



**Regione Toscana**

**CNR-IBIMET / LaMMA**



**Convenzione per la realizzazione di un sistema di modelli  
meteodiffusionali per la valutazione della qualità dell'aria sul  
territorio regionale**

***Configurazione sul territorio regionale del modello  
CALGRID e applicazione su un caso-studio per la  
stima dell'inquinamento da ozono***

**Autori:**

*Francesca Calastrini*

*Giovanni Gualtieri*

*10 febbraio 2004*

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>2</b>
<b>1. Aspetti generali</b>	<b>3</b>
1.1 Il problema dell'inquinamento fotochimico	3
1.2 Caratteristiche generali dell'ozono troposferico	4
1.3 Processi di formazione dell'ozono troposferico	4
<b>2. Il modello CALGRID</b>	<b>7</b>
2.1 Caratteristiche del modello CALGRID	7
2.2 Il meccanismo chimico	8
2.3 Il codice PREPEMIT	10
<b>3. Struttura della modellistica implementata e preparazione degli input</b>	<b>12</b>
3.1 Sviluppo ed implementazione del sistema di modelli RAMS-CALGRID	12
3.2 Predisposizione degli input meteorologici attraverso l'interfaccia RAMS-CALGRID	15
3.3 Definizione delle condizioni iniziali e al contorno	18
3.4 Predisposizione degli input di emissione	19
<b>4. Applicazione del modello CALGRID</b>	<b>21</b>
4.1 Dominio di studio	21
4.2 Periodo di applicazione	22
4.3 Le emissioni degli inquinanti precursori	25
4.3.1 Le emissioni puntuali	25
4.3.2 Le emissioni areali	27
<b>5. Analisi dei risultati</b>	<b>33</b>
5.1 Analisi di sensibilità di CALGRID	33
5.2 Andamento spaziale delle concentrazioni stimate	35
5.3 Confronto delle stime di concentrazione con le misure delle stazioni chimiche	39
5.3.1 Limiti di validità del confronto	39
5.3.2 Le stazioni chimiche presenti	42
5.3.3 Le stazioni prescelte per il confronto	42
5.3.4 Confronto tra gli andamenti storici e analisi dei risultati	44
<b>Conclusioni e prospettive future</b>	<b>48</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>51</b>

## Introduzione

Il presente rapporto documenta il terzo periodo di attività relativo alla convenzione stipulata tra Regione Toscana e CNR-IBIMET / LaMMA per lo sviluppo e l'implementazione sul territorio regionale del sistema di modelli meteorodiffusionali RAMS-CALMET-CALPUFF/CALGRID.

Dopo aver illustrato le caratteristiche dell'archivio RAMS, che costituisce la base-dati meteorologica dell'intero sistema di modelli (rapporto 1), e descritto le modalità di sviluppo e implementazione sul contesto regionale della filiera RAMS-CALMET-CALPUFF, finalizzata a studiare la diffusione degli inquinanti inerti o debolmente reattivi, sia in modalità *short-term* che *long-term* (rapporto 2), nel presente documento verranno illustrate tutte le procedure di sviluppo e implementazione della filiera RAMS-CALGRID, finalizzata allo studio dell'inquinamento fotochimico. Tale filiera, che costituisce la seconda opzione modellistica dell'intero sistema, è stata configurata sul territorio regionale, e ne è stata effettuata un'applicazione ad un caso-studio per una prima valutazione dei livelli di concentrazione di ozono stimati a scala regionale.

Il presente documento introduce innanzitutto gli aspetti generali della complessa problematica legata ai processi di produzione, dispersione e rimozione dell'ozono in atmosfera. Verrà inoltre illustrata la struttura logico-matematica, basata sulla filiera di modelli RAMS-CALGRID, attraverso cui il problema è stato affrontato e se n'è data applicazione al caso della regione Toscana.

Di seguito, oltre a descrivere gli aspetti funzionali del modello diffusionale implementato (CALGRID), verranno evidenziate in dettaglio le modalità di acquisizione e riformattazione delle informazioni in ingresso al modello, nonché le caratteristiche dei moduli e preprocessori utilizzati a tale scopo.

I capitoli conclusivi del documento saranno incentrati sulla descrizione del caso-studio preso in esame, con riferimento alle specifiche di applicazione ed alle problematiche incontrate. Particolare attenzione sarà infine rivolta all'analisi dei risultati forniti dal modello, sia attraverso una valutazione d'insieme degli andamenti spaziali, che attraverso un confronto puntuale con alcune stazioni chimiche presenti sul territorio.

# 1. Aspetti generali

## 1.1 Il problema dell'inquinamento fotochimico

Lo smog fotochimico rappresenta una delle forme d'inquinamento atmosferico più nocive per la collettività. Esso è costituito da un insieme di inquinanti, tra cui l'ozono ( $O_3$ ), il biossido di azoto ( $NO_2$ ), i nitrati organici, la formaldeide (HCHO), i perossiacetilnitrati (PAN), che si formano a seguito di reazioni chimiche innescate dalla radiazione solare; parte di questi composti, inoltre, contribuisce alla formazione di componenti del particolato atmosferico.

Gli inquinanti fotochimici sono quindi secondari, in quanto non vengono emessi direttamente dalle sorgenti, ma sono il risultato di reazioni che hanno luogo in atmosfera e che coinvolgono in generale altri inquinanti, definiti "precursori" dello smog fotochimico. In particolare, nella formazione dell'ozono giocano un ruolo fondamentale gli ossidi di azoto ( $NO_x$ ) ed i composti organici volatili (COV).

Tutto ciò rende problematico il controllo della qualità dell'aria: a differenza di quanto accade per gli inquinanti primari, per i quali ad una riduzione delle emissioni corrisponde una riduzione delle concentrazioni, nel caso dell'ozono e, più in generale dell'inquinamento fotochimico, l'ambito e l'entità degli interventi sulle fonti risultano estremamente complessi. L'aumento dei livelli di smog fotochimico in atmosfera è dovuto all'intensità e alla persistenza dell'azione dell'irraggiamento solare ed alla presenza di elevate concentrazioni dei precursori. Inoltre, i processi alla base delle reazioni che portano alla formazione degli inquinanti fotochimici sono fortemente non lineari: ad esempio, ad una riduzione di uno dei precursori può addirittura corrispondere un aumento delle concentrazioni dell'inquinante secondario.

La gestione del problema è ulteriormente complicata dalle scale spaziali interessate: i processi di trasporto da parte del vento interessano percorsi di centinaia di chilometri, nel corso dei quali le masse d'aria possono arricchirsi di nuovi contributi di precursori provenienti dalle fonti emissive incontrate, con conseguente aumento dei livelli d'inquinamento fotochimico in aree anche distanti dalle fonti emissive. Un tipico esempio è rappresentato dalle alte concentrazioni di ozono riscontrate in aree rurali o boschive sottovento rispetto a zone fortemente urbanizzate o industrializzate [9].

In generale, quindi, per ottenere una riduzione degli inquinanti fotochimici è necessario operare in modo integrato sull'insieme dei precursori e su domini spaziali

più grandi rispetto alle aree in cui si registrano elevate concentrazioni delle sostanze in esame.

## 1.2 Caratteristiche generali dell'ozono troposferico

L'ozono è, insieme al biossido di azoto, la manifestazione più evidente della presenza di smog fotochimico in una determinata area.

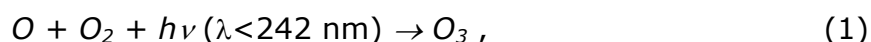
Mentre altri inquinanti convenzionali hanno fatto registrare delle apprezzabili riduzioni di concentrazione negli ultimi anni, i livelli dell'ozono al contrario hanno dato luogo a frequenti superamenti delle soglie di attenzione e di allarme, soprattutto nei mesi estivi.

Se l'ozono stratosferico, che rappresenta circa il 90% del totale, svolge un ruolo benefico per la sua capacità di intercettare le componenti più energetiche della radiazione ultravioletta, nella troposfera le sue proprietà ossidanti fanno sì che elevate concentrazioni risultino nocive, sia per gli ecosistemi vegetali che per gli animali e l'uomo. Elevate concentrazioni di ozono provocano danni alle colture, alle foreste (riducendo l'attività di fotosintesi), ed ai materiali in generale (aggregando plastiche, fibre, etc.), mentre gli effetti riscontrati sulla popolazione esposta riguardano principalmente la riduzione delle funzioni respiratorie e l'irritazione delle mucose.

Mentre nella stratosfera l'ozono va riducendosi a causa delle emissioni antropiche di alcuni gas (freon, clorofluorocarburi, etc.), nella troposfera le attività umane che comportano l'emissione di ossidi di azoto e di composti organici volatili sono alla base dei forti incrementi di concentrazione di ozono riscontrati.

## 1.3 Processi di formazione dell'ozono troposferico

Nella stratosfera, a seguito di processi naturali, l'ozono viene generato attraverso una reazione fotochimica nella quale l'azione della radiazione solare più energetica (dovuta in particolare ai fotoni di lunghezza d'onda minore di 242 nm) porta alla scissione delle molecole di ossigeno in elementi monoatomici, che combinandosi poi con le altre molecole di ossigeno presenti formano l'ozono, secondo la reazione:

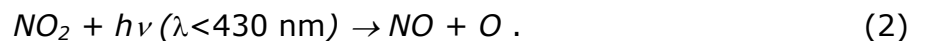


Nella troposfera (ca. 10 Km di spessore), e in particolare all'interno dello strato limite o PBL (fino a ca. 1÷3 Km dal suolo), la presenza dell'ozono è sostanzialmente riconducibile a due distinti meccanismi:

- il trasporto verso il basso di aria stratosferica in particolari condizioni meteorologiche (intrusioni stratosferiche);
- la formazione di ozono all'interno della troposfera per reazioni chimiche degli inquinanti precursori.

Nel primo caso, in particolari condizioni meteorologiche, una piccola frazione dell'ozono formatosi nella stratosfera penetra nel PBL, dando luogo alle concentrazioni di fondo dell'O<sub>3</sub> nella bassa atmosfera. L'intrusione dell'ozono della stratosfera all'interno del PBL a seguito di rilevanti tempeste convettive è responsabile di alcuni elevati livelli di concentrazione raggiunti per via naturale.

Nel secondo caso, la generazione dell'ozono risulta un fenomeno di tipo antropico. Essa è ancora un processo fotochimico, nel quale l'NO<sub>2</sub> viene dissociato per fotolisi in NO e in O monoatomico dalla radiazione solare:



Ne consegue che, attraverso una reazione analoga alla (1), l'elemento monoatomico di ossigeno si combina rapidamente con l'O<sub>2</sub> dando luogo all'ozono.

In definitiva, la generazione dell'ozono all'interno del PBL può essere espressa attraverso un'unica reazione, combinando la (2) e la (1) in sequenza:



Per contro, le quote di O<sub>3</sub> presenti nell'atmosfera vengono a ridursi reagendo con l'NO emesso nei processi di combustione, secondo quella che rappresenta la reazione inversa della (3):

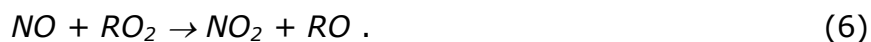


All'interno dello strato di miscelamento, tale reazione ha luogo con particolare efficacia di notte, in quanto in assenza di radiazione solare l'NO<sub>2</sub> non può essere ulteriormente dissociato secondo la (2), e pertanto non può aver luogo la (3). In ogni caso, al di sopra dello strato di miscelamento l'ozono tende a non estinguersi, potendo perciò ricadere al suolo per fumigazione il mattino seguente, allorquando l'inversione termica notturna a livello del suolo scompare [5].

In definitiva, quindi, l'ozono verrebbe prodotto dalla reazione (3) e rimosso dalla (4), in un ciclo a produzione nulla.

Tuttavia, in atmosfera sono presenti specie molto reattive, i radicali perossilchilici (RO<sub>2</sub>), prodotti dall'ossidazione dei composti reattivi (o non-metanici)

del carbonio, genericamente indicati come "composti organici volatili" o COV, che interagiscono con i radicali ossidrilici ( $\text{OH}^\bullet$ ) e idroperossido ( $\text{H}_2\text{O}^\bullet$ ). Gli  $\text{RO}_2$  così prodotti sono in grado di ossidare l'NO, secondo la reazione:



Pertanto, in presenza di radicali perossilchilici – e quindi di idrocarburi reattivi – la reazione (6) di ossidazione dell'NO in  $\text{NO}_2$  diventa competitiva rispetto alla (4), in cui invece l' $\text{O}_3$  viene rimosso: quest'ultima reazione non ha infatti modo d'avvenire in quanto uno dei reagenti (l'NO) viene rimosso dalla reazione (6). In definitiva, quindi, l'ozono prodotto dalla reazione (3) può accumularsi nei bassi strati dell'atmosfera [4].

Riassumendo, l'intera catena di reazioni che porta alla produzione di  $\text{O}_3$  può essere schematizzata come segue:



Le specie che governano la formazione antropica dell'ozono troposferico sono quindi gli  $\text{NO}_x$  e i COV. Questi ultimi comprendono decine di categorie di specie diverse e centinaia di singoli composti, ognuno dei quali caratterizzato a sua volta da un diverso potenziale di produzione dell'ozono, funzione della diversa reattività.

Le sorgenti di  $\text{NO}_x$  sono costituite essenzialmente dalle emissioni del traffico veicolare e dagli impianti di combustione per la produzione di energia per il riscaldamento domestico.

Le sorgenti dei COV sono rappresentate dai combustibili fossili (soprattutto dal ciclo di produzione, distribuzione ed uso dei carburanti), nonché dai solventi. Non trascurabili sono anche le emissioni naturali, in particolare le emissioni vegetali di idrocarburi reattivi (terpeni ed isoprene), che nella stagione estiva possono avere un peso notevole [10].

Le elevate concentrazioni di ozono nella troposfera riscontrate negli ultimi decenni, fatti salvi alcuni episodi isolati, sono sostanzialmente da attribuire a cause antropiche e quindi al secondo meccanismo. In termini numerici, si stima che in media il 90% dell'ozono troposferico sia dovuto all'irraggiamento solare in presenza degli inquinanti precursori, mentre solo il rimanente 10% sia dovuto all'intrusione dalla stratosfera.

## 2. Il modello CALGRID

### 2.1 Caratteristiche del modello CALGRID

Lo strumento modellistico utilizzato per lo studio dell'inquinamento da ozono è il modello euleriano a griglia CALGRID. Si tratta di un modello di trasporto e dispersione non stazionario, sviluppato alla fine degli anni 80 negli Stati Uniti presso la CARB ("California Air Resource Board"), e finalizzato a studiare e risolvere le dinamiche chimiche che portano alla formazione degli inquinanti fotochimici nella bassa atmosfera [15].

Il modello è in grado di calcolare l'evoluzione temporale dei campi di concentrazione sia degli inquinanti inerti che di quelli chimicamente reattivi, su un grigliato tridimensionale costituito da strati verticali le cui quote possono anche variare nel tempo.

Per quanto riguarda la tipologia delle sorgenti di emissione trattate, CALGRID prende in esame sia quelle areali che quelle puntuali; queste ultime, in particolare, possono essere fisse (a tassi variabili o stazionari), oppure mobili (a tasso costante).

CALGRID presenta una struttura modulare, che gli conferisce un'elevata flessibilità, ed offre ad utenti esperti la possibilità di effettuare eventuali modifiche, aggiornamenti o integrazioni. I moduli di cui si compone CALGRID sono essenzialmente i seguenti [6]:

- moduli di avvezione e diffusione orizzontale;
- moduli di trasporto e diffusione verticale;
- moduli per il calcolo della deposizione in funzione dei parametri geofisici, delle condizioni meteo e delle specie considerate;
- moduli di integrazione delle equazioni chimiche;
- moduli per il calcolo delle concentrazioni di tutte le speci chimiche modellizzate.

Tutti i moduli vengono utilizzati in sequenza per il calcolo delle concentrazioni al passo temporale "i+1"-esimo in funzione delle concentrazioni ottenute al passo precedente. In realtà, tutti i fenomeni trattati dai diversi moduli avvengono simultaneamente in atmosfera, ma la complessità del sistema di equazioni cui si giungerebbe risulterebbe realisticamente ingestibile. Il fatto di analizzare separatamente tali fenomeni introduce degli errori, ma permette di utilizzare, per ogni singolo modulo, la tecnica numerica ottimale per la soluzione delle equazioni da essi trattate [8].



In quanto modello euleriano, in CALGRID le equazioni alle derivate parziali di avvezione e di diffusione di un inquinante in atmosfera vengono risolte attraverso metodi numerici alle differenze finite e agli elementi finiti. Il sistema di equazioni differenziali utilizzato per calcolare le concentrazioni degli inquinanti risultanti dai bilanci di reazioni è costituito da tante incognite quante sono le specie chimicamente attive considerate. Tale sistema risulta alquanto complesso, in quanto il numero di una specie, prodotta o rimossa nell'unità di tempo, dipende dalle concentrazioni delle altre specie reagenti. Il sistema di equazioni accoppiate risultante viene risolto nel modello con un opportuno metodo di pseudo-stazionarietà.

### 2.2 Il meccanismo chimico

Lo studio della formazione, del trasporto e della diffusione degli inquinanti secondari in atmosfera è molto complesso data l'entità dei precursori, la mole delle reazioni chimiche che avvengono – contemporaneamente ed in successione - e l'elevato numero delle specie-prodotto ottenute.

La modellizzazione di tutti questi fenomeni, che peraltro riguardano scale spaziali estese e sono in stretta correlazione con le variabili meteorologiche – radiazione solare, temperatura, vento, umidità, etc. – sarebbe praticamente impossibile senza ricorrere a schemi semplificativi. A tale scopo, sono stati sviluppati alcuni meccanismi chimici che consentono di affrontare il problema con un approccio semplificato, tenendo conto unicamente delle principali reazioni chimiche.

In particolare il processo di semplificazione, che si attua attraverso la cosiddetta "condensazione" ( o "*lumping*"), riguarda tre punti:

- riduzione del numero di composti organici primari emessi mediante la costituzione di opportune specie-gruppo;
- esclusione delle reazioni chimiche che risultano trascurabili;
- riduzione del numero di composti organici secondari prodotti nelle reazioni.

Le tecniche di raggruppamento delle specie chimiche avvengono in base al legame chimico e alla reattività.

In linea di principio, la scelta di un meccanismo chimico, oltre che dalla disponibilità delle risorse di calcolo, dipende dal profilo tipico delle emissioni della regione oggetto di studio, in quanto le approssimazioni adottate dal meccanismo possono essere più o meno valide a seconda della percentuale di specie chimiche presenti.

Tab. 1 – Elenco delle specie chimiche modellizzate, trasportate ed emesse in CALGRID.

N.	Sigla	Nome	modellizzate	trasportate	emesse
<b>Specie attive</b>					
1	ALK1	Alcani a bassa reattività	*	*	*
2	ALK2	Alcani ad alta reattività	*	*	*
3	ARO1	Aromatici a bassa reattività	*	*	*
4	ARO2	Aromatici ad alta reattività	*	*	*
5	CCHO	Acetaldeide	*	*	*
6	CO	Monossido di carbonio	*	*	*
7	ETHE	Etilene	*	*	*
8	HCHO	Formaldeide	*	*	*
9	MEK	Metil-Etil chetone ed altri chetoni	*	*	*
10	NO	Monossido di azoto	*	*	*
11	NO2	Biossido di azoto	*	*	*
12	OLE1	Alcheni a bassa reattività	*	*	*
13	OLE2	Alcheni ad alta reattività	*	*	*
14	OLE3	Alcheni biogenici	*	*	*
15	RCHO	Aldeidi superiori	*	*	*
16	SO2	Biossido di zolfo	*	*	*
17	AFG2	Prodotti di frammentazione dei composti aromatici	*	*	
18	C2CO-O2.	Radicale propionil-perossido	*	*	
19	CCO-O2.	Radicale acetil-perossido	*	*	
20	CRES	Cresoli e altri composti fenolici	*	*	
21	ETOH	Alcol etilico	*	*	
22	HNO3	Acido nitrico	*	*	
23	HNO4	Acido perossinitrico	*	*	
24	HO2	Radicale perossido	*	*	
25	HO2H	Perossido di idrogeno	*	*	
26	HONO	Acido nitroso	*	*	
27	MEOH	Alcol metilico	*	*	
28	MGLY	Metil-Gliosale	*	*	
29	MTBE	Metil-Tert-Butil Etere	*	*	
30	N2O5	Pentossido di azoto	*	*	
31	NO3	Radicale nitrato	*	*	
32	O3	Ozono	*	*	
33	-OOH	Prodotti di reazioni che coinvolgono i radicali HO2	*	*	
34	PAN	Perossi-Acetil-Nitrati	*	*	
35	PPN	Perossi-Propionil-Nitrati	*	*	
36	RNO3	Nitrati organici	*	*	
37	RO2	Radicali perossidi organici totali	*	*	
<b>Specie-prodotto</b>					
38	CO2	Anidride carbonica	*	*	
39	SULF	Acido solforico	*	*	
40	-C	Carbonio perduto nelle reazioni	*	*	
<b>Specie stazionarie</b>					
41	HO.		*		
42	O		*		
43	O*1D2		*		
44	O3OLSB		*		
45	RO2-R.		*		
46	RO2-N.		*		
47	R2O2.		*		
48	HOCOO.		*		
49	BZ-O.		*		
<b>Specie costanti</b>					
50	H2O	Acqua	*		

Il meccanismo chimico condensato utilizzato in CALGRID è il SAPRC '90 (*file* "COND2243.MOD"), realizzato dalla SAPRC ("Statewide Air Pollution Research Center") per la CARB [10]. Tale meccanismo considera 60 specie chimiche e 160 reazioni; tali specie sono suddivise in quattro categorie, a seconda dei tempi di reazione e delle concentrazioni in cui si presentano in atmosfera:

- specie attive.
- specie-prodotto;
- specie stazionarie;
- specie costanti.

