazione bilineare dei valori modellati ai quattro centri delle celle che includono la stazione di monitoraggio (*UNC 2008*).

Per descrivere le prestazioni dei modelli è opportuno ricorrere all'uso di adeguati parametri statistici che consentono di valutare quanto i risultati della simulazione si discostino dai dati osservati. Per quantificare gli errori sistematici si utilizzano l'errore medio (MB: *Mean Bias*) e il *Mean Fractional Bias* (MFB), per misurare l'errore casuale si impiegano l'errore quadratico medio (RMSE: *Root Mean Square Error*) e il *Mean Fractional Error* (MFE) ed infine per valutare la correlazione tra le serie temporali si usano *Index of Agreement* (IOA) e il coefficiente di correlazione (R). La definizione matematica di questi indici statistici è presentata nell'Appendice A.

5.1 La simulazione meteorologica

I risultati della simulazione meteorologica sono essenziali da analizzare perché le prestazioni della simulazione di WRF hanno un'influenza diretta sulla dispersione e sulla miscelazione verticale di inquinanti. Sono stati valutati i risultati per i parametri meteorologici di interesse sia per i siti SMAM che per i siti ARPA. Nel seguito sono presentati i risultati che si riferiscono solo ai siti ARPA perché le prestazioni sono simili per entrambe le basi di dati, ma per

ARPA sono a disposizione un numero maggiore di stazioni e i dati sono di tipo orario (Sezione 4.3.1).

Le Figure dalla 5.1 alla 5.5 mostrano il confronto tra le serie temporali osservate e previste dal modello di umidità dell'aria (espressa come rapporto di miscelazione o *mixing ratio*) e temperatura superficiale misurate a 2 m dal suolo, della velocità e della direzione del vento misurati a 10 m dal suolo, di precipitazione e radiazione solare (quest'ultima rappresentata mensilmente e non sull'intero trimestre per migliorarne la leggibilità), espresse come valore medio calcolato su tutte le stazioni presenti sull'intero dominio della Pianura Padana.

Il periodo caratterizzato da una maggiore variabilità e instabilità dei parametri meteorologici analizzati è il mese di maggio. I primi dieci giorni sono caratterizzati da eventi di pioggia modesti (inferiori a 2 mm/h) con temperature e umidità abbastanza costanti (in media circa 290 K e 10 g/kg rispettivamente), intensità del vento debole (sempre inferiore a 4 m/s) e radiazione solare inferiore a 800 W/m² con minimi di 400 W/m². In seguito, i giorni prossimi al 16 maggio sono caratterizzati da fenomeni di pioggia un poco più rilevanti rispetto alla prima decade del mese. Nei giorni successivi si osserva un altro evento di pioggia modesto e una brusca diminuzione dell'umidità fino a 6 g/kg. Tra il 16 e il 26 maggio sono presenti altri fenomeni di precipitazione un poco più rilevati rispetto alla prima metà del mese, caratterizzati da una radiazione solare, *mixing ratio* e temperature mediamente inferiori rispetto alle settimane precedenti. Nei giorni immediatamente precedenti al 26 maggio si osserva un marcato aumento dell'intensità del vento che raggiunge quasi i 5 m/s associato ad un'evidente diminuzione di temperatura e di umidità. In seguito, si verifica un aumento costante sia temperatura sia di umidità (si raggiungono circa i 305 K e 16 g/kg rispettivamente) fino al 18 giugno. L'unica eccezione è rappresentata dai giorni attorno al 9 giugno in cui si presenta una diminuzione di temperatura e di umidità associata all'evento di precipitazione più evidente del periodo compreso tra il 26 maggio e il 18 giugno. Da questo giorno fino al 23 giugno si osserva un aumento dell'intensità del vento che raggiunge i 4 m/s ed in seguito, fino al 29 giugno, si presenta l'evento di pioggia più rilevante del trimestre. Questo fenomeno di precipitazione e l'aumento dell'intensità del vento comportano la diminuzione di temperatura, *mixing ratio* e radiazione solare. Infine, dopo una ripresa dell'umidità e della temperatura, l'intero mese di luglio è caratterizzato da temperature, *mixing ratio* e radiazione solare elevati e costanti con vento molto debole (anche inferiore a 2 m/s). In questo mese le precipitazioni sono sporadiche e comunque praticamente trascurabili (mediamente inferiori a 0,5 mm/h).

Nel complesso WRF riesce a riprodurre abbastanza bene tutti i parametri meteorologici considerati, tuttavia mostra qualche difficoltà nel ricostruire la precipitazione e l'intensità del vento. L'umidità è leggermente sovrastimata ($MB = 0.36\text{g/kg}$ e $MAE = 0.52\text{g/kg}$), ma nel complesso il modello riproduce la fluttuazione della misura molto bene ($IOA = 0.96$). Più in dettaglio nella prima

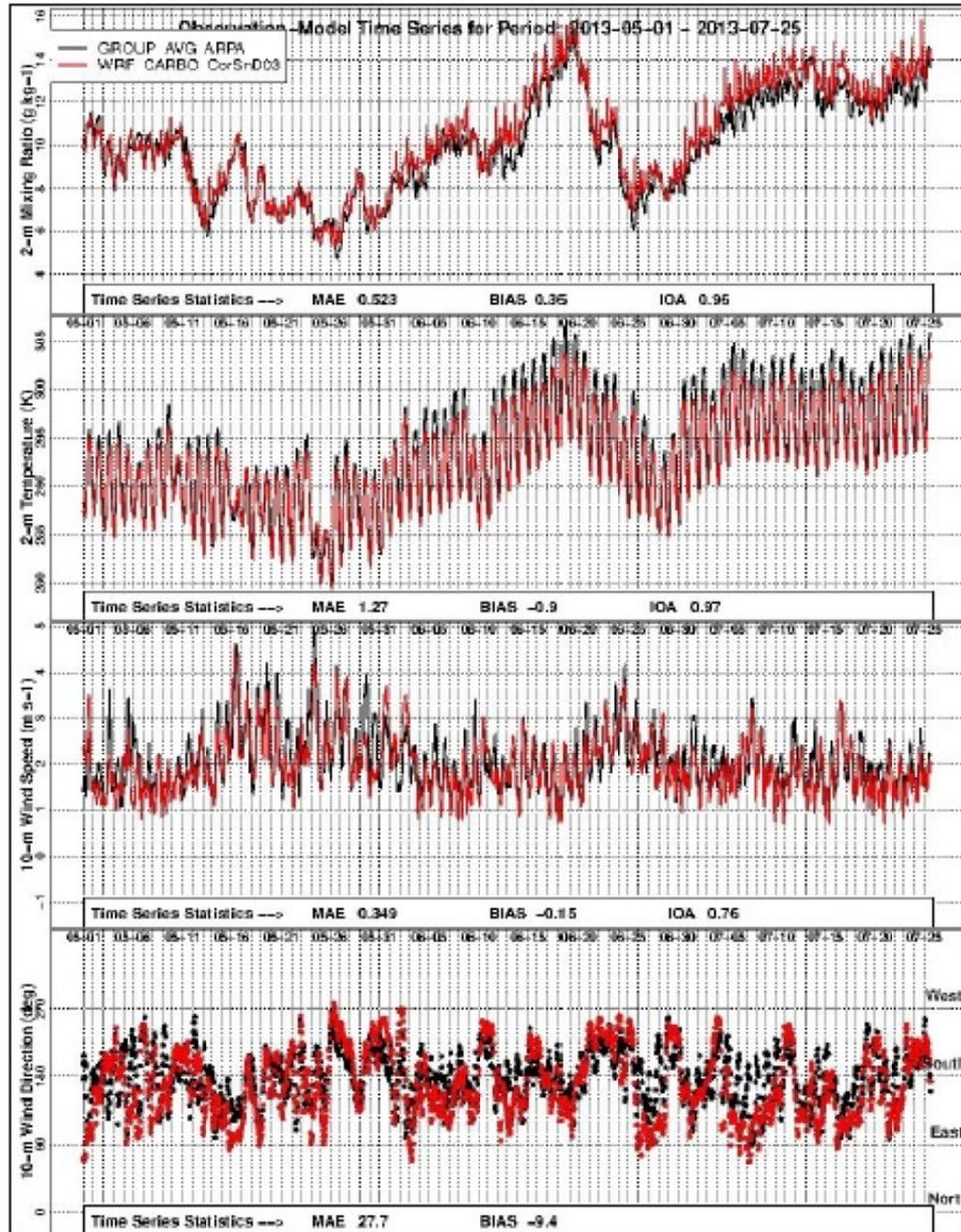


Figura 5.1: Serie temporali orarie di parametri meteorologici modellati (rosso) e misurati (nero): *mixing ratio*, temperatura, velocità del vento e direzione del vento mediati su tutte le stazioni meteorologiche ARPA selezionate su tutto il trimestre.

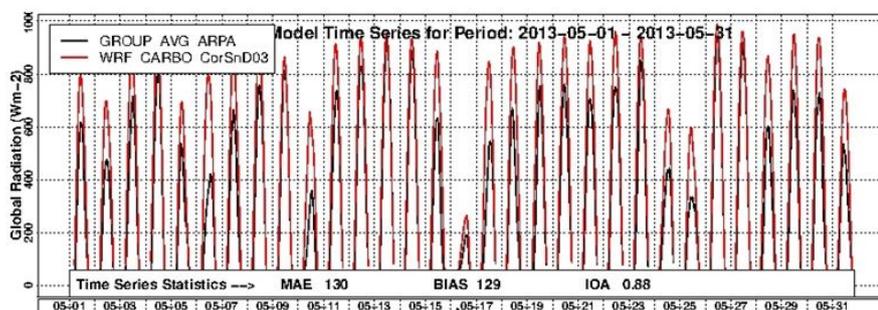


Figura 5.2: Serie temporali orarie della radiazione solare (rosso) e misurata (nero) mediata su tutte le stazioni meteorologiche ARPA selezionate per il mese di maggio 2013.

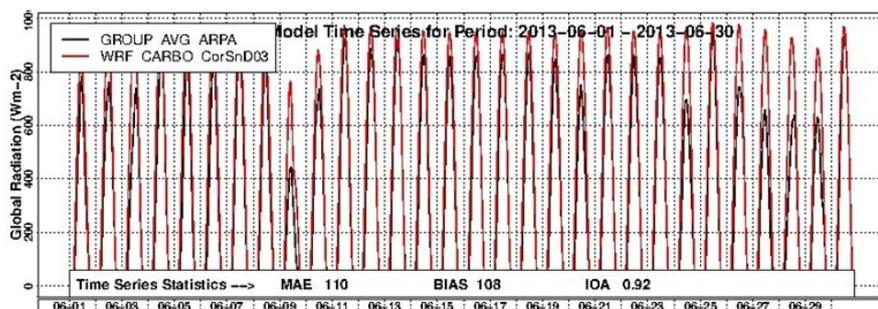


Figura 5.3: Serie temporali orarie della radiazione solare (rosso) e misurata (nero) mediata su tutte le stazioni meteorologiche ARPA selezionate per il mese di giugno 2013.

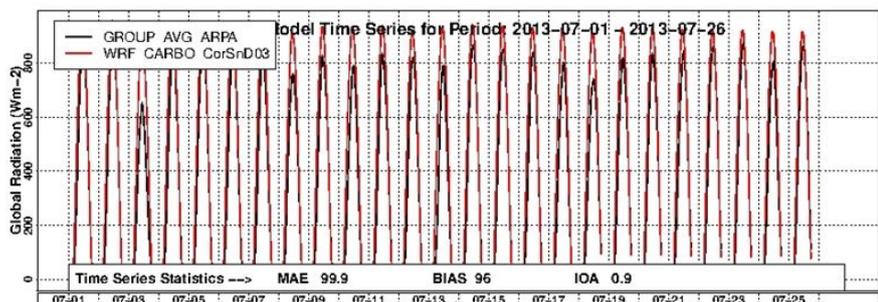


Figura 5.4: Serie temporali orarie della radiazione solare (rosso) e misurata (nero) mediata su tutte le stazioni meteorologiche ARPA selezionate per il mese di luglio 2013.

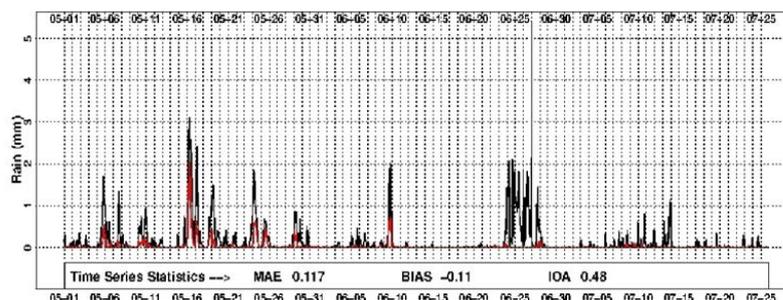


Figura 5.5: Serie temporali orarie della precipitazione modellata (rosso) e misurata (nero) mediata su tutte le stazioni meteorologiche ARPA selezionate su tutto il trimestre.

parte del trimestre WRF riesce a ricostruire bene il *mixing ratio*, mentre nella seconda parte, soprattutto a luglio, se ne osserva una sovrastima sistematica. L'andamento generale della temperatura è ben riconosciuto dal modello ($IOA = 0.97$) che però presenta qualche difficoltà nell'individuare i massimi giornalieri che sono generalmente sottostimati ($MB = -0.9K$ e $MAE = 1.27K$). L'intensità del vento non è un parametro semplice da simulare, soprattutto in condizioni di debole circolazione tipici della Pianura Padana: i valori di intensità del vento sono estremamente bassi e non superano mai i 5 m/s. Non si osserva una sovra o sottostima dei dati osservati: infatti, $MB = -0.15m/s$ e $MAE = 0.35m/s$ sono prossimi allo zero. Il modello è in grado di leggere le fluttuazioni della radiazione solare in caso di copertura nuvolosa durante gli eventi di precipitazione ($IOA = 0.9$), tuttavia la ricostruzione del modello è affetta da una sovrastima sistematica dei picchi di radiazione ($MB = 112W/m^2$ e $MAE = 114W/m^2$) soprattutto durante gli eventi di pioggia quando i picchi di radiazione sono più contenuti. Infine, la pioggia modellata (uno dei parametri più difficili da riprodurre correttamente) è in generale sottostimata rispetto a quella osservata (significativa sottostima dei picchi: $MB = -0.11mm/h$ e $MAE = 0.117mm/h$ e capacità di riprodurre l'andamento temporale piuttosto bassa, $IOA = 0.48$) nonostante umidità, temperatura e vento durante i fenomeni di precipitazione modellati siano in sostanziale accordo con le osservazioni. Solo l'evento di pioggia degli ultimi giorni di giugno non viene assolutamente colto dal modello. In Tabella 5.1 sono riassunte le principali metriche di valutazione delle prestazioni di WRF per il trimestre considerato.

Nelle prossime sezioni viene presentata un'analisi più dettagliata e specifica per i siti di Ispra (da maggio a luglio 2013) e di Bologna (maggio 2013), dove sono disponibili le misure dell'aerosol organico, in modo da ottenere una descrizione più completa della simulazione meteorologica che svolge un ruolo fondamentale nella corretta riproduzione delle concentrazioni di aerosol organico.

Tabella 5.1: Principali statistiche di valutazione delle prestazioni del modello per temperatura T [K], *mixing ratio* MR [g/kg], velocità del vento WS [m/s], radiazione solare SR [W/m²] e precipitazione P [mm/h].

	T	MR	WS	SR	P
Max-obs	306.56	15.33	4.86	943.58	5.40
Min-obs	279.75	4.74	1.04	0.00	0.00
Media-obs	293.52	9.86	2.09	401.24	0.14
Max-mod	303.76	15.89	4.5	987.57	2.03
Min-mod	279.35	5.29	0.69	0.00	0.00
Media-mod	292.62	10.22	1.95	512.35	0.03
IOA	0.97	0.96	0.76	0.9	0.48
MAE	1.27	0.36	-0.15	112	-0.11
MB	-0.9	0.52	0.35	114	0.12

5.1.1 Il sito di Ispra

I dati osservati di temperatura e di precipitazione sono stati raccolti dalle stazioni meteorologiche ARPA più vicine ad Ispra (< 20 km). La stazione di monitoraggio di Angera (L0860), che si trova a 5,6 km da Ispra, fornisce misure solo per la precipitazione. Le stazioni di Laveno_Molo (L0998) e di Castronno (L1211), situate rispettivamente a 10,71 km e 19,64 km dal sito di Ispra, hanno misurato sia precipitazione che temperatura. Per il *mixing ratio*, la velocità e la direzione del vento si è dovuto ricorrere alla stazione SMAM di Milano Malpensa (16066, a 20.5 km) che è la stazione più vicina che misura questi parametri. I profili verticali di temperatura, rapporto di miscelazione, velocità e direzione del vento sono stati raccolti dalla stazione più vicina che dispone di questo tipo di dati, acquisiti due volte al giorno (mezzogiorno e mezzanotte), ovvero Milano Linate (16080, a 63.9 km dal sito Ispra).

Nelle Figure 5.6 e 5.7 è mostrato il confronto tra valori modellati ed osservati delle serie temporali di ogni variabile.

Le fluttuazioni del *mixing ratio* e della temperatura sono molto ben riprodotti dal modello ($IOA = 0.85$ e $IOA = 0.94$, rispettivamente), tuttavia è presente per l'umidità una sovrastima ($MB = 1,1$ g/kg) soprattutto nel mese di luglio e una sottostima dei massimi e dei minimi di temperatura giornalieri ($MB = 0,99$ K). La sottostima dei massimi di temperatura potrebbe comportare una sottostima dei ratei di reazione chimici con conseguente minore produzione di inquinanti da parte del modello rispetto alla realtà. Il modello, invece, ha delle difficoltà nella riproduzione dei campi di vento, sia per l'intensità che per la direzione: la capacità del modello nella ricostruzione dell'andamento dell'intensità del vento è scarsa ($IOA = 0.25$), inoltre si osserva una sottostima del dato osservato ($MB = -0,44$ m/s), soprattutto in corrispondenza dei picchi di vento massimi (attorno al 24 giugno e alla fine di luglio). Perciò è lecito aspettarsi degli errori nella simulazione della concentrazione degli inquinanti durante questi

5.1. La simulazione meteorologica

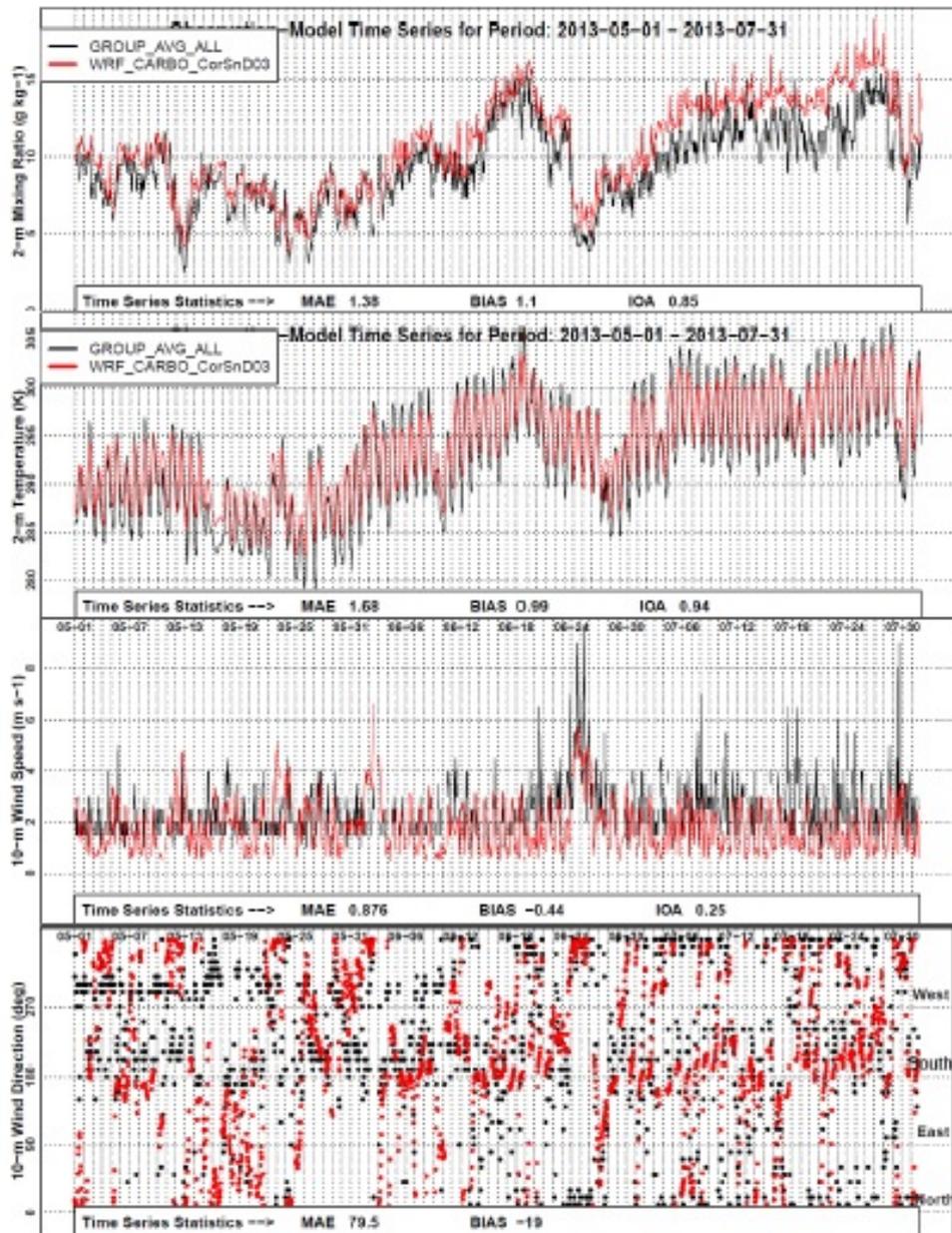


Figura 5.6: Serie temporali orarie di parametri meteorologici modellati (rosso) e misurati (nero): *mixing ratio*, temperatura, velocità del vento e direzione del vento mediati sulle quattro stazioni meteorologiche ARPA rappresentative di Ispra (in funzione della disponibilità dei dati) su tutto il trimestre.

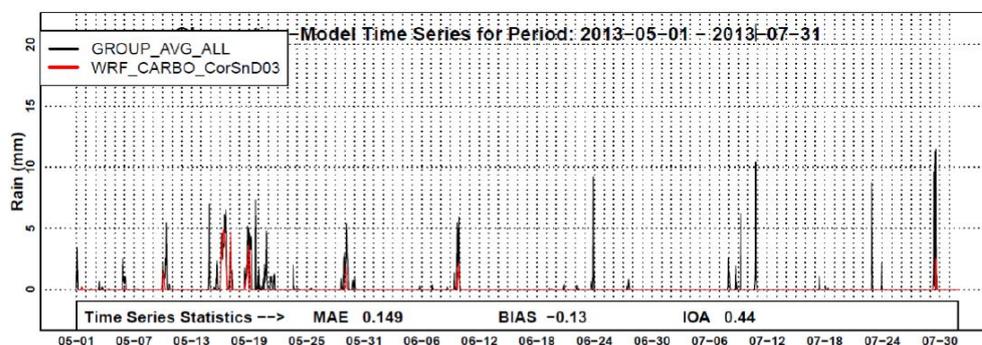


Figura 5.7: Serie temporali orarie della precipitazione modellata (rosso) e misurata (nero) mediati sulle quattro stazioni meteorologiche ARPA rappresentative di Ispra (in funzione della disponibilità dei dati) su tutto il trimestre.

picchi di vento, con la dispersione degli inquinanti potenzialmente fortemente sottostimata.

Per caratterizzare direzione ed intensità del vento in modo immediato in un sito si ricorre alle rose dei venti osservate e modellate. In Figura 5.8 si può osservare che il modello nel complesso riesce a ricostruire la direzione e l'intensità del vento, tuttavia non riesce a prevedere il vento proveniente da Ovest-Nord Ovest, ricostruendo una provenienza del vento da Nord più marcata che nella realtà. L'influenza di questa imprecisione dovrebbe essere comunque moderata, anche perché le aree ad Ovest e a Nord di Ispra sono aree rurali, senza sorgenti rilevanti che possano significativamente influenzare la qualità dell'aria.

Il modello è in grado di cogliere i fenomeni di precipitazione, eccetto quelli di fine giugno e luglio, ma nel complesso sottostima l'intensità di questi eventi ($MB = -0,13 \text{ mm/h}$).

Per una corretta riproduzione della dispersione degli inquinanti è importante riuscire a modellizzare la stabilità atmosferica ovvero la tendenza dell'atmosfera a favorire o sfavorire i movimenti verticali delle masse d'aria. Per valutare la stabilità atmosferica utilizziamo il profilo verticale di temperatura e confrontiamo i profili verticali prodotti da WRF con quelli disponibili, relativi tuttavia a Milano Linate. A titolo di esempio si analizza il profilo verticale di temperatura del mese di giugno 2013. La Figura 5.9 mostra il boxplot medio mensile del profilo verticale di temperatura osservato e modellato per tutti i livelli di WRF, si può notare che complessivamente il modello è in grado di riprodurre correttamente il profilo verticale. Concentrandoci sui primi km dell'atmosfera (Figura 5.10), durante la notte il modello è in grado di riprodurre molto bene il profilo verticale di temperatura nonostante una leggera sottostima; al contrario, di giorno il modello sovrastima lievemente il profilo verticale di temperatura. Possiamo

5.1. La simulazione meteorologica

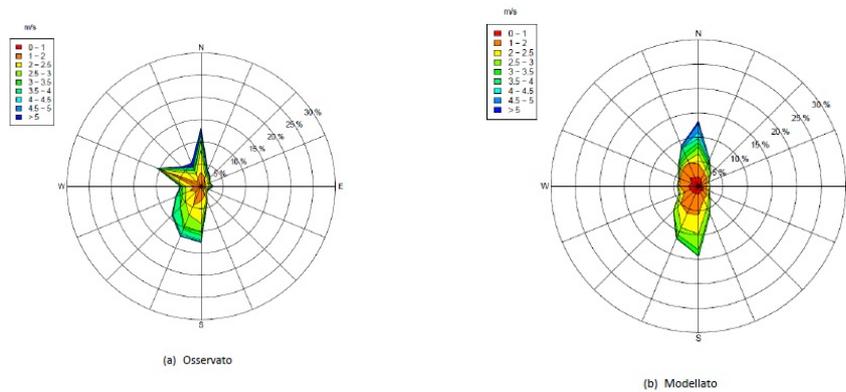


Figura 5.8: Confronto tra rose del vento osservate (a) e modellate (b) nel sito di Ispira per il trimestre.

concludere che, per la stazione di Ispira, WRF è in grado di stimare in modo accurato la stabilità atmosferica notturna e diurna.

