



Regione Toscana

CNR-IBIMET/LaMMA



**Accordo di collaborazione scientifica tra Regione Toscana e CNR-IBIMET sui progetti di ricerca per la prosecuzione della caratterizzazione meteo-climatica e realizzazione di applicazioni di modellistica diffusionale avviata nell'ambito del progetto regionale sul PM<sub>10</sub> (PATOS) e di estensione a tutto il territorio regionale dell'applicazione dei modelli meteo-diffusionali già adottati per il bacino Firenze-Prato-Pistoia, principalmente del sistema modellistico RAMS-CALMET (MODIVASET)**

***Configurazione del sistema di modelli RAMS-CALMET-CALGRID per la stima delle concentrazioni di ozono su base stagionale***

**Autori:**

*Caterina Busillo  
Francesca Calastrini  
Giovanni Gualtieri*

*4 maggio 2007*

# Indice

<b>Ringraziamenti</b>	<b>3</b>
<b>Introduzione</b>	<b>4</b>
<b>1. Struttura della modellistica implementata</b>	<b>7</b>
1.1 Implementazione del sistema di modelli RAMS-CALMET-CALGRID	7
1.2. Le modifiche introdotte nel codice originale del modello CALGRID v. 1.6b	8
<b>2. Applicazione <i>long-term</i> del modello CALGRID</b>	<b>11</b>
2.1 Dati di <i>input</i> disponibili	11
2.2 Dominio di studio e periodo di applicazione	11
2.3 Predisposizione degli <i>input</i> meteorologici ottenuti dai modelli RAMS e CALMET	13
2.4 Predisposizione degli <i>input</i> di emissione	14
2.4.1 <i>Le sorgenti puntiformi</i>	14
2.4.2 <i>Le sorgenti areali</i>	15
2.4.3 <i>Speciazione dei COV e loro condensazione chimica</i>	16
2.4 Definizione delle condizioni iniziali e al contorno	18
2.5 Dettaglio dei <i>run</i> di CALGRID eseguiti	21
<b>3. Analisi dei risultati e confronto stime-misure</b>	<b>23</b>
3.1 Andamento spaziale delle concentrazioni stimate	23
3.2 Confronto delle stime di concentrazione con le misure delle stazioni chimiche	30
3.2.1 <i>Le stazioni selezionate per il confronto</i>	30
3.2.2 <i>Confronto tra gli andamenti orari e analisi dei risultati</i>	33
<b>Conclusioni</b>	<b>71</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>74</b>

## **Ringraziamenti**

Si ringrazia il CESIRICERCA di Milano nella persona dell'Ing. Negri per la fornitura delle stime delle concentrazioni inquinanti necessarie per fornire le condizioni al contorno per il modello CALGRID.

Si ringrazia inoltre l'Ing. Guido Pirovano di CESIRICERCA per la fattiva opera di collaborazione non solo nella fornitura degli stessi dati, ma anche nella loro predisposizione secondo le specifiche applicative e i formati richiesti dal modello CALGRID e per tutti i suggerimenti e le raccomandazioni di ordine tecnico-scientifico.

## Introduzione

Il presente rapporto documenta l'attività svolta dal CNR-IBIMET/LaMMA nell'ambito dell'accordo stipulato con la Regione Toscana per l'estensione a tutto il territorio regionale dell'applicazione di modelli meteodiffusionali già adottati nell'ambito del progetto "MODIVASET", oggetto della precedente convenzione.

In particolare, l'attenzione è stata incentrata sulla possibilità di mettere a punto un sistema modellistico per la stima *long-term* dell'inquinamento da ozono troposferico. Allo scopo ci si è basati sul sistema di modelli RAMS-CALMET-CALGRID sviluppato nell'ambito della precedente convenzione per i soli inquinanti inerti per un'area limitata – il bacino Firenze-Prato-Pistoia – e sull'esperienza acquisita implementando il sistema RAMS-CALGRID per la stima dei livelli di ozono sull'intero territorio regionale in modalità *short-term* per un caso studio di tre giorni.

L'inquinamento da ozono, insieme a quello dovuto alle polveri fini, continua a destare preoccupazione ed a essere oggetto di monitoraggio da parte degli Enti preposti, dato che, in corrispondenza di condizioni meteo favorevoli, si presentano livelli di concentrazione elevati che non mostrano, nel corso degli anni, una chiara tendenza alla riduzione, come nel caso di altri inquinanti – ad esempio gli ossidi di zolfo – per i quali le misure di contenimento delle emissioni si sono dimostrate efficaci. In questo contesto, uno strumento modellistico che permetta di stimare le concentrazioni di ozono nei mesi caldi, tipicamente maggio-settembre, risulta utile per valutare la variabilità temporale (oraria, giornaliera, mensile) in relazione alle diverse condizioni meteorologiche, ma anche per individuare le aree del territorio regionale maggiormente interessate da questo inquinante. Lo studio *long-term* permette inoltre di comprendere meglio i meccanismi che portano a registrare concentrazioni elevate, di valutare l'influenza non solo delle condizioni meteorologiche, ma anche delle emissioni locali e delle concentrazioni di ozono e dei suoi precursori trasportate da aree esterne alla regione Toscana.

Per questi motivi, una volta messo a punto il sistema modellistico, sarà possibile effettuare analisi di scenario, a fronte delle stesse condizioni meteorologiche ma variando il quadro emissivo, in modo da valutare gli interventi di riduzione più efficaci.

I problemi incontrati nella messa a punto del sistema di modelli RAMS-CALMET-CALGRID per lo studio dell'ozono in modalità *long-term* non sono stati solo di carattere informatico: le maggiori criticità sono state riscontrate nel reperimento dei dati di *input* necessari, in particolare delle emissioni e delle condizioni al contorno,

cioè le concentrazioni di ozono e degli altri inquinanti relative agli apporti esterni al territorio regionale.

I principali limiti di questo studio hanno riguardato quindi i dati di *input*, che presentano alcune criticità, soprattutto in relazione all'arco temporale a cui sono riferiti:

- Le stime meteorologiche disponibili per lo studio sono relative all'archivio RAMS, e coprono un periodo che parte dall'anno 2002 in poi – eccezione fatta per l'estate 2003, in cui mancano i dati. Dal momento che la filiera di modelli sfrutta il modello CALMET, è possibile, in linea di principio, ottenere una risoluzione spaziale di 4 Km, di 2 Km o addirittura di 1 Km, a seconda delle esigenze che si presentano;
- I dati di emissione sono forniti dall'inventario regionale IRSE, realizzato dalla Regione Toscana: sono stati presi in esame due tipi di sorgenti emmissive, quelle puntiformi, relative alle maggiori sorgenti industriali presenti nel territorio regionale, e quelle areali a griglia. Il modello fotochimico CALGRID richiede però non solo una fine disaggregazione temporale – per mese, giorno della settimana, ora del giorno – ma anche una complessa separazione dei Composti Organici Volatili (COV) nei singoli componenti, secondo una specifica classificazione utilizzata nel meccanismo chimico adottato – speciazione in classi SAROAD. Per la complessità delle procedure di estrazione di questo tipo di dati, è stato possibile ottenere unicamente le emissioni con 4 Km di risoluzione (per quanto riguarda le emissioni areali), relative alle 24 ore del giorno feriale di luglio, riferite all'inventario IRSE aggiornato all'anno 1995;
- Per quanto riguarda le condizioni al contorno, oltre alle concentrazioni di ozono, sono necessarie anche quelle relative numerosi altri inquinanti, come richiesto dal modello fotochimico, che si possono ottenere unicamente come stime di un modello fotochimico che operi su un dominio più grande, con una risoluzione più bassa – ad esempio su tutta Italia, con una risoluzione di qualche decina di Km. A questo scopo, il CESIRICERCA di Milano ha fornito al LaMMA, a titolo gratuito, le stime delle concentrazioni inquinanti necessarie per le condizioni al contorno. Tali stime, tuttavia, sono relative all'anno 1999 e necessitano quindi di elaborazioni per ottenere dei valori "destagionalizzati", utilizzabili anche in anni diversi.
- In ultimo, la Regione Toscana ha fornito al LaMMA le misure di concentrazione di ozono rilevate dalla rete di monitoraggio, dal 1999 al 2004.

In effetti, a fronte di questi elementi, in particolare all'impossibilità di riferire tutti i dati di *input* ad uno stesso periodo temporale, si capisce come gran parte del lavoro sia stata dedicata a trovare una configurazione ottimale, in grado di fornire stime di lungo periodo attendibili sulle varie aree del territorio regionale.

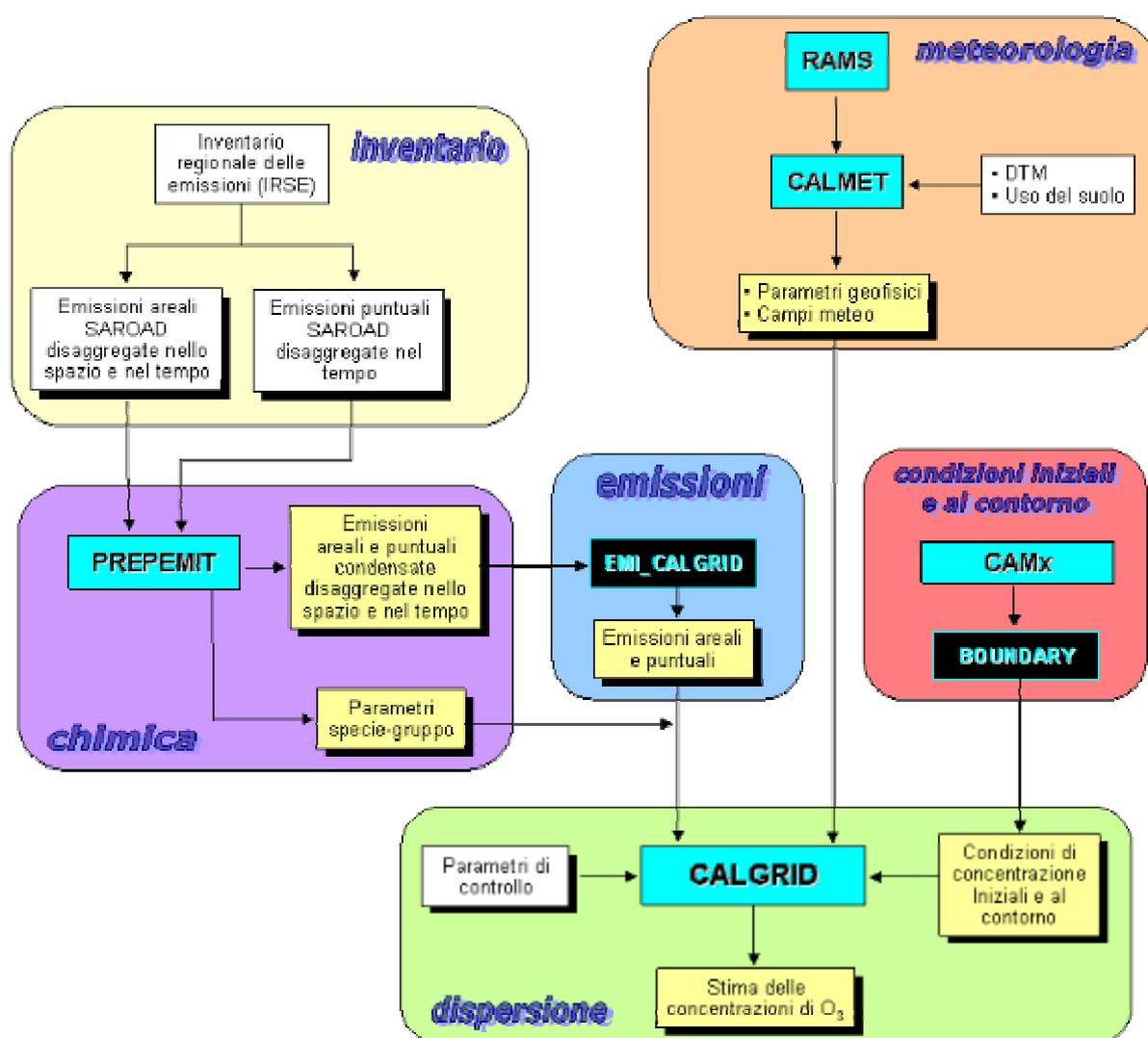
Per quanto riguarda gli aspetti informatici, sono state introdotte alcune modifiche al codice originario CALGRID, concepito come strumento di gestione di singoli episodi d'inquinamento fotochimico: tali modifiche si sono rese necessarie per consentire un'applicazione di lungo periodo (5 mesi, da maggio a settembre).

Nei seguenti capitoli verrà illustrata in dettaglio la messa a punto del sistema di modelli RAMS-CALMET-CALGRID, le specifiche dei dati di *input* utilizzati, le modifiche apportate al codice originario, le diverse configurazioni adottate per ottenere stime attendibili. In ultimo, verranno presentati i risultati della configurazione ottimale, anche attraverso il confronto con i dati misurati dalle centraline di monitoraggio.

# 1. Struttura della modellistica implementata

## 1.1 Implementazione del sistema di modelli RAMS-CALMET-CALGRID

Per il presente lavoro è stato applicato nell'area di studio il sistema integrato di modelli RAMS-CALMET-CALGRID, la cui struttura funzionale è illustrata in Fig. 1. L'implementazione del sistema, a cui sono state apportate alcune modifiche, ha costituito l'oggetto di una precedente convenzione con la Regione Toscana ed è esaurientemente illustrata nella relativa relazione finale [5].



**Fig. 1** - Schema del sistema integrato di modelli metodiffusionali RAMS-CALMET-CALGRID implementato nel presente lavoro.

Nel lavoro citato – incentrato sull'applicazione *short-term* di CALGRID su tutta la Toscana (12÷15 luglio 1997) – sono descritti tutti gli aspetti del problema affrontato, dalle peculiarità generali dei processi di formazione e rimozione dell'ozono troposferico, alle caratteristiche di dettaglio del modello diffusionale CALGRID [16] utilizzato per la sua simulazione. Vengono inoltre illustrate le caratteristiche del meccanismo chimico condensato utilizzato in CALGRID (SAPRC-90 [6]) e quelle del preprocessore chimico PREPEMIT (anch'esso sviluppato dalla SAPRC), necessario ad aggregare le specie chimiche SAROAD in cui vengono speciate le emissioni dei COV nelle specie-gruppo, che rappresentano il risultato finale della loro condensazione (o "lumping"). Nello stesso lavoro vengono poi fornite tutte le specifiche di dettaglio dei *file* di *input* in ingresso a CALGRID e quelle dei *file* prodotti in uscita dal modello.

Il sistema implementato è costituito da quattro sezioni, ciascuna delle quali preposta a fornire al modello diffusionale gli *input* necessari: la sezione meteorologica, quella relativa alle condizioni al contorno, la sezione chimica e infine quella relativa alle emissioni.