Al primo gruppo appartengono le specie per le quali, non potendosi applicare nessuna ipotesi semplificativa, le reazioni cinetiche vengono integrate esplicitamente; le specie del secondo gruppo compaiono nelle equazioni come prodotti di reazione e mai come reagenti; per il terzo gruppo si assume che le reazioni si svolgano in condizioni di equilibrio pseudo-stazionario; per le specie del quarto gruppo le concentrazioni, essendo molto elevate rispetto a tutte le altre, non vengono influenzate dalle reazioni e quindi rimangono costanti durante la simulazione.

Il meccanismo chimico prevede inoltre di raggruppare molte specie in classi omogenee (specie-gruppo), che contengono specie chimiche che reagiscono secondo lo stesso meccanismo e con velocità di reazione simili.

In Tab. 1 vengono riportate per esteso le specie chimiche e le specie-gruppo modellizzate nel presente caso-studio; viene inoltre segnalato quali specie sono trasportate e/o emesse.

E' possibile utilizzare anche altri meccanismi chimici, a patto di sostituire il modulo di input (*file* "COND2243.MOD") che gestisce la parte chimica, e fornire i dati di emissioni congruenti; per la preparazione di un diverso meccanismo chimico si può ricorrere al codice PREPGM, anch'esso sviluppato dalla SAPRC per la CARB.

### 2.3 Il codice PREPEMIT

Una volta scelto il meccanismo chimico, è necessario che le emissioni fornite in *input* al modello siano congruenti per quanto riguarda le specie-gruppo presenti.

Si tratta quindi di convertire le specie chimiche presenti nelle specie considerate dal modello chimico: per effettuare questa operazione esiste uno specifico codice, PREPEMIT, anch'esso sviluppato dalla SAPRC.

In realtà, l'utilizzo del PREPEMIT prevede che le emissioni siano codificate in base alla metodologia SAROAD dell'EPA [10], che permette di classificare le emissioni in

oltre 350 classi, corrispondenti o ad un singolo inquinante, o a gruppi di inquinanti con caratteristiche simili.

In questo caso, il PREPEMIT permette di determinare la velocità di reazione delle specie-gruppo del particolare modello chimico ed i fattori con cui "pesare" le emissioni delle classi SAROAD per riconvertirle nelle classi utilizzate dal meccanismo chimico considerato. I dati di *input* richiesti sono i seguenti:

- il profilo tipico delle emissioni secondo la classificazione SAROAD;
- il tipo di meccanismo chimico;
- i criteri di assegnazione delle classi SAROAD alle specie del meccanismo chimico considerato.

Le uscite del modello sono:

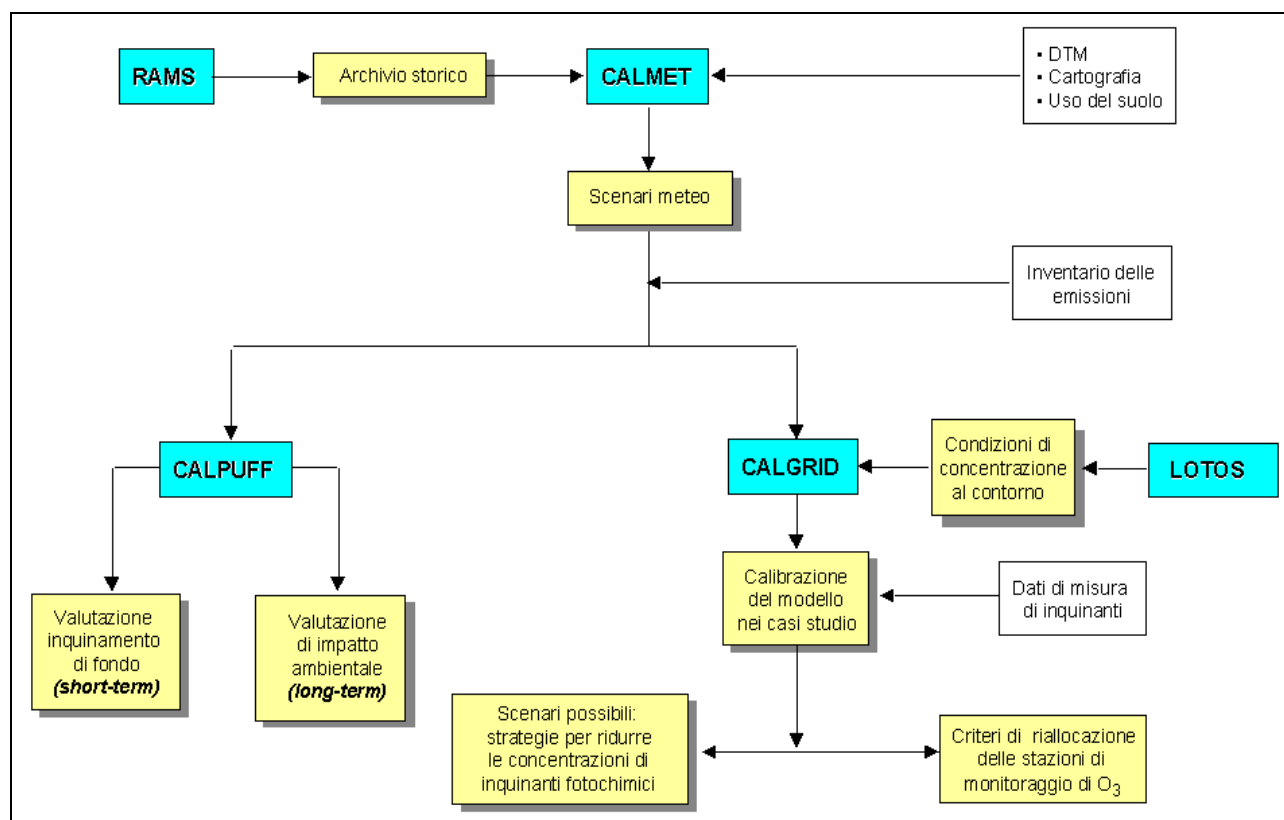
- il profilo tipico secondo le classi del meccanismo chimico;
- i valori dei coefficienti stechiometrici e delle costanti di reazione relativi alle specie-gruppo (*file* ".RXP").

I criteri con cui sono raggruppate le specie-gruppo e con cui sono definiti i corrispondenti parametri chimici si basano sul tipo di legame chimico e sulle costanti di reazione con il radicale OH<sup>•</sup>. Si distinguono le specie che reagiscono velocemente da quelle che reagiscono lentamente: nel primo caso il peso di ciascun composto all'interno della specie-gruppo dipende dalla quantità in cui è presente nelle emissioni; nel secondo caso, invece, dipende dalla velocità di reazione con il radicale OH<sup>•</sup> e dal peso relativo di tali radicali.

## 3. Struttura della modellistica implementata e preparazione degli input

### 3.1 Sviluppo ed implementazione del sistema di modelli RAMS-CALGRID

La modellistica per lo studio dell'inquinamento da ozono è stata messa a punto implementando sul territorio regionale la catena di modelli RAMS-CALGRID. Essa è basata sull'utilizzo dei campi meteo forniti dal modello RAMS, sulla loro rielaborazione attraverso un modulo appositamente sviluppato, e infine sull'impiego del modello fotochimico CALGRID per la stima delle concentrazioni. Tale catena di modelli fa parte del sistema integrato sviluppato nell'ambito della stessa Convenzione, che include anche i modelli meteo-diffusionali CALMET-CALPUFF, secondo lo schema riportato in Fig. 1. Anche l'implementazione sul territorio regionale del sistema RAMS-CALGRID è stata avviata nel corso della precedente attività; in tal senso, la struttura logica di tale implementazione è stata descritta in dettaglio nella documentazione tecnica relativa [2], alla quale pertanto si rimanda per ogni approfondimento.



**Fig. 1** - Schema del sistema integrato di modelli meteorodiffusionali RAMS-CALMET-CALPUFF/CALGRID.

Entrando più nel merito della modellistica RAMS-CALGRID implementata nel presente caso-studio, essa presenta la struttura illustrata in dettaglio in Fig. 2.

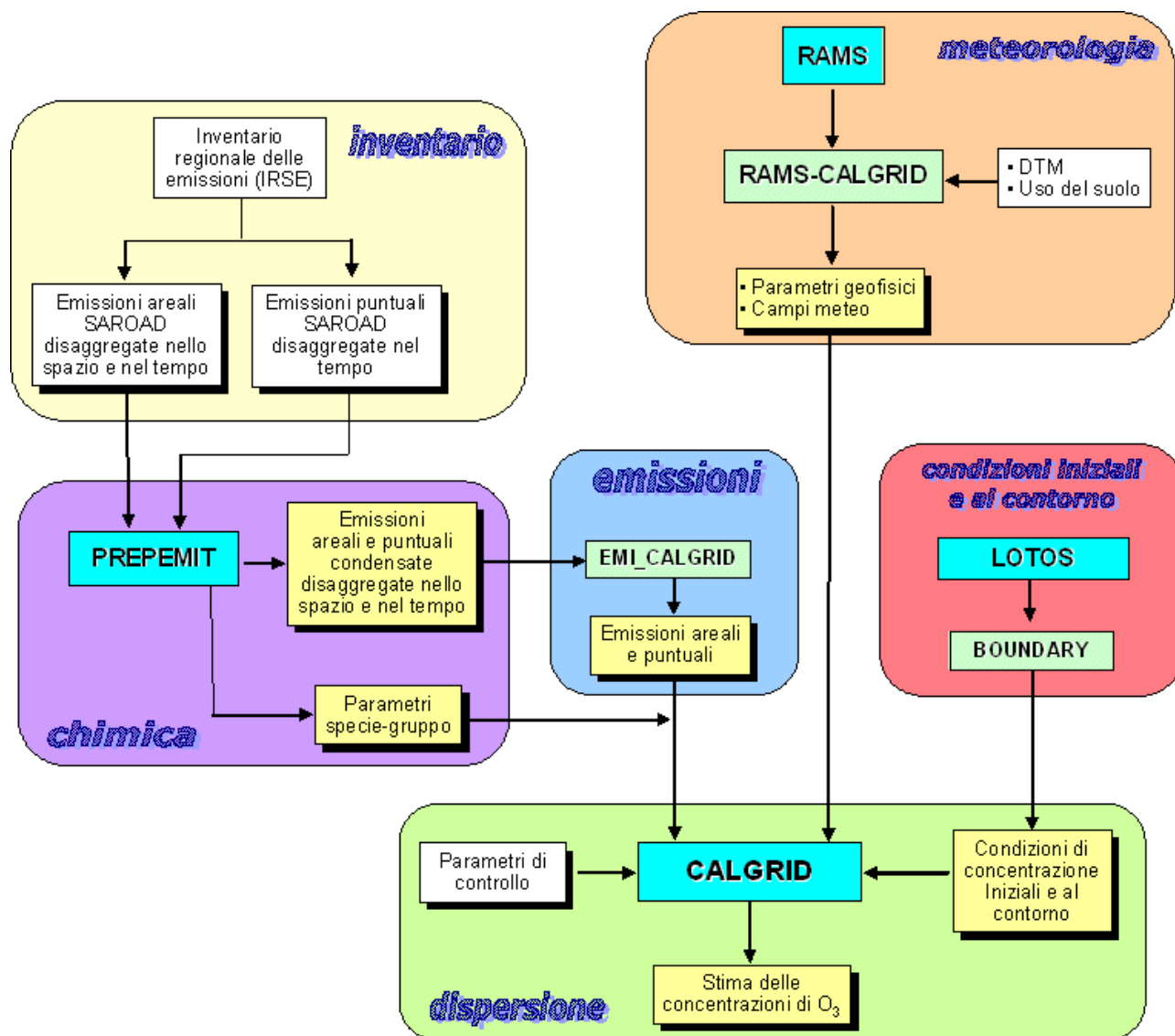


Fig. 2 - Schema di dettaglio della modellistica RAMS-CALGRID implementata.

Come si può osservare, il sistema risulta essenzialmente costituito da quattro elementi tematici, ognuno dei quali preposto a fornire in ingresso al modello diffusionale CALGRID l'input del caso: la sezione meteorologica, quella relativa alle condizioni al contorno, la sezione chimica e infine quella relativa alle emissioni.

In particolare, le modalità di implementazione della sezione meteorologica sono descritte nel § 3.2; per quanto riguarda la predisposizione degli input relativi alle condizioni iniziali e al contorno, ne viene data descrizione nel § 3.3; le modalità di implementazione e funzionamento della sezione chimica, basata sull'utilizzo del

preprocessore chimico PREPEMIT, nonché la messa a punto della parte relativa alle emissioni viene descritta in dettaglio nel § 3.4.

In dettaglio, i *file* di *input* richiesti in ingresso da CALGRID sono i seguenti:

#### **FILE DI CONTROLLO:**

- **CALGRID.inp** : *file* di controllo di CALGRID, contenente tutte le specifiche di applicazione (parametri temporali, spaziali, etc.);

#### **INPUT METEO:**

- **CALMET.dat** : *file* meteo generato dal preprocessore meteo CALMET nel formato binario standard letto da CALGRID. Include una sezione descrittiva territoriale, i campi 3-D di vento e temperatura, e una serie di campi 2-D, comprendenti anche le principali variabili micrometeorologiche.

#### **INPUT DELLE CONDIZIONI INIZIALI ED AL CONTORNO:**

- **ICON.dat** : *file* in formato binario contenente i valori di concentrazione di tutte le specie simulate all'ora iniziale nel dominio spaziale prescelto.
- **BCON.dat** : *file* in formato binario contenente i valori di concentrazione di tutte le specie simulate - variabili ora per ora - lungo le pareti del dominio spaziale prescelto.
- **TCON.dat** : *file* in formato binario contenente i valori di concentrazione di tutte le specie simulate - variabili ora per ora - alla sommità del dominio spaziale prescelto.

#### **INPUT CHIMICI:**

- **COND2243.mod** : *file* di definizione del meccanismo chimico utilizzato.
- **PROFILO.rxp** : *file* contenente i valori dei parametri cinetici e meccanicistici relativi alle specie-gruppo considerate nel meccanismo chimico condensato utilizzato.

#### **INPUT DELLE EMISSIONI:**

- **PTEMARB.dat** : *file* in formato binario contenente tutte le informazioni sulle emissioni - variabili ora per ora - relative alle sorgenti puntuali ubicate all'interno dell'area di studio.
- **AREM.dat** : *file* in formato binario contenente tutte le informazioni sulle emissioni - variabili ora per ora - relative alle sorgenti areali ubicate all'interno dell'area di studio.

I *file* di uscita generati da CALGRID sono i seguenti:

- **CONC.dat** : *file* in formato binario contenente i campi 3-D delle concentrazioni medie orarie stimate dal modello per ogni specie simulata in corrispondenza di ogni strato verticale d'interesse.
- **CALGRID.lst** : *file* in formato testuale che riassume tutte le specifiche definite dall'utente per il *run* in esame, riportandone i passi sequenziali svolti dal modello ed eventuali messaggi d'errore.
- **CHMOUT1** : *file* in formato testuale contenente tutte le specifiche del meccanismo chimico utilizzato (proprietà chimico-fisiche di tutte le specie e insieme delle reazioni cui danno luogo).

Occorre altresì aggiungere che, per l'implementazione in esame, sono state apportate delle integrazioni al codice originale di CALGRID, per quanto riguarda la sezione delle uscite numeriche. Mentre infatti il *file* binario di concentrazioni generato in uscita da CALGRID ("CONC.dat") non è direttamente visualizzabile se non utilizzando a valle il postprocessore CALPOST, nel caso in esame tali uscite di concentrazione vengono automaticamente generate in formato testuale, direttamente importabile dal *software* di postprocessazione grafica SURFER [17]. In tal modo è possibile ottenere ora per ora, direttamente in uscita da CALGRID, per ogni specie modellizzata e per ogni strato verticale d'interesse, altrettante mappe delle isocurve di concentrazione georeferenziate sul territorio in esame.

Parallelamente a tali mappe orarie di concentrazione su tutto il dominio spaziale, è possibile generare un *file* in formato tabulare che riassume sinteticamente ora per ora, oltre ai minimi e ai massimi su tutto il dominio, i valori di concentrazione stimati da CALGRID in alcuni punti di particolare interesse, come ad es. in corrispondenza dei nodi del grigliato più prossimi alle stazioni chimiche d'interesse. Ciò risulta particolarmente utile per operare dei confronti tra le stime e le misure.

## 3.2 Predisposizione degli *input* meteorologici attraverso l'interfaccia RAMS-CALGRID

La preparazione dell'*input* meteorologico per CALGRID è stata ottenuta sviluppando una specifica interfaccia, in grado di convertire le uscite prodotte dal modello meteorologico RAMS nei formati e nelle specifiche richiesti da CALGRID. Per ottenere questo, è stato necessario passare attraverso un preprocessore appositamente sviluppato, in grado di preparare per CALGRID i campi meteorologici e tutte le informazioni geofisiche; tale modulo di interfaccia è stato indicato con il nome "RAMS-CALGRID".

Le specifiche di implementazione e funzionamento dell'interfaccia RAMS-CALGRID sono riportate nel capitolo 4 del rapporto 2 della Convenzione in oggetto [2]. Occorre tuttavia osservare come, rispetto a quella descritta nel suddetto documento, la versione finale dell'interfaccia messa a punto e utilizzata nel presente caso-studio risulti più snella e agevole, soprattutto per il fatto che l'insieme dei campi meteo prodotti in uscita dal modello RAMS (sia 2-D che 3-D) risultino accorpati in un unico *file*, e non più suddivisi in *file* distinti per ogni singola variabile meteorologica considerata.



L'interfaccia sviluppata risolve "internamente" tutte le problematiche di conversione tra RAMS e CALGRID. Più precisamente, in ingresso tale interfaccia prevede l'introduzione di tre diversi tipi d'informazione: insieme dei parametri del *run* (estremi del grigliato 3-D di calcolo, periodo della simulazione, etc.), tutte le informazioni territoriali necessarie (quote orografiche, matrice di uso del suolo, tabella di conversione tra le classi di uso-suolo e le variabili geofisiche), e infine i campi meteorologici 3-D e 2-D di tutte le variabili trattate. Ognuno di tali *input* è definito da uno specifico *file* in ingresso: quello di definizione dei parametri del *run* (appositamente preparato), quello dei parametri geofisici (anch'esso appositamente preparato), e infine quello meteorologico, ottenuto direttamente dalle uscite meteorologiche del modello RAMS.

In altri termini, l'obiettivo è quello di fornire in ingresso all'interfaccia tutti i parametri e le variabili geofisiche e meteorologiche aventi le esatte specifiche richieste in ingresso dal preprocessore CALMET, e cioè come se fossero fornite attraverso i *file* "CALMET.INP", "GEO.DAT", "SURF.DAT", "UPh.DAT", "PRECIP.DAT", "MM4.DAT", etc.

Il risultato ultimo prodotto dall'interfaccia RAMS-CALGRID è il *file* in formato testuale chiamato "CALMET.ASC", *file* di "tipo CALMET", e quindi contenente l'insieme di tutti i parametri e i campi geofisici e meteorologici necessari. Tale *file*, in ultimo, viene convertito nel formato binario standard di "CALMET.DAT" richiesto in ingresso da CALGRID.

All'interno dell'interfaccia, le informazioni geofisiche sono elaborate nei formati richiesti da CALGRID utilizzando un modulo *ad hoc* chiamato "GEO", il quale acquisisce tutte le informazioni territoriali, quali le quote orografiche e i dati di uso del suolo.

La sezione meteorologica è invece gestita da uno specifico modulo chiamato "METEO". In particolare, relativamente ai campi meteo prodotti, questi sono stati ottenuti attraverso "METEO" senza alcuna riscalatura spaziale e verticale rispetto a quelli iniziali del modello RAMS. Quanto alle variabili micrometeorologiche, laddove non fornite direttamente da RAMS, sono state ottenute utilizzando in parte le *subroutine* originali presenti all'interno del codice di CALMET e in parte sviluppandone alcune *ad hoc*, una volta opportunamente implementate all'interno del modulo "METEO" in questione.

In dettaglio, le variabili meteo acquisite direttamente da RAMS e riprodotte all'interno del *file* "CALMET.DAT" sono le seguenti:

- campi 3-D: velocità del vento, direzione del vento, componente *w* della velocità del vento, temperatura atmosferica;

- campi 2-D: altezza del PBL, velocità di frizione  $u_*$ ;
- campi 1-D (nei punti della 1<sup>a</sup> quota del grigliato): umidità relativa; radiazione solare ad onda corta.

Le rimanenti variabili necessarie a CALGRID e non fornite direttamente da RAMS, ottenute implementando all'interno dell'interfaccia una serie di *subroutine* e *function* perlopiù estrapolate dal codice di CALMET, sono le seguenti:

- campi 2-D: classe di stabilità atmosferica, lunghezza di Monin-Obukhov  $L$ , velocità di scala convettiva  $w_*$ ;
- campi 1-D (nei punti della 1<sup>a</sup> quota del grigliato): densità dell'aria.

I dati di pioggia – seppur acquisibili in quanto forniti dal RAMS – non sono stati presi in esame in quanto non necessari per l'esecuzione di CALGRID.

Le classi di stabilità in CALMET vengono calcolate attraverso una specifica *subroutine* ("PGTSTB") a partire dalle componenti  $u$  e  $v$  del vento a 10 metri, dal grado di copertura nuvoloso, dall'altezza della base delle nubi, dalle categorie di uso del suolo, e infine dall'angolo di elevazione solare rispetto all'orizzonte (con quest'ultimo parametro calcolato da un'altra *subroutine*, chiamata "SOLAR").

Il calcolo della lunghezza di Monin-Obukhov  $L$  è ottenuto implementando un algoritmo basato sul metodo empirico di Liu (1976) ed Irwin (1979) e descritto in [5]. Tale metodo consente di ricavare  $L$  a partire dalle classi di stabilità di Pasquill e della lunghezza di rugosità  $z_0$ .