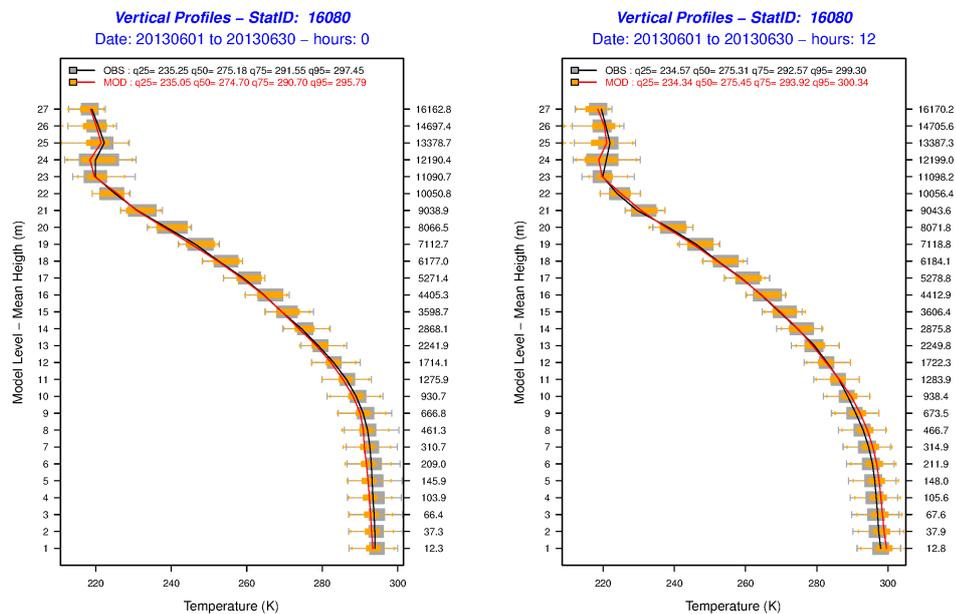


Figura 5.9: Boxplot modellato e osservato del profilo verticale della temperatura per la stazione di Milano Linate (giugno 2013), a mezzanotte (sinistra) e mezzogiorno (destra).

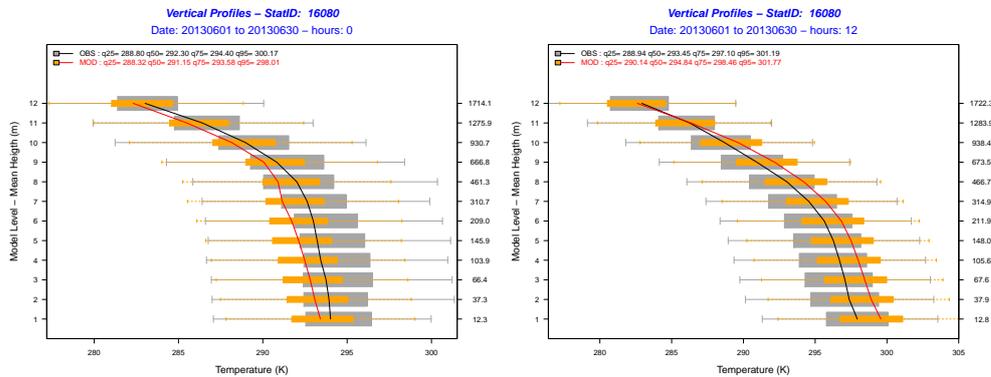


Figura 5.10: Boxplot modellato e osservato del profilo verticale della temperatura fino al dodicesimo livello di WRF (circa 1700 m) per la stazione di Milano Linate (giugno 2013), a mezzanotte (sinistra) e mezzogiorno (destra).

5.1.2 I siti di Bologna e San Pietro Capofiume

Temperatura, umidità, velocità e direzione del vento, precipitazione e radiazione solare osservate sono state raccolte da tre stazioni meteorologiche ARPA situate vicino ai due siti di misurazione dell'aerosol organico: la stazione di Bologna_urbana (E6034 a 2,70 km dal sito di Bologna), di Bologna_Torre_Asinelli (E8433 a 3,33 km dal sito di Bologna) e di San Pietro Capofiume (E0007 a 24,6 km dal sito di Bologna e coincidente con il sito di San Pietro Capofiume). La temperatura, la direzione e velocità del vento sono raccolte da tutte queste stazioni, mentre *mixing ratio*, precipitazione e radiazione solare dalle stazioni E6034 e E0007. I profili verticali di temperatura, *mixing ratio*, velocità del vento e direzioni del vento sono stati raccolti dalla stazione di San Pietro Capofiume (16144) dove sono disponibili i dati sperimentali.

La Figura 5.11 e la Figura 5.12 mostrano il confronto tra periodi modellati e osservati per ciascuna variabile.

Le prestazioni della simulazione meteorologica sono abbastanza simili a quelle del sito di Ispra. Il *mixing ratio* e la temperatura sono molto ben riprodotti dal modello ($IOA = 0.84$ e $IOA = 0.94$, rispettivamente), tuttavia è presente per l'umidità una sovrastima ($MB = 0,93$ g/kg) soprattutto nel mese di luglio e una sottostima sistematica dei massimi di temperatura giornalieri ($MB = -1,3$ K). La velocità del vento viene riprodotta meglio rispetto ad Ispra ($IOA = 0.42$, per Ispra $IOA = 0.25$), anche se si osserva comunque una sottostima marcata dei picchi massimi ($MB = -0,53$ m/s).

Le direzioni del vento osservate e modellate sono anche a Bologna abbastanza simili come si vede in Figura 5.13, tuttavia il modello non riesce a ricostruire del tutto il vento proveniente da Ovest. Questa leggera differenza tra osservato e

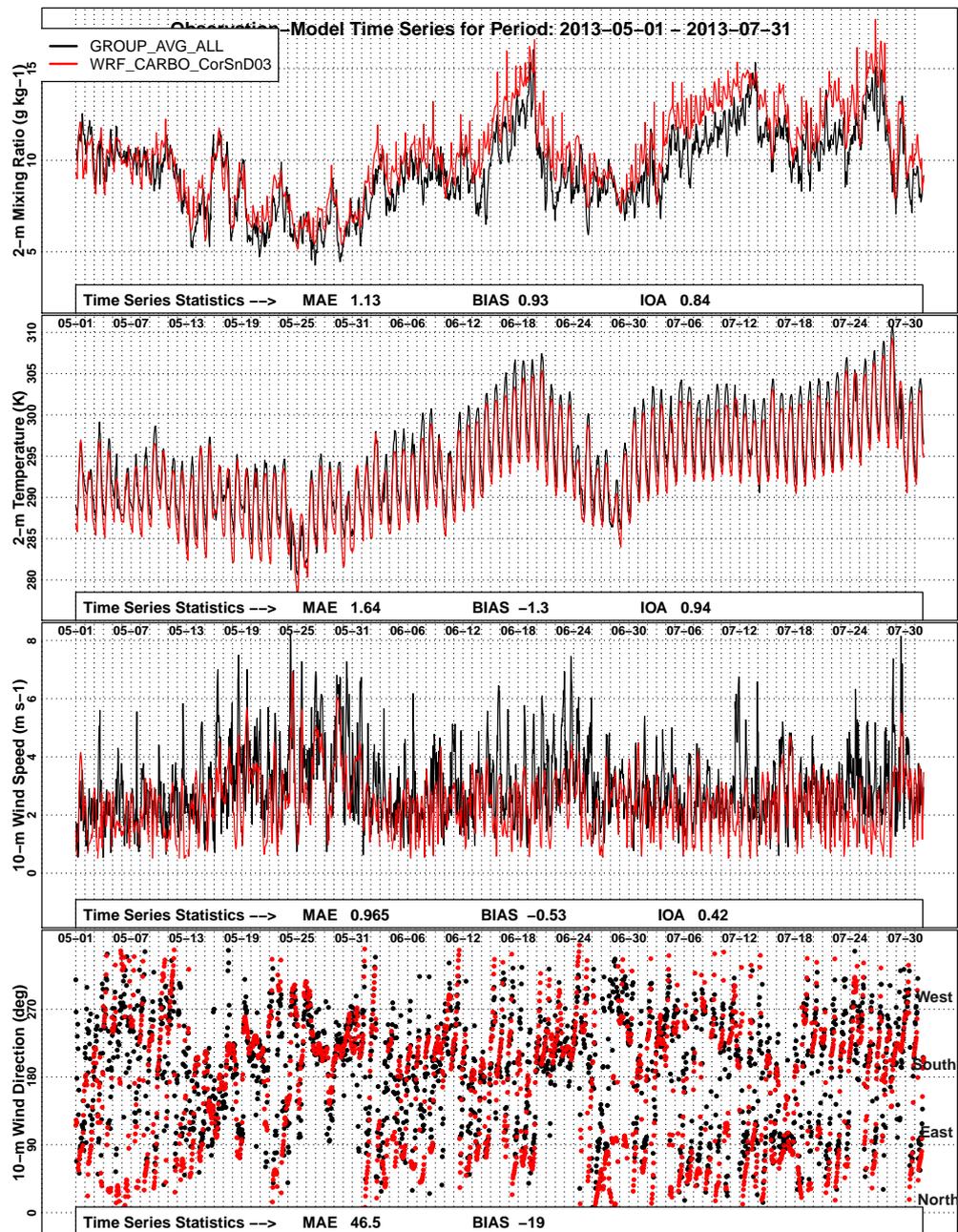


Figura 5.11: Serie temporali orarie di parametri meteorologici modellati (rosso) e misurati (nero): *mixing ratio*, temperatura, velocità del vento e direzione del vento mediati sulle quattro stazioni meteorologiche ARPA rappresentative dei siti di Bologna e San Pietro Capofiume (in funzione della disponibilità dei dati) su tutto il trimestre.

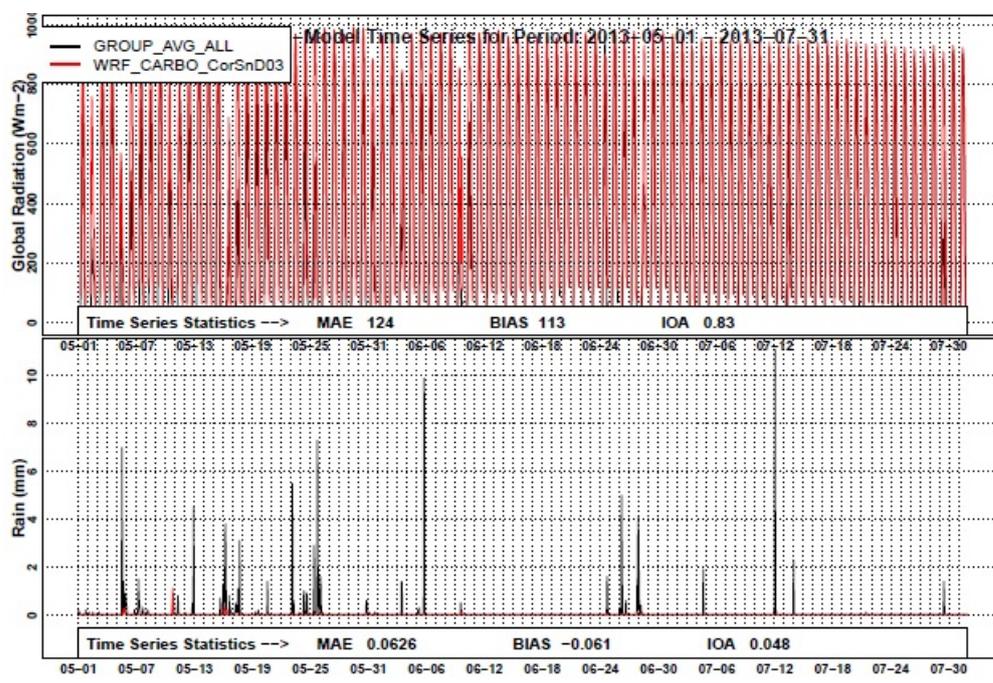


Figura 5.12: Serie temporali orarie della precipitazione e della radiazione solare modellata (rosso) e misurata (nero) mediati sulle quattro stazioni meteorologiche ARPA rappresentative dei siti di Bologna e San Pietro Capofiume (in funzione della disponibilità dei dati) su tutto il trimestre.

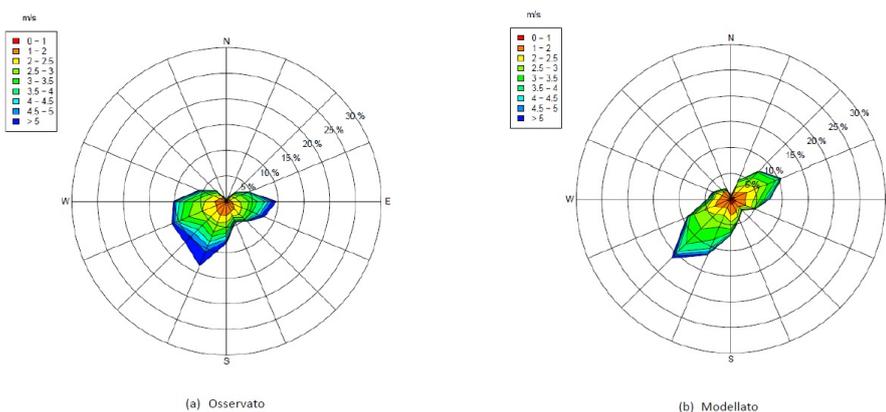


Figura 5.13: Confronto tra rose del vento osservate (a) e modellate (b) nel sito di Bologna per il trimestre.

modellato potrebbe portare ad una leggera sottostima del trasporto di inquinanti verso l'area di Bologna dato che la zona ad Ovest di Bologna è caratterizzata da una densità urbana abbastanza elevata (sono presenti città come Sassuolo, Modena, Reggio Emilia).

La radiazione solare è complessivamente ben modellata ($IOA = 0.83$), tuttavia si nota una sovrastima soprattutto dei picchi con intensità ridotta ($MB = 113 \text{ W/m}^2$). Infine le prestazioni nella previsione delle precipitazioni sono molto scarse, perché il modello non è in grado di catturare gli eventi di pioggia lungo tutto il trimestre.

Infine si valuta anche la stabilità atmosferica attraverso il profilo verticale di temperatura per la stazione di San Pietro Capofiume per il mese di maggio 2013 (Figura 5.14): complessivamente WRF riesce a riprodurre l'andamento del profilo verticale. Osservando più nel dettaglio i primi 3 km dell'atmosfera (Figura 5.15), durante la notte, il modello non è capace di leggere l'aumento, seppur minimo, del gradiente termico reale e dunque non prevede lo strato di inversione di temperatura dei primi 150 m, mentre durante il giorno il profilo verticale termico osservato e modellato sono molto simili. L'inversione di temperatura notturna è un fenomeno tipico: in mancanza di radiazione solare che scalda il suolo, si ha un raffreddamento rapido del terreno con conseguente trasferimento di calore dall'aria calda al terreno più freddo per conduzione. Un profilo di temperatura verticale notturno modellato che non presenta inversione termica potrebbe portare ad una parziale sottostima della concentrazione degli inquinanti durante le ore notturne, perché il profilo modellato consente una maggior dispersione degli inquinanti rispetto alle condizioni reali.

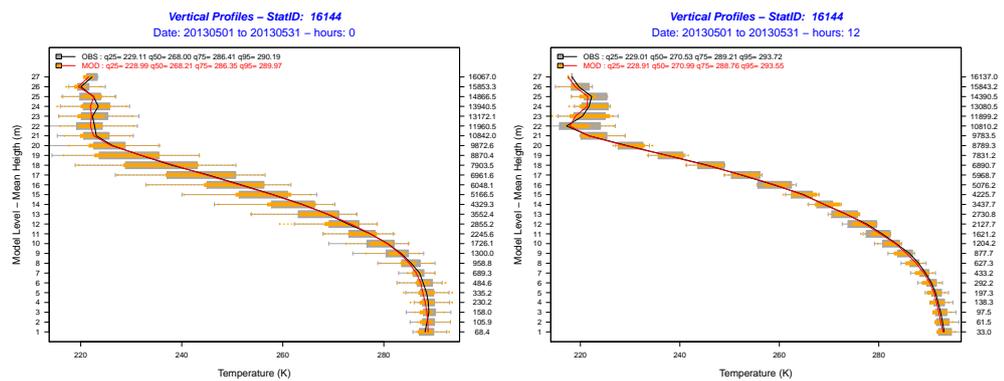


Figura 5.14: Boxplot modellato e osservato del profilo verticale della temperatura per la stazione di San Pietro Capofiume (maggio 2013), a mezzanotte (sinistra) e mezzogiorno (destra).

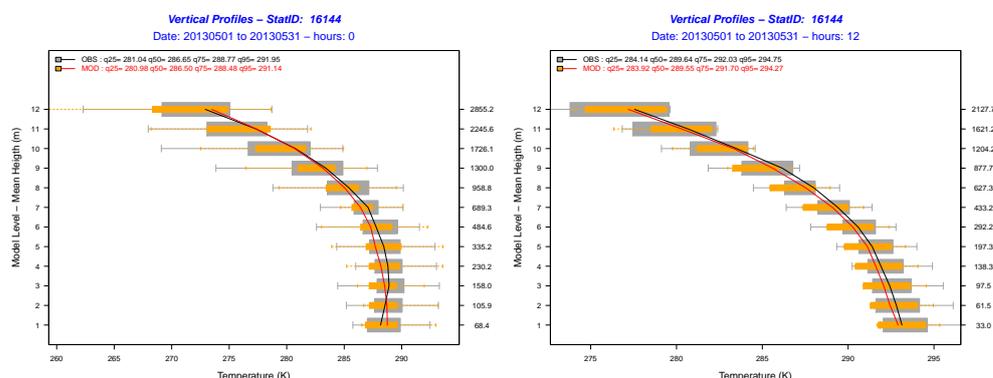


Figura 5.15: Boxplot modellato e osservato del profilo verticale della temperatura fino al dodicesimo livello di WRF (circa 2900 m) per la stazione di San Pietro Capofiume (maggio 2013), a mezzanotte (sinistra) e mezzogiorno (destra).

5.2 La simulazione chimica

L'obiettivo di questo lavoro è valutare i risultati delle simulazioni chimiche nella descrizione dell'andamento dell'aerosol organico. Tuttavia, per poter effettuare un'analisi più completa e dettagliata è utile esaminare le prestazioni di CAMx nel simulare i composti inorganici (ovvero l'ozono e i precursori gassosi quali NO_x e SO₂), il materiale particolato (PM₁₀ e PM_{2.5}) e le frazioni che costituiscono il particolato (NH₄⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻ ed EC). Riuscire a stimare le concentrazioni di NO_x e SO₂ correttamente è fondamentale in quanto, come già descritto nella Sezione 1.2.1, NO₂ è un precursore di NO₃⁻ e SO₂ è un precursore di SO₄²⁻. Dato che nitrato e solfato sono delle componenti della frazione fine del PM, i risultati che si ottengono per questi inquinanti possono influenzare le prestazioni della simulazione nella ricostruzione della massa complessiva di particolato atmosferico.

Le misure usate per la validazione dei risultati del modello sono descritte nella Sezione 4.3.2 ed includono sia i dati della stazioni AirBase che ARPA.

Nel seguito vengono discussi solo i risultati della simulazione 02_vbs_base, ovvero il run VBS di base descritto nella Sezione 4.4, perché per questi composti l'utilizzo dello schema SOAP o VBS non comporta differenze nella simulazione.

5.2.1 Precursori gassosi

Per valutare le prestazioni del modello per i composti inorganici i principali indici statistici utili per questa analisi suddivisi per tipo di stazione (rurale RB, suburbano SB e urbano UB) sono riassunti nelle Tabelle dalla 5.2 alla 5.4.

Tabella 5.2: Statistiche di valutazione delle prestazioni del modello per l'ozono.

	O ₃ (ppbV)			
	RB	SB	UB	ALL
Dati	3777	4288	6301	14366
Media-obs	39.5	38.0	38.6	38.6
Media-mod	44.5	41.7	41.9	42.2
MB	4.0	3.7	3.3	3.6
RMSE	10.7	11.7	11.1	11.2
MFB(%)	10.8	10.3	10.6	10.5
MFE(%)	21.1	24.6	22.6	22.8
IOA	0.32	0.31	0.27	0.30

Tabella 5.3: Statistiche di valutazione delle prestazioni del modello per gli ossidi di azoto.

	NO _x (ppbV)			
	RB	SB	UB	ALL
Dati	1845	1694	2491	6030
Media-obs	6.3	12.3	12.7	12.7
Media-mod	6.0	9.1	9.4	8.6
MB	-0.3	-3.2	-3.3	-2.4
RMSE	14.1	8.9	12.4	11.9
MFB(%)	-13.7	-20.8	-24.2	-20.0
MFE(%)	31.8	50.5	60.0	48.7
IOA	0.59	0.39	0.44	0.47

Tabella 5.4: Statistiche di valutazione delle prestazioni del modello per il biossido di zolfo.

	SO ₂ (ppbV)			
	RB	SB	UB	ALL
Dati	798	1056	2652	4506
Media-obs	1.1	1.6	1.3	1.3
Media-mod	0.6	0.8	0.7	0.8
MB	-0.5	-0.8	-0.4	-1.0
RMSE	6.5	11.2	12.3	11.2
MFB(%)	-68.5	-75.3	-77.5	-61.4
MFE(%)	106.4	131.1	106.7	112.4
IOA	0.65	0.60	0.61	0.62

Viene anche presentata una descrizione qualitativa dei campi di concentrazione calcolati tramite mappe tematiche che mostra la distribuzione spaziale degli inquinanti presi in considerazione su tutta la Pianura Padana. Inoltre, per fornire anche una valutazione quantitativa delle prestazioni del modello, è stato analizzato anche l'andamento temporale delle distribuzioni statistiche delle concentrazioni medie giornaliere osservate e simulate, calcolate giorno per giorno sul campione di stazioni prese in esame: in particolare, le serie temporali rappresentate nelle Figure dalla 5.16 alla 5.19 riportano l'evoluzione della mediana (linea continua) e del *range* interquartile, ovvero la differenza tra 25° e il 75° percentile.

Le prestazioni del modello per i composti inorganici (ovvero l'ozono e i precursori gassosi quali NO_x e SO₂) a scala regionale sono risultati complessivamente soddisfacenti.

Le concentrazioni stimate di O₃ (Figura 5.16) sono mediamente sovrastimate ($MB > 0$), come confermato dai valori mediani riportati in 5.16 e dalla concen-

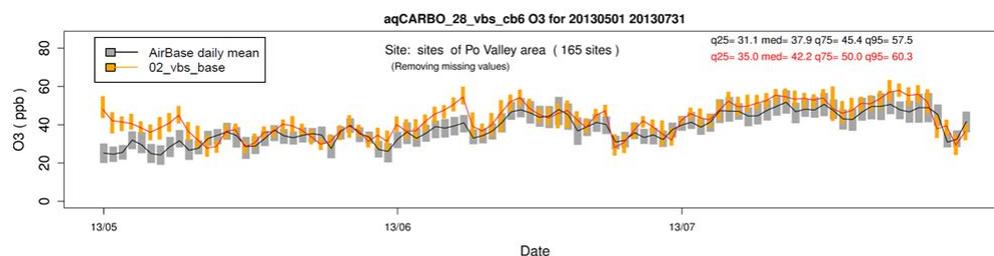


Figura 5.16: Confronto tra concentrazioni misurate (nero) e modellate (rosso) di ozono sull'intero dominio della Pianura Padana.

trazione media modellata di 42.2 ppb_V a fronte di una media osservata di 38.6 ppb_V. Nello specifico, si può osservare una forte sovrastima nella prima parte del mese di maggio, causata dalla condizione iniziale del modello a larga scala, e una leggera sovrastima per il resto del periodo probabilmente dovuta sia ad una sovrastima della radiazione solare da parte del modello meteorologico sia ad una sovrastima del trasporto dagli strati alti dell'atmosfera e dal bordo del dominio. Dalla Tabella 5.2 non si notano differenze rilevanti tra le prestazioni dei siti urbani, suburbani e rurali.