Il sistema utilizzato nel precedente lavoro è basato sull'utilizzo dei campi meteorologici forniti dal modello RAMS [18] e sulla loro rielaborazione attraverso un postprocessore, RAMS-CALGRID, appositamente realizzato. In questo contesto, invece, è stato utilizzato il modello CALMET [14], a cui sono state apportate alcune modifiche; rispetto al modulo RAMS-CALGRID, CALMET può essere utilizzato non solo come formattatore, ma anche per riscalarle le stime RAMS ad una risoluzione di calcolo più alta.

Un'altra sostanziale differenza rispetto al precedente lavoro riguarda le modifiche apportate al codice originario CALGRID, concepito come strumento di gestione di singoli episodi d'inquinamento fotochimico: tali modifiche, che verranno illustrate nel dettaglio nel prossimo paragrafo, si sono rese necessarie per consentire un'applicazione di lungo periodo.

Nel presente lavoro, inoltre, i dati relativi alle condizioni iniziali e al contorno sono stati prodotti, attraverso applicazione del modello diffusionale CAMx, dal CESIRICERCA di Milano, che li ha gratuitamente forniti al LaMMA.

## **1.2. Le modifiche introdotte nel codice originale del modello CALGRID v. 1.6b**

Come descritto nella relazione finale relativa all'applicazione di CALGRID nell'area Firenze-Prato-Pistoia per la stima delle concentrazioni da sorgenti areali di SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> e

PM<sub>10</sub> in modalità inerte, nella versione del modello utilizzata nel presente lavoro (la 1.6b, aggiornata all'11/07/1996) sono state introdotte una serie di modifiche [3]. Le principali sono state rivolte nel personalizzare la gestione delle opzioni di *run* del modello, delle operazioni di lettura dei *file* di *input*, delle trasformazioni chimiche, e soprattutto delle uscite prodotte dal modello, sia in formato numerico che grafico.

In dettaglio, si richiamano di seguito le modifiche introdotte nel codice originale del modello CALGRID v. 1.6b nell'ambito del lavoro citato:

- opzioni di *run*:
  - possibilità di personalizzare il *run* del modello attraverso una serie di nuovi parametri, da inserire nell'estensione opportunamente predisposta in coda al *file* di controllo "CALGRID.INP";
- lettura *file* di *input*:
  - possibilità di attribuire nomi personalizzati a tutti i *file* di *input* e di *output* in luogo di quelli rigidamente predefiniti;
  - possibilità di leggere i *file* di *input* meteo ("CALMET.DAT") e delle emissioni ("PTEMARB.DAT" e "BAEMARB.DAT") sia in formato binario che in formato ASCII;
  - aggiornamento delle istruzioni di lettura del *file* meteo prodotto da CALMET per allinearsi alle versioni di CALMET a partire dal "livello 980304": in tal modo, CALGRID è in grado di leggere tutti i *file* di uscita prodotti dalle versioni di CALMET a partire dal predetto livello;
- trasformazioni chimiche:
  - possibilità di inibire completamente le trasformazioni chimiche, e quindi la lettura in *input* dei *file* ".RXP" e ".MOD" e la scrittura in *output* del *file* "CHMOUT1"; se si sceglie tale opzione, l'introduzione dei pesi molecolari di tutte le specie trattate - originariamente demandata al *file* in ingresso ".MOD" - avviene attraverso la lettura di uno specifico *file* in ingresso, "LIB\_SPECIE.DAT", creato *ex-novo* a tale scopo;
- scrittura *file* di *output*:
  - possibilità di creare mappe di concentrazione e/o di deposizione secca per specie e per *layer* in formato SURFER [7] mediate su intervalli temporali a scelta dell'utente (1 ora, 24 ore, intero *run*);
  - possibilità di creare serie storiche riassuntive di concentrazione e/o di deposizione secca per specie e per *layer* ora per ora in corrispondenza di un numero a scelta di celle del grigliato di calcolo.

Nel caso dell'applicazione in esame, si è reso necessario apportare delle ulteriori modifiche al codice originale di CALGRID, oltre a quelle già implementate, tutte legate alla necessità di poter eseguire il modello in modalità *long-term*. Come nelle precedenti applicazioni relative a periodi temporali lunghi, l'*input* meteorologico fornito dal modello CALMET è stato suddiviso su base mensile o quindicinale<sup>1</sup>, dando quindi luogo ad un certo numero di *file* di uscita "CALMET.DAT". Anche l'applicazione di CALGRID deve essere condotta secondo le medesime modalità, prevedendo quindi lo stesso numero di *run*, ciascuno della durata di un mese o 15 giorni, ovviamente in sequenza cronologica l'uno rispetto all'altro. Naturalmente, anche tutti gli altri *file* di *input* (emissioni e condizioni al contorno) devono essere predisposti e introdotti nel modello con la medesima suddivisione temporale.

In tal modo, CALGRID può essere applicato senza soluzione di continuità per tutto il periodo della simulazione con un'opportuna istruzione *batch*, attraverso la quale per ogni *run* il modello è alimentato con uno specifico *file* di controllo "CALGRID.INP", avente ovviamente nome diverso tra un *run* e l'altro.

La modifica principale che è stato necessario implementare in CALGRID per poterlo utilizzare secondo questo schema è nata quindi dalla necessità di mantenere la consecutività chimica e fisica della simulazione, facendo cioè in modo che, all'inizio di ogni *run*, CALGRID "parta" con lo scenario di concentrazione relativo all'ultima ora di quello precedente. A questo scopo è stato quindi necessario introdurre nel codice la possibilità di salvare le concentrazioni stimate nell'ultima ora del *run* in un opportuno *file* delle concentrazioni iniziali "ICON.DAT", ovviamente costruito secondo le specifiche e i formati richiesti in ingresso da CALGRID per questo tipo di *file*. In definitiva, quindi, nella modalità *batch*, CALGRID viene eseguito in modo da generare in ogni *run* il *file* "ICON.DAT" necessario a definire le condizioni di concentrazione iniziali del *run* cronologicamente successivo.

In tal modo, peraltro, l'utilizzo di CALGRID viene ad essere uniformato in tutto a quello del modello CALPUFF [15], che prevede la possibilità di effettuare *run* consecutivi generando al termine di ciascuno un opportuno *file* di "restart" e/o di eseguire quello successivo proprio a partire dallo stesso *file* di "restart" generato in precedenza.

---

<sup>1</sup> La segmentazione dell'input meteorologico è dettata dalla necessità di non creare file di dimensioni troppo grandi, superiori a circa 2.1 Gb, che si può considerare una sorta di limite informatico.

## 2. Applicazione *long-term* del modello CALGRID

### 2.1 Dati di *input* disponibili

Scopo del lavoro è quello di valutare la possibilità di utilizzare il sistema di modelli RAMS-CALMET-CALGRID per la stima *long-term* dell'inquinamento da ozono troposferico; in particolare, le principali difficoltà hanno riguardato il reperimento dei dati di *input*, soprattutto in relazione all'arco temporale a cui sono riferiti:

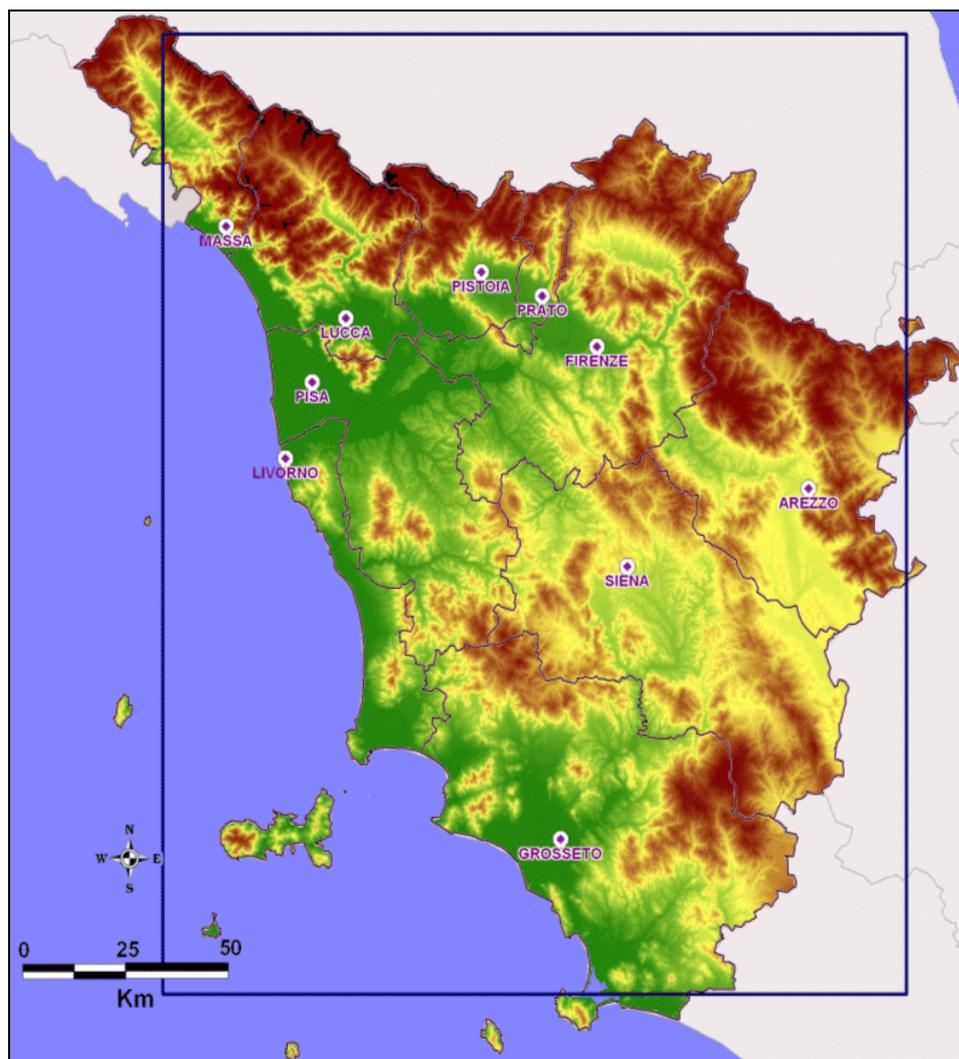
- le stime meteorologiche disponibili per lo studio sono relative all'archivio RAMS, e coprono un periodo che parte dall'anno 2002 in poi – eccezione fatta per l'estate 2003, in cui mancano i dati;
- i dati di emissione sono forniti dall'inventario regionale IRSE, realizzato dalla Regione Toscana. Per la complessità delle procedure di estrazione di questo tipo di dati, è stato possibile ottenere unicamente le emissioni con 4 Km di risoluzione, relativi alle 24 ore del giorno feriale di luglio, riferiti all'inventario IRSE aggiornato all'anno 1995;
- per quanto riguarda le condizioni al contorno, il CESIRICERCA di Milano ha fornito al LaMMA, a titolo gratuito, le stime delle concentrazioni inquinanti necessarie relative all'anno 1999;
- la Regione Toscana ha fornito al LaMMA le misure di concentrazione di ozono rilevate dalla rete di monitoraggio, dal 1999 al 2004.

L'applicazione del sistema di modelli è stata quindi vincolata ad una serie di condizioni che hanno portato a scegliere una determinata configurazione per quanto riguarda il dominio di studio, il periodo temporale, la risoluzione spaziale, come verrà di seguito illustrato.

### 2.2 Dominio di studio e periodo di applicazione

Il dominio di studio è stato scelto sulla base della copertura spaziale delle emissioni areali disponibili, e quindi risulta del tutto analogo a quello dell'applicazione *short-term* di CALGRID [5].

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



**Fig. 2** – Mappa geografica dell'area di studio nella quale è stato applicato il sistema di modelli RAMS-CALMET-CALGRID.

Il relativo grigliato di calcolo è 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. Anche in questo caso, la scelta di ricorrere ad un grigliato di calcolo di 4 Km dipende strettamente dalla risoluzione delle emissioni areali, dato che per il modello CALGRID tutti i dati di *input*, come anche il grigliato di calcolo, devono necessariamente avere la stessa risoluzione.

Per quanto riguarda il periodo temporale, l'applicazione è stata condotta in modalità *long-term*, attraverso un *run* con passo orario che copre il periodo dell'anno in cui il fenomeno dell'inquinamento da ozono troposferico presenta maggiore rilevanza (da maggio a settembre, per un periodo complessivo pari a 3672 ore).

Anche in questo caso, la scelta dell'anno è stata determinata da una serie di compromessi derivanti dai limiti dei dati di *input* disponibili. Come già segnalato, i dati di emissione sono relativi all'aggiornamento dell'inventario IRSE relativo al 1995, mentre le condizioni al contorno sono quelle dell'anno 1999: per queste ultime sono state quindi necessarie delle elaborazioni per ottenere dei valori "destagionalizzati", utilizzabili anche in anni diversi. Inoltre, le stime del modello RAMS e le misure delle concentrazioni di ozono a disposizione del LaMMA sono presenti contemporaneamente nel 2002 e nel 2004. E' stato infine scelto il periodo che va da maggio a settembre 2002, anche in continuità con il lavoro svolto nell'ambito del progetto MODIVASET, in cui lo studio è stato riferito a questo anno.

### **2.3 Predisposizione degli *input* meteorologici ottenuti dai modelli RAMS e CALMET**

Il modello meteo CALMET viene utilizzato a valle dell'archivio RAMS allo scopo di riscalarne i valori alla risoluzione di calcolo finale e di fornire l'*input* meteo nei formati richiesti dai modelli diffusionali CALPUFF o CALGRID.

In questa particolare applicazione, sono stati utilizzati i dati dell'archivio RAMS relativi all'anno 2002, per cui il modello CALMET è stato utilizzato unicamente per predisporre nei formati opportuni le variabili meteo, in quanto la risoluzione finale del grigliato di calcolo è pari a 4x4 Km<sup>2</sup>. A riguardo di quest'ultimo punto occorre precisare che, poiché la catena di modelli CALMET-CALGRID richiede che il primo strato verticale sia compreso tra la quota zero e 20 m dal suolo, è stato necessario interpolare 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.

L'applicazione di CALMET ha richiesto anche la preparazione di uno specifico *file* descrittivo delle caratteristiche geofisiche dell'area di studio. Allo scopo sono stati utilizzati dati quali il modello digitale del terreno (DTM) e la classificazione di uso del suolo, caratterizzati naturalmente dal medesimo passo di 4 Km. In particolare, per quanto riguarda il DTM sono stati utilizzati e successivamente rielaborati i dati acquisiti dall'EROS Data Center dell'USGS [17], mentre per l'uso-suolo sono stati utilizzati e ricampionati i dati di classificazione "Corine Land Cover" aggiornati all'anno 2000 relativi al secondo livello di disaggregazione (14 classi totali) [1].