Anche il calcolo della velocità di scala convettiva  $w_*$  è ottenuto implementando una specifica *subroutine*, basata sulle formule riportate in letteratura [5].

Tutte le *subroutine* del caso sono state implementate all'interno del modulo "METEO" dell'interfaccia RAMS-CALGRID.

Occorre osservare come tale interfaccia RAMS-CALGRID possa esser applicata solo nei casi in cui il grigliato tridimensionale di calcolo in uscita da CALMET sia esattamente lo stesso utilizzato in uscita da RAMS. In altri termini, l'interfaccia in questione non effettua alcuna riscalatura spaziale, non essendo implementato al suo interno il codice matematico di CALMET necessario per l'interpolazione dei campi meteo. Nei casi in cui tale riscalatura fosse necessaria, per contro, si può ricorrere ad un'altra interfaccia a ciò preposta, anch'essa specificatamente sviluppata nell'ambito della Convenzione in esame, e descritta in dettaglio nel capitolo 2 del secondo rapporto [2].

### 3.3 Definizione delle condizioni iniziali e al contorno

La preparazione delle condizioni iniziali e al contorno per CALGRID prevede la definizione di 3 *file* in formato binario: quello contenente i valori di concentrazione nell'ora che precede l'inizio della simulazione su tutto il dominio considerato ("ICON.DAT"), il *file* contenente i valori di concentrazione – variabili ora per ora – lungo le pareti del dominio ("BCON.DAT"), e infine quello contenente i valori di concentrazione – anch'esse variabili ora per ora – alla sommità del dominio stesso ("BCON.DAT").

Secondo quanto previsto nella fase di implementazione dell'intero sistema modellistico, e in accordo con lo schema riportato in Fig. 1, la definizione delle condizioni di concentrazione iniziali e ai bordi del dominio per CALGRID è basata sulle uscite prodotte dal modello a scala continentale LOTOS [12]. Tali uscite forniscono i valori stimati di concentrazione di ozono per il periodo storico considerato nell'area di studio d'interesse.

Fin dall'inizio è stata accantonata l'idea di utilizzare dati di concentrazione provenienti da stazioni chimiche ubicate esternamente all'area di studio (la regione Toscana), e ciò sia per la mancanza di dati, che soprattutto per la particolare conformazione orografica del territorio in esame.

I risultati prodotti in uscita dall'applicazione di CALGRID nel presente caso-studio (capitolo 5), ha tuttavia evidenziato come l'utilizzo delle uscite del modello LOTOS fosse fuorviante per l'accurata inizializzazione, sia temporale che spaziale, di CALGRID. Più precisamente, la disponibilità delle concentrazioni del solo ozono ha verosimilmente prodotto un palese squilibrio nel bilancio chimico necessario ad inizializzare CALGRID, mancando completamente tutte le altre specie chimiche coinvolte nelle reazioni che portano alla formazione e alla rimozione dell'ozono troposferico. Il risultato finale di tale squilibrio si è tradotto in un anomalo e del tutto inverosimile accrescimento dei valori di concentrazione di ozono stimati da CALGRID. Tutto ciò ha pertanto portato ad abbandonare per questo caso-studio l'utilizzo delle stime di concentrazione del solo ozono fornite dal modello LOTOS.

Il modo migliore per ovviare a tale problema sarebbe stato quello di disporre delle concentrazioni di tutte le specie chimiche modellizzate da CALGRID per il periodo storico e il dominio spaziale d'interesse (40 nel presente caso-studio). La reperibilità di tali dati si è tuttavia rivelata piuttosto ardua; al problema di reperire dati si affianca, oltretutto, quello della congruenza dei meccanismi di disaggregazione e condensazione delle specie chimiche utilizzati.

Pur riservandosi di seguire tale strada nelle future attività di affinamento di CALGRID, potendo oltretutto contare sull'esperienza maturata nel caso in esame e sui procedimenti di acquisizione-dati già operativi per il caso LOTOS, nel caso in questione è stata seguita una strada diversa. La definizione delle condizioni al contorno per CALGRID è stata infatti ottenuta attraverso un procedimento semplificato, seppur metodologicamente ragionevole, che ha previsto l'applicazione di CALGRID nell'area di studio e per il periodo considerato a fronte di condizioni di concentrazione iniziali e al contorno nulle, utilizzando come *input* meteorologici, chimici ed emissivi quelli definitivi del caso-studio. Le concentrazioni delle 40 specie chimiche prese in esame da CALGRID, prodotte come medie spaziali sull'intero dominio di calcolo nell'ultimo giorno della simulazione, sono state quindi assunte per definire le condizioni iniziali e al contorno per lo stesso modello. Il principio che sta alla base di tale accorgimento è quello di ipotizzare il raggiungimento di una sorta di configurazione stazionaria o di equilibrio della composizione della miscela chimica dell'atmosfera nell'area di studio e nel periodo stagionale considerato, tale quindi da poter fornire uno scenario di riferimento sufficientemente attendibile per quanto riguarda le condizioni di concentrazione al contorno.

Come sarà illustrato in dettaglio nel capitolo 5, la legittimità di tale procedimento è stata suffragata da valori stimati di concentrazione di ozono decisamente realistici.

#### 3.4 Predisposizione degli *input* di emissione

La preparazione degli *input* di emissione prevede innanzitutto di considerare le problematiche inerenti all'implementazione all'interno della catena di modelli di opportuni preprocessori che, utilizzando i dati forniti dall'inventario IRSE, producano *file* di emissioni compatibili con il meccanismo chimico adottato e con le specifiche dei formati richiesti dal modello stesso.

Una volta fissato il meccanismo chimico, il SAPRC'90 (*file* "COND2243.MOD"), ampiamente utilizzato in ambito europeo, è stato integrato all'interno della catena di modelli il modulo PREPEMIT: tale modulo assolve il compito di convertire le emissioni espresse secondo la codifica SAROAD nelle specie-gruppo proprie del meccanismo chimico e di fornire un *file* con le specifiche stechiometriche e le velocità di reazione delle stesse specie-gruppo.

In particolare, i *file* di emissione estratti dall'inventario IRSE della Regione Toscana sono relativi alle emissioni derivanti dalle sorgenti puntuali, e cioè dai principali camini presenti sul territorio regionale, e dalle emissioni areali disaggregate

spazialmente con un passo griglia di quattro chilometri, grigliato congruente con quello utilizzato per gli *input* meteo.

Tali *file* sono disaggregati temporalmente, e cioè sono relativi alle emissioni orarie del periodo temporale oggetto di studio; in particolare, la disaggregazione temporale avviene in base al mese, al giorno della settimana (feriale, prefestivo, festivo), e all'ora del giorno. Gli inquinanti presi in esame sono CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, con l'aggiunta dei COV, speciati secondo la codifica SAROAD.

In totale vengono estratti dall'inventario IRSE un *file* per le emissioni puntuali per tutti gli inquinanti, disaggregate temporalmente, e quattro *file* relativi alle emissioni areali, disaggregate spazialmente e temporalmente, rispettivamente per SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, CO, COV speciati secondo le specifiche SAROAD.

I *file* relativi alle emissioni puntuali ed areali dei COV speciati secondo la codifica SAROAD costituiscono l'input al modulo PREPEMIT: questo preprocessore utilizza l'insieme dei *file* estratti dall'inventario IRSE come profilo tipico di emissione per ottenere i valori dei coefficienti stechiometrici e delle costanti di reazione relativi alle specie-gruppo (*file* "PROFILO.RXP"), ed infine i due *file* relativi alle emissioni puntuali ed areali speciati secondo la codifica del meccanismo chimico implementato all'interno di CALGRID (*file* "COND2243.MOD").

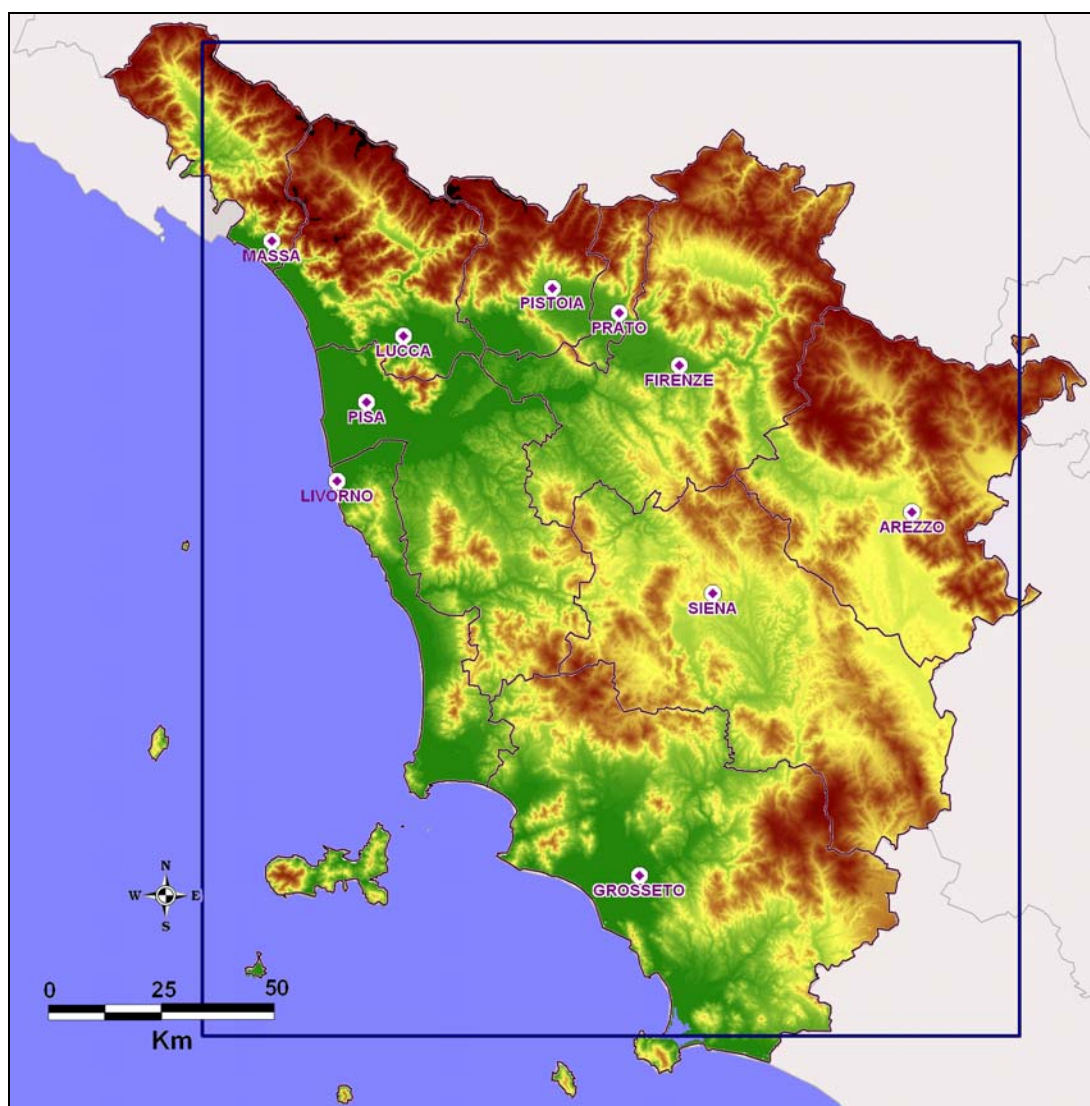
Seguendo lo schema riportato in Fig. 2, si nota come il *file* relativo alle specifiche delle specie-gruppo (*file* "PROFILO.RXP") costituisca direttamente un input a CALGRID, mentre i due *file* relativi alle emissioni puntuali ed areali in uscita dal PREPEMIT vengano ulteriormente formattati dal modulo "EMI\_CALGRID", appositamente realizzato, insieme ai *file* relativi alle emissioni areali di SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e CO per costituire i definitivi *file* di input a CALGRID, e cioè "PTMARB.DAT" e "AREM.DAT", rispettivamente per le emissioni puntuali ed areali. Per una descrizione più dettagliata del modulo "EMI\_CALGRID" si rimanda alla documentazione tecnica relativa alla precedente attività svolta nell'ambito della Convenzione con la Regione Toscana [2].

## 4. Applicazione del modello CALGRID

In questo capitolo saranno presentate tutte le specifiche della applicazione della filiera di modelli RAMS-CALGRID sul territorio della regione Toscana. Di seguito saranno illustrate le caratteristiche del dominio di studio, del periodo temporale di applicazione, con particolare attenzione alle condizioni meteo, ed infine saranno presentate le emissioni puntuali ed areali degli inquinanti precursori dell'ozono.

### 4.1 Dominio di studio

Il dominio di studio ha un'estensione pari a 184x224 km<sup>2</sup> che, come si può osservare dalla mappa geografica presentata in Fig. 3, copre quasi per intero il territorio amministrativo della regione Toscana.



**Fig. 3** – Mappa geografica dell'area di studio nella quale è stata applicata la catena di modelli RAMS-CALGRID.

Il relativo grigliato di calcolo risulta costituito da 45x55 celle nel piano, caratterizzate da una risoluzione di 4 Km. In verticale, il grigliato è di tipo "terrain-following", e presenta delle quote la cui altezza non varia nel tempo; in particolare, gli strati verticali considerati sono complessivamente 12, e vanno dalla quota zero fino a circa 3200 m dal suolo, con un infittimento maggiore in prossimità del suolo.

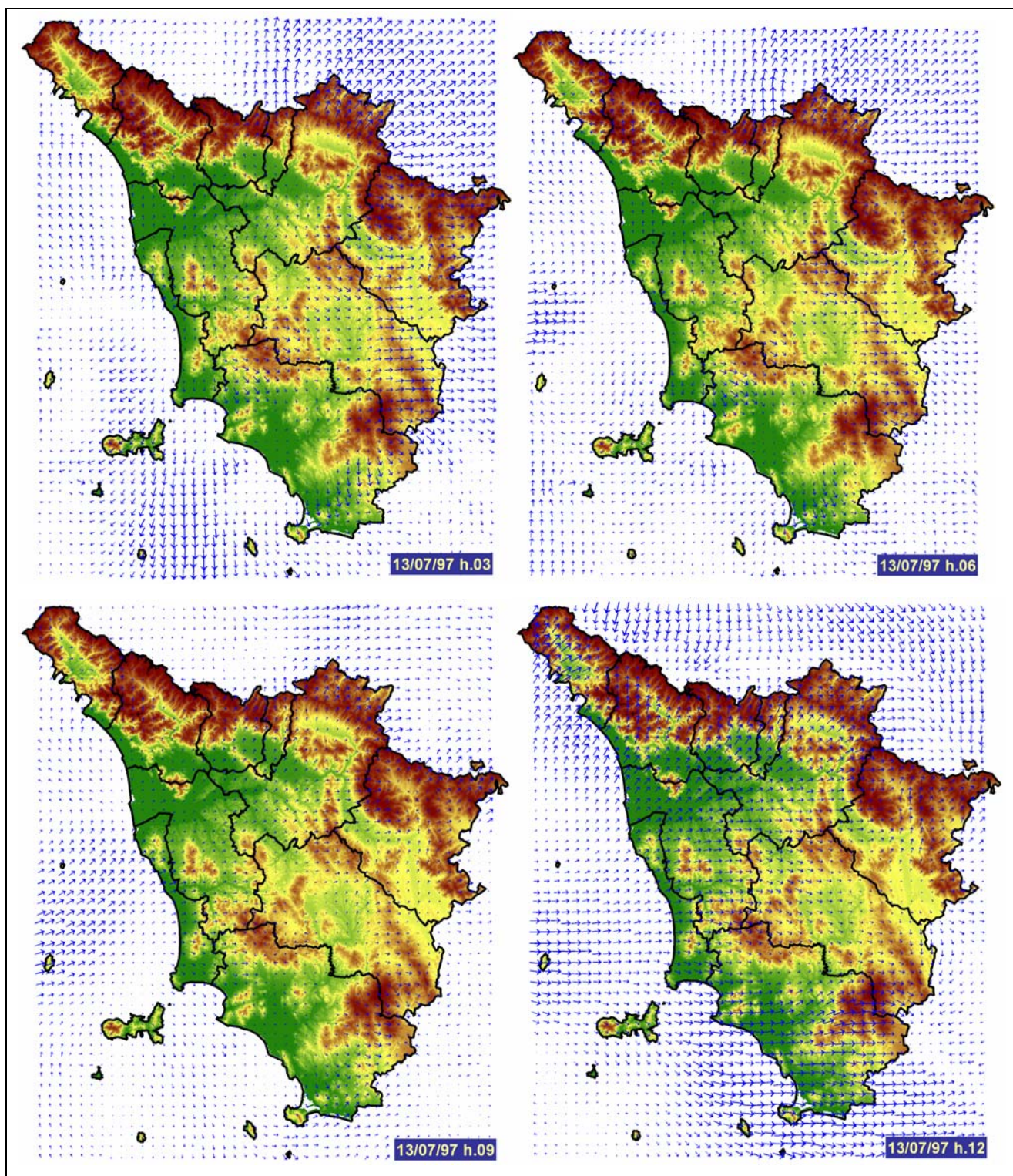
Come già evidenziato, le caratteristiche del grigliato di calcolo utilizzato in CALGRID sono strettamente legate a quelle dell'archivio RAMS da cui la catena modellistica prende l'avvio. Come illustrato nel rapporto 1 della Convenzione in esame [1], tale archivio è costituito complessivamente da 45x55 profili verticali, che ricoprono il territorio regionale attraverso 12 livelli verticali, le cui quote variano da 38 a 2856 metri s.l.s. L'utilizzo dei punti dell'archivio RAMS per CALGRID ha previsto l'assunzione che ognuno di essi fosse il centro della cella in cui ricade: pertanto, ogni punto RAMS è centro di una maglia di 4x4 Km<sup>2</sup> nel piano, mentre in verticale esso rappresenta il punto centrale del relativo strato verticale. A riguardo di quest'ultimo aspetto, occorre precisare che, poiché CALGRID richiede che il primo strato verticale sia compreso tra la quota zero e 20 m dal suolo, ciò ha comportato la necessità di approssimare il valore delle variabili stimate dal RAMS alla prima quota, passando quindi dalla quota di 38 metri a quella di 10 metri s.l.s.

## 4.2 Periodo di applicazione

L'applicazione del modello CALGRID sul territorio regionale è stata condotta in modalità *short-term*, attraverso un *run* di 4 giorni relativo al periodo storico compreso tra il 12 e il 15 luglio 1997. Tale periodo comprende sia giorni di fine-settimana (12 e 13) che feriali (14 e 15), ed è stato scelto in quanto caratterizzato da episodi acuti d'inquinamento fotochimico registrati dalle stazioni di misura dell'ozono in Toscana.

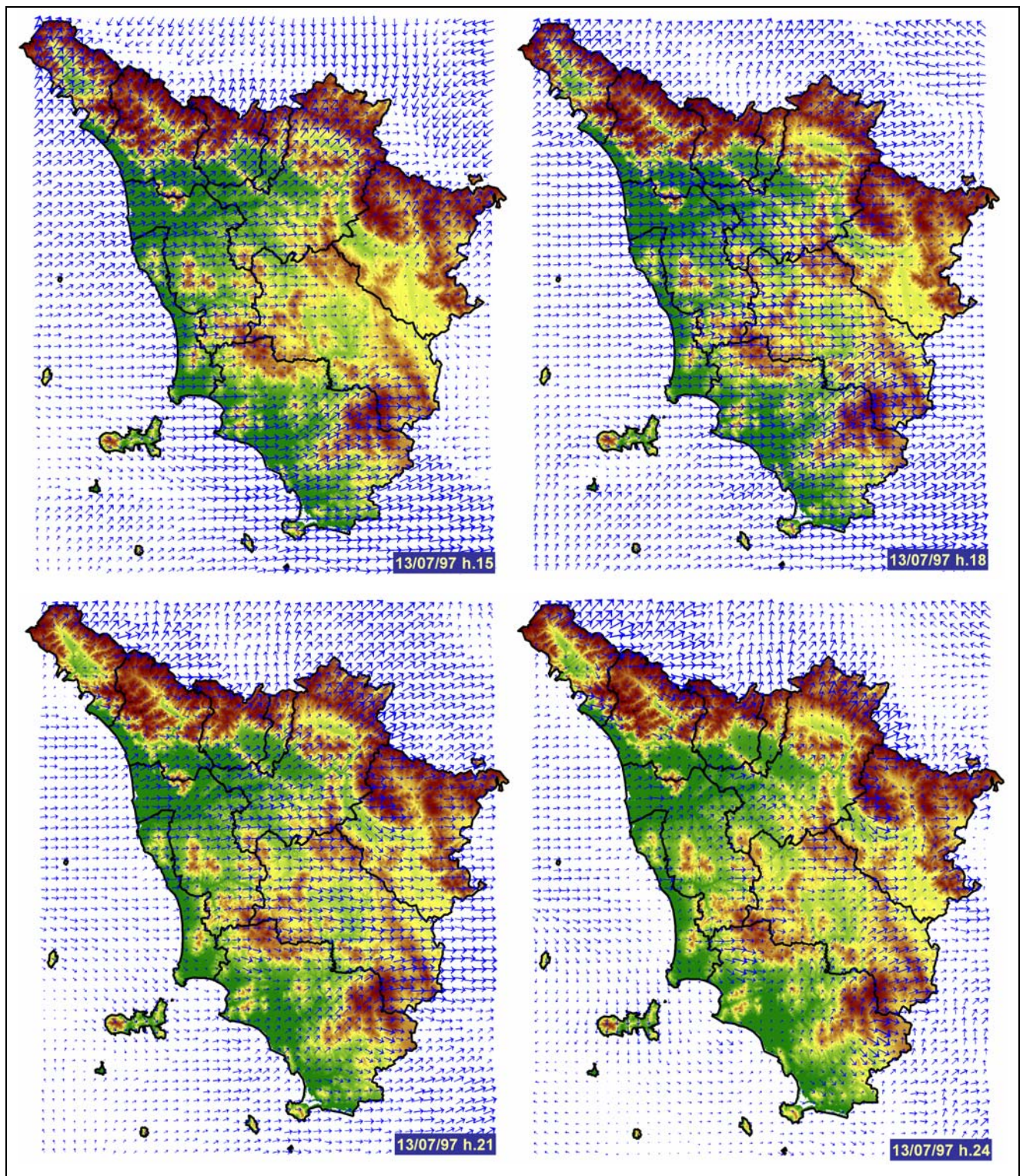
In termini meteorologici, il periodo considerato risulta caratterizzato da condizioni di alta pressione, assenza di precipitazioni ed intenso irraggiamento solare; ricorrenti e piuttosto marcate sono anche le tipiche circolazioni di brezza, sia mare-terra che montagna-pianura. Peraltro, l'assenza delle piogge risulta indispensabile in quanto CALGRID non tratta i processi di deposizione e rimozione umida.