Gli ossidi di azoto sono tendenzialmente sottostimati lungo tutto il trimestre, come mostrato dalla Figura 5.17. Il modello incontra delle difficoltà nella

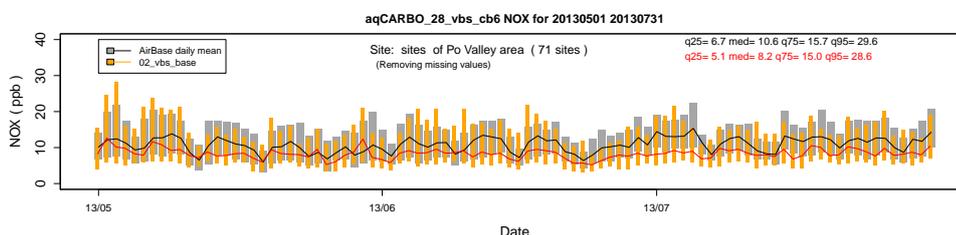


Figura 5.17: Confronto tra concentrazioni misurate (nero) e modellate (rosso) di ossidi di azoto sull'intero dominio della Pianura Padana.

riproduzione corretta delle concentrazioni medie e dell'andamento complessivo (IOA basso, correlazione scarsa) soprattutto per le stazioni urbane e suburbane: l'NOx è un inquinante locale e probabilmente il modello fatica a cogliere le forti emissioni tipiche di queste aree. Infatti, dalla Figura 5.18, che riporta le

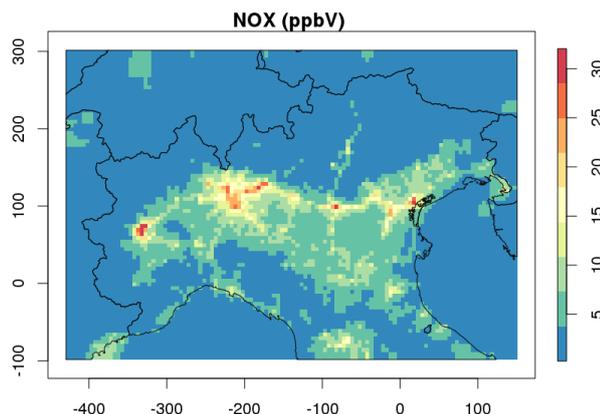


Figura 5.18: Distribuzione delle concentrazioni medie di ossidi di azoto simulate da CAMx nell'area di studio.

concentrazioni medie al suolo di ossidi di azoto per l'intero periodo di simu-

lazione (maggio-luglio 2013), si può notare che la distribuzione spaziale delle concentrazioni di NO_x riflette la densità urbana e di traffico confermando il legame di questo inquinante con le emissioni tipiche delle aree urbane e del traffico.

Osservando la Figura 5.19, si nota una sottostima sistemica delle con-

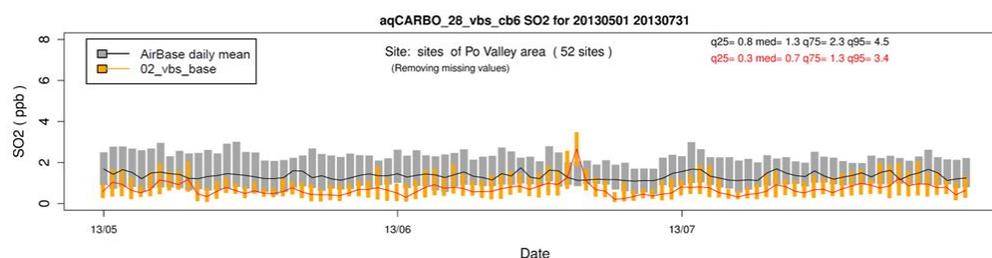


Figura 5.19: Confronto tra concentrazioni misurate (nero) e modellate (rosso) di biossido di zolfo sull'intero dominio della Pianura Padana.

centrazioni del biossido di zolfo che potrebbe essere causata dalla sottostima di WRF nella ricostruzione dell'intensità del vento. Difatti l'SO₂ è emesso tipicamente da sorgenti puntiformi in quota e la sua presenza al suolo è spesso dovuta alle condizioni meteorologiche e all'azione del vento. La correlazione è comunque buona ($IOA > 0.6$): l'evoluzione mediana è ben individuata dal modello nonostante le concentrazioni di inquinante siano molto basse (inferiori a 2 ppbv). Come si può notare dalla Figura 5.20 le concentrazioni simulate

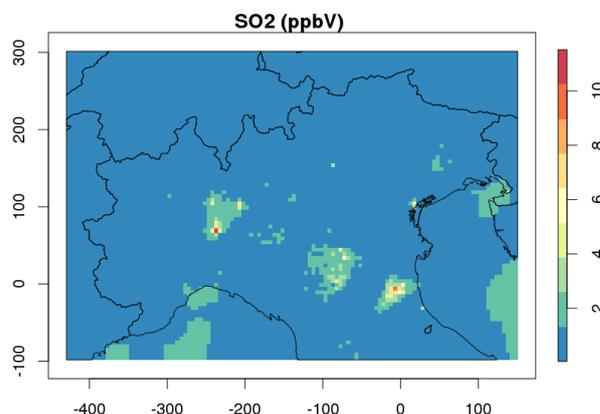


Figura 5.20: Distribuzione delle concentrazioni medie di biossido di zolfo simulate da CAMx nell'area di studio.

da CAMx sono molto contenute su tutto il dominio, con l'eccezione delle zone caratterizzate dalla presenza di sorgenti puntuali tipiche di complessi industriali (la parte meridionale della Lombardia dove è presente la raffineria di S. Nazzaro

de' Burgondi e la parte orientale dell'Emilia Romagna a Faenza dove si trovano industrie che producono ceramiche).

5.2.2 Il particolato atmosferico

Le prestazioni di CAMx nella ricostruzione dell'andamento delle concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} e di $PM_{2.5}$ sono simili come si può notare dagli indici statistici suddivisi per tipo di stazione riportati in Tabella 5.5 e dalle

Tabella 5.5: Statistiche di valutazione delle prestazioni del modello per il particolato (PM_{10} , PM_{25}).

	PM_{10} ($\mu\text{g m}^{-3}$)				$PM_{2.5}$ ($\mu\text{g m}^{-3}$)			
	RB	SB	UB	ALL	RB	SB	UB	ALL
Dati	2203	2806	6147	11156	1281	1461	3681	6423
Media-obs	18.7	19.9	19.2	19.3	13.1	12.9	13.0	13.4
Media-mod	22.4	22.0	21.8	22.0	19.2	19.1	18.6	18.9
MB	3.7	2.1	2.6	2.6	6.1	6.2	5.6	5.5
RMSE	12.9	12.0	11.6	12.0	11.7	12.0	10.7	11.2
MFB(%)	19.2	6.7	9.4	10.6	38.6	33.0	33.4	34.3
MFE(%)	44.7	41.3	41.3	41.9	52.2	52.6	48.1	49.9
IOA	0.49	0.47	0.46	0.47	0.53	0.56	0.49	0.52

Figure 5.21 e 5.22.

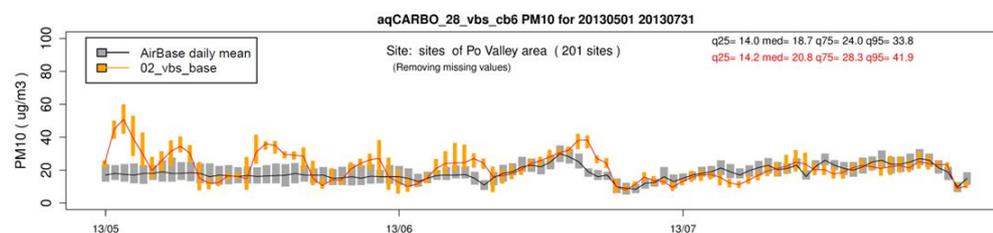


Figura 5.21: Confronto tra concentrazioni misurate (nero) e modellate (rosso) di PM_{10} sull'intero dominio della Pianura Padana.

Dalla Tabella 5.5, inoltre, si può osservare che la riproduzione da parte del modello è omogenea per tutti i tipi di stazione.

Come si osserva nelle Figure 5.23 e 5.24, la distribuzione spaziale prevista dal modello sia di PM_{10} che di $PM_{2.5}$ presenta i valori più elevati nelle aree metropolitane e, in misura minore, nelle aree marittime, dove assume importanza il ruolo della frazione più grossolana del particolato costituita principalmente da sali marini.

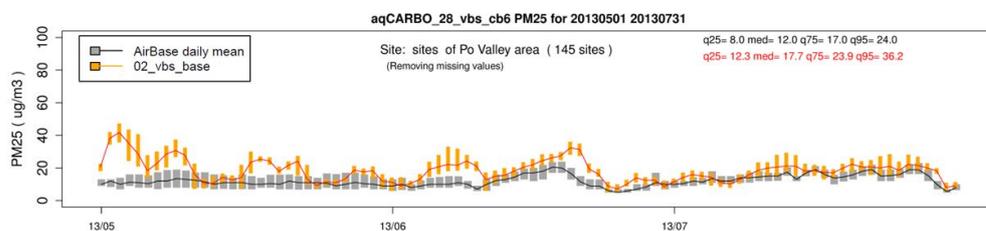


Figura 5.22: Confronto tra concentrazioni misurate (nero) e modellate (rosso) di PM_{2.5} sull'intero dominio della Pianura Padana.

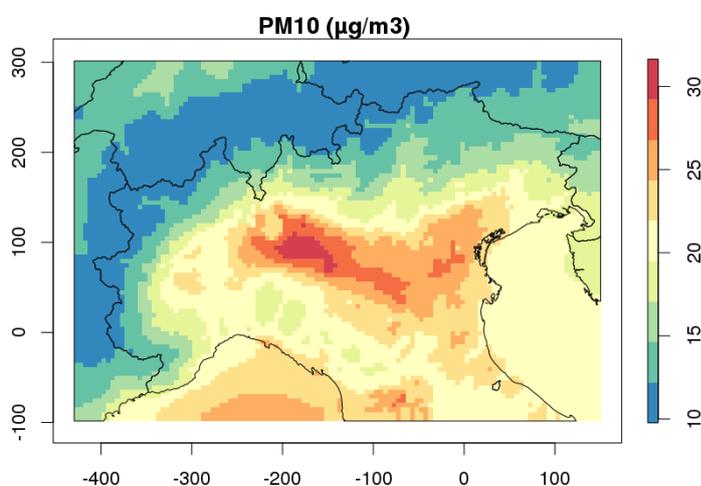


Figura 5.23: Distribuzione delle concentrazioni medie di PM₁₀ simulate da CAMx nell'area di studio.

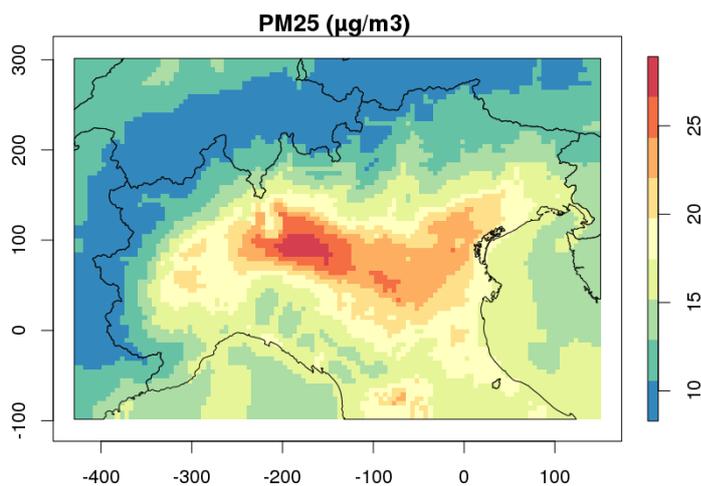


Figura 5.24: Distribuzione delle concentrazioni medie di PM_{2.5} simulate da CAMx nell'area di studio.

Analizzando più nel dettaglio la serie temporale del PM_{10} (valgono considerazioni analoghe per il $PM_{2.5}$), è evidente la difficoltà del modello nella descrizione delle concentrazioni per i primi due mesi del trimestre, soprattutto per maggio, mentre a luglio l'andamento generale e la ricostruzione delle concentrazioni medie sono molto ben riprodotti. CAMx sovrastima in modo rilevante il particolato nei primi dieci giorni di maggio, con sovrastime più contenute anche nella restante parte del mese e in due periodi a giugno.

Queste sovrastime si possono parzialmente spiegare analizzando le misure delle frazioni di PM disponibili. La sovrastima di PM è dovuta ad una sovrapproduzione delle frazioni di particolato, come si evince dal confronto fra i dati simulati e misurati di composizione chimica, disponibili nei siti di Ispra, Milano Pascal e San Pietro Capofiume (per l'EC anche di Parma e Rimini). Nelle Figure dalla 5.25 alla 5.29, che riportano gli andamenti temporali degli ioni inorganici e del carbonio elementare, si possono notare nei giorni di sovrastima del PM corrispondenti sovrastime degli ioni inorganici (nitrato, ammonio e solfato) verosimilmente causate da un'errata simulazione meteorologica. Infatti, in questi giorni si osserva una sottostima della precipitazione, accoppiata ad un'umidità alta (ben simulata dal modello); ciò implica una marcata produzione sia in fase gassosa che in fase acquosa di ioni e materiale organico. Inoltre, la sovrastima potrebbe essere stata determinata anche da una parziale sottostima del processo di deposizione. Da ultimo, l'EC presenta per quasi tutto il periodo una leggera sovrastima, ad eccezione della stazione di Rimini. La sovrastima dell'EC si verifica anche nel periodo invernale (*Giani 2017*), probabilmente nei profili di speciazione il rapporto EC/OC è ancora troppo elevato. Una sovrastima del PM, degli ioni inorganici e dell'EC è presente anche nei giorni tra il 26 e il 29 maggio in cui però non si verifica alcun evento di precipitazione. Questa sovrastima si potrebbe spiegare analizzando i profili verticali di intensità del vento riportati in Figura 5.30, da cui si può osservare una sottostima del vento da parte del modello che verosimilmente induce un accumulo di inquinanti (negli stessi giorni si osserva l'unico momento in cui si ha sovrastima di NO_x). Questa analisi è limitata alla sola stazione di Milano Linate e potrebbe non essere rappresentativa della situazione dell'intero dominio, tuttavia in quei giorni si verifica una delle maggiori sottostime dell'intensità del vento al suolo da parte del modello meteorologico (Figura 5.1).

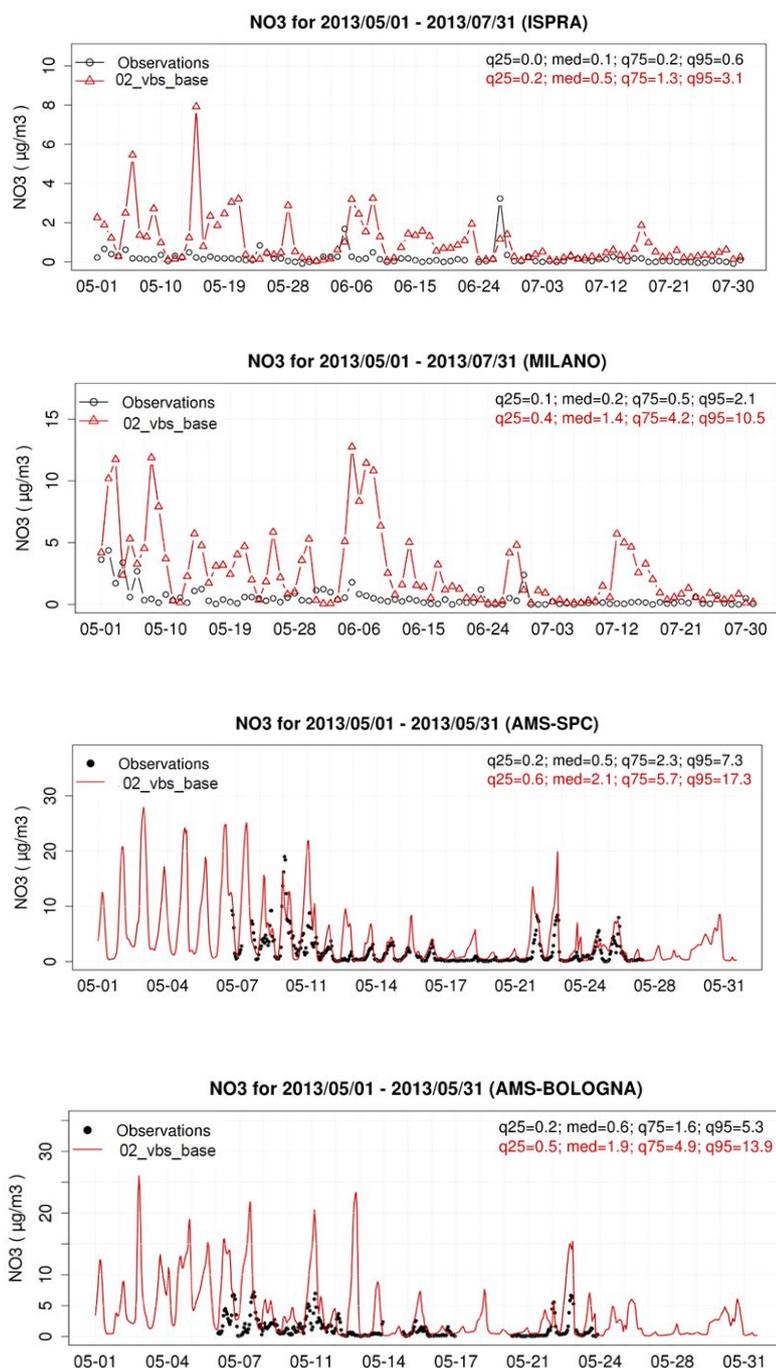


Figura 5.25: Confronto tra concentrazioni misurate giornaliere (nero) e modelate (rosso) di nitrato ad Ispra (dati ACSM) e Milano Pascal (dati da analisi di filtri giornalieri) per il trimestre considerato e a San Pietro Capofiume e Bologna (dati HR-ToF-AMS) a maggio 2013.

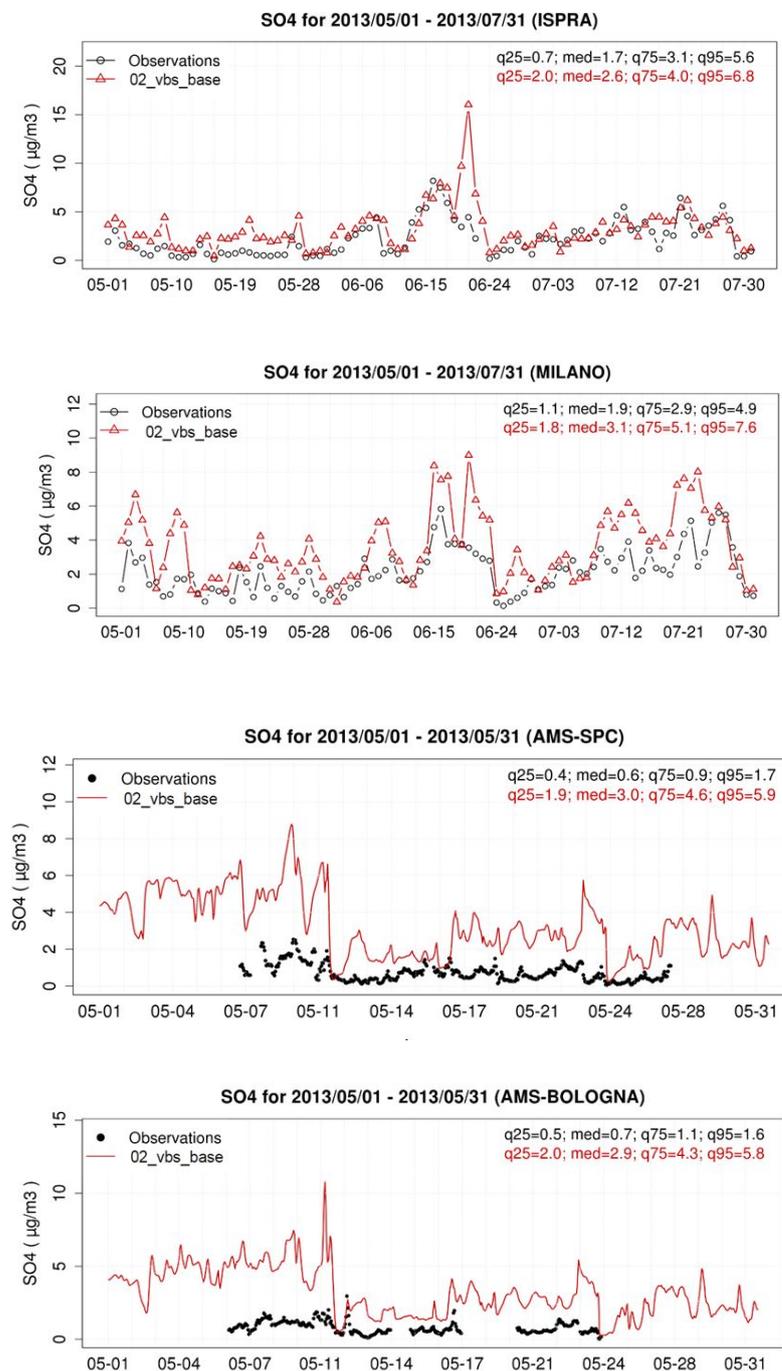


Figura 5.26: Confronto tra concentrazioni misurate giornaliere (nero) e modelate (rosso) di solfato ad Ispra e Milano Pascal (per il trimestre considerato) e a San Pietro Capofiume e Bologna (maggio 2013).

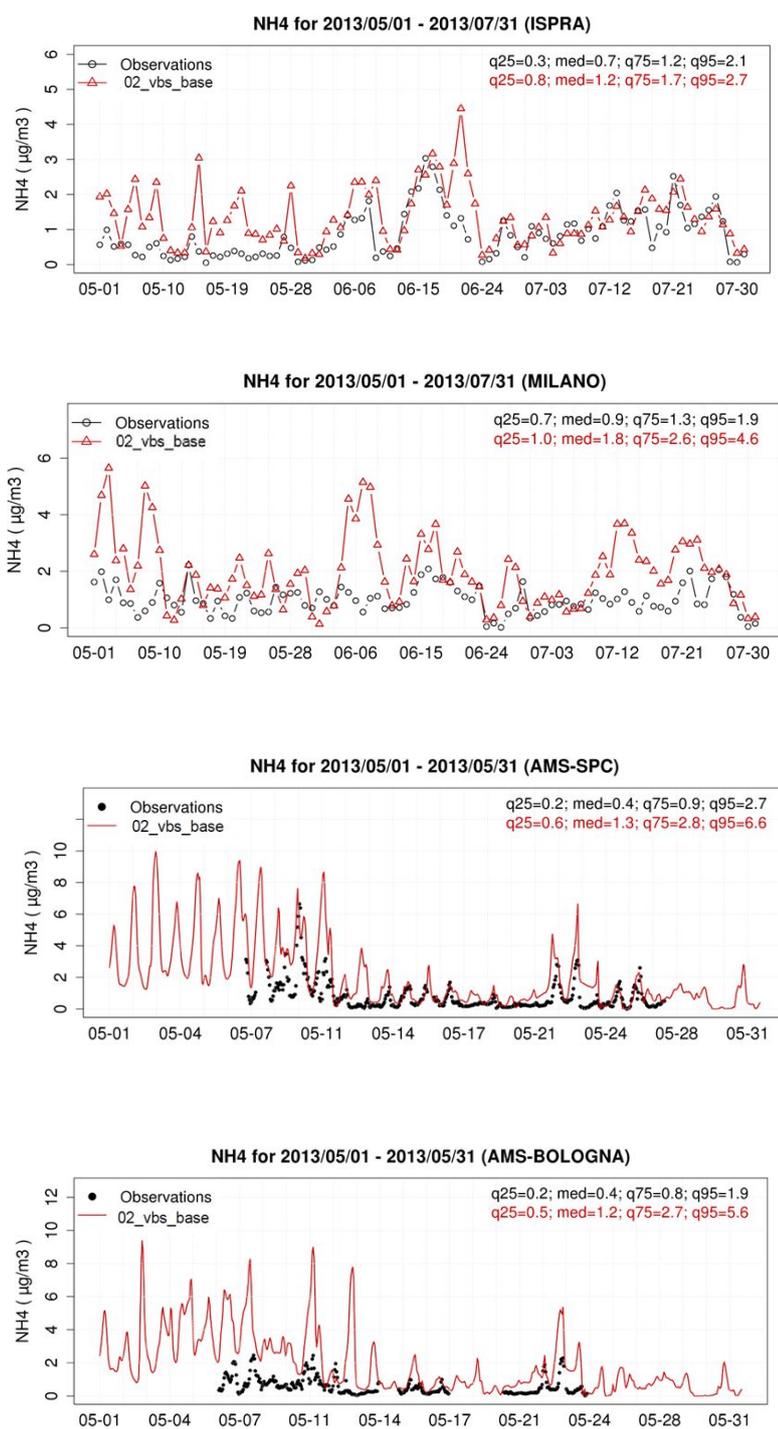


Figura 5.27: Confronto tra concentrazioni misurate giornaliere (nero) e modelate (rosso) di ammonio ad Ispra e Milano Pascal (per il trimestre considerato) e a San Pietro Capofiume e Bologna (maggio 2013).