La simulazione di CALMET nel periodo di riferimento (5 mesi) è stata suddivisa temporalmente su base quindicinale, dando luogo in definitiva a 10 *file* di uscita "CALMET.DAT", che nell'insieme costituiscono l'*input* meteo per il modello CALGRID.

Tale accorgimento si è reso necessario allo scopo di prevenire il problema connesso all'utilizzo degli eseguibili dei modelli CALMET e CALGRID, problema che dipende sia dal compilatore utilizzato (il FORTRAN), che dalla macchina e quindi dal sistema operativo su cui gli stessi eseguibili vengono lanciati (PC e Windows, rispettivamente). In concreto, tutto ciò si traduce in un limite fisico della dimensione dei *file* prodotti in uscita dai singoli modelli pari a circa 2.1 Gb (esattamente  $2^{31}$  bytes).

## 2.4 Predisposizione degli *input* di emissione

I dati di emissione utilizzati sono stati forniti dall'inventario regionale IRSE realizzato dalla Regione Toscana [13].

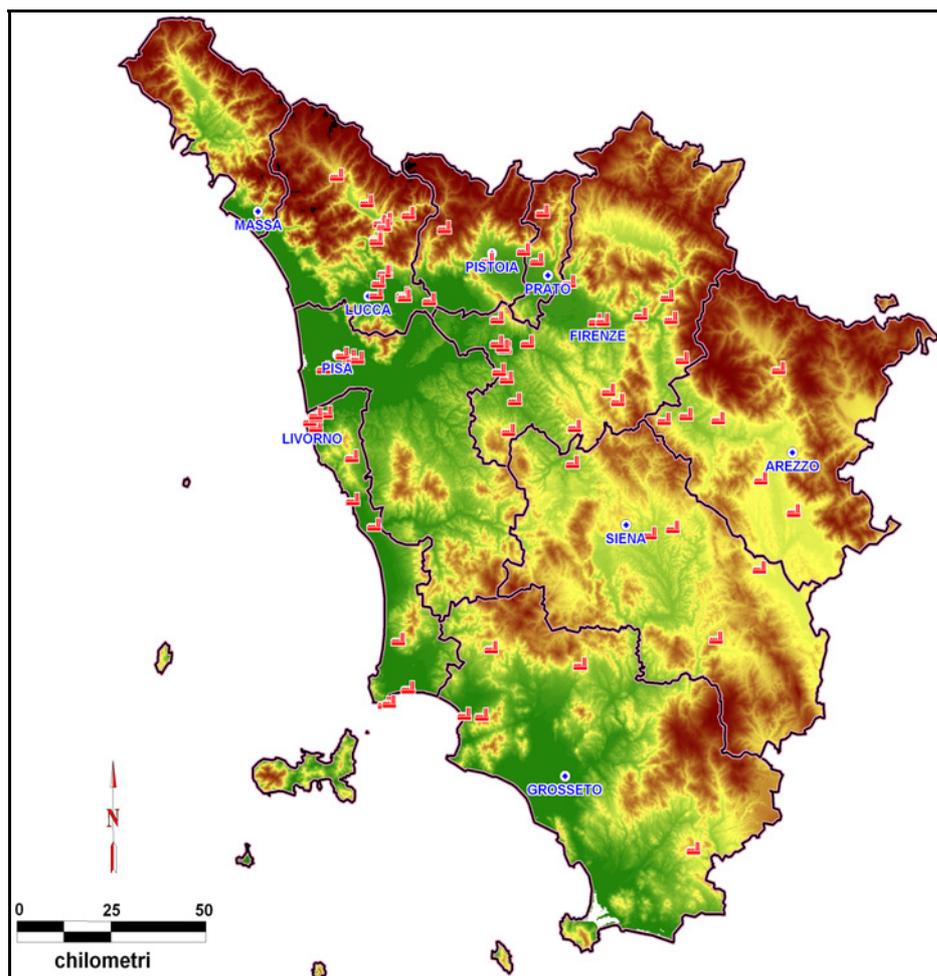
La preparazione degli *input* di emissione per il modello CALGRID è stata effettuata facendo riferimento alla stessa metodologia e agli stessi dati utilizzati nell'applicazione *short-term* [5]. In particolare, sono stati presi in esame i medesimi due tipi di sorgenti emissive: quelle puntiformi e quelle areali a griglia. Tra le prime rientrano le maggiori sorgenti industriali presenti nel territorio regionale, mentre le seconde sono costituite da un reticolo a maglie regolari sovrapposto all'intero dominio di calcolo a cui sono assimilate tutte le altre sorgenti – incluse le lineari - presenti nel territorio.

Il modello fotochimico CALGRID richiede inoltre una complessa separazione dei composti organici (COV) nei singoli componenti, secondo una specifica classificazione utilizzata nel meccanismo chimico adottato – speciazione in classi SAROAD.

Per la complessità delle procedure di estrazione di questo tipo di dati, è stato possibile ottenere unicamente le emissioni con 4 Km di risoluzione (per le sorgenti areali), relativi alle 24 ore del giorno feriale di luglio, riferiti all'inventario IRSE aggiornato all'anno 1995. Tali dati di base sono stati poi temporalmente estesi ai 5 mesi della simulazione *long-term* di CALGRID, ipotizzando cioè nel periodo un andamento emissivo invariante tra giorno feriale, prefestivo e festivo.

### 2.4.1 Le sorgenti puntiformi

Le emissioni puntuali prese in esame nella presente applicazione si riferiscono complessivamente a 379 camini, corrispondenti ai principali impianti industriali presenti sul territorio regionale: la loro dislocazione territoriale è mostrata in Fig. 3.

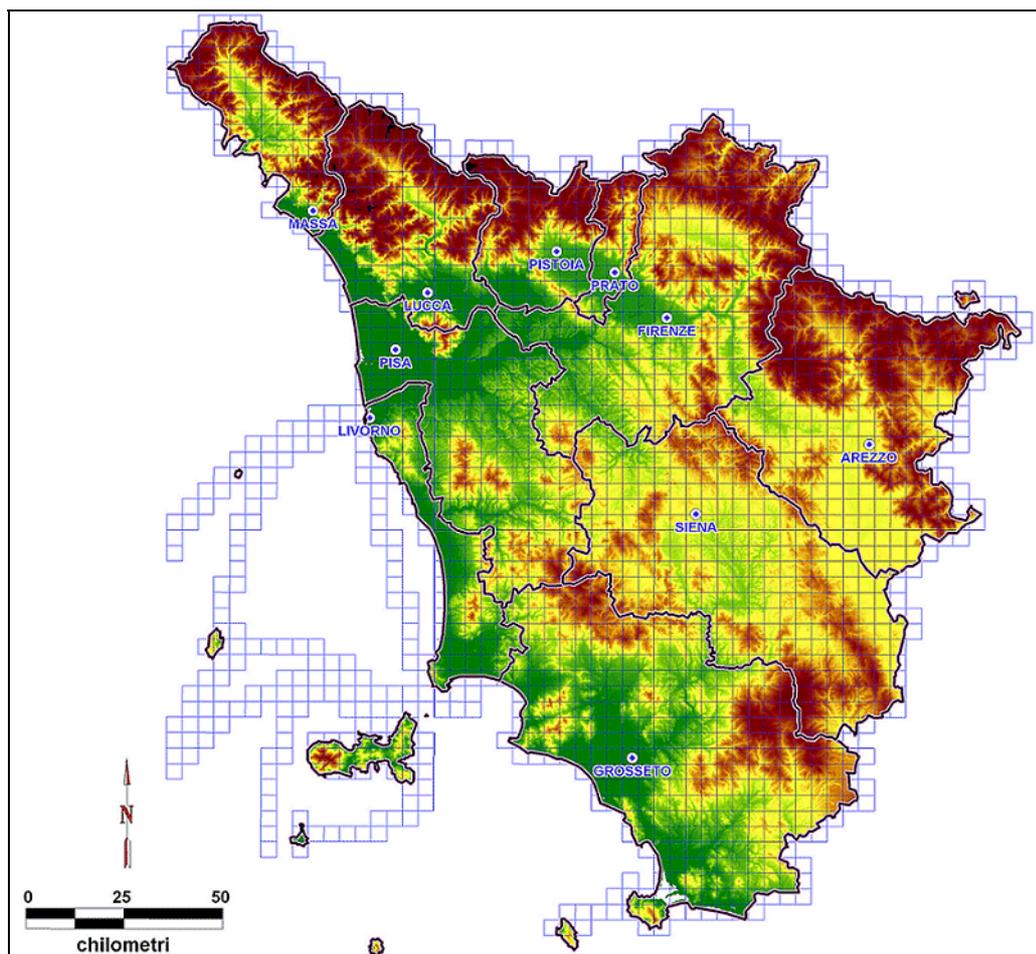


**Fig. 3** – Ubicazione delle sorgenti puntiformi di emissione prese in esame nel presente caso-studio.

### 2.4.2 Le sorgenti areali

Le emissioni areali a griglia sono state costruite sulla base di un reticolo regolare di celle quadrate di 4 Km di lato. Esso è stato definito a partire dalle celle (1750 in tutto) con cui sono schematizzate le emissioni areali fornite dall'inventario regionale (Fig. 4), in modo tale da sovrapporsi all'intero dominio di calcolo e da prevedere ovviamente valori nulli nei punti non interessati dalle emissioni.

Le emissioni areali includono tutte le sorgenti non schematizzabili come i principali impianti industriali, e quindi tutte le altre sorgenti presenti nel territorio, come le sorgenti lineari, gli impianti industriali minori e le sorgenti diffuse vere e proprie.



**Fig. 4** – Mappa delle celle delle sorgenti areali di emissione prese in esame nel presente caso-studio.

### 2.4.3 Speciazione dei COV e loro condensazione chimica

Le emissioni acquisite dall'inventario IRSE, richieste dal modello CALGRID per la stima dell'ozono, sono relative a CO, SO<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>, ed ai composti organici volatili: questi ultimi sono stati separati nelle singole sostanze chimiche elementari, espresse secondo la codifica SAROAD, una specifica classificazione utilizzata nel meccanismo chimico adottato in CALGRID (SAPRC-90, nella versione "cond2243").

I composti organici volatili, separati in oltre 100 sostanze chimiche, sono stati aggregati dal modulo PREPEMIT, che converte le emissioni espresse secondo la codifica SAROAD nelle specie-gruppo richieste dal meccanismo chimico implementato in CALGRID e fornisce un *file* con le specifiche stechiometriche e le velocità di reazione delle stesse specie-gruppo (vedi schema in Tab. 1). In particolare, le specie-gruppo richieste dal modulo chimico SAPRC-90 sono le seguenti: due classi di alcani (ALK1 e ALK2), due classi di aromatici (ARO1 e ARO2), l'etilene (esplicito) e tre classi di alcheni/olefine (OLE1, OLE2 e OLE3).

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-Gliossale	*	*	
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 SAPRC-90, utilizzato all'interno di CALGRID, considera 60 specie chimiche e 160 reazioni, e suddivide tali specie 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.

Nella presente applicazione – come nella precedente *short-term* – sono state modellizzate in tutto 50 specie chimiche, di cui 40 trasportate e 16 emesse, secondo il quadro riassuntivo riportato in Tab. 1. Le reazioni chimiche complessive sono state invece 129.

## 2.4 Definizione delle condizioni iniziali e al contorno

Una sostanziale differenza, rispetto alla precedente applicazione del modello CALGRID su tutta la Toscana, ha riguardato i dati relativi alle condizioni iniziali e al contorno utilizzati, che nel caso in esame sono stati prodotti, attraverso applicazione del modello diffusionale CAMx, dal CESIRICERCA di Milano tramite Fondo Ricerca di Sistema per il settore elettrico nazionale istituito con Decreto Ministero dell'Industria DM 26/1/2000 [12].

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 ("TCON.DAT").

Nella precedente esperienza applicativa di CALGRID sulla Toscana [8], le condizioni iniziali e ai bordi sono state, in un primo tentativo, fornite dal modello a scala continentale LOTOS [2]. Poiché tali stime riguardavano le sole concentrazioni di ozono, mancando i valori di tutte le altre specie chimiche coinvolte nelle reazioni di formazione e rimozione dell'ozono, il risultato finale di tale squilibrio nel bilancio chimico si è tradotto in un anomalo accrescimento dei valori di concentrazione di ozono stimati da CALGRID. Tutto ciò ha portato quindi a non utilizzare le stime di concentrazione del solo ozono fornite dal modello LOTOS, adoperando invece un

procedimento semplificato in cui le concentrazioni iniziali e ai bordi di tutte le 40 specie chimiche prese in esame da CALGRID come "trasportate" (Tab. 1) sono state ottenute, come medie spaziali sull'intero dominio di calcolo nell'ultimo giorno della simulazione. Tale metodo, pur grossolano, ha avuto il merito di consentire a CALGRID la stima di valori di concentrazione di ozono decisamente più verosimili.

Nella presente applicazione *long-term* di CALGRID, per le condizioni iniziali e al contorno è stato possibile disporre di stime di concentrazione di tutti e 40 gli inquinanti soggetti ad avvezione in CALGRID. Per tali valori, inoltre, è stato possibile disporre di andamenti variabili per ora e per livello verticale. Essi sono stati gratuitamente forniti da CESIRICERCA, che li ha elaborati nell'ambito del progetto CITYDELTA, condotto dal centro di ricerca JRC di Ispra, in collaborazione con EMEP e IIASA, a supporto del programma europeo CAFE. Il lavoro ha previsto l'applicazione del modello diffusionale CAMx su tutta l'Italia, a partire dalle stime del modello meteorologico RAMS, e ha prodotto in ultimo le stime di concentrazione di O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, COV ed altri inquinanti; la risoluzione spaziale è stata di 25 Km, mentre il periodo coperto dalla simulazione è stato l'intero anno 1999.

A partire da tali valori, le condizioni iniziali e al contorno per l'applicazione *long-term* di CALGRID sulla Toscana del caso in esame sono state ricostruite dall'Ing. Guido Pirovano di CESIRICERCA. In particolare, ai bordi e alla sommità del dominio in esame, in maniera congruente con gli strati verticali di CALGRID, sono stati forniti i valori di concentrazione di tutte le 40 specie "advected" dal modello, con cadenza oraria, per il periodo 01/05/1999÷30/09/1999.

Poiché le simulazioni originali prodotte dal modello CAMx sono state ottenute utilizzando il meccanismo chimico condensato CB-IV, diverso da quello utilizzato in CALGRID (SAPRC-90), per l'aggregazione dei COV nelle specie-gruppo è stata anche effettuata, da parte dello stesso Ing. Pirovano, una sorta di conversione tra i 2 differenti schemi chimici (Tab. 2).

Mettendo a punto uno specifico processore ("BOUNDARY"), i valori iniziali e al contorno forniti dall'Ing. Pirovano sono stati successivamente predisposti nei formati richiesti in ingresso da CALGRID, e cioè nei file "ICON.DAT", "BCON.DAT" e "TCON.DAT".