Nelle figure che seguono – attraverso una ricostruzione temporale per passi di 3 ore – è illustrato l'andamento del campo di vento superficiale (10 m) elaborato dal modello RAMS e postprocessato da RAMS-CALGRID. A titolo di esempio, la ricostruzione si riferisce al secondo giorno della simulazione (13/07/1997), e riporta gli andamenti tra le ore 3 e le ore 12 (Fig. 4) e tra le 15 e le 24 (Fig. 5).



**Fig. 4** – Ricostruzione temporale dell'andamento del campo di vento a 10m elaborata dal modulo RAMS-CALGRID (13/07/97 hh. 03÷12).





**Fig. 5** – Ricostruzione temporale dell'andamento del campo di vento a 10m elaborata dal modulo RAMS-CALGRID (13/07/97 hh. 15÷24).

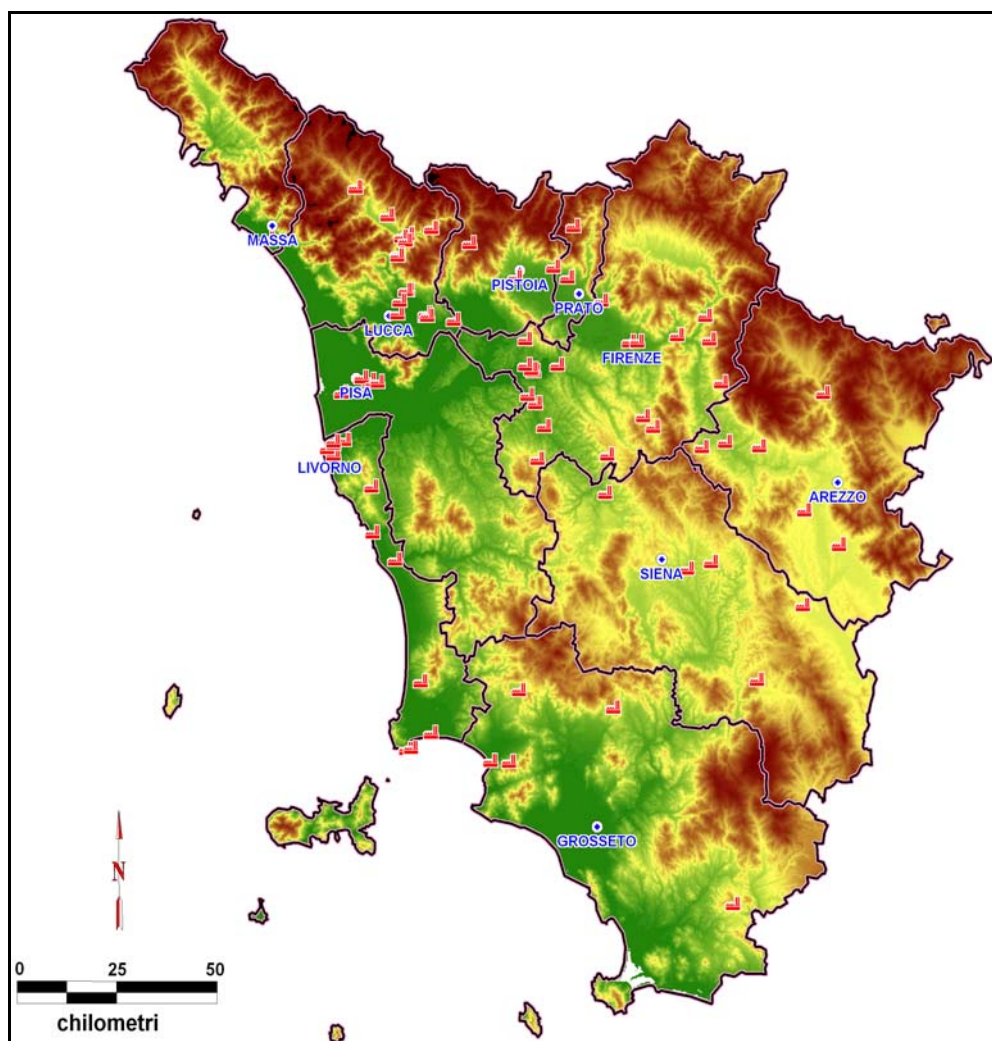
## 4.3 Le emissioni degli inquinanti precursori

### 4.3.1 Le emissioni puntuali

Le emissioni puntuali prese in considerazione per questo caso studio si riferiscono complessivamente a 379 camini, corrispondenti ai principali impianti industriali presenti sul territorio regionale: la distribuzione territoriale è mostrata in Fig. 6.

Come già illustrato nel precedente capitolo, gli inquinanti precursori presi in esame sono CO, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, e COV speciati secondo le specie-gruppo utilizzate dal modello chimico SAPRC'90.

Gli istogrammi riportati nelle Figg. 7 e 8 rappresentano il contributo totale apportato nell'arco delle 24 ore – per il giorno feriale del mese di Luglio – dai grandi complessi industriali alle emissioni di inquinanti precursori: in Fig. 7 sono riportati tutti gli inquinanti, mentre in Fig. 8 solo i composti organici volatili speciati.



**Fig. 6** – Ubicazione delle sorgenti puntuali di emissione prese in esame nel presente caso-studio.

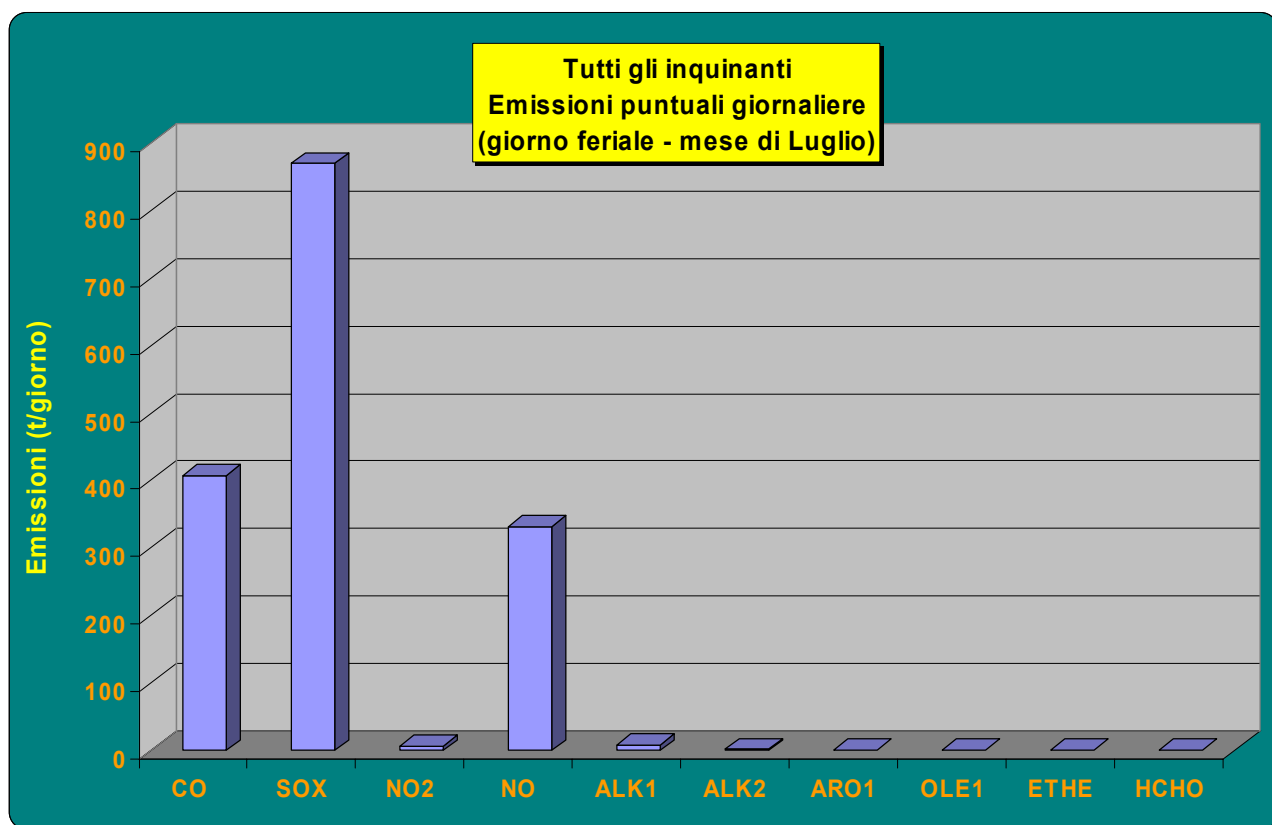


Fig. 7 - Emissioni puntuali giornaliere di tutti gli inquinanti precursori (giorno feriale - mese di Luglio).

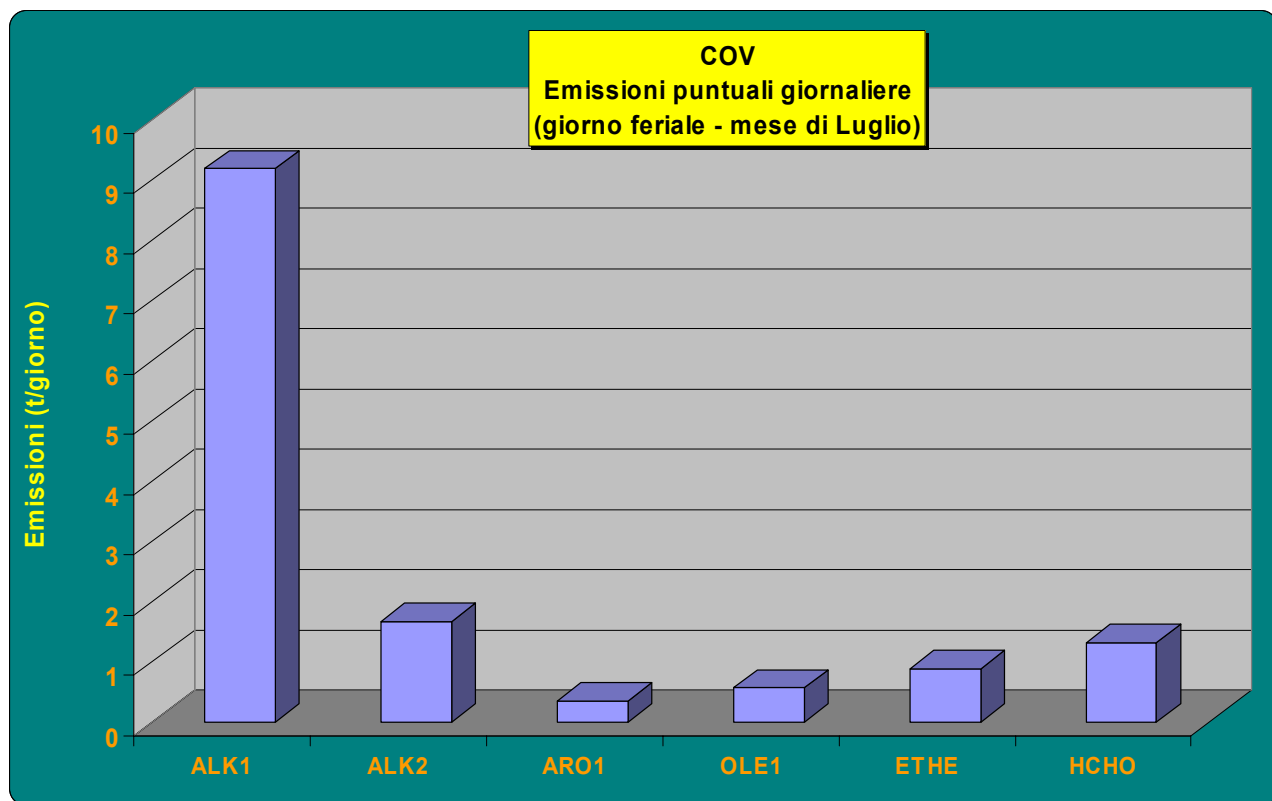


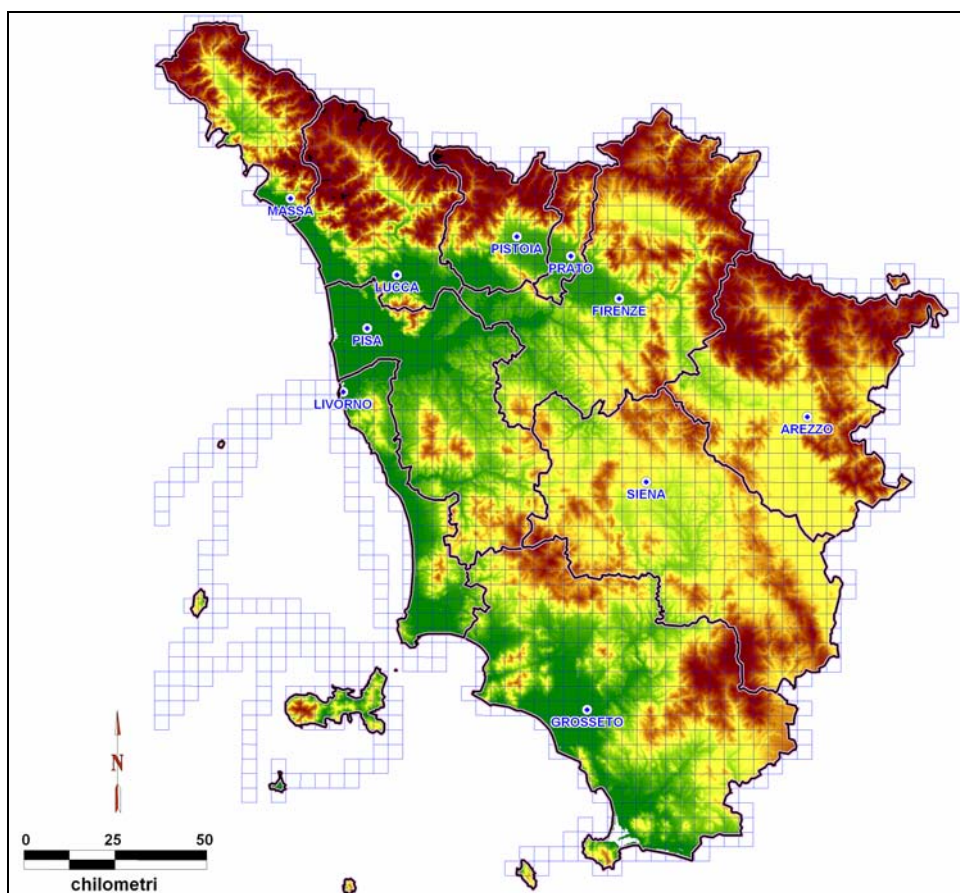
Fig. 8 - Emissioni puntuali giornaliere dei COV (giorno feriale - mese di Luglio).

Si può notare come l'inquinante emesso in maggiori quantità sia l' $\text{SO}_x$  (oltre 800 tonnellate al giorno), seguito da CO (circa 400 tonnellate al giorno) e da NO (circa 300 tonnellate al giorno); i composti organici volatili, nel loro insieme, danno un apporto scarso, dell'ordine delle 15 tonnellate al giorno.

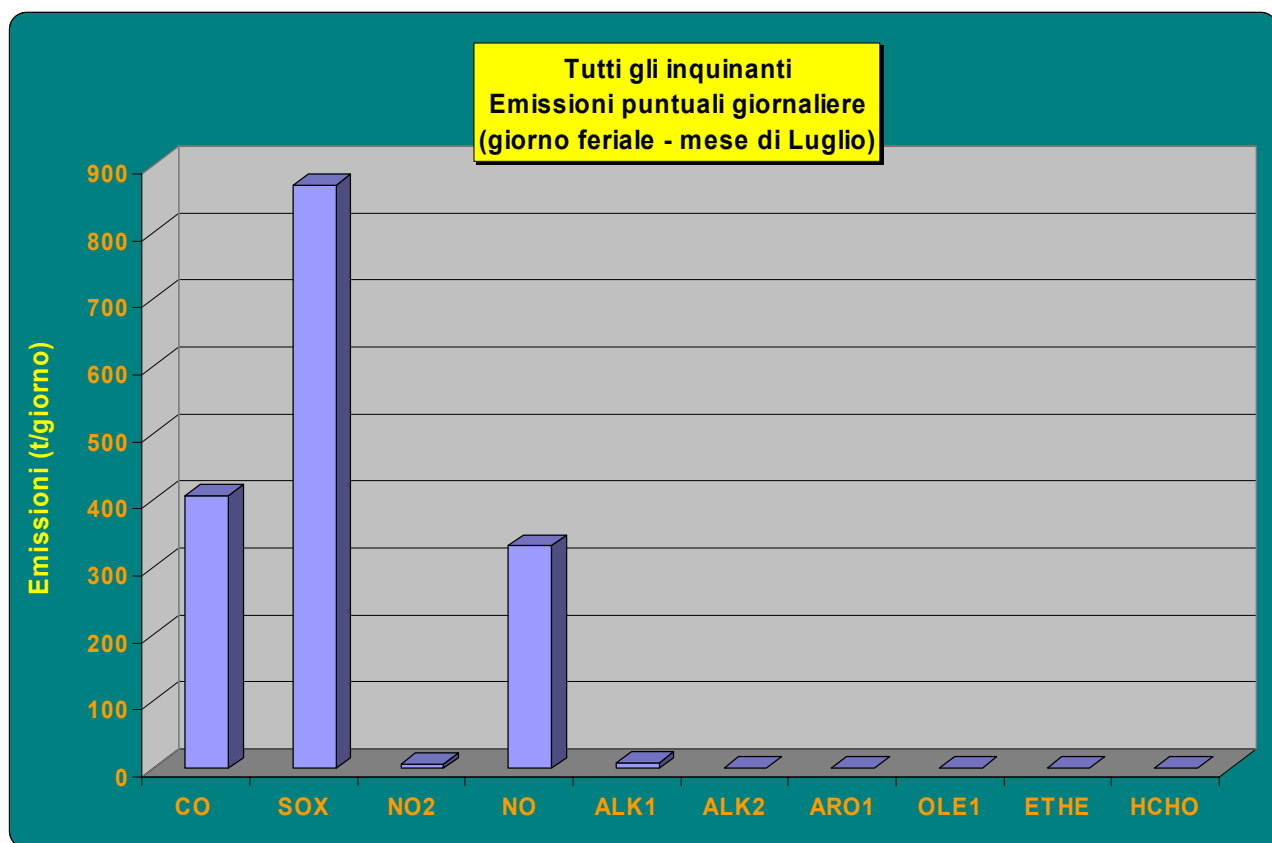
Riferendosi al grafico di Fig. 8, si può notare come non tutte le specie-gruppo dei COV siano presenti nelle emissioni da camino: in particolare, il contributo maggiore è quello apportato dalla classe ALK1 (9 tonnellate al giorno), seguito dalla classe ALK2 (circa 1 tonnellata al giorno).

#### 4.3.2 Le emissioni areali

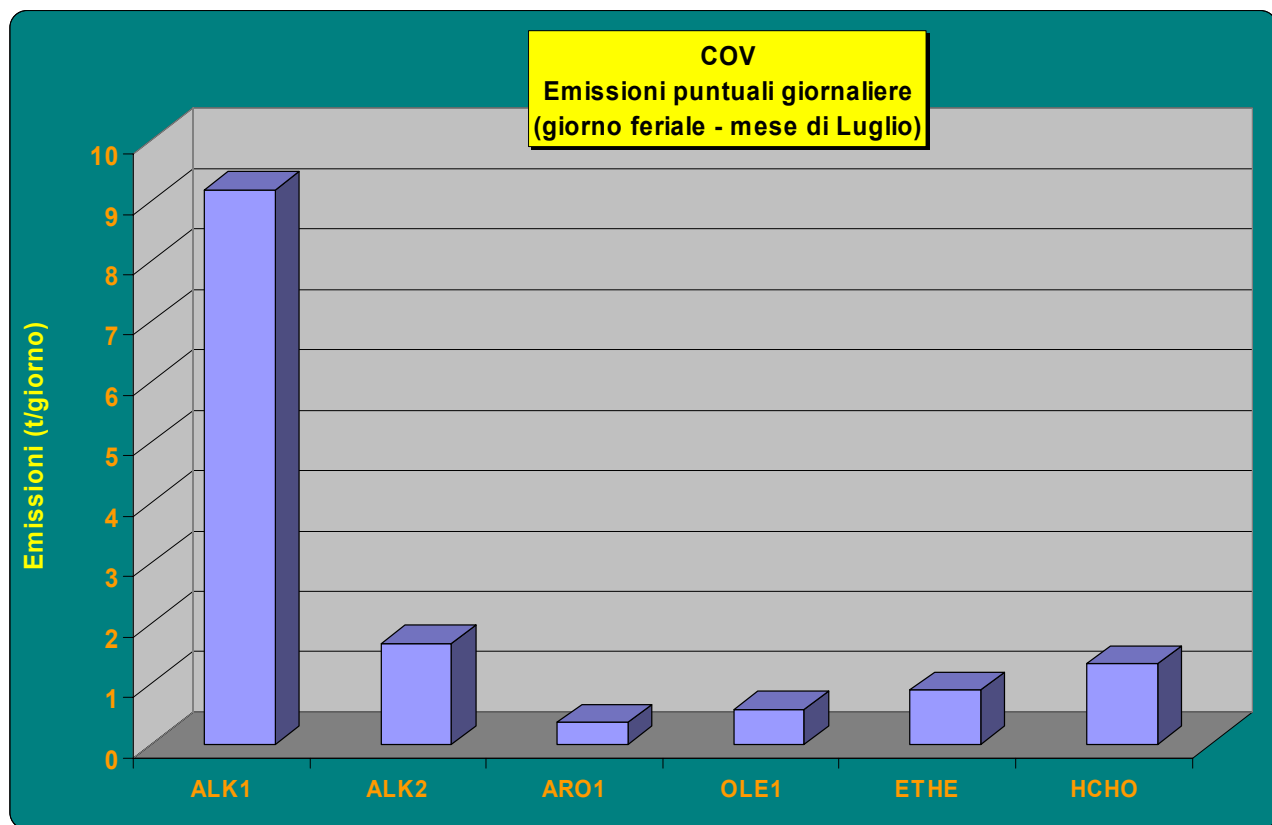
Le emissioni areali sono state disaggregate spazialmente sulla base di celle quadrate di 4 Km di lato: come si può notare dalla mappa riportata in Fig. 9, le celle non appartengono ad un dominio rettangolare (come invece avviene per tutti gli input di CALGRID), ma seguono i confini della regione, con l'eccezione delle celle che corrispondono alle principali rotte delle navi. E' stato quindi necessario far corrispondere queste celle a quelle del dominio di calcolo di CALGRID, attribuendo valori di emissione nulli alle celle non corrispondenti a quelle riportate nella mappa di Fig. 9.