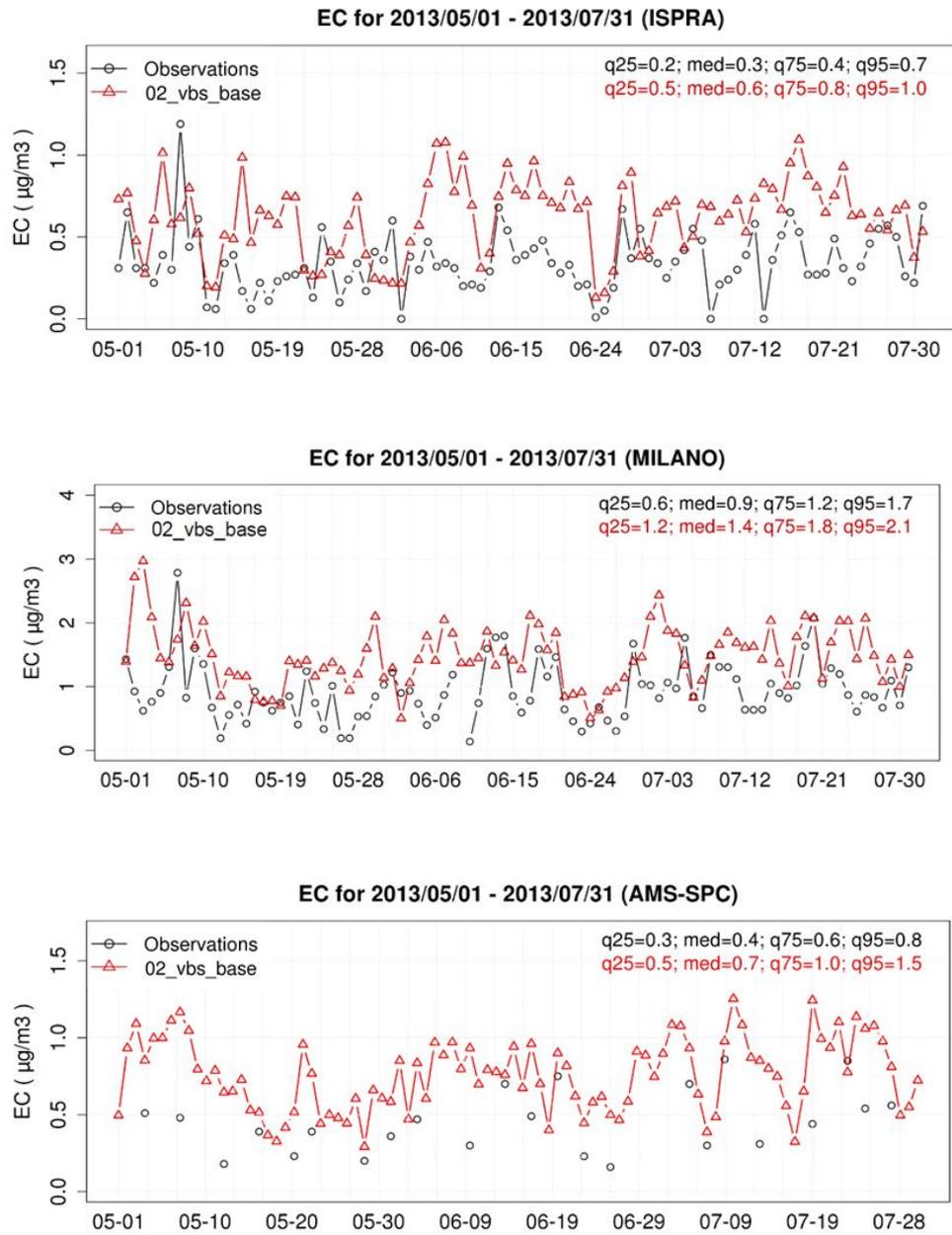


Figura 5.28: Confronto tra concentrazioni misurate giornaliere (nero) e modelate (rosso) di carbonio elementare a Ispra, Milano Pascal e San Pietro Capofiume per tutto il trimestre considerato.

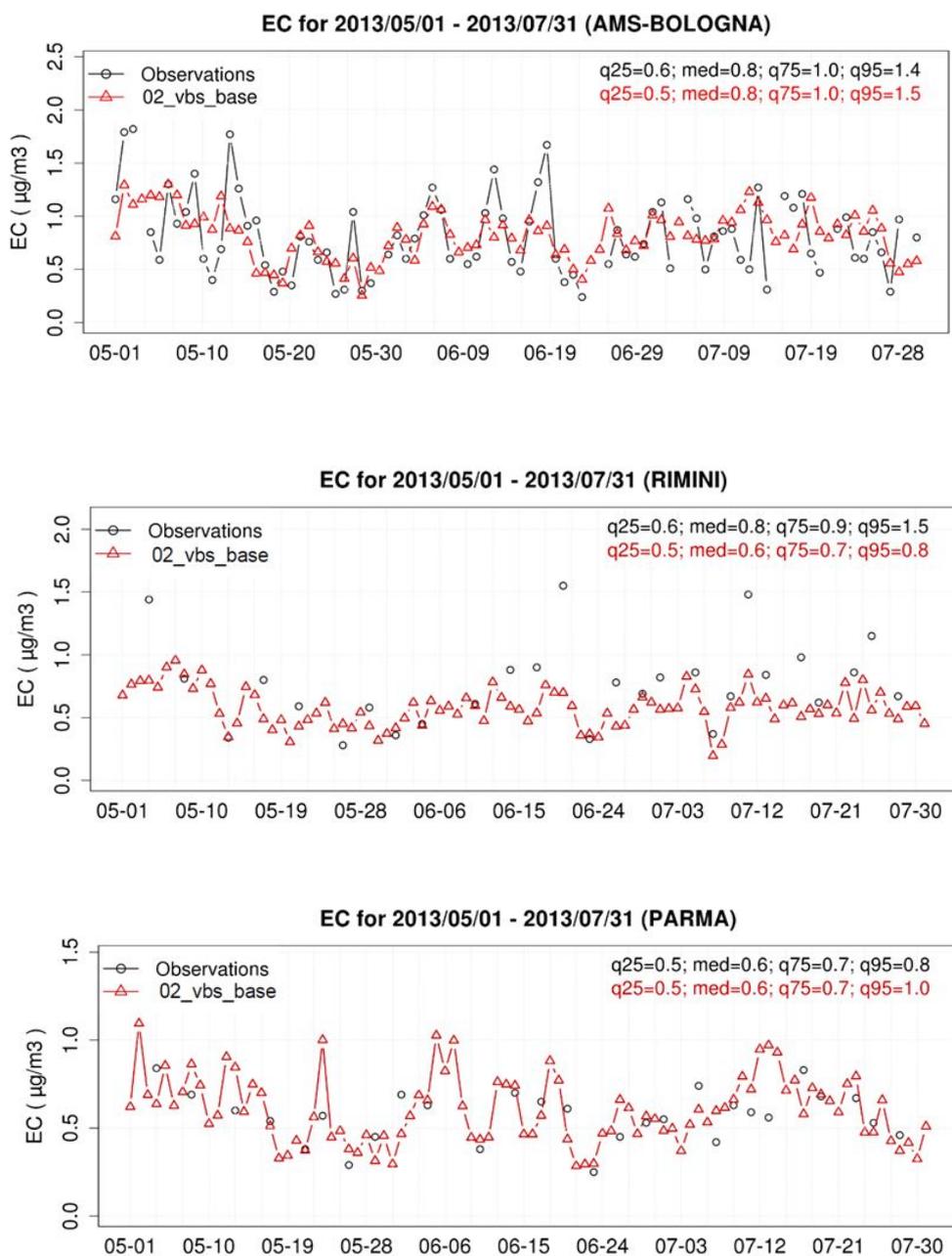


Figura 5.29: Confronto tra concentrazioni misurate giornaliere (nero) e modelate (rosso) di carbonio elementare a Bologna, Rimini e Parma per tutto il trimestre considerato.

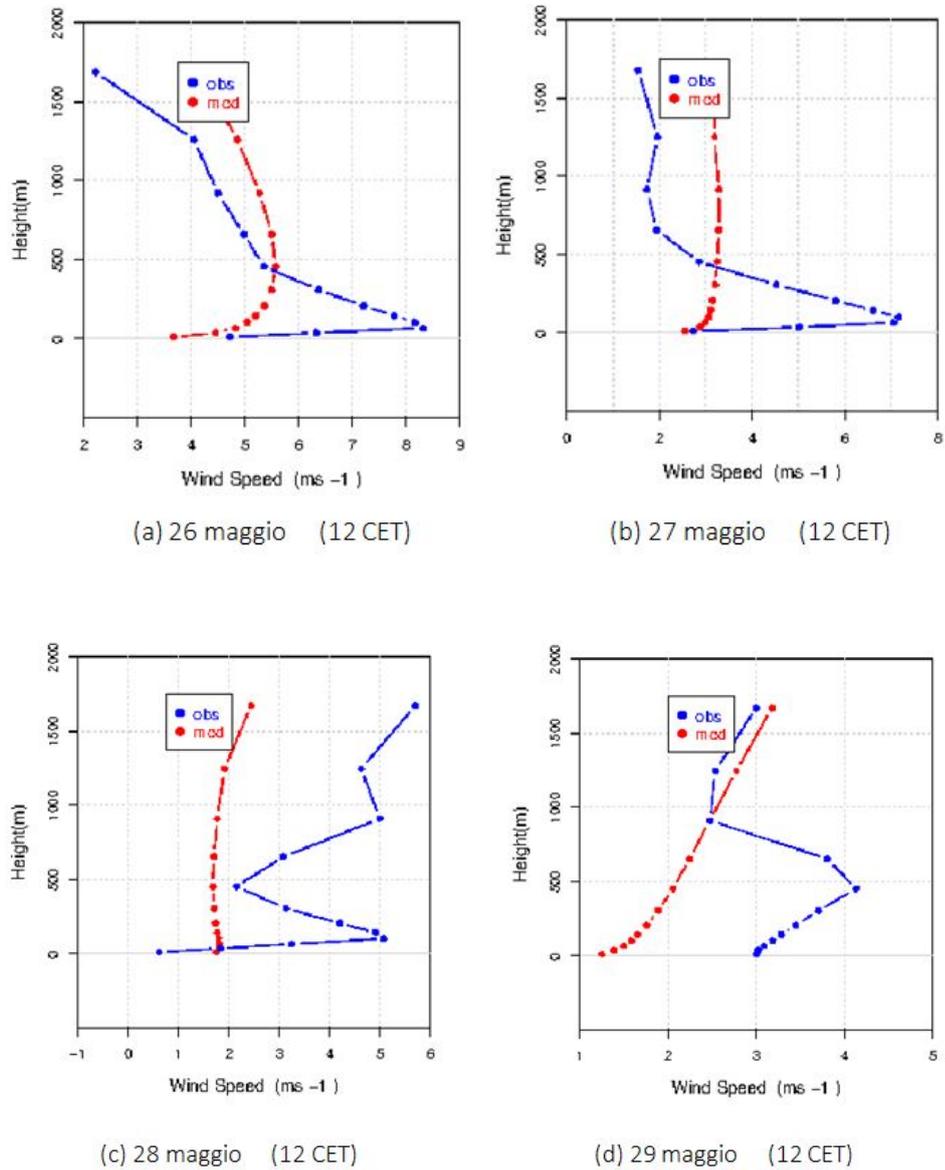


Figura 5.30: Profili di intensità del vento verticali osservati (blu) e modellati (rosso) a mezzogiorno per i giorni dal 26 al 29 maggio 2013.

Capitolo 6

Simulazioni dell'aerosol organico

In questo Capitolo sono presentati i risultati delle simulazioni di sensitività relativamente all'aerosol organico (descritti nella Sezione 4.4). I risultati sono presentati attraverso il confronto con i dati osservati per i siti di monitoraggio di Ispra e San Pietro Capofiume. Il confronto con il dato osservato ha permesso di valutare gli effetti sulle prestazioni del modello delle modifiche apportate alle emissioni di sostanza organica totale. Le stesse analisi sono state condotte anche per il sito di Bologna e le prestazioni del modello nei diversi casi analizzati sono analoghe a quelle del sito di San Pietro Capofiume. Si è quindi scelto di presentare in modo esteso solo i risultati di San Pietro Capofiume, poiché vi era una maggiore disponibilità di dati con cui validare il modello rispetto al sito di Bologna. I risultati delle simulazioni per Bologna sono comunque riportati nell'Allegato B. Gli indici statistici calcolati per valutare le prestazioni per ogni frazione di OA, per ogni simulazione eseguita e per le stazioni di monitoraggio di Ispra e San Pietro Capofiume sono riportati nelle Tabelle dell'Allegato C, mentre per il sito di Bologna nell'Allegato D. Infine, sono stati valutati i risultati delle simulazioni estive (maggio-luglio 2013) condotte in questo studio con quelli del caso invernale presentati in *Giani, 2017* così da confrontare le prestazioni del modello durante due periodi caratterizzati da livelli di attività fotochimica molto differenti.

6.1 Il sito di Ispra

6.1.1 Simulazione dei casi base

Gli strumenti modellistici per la ricostruzione dell'aerosol organico descritti in questo lavoro sono gli algoritmi SOAP e VBS. Nel seguito si valutano le

prestazioni dei due schemi nella modellizzazione dell'aerosol organico e delle sue componenti primarie e secondarie confrontandole con i dati ACSM (*Aerodyne Aerosol Chemical Speciation Monitor*) disponibili per il sito di Ispra nel periodo compreso da maggio a luglio 2013.

I risultati della simulazione per OA, POA e SOA con il meccanismo SOAP (01_soap_base) e il meccanismo VBS (02_vbs_base) nelle rispettive configurazioni base sono molto simili e complessivamente soddisfacenti come si può osservare nelle Figure 6.1 e 6.2. Solamente nei giorni immediatamente successivi alla metà di giugno (15-18 giugno) il modello sottostima in modo abbastanza evidente la misura di SOA (e conseguentemente di OA). In quei giorni, probabilmente, si sono verificati processi di formazione secondaria, con formazione di solfato secondario attraverso nucleazione, come evidenziato dall'andamento temporale di SO_4 riportato nella Figura 5.26 (Ispra e Milano). Tuttavia questo tipo di processi non sono riprodotti da CAMx, perciò si osserva in questo periodo una sottostima delle concentrazioni di SOA da parte del modello.

Dalla Figura 6.1 si può notare che le concentrazioni osservate di POA e SOA hanno un diverso andamento nel trimestre. I POA presentano un andamento abbastanza uniforme dato che le emissioni e le condizioni meteorologiche sono circa costanti nel tempo; i SOA, invece, tendono a crescere nel corso del periodo analizzato, soprattutto a luglio quando si intensifica l'attività fotochimica. Nonostante queste differenze, il modello riesce ad individuare correttamente i due diversi comportamenti.

I due schemi trattano in modo differente la componente primaria dell'aerosol organico che è considerato dal SOAP non reattivo e non volatile, mentre nel VBS i POA possono evaporare, ossidarsi in atmosfera e ricondensare (Capitolo 2). Infatti, le concentrazioni medie di POA modellate da SOAP e VBS sono $1.08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente a fronte di una concentrazione media osservata di $1,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nonostante la sottostima del valore medio del periodo, lo schema VBS migliora la ricostruzione delle concentrazioni di POA: l'MFB (*Mean Fractional Bias*) diminuisce da 11.4% (SOAP) a -1.8% (VBS) e l'IOA migliora passando da 0.58 per il SOAP a 0.63 per il VBS. Viceversa, la frazione secondaria, la cui concentrazione è sottostimata da entrambi gli algoritmi, è simulata meglio dal SOAP: MB di $-2.03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e IOA di 0.74 ($MB = -2.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $IOA = 0.72$ per il VBS). Le concentrazioni medie simulate dal VBS sono minori di quelle modellate dal SOAP perché i SOA nello schema VBS sono più volatili rispetto allo schema tradizionale, dunque in estate si osserva una riduzione delle concentrazioni da SOAP a VBS. Inoltre, i meccanismi di ossidazione dei COV sono meno intensi in VBS che in SOAP, quindi si formano comunque meno SOA. In termini di sostanza organica totale, dato che la frazione di SOA costituisce circa l'80% della concentrazione di aerosol organico simulato (sia per VBS che SOAP), la peggiore prestazione in termini di aerosol organico secondario da parte del VBS comporta una ricostruzione dell'OA che si scosta maggiormente dall'osservato rispetto al SOAP ($MB = -2.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e

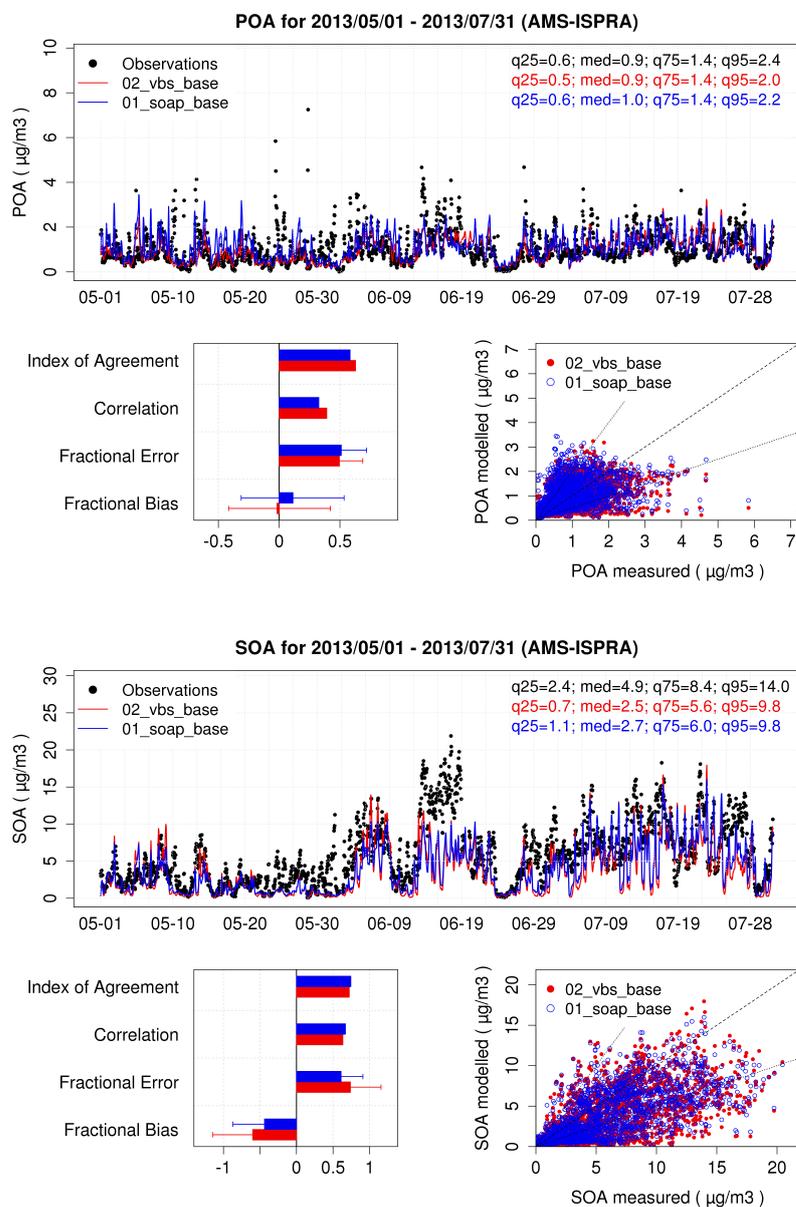


Figura 6.1: Confronto tra le concentrazioni simulate con le simulazioni 01_soap_base (blu) e 02_vbs_base (rosso) e le concentrazioni osservate di POA e SOA nel trimestre ad Ispra.

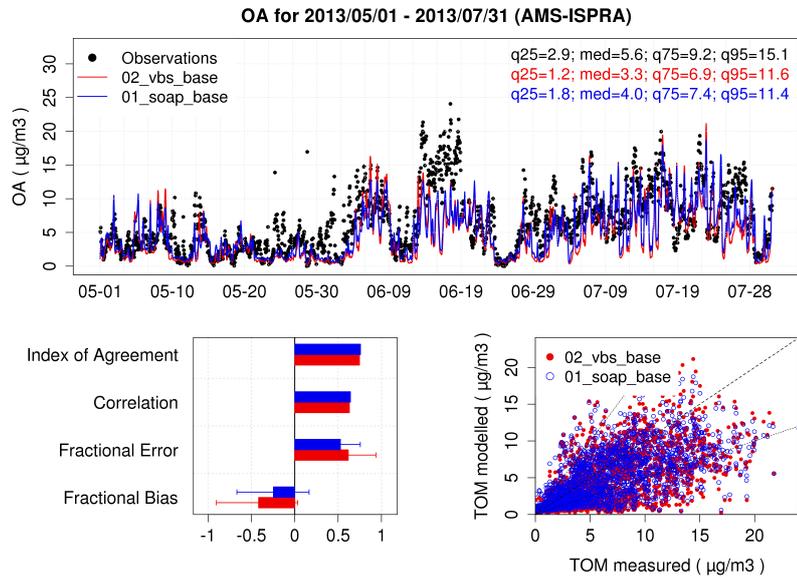


Figura 6.2: Confronto tra le concentrazioni simulate con le simulazioni 01_soap_base (blu) e 02_vbs_base (rosso) e le concentrazioni osservate di OA nel trimestre ad Ispra.

$IOA = 0.75$, $MB = 1.61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $IOA = 0,76$ per VBS e SOAP rispettivamente) nonostante la componente primaria sia ricostruita meglio dal VBS.

6.1.2 Effetto delle revisioni sulle emissioni di sostanza organica totale

Nella simulazione 02_vbs_base vengono utilizzate delle parametrizzazioni sugli IVOC non aggiornate, ma poiché una stima corretta delle emissioni di IVOC è fondamentale per la ricostruzione delle concentrazioni dell'aerosol organico (*Ots et al. 2016*, *Fountoukis et al. 2016*, *Woody et al. 2015*), nella simulazione 04_vbs_newivoc le parametrizzazioni sugli IVOC sono state riviste secondo gli studi sperimentali più recenti che consentono di stimare le emissioni di IVOC in modo più accurato, almeno per le fonti più importanti (Sezione 4.4.1).

Confrontando la simulazione 04_vbs_newivoc e il caso base, la cui differenza riguarda sole le emissioni degli IVOC, solo le concentrazioni di SOA dovrebbero cambiare in modo evidente: questa variazione modifica la massa di OA e questo cambiamento potrebbe indurre delle minime variazioni anche nella massa di POA. Dalla Figura 6.3 si può notare che per la frazione primaria non sono evidenti delle variazioni tra le due simulazioni. Infatti, non si osservano variazioni significative per le concentrazioni medie di POA stimate che sono rispettivamente pari a $0.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e a $0.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il caso base e la simula-

zione 04_vbs_newivoc, a fronte di una concentrazione media osservata è di $1.05 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Per i SOA, invece, si osserva un leggero miglioramento della prestazione del modello 04_vbs_newivoc e conseguentemente anche per la massa di OA totale (Figura 6.4). Osservando più in dettaglio l'andamento temporale dei SOA, è evidente che l'introduzione delle revisioni sugli IVOC migliora particolarmente la ricostruzione delle concentrazioni dei quantili più alti (75-esimo e 95-esimo percentile). Quindi, vengono migliorate le prestazioni soprattutto nei periodi ad attività fotochimica più intensa (giugno e luglio). In generale, l'introduzione delle revisioni sugli IVOC riduce la sottostima: MB (*Mean Bias*) passa da $-2.30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $-1.68 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con $MFB = -60.0\%$ e $MFB = -46.1\%$ e migliora la correlazione (IOA *-Index of Agreement-* passa da 0.75 a 0.77); quindi le parametrizzazioni IVOC aggiornate sono importanti per una migliore previsione delle concentrazioni di aerosol organico.

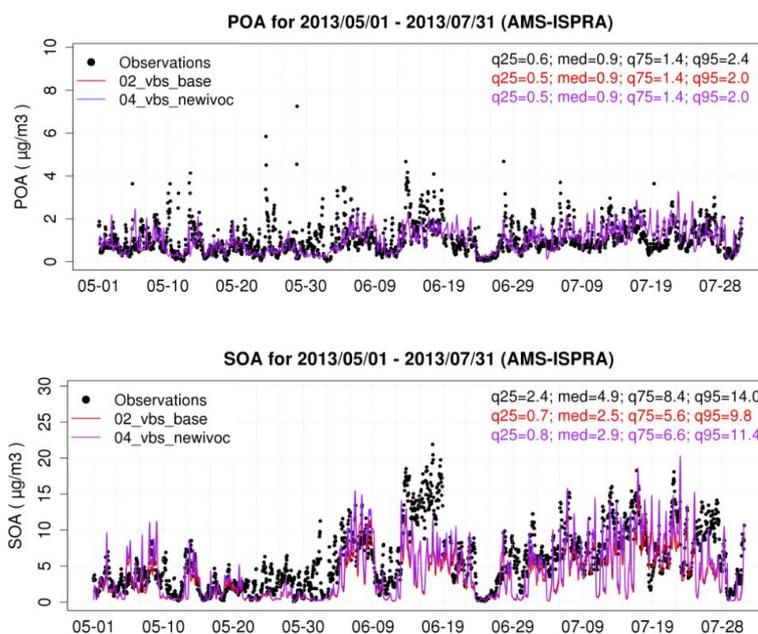


Figura 6.3: Confronto tra le concentrazioni simulate con la simulazione 02_vbs_base (rosso) e la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e le concentrazioni osservate di POA, SOA per l'intero trimestre per il sito di Ispra.

Nella simulazione 04_vbs_ivoc si assume che le emissioni di OM_{SV} (materiale organico nell'intervallo semi-volatile) siano pari alle emissioni di POA. Come anticipato nella Sezione 4.4.2, questa ipotesi potrebbe non essere valida (Ciarelli et al. 2016, Shrivastava et al. 2011, Tsimpidi et al. 2010) perché porta ad una sottostima delle emissioni di materiale organico totale nel range semivolatile

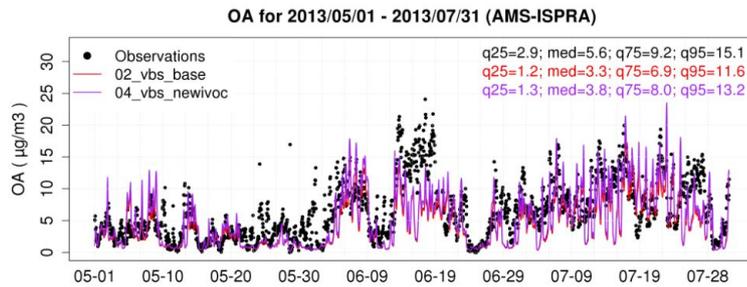


Figura 6.4: Confronto tra le concentrazioni simulate con la simulazione 02_vbs_base (rosso) e la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e le concentrazioni osservate di OA per l'intero trimestre per il sito di Ispra.

dato che gli inventari ufficiali delle emissioni includono solo una parte delle emissioni degli IVOC (Ciarelli et al. 2017, Fountoukis et al. 2014). Dunque, nella simulazione 05_vbs_newomsv, oltre alle parametrizzazioni aggiornate sugli IVOC, sono state utilizzate le emissioni totali di OM_{SV} per GV, DV e BB calcolate nella Sezione 4.4.2 e sono state applicate anche le nuove distribuzioni di volatilità per le emissioni dei veicoli a benzina e diesel.