**Tab. 2** – Criteri di conversione nell'aggregazione dei COV tra i meccanismi chimici CB-IV e SAPRC-90.

CB-IV			SAPRC-90			Conversione	
Sigla specie	Nome/classif. specie	N. atomi di Carbonio	Sigla specie	Nome/classif. specie	N. atomi di Carbonio	Frazione molare da CB-IV a SAPRC-90	N. moli specie SAPRC-90 che si ottengono da ogni specie CB-IV
OLE	Legami olefinici C=C	2	OLE1	Alcheni a bassa reattività	3.63	0.7	0.3857
			OLE2	Alcheni ad alta reattività	4.22	0.3	0.1422
PAR	Legami paraffinici C-C	1	ALK1	Alcani a bassa reattività	4.75	0.7	0.1474
			ALK2	Alcani ad alta reattività	7.28	0.3	0.0412
TOL	Toluene e gruppi -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	7	ARO1	Aromatici a bassa reattività	7.1	1	0.9859
XYL	Xileni e gruppi -C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8	ARO2	Aromatici ad alta reattività	8.52	1	0.9390
ALD2	Acetaldeide e gruppo -CO-CH <sub>3</sub>	2	CCHO	Acetaldeide	2	1	1.0000
ISOP	Isoprene	5	OLE3	Alcheni biogenici	6.03	1	0.8292
OLE2	Terpeni e Alcheni biogenici	2	OLE3	Alcheni biogenici	6.03	1	0.3317

Poiché tali dati sono relativi ad una simulazione di un anno (il 1999), diverso da quello del caso-studio in esame (il 2002), ci si è trovati ovviamente a dover affrontare il problema di destagionalizzarli in maniera opportuna. A questo riguardo, la destagionalizzazione dei dati del 1999 è stata condotta secondo le tre seguenti opzioni:

1. aggregazione per mese in un unico giorno;
2. aggregazione sull'intero periodo (5 mesi) per giorno della settimana (feriale, prefestivo e festivo);
3. aggregazione per mese per giorno della settimana (feriale, prefestivo e festivo).
4. aggregazione per mese per giorno della settimana (feriale, prefestivo e festivo) per tutti gli inquinanti trasportati, ad eccezione dell'ozono, per il quale sono state utilizzate elaborazioni di dati misurati dalle centraline di monitoraggio nel territorio regionale, relativi al periodo della simulazione (maggio-settembre 2002).

Come sarà illustrato in dettaglio nel successivo paragrafo, l'applicazione di CALGRID è stata condotta prendendo in esame ciascuna di tali opzioni, ed al termine delle numerose prove è stata individuata la configurazione migliore.

## 2.5 Dettaglio dei *run* di CALGRID eseguiti

Al fine di ricercare la configurazione ottimale per un'applicazione di CALGRID in modalità *long-term*, sulla base degli elementi disponibili, sono state condotte una serie di applicazioni in cui sono stati assunti come invarianti lo scenario meteorologico, ricostruito attraverso i modelli RAMS e CALMET, e quello emissivo, definito sulla base dei dati dell'inventario IRSE.

Diverso è invece il discorso a proposito delle condizioni iniziali e al contorno, per le quali, a causa dell'incertezza sui dati di partenza adoperati (relativi al 1999), sono stati invece effettuati dei *test* differenziati sulla base del diverso criterio di destagionalizzazione utilizzato (§ 1.6). Oltretutto, uno dei risultati generali più importanti scaturiti nell'analisi di sensibilità di CALGRID condotta nella precedente applicazione fotochimica [5] – peraltro in accordo con molteplici studi analoghi – è stato il ruolo preminente esercitato dalle condizioni al contorno, rivelatesi, tra i diversi *input* del modello, come il parametro maggiormente critico, in grado di influenzare in maniera decisiva i risultati prodotti.

Per valutare l'attendibilità dei risultati delle simulazioni sono stati effettuati confronti con le misure di concentrazione di ozono rilevate nel periodo in esame.

In particolare, i termini del confronto puntuale sono stati espressi adoperando una serie di indicatori statistici di base, quali la media dell'errore o *bias* e la corrispondente deviazione *standard*, la media del valore assoluto dell'errore e la relativa deviazione *standard*, la radice dell'errore quadratico medio o *RMSE* ("Root Mean Square Error"), nonché il coefficiente di correlazione tra stime e misure. I confronti tra stime e misure sono riportati nel seguente capitolo, per i risultati ottenuti dalla configurazione ottimale.

In definitiva, quindi, i *run* eseguiti con CALGRID sono stati in prima istanza 3, distinti in base al diverso criterio adottato per destagionalizzare le condizioni al contorno (§ 2.4). I risultati modellistici ottenuti da CALGRID hanno indicato andamenti via via più accurati nel passare dall'opzione 1 (aggregazione per mese in un unico giorno) alla 2 (aggregazione su 5 mesi per giorno della settimana) fino alla 3 (aggregazione per mese per giorno della settimana), rivelatasi quella in grado di produrre i risultati migliori.

Un ulteriore miglioramento nella stima delle concentrazioni di ozono è stato ottenuto con l'adozione dell'opzione 4, sostituendo, per il solo ozono, i valori modellizzati ottenuti da CESIRICERCA con le medie orarie dei valori misurati da tutte le stazioni chimiche della Toscana nel periodo della simulazione (maggio-settembre 2002) e mantenendo, per tutti gli altri inquinanti le condizioni dell'opzione 3. La quarta opzione presa in esame, quindi, è stata adottata come configurazione definitiva, in quanto ha evidenziato i migliori risultati tra tutti i tentativi effettuati.

Va infine segnalato un problema riscontrato nell'applicazione *long-term* di CALGRID, in particolare nel metodo numerico scelto per risolvere le equazioni differenziali da parte del solutore centrale del modello. Tra i due differenti metodi d'integrazione che è possibile scegliere, quello ibrido di McRae et al. [11] e la tecnica dell'approssimazione quasi stazionaria di Hesstvedt et al. [9]: l'adozione del secondo ha comportato dei notevoli problemi d'instabilità numerica del modello, che si sono tradotti non solo in un inverosimile accrescimento delle concentrazioni di ozono stimate, ma soprattutto nella non convergenza dell'integrazione in alcune ore del *run*. Tutto ciò ha quindi comportato la necessità di abbandonare questo metodo a favore del metodo di integrazione ibrido, che al contrario si è sempre rivelato numericamente stabile.

### 3. Analisi dei risultati e confronto stime-misure

In questo capitolo verranno presentati i principali risultati ottenuti dall'applicazione del modello CALGRID per il periodo 1 maggio – 30 settembre 2002: al termine di numerosi *run* di prova, è stata scelta la configurazione migliore, a cui sono riferiti questi risultati.

Verranno anche illustrate alcune elaborazioni che sono state effettuate per confrontare le stime del modello con le misure di concentrazione di ozono rilevate dalle stazioni di monitoraggio presenti sul territorio regionale.

#### 3.1 Andamento spaziale delle concentrazioni stimate

Per una visualizzazione sintetica dei risultati ottenuti, le stime di concentrazione di ozono sono state rappresentate spazialmente sull'intero dominio di studio. Ciò ha consentito di ottenere una rappresentazione complessiva della distribuzione stagionale dell'ozono troposferico sulla regione Toscana, sia in termini spaziali che temporali: oltre ad individuare le aree di territorio maggiormente interessate dall'accumulo di ozono, è infatti possibile risalire anche alle dinamiche evolutive diurne e mensili di formazione e rimozione di questo inquinante.

In uscita, il modello CALGRID modificato nel presente lavoro produce per ogni ora del *run* il grigliato 2-D dei valori delle concentrazioni dell'inquinante scelto sull'intero dominio per lo strato verticale selezionato. Nel caso in esame, per ogni ora della simulazione CALGRID ha prodotto per il primo *layer* verticale (0÷20 m dal suolo) il grigliato 2-D dei valori stimati delle concentrazioni di ozono, attraverso uno specifico *file* in formato SURFER [7] che risulta quindi direttamente importabile da questo *software* per la successiva post-processazione grafica. Una volta ricostruite con SURFER, le mappe orarie delle isocurve di concentrazione di ozono al suolo sull'intero dominio di studio sono state esportate in formato *raster* e georeferenziate, per essere importate come *layer* tematici all'interno del *software* GIS MapInfo [10].

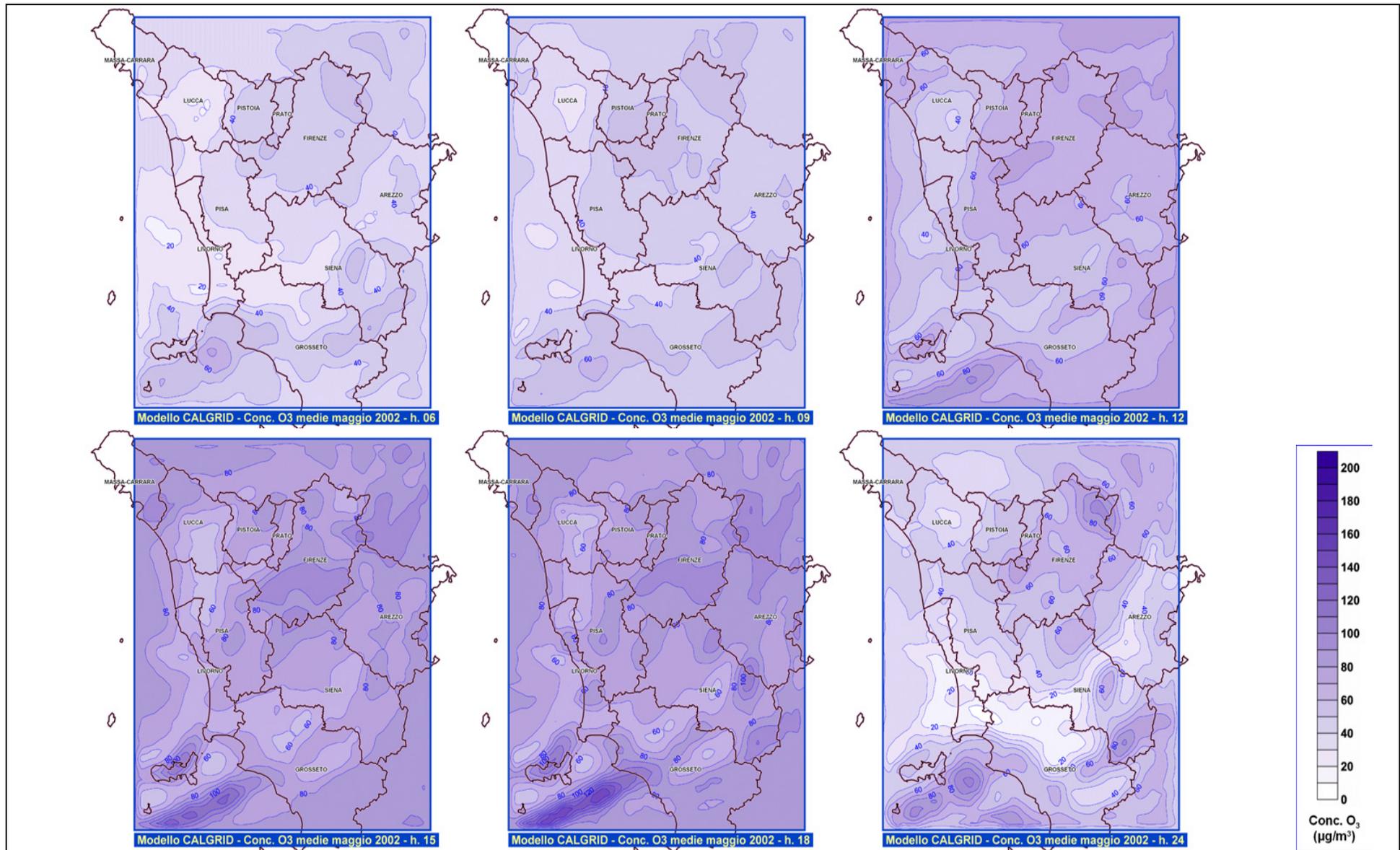
Allo scopo di ricostruire degli andamenti spaziali quanto più possibile di sintesi, le mappe prodotte sono state elaborate ricostruendo gli andamenti medi orari per ogni mese della simulazione: tali andamenti sono illustrati per i 5 mesi dell'applicazione nelle Figg. 5÷9, dove per necessità di sintesi è riprodotta la sequenza temporale con cadenza trioraria (hh. 06, 09, 12, 15, 18, 24).

Dall'analisi degli andamenti rappresentati nelle mappe, si può osservare come nel complesso i valori di concentrazione di ozono più elevati si presentino nei mesi di giugno (Fig. 6) e luglio (Fig. 7); il mese in cui i livelli stimati delle concentrazioni di

ozono risultano più bassi è quello di settembre (Fig. 9). Prendendo in esame la distribuzione delle concentrazioni rispetto alle ore del giorno, si osservano valori elevati nelle ore centrali e anche nel pomeriggio, fino alle h.18.

In particolare, se nelle ore del primo mattino (h.06) il dominio di studio risulta interessato da una distribuzione di concentrazione scarsamente sviluppata, caratterizzata da livelli decisamente modesti, nelle successive ore del mattino, dalle h.09, si osserva una distribuzione praticamente uniforme o quasi per l'intera estensione spaziale della regione. L'intensificarsi dell'azione dell'irraggiamento solare determina nelle ore successive della giornata non solo un incremento generalizzato dei livelli d'inquinamento, ma anche una maggiore diversificazione tra le diverse aree di territorio, soggette a regimi anemologici differenti tra loro. La maggiore diversificazione territoriale delle concentrazioni di ozono appare evidente soprattutto alle h.24, particolarmente nei mesi di giugno (Fig. 6) e luglio (Fig. 7). Osservando la distribuzione spaziale alle h.24 del mese di luglio (Fig. 7), si nota come, in assenza dell'irraggiamento solare e con regimi anemologici attenuati, si determini un ristagno di ozono in mare aperto e nelle aree rurali distanti dalle città; viceversa, in corrispondenza delle zone più antropizzate (grandi aree urbane, zone industriali), la presenza di emissioni di inquinanti in grado di consumare l'ozono in assenza dell'azione fotolitica dovuta alla radiazione solare ne determina una netta riduzione delle concentrazioni.

Questi risultati sono in accordo con il comportamento dell'ozono troposferico descritto in letteratura. In tal senso si spiegano quindi i massimi notturni particolarmente elevati che si osservano in zone ben circostanziate (Golfo di Follonica, sud dell'Isola d'Elba, Mugello e Appennino Tosco-Emiliano, sud della provincia di Siena, etc.)



**Fig. 5** – Ricostruzione temporale dell’andamento delle concentrazioni medie mensili al suolo di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (maggio 2002).