**Fig. 9** – Mappa del grigliato delle sorgenti areali di emissione prese in esame nel presente caso-studio.



**Fig. 10** – Emissioni areali giornaliere degli inquinanti precursori (giorno feriale – mese di Luglio).



**Fig. 11** – Emissioni areali giornaliere dei COV (giorno feriale – mese di Luglio).

Una rappresentazione per istogrammi analoga a quella delle sorgenti puntuali è stata elaborata anche per gli inquinanti derivanti dalle sorgenti distribuite. Nelle Figg. 10 ed 11, rispettivamente, sono mostrati in particolare gli istogrammi di tutti gli inquinanti precursori e delle sole specie-gruppo relative alla speciazione dei COV. Anche in questo caso, come per le emissioni puntuali, i valori sono cumulati su 24 ore, corrispondenti al giorno feriale del mese di Luglio, e quindi sommati su tutte le celle.

In generale, dall'analisi di tali istogrammi si nota come il contributo delle sorgenti areali sia decisamente maggiore rispetto al contributo dei camini: l'inquinante emesso in maggiore quantità è il CO (circa 2500 tonnellate al giorno), seguito da NO, con circa 1000 tonnellate al giorno; solo l'SO<sub>x</sub>, con circa 100 tonnellate al giorno, è emesso in quantità superiore dai camini.

Per quanto riguarda le emissioni speciate, nel caso delle sorgenti areali sono presenti tutte le specie-gruppo considerate da CALGRID, con valori decisamente maggiori rispetto all'apporto delle sorgenti puntuali. Gli alcani sono emessi in maggior quantità (ALK1 circa 250 tonnellate al giorno, ALK2 circa 50 tonnellate al giorno), ma anche gli aromatici, le olefine e l'etilene sono emessi in quantità considerevoli (circa 20÷30 tonnellate al giorno); è da notare il contributo non trascurabile delle emissioni biogeniche (OLE3), dell'ordine delle 40 tonnellate al giorno.

Di seguito, a titolo di esempio, sono riportate le emissioni orarie dei principali precursori distribuite spazialmente sul territorio. E' stato preso in esame il caso delle ore 8: si può notare come i principali precursori di origine antropica (CO, NO, SO<sub>x</sub>, ALK1, ARO1) a tale ora siano presenti in concentrazioni maggiori lungo i principali percorsi autostradali, o in corrispondenza dei maggiori centri abitati, confermando il contributo fondamentale apportato alle emissioni dalla sorgente traffico veicolare. La mappa corrispondente alle emissioni biogeniche (OLE3) ha una distribuzione completamente diversa, con valori alti in corrispondenza alle aree boschive, e bassi o quasi nulli in corrispondenza delle aree più antropizzate.

Si deve sottolineare che, nonostante il caso-studio individuato sia costituito da due giorni feriali, uno prefestivo ed uno festivo, i dati di input relativi alle emissioni diffuse sono riferiti esclusivamente al giorno feriale: questo, come vedremo, ha aggiunto un ulteriore grado di incertezza nel confronto tra i valori di concentrazioni di ozono stimati e i dati misurati.

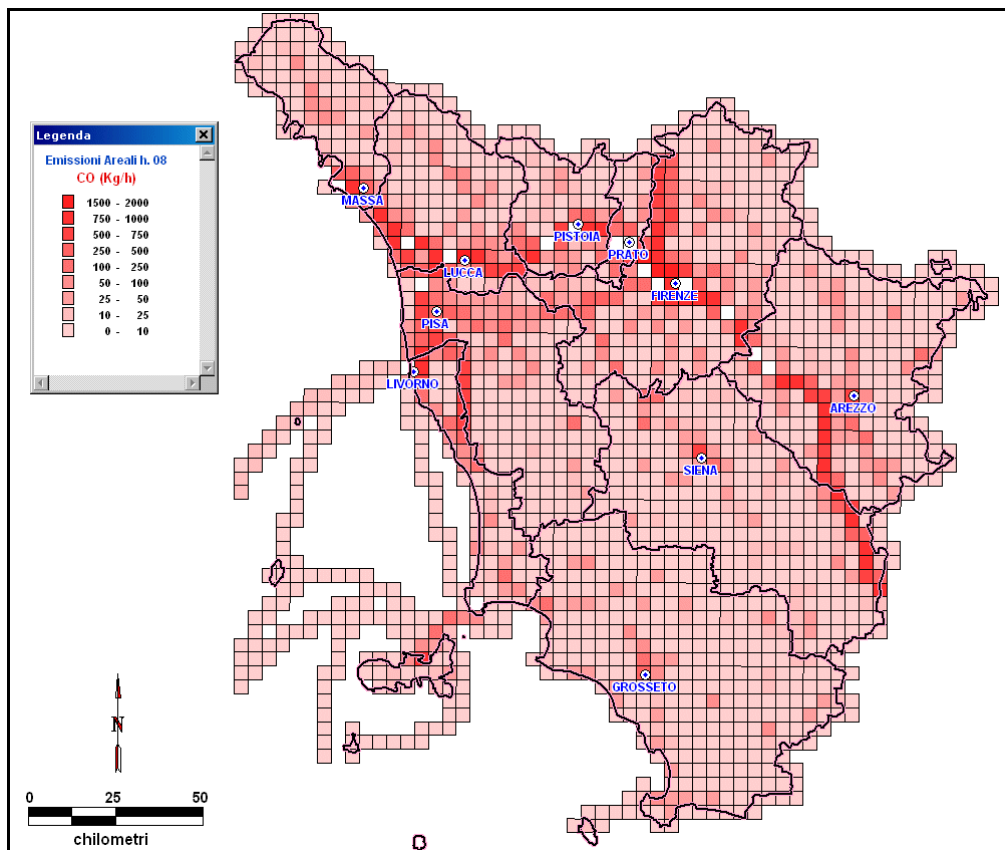


Fig. 12 – Mappa delle emissioni areali orarie di CO su tutta la Toscana (h. 08 - giorno feriale di Luglio).

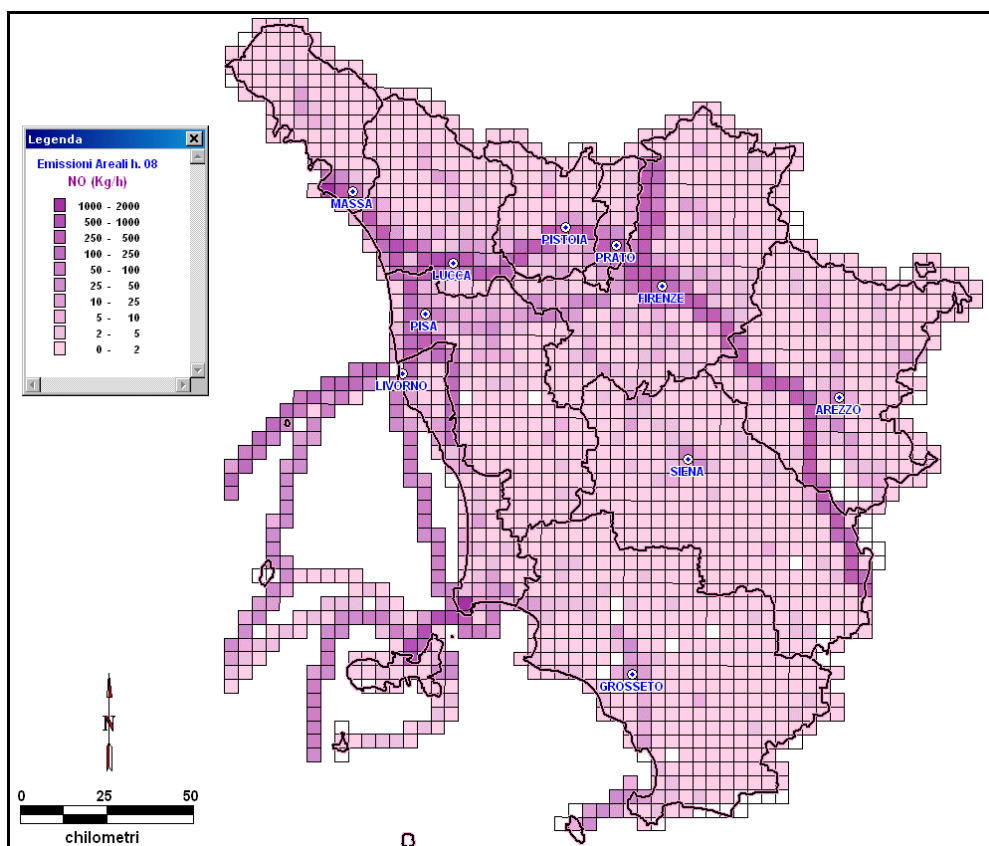
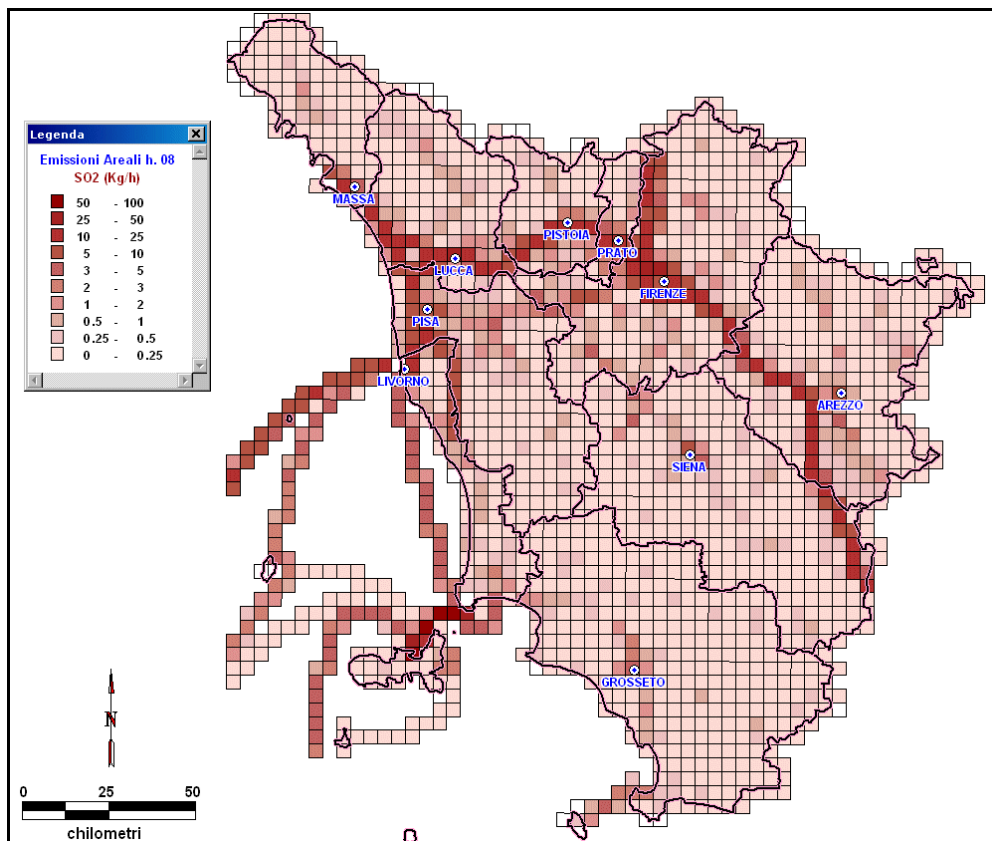
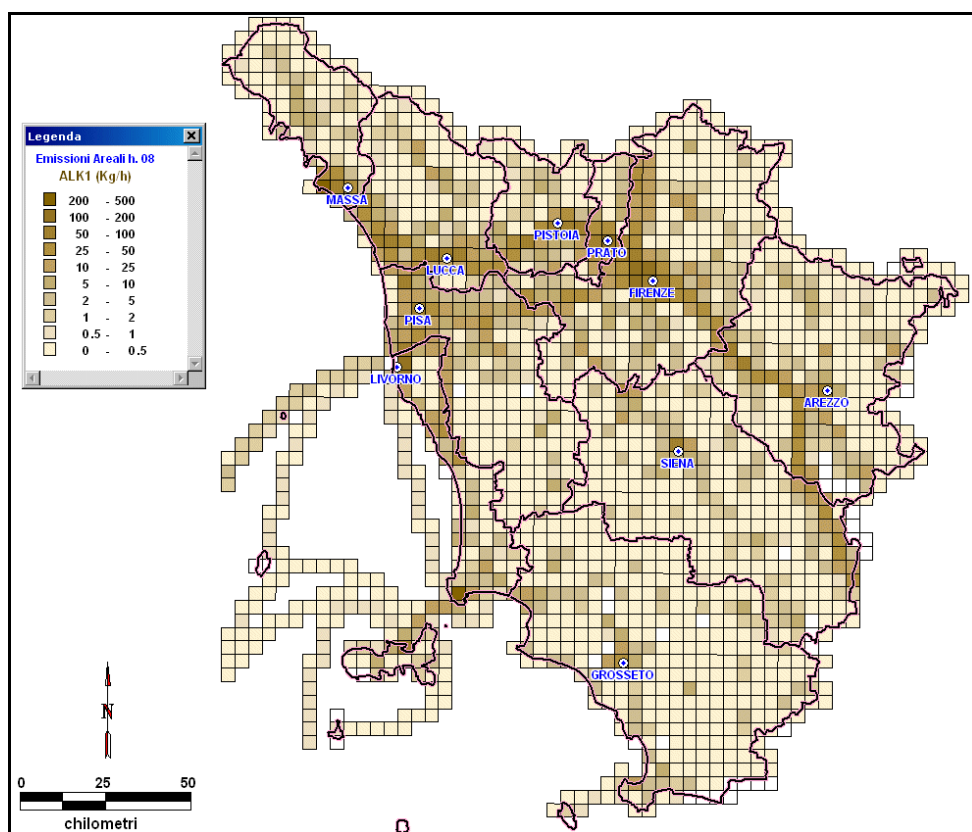


Fig. 13 – Mappa delle emissioni areali orarie di NO su tutta la Toscana (h. 08 - giorno feriale di Luglio).

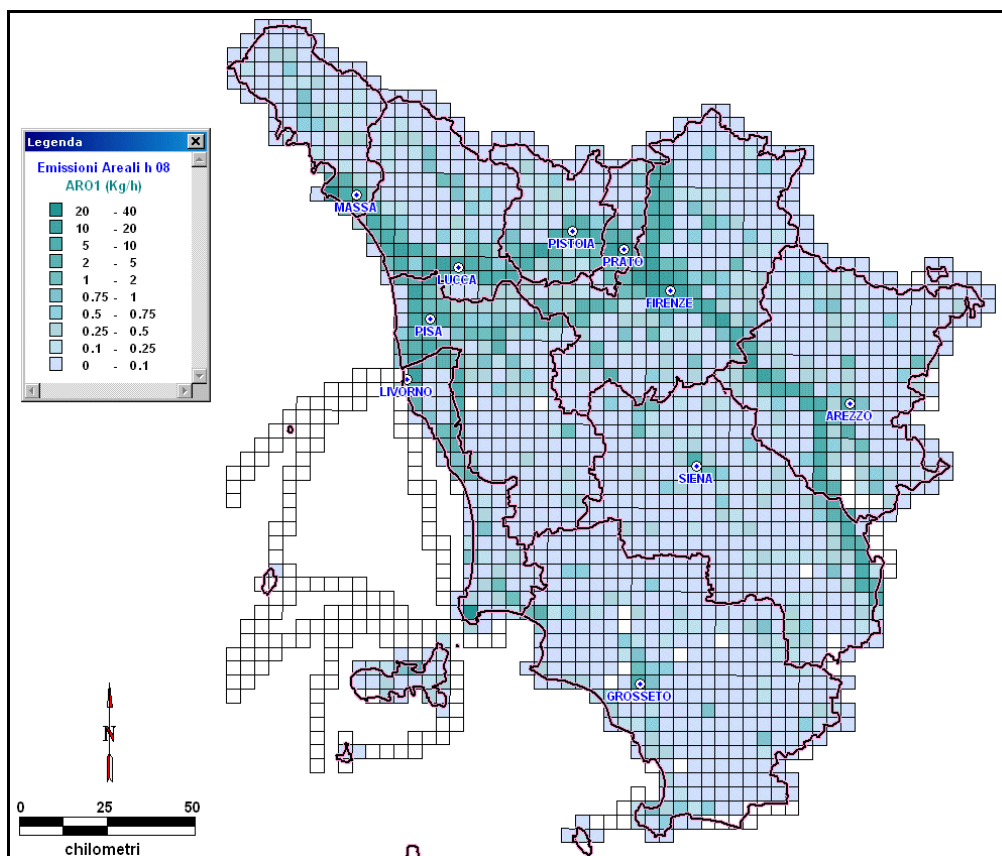


**Fig. 14** – Mappa delle emissioni areali orarie di SO<sub>x</sub> su tutta la Toscana (h. 08 - giorno feriale di Luglio).

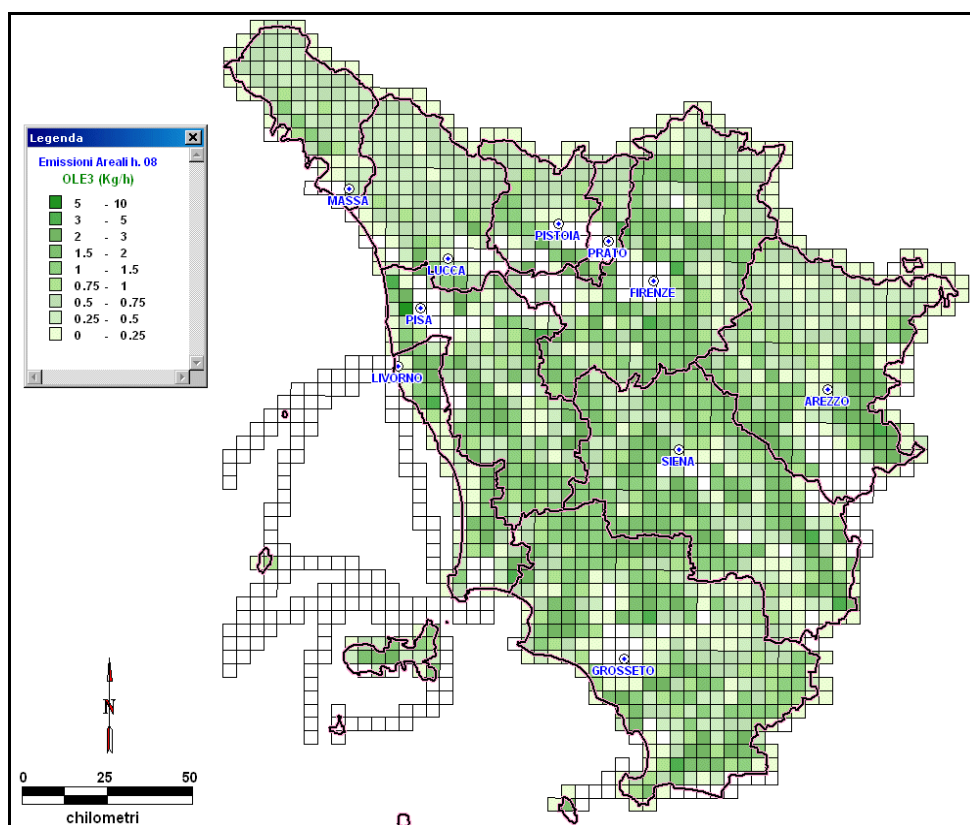


**Fig. 15** – Mappa delle emissioni areali orarie di ALK1 su tutta la Toscana (h. 08 - giorno feriale di Luglio).





**Fig. 16** – Mappa delle emissioni areali orarie di ARO1 su tutta la Toscana (h. 08 - giorno feriale di Luglio).



**Fig. 17** – Mappa delle emissioni areali orarie di OLE3 su tutta la Toscana (h. 08 - giorno feriale di Luglio).

## 5. Analisi dei risultati

### 5.1 Analisi di sensibilità di CALGRID

Sulla base delle specifiche definite nel precedente capitolo e una volta predisposti tutti gli *input* necessari, è stata effettuata l'applicazione del modello CALGRID nel caso-studio in esame.