Osservando le Figure dalla 6.5 alla 6.6, per quanto riguarda i POA si ha un leggero peggioramento delle prestazioni del modello con la simulazione 05_vbs_newomsv: le concentrazioni medie stimate passano da $0.98 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per 04_vbs_newivoc a $1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per 05_vbs_newomsv (le concentrazioni osservate sono pari a $1,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e l'MFB peggiora da -0.7% a 13.3% . Infatti, la nuova distribuzione di volatilità e le revisioni sugli OM_{SV} determinano una sovrastima eccessiva dei BBOA (OA associato alla combustione di biomassa), che sono già leggermente sovrastimati nella simulazione 04_vbs_newivoc per cui la sovrastima aumenta ulteriormente (MB da $0.06 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $0.16 \mu\text{g}/\text{m}^3$). I dati di BBOA ottenuti con l'ACMS sono legati alla sola combustione di biomassa da riscaldamento domestico, mentre nel modello il BBOA è associato alle emissioni da combustione di biomassa per il riscaldamento domestico ma anche per la produzione di acqua calda sanitaria (perciò si osserva necessariamente un minimo estivo diverso da zero), da agricoltura e da incendio. Questa differenza potrebbe essere un motivo della sovrastima che si osserva per il BBOA. Tuttavia, il modello è in grado di simulare le concentrazioni ridotte (concentrazione media simulata di $0.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a fronte di una concentrazione media osservata di $0.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$) tipiche del periodo estivo. Le concentrazioni di HOA (OA primario associato alle emissioni da traffico veicolare) invece sono leggermente sottostimate in entrambe le simulazioni VBS (04_vbs_newivoc e 05_vbs_newom) per tutto il periodo esaminato. Tuttavia, l'introduzione delle revisioni sulla volatilità migliorano i risultati: le concentrazioni medie simulate sono di $0.58 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $0.63 \mu\text{g}/\text{m}^3$

rispettivamente (con concentrazione media osservata pari a $0.94 \mu\text{g}/\text{m}^3$), l'MFB migliora (da -40.6% a -31.5%) e l'IOA aumenta (da 0.62 a 0.64).

Le prestazioni del modello nelle due configurazioni sono simili per i SOA (Figura 6.6), la concentrazione media osservata è di $5.80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ quelle simulate sono di $4.12 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $4.26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente. La simulazione di partenza (04_vbs_newivoc) è in ottimo accordo con l'osservato: l'IOA è pari a 0.76 e l'MFB è uguale a -46.1%, nel *run* 05_vbs_newom l'IOA si mantiene pari a 0.76, mentre l'MFB diminuisce fino a -43.0%. La frazione secondaria dell'OA aumenta rispetto alla simulazione precedente per un aumento di materiale nel range semivolatile che può formare SOA e per un aumento delle emissioni di IVOC da combustione di biomassa in quanto l'IVOC viene riproporzionato sulle emissioni di OM_{SV} . Tuttavia, le modifiche sugli IVOC hanno un effetto più rilevante rispetto all'introduzione delle revisioni sugli OM_{SV} : probabilmente, la condizione estiva, caratterizzata da una più intensa attività fotochimica, minore rilevanza delle emissioni primarie e maggiore volatilità complessiva, rende il modello più sensibile a modifiche sui precursori gassosi rispetto a quelle sull'emissione primaria di materiale organico. Risultati analoghi ai SOA si riscontrano per l'OA nel suo complesso che presenta una media dei valori osservati di $6.47 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mentre le medie delle concentrazioni stimate sono per le due simulazioni rispettivamente di $5.10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $5.40 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con un MB che diminuisce da -1.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a -1.07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e l'IOA aumenta da 0.77 a 0.78.

Analizzando anche i profili giornalieri di SOA e POA e di HOA e BBOA e confrontando le misure con i risultati delle simulazioni 02_vbs_base e 05_vbs_newom (Figure 6.9 e 6.6), si nota che il modello ricostruisce molto bene l'andamento dei SOA, tuttavia si osserva una sottostima delle concentrazioni modellate fino a sera. Inoltre la concentrazione dei SOA stimati diminuisce in modo più marcato e con un anticipo di circa due ore (alle 23:00 invece che alle 2:00) rispetto all'osservato. Probabilmente il modello riproduce fenomeni di diluizione (dispersione e trasporto orizzontale) e rimozione per deposizione in modo troppo intenso. Viceversa, CAMx fatica a riprodurre l'andamento del profilo temporale dei POA dalla mattina presto fino nel tardo pomeriggio mentre le concentrazioni osservate e simulate sono simili. Anche in questo caso osserviamo un anticipo di due ore nella diminuzione delle concentrazioni notturne, probabilmente causato da un problema nella modulazione delle emissioni dal punto di vista temporale. La difficoltà del modello nel riprodurre l'andamento dei POA è invece causato dalla cattiva riproduzione del profilo temporale degli HOA per cui non si riesce a rappresentare la diminuzione dell'emissione nelle ore centrali della giornata. Nell'andamento dell'HOA non sono presenti i picchi tipici delle emissioni da traffico veicolare e si osserva una progressiva diminuzione delle concentrazioni dal primo mattino fino alle 20:00. Questo comportamento dovrebbe essere causato da un problema nel risultato dell'analisi PMF da cui deriva la quantificazione dell'HOA nella quale, oltre al traffico, sono presumibilmente incluse altre fonti emissive e una frazione primaria invecchiata che ristagna in atmosfera, che dovrebbe essere

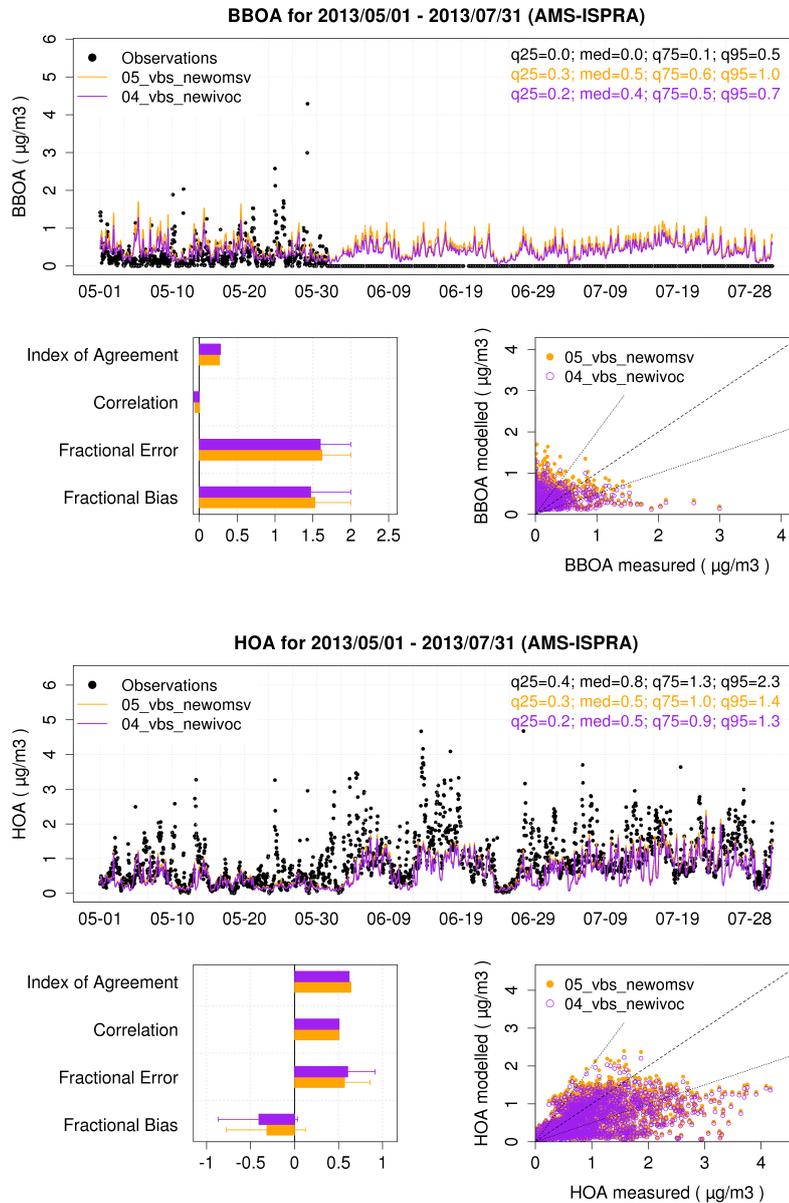


Figura 6.5: Confronto tra le concentrazioni simulate con la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e la simulazione 05_vbs_newom (arancio) e le concentrazioni osservate di BBOA e HOA per l'intero trimestre per il sito di Ispra. Per i BBOA le statistiche sono riferite al solo mese di maggio essendo considerate pari a zero i dati di giugno e luglio.

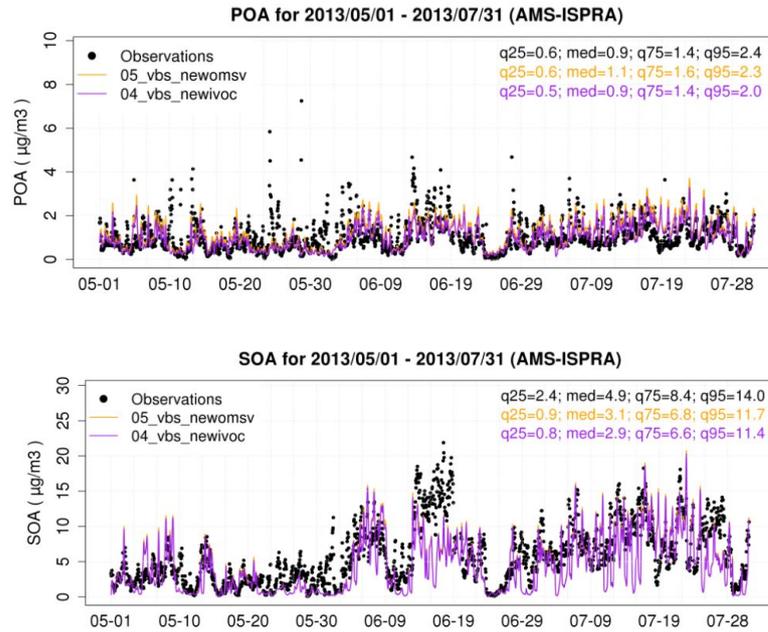


Figura 6.6: Confronto tra le concentrazioni simulate con la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e la simulazione 05_vbs_newom (arancio) e le concentrazioni osservate di POA e SOA per l'intero trimestre per il sito di Ispra.

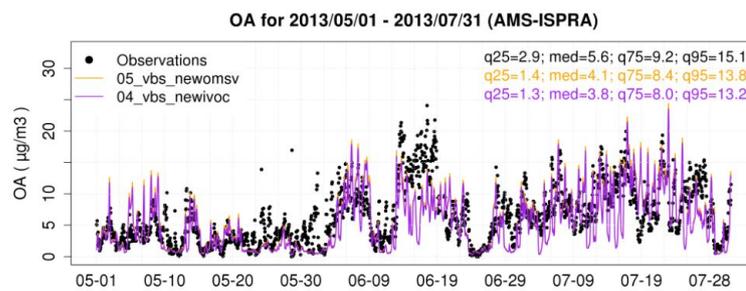


Figura 6.7: Confronto tra le concentrazioni simulate con la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e la simulazione 05_vbs_newom (arancio) e le concentrazioni osservate di OA per l'intero trimestre per il sito di Ispra.

inclusa nell'OOA, ma l'analisi PMF interpreta come HOA. Poiché le concentrazioni di HOA vengono sottostimate mentre quelle dei BBOA sovrastimate (con differenze tra osservato e modellato di circa $0.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per i BBOA e di circa $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per l'HOA), per questo duplice effetto le concentrazioni di POA vengono riprodotte abbastanza correttamente.

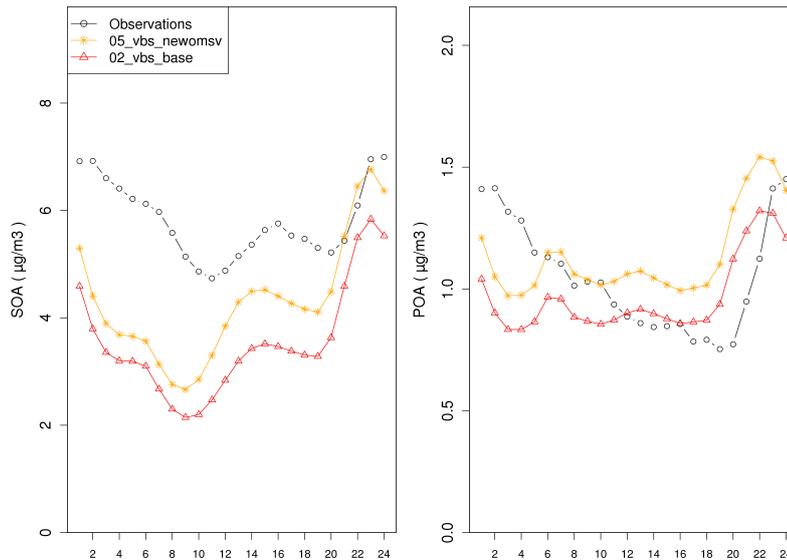


Figura 6.8: Profili giornalieri per le concentrazioni di POA e SOA nel trimestre per il sito di Ispra. La simulazione 02_vbs_base è in rosso mentre la 05_vbs_newom è in giallo.

Infine, applicando le nuove parametrizzazioni sugli IVOC anche all'algoritmo SOAP (03_soap_newivoc) e confrontando con la simulazione 04_vbs_newivoc si ottengono risultati analoghi al confronto tra SOAP e VBS nel caso base. Le concentrazioni di POA sono sovrastimate dal VBS mentre quelle di SOA sono sottostimate da entrambi gli schemi. La frazione secondaria è sottostimata in modo meno rilevante dal SOAP, anche a causa della presenza di alcuni picchi di concentrazione non osservati, soprattutto nei primi dieci giorni di maggio probabilmente a causa degli errori nella simulazione meteorologica discussi nel Capitolo precedente. Dunque, in termini di aerosol totale, considerando che i SOA sono la componente più rilevante in massa dell'OA, il SOAP presenta un MB più contenuto rispetto al VBS: $-1.11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $-1.37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente, mentre l'IOA è molto elevato per entrambi gli schemi (circa 0.77). Inoltre, osservando l'andamento temporale dell'OA si nota che con SOAP si ottengono concentrazioni più alte nei quantili bassi e medi, mentre con VBS si ricostruiscono meglio i picchi di concentrazione.

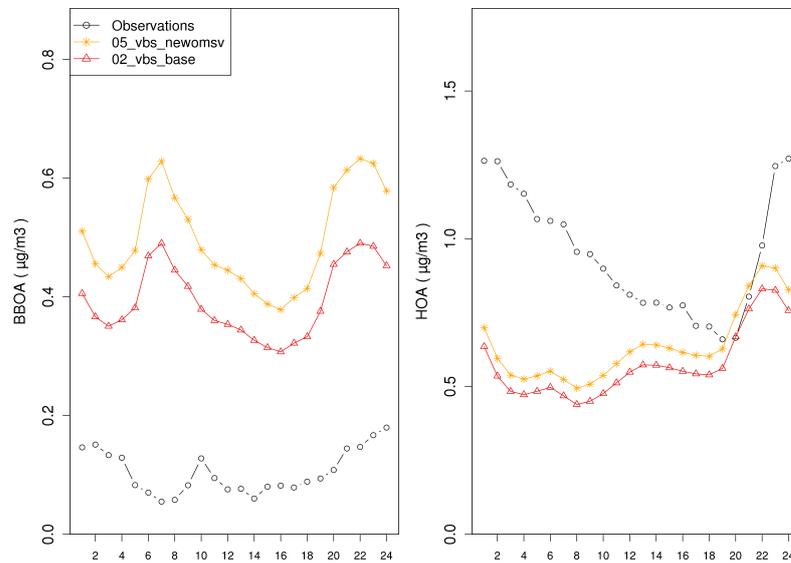


Figura 6.9: Profili giornalieri per le concentrazioni di BBOA e HOA nel trimestre per il sito di Ispra. La simulazione 02_vbs_base è in rosso mentre la 05_vbs_newom è in giallo.

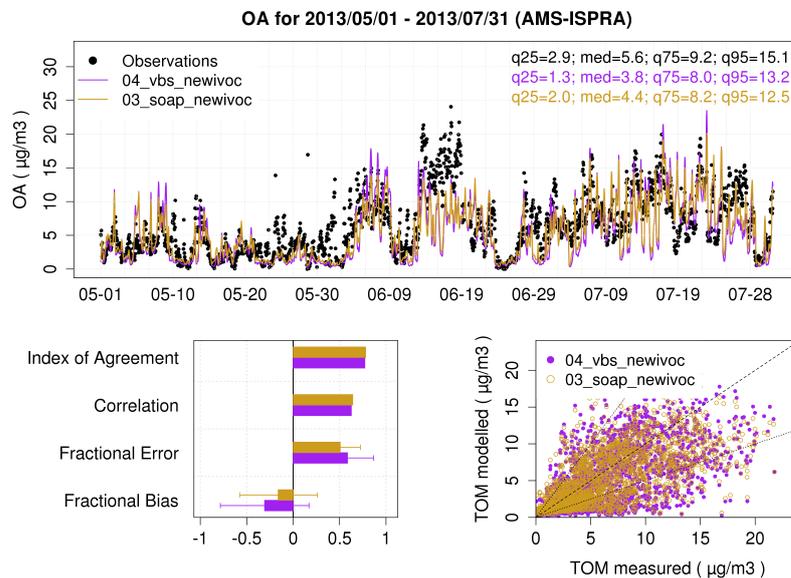


Figura 6.10: Confronto tra le concentrazioni simulate con la simulazione 03_soap_newivoc (ocra) e la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e le concentrazioni osservate di OA per l'intero trimestre per il sito di Ispra.

6.2 Il sito di San Pietro Capofiume

Le stesse analisi sviluppate per il sito di Ispra sono state effettuate per il sito di San Pietro Capofiume nel mese di maggio 2013. Anche in questo caso sia con la simulazione `01_soap_base` che con la simulazione `02_vbs_base` si ottengono per l'OA risultati più che soddisfacenti (Figura 6.11). L'andamento è riprodotto molto bene da entrambi gli schemi (IOA di circa 0.8), ma il VBS sovrastima in modo più contenuto le concentrazioni di OA rispetto al SOAP (MB di $0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $0.65 \mu\text{g}/\text{m}^3$ rispettivamente). Si possono notare delle sovrastime più evidenti tra il 7 e il 9 maggio e attorno al 13 maggio, probabilmente a causa di un errore nella simulazione meteorologica, visto che questa sovrastima è presente anche per i composti inorganici che costituiscono il PM. La leggera sovrastima dell'OA di entrambi gli schemi nelle loro configurazioni base è dovuta anche ad una sovrastima della frazione primaria, il cui effetto è tuttavia limitato perché i POA costituiscono circa l'30% dell'OA totale modellato. In Figura 6.12 si osserva una sovrastima sistematica di POA per tutto il periodo, che con il VBS è però più contenuta per il parziale trasferimento in fase vapore di POA.

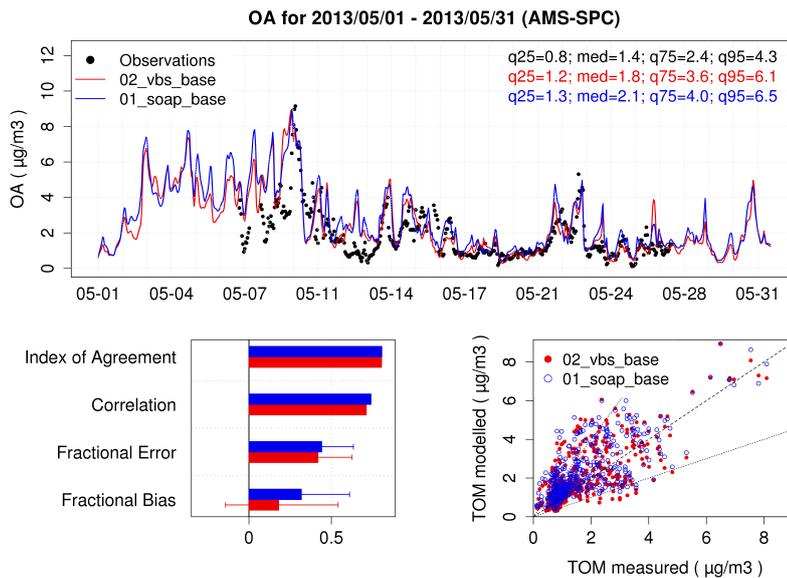


Figura 6.11: Confronto tra le concentrazioni simulate con le simulazioni `01_soap_base` (blu) e `02_vbs_base` (rosso) e le concentrazioni osservate di OA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.

Come si vede in Figura 6.13 la sovrastima delle concentrazioni di OA nella prima metà di maggio è dovuta alla sovrastima delle concentrazioni di SOA che si fa più marcata con l'utilizzo della simulazione `04_vbs_newivoc` che introduce le nuove parametrizzazioni sugli IVOC. Tuttavia, se si osserva la seconda parte

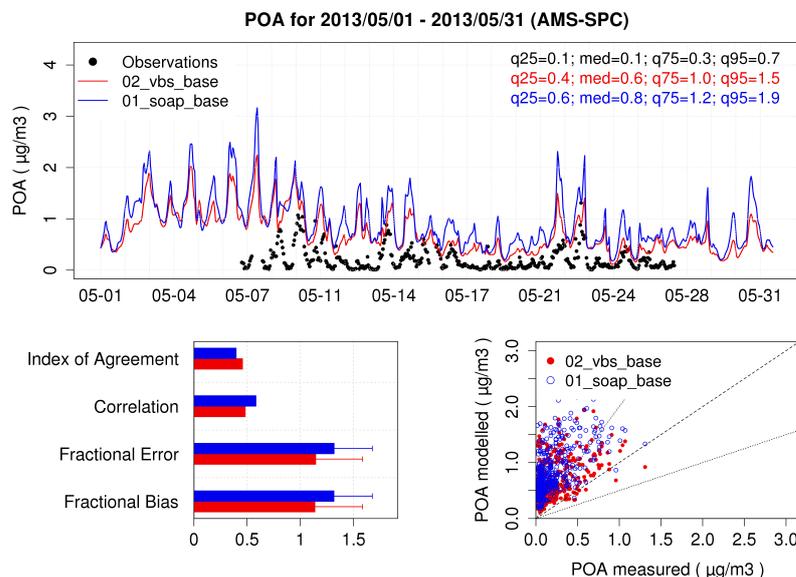


Figura 6.12: Confronto tra le concentrazioni simulate con le simulazioni 01_soap_base (blu) e 02_vbs_base (rosso) e le concentrazioni osservate di POA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.

del mese, la simulazione con le modifiche migliora leggermente la capacità del modello di simulare l'osservato come per il sito di Ispra.

Infine, introducendo le revisioni sulla volatilità con la simulazione 05_vbs_newom, come per il sito di Ispra, non si osservano variazioni evidenti per i SOA, mentre per i POA (Figura 6.14) si osserva un aumento delle concentrazioni medie ($MB = 0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $MB = 0.53 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per le simulazioni 04_vbs_newivoc e 05_vbs_newom rispettivamente, con concentrazione media osservata di $0.20 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Dunque le prestazioni del modello peggiorano, perché il caso con le parametrizzazioni sugli IVOC presenta già una sovrastima che viene ulteriormente aggravata con l'introduzione delle revisioni sulla volatilità. A San Pietro Capofiume si ha una sovrastima di POA su tutto il periodo analizzato probabilmente perché il modello fatica a cogliere la differenza spaziale del dominio (ad Ispra si osservano concentrazioni medie di POA di circa $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mentre a San Pietro di $0.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Ciò è dovuto, probabilmente, un errore nella ricostruzione della circolazione atmosferica, con conseguente trasporto di masse d'aria troppo elevato dai rilievi verso la pianura, che induce una generale sovrastima degli inquinanti nelle aree centrali del dominio, inclusa l'Emilia Romagna. In Figura 6.15 si può notare che entrambe le frazioni di POA sono sovrastimate dalla simulazione 04_vbs_newivoc (i cui risultati in termini di HOA e BBOA sono identici a quelli della simulazione 02_vbs_base) e che l'introduzione delle modifiche sull'OM_{SY} peggiorano i risultati soprattutto per il BBOA. L'OA associato alla combustione

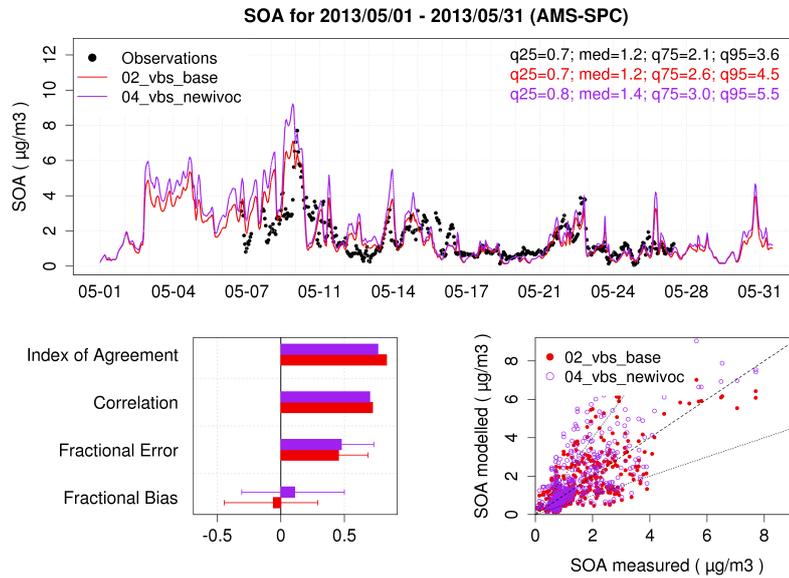


Figura 6.13: Confronto tra le concentrazioni simulate con la simulazione 02_vbs_base (rosso) e la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e le concentrazioni osservate di SOA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.

di biomassa è largamente sovrastimato per tutto il mese ($MFB = 156.1\%$): probabilmente anche in questo caso, come per Ispra, il modello associa ai BBOA anche le emissioni da agricoltura e non solo da combustione di biomassa. Inoltre, l'andamento temporale dell'osservato presenta picchi tipici delle emissioni da traffico, per cui ai dati osservati di BBOA, che derivano da un'analisi PMF, sono verosimilmente associate emissioni non solo da combustione di biomassa, ma anche da altre fonti emissive.