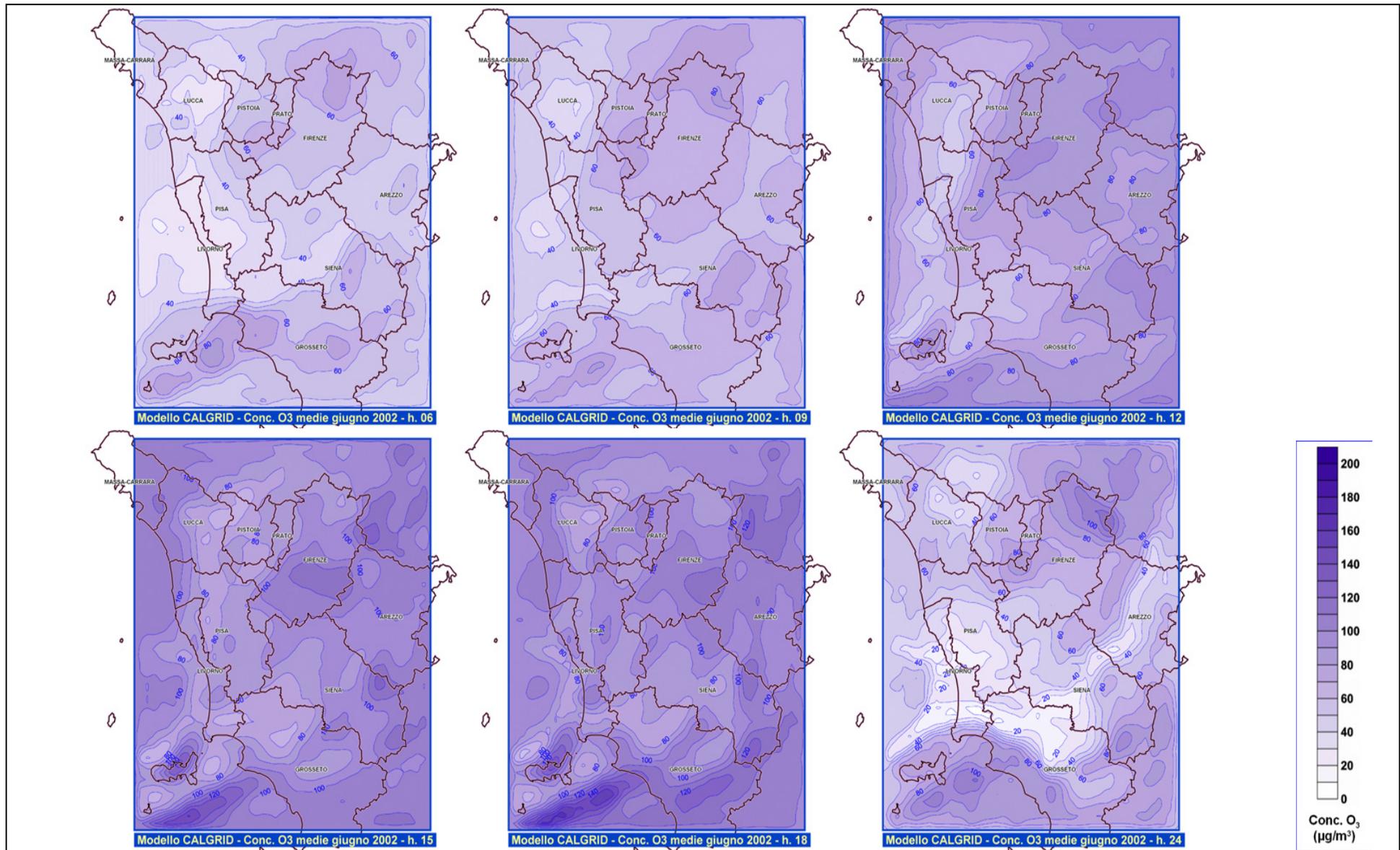


Fig. 6 – Ricostruzione temporale dell'andamento delle concentrazioni medie mensili al suolo di  $\text{O}_3$  stimate da CALGRID (giugno 2002).

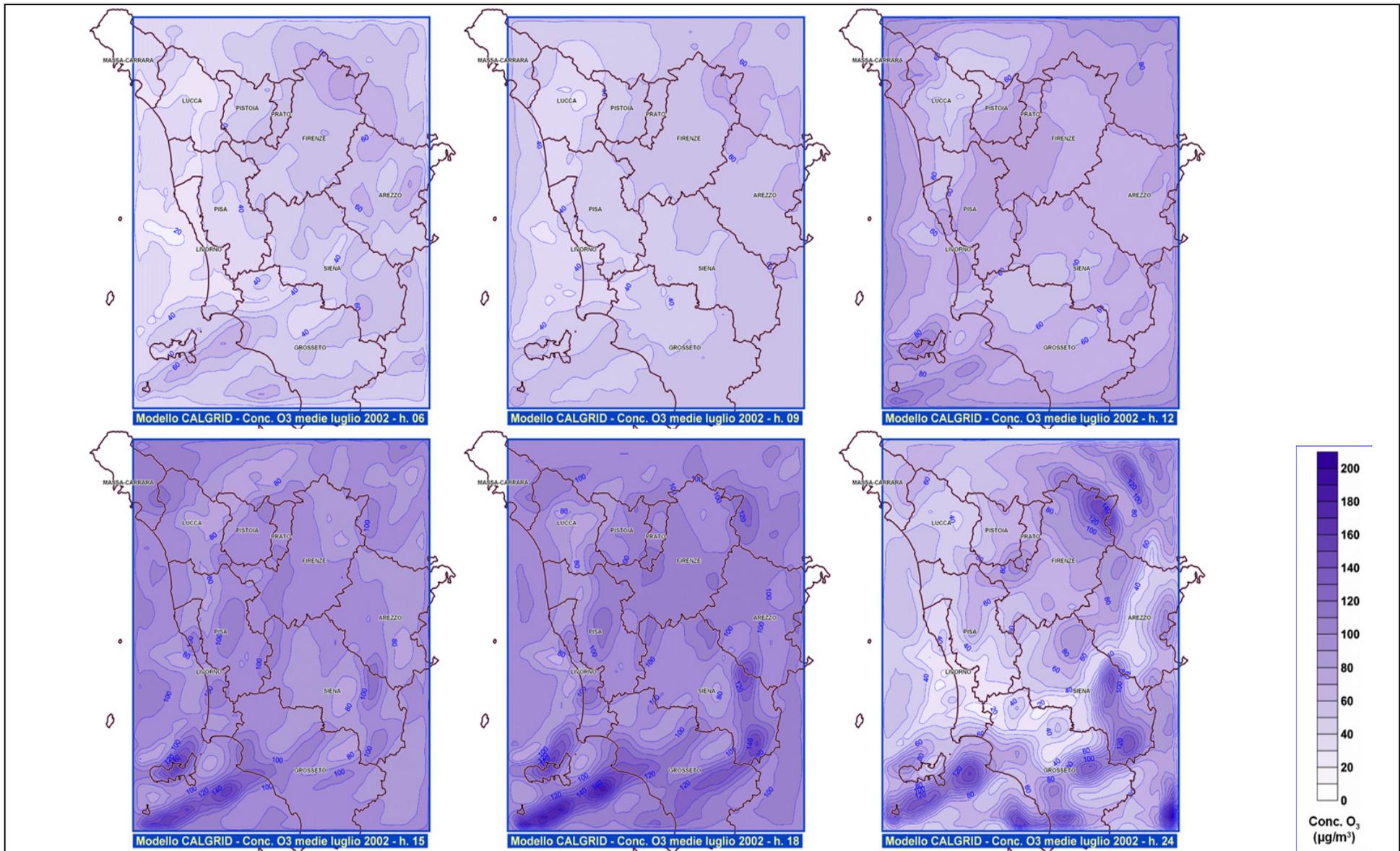


Fig. 7 – Ricostruzione temporale dell'andamento delle concentrazioni medie mensili al suolo di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (luglio 2002).

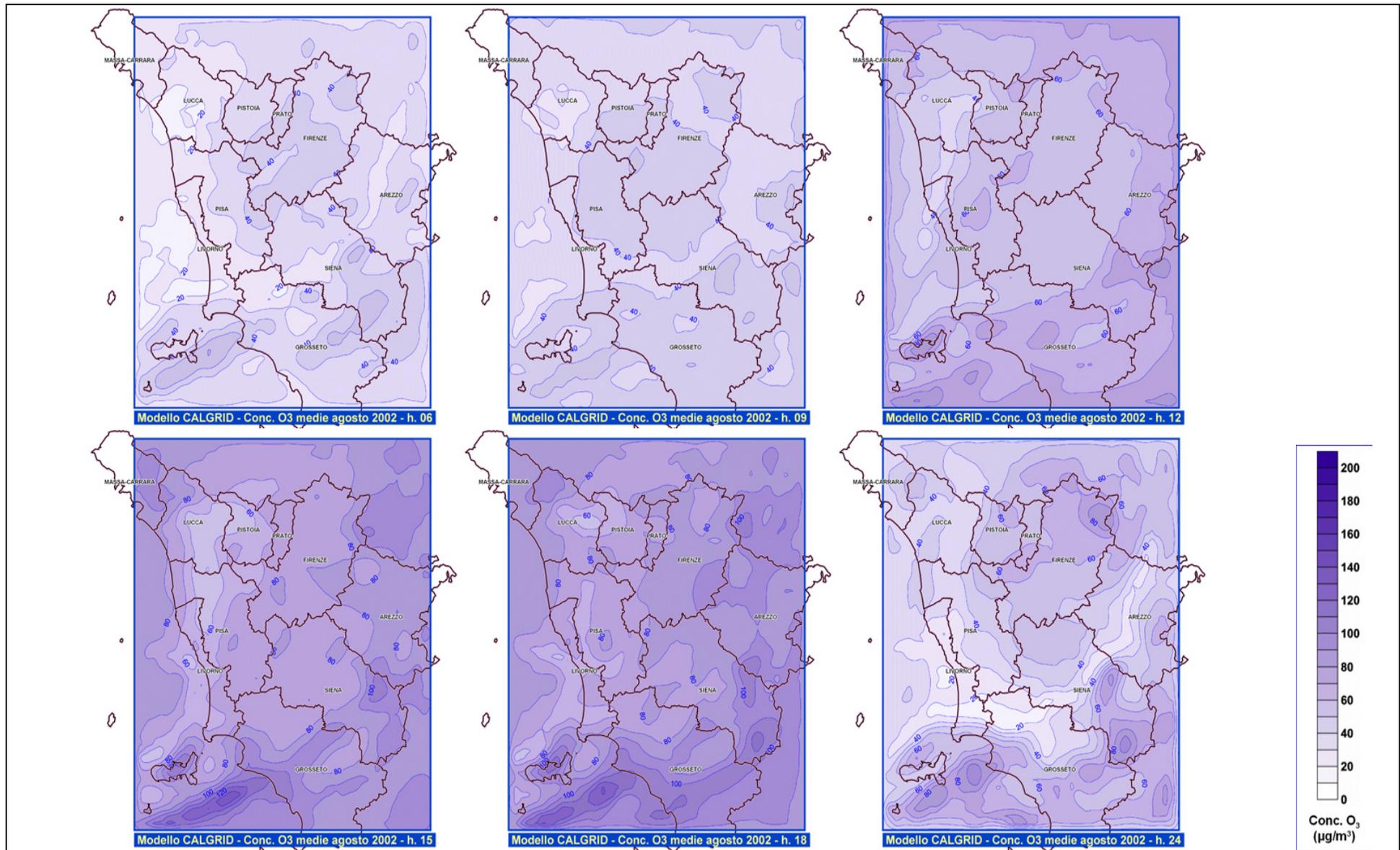


Fig. 8 – Ricostruzione temporale dell’andamento delle concentrazioni medie mensili al suolo di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (agosto 2002).

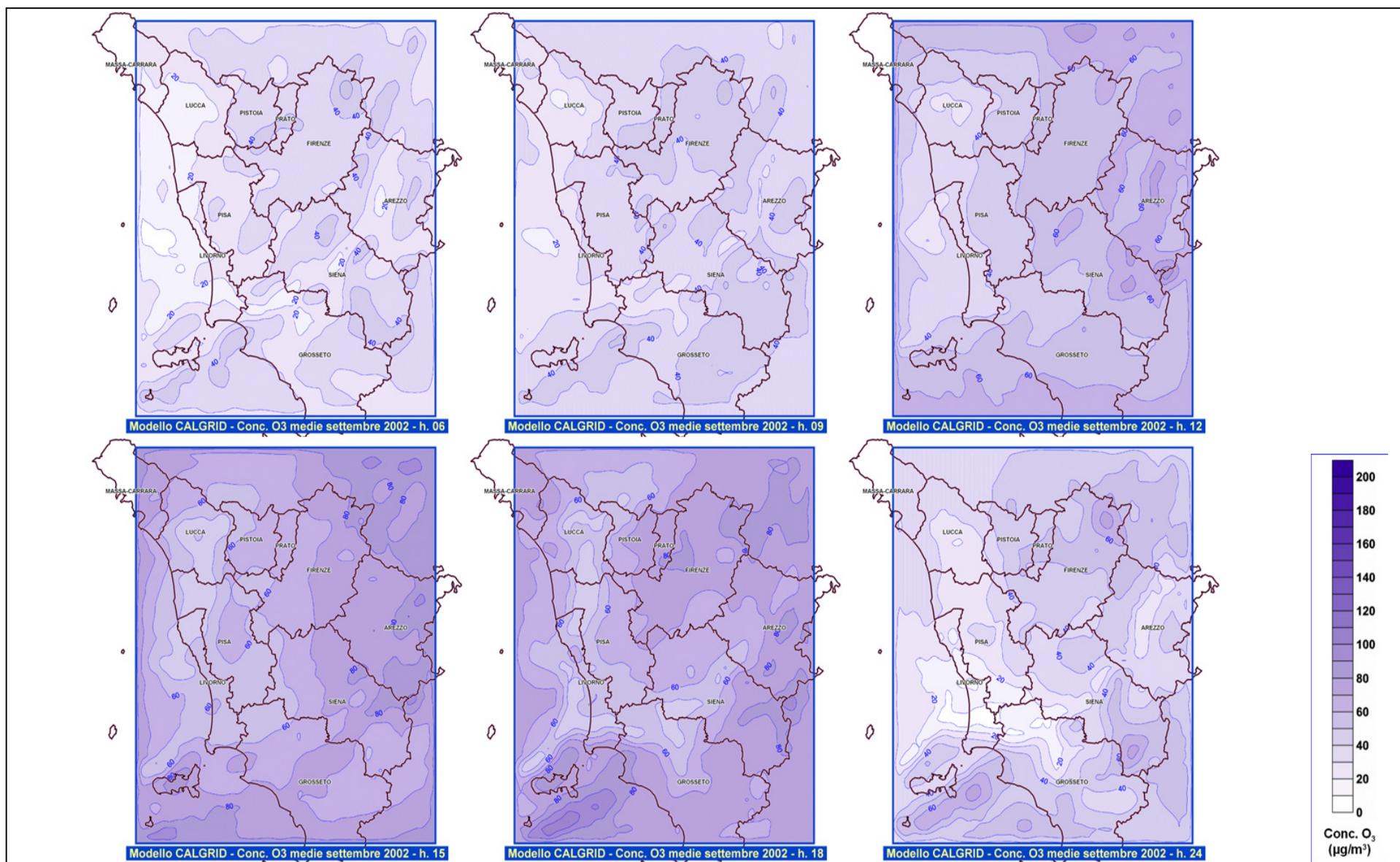


Fig. 9 – Ricostruzione temporale dell'andamento delle concentrazioni medie mensili al suolo di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (settembre 2002).