Nell'analisi dei risultati sono state escluse tutte le ore del primo giorno della simulazione, in quanto, come evidenziato da diversi e autorevoli altri lavori su CALGRID [8], tale periodo risulta necessario perché il complesso insieme di reazioni chimiche raggiunga le condizioni di pseudo-stazionarietà.

Le uscite prodotte da CALGRID corrispondono ai valori medi orari di concentrazione di ognuna delle specie chimiche modellizzate (Tab. 1), localizzate in corrispondenza di ogni punto del grigliato tridimensionale di calcolo. Nel caso in esame sono state considerate le concentrazioni medie orarie di ozono previste da CALGRID in corrispondenza del primo strato verticale (0÷20 m s.l.s.)

Un primo approccio di valutazione dei risultati prodotti da CALGRID è stato quello di effettuarne l'analisi di sensibilità rispetto alle principali variabili di *input*, a fronte di un predefinito scenario di riferimento. Attraverso tale procedimento è stato possibile investigare, sia in termini qualitativi che quantitativi, il diverso peso esercitato dalle variabili in ingresso al modello, oltre che evidenziare eventuali parametri maggiormente critici, cui occorre prestare particolare attenzione.

Riferendosi allo schema di Fig. 2, nel caso in esame lo scenario di riferimento è stato quello basato sulle previsioni meteorologiche fornite dal modello RAMS, sulle quali pertanto non si è intervenuto. Analogo discorso per le specifiche del meccanismo chimico, anch'esse mantenute invariate. A fronte di tale scenario-base, le simulazioni di CALGRID sono state condotte considerando i seguenti casi:

1. emissioni nulle con condizioni di concentrazione iniziali e ai bordi del solo ozono (fornite dal modello LOTOS);
2. emissioni nulle con condizioni iniziali del solo ozono (fornite dal modello LOTOS) e ai bordi nulle;
3. condizioni iniziali e al contorno nulle con emissioni standard;
4. emissioni nulle con condizioni iniziali e al contorno di tutti gli inquinanti;
5. emissioni standard con condizioni iniziali e al contorno di tutti gli inquinanti.

Per definire le condizioni di concentrazione iniziali e al contorno per CALGRID l'approccio previsto inizialmente era quello di utilizzare le stime di ozono prodotte dal modello a scala continentale LOTOS [12]. Tale scelta si è rivelata tuttavia sbagliata, in quanto la disponibilità delle concentrazioni del solo ozono in assenza di tutte le altre specie attive ha prodotto uno squilibrio nel bilancio chimico necessario ad inizializzare CALGRID, col risultato finale di un marcato ed inverosimile accrescimento dei valori di concentrazione di ozono stimati dal modello. Tale conclusione è scaturita in maniera evidente dai risultati ottenuti a fronte del primo caso esaminato. Particolarmente significative sono state per contro le indicazioni fornite dal secondo caso considerato, quello in cui l'unico *input* esterno a CALGRID è costituito dalle concentrazioni di ozono nell'ora che precede l'inizio del *run*: la propagazione della forzante chimica iniziale permane – o meglio, si amplifica – a seguito di tutte le reazioni chimiche che si sviluppano nel corso dei 4 giorni della simulazione, con valori finali di concentrazione previsti che risultano irragionevolmente elevati.

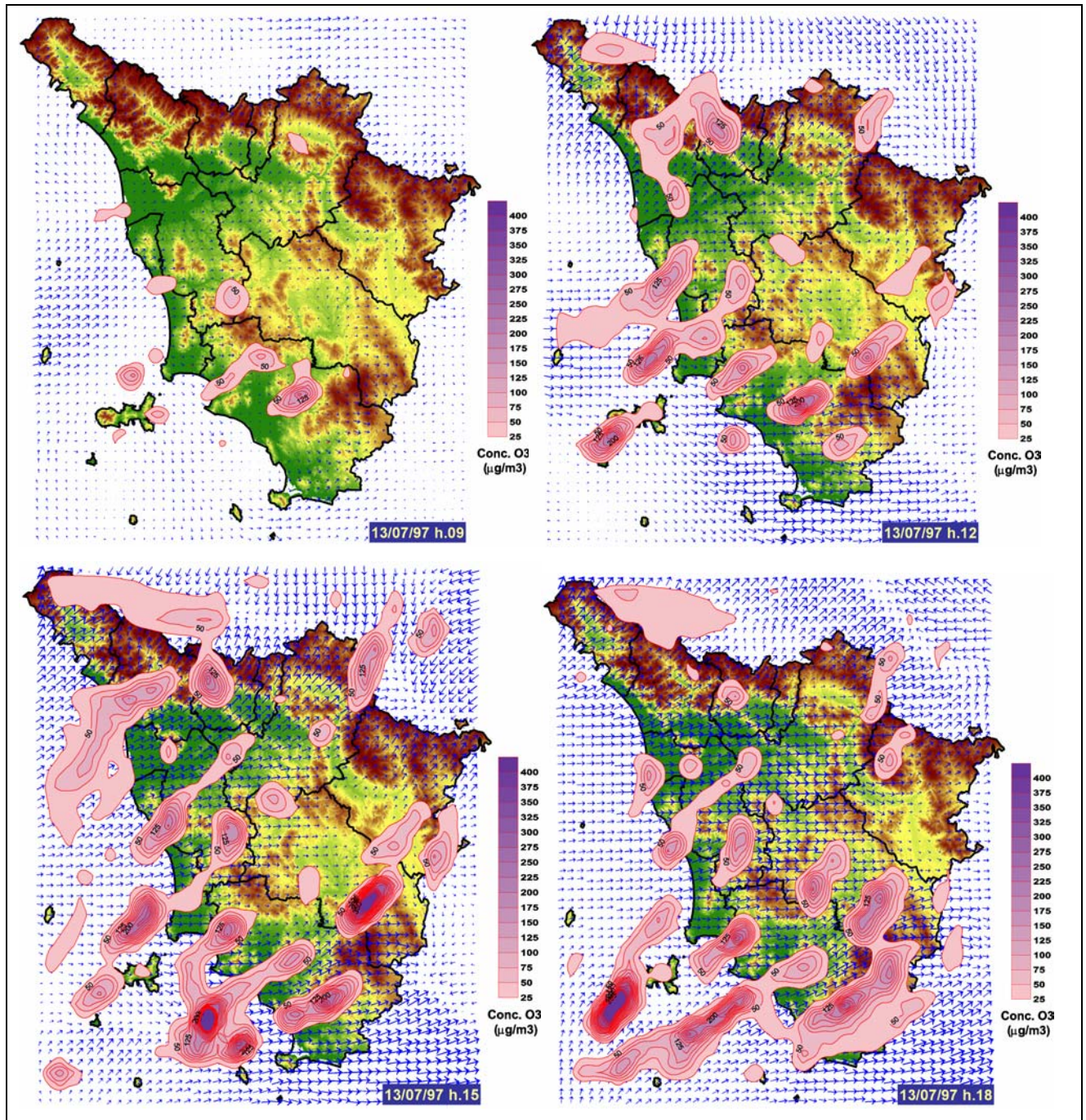
Viceversa, i valori di concentrazione al suolo stimati dal modello considerando il caso delle sole emissioni nell'area di studio (caso 3) hanno mostrato andamenti in media decisamente più bassi. Tutto ciò ha quindi portato a concludere – in accordo con quanto emerso in altri studi simili [8], [11] – come, tra i diversi *input* in ingresso a CALGRID, siano senz'altro le condizioni iniziali e al contorno il parametro maggiormente critico, in grado di influenzare in maniera decisiva i risultati prodotti. In altri termini, appare indispensabile disporre di concentrazioni iniziali e ai bordi che siano attendibili, ma che soprattutto prendano in esame tutte le specie chimiche modellizzate da CALGRID.

Come anticipato in precedenza, nell'applicazione in esame tale problema è stato risolto utilizzando condizioni iniziali ed al contorno ottenute in base ad un procedimento semplificato. Il modello è stato eseguito per tutto il periodo considerato a fronte di condizioni iniziali e al contorno nulle ed emissioni standard; le concentrazioni di tutte le specie modellizzate da CALGRID relative all'ultimo giorno della simulazione sono state mediate sull'intero dominio di calcolo e quindi sono state assunte per definire le condizioni iniziali e al contorno in questione. La legittimità di tale approccio semplificato è stata altresì avvalorata dai risultati del tutto congruenti ottenuti a fronte del caso 4, in assenza cioè di emissioni e introducendo unicamente le condizioni iniziali e al contorno così calcolate.

In conclusione, quindi, è apparso ragionevole individuare nelle specifiche del caso 5 quelle definitive della simulazione di CALGRID nel caso-studio in esame.

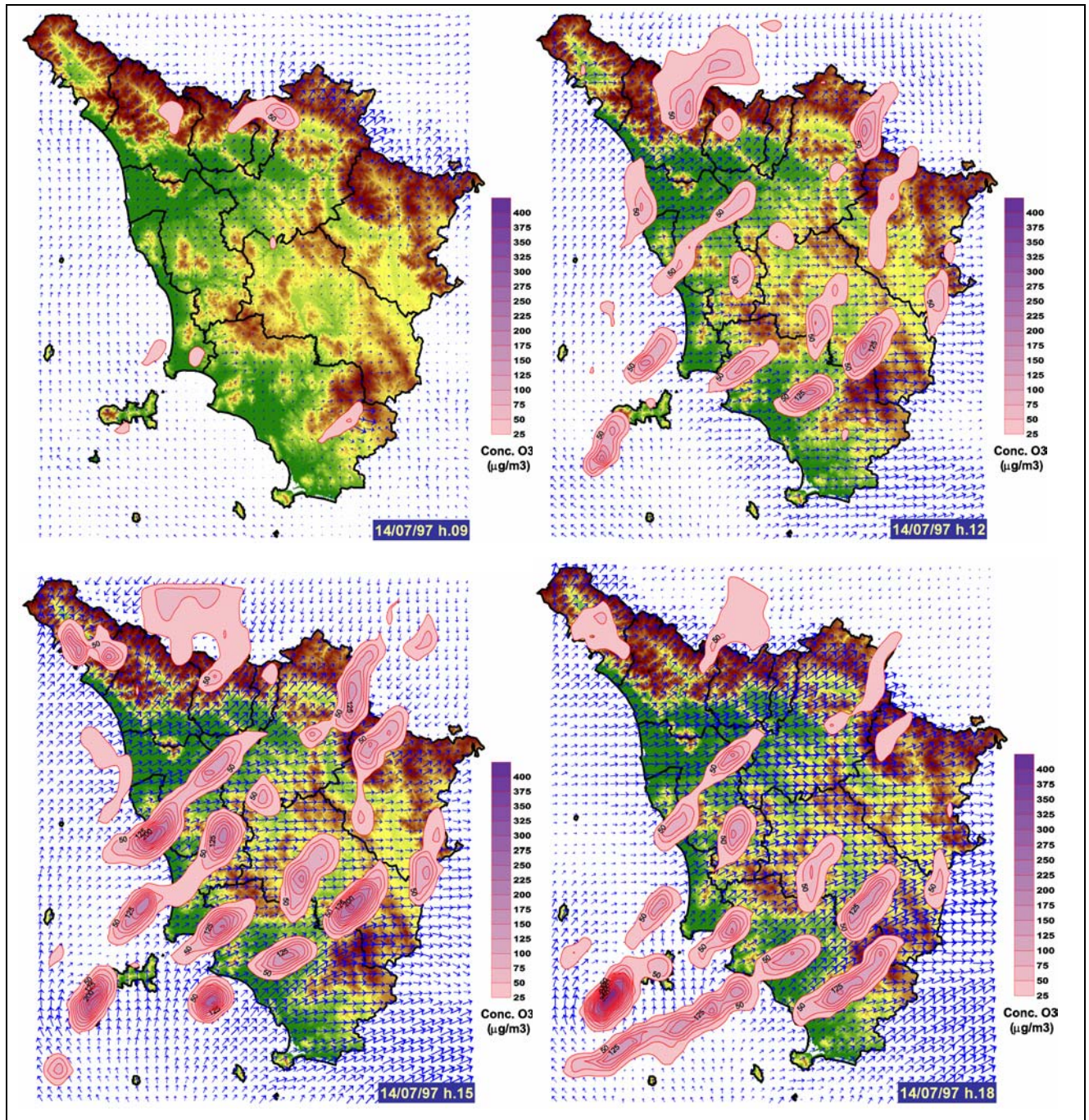
## 5.2 Andamento spaziale delle concentrazioni stimate

Nelle figure che seguono sono illustrati gli andamenti delle concentrazioni di ozono stimate dal modello CALGRID nel corso del secondo, terzo e quarto giorno della simulazione, e più precisamente il 13/07/97 (Fig. 18), il 14/07/97 (Fig. 19) e il 15/07/97 (Fig. 20). Nella ricostruzione per *frame* temporali la sequenza ha passo di 3 ore, e va dalle ore 9 alle ore 18.

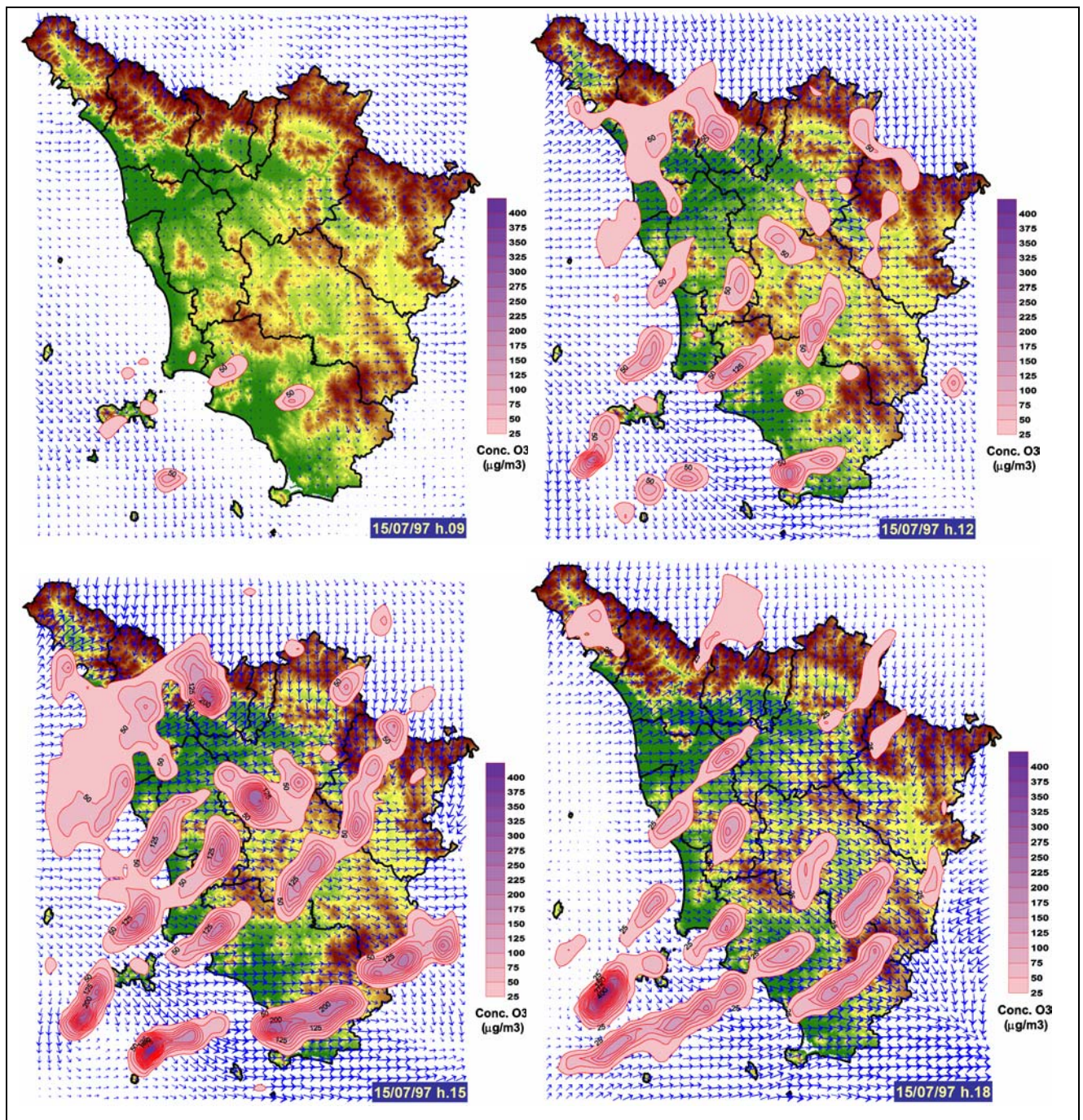


**Fig. 18** – Ricostruzione temporale dell'andamento delle concentrazioni al suolo di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID sovrapposte al campo di vento a 10m elaborato da RAMS-CALGRID (13/07/97 hh. 09÷18).

Per una migliore interpretazione dei risultati, tali andamenti di concentrazione al suolo sono sovrapposti a quelli, in parte già illustrati, relativi al campo di vento superficiale ricostruito dal modulo RAMS-CALGRID. Le concentrazioni di  $O_3$  rappresentate si riferiscono al primo strato verticale del grigliato di calcolo, quello compreso tra il suolo e la quota di 20 metri: esse risultano quindi riferite mediamente alla quota di 10 m dal suolo, risultando quindi congruenti con gli andamenti del campo di vento rappresentato.



**Fig. 19** – Ricostruzione temporale dell'andamento delle concentrazioni al suolo di  $O_3$  stimate da CALGRID sovrapposte al campo di vento a 10m elaborato da RAMS-CALGRID (14/07/97 hh. 09÷18).



**Fig. 20** – Ricostruzione temporale dell'andamento delle concentrazioni al suolo di  $O_3$  stimate da CALGRID sovrapposte al campo di vento a 10m elaborato da RAMS-CALGRID (15/07/97 hh. 09÷18).

L'analisi spaziale dell'evoluzione temporale delle concentrazioni al suolo simulate da CALGRID costituisce un essenziale strumento preliminare di valutazione. Seppur da un punto di vista solo qualitativo, infatti, è possibile individuare in quali termini i fenomeni di formazione e rimozione dell'ozono vengano trattati da CALGRID nel caso in esame.

Uno dei primi aspetti che emerge dalle simulazioni di CALGRID riprodotte riguarda la stima delle concentrazioni di fondo, che risultano quasi del tutto assenti per ognuno dei giorni presi in esame.

I livelli di ozono previsti dal modello presentano infatti valori praticamente nulli a partire dalla tarda serata e per tutto il corso della notte, cominciando ad aumentare solo dalle prime ore del mattino. È quindi per questo motivo che nelle mappe raffigurate (Figg. 18, 19 e 20) sono rappresentati solo gli andamenti delle ore centrali della giornata (hh. 09-18).

Un simile risultato è spiegabile considerando la stretta dipendenza del modello dalle condizioni al contorno, per cui è già stata evidenziata la carenza di dati di *input*. L'adozione dell'approccio semplificato, per quanto in grado di inizializzare in maniera metodologicamente ragionevole CALGRID, non lo fa evidentemente nel modo più realistico possibile. Ciò appare evidente soprattutto per quanto riguarda le condizioni al contorno lungo le pareti ad Ovest del dominio di calcolo, da dove si presume vengano trasportate masse d'aria inquinate provenienti dalle aree del Golfo di Marsiglia e da quello di Genova.

Gli andamenti a grande scala delle concentrazioni di ozono possono essere visualizzati nello studio relativo alle stime elaborate dal modello LOTOS e svolto per un'analisi preliminare del problema [3]. In particolare, le mappe di LOTOS riportate nel paragrafo 4.2 di tale documento evidenziano come tutte le aree che circondano la Toscana siano interessate da elevati livelli di ozono, soprattutto quelle del Mar Ligure. Il fatto che anche nelle ore notturne e del primo mattino tali zone presentino livelli (stimati da LOTOS) decisamente superiori a quelli stimati sulla Toscana autorizza ad ipotizzare dei consistenti processi di avvezione verso la Toscana nelle ore centrali del giorno. Una riprova di tale conclusione si può avere dagli andamenti anemologici riportati nelle Figg. 18, 19 e 20, che mostrano come il regime dei venti risulti tale da favorire un tale trasporto dai quadranti ad Ovest della Toscana.

La lacuna costituita dalla mancanza di dati accurati di concentrazione di tutte le specie chimiche trattate da CALGRID – vista l'importanza cruciale che riveste nel problema esaminato – sarà certamente sanata nelle attività di affinamento future del modello.

Seppur in assenza di attendibili concentrazioni di fondo, gli andamenti rappresentati nelle figure forniscono in ogni caso indicazioni interessanti.

Un primo risultato è dato naturalmente dalla ciclicità giornaliera con cui CALGRID riproduce la formazione e rimozione dell'ozono in funzione dell'attività solare e del progredire delle reazioni chimiche che coinvolgono gli inquinanti precursori. Questa attività raggiunge il suo massimo nelle ore del pomeriggio (hh. 15-18), sia in termini di estensione spaziale che di valori di picco.

Risulta evidente l'influenza sul trasporto e relativo accumulo di ozono al suolo esercitata del regime sinottico dei venti. Un ruolo notevole è svolto tuttavia anche dalle circolazioni locali, e più precisamente dalle brezze terra-mare e montagna-pianura; il fenomeno delle brezze di mare risulta particolarmente sviluppato nelle ore pomeridiane.

Anche le brezze di pianura influenzano notevolmente la distribuzione spaziale dell'ozono, come si può osservare dal frequente accumulo di concentrazioni sui rilievi collinari e montani nelle ore calde della giornata. L'inversione del fenomeno dopo il tramonto e nel corso della notte, caratterizzato dal richiamo delle masse d'aria verso il fondovalle con relativa ridiscesa dell'ozono, non è invece visualizzabile nella presente applicazione.