Osservando i profili giornalieri misurati e simulati (dei *run* 02_vbs_base e 05_vbs_newom) nelle Figure 6.16 e 6.17 di SOA e POA e di BBOA e HOA si vede che gli andamenti temporali di tutte le frazioni sono molto ben riprodotte dal modello che riesce anche a cogliere i picchi emissivi durante il corso della giornata. Si può notare che, come per Ispra, si ha un anticipo di due ore da parte del modello per le stesse ragioni spiegate nella Sezione precedente. Tuttavia le concentrazioni sono sovrastimate (meno di $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) anche per il caso base (fatto già evidenziato dall'analisi delle serie temporali), soprattutto per quanto riguarda le concentrazioni di BBOA e HOA e, conseguentemente, di POA.

Confrontando le prestazioni del modello degli schemi SOAP e VBS con le nuove parametrizzazioni, si nota che, data una concentrazione media di OA osservata di $1.81 \mu\text{g}/\text{m}^3$, i risultati del VBS sono leggermente migliori ($MB = 1.00 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il SOAP e $MB = 0.85 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per il VBS); la sovrastima

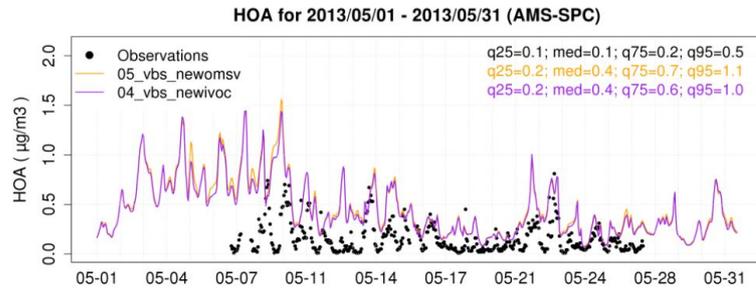


Figura 6.14: Confronto tra le concentrazioni simulate con la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e la simulazione 05_vbs_newom (arancio) e le concentrazioni osservate di POA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.

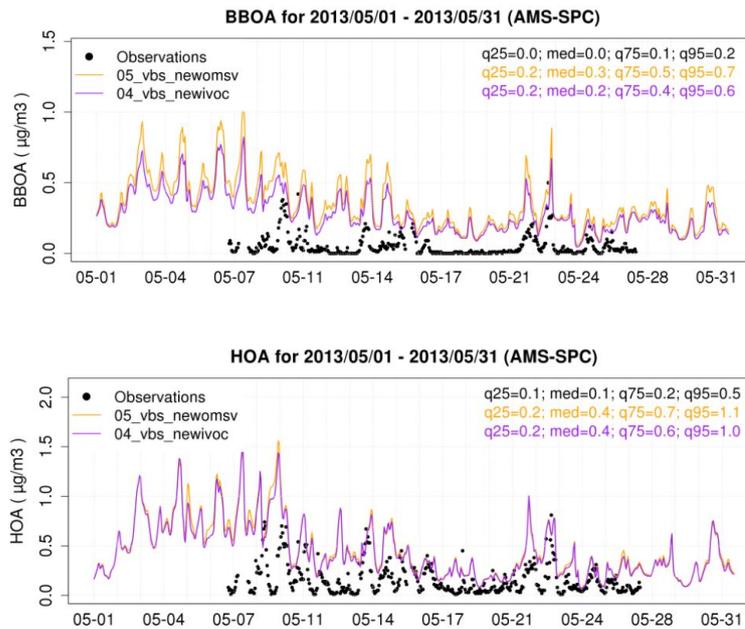


Figura 6.15: Confronto tra le concentrazioni simulate con la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e la simulazione 05_vbs_newom (arancio) e le concentrazioni osservate di HOA, BBOA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.

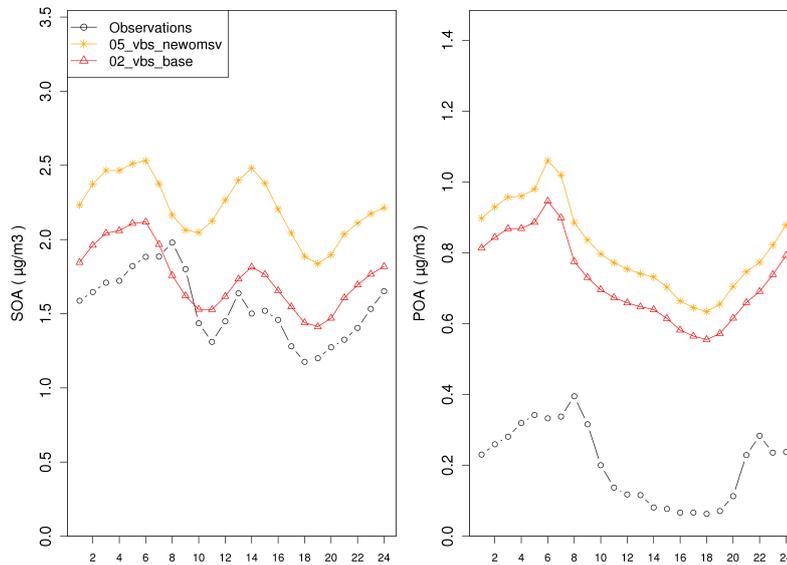


Figura 6.16: Profili giornalieri per le concentrazioni di SOA e POA nel mese di maggio per il sito di San Pietro Capofiume. La simulazione 02_vbs_base è in rosso, mentre la 05_vbs_newom è in giallo.

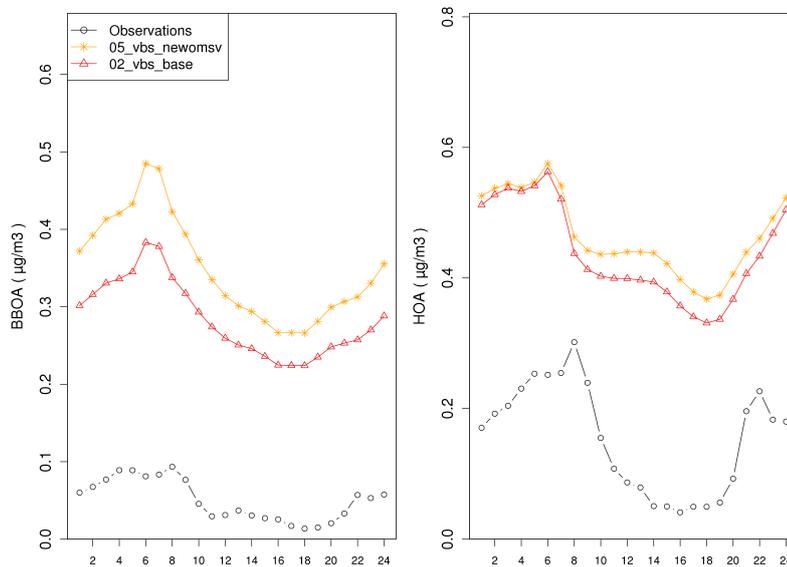


Figura 6.17: Profili giornalieri per le concentrazioni di BBOA e HOA nel mese di maggio per il sito di San Pietro Capofiume. La simulazione 02_vbs_base è in rosso, mentre la simulazione 05_vbs_newom è in giallo.

comunque presente è riconducibile ai motivi illustrati in precedenza sia relativi alla meteorologia sia alla ricostruzione del BBOA). Questo miglioramento è dovuto non solo alle migliori prestazioni per i POA, tipiche dello schema VBS, ma anche per un leggero miglioramento nella ricostruzione della frazione secondaria come si vede in Figura 6.18.

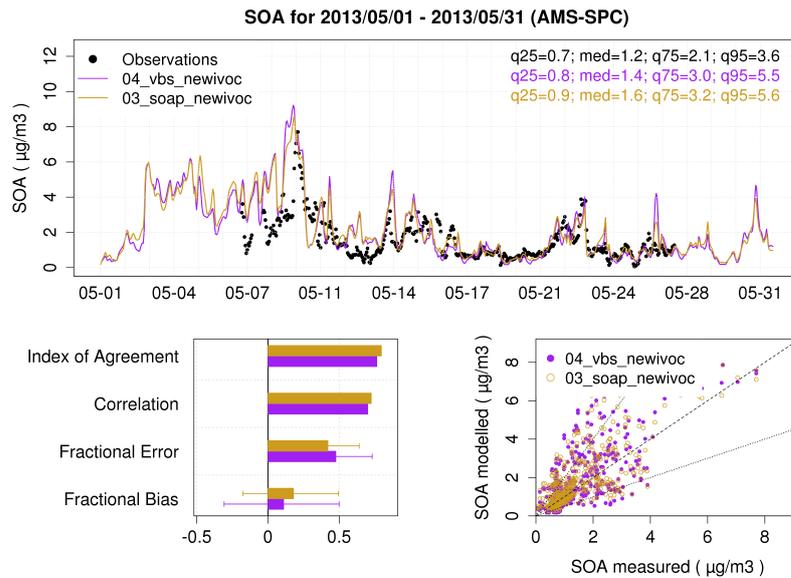


Figura 6.18: Confronto tra le concentrazioni stimate con la simulazione 03_soap_newivoc (ocra) e la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e le concentrazioni osservate di SOA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.

6.3 Confronto con il caso invernale

Le simulazioni di sensitività sviluppate nel precedente lavoro (*Giani 2017*) hanno analizzato il bimestre invernale di febbraio e marzo 2013, data la disponibilità di un insieme di misure specifiche per l'OA a Bologna per il mese di febbraio 2013 e ad Ispra per marzo 2013. Nel periodo estivo l'introduzione delle modifiche sulle parametrizzazioni degli IVOC e le revisioni sulle distribuzioni delle classi di volatilità, porta a variazioni complessivamente meno rilevanti rispetto a quelle riscontrate nel caso invernale (Figura 6.19).

Le modifiche ai dati di emissione riguardano esclusivamente le fonti antropiche (traffico veicolare e biomassa), ma nella stagione calda il ruolo della biomassa si riduce sensibilmente (Tabelle dalla 4.7 alla 4.10) perciò si riducono anche gli effetti dovuti alle variazioni degli IVOC emessi dallo stesso settore. Inoltre,

nel periodo estivo i composti secondari di origine biogenica contribuiscono in modo molto più rilevante alla massa complessiva di SOA, limitando così l'effetto delle variazioni emissive determinate dalla sola frazione antropica. Infine, la stagione calda tende a favorire la ripartizione della massa organica a favore della fase vapore, contribuendo a limitare ulteriormente l'effetto dell'incremento delle emissioni di IVOC sulla produzione di aerosol.

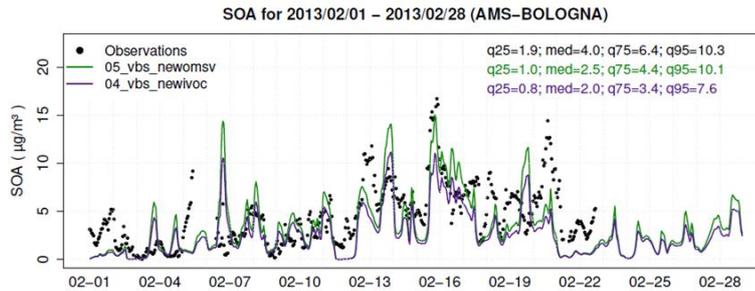


Figura 6.19: Confronto tra le concentrazioni di SOA osservato e modellato con le simulazioni 04_vbs_newivoc (viola) e 05_vbs_newiom (verde) per il mese di Febbraio 2013 nel sito di Bologna (*Giani 2017*).

Nelle Tabelle 6.2 e 6.4 sono riportate le frazioni relative in massa delle specie che costituiscono l'aerosol organico, l'aerosol secondario organico e l'organico primario e secondario sia in fase aerosol che vapore (02_vbs_base e 05_vbs_newiom) per il sito di Ispra nei mesi di marzo e maggio 2013 e di Bologna nei mesi di febbraio e maggio 2013 (non è stato possibile effettuare confronti per il sito di San Pietro Capofiume per mancanza di dati nel periodo invernale).

Innanzitutto, si può notare che l'introduzione delle nuove parametrizzazioni (sia sugli IVOC che sugli OM_{SV}) consente di riprodurre molto bene la ripartizione relativa fra HOA, BBOA e SOA nel modello, rispetto alla misura (soprattutto nei mesi invernali, come si può notare dalle Tabelle 6.2 e 6.4).

Inoltre, nel caso base, si osserva che la percentuale di BBOA rispetto all'OA totale sia maggiore in inverno rispetto all'estate, difatti le concentrazioni medie del BBOA nella stagione fredda sono più di 6 volte quelle della stagione estiva (Tabelle 6.1 e 6.3 che riportano le concentrazioni medie osservate e stimate dei costituenti in fase aerosol e vapore dell'organico). Inoltre, nella stagione estiva le emissioni di origine biogenica aumentano, l'effetto delle modifiche si riduce ancora di più dato che sono applicate alla sola componente antropica. In inverno, con le nuove parametrizzazioni il BSOA (ovvero la somma di SOA derivante da emissioni antropogeniche da combustione di biomassa e da emissioni biogeniche) aumenta in percentuale, mentre in estate questo aumento non si osserva, perché il BSOA è prevalentemente di tipo biogenico: la riduzione del ruolo della combustione da biomassa è compensata dal valore crescente delle emissioni biogeniche. A riprova dell'aumento delle emissioni biogeniche in estate,

si può notare che il contributo relativo della frazione biogenica secondaria in fase vapore (VBS) al SOA in estate è maggiore di quello invernale nonostante il contributo relativo della frazione primaria derivante da combustione di biomassa in fase vapore (VFP) e del BBOA al POA siano inferiori data la diminuzione delle emissioni da combustione di biomassa. Inoltre, poiché la stagione estiva è caratterizzata da temperature più alte, la volatilità dei composti è maggiore, di conseguenza l'equilibrio tra fase particolata e fase gassosa tende a spostarsi verso la fase vapore: pertanto, l'effetto delle modifiche su IVOC e OM_{SV} emesso si riducono ulteriormente. Soprattutto per quanto riguarda la quota in fase vapore di origine secondaria, la stagione estiva è caratterizzata da una maggiore presenza di VAS (materiale organico in fase vapore di origine secondaria derivante dalle emissioni antropiche da traffico veicolare) e VBS (materiale organico in fase vapore di origine secondaria derivante dalle emissioni biogeniche e dalle emissioni antropogeniche da combustione di biomassa). Data questa situazione di partenza, si può comprendere il motivo per cui nella stagione calda l'effetto delle modifiche, che agiscono sulla fase particolata, sia minore rispetto all'inverno: la quota di organici in fase vapore in estate è maggiore, per cui l'effetto delle revisioni sulla frazione particolata si smorza.

Tabella 6.1: Concentrazioni medie osservate e stimate espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dei composti elencati per il sito di Ispra nei mesi di marzo e maggio 2013.

	Ispra					
	Osservazioni		02_vbs_base		05_vbs_newomsv	
	Feb	Mag	Feb	Mag	Feb	Mag
OA	14.93	3.34	4.87	2.32	8.69	2.90
POA	7.15	0.66	2.98	0.67	4.19	0.82
HOA	0.8	0.56	0.38	0.3	0.46	0.35
BBOA	6.37	0.10	2.59	0.37	3.74	0.47
SOA	7.77	2.68	1.90	1.65	4.50	2.09
ASOA ^a			0.98	0.63	1.37	0.84
BSOA ^b			0.92	1.02	3.12	1.25
VAP ^c			0.02	0.02	0.02	0.03
VFP ^d			0.21	0.03	0.26	0.04
VAS ^e			0.13	0.08	0.13	0.09
VBS ^f			0.13	0.27	0.31	0.32

^a ASOA corrisponde ai SOA di origine antropogenica.

^b BSOA corrisponde ai SOA di origine biogenica (somma di SOA derivante da emissioni antropogeniche da combustione di biomassa e da emissioni biogeniche).

^c VAP è la frazione primaria in fase vapore derivante dalle emissioni antropogeniche.

^d VFP è la frazione primaria in fase vapore derivante dalle emissioni da combustione di biomassa.

^e VAS è la frazione secondaria in fase vapore derivante dalle emissioni antropiche da traffico veicolari.

^f VBS è la frazione secondaria in fase vapore derivante dalle emissioni biogeniche e dalle emissioni antropogeniche da combustione di biomassa.

Tabella 6.2: Frazioni relative in massa delle specie che costituiscono l'aerosol organico, l'aerosol secondario organico e l'organico primario e secondario sia in fase aerosol che vapore per il sito di Ispra nei mesi di marzo e maggio 2013.

		Ispra					
		Osservazioni		02_vbs_base		05_vbs_newomsv	
		Feb	Mag	Feb	Mag	Feb	Mag
OA	HOA	0.05	0.17	0.08	0.13	0.05	0.12
	BBOA	0.43	0.03	0.53	0.16	0.43	0.16
	SOA	0.52	0.80	0.39	0.71	0.52	0.72
SOA	ASOA			0.52	0.38	0.31	0.40
	BSOA			0.48	0.62	0.69	0.60
	VPOA ^a			0.07	0.08	0.06	0.08
	VAP ^b			0.01	0.03	0.01	0.03
	VFP ^c			0.07	0.04	0.06	0.05
	VSOA ^d			0.12	0.17	0.09	0.16
	VAS ^e			0.06	0.04	0.03	0.04
	VBS ^f			0.06	0.13	0.06	0.13

^a VPOA: organico primario in fase vapore ($VAP + VFP$).

$$\%VPOA = \frac{VAP+VFP}{VAP+VFP+POA}$$

$$\%VAP = \frac{VAP}{VAP+VFP+POA}$$

$$\%VFP = \frac{VFP}{VAP+VFP+POA}$$

^d VSOA: organico primario in fase vapore ($VAS + VBS$).

$$\%VSOA = \frac{VAS+VBS}{VAS+VBS+SOA}$$

$$\%VAS = \frac{VAS}{VAS+VBS+SOA}$$

$$\%VBS = \frac{VBS}{VAS+VBS+SOA}$$

Tabella 6.3: Concentrazioni medie osservate e stimate espresse in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dei composti elencati per il sito di Bologna nei mesi di febbraio e maggio 2013.

	Bologna					
	Osservazioni		02_vbs_base		05_vbs_newomsv	
	Feb	Mag	Feb	Mag	Feb	Mag
OA	8.50	2.04	3.94	2.59	6.86	3.17
POA	3.53	0.55	2.64	0.76	3.54	0.86
HOA	1.12	0.25	0.55	0.44	0.59	0.47
BBOA	2.41	0.30	2.09	0.32	2.95	0.40
SOA	4.48	1.49	1.30	1.83	3.32	2.30
ASOA			0.64	0.76	0.93	1.01
BSOA			0.66	1.07	2.39	1.29
VAP			0.02	0.03	0.03	0.04
VFP			0.15	0.02	0.19	0.03
VAS			0.11	0.09	0.11	0.10
VBS			0.08	0.20	0.23	0.25

Tabella 6.4: Frazioni relative in massa delle specie che costituiscono l'aerosol organico, l'aerosol secondario organico e l'organico primario e secondario sia in fase aerosol che vapore per il sito di Bologna nei mesi di febbraio e maggio 2013.

		Bologna					
		Osservazioni		02_vbs_base		05_vbs_newomsv	
		Feb	Mag	Feb	Mag	Feb	Mag
OA	HOA	0.14	0.12	0.14	0.17	0.09	0.15
	BBOA	0.30	0.15	0.53	0.12	0.43	0.12
	SOA	0.56	0.73	0.33	0.71	0.48	0.732
SOA	ASOA			0.52	0.38	0.31	0.40
	BSOA			0.51	0.59	0.72	0.56
	VPOA			0.06	0.07	0.06	0.07
	VAP			0.01	0.04	0.01	0.04
	VFP			0.05	0.03	0.05	0.03
	VSOA			0.13	0.14	0.09	0.13
	VAS			0.07	0.04	0.03	0.04
	VBS			0.06	0.09	0.06	0.09

Conclusioni e sviluppi futuri

In questo lavoro sono state eseguite delle analisi di sensitività per valutare le prestazioni del modello CAMx nella ricostruzione delle concentrazioni di aerosol organico (OA) in Pianura Padana con diversi schemi chimici. Le elaborazioni si riferiscono ad un trimestre estivo (da maggio a luglio 2013) così da valutare i risultati in relazione a quelli ottenuti in *Giani et al. 2019* che riguardano un bimestre invernale (da febbraio a marzo 2013). L'analisi di sensitività presentata include i casi base SOAP e VBS, le revisioni nelle stime di emissioni dei composti organici a volatilità intermedia (IVOC) e nuove distribuzioni di volatilità per le emissioni organiche primarie. La validazione è stata condotta attraverso il confronto con un insieme di dati relativi di composizione dell'aerosol organico ottenuti dall'analisi PMF delle osservazioni raccolte durante campagne sperimentali nelle sue componenti per le stazioni di monitoraggio di Ispra, Bologna e San Pietro Capofiume.

In primo luogo, le analisi di sensitività hanno mostrato che, in generale, l'uso dello schema VBS rispetto allo schema SOAP dà luogo a concentrazioni stimate di aerosol organico più contenute, data l'introduzione di una gestione complessiva della volatilità del particolato che include anche la frazione primaria (l'aerosol organico primario è considerato semi-volatile e dunque reattivo dal meccanismo VBS).

Attraverso le simulazioni si sono potuti apprezzare gli effetti sulle concentrazioni simulate di aerosol organico e delle sue frazioni, primaria e secondaria, a seguito della revisione delle stime di emissione sia degli IVOC che del materiale organico nel range semivolatile (OM_{SV}), quest'ultimo anche in termini di distribuzione di volatilità. In generale, l'analisi di sensitività evidenzia un aumento delle concentrazioni stimate delle frazioni primarie e secondarie di aerosol organico per l'incremento complessivo della componente antropica delle emissioni. Anche se le parametrizzazioni sugli IVOC applicate in questo lavoro sembrano fornire risultati soddisfacenti, sarebbero necessari ulteriori studi sperimentali (soprattutto in Europa) per valutare meglio le emissioni di composti organici

a volatilità intermedia ed utilizzare così modalità di parametrizzazione meno generali e più adatte alle singole aree di studio. Da questa analisi è emerso che il materiale organico nell'intervallo semi-volatile è probabilmente sottostimato negli attuali inventari delle emissioni, come dimostrato in questo lavoro per le emissioni da traffico veicolare, sia per i veicoli con motore diesel che a benzina, e da combustione di biomassa. Rappresentare in modo corretto le emissioni di OM_{SV} così come le relative distribuzioni di volatilità è importante per migliorare le prestazioni del modello.

Tuttavia, con riferimento al complesso dell'aerosol organico, l'introduzione di queste revisioni non ha prodotto effetti evidenti nei risultati delle simulazioni estive, diversamente dal caso invernale. Infatti, le modifiche introdotte riguardano le emissioni antropiche, che in estate hanno una rilevanza minore rispetto al periodo invernale: il contributo delle emissioni da combustione di biomassa si riduce molto e, al contrario, le emissioni di origine biogenica aumentano. Inoltre, le revisioni agiscono sulla componente particolata che nella stagione calda diminuisce a seguito dell'aumento della temperatura atmosferica che implica una maggiore volatilità dei composti organici. In un lavoro futuro sarebbe utile riuscire a distinguere nel dettaglio il contributo alla frazione secondaria di aerosol organico (SOA) da parte delle emissioni di origine biogenica da quelle provenienti dalla combustione di biomassa in modo da indagare in dettaglio l'influenza delle emissioni biogeniche sui risultati delle concentrazioni di SOA. Attualmente, nel modello la frazione di OA relativa alle emissioni da combustione di biomassa (BBOA) è associata alle emissioni da combustione di biomassa per il riscaldamento domestico e per la produzione di acqua calda sanitaria, da agricoltura e da incendio, mentre i dati di BBOA ottenuti con l'ACMS sono legati alla sola combustione di biomassa da riscaldamento domestico. Dunque, considerando che l'unica componente dell'OA che viene sistematicamente sovrastimata dal modello nel periodo estivo è il BBOA, mentre nel periodo invernale è sottostimata *Giani et al. 2019*, si potrebbero anche studiare gli effetti sui risultati delle simulazioni modificando le sorgenti emissive associate al BBOA.

Infine, è evidente che una corretta simulazione meteorologica è fondamentale per riprodurre in modo accurato i diversi processi chimici e fisici di trasporto, dispersione e deposizione, e che quindi ha un'enorme influenza nella ricostruzione delle concentrazioni di aerosol organico osservate. Imprecisioni nella riproduzione della stabilità atmosferica o un'errata ricostruzione delle condizioni meteorologiche, come l'evoluzione dello strato limite planetario, le precipitazioni, la struttura dei campi di vento, possono condizionare notevolmente i risultati modellistici. Dallo studio della simulazione meteorologica e del comportamento degli inquinanti inorganici analizzati (NO_x , SO_2 , carbonio elementare e altri ioni inorganici), si nota che la maggior parte dei periodi caratterizzati da concentrazioni di aerosol organico totale imprecise sono riconducibili a una ricostruzione inesatta delle condizioni meteorologiche.

Indici statistici per la validazione

In seguito sono descritti gli indici statistici utilizzati in questo lavoro, in tutte le equazioni presentate C_{obs} corrisponde alla concentrazione osservata, C_{mod} alla concentrazione prevista dal modello, x è la coordinata spaziale, t è la coordinata temporale e N è il numero di osservazioni. La media di un parametro è rappresentato da una barra sopra al simbolo che lo rappresenta.