## 3.2 Confronto delle stime di concentrazione con le misure delle stazioni chimiche

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

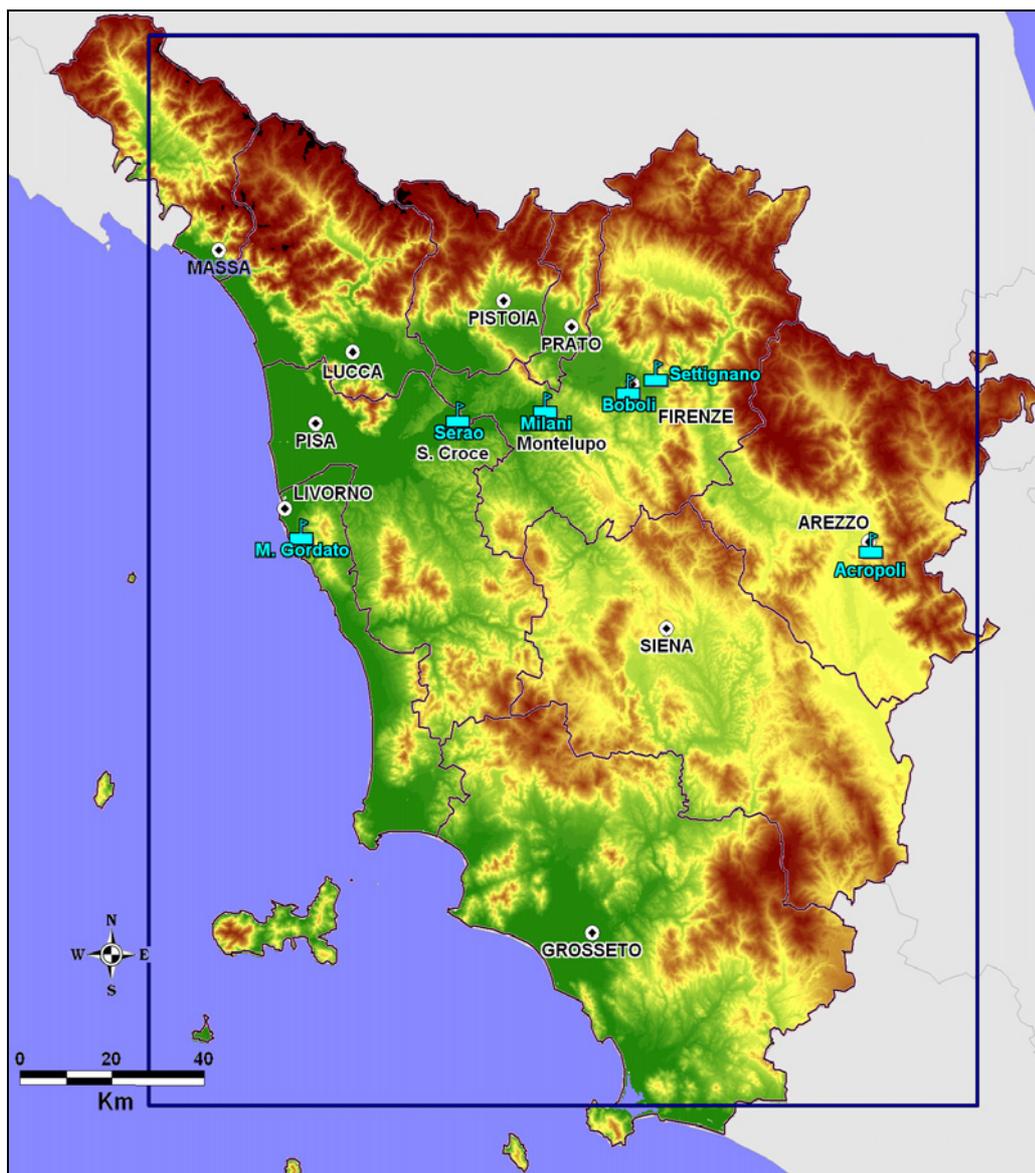
Va ricordato che la validità di tali confronti è limitata in quanto il modello fornisce un valore di concentrazione medio lungo lo strato verticale più prossimo al suolo (0÷20 m), mentre le stazioni chimiche forniscono un valore riferito alla quota di posizionamento del sensore (circa 2÷3 metri dal suolo); inoltre le stime del modello sono riferite ad un'area di 4x4 Km<sup>2</sup>, pari alla risoluzione di calcolo, mentre le misure sono puntuali.

### 3.2.1 Le stazioni selezionate per il confronto

Le stime di concentrazione di ozono elaborate da CALGRID sono state messe a confronto con le serie storiche rilevate da alcune stazioni di misura ritenute più rappresentative del territorio regionale. In particolare, le stazioni prese in esame per il confronto sono sei (Fig. 10). La loro ubicazione è riportata in Tab. 3.

**Tab. 3** - Stazioni della rete regionale di misura delle concentrazioni di ozono prese in esame nel presente caso-studio.

N. stazione	Nome stazione	Provincia	Ubicazione	X UTM (m)	Y UTM (m)
1	Settignano	FI	Via Corbignano - Settignano	686993	4851161
2	Boboli	FI	Giardino di Boboli - Firenze	681040	4848338
3	Milani	FI	Via Don Milani - Montelupo F.	662992	4844555
4	Serao	PI	P.za M. Serao - S. Croce S/A	643967	4842537
5	Maurogordato	LI	Maurogordato - Livorno	609874	4818464
6	Acropoli	AR	Via dell'Acropoli - Arezzo	733892	4815867



**Fig. 10** – Ubicazione nel territorio regionale delle stazioni di monitoraggio dell’ozono prese in esame per il confronto con le stime di CALGRID nel presente caso-studio.

**Tab. 4** – Indici delle celle del grigliato di CALGRID in cui ricadono le stazioni di ozono scelte e distanze relative tra le stazioni e i punti-griglia.

N. stazione	Nome stazione	Indici celle del grigliato di CALGRID		Distanza tra stazione e punto-griglia di CALGRID (m)
		I	J	
1	Setignano	28	38	340
2	Boboli	26	37	1780
3	Milani	22	36	1730
4	Serao	17	36	1700
5	Maurogordato	8	29	1090
6	Acropoli	39	29	1180

Per completezza, in Tab. 4 sono inoltre riportati gli indici (I,J) delle celle del grigliato di calcolo di CALGRID in cui ricade ciascuna stazione e la distanza relativa che intercorre tra ciascuna di esse e il centro delle celle del modello.

La scelta di tali stazioni è stata dettata dall'intento di ottenere una rappresentatività quanto più completa possibile nel territorio regionale, sia dal punto di vista morfologico-geografico che per quanto riguarda il tipo d'indicazione di qualità dell'aria che sono in grado di fornire.

Innanzitutto, esse forniscono un monitoraggio rappresentativo di aree morfologico-geografiche differenti della Toscana. Le stazioni di Firenze (Boboli e Settignano) sono rappresentative per l'area metropolitana Firenze-Prato-Pistoia, quella più densamente abitata della regione; quella di Acropoli è ubicata nella piana di Arezzo; quelle di Montelupo e S. Croce si trovano lungo il bacino idrografico del fiume Arno a cavallo tra le province di Firenze e Pisa; quella di Livorno è infine ubicata in prossimità della costa.

Le stazioni sono state scelte anche in base alla loro tipologia, cioè in base al loro posizionamento rispetto alle principali sorgenti d'emissione. La stazione di Settignano, ubicata nella zona collinare periferica a Nord-Est di Firenze, e quella di Maurogordato, ubicata in un parco a Sud di Livorno, sono ad esempio posizionate in aree distanti da fonti dirette di emissione, e forniscono pertanto indicazioni sull'inquinamento fotochimico derivante da un'area limitrofa densamente abitata. Le stazioni di Via Milani a Montelupo F. e di P.za Serao a S. Croce, pur posizionate all'interno del tessuto urbano e quindi direttamente esposte alle emissioni da sorgenti primarie, sono rappresentative di aree a densità abitativa più bassa. Le stazioni di Boboli a Firenze e di Via dell'Acropoli ad Arezzo, per quanto ubicate nel contesto urbano della città, risultano posizionate in un parco, e quindi in una zona non direttamente esposta alle emissioni da sorgenti primarie.

Le stazioni risentono inoltre di regimi anemologici diversi: brezze terra-mare la stazione di Livorno, brezze montagna-pianura quelle di Settignano e Arezzo, deboli incanalamenti vallivi, dovuti alla morfologia del bacino idrografico del fiume Arno, quella di Boboli a Firenze e quelle di Montelupo e S. Croce.

Dall'esame delle serie storiche delle concentrazioni di ozono misurate nelle sei stazioni (riportate nei grafici in Figg. 17÷45<sup>2</sup>) si può notare la differenza di comportamento delle stazioni di Livorno, di Settignano e di Arezzo rispetto alle altre,

---

<sup>2</sup> Per necessità di sintesi, si fa riferimento ai grafici che contrappongono stime e misure, che verranno commentati nel seguente paragrafo.

per quanto riguarda i valori di fondo notturni e più in generale le escursioni tra i valori massimi e minimi misurati. La stazione di Livorno, in particolare, mostra per tutti i mesi del periodo considerato delle escursioni massime giornaliere decisamente modeste; escursioni diurne contenute si registrano anche nella stazione di Settignano, mentre nella stazione di Arezzo le escursioni sono poco marcate nei mesi di giugno, luglio e agosto. Nelle altre tre stazioni, viceversa, si registrano delle variazioni giornaliere di concentrazione molto marcate, caratterizzate da minimi notturni prossimi allo zero.

In termini assoluti, i minimi di concentrazione si registrano generalmente nelle prime ore del mattino (hh. 06÷07), mentre i picchi ricorrono prevalentemente nel primo pomeriggio (hh. 14÷16).

Osservando gli andamenti mese per mese, si nota come i valori di concentrazioni più elevati, in tutte le stazioni, vengano misurati nei mesi di giugno e luglio, mentre quelli più bassi ricorrono nel mese di settembre.

Le stazioni in cui si registrano valori più alti sono quelle di Boboli, di Settignano e di Montelupo; nel confronto degli andamenti delle stazioni di Settignano e Boboli a Firenze, va segnalato come i picchi diurni di concentrazione di Boboli siano sistematicamente superiori a quelli di Settignano – con l’eccezione del mese di luglio, in cui tali valori risultano simili, mentre al contrario nelle ore notturne le concentrazioni misurate da Settignano si presentano sempre superiori a quelle di Boboli.

### **3.2.2 Confronto tra gli andamenti orari e analisi dei risultati**

L’andamento delle stime orarie di concentrazione di ozono, prodotte nei 5 mesi della simulazione da CALGRID come media del primo strato verticale (0÷20 metri s.l.s.) nei punti del grigliato di calcolo, è stato contrapposto a quello delle misure rilevate a 3 metri nello stesso periodo dalle sei stazioni chimiche prese in esame nel presente caso-studio (Tabb. 3 e 4).

I termini del confronto puntuale sono stati espressi adoperando una serie di indicatori statistici di base, quali la media dell’errore o *bias* e la corrispondente deviazione *standard*, la media del valore assoluto dell’errore e la relativa deviazione *standard*, la radice dell’errore quadratico medio o *RMSE* (“*Root Mean Square Error*”), nonché il coefficiente di correlazione tra stime e misure. Gli errori sono tutti intesi come differenza tra stime e misure ed espressi in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

In Tab. 5 è riassunto l'andamento degli indicatori statistici adoperati nel confronto delle stime orarie di concentrazione di ozono ottenute da CALGRID.

**Tab. 5** – Sintesi degli andamenti statistici del confronto tra le stime orarie di CALGRID nei punti-griglia e le misure delle stazioni di ozono prese in esame nel presente caso-studio (maggio-settembre 2002).

N. stazione	Nome stazione	Errore=Stime-Misure ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )					Coeff. correlazione	Dim. campione
		Media Errore	Dev. St. Errore	Media Errore Assoluto	Dev. St. Errore Assoluto	Radice Errore Quadratico Medio		
1	Settignano	-17.35	35.16	31.61	23.46	37.96	0.49	3607
2	Boboli	-23.64	37.61	34.35	28.17	44.42	0.57	3648
3	Milani	-15.18	35.92	30.59	24.43	39.57	0.57	3561
4	Serao	-11.19	27.36	22.40	19.45	29.71	0.72	3548
5	Maurogordato	-29.74	28.69	34.13	23.28	41.32	0.58	3558
6	Acropoli	-8.73	35.23	26.51	25.77	37.44	0.52	3628

Dal quadro dei valori riportati in Tab. 5 si può immediatamente osservare, prendendo a riferimento il coefficiente di correlazione, come l'accuratezza maggiore di CALGRID si abbia in corrispondenza della stazione di Serao, dove si registra un valore pari a 0.72. Valori sostanzialmente soddisfacenti si registrano anche in corrispondenza della stazione di Maurogordato (0.58) e di Boboli e Milani (0.57), mentre meno accurate risultano le stime in corrispondenza delle stazioni di Acropoli (0.52) e Settignano (0.49); quest'ultima, in particolare, si rivela la stazione dove meno accurate risultino le stime del modello. Sempre prendendo a riferimento il coefficiente di correlazione, che sicuramente esprime nella maniera più sintetica le affinità delle stime alle misure, appare singolare la differenza di risultati del modello in corrispondenza delle stazioni di Boboli e di Settignano (0.57 contro 0.49).