In termini più generali, la distribuzione spaziale delle concentrazioni mostra dei picchi localizzati in aree rurali ed extraurbane, come del resto ben noto in letteratura. Anche al largo delle coste si registrano delle stime di concentrazione piuttosto rilevanti, come peraltro mostrato anche dalle simulazioni a scala mediterranea del modello LOTOS [3]. In particolare, punte di ozono si rilevano al di sopra dell'Isola d'Elba e in tutta la zona Sud-Ovest del dominio considerato, nella parte di mare al largo delle coste di Piombino e del Golfo di Follonica.

Localmente interessate da livelli elevati sono anche zone dell'entroterra come – tra le altre – quella dell'Amiata e del basso Chianti, il vasto comprensorio livornese, l'area dei comuni di Empoli e Montelupo, nonché l'area di Pistoia.

### **5.3 Confronto delle stime di concentrazione con le misure delle stazioni chimiche**

#### **5.3.1 Limiti di validità del confronto**

L'accuratezza delle stime di concentrazione dell'ozono prodotte da CALGRID è stata analizzata anche in termini quantitativi, attraverso il confronto con gli andamenti delle serie storiche delle misure rilevate dalle stazioni chimiche presenti sul territorio.

I confronti consentono di verificare l'attendibilità delle previsioni prodotte non solo in termini di semplice scarto percentuale orario tra stime e misure, ma anche per quanto riguarda la capacità del modello di individuare i picchi di concentrazione giornaliera.

Tuttavia, la validità di tali confronti risulta strettamente puntuale, anche in considerazione della specifica ubicazione geografica di ogni centralina (all'interno del



tessuto urbano, in aree extraurbane sottovento alla città, in prossimità del mare, etc.).

Inoltre, il modello fornisce un valore di concentrazione costante per tutto lo strato verticale più prossimo al suolo (0÷20 m), e quindi riferibile alla quota centrale di tale strato (10 m); diversamente, i punti di misura delle stazioni chimiche sono posti ad un'altezza di 3 metri dal suolo. Un confronto rigorosamente numerico tra stime e misure risulta quindi di fatto improponibile per la non congruità delle quote di riferimento, a meno di non considerare le stime del modello come una ragionevole sottostima delle misure. Tale rilievo costituisce un ulteriore elemento esplicativo delle generalizzate sottostime fatte registrare dagli andamenti di concentrazione riprodotti da CALGRID.

Altro aspetto che inficia la comparabilità diretta tra stime e misura è il fatto che ben difficilmente il punto centrale della cella di calcolo del modello – cui sono riferite le stime – ricade esattamente in corrispondenza dell'ubicazione topografica della centralina di misura. Combinata con l'osservazione precedente, quest'ultima porta quindi a concludere come, in termini puramente spaziali, il confronto tra stime e misure di concentrazione abbia una validità quantomeno limitata.

A quelli appena sottolineati si aggiungono poi altri limiti di validità nel confronto tra stime e misure, legati soprattutto alla non completa accuratezza dei dati di *input* utilizzati. Della mancanza di valori di concentrazione affidabili nel definire le condizioni iniziali e ai bordi s'è già detto. Un ulteriore elemento di incertezza è quello connesso ai dati di emissione introdotti. Un notevole elemento d'approssimazione è stato infatti quello relativo alla loro disaggregazione temporale: in mancanza di dati di emissione differenziati tra giorno feriale, prefestivo e festivo, si è infatti potuto utilizzare un unico profilo, quello feriale, per tutti e quattro i giorni della simulazione. Ciò altera il bilancio emissivo iniziale, considerando che i primi giorni della simulazione sono, rispettivamente, un sabato (12/07) e una domenica (13/07). A questo proposito, studi riportati in letteratura [8] hanno evidenziato nelle postazioni urbane livelli di ozono più alti proprio in corrispondenza del fine-settimana, cioè in corrispondenza del ridursi delle emissioni legate al traffico veicolare.

In aggiunta, occorre ribadire che tutte le approssimazioni introdotte nelle emissioni sono amplificate, nel presente caso-studio, dal fatto che da esse sono state ricavate le concentrazioni utilizzate per definire le condizioni iniziali e ai bordi.

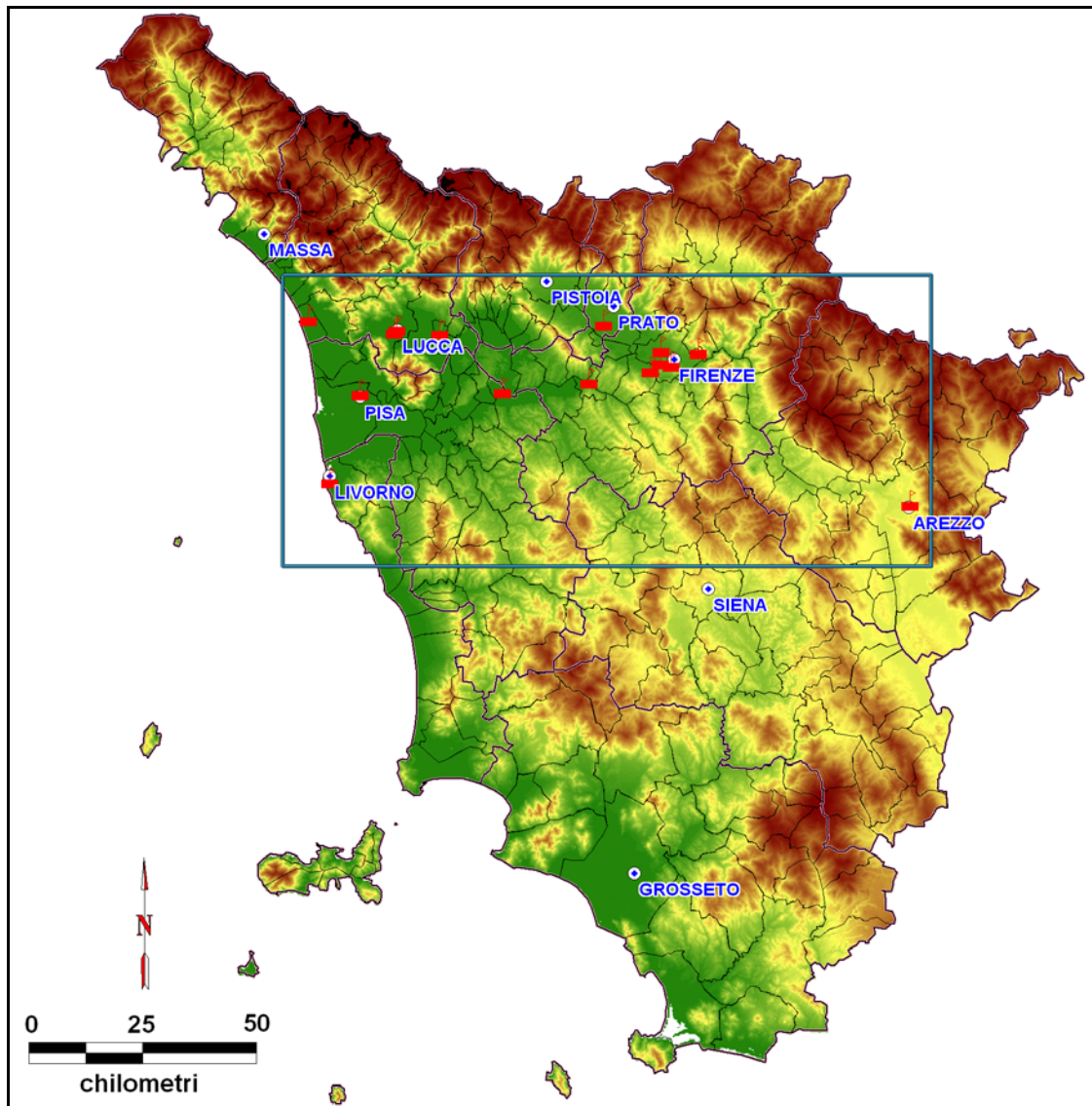


Fig. 21 – Quadro generale delle stazioni di monitoraggio dell'ozono nel territorio regionale.

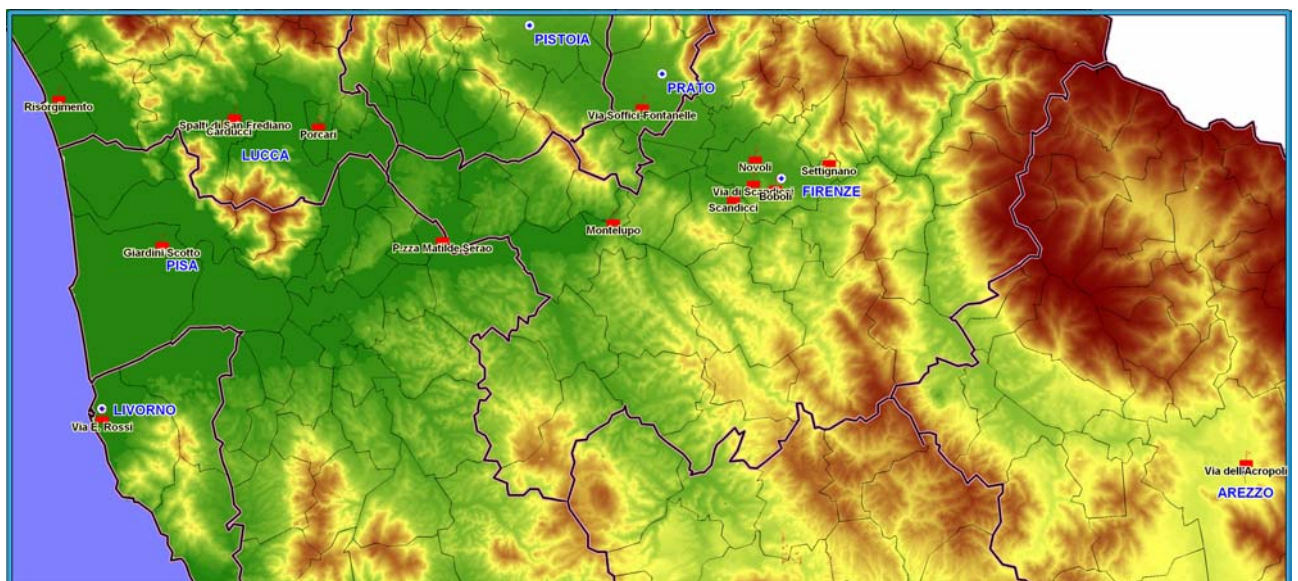


Fig. 22 – Dettaglio delle stazioni di monitoraggio dell'ozono nel territorio regionale.

### 5.3.2 Le stazioni chimiche presenti

La struttura della rete delle stazioni di monitoraggio dell'ozono presenti sul territorio regionale è stata descritta nello studio preliminare sull'ozono in Toscana, al quale si rimanda [3].

La copertura territoriale è evidenziata nelle due mappe che precedono, la prima delle quali mostra la loro ubicazione nel contesto regionale complessivo (Fig. 21), mentre la seconda ne evidenzia lo *zoom* di dettaglio (Fig. 22).

Le centraline di misura dell'ozono afferenti a tutte le reti regionali attive nel 1997 erano complessivamente 15. Come si può osservare dalle mappe, tali stazioni si trovano all'interno delle province di Firenze, Lucca, Pisa, Livorno, Arezzo e Prato, mentre del tutto sprovvista è invece la parte restante del territorio regionale, e in particolare le province di Siena, Grosseto, Pistoia e Massa.

Alla mancanza di un'esauriva copertura geografica del territorio va inoltre aggiunto che i misuratori risultano spesso collocati all'interno del tessuto urbano, o in aree residenziali esterne alla città. In sostanza, quindi, restano senza copertura le aree rurali, in cui possono essere raggiunti livelli d'inquinamento fotochimico piuttosto rilevanti: evidenze in tal senso si hanno anche considerando le misure di concentrazione di ozono riportate in letteratura [8].

### 5.3.3 Le stazioni prescelte per il confronto

Pur con tutte le riserve fin qui evidenziate sulla validità del confronto rispetto alle misure, le stime di concentrazione di ozono elaborate da CALGRID sono state messe a confronto con le serie storiche rilevate dalle stesse stazioni di misura.

Per il confronto sono stati considerati gli andamenti del secondo, terzo e quarto giorno della simulazione, e cioè le 72 ore dalle ore 01:00 del 13/07 alle ore 24 del 15/07.

Le stazioni fisse utilizzate per il confronto sono state 3: quella di Settignano (nel Comune di Firenze), quella di Via Don Milani (nel Comune di Montelupo Fiorentino, vicino Empoli), e quella di Via Rossi (nel Comune di Livorno). La loro ubicazione topografica è riportata in Tab. 2.

**Tab. 2** - Stazioni della rete regionale di misura delle concentrazioni di ozono prese in esame per il confronto con le stime di CALGRID nel presente caso-studio.

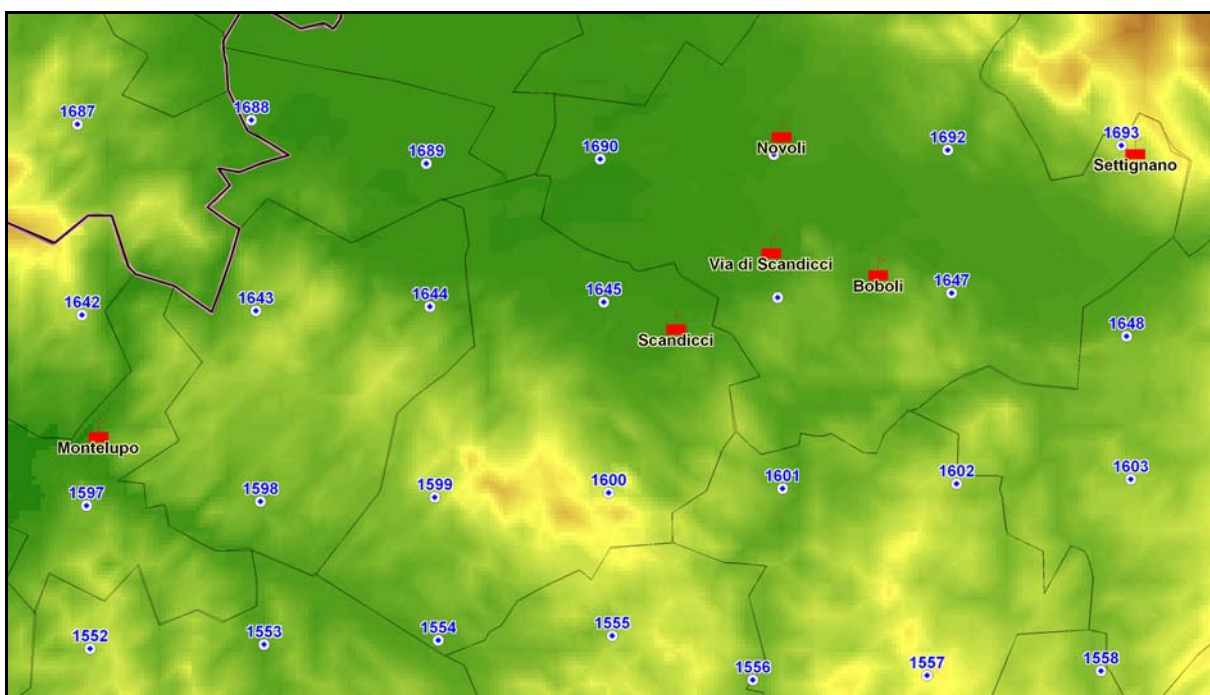
Nome stazione	Provincia	Ubicazione	Gestore	X UTM (m)	Y UTM (m)
Settignano	FI	Via Corbignano - Settignano	ARPAT	686993	4851161
Montelupo	FI	Via Don Milani - Montelupo F.	ARPAT	662992	4844555
Rossi	LI	Via E. Rossi - Livorno	ARIAL	606167	4822612

La scelta di tali stazioni è stata dettata da una serie di considerazioni, legate soprattutto alla loro rappresentatività.

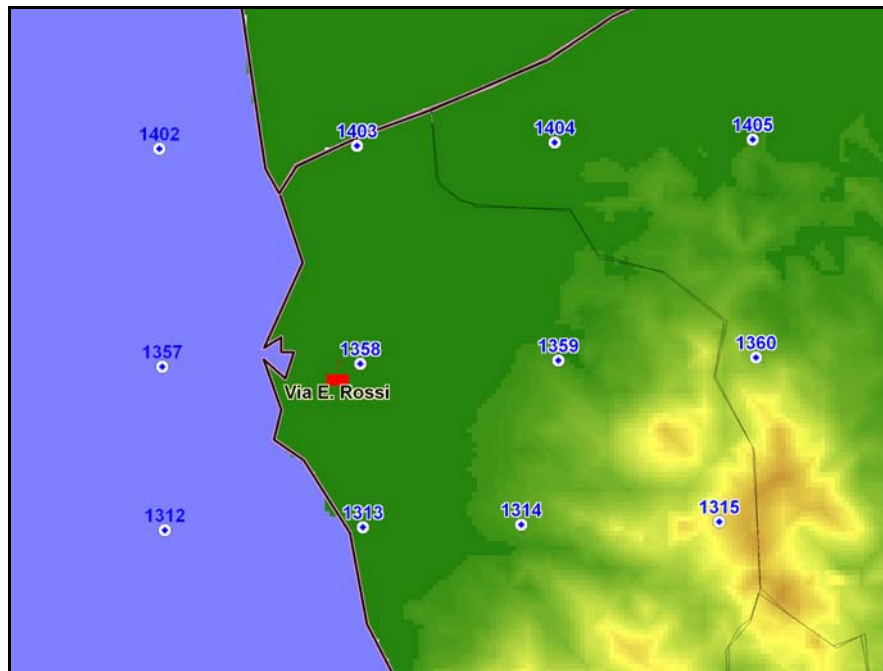
Innanzitutto, esse forniscono un monitoraggio rappresentativo di tre diverse aree morfologico-geografiche della Toscana. La stazione di Settignano, ubicata nella zona collinare periferica a Nord-Est di Firenze, fornisce indicazioni sull'inquinamento fotochimico derivante da un'area limitrofa densamente abitata. La stazione di Montelupo F. è rappresentativa di un'area a densità abitativa più bassa. La centralina di Via Rossi a Livorno, ubicata in città in prossimità della zona portuale, fornisce indicazioni sugli andamenti di un'area costiera.

Le tre aree risentono di regimi anemologici diversi: brezze terra-mare la stazione di Livorno, brezze montagna-pianura quelle di Montelupo e Settignano.

Nelle Figg. 23 e 24 sono mostrate in dettaglio le aree topografiche dove sono ubicate le stazioni prescelte per il confronto con le stime prodotte da CALGRID. Nelle stesse figure sono anche rappresentati i punti del grigliato di calcolo utilizzato dal modello.



**Fig. 23** – Ubicazione delle stazioni di Montelupo e Settignano contrapposte ai punti del grigliato il calcolo.



**Fig. 24** – Ubicazione della stazione di Via Rossi a Livorno contrapposta ai punti del grigliato il calcolo.

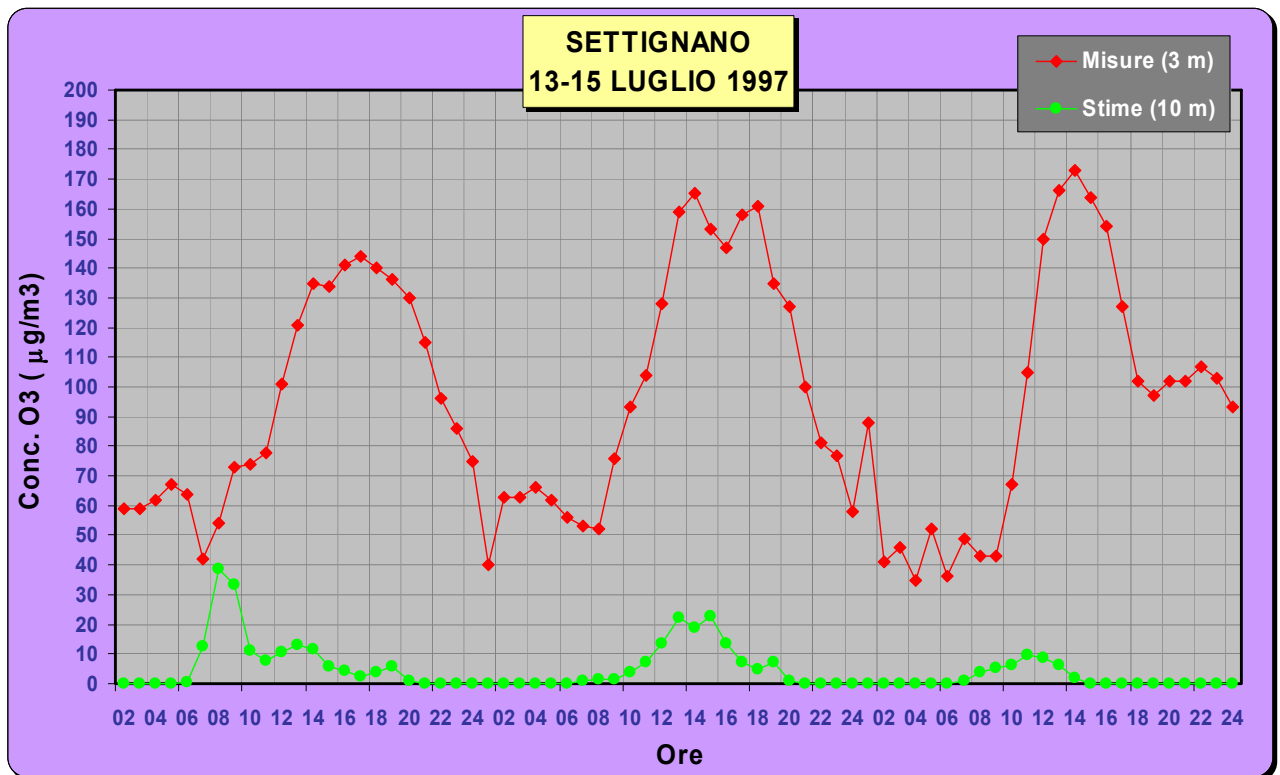
### 5.3.4 Confronto tra gli andamenti storici e analisi dei risultati

Nei grafici che seguono sono illustrati gli andamenti contrapposti tra le stime di concentrazione di ozono prodotte da CALGRID alla quota di 10 metri nei punti n. 1693, 1597, 1358 e le misure rilevate a 3 metri dalle tre stazioni chimiche di Settignano, Montelupo e di via Rossi (Livorno).