Errore medio (*Mean Bias*)

Questo parametro è definito come la media aritmetica degli scarti tra i valori previsti e osservati:

$$MB = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N (C_{mod}(x,t) - C_{obs}(x,t)) = \bar{C}_{mod}(x) - \bar{C}_{obs}(x) \quad (\text{A.1})$$

E' un indicatore di errori sistematici, nello specifico dell'eventuale distorsione nelle stime e quindi della tendenza alla sovrastima o alla sottostima. In assenza di una tendenza sistematica il valore del Mean Bias dovrebbe essere pari a zero: gli scarti positivi (errori in eccesso) e negativi (errori in difetto), anche se estremamente elevati in valore assoluto, si compensano. Quindi è auspicabile che MB sia il più basso possibile in valore assoluto.

Errore medio assoluto (*Mean Absolute Error*)

Questo indice è definito come la media degli scarti assoluti tra i valori previsti ed osservati:

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N |(C_{mod}(x,t) - C_{obs}(x,t))| \quad (\text{A.2})$$

E' un indicatore dell'accuratezza delle stime, attraverso l'utilizzo del valore assoluto, gli scarti positivi e negativi non si compensano: il parametro assume

un valore che esprime la grandezza media degli errori.

Errore quadratico medio (*Root Mean Squared Error*)

Questo parametro è definito come la radice quadrata della media dei quadrati degli scarti:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{t=1}^N (C_{\text{mod}}(x,t) - C_{\text{obs}}(x,t))^2} \quad (\text{A.3})$$

E' una misura dell'errore casuale ed è un indicatore dell'accuratezza delle stime: evidenzia l'ampiezza media dell'errore in valore assoluto. E' basato sui quadrati degli scarti tra la serie di dati previsti e la rispettiva serie di dati osservati, quindi rispetto al MAE amplifica maggiormente il peso dei dati stimati isolati con forti scostamenti dai rispettivi dati osservati. Il suo valore ottimale è zero.

Mean Fractional Bias

E' l'errore medio normalizzato rispetto al valore medio tra dato osservato e simulato:

$$MFB = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N \frac{C_{\text{mod}}(x,t) - C_{\text{obs}}(x,t)}{(C_{\text{mod}}(x,t) + C_{\text{obs}}(x,t))/2} \quad (\text{A.4})$$

Indica la tendenza in media del modello alla sottostima o sovrastima, ma rispetto all'errore medio è un indice simmetrico (pesa allo stesso modo sovrastima e sottostima), adimensionale con valore ottimale pari a zero.

Mean Fractional Error

Questo parametro è l'errore medio assoluto normalizzato rispetto al valore medio tra dato osservato e simulato:

$$MFE = \frac{1}{N} \sum_{t=1}^N \frac{|C_{\text{mod}}(x,t) - C_{\text{obs}}(x,t)|}{(C_{\text{mod}}(x,t) + C_{\text{obs}}(x,t))/2} \quad (\text{A.5})$$

Fornisce una tendenza media della sovrastima o sottostima, non dipende dai valori assoluti di misure o stime. Lo zero rappresenta la miglior concordanza tra le serie di dati.

Index of Agreement

E' un indice statistico definito secondo la seguente espressione:

$$IOA = 1 - \frac{\sum_{t=1}^N (C_{\text{mod}}(x,t) - C_{\text{obs}}(x,t))^2}{\sum_{t=1}^N (|C_{\text{mod}}(x,t) - \bar{C}_{\text{obs}}(x)| + |C_{\text{obs}}(x,t) - \bar{C}_{\text{obs}}(x)|)^2} \quad (\text{A.6})$$

E' un parametro che consente di valutare la correlazione tra due set di dati, è una misura dello scarto tra ogni dato calcolato dalla media delle osservazioni e

tra ciascuna osservazione e la media delle osservazioni: fornisce una stima di quanto il modello riesce ad intercettare le fluttuazioni del dato misurato rispetto alla media delle osservazioni. Valori positivi, prossimi all'unità indicano un buon accordo tra dati osservati e calcolati.

Coefficiente di correlazione

Questo parametro misura la corrispondenza tra i valori previsti e osservati senza dipendenza dal loro valore assoluto ed è formulato secondo la seguente espressione:

$$R = \frac{\sum_{t=1}^N (C_{\text{mod}}(x,t) - \bar{C}_{\text{mod}}(x)) \cdot (C_{\text{obs}}(x,t) - \bar{C}_{\text{obs}}(x))}{\sqrt{\sum_{t=1}^N (C_{\text{mod}}(x,t) - \bar{C}_{\text{mod}}(x))^2 \cdot \sum_{t=1}^N (C_{\text{obs}}(x,t) - \bar{C}_{\text{obs}}(x))^2}} \quad (\text{A.7})$$

Questo indice consente di valutare la correlazione lineare tra le serie temporali di osservato e simulato, misura come i valori previsti dal modello rappresentino la variabilità del dato rispetto al valore medio osservato. Valori positivi e prossimi all'unità (correlazione perfetta) indicano un buon accordo tra dati osservati e calcolati.

Risultati delle simulazioni sull'OA a Bologna

Le Figure dalla B.1 alla B.5 rappresentano i risultati per il sito di Bologna nel maggio 2013 delle stesse simulazioni eseguite per San Pietro Capofiume.

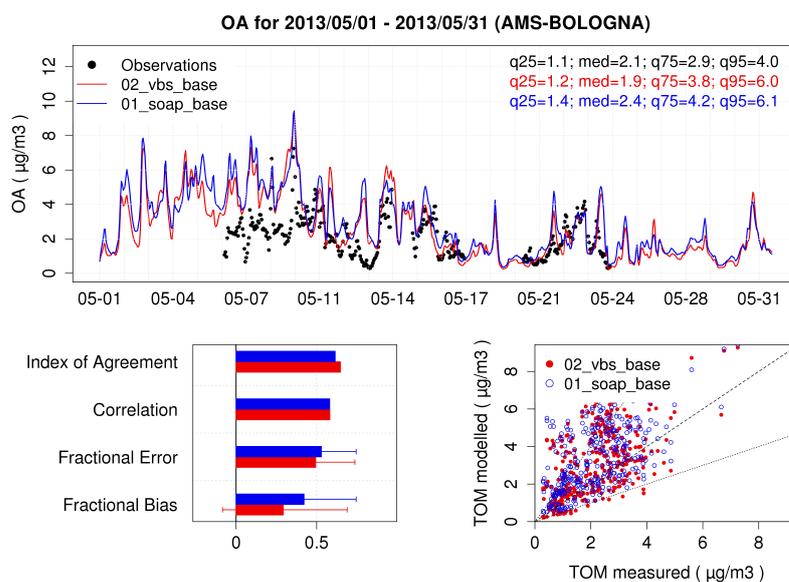


Figura B.1: Confronto tra le concentrazioni stimate con le simulazioni 01_soap_base (blu) e 02_vbs_base (rosso) e le concentrazioni osservate di OA nel sito di Bologna a maggio.

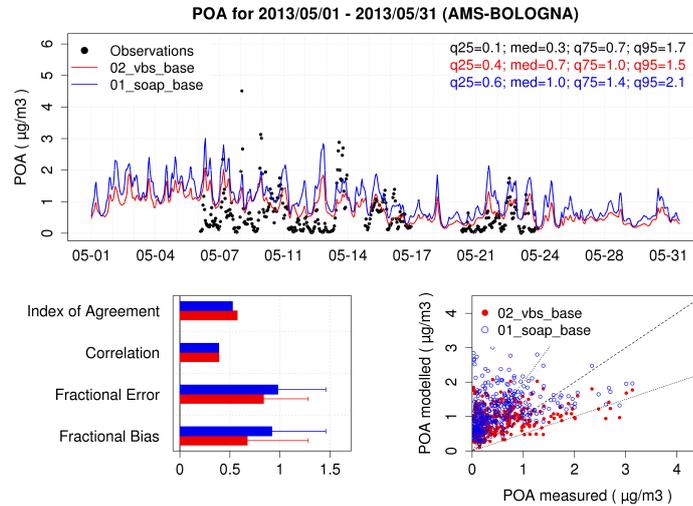


Figura B.2: Confronto tra le concentrazioni stimate con le simulazioni 01_soap_base (blu) e (02_vbs_base) (rosso) e le concentrazioni osservate di POA nel sito di San Pietro Capofiume a maggio.

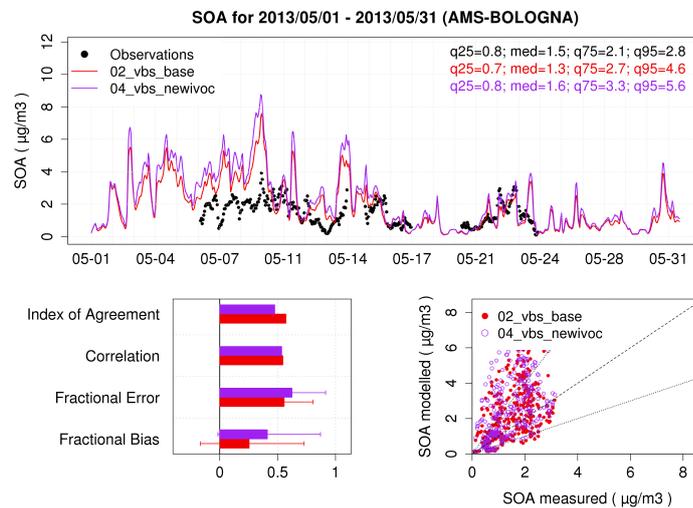


Figura B.3: Confronto tra le concentrazioni stimate con la simulazione 02_vbs_base (rosso) e la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e le concentrazioni osservate di SOA nel sito di Bologna a maggio.

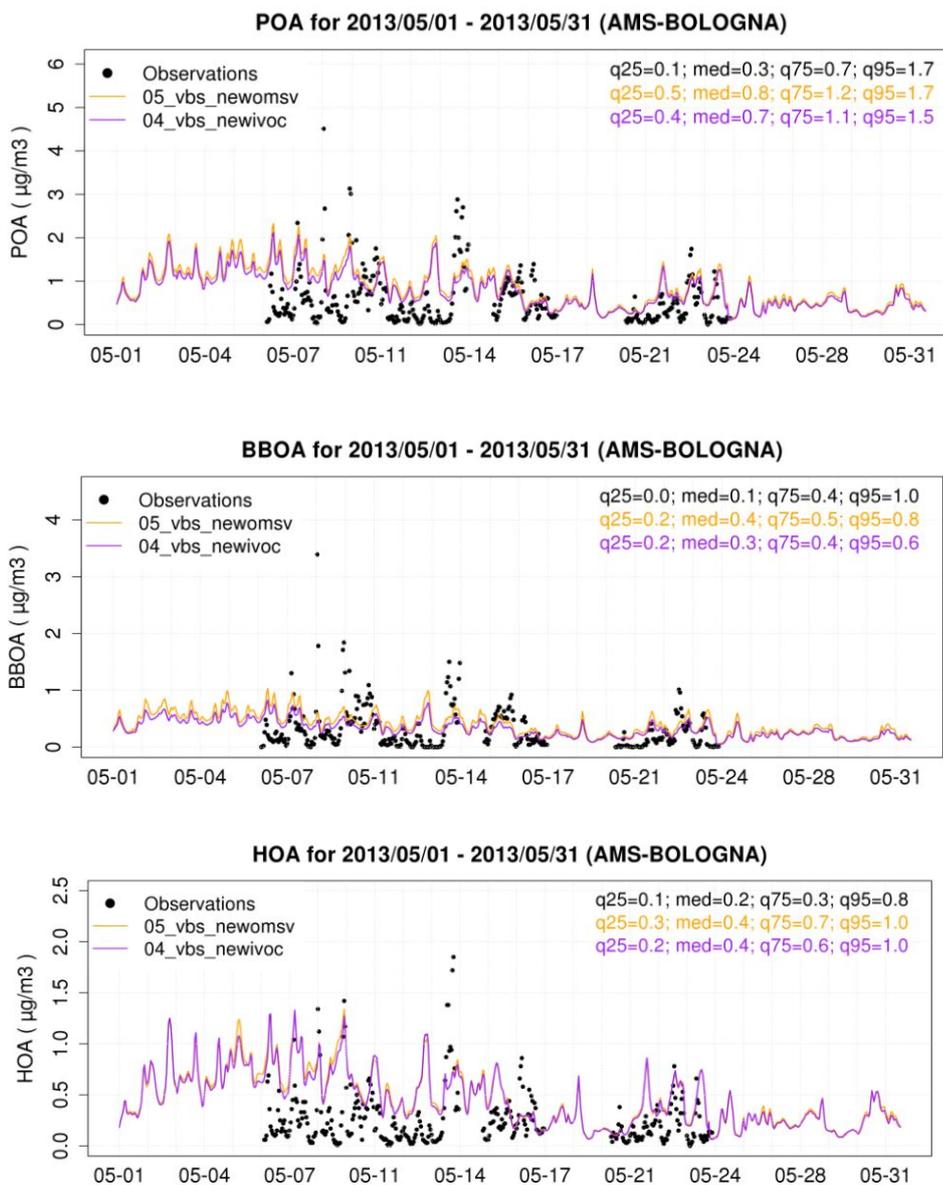


Figura B.4: Confronto tra le concentrazioni stimate con la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e la simulazione 05_vbs_newom (arancio) e le concentrazioni osservate di POA, HOA, BBOA nel sito di Bologna a maggio.

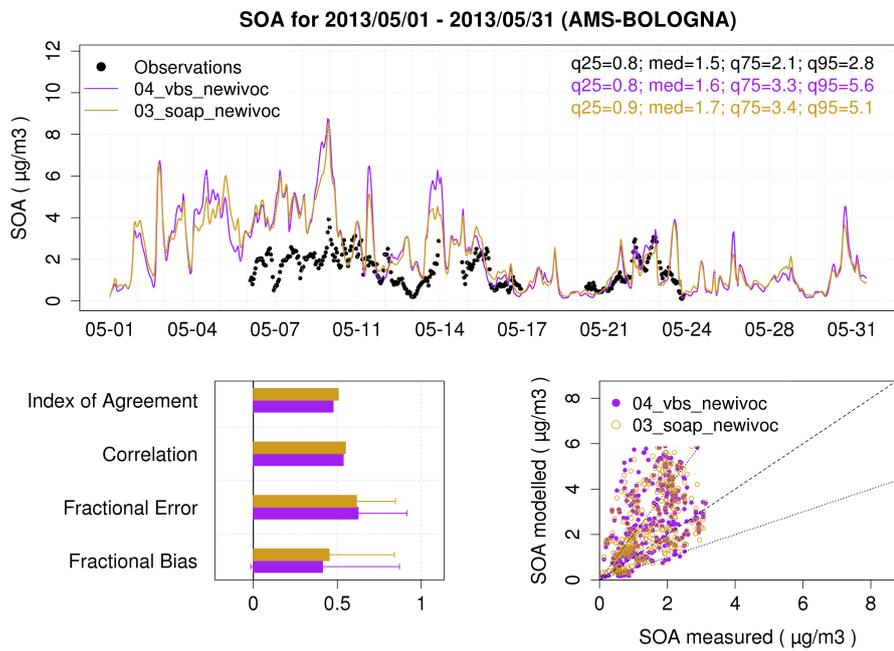


Figura B.5: Confronto tra le concentrazioni stimate con la simulazione 03_soap_newivoc (ocra) e la simulazione 04_vbs_newivoc (viola) e le concentrazioni osservate di SOA nel sito di Bologna a maggio.

Riepilogo degli indici statistici dell'OA

Le Tabelle dalla C.1 alla C.10 riassumono i diversi indici statistici per ogni frazione dell'OA per i siti di Ispra e di San Pietro Capofiume.

Tabella C.1: Indici statistici delle prestazioni di OA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Ispra (maggio-luglio 2013).

OA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	-1.61	3.85	-24.7%	52.8%	0.76
02_vbs_base	-2.00	4.12	-41.8%	61.8%	0.75
03_soap_newivoc	-1.11	3.75	-16.2%	50.7%	0.78
04_vbs_newivoc	-1.37	4.03	-30.8%	58.5%	0.77
05_vbs_newomsv	-1.07	4.04	-24.6%	56.9%	0.78

Tabella C.2: Indici statistici delle prestazioni di POA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Ispra (maggio-luglio 2013).

POA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	0.03	0.75	11.4%	51.2%	0.58
02_vbs_base	-0.08	0.71	-1.8%	49.6%	0.63
03_soap_newivoc	0.03	0.75	11.4%	51.2%	0.58
04_vbs_newivoc	-0.07	-0.72	-0.7%	49.7%	0.63
05_vbs_newomsv	0.08	0.75	13.3%	51.4%	0.63

Tabella C.3: Indici statistici delle prestazioni di HOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Ispra (maggio-luglio 2013).

HOA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	—	—	—	—	—
02_vbs_base	-0.37	0.70	-41.8%	61.0%	0.62
03_soap_newivoc	—	—	—	—	—
04_vbs_newivoc	-0.37	0.69	-40.6%	60.5%	0.62
05_vbs_newomsv	-0.31	0.67	-31.5%	56.8%	0.64

Tabella C.4: Indici statistici delle prestazioni di BBOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Ispra (maggio 2013).

BBOA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	—	—	—	—	—
02_vbs_base	0.06	0.43	44.1%	82.0%	0.27
03_soap_newivoc	—	—	—	—	—
04_vbs_newivoc	0.06	0.43	45.0%	82.3%	0.28
05_vbs_newomsv	0.16	0.49	61.6%	88.5%	0.28

Tabella C.5: Indici statistici delle prestazioni di SOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Ispra (maggio-luglio 2013).

SOA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	-2.03	3.72	-43.9%	61.1%	0.74
02_vbs_base	-2.30	4.01	-60.0%	73.9%	0.72
03_soap_newivoc	1.53	3.54	32.6%	56.5%	0.77
04_vbs_newivoc	1.68	3.82	-46.1%	67.6%	0.76
05_vbs_newomsv	-1.54	3.82	-43.0%	66.7%	0.76

Tabella C.6: Indici statistici delle prestazioni di OA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di San Pietro Capofiume (maggio 2013).

OA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	0.65	1.03	31.9%	44.2%	0.81
02_vbs_base	0.45	1.04	18.1%	41.9%	0.80
03_soap_newivoc	1.00	1.32	43.3%	50.9%	0.75
04_vbs_newivoc	0.83	1.38	30.2%	47.6%	0.73
05_vbs_newomsv	0.99	1.53	33.5%	49.9%	0.71

Tabella C.7: Indici statistici delle prestazioni di POA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di San Pietro Capofiume (maggio 2013).

POA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	0.63	0.57	131.7%	131.8%	0.40
02_vbs_base	0.44	0.42	113.7%	114.6%	0.46
03_soap_newivoc	0.63	0.57	131.7%	131.8%	0.40
04_vbs_newivoc	0.45	0.43	114.6%	115.3%	0.45
05_vbs_newomsv	0.53	0.49	120.9%	121.3%	0.41

Tabella C.8: Indici statistici delle prestazioni di HOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di San Pietro Capofiume (maggio 2013).

HOA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	—	—	—	—	—
02_vbs_base	0.24	0.26	94.5%	97.5%	0.49
03_soap_newivoc	—	—	—	—	—
04_vbs_newivoc	0.25	0.26	95.6%	98.4%	0.49
05_vbs_newomsv	0.26	0.28	98.4%	100.6%	0.46

Tabella C.9: Indici statistici delle prestazioni di BBOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di San Pietro Capofiume (maggio 2013).

BBOA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	—	—	—	—	—
02_vbs_base	0.20	0.18	148.1%	148.5%	0.38
03_soap_newivoc	—	—	—	—	—
04_vbs_newivoc	0.20	0.18	148.6%	149.0%	0.37
05_vbs_newomsv	0.26	0.23	156.1%	153.3%	0.32

Tabella C.10: Indici statistici delle prestazioni di SOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di San Pietro Capofiume (maggio 2013).

SOA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	0.08	0.72	0.2%	40.7%	0.85
02_vbs_base	0.07	0.79	-6.0%	45.5%	0.83
03_soap_newivoc	0.43	0.95	17.9%	42.1%	0.80
04_vbs_newivoc	0.44	1.08	11.0%	47.7%	0.76
05_vbs_newomsv	0.53	1.16	14.4%	48.5%	0.75

Appendice **D**

Riepilogo degli indici statistici dell'OA per il sito di Bologna

Le Tabelle dalla D.1 alla D.5 riassumono i diversi indici statistici per ogni frazione dell'OA per il sito di Bologna.

Tabella D.1: Indici statistici delle prestazioni di OA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Bologna (maggio 2013).

OA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	1.25	1.31	42.2%	53.0%	0.62
02_vbs_base	0.98	1.22	29.3%	49.4%	0.65
03_soap_newivoc	1.69	1.60	52.6%	58.8%	0.55
04_vbs_newivoc	1.45	1.58	41.0%	55.4%	0.56
05_vbs_newomsv	1.67	1.73	46.3%	58.1%	0.53

Tabella D.2: Indici statistici delle prestazioni di POA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Bologna (maggio 2013).

POA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	0.63	0.60	92.0%	97.9%	0.53
02_vbs_base	0.30	0.44	67.4%	83.6%	0.57
03_soap_newivoc	0.63	0.60	92.0%	97.9%	0.53
04_vbs_newivoc	0.32	0.45	68.5%	84.2%	0.57
05_vbs_newomsv	0.42	0.49	76.8%	88.9%	0.56

Tabella D.3: Indici statistici delle prestazioni di HOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Bologna (maggio 2013).

HOA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	—	—	—	—	—
02_vbs_base	0.26	0.27	77.3%	88.8%	0.52
03_soap_newivoc	—	—	—	—	—
04_vbs_newivoc	0.27	0.28	78.5%	89.7%	0.51
05_vbs_newomsv	0.28	0.29	81.0%	91.3%	0.50

Tabella D.4: Indici statistici delle prestazioni di BBOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Bologna (maggio 2013).

BBOA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	—	—	—	—	—
02_vbs_base	0.05	0.24	61.8%	93.6%	0.43
03_soap_newivoc	—	—	—	—	—
04_vbs_newivoc	0.05	0.24	62.7%	93.8%	0.44
05_vbs_newomsv	0.14	0.26	77.6%	98.4%	0.50

Tabella D.5: Indici statistici delle prestazioni di SOA per le cinque serie di simulazioni presentate per il sito di Bologna (maggio 2013).

SOA					
Simulazione	MB ($\mu\text{g m}^{-3}$)	RMSE ($\mu\text{g m}^{-3}$)	MFB	MFE	IOA
01_soap_base	0.73	0.93	29.2%	54.7%	0.59
02_vbs_base	0.76	1.01	25.5%	55.7%	0.57
03_soap_newivoc	1.16	1.22	45.2%	61.5%	0.51
04_vbs_newivoc	1.23	1.37	41.2%	62.5%	0.48
05_vbs_newomsv	1.34	1.45	44.4%	64.1%	0.46

Bibliografia

- Aksoyoglu, S., Keller, J., Ciarelli, G., Prévôt, A. S. H. & Baltensperger, U. (2014), ‘A model study on changes of european and swiss particulate matter, ozone and nitrogen deposition between 1990 and 2020 due to the revised gothenburg protocol’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **14**(23), 13081–13095.
- Amato, F. et al. (2016), ‘Airuse-life+: a harmonized pm speciation and source apportionment in five southern european cities’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **16**, 3289–3309.
- Badiuzzaman Khan, M., Masiol, M., Formenton, G., Di Gilio, A., De Gennaro, G., C., A. & Pavoni, B. (2016), ‘Carbonaceous pm2.5 and secondary organic aerosol across the veneto region (ne italy)’, *Science of the Total Environment* **542**, 172–181.
- Baek, B. H., Aneja, V. P. & Tong, Q. (2004), ‘Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles’, *Environmental Pollution* **129**, 89–98.
- Barsanti, P., Briganti, G., Marri, P. & Vitali, L. (2008), *Metodologie per la determinazione dei fattori di emissione degli aerosol marini primari*, ENEA -Dipartimento Ambiente, Cambiamenti Globali e Sviluppo Sostenibile, Sede di Pisa.
- Bäumer, D., Vogel, B., Versick, S., Rinke, R., Möhler, O. & Schnaiter, M. (2008), ‘Relationship of visibility, aerosol optical thickness and aerosol size distribution in an ageing air mass over southwest germany’, *Atmospheric Environment* **42**, 989–998.
- Bergström, R., Denier van der Gon, H. A. C., Prévôt, A. S. H., Yttri, K. E. & Simpson, D. (2012), ‘Modelling of organic aerosols over europe (2002–2007) using a volatility basis set (vbs) framework: application of different assumptions regarding the formation of secondary organic aerosol’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**(18), 8499–8527.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/12/8499/2012/>

- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kerminen, V., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U., Rasch, P., Satheesh, S., Sherwood, S., Stevens, B. & Zhang, X. (2013), *Clouds and aerosols*, Cambridge university press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Carbone, C., Decesari, S., Mircea, M., Giulianelli, L., Finessi, E., Rinaldi, M., Fuzzi, S., Marinoni, R., Duchi, R., Perrino, C., Sargolini, T., Vardè, M., Sprovieri, F., Gobbi, G., Angelini, F. & Facchini, M. (2010), 'Size-resolved aerosol chemical composition over the italian peninsula during typical summer and winter conditions', *Atmospheric Environment* **44**, 5269–5278.
- Carlton, A. G., Turpin, B. J., Lim, H.-J., Altieri, K. E. & Seitzinger, S. (2006), 'Link between isoprene and secondary organic aerosol (soa): Pyruvic acid oxidation yields low volatility organic acids in clouds', *Geophysical Research Letters* **33**(6), n/a–n/a. L068222.
URL: <http://dx.doi.org/10.1029/2005GL025374>
- Caserini, S., Giani, P., Cacciamani, C., Ozgen, S. & Lonati, G. (2017), 'Influence of climate change on the frequency of daytime temperature inversions and stagnation events in the po valley: historical trend and future projections', *Atmospheric Research* **184**, 15–23.
- Ciarelli, G., Aksoyoglu, S., Crippa, M., Jimenez, J.-L., Nemitz, E., Sellegri, K., Äijälä, M., Carbone, S., Mohr, C., O'Dowd, C., Poulain, L., Baltensperger, U. & Prévôt, A. S. H. (2016), 'Evaluation of european air quality modelled by camx including the volatility basis set scheme', *Atmospheric Chemistry and Physics* **16**(16), 10313–10332.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/16/10313/2016/>
- Ciarelli, G., El Haddad, I., Bruns, E., Aksoyoglu, S., Möhler, O., Baltensperger, U. & Prévôt, A. S. H. (2017), 'Constraining a hybrid volatility basis-set model for aging of wood-burning emissions using smog chamber experiments: a box-model study based on the vbs scheme of the camx model (v5.40)', *Geoscientific Model Development* **10**(6), 2303–2320.
URL: <https://www.geosci-model-dev.net/10/2303/2017/>
- Clegg, S. L., Kleeman, M. J., Griffin, R. J. & Seinfeld, J. H. (2008), 'Effects of uncertainties in the thermodynamic properties of aerosol components in an air quality model – part 2: Predictions of the vapour pressures of organic compounds', *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**(4), 1087–1103.
- Couvidat, F., Kim, Y., Sartelet, K., Seigneur, C., Marchand, N. & Sciare, J. (2013), 'Modeling secondary organic aerosol in an urban area: Application to paris, france', *Atmospheric Chemistry and Physics* **13**(2), 983–996.