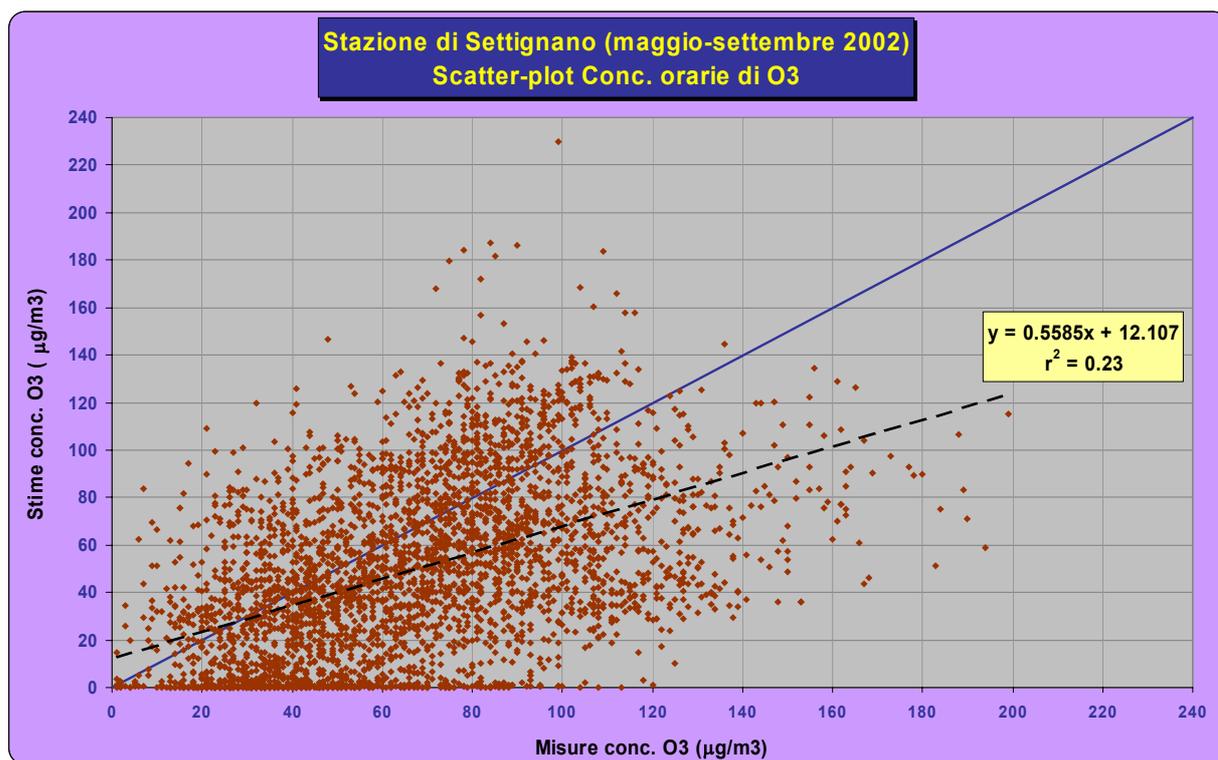
Prendendo in esame il valor medio dell'errore, per tutte le stazioni si osserva una sistematica sottostima delle misure da parte di CALGRID, giustificata dal fatto che il modello fornisca un valore mediato tra 0 e 20 m dal suolo contro il valore a 3 m misurato dalla centralina. La stazione in cui mediamente le stime del modello più si avvicinano alle misure è quella di Acropoli ( $-8.73 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), seguita da quella di Serao ( $-11.19 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mentre quella dove tale differenza risulta maggiore è quella di Maurogordato ( $-29.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

La stazione dove è più bassa la deviazione *standard* dell'errore è Serao (27.36  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mentre Boboli è quella dove tale indicatore fa registrare il valore più elevato (37.61  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). La stazione di Serao si dimostra quella dove più accurate sono le stime del modello anche prendendo a riferimento gli altri indicatori, come media e deviazione *standard* dell'errore assoluto (22.40 e 19.45  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , rispettivamente), nonché la radice dell'errore quadratico medio (29.71  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). A proposito di quest'ultimo indicatore, viceversa, i valori più alti si registrano in corrispondenza della stazione di Boboli (44.42  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

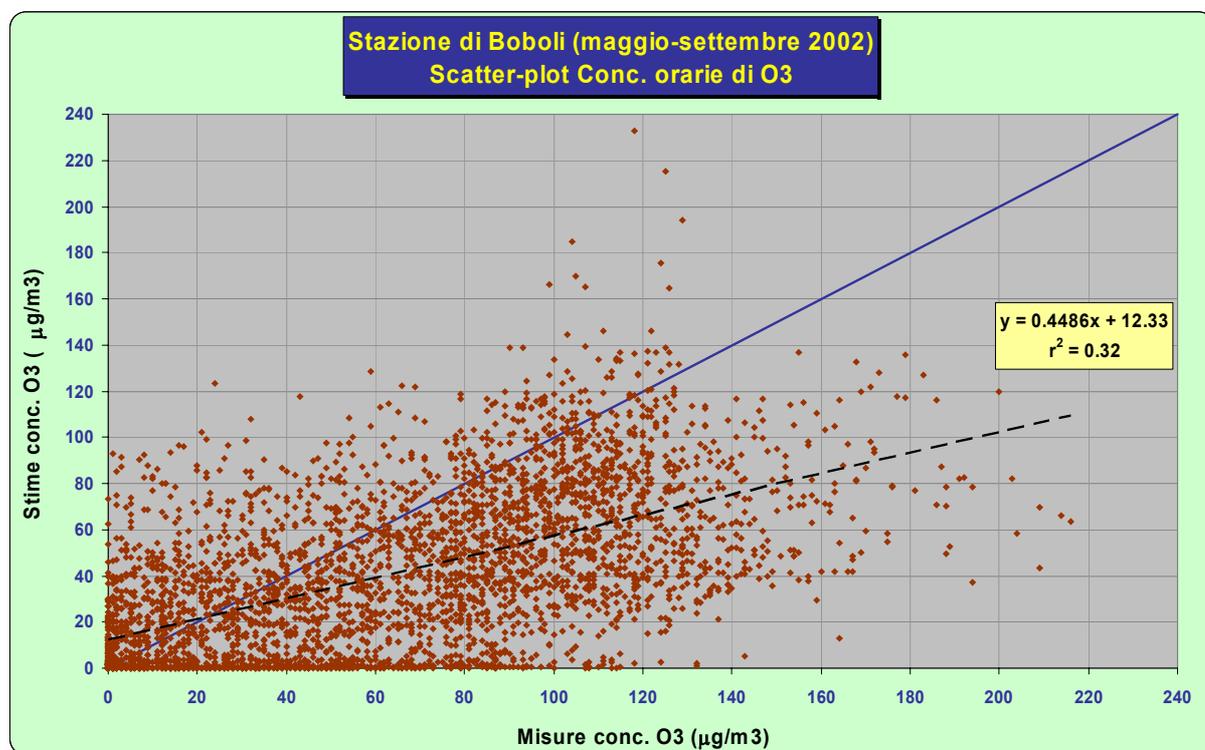
Ipotizzando per semplicità che stime e misure presentino una distribuzione oraria approssimabile a quella gaussiana, e quindi che anche l'errore relativo tra i due andamenti abbia la stessa distribuzione, si può concludere che, preso in ogni ora il valore di concentrazione misurato dalla centralina, rispetto ad esso all'incirca nel 67% dei casi le stime del modello siano comprese tra -38.55 e +16.17  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  per la stazione di Serao, tra -58.42 e -1.05  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  per quella di Maurogordato, e tra -43.96 e +26.50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  per quella di Acropoli.

Il confronto statistico tra concentrazioni di ozono stimate da CALGRID (0÷20 m s.l.s.) e le corrispondenti misure (3 m s.l.s.) rilevate dalle sei stazioni chimiche prese in esame è stato analizzato anche attraverso l'elaborazione degli *scatter-plot* degli andamenti orari in corrispondenza di ciascuna di esse (Figg. 11÷16). Da questi si ha una riconferma delle considerazioni già tracciate a commento degli indicatori statistici riportati in Tab. 5.

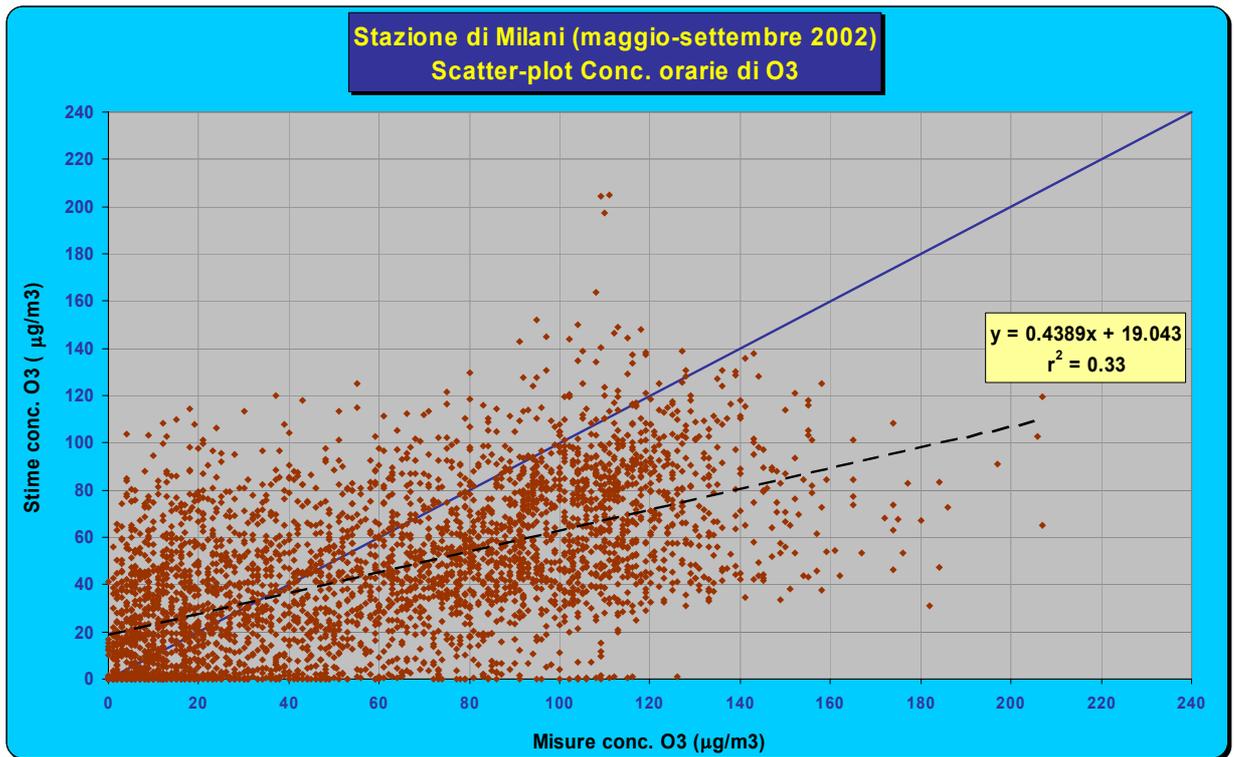
CALGRID mostra una generalizzata tendenza a sottostimare le concentrazioni misurate presso le stazioni: la retta di tendenza tra stime e misure presenta infatti un coefficiente angolare compreso tra 0.44 e 0.75 e un *offset* compreso tra 10.88 e 19.04; quest'ultimo risulta sempre positivo ad eccezione che in corrispondenza della stazione di Maurogordato, dove risulta pari a -11.23. La stazione rispetto alla quale le stime di concentrazione risultano più attendibili è quella di Serao ( $r^2=0.54$ ), mentre Settignano è quella che presenta gli andamenti meno accurati ( $r^2=0.23$ ).



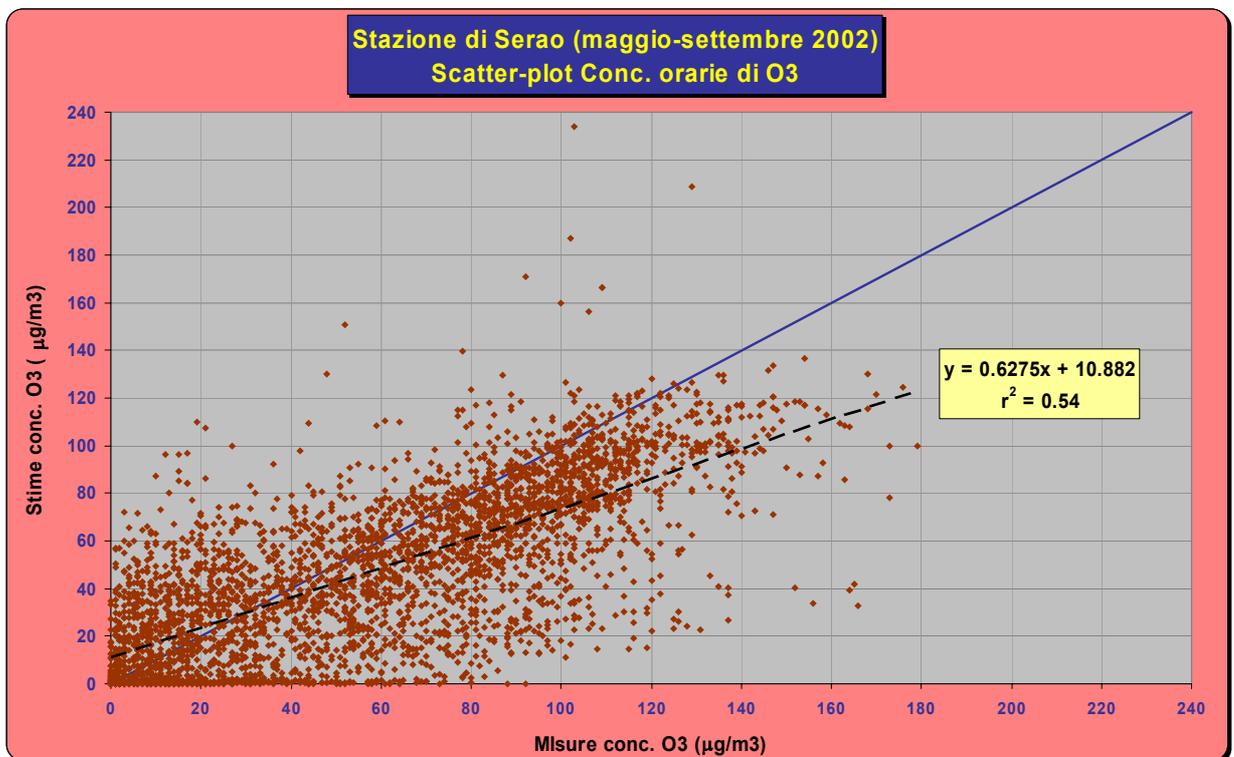
**Fig. 11** – Scatter-plot delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (0÷20 m) nella cella (28,38) e misurate dalla stazione di Settignano presso Firenze (3 m) nel periodo maggio-settembre 2002.