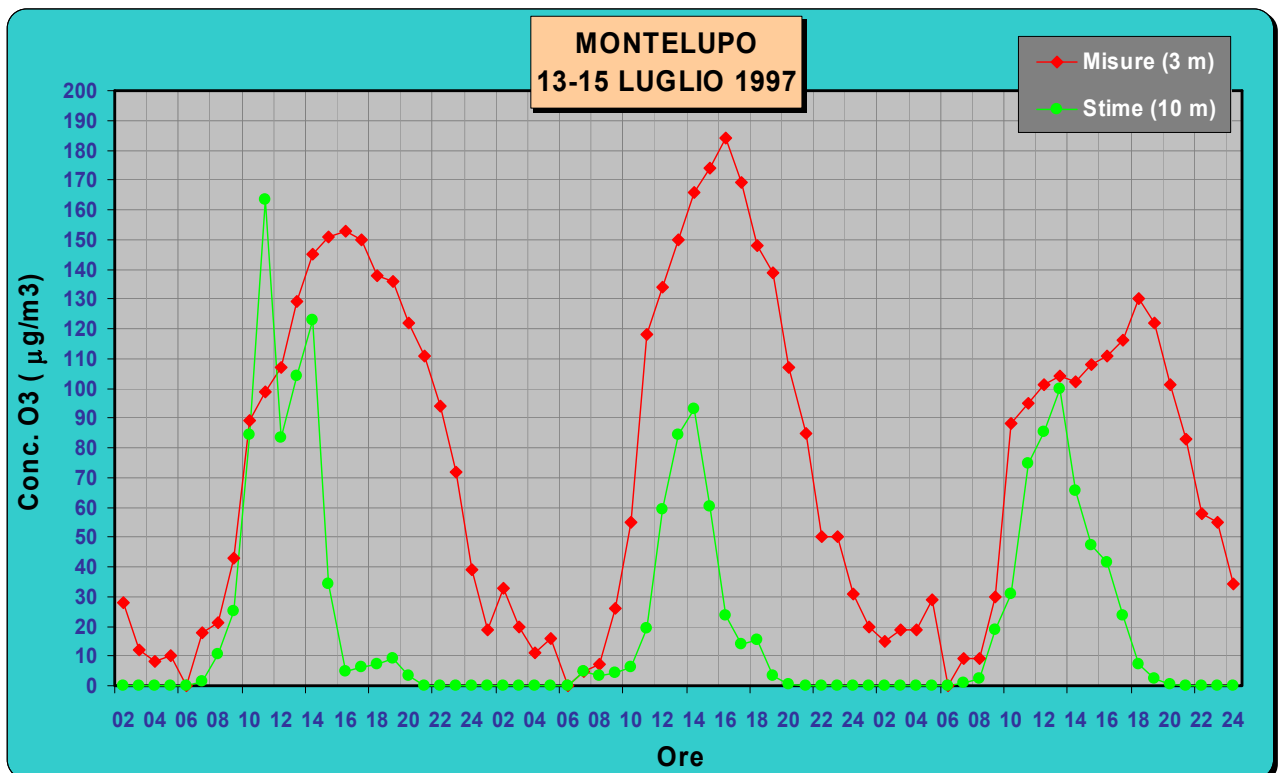
In particolare, la Fig. 25 mostra gli andamenti in corrispondenza della stazione di Settignano, mentre quelli in corrispondenza di Montelupo e di Via Rossi a Livorno sono illustrati, rispettivamente, nelle Figg. 26 e 27.

Una prima considerazione generale riguarda gli andamenti comparati delle concentrazioni di ozono misurate presso le tre centraline prese in esame.

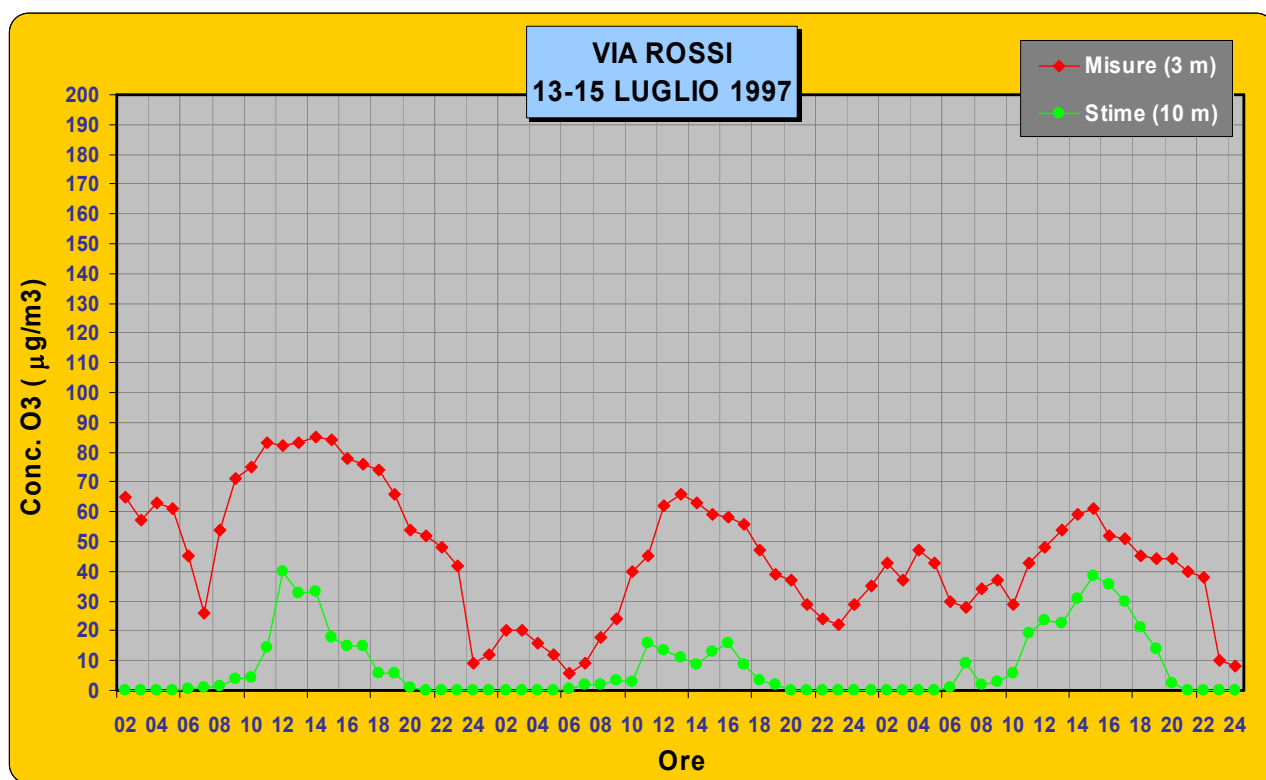
Sia la stazione di Settignano (Fig. 25) che quella di Montelupo (Fig. 26) mostrano andamenti di concentrazione mediamente piuttosto elevati, che seguono fedelmente il ciclo di irraggiamento giornaliero, facendo registrare dei picchi in corrispondenza delle ore di massima intensità dell'attività solare. Ciò accade anche per la stazione di Via Rossi (Fig. 27), ma solo in termini qualitativi, nel senso che i valori di picco risultano più bassi. Altro elemento di osservazione riguarda le concentrazioni di fondo delle ore notturne, praticamente assenti nella stazione di Montelupo, e al contrario ben presenti in quella di Settignano.



**Fig. 25** – Andamento delle concentrazioni di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (10 m) nel punto n. 1693 e misurate dalla stazione di Settignano presso Firenze (3 m) (13÷15 Luglio 1997).



**Fig. 26** – Andamento delle concentrazioni di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (10 m) nel punto n. 1597 e misurate dalla stazione di Montelupo F. (3 m) (13÷15 Luglio 1997).



**Fig. 27** – Andamento delle concentrazioni di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (10 m) nel punto n. 1358 e misurate dalla stazione di Via Rossi a Livorno (3 m) (13÷15 Luglio 1997).

Prendendo in esame in dettaglio i confronti tra le stime prodotte da CALGRID e le misure, si possono osservare andamenti estremamente differenziati tra una stazione e l'altra. Si può notare come il modello CALGRID tenda sistematicamente a sottostimare le concentrazioni misurate: la sottostima, tuttavia, mostra andamenti diversi tra una stazione e l'altra.

In corrispondenza della centralina di Settignano, le stime di CALGRID si rivelano decisamente poco attendibili. Il modello non sembra infatti seguire gli andamenti della stazione, neanche in termini qualitativi. Nonostante il ciclo giornaliero venga in parte riprodotto, i picchi di concentrazione previsti sono ben al di sotto di quelli reali; tali picchi mostrano inoltre un disallineamento temporale rispetto a quelli misurati, con un anticipo che varia a seconda dei giorni, e quantificabile all'incirca in 2-3 ore. Inoltre, le concentrazioni stimate dal modello si abbassano di notte, mentre i valori misurati dalla centralina denotano livelli di fondo più o meno stabili.

Al contrario, le prestazioni di CALGRID in prossimità della stazione di Montelupo si rivelano decisamente migliori. Pur permanendo l'anticipo temporale di circa un paio d'ore nella previsione dei picchi di concentrazione, gli andamenti complessivi paiono seguire in maniera piuttosto soddisfacente quelli delle misure, anche in termini quantitativi. A livello di tendenza, il fenomeno della formazione di ozono sembra venir riprodotto adeguatamente, anche se, dopo il raggiungimento del valore massimo, gli

andamenti stimati decrescono troppo repentinamente. Per quanto riguarda i livelli di fondo notturni, nel caso della stazione di Montelupo gli abbattimenti delle stime si accordano in una qual misura con quelli piuttosto bassi misurati sperimentalmente.

In termini qualitativi, la stazione rispetto alla quale CALGRID mostra localmente la migliore accuratezza è probabilmente quella di Via Rossi a Livorno (Fig. 27). Gli andamenti sembrano infatti seguire in maniera soddisfacente le misure, al punto che appare ragionevole ipotizzare un aumento dell'accuratezza attraverso un semplice incremento dell'*offset* delle stime. Numericamente, inoltre, gli scarti rispetto alle misure risultano più contenuti. Anche la previsione temporale dei picchi appare più accurata; soprattutto in corrispondenza dell'ultimo giorno della simulazione (15/07), risulta meglio riprodotta anche l'entità stessa del picco. Anche in tal caso, tuttavia, i picchi previsti decrescono troppo repentinamente rispetto alla situazione reale. Tuttavia, anche in prossimità della stazione di Livorno i livelli di fondo notturni non vengono riprodotti in maniera adeguata.



## Conclusioni e prospettive future

Obiettivo del presente lavoro è stato quello di implementare e configurare sul territorio della regione Toscana la filiera di modelli RAMS-CALGRID per lo studio dell'inquinamento da ozono. La base-dati meteorologica dell'intero sistema è costituita dalle previsioni giornaliere del modello meteorologico RAMS, le quali vengono fornite in ingresso a CALGRID attraverso una specifica interfaccia, appositamente sviluppata a partire dal preprocessore meteo CALMET.

La parte relativa alla preparazione di tutti gli *input* necessari all'implementazione e all'applicazione di CALGRID al caso in esame ha previsto il reperimento dei dati in ingresso, la loro acquisizione e conversione nei formati e secondo le specifiche richiesti dal modello: ciò ha quindi richiesto lo sviluppo di specifici *tool* di importazione e riformattazione degli *input*, in particolare per quanto riguarda quelli meteorologici, per i quali è stata sviluppata una specifica interfaccia tra i modelli RAMS e CALGRID.

Un punto particolarmente critico si è rivelato quello relativo ai dati di concentrazione iniziali e al contorno, per definire i quali – in mancanza di stime accurate di tutti gli inquinanti modellizzati – si è fatto ricorso ad un approccio semplificato. Anche la mancanza di profili di emissione in grado di distinguere tra tipologia di giorno (feriale, sabato e domenica) ha costituito un elemento di approssimazione nei dati introdotti.

Inoltre, la preparazione degli input di emissione ha richiesto lo sviluppo di specifici moduli che, partendo dalle emissioni fornite dall'inventario IRSE secondo la codifica SAROAD, elaborassero i dati in modo da convertirli sulla base delle specifiche del meccanismo chimico utilizzato in CALGRID e rispettassero i formati richiesti dal modello stesso.

Il risultato ultimo è stata l'applicazione in modalità *short-term* del sistema di modelli a fronte di un caso-studio riferito all'intero territorio regionale nel periodo compreso tra il 12 e il 15 luglio 1997, periodo contrassegnato da episodi acuti d'inquinamento fotochimico nella regione.

È stata condotta una serie di simulazioni al fine di effettuare l'analisi di sensibilità di CALGRID al variare delle principali variabili di *input*. In tal modo è stato possibile investigare il diverso peso esercitato dalle variabili in ingresso al modello, oltre ad evidenziare i parametri maggiormente critici. In tal senso, confermando quanto emerso da altri studi sull'argomento, sono risultate le condizioni iniziali e ai bordi il parametro più critico per il modello.

Una volta individuate le specifiche di simulazione definitive per il caso-studio, è stata effettuata l'applicazione del sistema di modelli e l'analisi dei risultati in termini di stime di concentrazione di ozono previste al suolo. Tale analisi è stata condotta attraverso due approcci, e cioè sia attraverso una valutazione d'insieme degli andamenti spaziali, che attraverso un confronto puntuale con alcune stazioni chimiche presenti sul territorio.

L'analisi dell'evoluzione temporale delle concentrazioni simulate da CALGRID sull'intero dominio spaziale ha messo in luce alcuni aspetti di particolare rilievo. Innanzitutto, viene riprodotta realisticamente la ciclicità giornaliera con cui i meccanismi chimici all'interno di CALGRID schematizzano la formazione e rimozione dell'ozono in funzione dell'attività solare e del progredire delle reazioni chimiche che coinvolgono gli inquinanti precursori. CALGRID si dimostra inoltre in grado di simulare realisticamente il trasporto e accumulo di ozono al suolo in funzione delle condizioni meteorologiche, e più precisamente sia del regime sinottico dei venti, che delle circolazioni locali, come le brezze terra-mare e montagna-pianura. Al contrario, nel caso in esame non si dimostra in grado di riprodurre gli andamenti di fondo, soprattutto nelle ore notturne.

In termini generali, la distribuzione spaziale delle concentrazioni mostra dei picchi localizzati in aree rurali ed extraurbane: è pertanto possibile localizzare zone della regione dove più alto sia il rischio previsto di accumulo di ozono nei bassi strati dell'atmosfera.

L'accuratezza delle stime di concentrazione dell'ozono prodotte da CALGRID è stata analizzata anche in termini quantitativi, attraverso il confronto con gli andamenti misurati delle serie storiche fornite dalle stazioni chimiche presenti sul territorio.

Per tale confronto sono state scelte tre stazioni chimiche (Settignano presso Firenze, Montelupo F. e Livorno) tra loro eterogenee sia per quanto riguarda la collocazione geografica che per tipologia di sito.

In corrispondenza della centralina di Settignano, le stime di CALGRID si rivelano poco attendibili, sia negli scarti orari che nei picchi di concentrazione previsti, che mostrano un anticipo di circa un paio d'ore rispetto a quelli misurati.

Al contrario, le prestazioni del modello in prossimità della stazione di Montelupo si rivelano decisamente migliori. Pur permanendo l'anticipo temporale di circa un paio d'ore nella previsione dei picchi di concentrazione, gli andamenti complessivi paiono seguire in maniera piuttosto soddisfacente quelli delle misure. A livello di tendenza, il fenomeno della formazione di ozono sembra venir riprodotto adeguatamente, anche

se, dopo il raggiungimento del valore massimo, gli andamenti stimati decrescono troppo repentinamente.

Nel complesso, la stazione rispetto alla quale CALGRID mostra la migliore accuratezza è quella di Livorno: gli andamenti sembrano infatti seguire in maniera soddisfacente le misure, sia a livello di tendenza che nei valori numerici degli scarti orari. Anche la previsione temporale dei picchi appare più accurata.

In conclusione, pur con tutte le riserve di applicazione evidenziate, i risultati ottenuti dalla prima applicazione sul territorio regionale del modello CALGRID si sono rivelati soddisfacenti, soprattutto considerando le approssimazioni fatte sia per quanto riguarda i dati di emissione che di concentrazione iniziale ed ai bordi.

L'analisi di sensibilità ha consentito l'individuazione degli aspetti maggiormente critici del modello, sui quali intervenire per un affinamento futuro. In tal senso, miglioramenti sensibili si attendono dal reperimento di dati d'ingresso più accurati e completi, soprattutto per quanto riguarda le concentrazioni iniziali e al contorno. Anche una più realistica e dettagliata disaggregazione temporale delle emissioni potrebbe migliorare le prestazioni del modello.

In ogni caso, l'esperienza maturata attraverso il presente caso-pilota intende rappresentare la base per applicazioni più articolate di CALGRID, finalizzate anche allo studio di problematiche differenti da quelle trattate in questa sede; la modularità del modello consentirebbe infatti anche applicazioni mirate allo studio dei processi di formazione di inquinanti come le polveri fini.

## Bibliografia

1. **Calastrini F., Gualtieri G.** (2002): *Realizzazione, aggiornamento ed upgrade dell'archivio regionale di dati meteorologici estratti dalle previsioni del modello RAMS* – Convenzione REGIONE TOSCANA - CNR-IBIMET/LAMMA – Firenze, Italia, 20 Novembre 2002.
2. **Calastrini F., Gualtieri G.** (2003): *Realizzazione di una interfaccia tra i dati dell'archivio RAMS e il preprocessore meteo CALMET finalizzata all'applicazione dei modelli diffusionali CALPUFF e CALGRID* – Convenzione REGIONE TOSCANA - CNR-IBIMET/LAMMA – Firenze, Italia, 27 Marzo 2003.
3. **Forni F., Calastrini F., Gualtieri G.** (2001): *Un sistema integrato meteo-diffusionale per la valutazione della qualità dell'aria: prime analisi sull'inquinamento da ozono* – Atti della giornata di studio su: "La valutazione della qualità dell'aria ambiente con tecniche di stima obiettive: i modelli di dispersione delle sostanze inquinanti e gli inventari delle emissioni", organizzata dalla Regione Toscana e tenutasi a Firenze, Italia, il 25 Gennaio 2001.
4. **Horowitz J. L.** (1982): *Air quality for urban transportation planning* - MIT Press, Cambridge Massachussets, USA.
5. **Zannetti P.** (1990): *Air pollution modeling. Computational Mechanism Publications* - Southampon, UK.
6. **Restani W., Mari R.** (1995): *Tutela dell'ambiente atmosferico* – Ed. Pirola, Milano, Italia, Gennaio 1995.
7. **Finzi G., Pirovano G., Volta M.** (2001): *Gestione della qualità dell'aria. Modelli di simulazione e previsione* – Ed. McGraw-Hill Libri Italia srl, Milano, Italia, Gennaio 2001.
8. **Simoni P., Angelino E., Bedogni M.** (1999): *Applicazione ed analisi di un modello fotochimico. Studi Monografici sulla Qualità dell'Aria* - Provincia di Milano, Gennaio 1999.
9. **Mangia C., Schipa I., Bedogni M., Giostra U., Mannozi M., Marra G.P., Martano P., Miglietta M.M., Romanini G., Santese F., Simoni P., Talamo P.P., Tanzarella A., Rizza U.** (2001): *Modellistica dell'inquinamento fotochimico in aree costiere: uno studio preliminare nella Provincia di Lecce* – CNR-ISIAtA, Rapporto n. 21 – RI1/2001, Lecce, Italia, Maggio 2001.
10. **Carter W.** (1988): *Documentation for the SAPRAC Atmospheric Photochemical Mechanism Preparation and Emissions Processing Programs for Implementation in Airshed Models* – Appendix C of Final Report, Statewide Air Pollution Research Center, Sacramento, CA, USA.
11. **De Martini A., Pasi F., Maffei G., Longoni M.G., Tamponi M., Graziani G., Lanzani G.** (1998): *Modelling photochemical smog episodes in Lombardy region* – Atti del "23rd NATO/CCMS International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Applications", Varna, Bulgaria.

12. **Builtjes P.J.H.** (1992): *The LOTOS - Long Term Ozone Simulation - project*. Summary report. TNO report TNO-MW-R92/240, Delft, The Netherlands, Ottobre 1992.
13. **Walko R. L., Tremback C. J.** (2001): *RAMS – Regional Atmospheric Modeling System Version 4.3/4.4 – Guida per l'utente*, Fort Collins, CO, Stati Uniti, 2001.
14. **Scire J.S., Robe F.R., Fermau M.E., Yamartino R.J.** (1999): *A User's Guide for the CALMET Meteorological Model (version 5.0)* – Earth Tech Inc., Concord, MA, Stati Uniti, Settembre 1999.
15. **Scire J.S., Yamartino R.J., Carmichael G., Chang Y.** (1996): *A User's Guide for the CALGRID Meteorological Model (version 1.6b)* – Earth Tech Inc., Concord, MA, Stati Uniti, Luglio 1996.
16. **Regione Toscana** (2001): *Inventario Regionale delle Sorgenti di Emissione in aria ambiente* - Dip. Politiche Territoriali e Ambientali, Area "Qualità dell'aria, inquinamento acustico, industrie a rischio, inquinamento elettromagnetico", Firenze, Italia, Febbraio 2001.
17. **Golden Software, Inc.** (1999): *Surfer version 7.00* – Golden, CO, Stati Uniti, 25 Agosto 1999.