- Crippa, P., Sullivan, R. C., Thota, A. & Pryor, S. C. (2017), ‘The impact of resolution on meteorological, chemical and aerosol properties in regional simulations with wrf-chem’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **17**(2), 1511–1528.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/17/1511/2017/>
- Denier van der Gon, H. A. C., Bergström, R., Fountoukis, C., Johansson, C., Pandis, S. N., Simpson, D. & Visschedijk, A. J. H. (2015), ‘Particulate emissions from residential wood combustion in europe – revised estimates and an evaluation’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **15**(11), 6503–6519.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/15/6503/2015/>
- Donahue, N. M., Epstein, S. A., Pandis, S. N. & Robinson, A. L. (2011), ‘A two-dimensional volatility basis set: 1. organic-aerosol mixing thermodynamics’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**, 3303–3318.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/11/3303/2011/>
- Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N. & Robinson, A. L. (2012), ‘A two-dimensional volatility basis set ? part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**(2), 615–634.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/12/615/2012/>
- Donahue, N. M., Robinson, A. L. & Pandis, S. N. (2009), ‘Atmospheric organic particulate matter: From smoke to secondary organic aerosol’, *Atmospheric Environment* **43**(1), 94–106. Atmospheric Environment - Fifty Years of Endeavour.
URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231008009229>
- Donahue, N. M., Robinson, A. L., Stanier, C. O. & Pandis, S. N. (2006), ‘Coupled partitioning, dilution, and chemical aging of semivolatile organics’, *Environmental Science & Technology* **40**(8), 2635–2643. PMID: 16683603.
URL: <http://dx.doi.org/10.1021/es052297c>
- Dunmore, R. E., Hopkins, J. R., Lidster, R. T., Lee, J. D., Evans, M. J., Rickard, A. R., Lewis, A. C. & Hamilton, J. F. (2015), ‘Diesel-related hydrocarbons can dominate gas phase reactive carbon in megacities’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **15**, 9983–9996.
- EEA (2018), *EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook, 12*, EEA Report No 12/2018, European Environment Agency.
URL: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2018>
- El Haddad, I., Liu, Y., Nieto-Gligorovski, L., Michaud, V., Temime-Roussel, B., Quivet, E., Marchand, N., Sellegri, K. & Monod, A. (2009), ‘In-cloud processes of methacrolein under simulated conditions ? part 2: Formation of secondary

- organic aerosol', *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(14), 5107–5117.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/9/5107/2009/>
- El-Zanan, H. S., Zielinska, B., Mazzoleni, L. R. & Hansen, D. A. (2009), 'Analytical determination of the aerosol organic mass-to-organic carbon ratio', *Journal of the Air and Waste Management Association* **59**(1), 58–69.
- EMEP (2012), *Transboundary particulate matter in Europe, Status report 2012*, EMEP.
URL: www.actris.net/Portals/97/documentation/dissemination/other/emep4-2012.pdf
- ENVIRON (2016), *CAMx (Comprehensive Air Quality Model with extensions) User's Guide Version 6.40*, ENVIRON International Corporation, Novato, CA.
URL: http://www.camx.com/files/camxusersguide_v6-40.pdf
- EPA (2005), *Conversion Factors for Hydrocarbon Emission Components*, EPA420-R-05-015, December 2005, NR-002c.
- Ervens, B., Turpin, B. J. & Weber, R. J. (2011), 'Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqsoa): a review of laboratory, field and model studies', *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**, 11069–11102.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/11/11069/2011/>
- European Commission (2017), *Special Eurobarometer 468: Attitudes of European citizens towards the environment, 2017b*, European Commission.
URL: http://data.europa.eu/euodp/en/data/dataset/S2156_88_1_468_ENG
- Fedele, F., Miglietta, M., Perrone, M., Burlizzi, P., Bellotti, R., Conte, D. & Carducci, A. G. C. (2015), 'Numerical simulations with the wrf model of water vapour vertical profiles: A comparison with lidar and radiosounding measurements', *Atmospheric Research* **166**, 110–119.
URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809515002069>
- Ferrero, L., Riccio, A., Perrone, M., Sangiorgi, G., Ferrini, B. & Bolzacchini, E. (2011), 'Mixing height determination by tethered balloon-based particle soundings and modeling simulations', *Atmospheric Research* **102**, 145–156.
- Fountoukis, C., Megaritis, A. G., Skyllakou, K., Charalampidis, P. E., Denier van der Gon, H. A. C., Crippa, M., Prévôt, A. S. H., Fachinger, F., Wiedensohler, A., Pilinis, C. & Pandis, S. N. (2016), 'Simulating the formation of carbonaceous aerosol in a european megacity (paris) during the megapoli summer and winter campaigns', *Atmospheric Chemistry and Physics* **16**(6), 3727–3741.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/16/3727/2016/>

- Fountoukis, C., Megaritis, A. G., Skyllakou, K., Charalampidis, P. E., Pilinis, C., Denier van der Gon, H. A. C., Crippa, M., Canonaco, F., Mohr, C., Prévôt, A. S. H., Allan, J. D., Poulain, L., Petäjä, T., Tiitta, P., Carbone, S., Kiendler-Scharr, A., Nemitz, E., O'Dowd, C., Swietlicki, E. & Pandis, S. N. (2014), 'Organic aerosol concentration and composition over europe: insights from comparison of regional model predictions with aerosol mass spectrometer factor analysis', *Atmospheric Chemistry and Physics* **14**(17), 9061–9076.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/14/9061/2014/>
- Fountoukis, C., Racherla, P. N., Denier van der Gon, H. A. C., Polymeneas, P., Charalampidis, P. E., Pilinis, C. et al. (2011), 'Evaluation of a three-dimensional chemical transport model (pmcamx) in the european domain during the eucaari may 2008 campaign', *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(20), 10331–10347.
- Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Facchini, M. C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J. G., Spracklen, D. V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M. & Gilardoni, S. (2015), 'Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs', *Atmospheric Chemistry and Physics* **15**(14), 8217–8299.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/15/8217/2015/>
- Gabele, P. (1997), 'Exhaust emissions from four-stroke lawn mower engines', *Journal of the Air & Waste Management Association* **47**(9), 945–952.
URL: <https://doi.org/10.1080/10473289.1997.10463951>
- Giani, P. (2017), *Improving organic aerosol modelling with CAMx: a case of study in the Po Valley area*, Tesi Magistrale -Politecnico di Milano.
- Giani, P. et al. (2019), 'Influence of semi- and intermediate-volatile organic compounds (s/ivoc) parameterizations, volatility distributions and aging schemes on organic aerosol modelling in winter conditions', *Atmospheric environment* . Submitted.
- Gilardoni, S., Massoli, P., Paglione, M., Giulianelli, L., Carbone, C., Rinaldi, M., Decesari, S., Sandrini, S., Costabile, F., Gobbi, G. P., Pietrogrande, M. C., Visentin, M., Scotto, F., Fuzzi, S. & Facchini, M. C. (2016), 'Direct observation of aqueous secondary organic aerosol from biomass-burning emissions', *Proceedings of the National Academy of Sciences* **113**(36), 10013–10018.
URL: <http://www.pnas.org/content/113/36/10013.abstract>
- Ginoux, P., Prospero, J. M., Gill, T. E., Hsu, N. C. & Zhao, M. (2012), 'Global-scale attribution of anthropogenic and natural dust sources and their emission rates based on modis deep blue aerosol products', *Reviews of Geophysics* **50**(3).

- Goldstein, Allen, H., Galbally & Ian, E. (2007), 'Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere', *Environmental Science & Technology* **41**(5), 1514–1521. PMID: 17396635.
URL: <http://dx.doi.org/10.1021/es072476p>
- Guenther, A., Hewitt, C., Erickson, D., Fall, R., Geron, C. & Graedel, T. (1995), 'A global model of natural volatile organic compound emissions', *Journal of Geophysical Research* pp. 8873–8892.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I. & Geron, C. (2006), 'Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)', *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**(11), 3181–3210.
URL: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00295995>
- Hallquist, M., Wenger, J. C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N. M., George, C., Goldstein, A. H., Hamilton, J. F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M. E., Jimenez, J. L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, T. F., Monod, A., Prévôt, A. S. H., Seinfeld, J. H., Surratt, J. D., Szmigielski, R. & Wildt, J. (2009), 'The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues', *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**(14), 5155–5236.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/9/5155/2009/>
- Han, L., Cheng, S., Zhuang, G., Ning, H. & Wang, H. (2015), 'The changes and long-range transport of pm 2,5 in beijing in the past decade', *Atmospheric Environment* pp. 186–195.
- Hodzic, A., Jimenez, J. L., Madronich, S., Canagaratna, M. R., DeCarlo, P. F., Kleinman, L. & Fast, J. (2010), 'Modeling organic aerosols in a megacity: potential contribution of semi-volatile and intermediate volatility primary organic compounds to secondary organic aerosol formation', *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**, 5491–5514.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/10/5491/2010/>
- Iannello, A., Spataro, F., Esposito, G., Allegrini, I., Hu, M. & Zhu, T. (2011), 'Chemical characteristics of inorganic ammonium salts in pm2,5 in the atmosphere of beijing (china)', *Atmospheric Chemistry and Physics* pp. 10803–10822.
- IARC (2013), *Outdoor air pollution, a leading environmental cause of cancer deaths*, Press Release No. 221, International Agency for Research on Cancer.
URL: http://www.iarc.fr/en/media-centre/iarcnews/pdf/pr221_E.pdf

- INEMAR (2015), *Emission Inventory: 2012 Emission in Region Lombardy – Public Review*, ARPA Lombardia Settore Aria.
URL: <http://www.inemar.eu/>
- IPCC (2013), *Assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Donahue, N. M., Prevot, A. S. H., Zhang, Q., Kroll, J. H., DeCarlo, P. F., Allan, J. D., Coe, H., Ng, N. L., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Ulbrich, I. M., Grieshop, A. P., Robinson, A. L., Duplissy, J., Smith, J. D., Wilson, K. R., Lanz, V. A., Hueglin, C., Sun, Y. L., Tian, J., Laaksonen, A., Raatikainen, T., Rautiainen, J., Vaattovaara, P., Ehn, M., Kulmala, M. et al. (2009), ‘Evolution of organic aerosols in the atmosphere’, *Science* **326**(5959), 1525–1529.
URL: <http://science.sciencemag.org/content/326/5959/1525>
- John, H., Seinfeld, James, F. & Pankow (2003), ‘Organic atmospheric particulate material’, *Annual Review of Physical Chemistry* **54**(1), 121–140. PMID: 12524426.
URL: <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.54.011002.103756>
- Jorquera, H. & Rappengluck, B. (2004), ‘Receptor modeling of ambient voc at santiago, chile’, *Atmospheric Environment* pp. 4243–4263.
- Koo, B., Knipping, E. & Yarwood, G. (2014), ‘1.5-dimensional volatility basis set approach for modeling organic aerosol in camx and cmaq’, *Atmospheric Environment* **95**, 158–164.
URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014004774>
- Kroll, J. H. & Seinfeld, J. H. (2008), ‘Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere’, *Atmospheric Environment* **42**(16), 3593–3624.
- Larssen, T., Lydersen, E., Tang, D., He, Y., Gao, J., Liu, H., Duan, L., Seip, H., Vogt, R., Mulder, J., Shao, M., Wang, Y., Shang, H., Zhang, X., Solberg, S., Aas, W., Okkland, T., Eilersten, O., Angell, V., Liu, Q., Zhao, D., Xiang, R., Xiao, J. & Luo, J. (2006), ‘Acid rain in china’, *Environ. Sci. Technol.* **40**, 418–425.
- Lim, S. S. et al. (2012), ‘A comparative risk assessment of burden of disease and injury attributable to 67 risk factors and risk factor clusters in 21 regions, 1990-2010: a systematic analysis for the global burden of disease study 2010’, *The Lancet* **380**(9859), 2224–2260.
- Lonati, G., Giugliano, M., Butelli, P., Romele, L. & Tardivo, R. (2005), ‘Major chemical components of pm2.5 in milan (italy)’, *Atmospheric Environment* **39**, 1925–1934.

- Loomis, D., Grosse, Y., Lauby Secretan B., Ghissassi, F. E., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L. et al. (2013), ‘The carcinogenicity of outdoor air pollution’, *The Lancet Oncology* .
- Manousakas, M., Diapouli, E., Papaefthymiou, H., Migliori, A., Karydas, A., Padilla-Alvarez, R., Bogovac, M., Kaiser, R.B. nad Jakis, M., Bogdanovic-Radovic, I. & Eleftheriadis, K. (2015), ‘Source apportionment by pmf on elemental concentrations obtained by pixe analysis of pm10 samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in megalopolis, greece’, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* pp. 114–124.
- Massolo, L., Rehwagen, M., Porta, A., Ronco, A., Herbarth, O. & Mueller, A. (2010), ‘Indoor-outdoor distribution and risk assessment of volatile organic compounds in the atmosphere of industrial and urban areas’, *Environmental Science and Technology* pp. 339–349.
- May, A. A., Levin, E. J. T., Hennigan, C. J., Riipinen, I., Lee, T., Collett, J. L., Jimenez, J. L., Kreidenweis, S. M. & Robinson, A. L. (2013b), ‘Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: 3. biomass burning’, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* **118**(19), 11,327–11,338. 2013JD020286. URL: <http://dx.doi.org/10.1002/jgrd.50828>
- May, A. A., Presto, A. A., Hennigan, C. J., Nguyen, N. T., Gordon, T. D. & Robinson, A. L. (2013a), ‘Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (1) gasoline vehicle exhaust’, *Atmospheric Environment* **77**, 128–139. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231013003245>
- May, A. A., Presto, A. A., Hennigan, C. J., Nguyen, N. T., Gordon, T. D. & Robinson, A. L. (2013c), ‘Gas-particle partitioning of primary organic aerosol emissions: (2) diesel vehicles’, *Environmental Science & Technology* **47**(15), 8288–8296. PMID: 23786154. URL: <http://dx.doi.org/10.1021/es400782j>
- Meroni, A., Pirovano, G., Gilardoni, S., Lonati, G., Colombi, C., Gianelle, V., Paglione, M., Poluzzi, V., Riva, G. & Toppetti, A. (2017), ‘Investigating the role of chemical and physical processes on organic aerosol modelling with camx in the po valley during a winter episode’, *Atmospheric Environment* **171**, 126–142. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231017306659>
- Murphy, B. N., Donahue, N. M., Fountoukis, C., Dall’Osto, M., O’Dowd, C., Kiendler-Scharr, A. et al. (2012), ‘Functionalization and fragmentation during ambient organic aerosol aging: Application of the 2-d volatility basis set to field studies’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **12**(22), 10797–10816.

- Murphy, B. N., Donahue, N. M., Fountoukis, C. & Pandis, S. N. (2011), ‘Simulating the oxygen content of ambient organic aerosol with the 2d volatility basis set’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(15), 7859–7873.
- Murphy, B. N. & Pandis, S. N. (2009), ‘Simulating the formation of semivolatile primary and secondary organic aerosol in a regional chemical transport model’, *Environmental Science & Technology* **43**(13), 4722–4728. PMID: 19673257.
URL: <http://dx.doi.org/10.1021/es803168a>
- Napier, W., Ensberg, J. & Seinfeld, J. (2014), ‘Insight into the numerical challenges of implementing 2-dimensional soa models in atmospheric chemical transport models’, *Atmospheric Environment* **96**, 331–344.
URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231014005780>
- NCEP (2012), *ARW, Version 3 Modelling System User’s Guide*, National Center for Atmospheric Research.
- Odum, J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C. & Seinfeld, J. H. (1996), ‘Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields’, *Environmental Science & Technology* **30**(28), 2580–2585.
URL: <http://dx.doi.org/10.1021/es950943+>
- Ots, R., Young, D. E., Vieno, M., Xu, L., Dunmore, R. E., Allan, J. D., Coe, H., Williams, L. R., Herndon, S. C., Ng, N. L., Hamilton, J. F., Bergström, R., Di Marco, C., Nemitz, E., Mackenzie, I. A., Kuenen, J. J. P., Green, D. C., Reis, S. & Heal, M. R. (2016), ‘Simulating secondary organic aerosol from missing diesel-related intermediate-volatility organic compound emissions during the clean air for london (clearflo) campaign’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **16**(10), 6453–6473.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/16/6453/2016/>
- Pandis, S. N., Harley, R. A., Cass, G. R. & Seinfeld, J. H. (1992), ‘Secondary organic aerosol formation and transport’, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **26**(13), 2269–2282.
URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/096016869290358R>
- Pirovano, G., Colombi, C., Balzarini, A., Riva, G., Gianelle, V. & Lonati, G. (2015), ‘Pm2.5 source apportionment in lombardy (italy): Comparison of receptor and chemistry-transport modelling results’, *Atmospheric Environment* **106**, 56 – 70.
URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231015000965>
- Putaud, J., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H., Harrison, R., Herrmann, H., Hitzenberger, R., Hüglin, C., Jones, A., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T.,

- Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A. & Raes, F. (2010), 'A european aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across europe', *Atmospheric Environment* **44**(10), 1308–1320.
- Renard, P., Siekmann, F., Salque, G., Demelas, C., Coulomb, B., Vassalo, L., Ravier, S., Temime-Roussel, B., Voisin, D. & Monod, A. (2015), 'Aqueous-phase oligomerization of methyl vinyl ketone through photooxidation – part 1: Aging processes of oligomers', *Atmospheric Chemistry and Physics* **15**(1), 21–35.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/15/21/2015/>
- Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R. & Pandis, S. N. (2007), 'Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging', *Science* **315**(5816), 1259–1262.
URL: <http://science.sciencemag.org/content/315/5816/1259>
- Rupp, G. (2009), 'Aerosol dynamics and health: Strategies to reduce exposure and harm foreword', *Biomarkers* **14**, 3–4.
- Saito, S., Nagao, I. & Kanzawa, H. (2009), 'Characteristics of ambient c2-c11 nonmethane hydrocarbons in metropolitan nagoya, japan', *Atmospheric Environment* .
- Samoli, E., Stafoggia, M., Rodopoulou, S., Ostro, B., Declercq, C., Alessandrini, E. & Basagana, X. (2014), 'Wich specific causes of death are associated with short term exposure to fine and coarse particles in south europe? results from the medparticles project', *Environment International* pp. 54–61.
- San Martini, F. M., Hasenkopf, C. A. & Roberts, D. C. (2015), 'Statistical analysis of pm2.5 observations from diplomatic facilities in china', *Atmospheric Environment* pp. 174–185.
- Shrivastava, M., Fast, J., Easter, R., Gustafson Jr., W. I., Zaveri, R. A., Jimenez, J. L., Saide, P. & Hodzic, A. (2011), 'Modeling organic aerosols in a megacity: comparison of simple and complex representations of the volatility basis set approach', *Atmospheric Chemistry and Physics* **11**(13), 6639–6662.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/11/6639/2011/>
- Srivastava, D., Favez, O., Perraudin, E., Villenave, E. & Albinet, A. (2018), 'Comparison of measurement-based methodologies to apportion secondary organic carbon (soc) in pm2.5: A review of recent studies', *Atmosphere* .

Strader, R., Lurmann, F. & Pandis, S. N. (1999), ‘Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter’, *Atmospheric Environment* **33**(29), 4849–4863.

URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1352231099003106>

Su, L., Patton, E. G., Vilà-Guerau de Arellano, J., Guenther, A. B., Kaser, L., Yuan, B., Xiong, F., Shepson, P. B., Zhang, L., Miller, D. O., Brune, W. H., Baumann, K., Edgerton, E., Weinheimer, A., Misztal, P. K., Park, J.-H., Goldstein, A. H., Skog, K. M., Keutsch, F. N. & Mak, J. E. (2016), ‘Understanding isoprene photooxidation using observations and modeling over a subtropical forest in the southeastern us’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **16**(12), 7725–7741.

URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/16/7725/2016/>

Tsimpidi, A. P., Karydis, V. A., Zavala, M., Lei, W., Molina, L., Ulbrich, I. M., Jimenez, J. L. & Pandis, S. N. (2010), ‘Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**(2), 525–546.

URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/10/525/2010/>

UNC (2008), *Atmospheric Model Evaluation Tool (AMET) User’s Guide*, Institute for the Environment, The University of North Carolina at Chapel Hill.

UNC (2013), *SMOKE v3.5 User’s Manual*, The Institute for the Environment - The University of North Carolina at Chapel Hill.

URL: <https://www.cmascenter.org/smoke/documentation/3.5/html/ch01.html>

Watson, J. G., Chow, J. C. & Chen, L. A. (2005), ‘Summary of organic and elemental carbon/black carbon analysis methods and intercomparisons’, *Aerosol and Air Quality Research* **5**, 65–102.

WHO (2005), *Effects of air pollution on children’s health and development — A review of the evidence*, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.

WHO (2014), *Burden of disease from ambient air pollution for 2012 — Summary of results*, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.

WHO (2016), *WHO expert consultation: available evidence for the future update of the WHO Global air quality guidelines (AQGs), 2016b*, EEA Report No 21/2016, European Environment Agency.

URL: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0013/301720/Evidence-futureupdate-AQGs-mtg-report-Bonn-sept-oct-15.pdf?ua=1

- Wiedinmyer, C., Sakulyanontvittaya, T. & Guenther, A. (2007), *MEGAN FORTRAN code v2.04 User Guide*, University of Colorado.
URL: <http://lar.wsu.edu/megan/guides.html>
- Woody, M. C., Baker, K. R., Hayes, P. L., Jimenez, J. L., Koo, B. & Pye, H. O. T. (2016), ‘Understanding sources of organic aerosol during calnex-2010 using the cmaq-vbs’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **16**(6), 4081–4100.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/16/4081/2016/>
- Woody, M. C., West, J. J., Jathar, S. H., Robinson, A. L. & Arunachalam, S. (2015), ‘Estimates of non-traditional secondary organic aerosols from aircraft svoc and ivoc emissions using cmaq’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **15**, 6929–6942.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/15/6929/2015/>
- Zhang, Q. J., Beekmann, M., Drewnick, F., Freutel, F., Schneider, J., Crippa, M., Prevot, A. S. H., Baltensperger, U., Poulain, L., Wiedensohler, A., Sciare, J., Gros, V., Borbon, A., Colomb, A., Michoud, V., Doussin, J.-F., Denier van der Gon, H. A. C., Haefelin, M., Dupont, J.-C., Siour, G., Petetin, H., Bessagnet, B., Pandis, S. N., Hodzic, A., Sanchez, O., Honoré, C. & Perrussel, O. (2013), ‘Formation of organic aerosol in the paris region during the megapoli summer campaign: evaluation of the volatility-basis-set approach within the chimere model’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **13**(11), 5767–5790.
URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/13/5767/2013/>
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Allan, J. D., Coe, H., Ulbrich, I., Alfarra, M. R., Takami, A., Middlebrook, A. M., Sun, Y. L., Dzepina, K., Dunlea, E., Docherty, K., DeCarlo, P. F., Salcedo, D., Onasch, T., Jayne, J. T., Miyoshi, T., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R. J., Rautiainen, J., Sun, J. Y., Zhang, Y. M. & Worsnop, D. R. (2007), ‘Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced northern hemisphere midlatitudes’, *Geophysical Research Letters* **34**(13), n/a–n/a. L13801.
URL: <http://dx.doi.org/10.1029/2007GL029979>
- Zhang, Q. and Worsnop, D., Canagaratna, M. & Jimenez, J. (2005), ‘Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in pittsburgh: Insights into sources and processes of organic aerosols’, *Atmospheric Chemistry and Physics* **5**(12), 3289–3311.
- Zhao, Y., Nguyen, N. T., Presto, A. A., Hennigan, C. J., May, A. A. & Robinson, A. L. (2015), ‘Intermediate volatility organic compound emissions from on-road diesel vehicles: Chemical composition, emission factors, and estimated

secondary organic aerosol production', *Environmental Science & Technology* **49**(19), 11516–11526. PMID: 26322746.

URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b02841>

Zhao, Y., Nguyen, N. T., Presto, A. A., Hennigan, C. J., May, A. A. & Robinson, A. L. (2016), 'Intermediate volatility organic compound emissions from on-road gasoline vehicles and small off-road gasoline engines', *Environmental Science & Technology* **50**(8), 4554–4563. PMID: 27023443.

URL: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b06247>