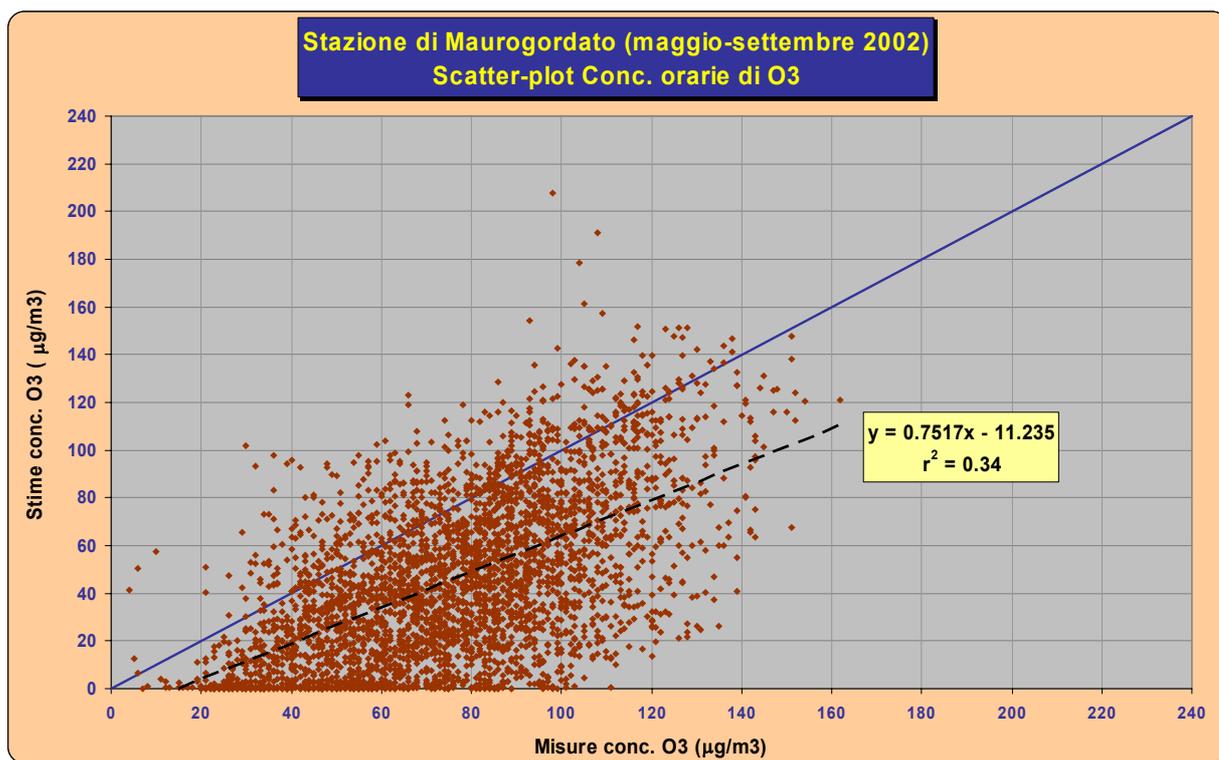
**Fig. 12** – Scatter-plot delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (0÷20 m) nella cella (26,37) e misurate dalla stazione di Boboli a Firenze (3 m) nel periodo maggio-settembre 2002.



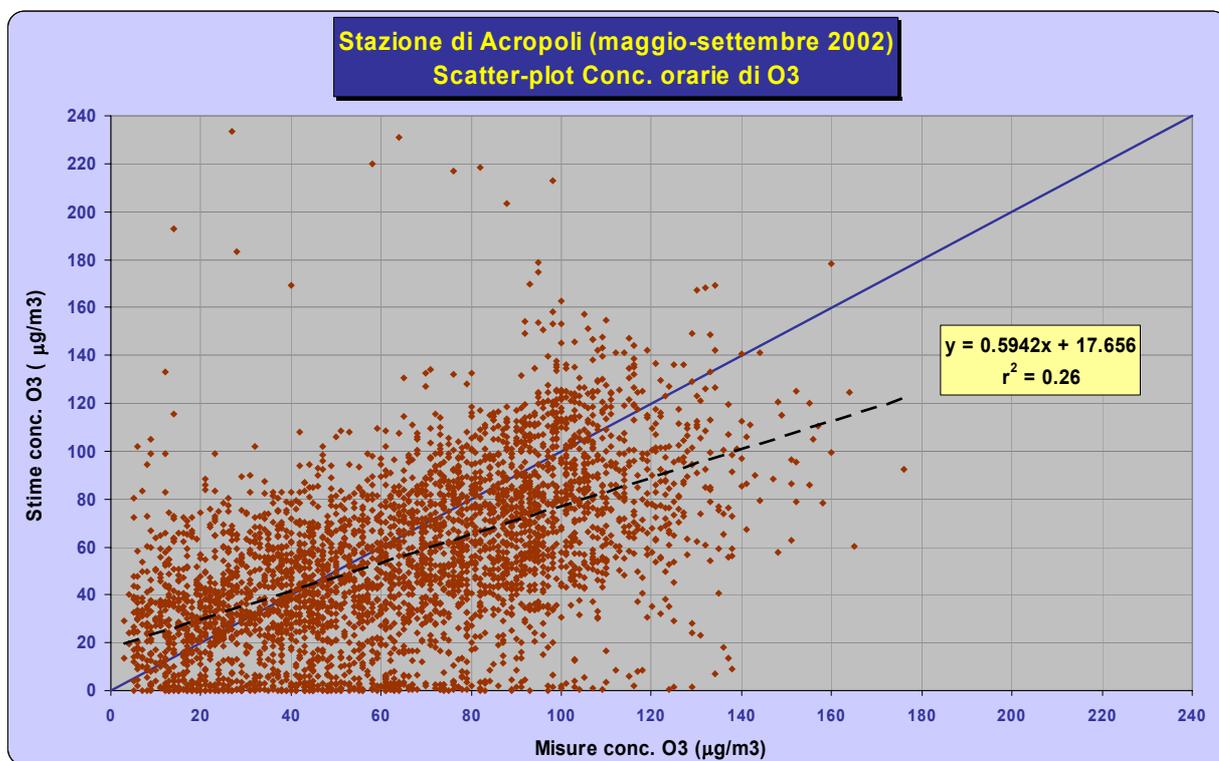
**Fig. 13** – Scatter-plot delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (0÷20 m) nella cella (22,36) e misurate dalla stazione di Via Milano a Montelupo F. (3 m) nel periodo maggio-settembre 2002.



**Fig. 14** – Scatter-plot delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (0÷20 m) nella cella (17,36) e misurate dalla stazione di P.za Serao a S. Croce (3 m) nel periodo maggio-settembre 2002.



**Fig. 15** – Scatter-plot delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (0÷20 m) nella cella (8,29) e misurate dalla stazione di Maurogordato presso Livorno (3 m) nel periodo maggio-settembre 2002.



**Fig. 16** – Scatter-plot delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID (0÷20 m) nella cella (39,29) e misurate dalla stazione di Via dell'Acropoli ad Arezzo (3 m) nel periodo maggio-settembre 2002.

Un'analisi dei risultati più qualitativa, ma comunque più immediata, può essere effettuata considerando i grafici, riportati nelle Figg. 17÷54, in cui sono illustrati gli andamenti contrapposti delle stime orarie di concentrazione di ozono elaborate dal modello e le corrispondenti misure rilevate dalle sei stazioni di monitoraggio. Trattandosi di valori orari, per rendere i grafici leggibili, ognuno di questi è relativo ad un mese, quindi per ciascuna stazione sono riportati cinque grafici mensili, relativi all'intera simulazione, per un totale di 30.

In generale si riscontra un accordo accettabile nell'intero periodo, sia per quanto riguarda gli andamenti temporali che i valori stimati.

Analizzando in modo più dettagliato i grafici mensili, si nota che nel mese di maggio si riscontra un buon accordo stime-misure nelle stazioni di Arezzo e S. Croce, mentre nelle stazioni di Boboli, Settignano e Montelupo le stime del modello sono lievemente inferiori alle misure nei picchi massimi: inoltre, nelle stazioni di Settignano e Livorno, in cui i livelli di fondo notturni si mantengono ben al di sopra del valore nullo, il modello non riproduce correttamente questo comportamento, in quanto spesso le stime nelle ore della notte tendono a zero.

Nel mese di giugno l'accordo tra stime e misure è decisamente buono nella stazione di S.Croce, discreto in quelle di Arezzo e Livorno (in taluni casi viene riprodotto correttamente l'andamento notturno con valori maggiori di zero), soddisfacente nelle altre stazioni in cui però vengono sottostimati i picchi massimi per alcuni giorni.

Il mese di luglio risulta decisamente il migliore, in quanto in tutte le stazioni l'accordo stime-misure risulta molto buono; questi risultati incoraggianti sono probabilmente dovuti al fatto che le emissioni, utilizzate per tutto il periodo della simulazione, sono riferite al giorno feriale di luglio.

I mesi di agosto e settembre presentano anch'essi risultati in generale soddisfacenti, per quanto va sottolineato che in due specifici giorni, 22 agosto e 8 settembre, il modello produce delle stime irrealistiche, decisamente superiori rispetto alle misure effettive. Sebbene si tratti di un evidente errore del modello, va sottolineato che la simulazione procede correttamente nei giorni successivi, avvalorando l'ipotesi che la configurazione implementata è sufficientemente stabile.

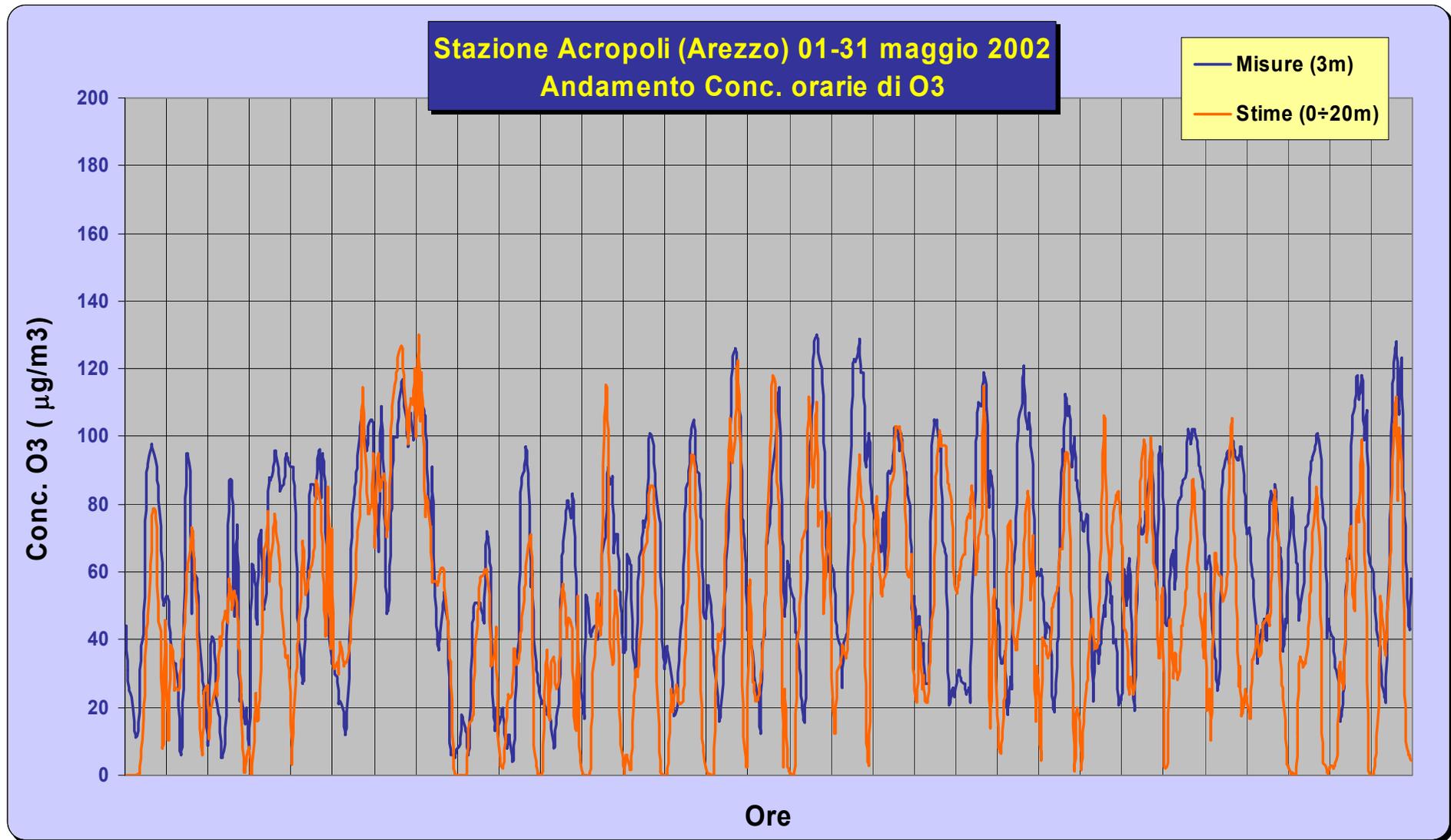
In sintesi, il mese che è stato riprodotto in modo più corretto è luglio, sebbene anche nel restante periodo gli episodi che sono stati sottostimati in modo significativo sono relativamente pochi, mentre si verificano due casi in cui le stime sono irrealisticamente alte, sebbene questo non sia sufficiente a mandare in instabilità il

modello. In ultimo, si sottolinea che il modello tende a sottostimare sistematicamente i valori notturni registrati in alcune stazioni.

Dall'esame degli andamenti nelle varie stazioni, si può infine affermare come la stazione dove nel complesso il modello mostri i risultati migliori sia senz'altro quella di Serao, dove non solo vengono riprodotti fedelmente i minimi notturni e i picchi diurni, ma soprattutto risulta accuratamente ricreata la variabilità oraria delle misure rilevate dalla centralina. Andamenti sostanzialmente soddisfacenti si registrano anche presso le stazioni di Arezzo, Boboli e Milani, per quanto in generale le stime risultino spesso al di sotto delle corrispondenti misure. Le stazioni dove nel complesso CALGRID presenta invece le stime meno accurate si confermano essere quelle di Settignano e Livorno, soprattutto a causa della presenza di minimi notturni con valori decisamente maggiori di zero.

In conclusione, sulla base delle verifiche effettuate, si può dire che i risultati ottenuti dall'applicazione *long-term* del modello CALGRID appaiono molto soddisfacenti, in quanto, nonostante le notevoli criticità presentate dai dati di input, la simulazione ha fornito stime credibili sia in termini di andamenti temporali che di valori assoluti.

Questi risultati incoraggianti confermano la possibilità di utilizzare questo approccio per stimare le concentrazioni di ozono sul territorio regionale per periodi più lunghi – ad esempio per i periodi estivi degli ultimi anni – così da valutare in modo più completo la variabilità stagionale dell'ozono. Inoltre, la configurazione adottata potrebbe essere utilizzata per effettuare analisi di scenario, variando il quadro emissivo, in modo da valutare gli interventi di riduzione più efficaci.



**Fig. 17** – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione di Via dell'Acropoli ad Arezzo nel mese di maggio 2002.

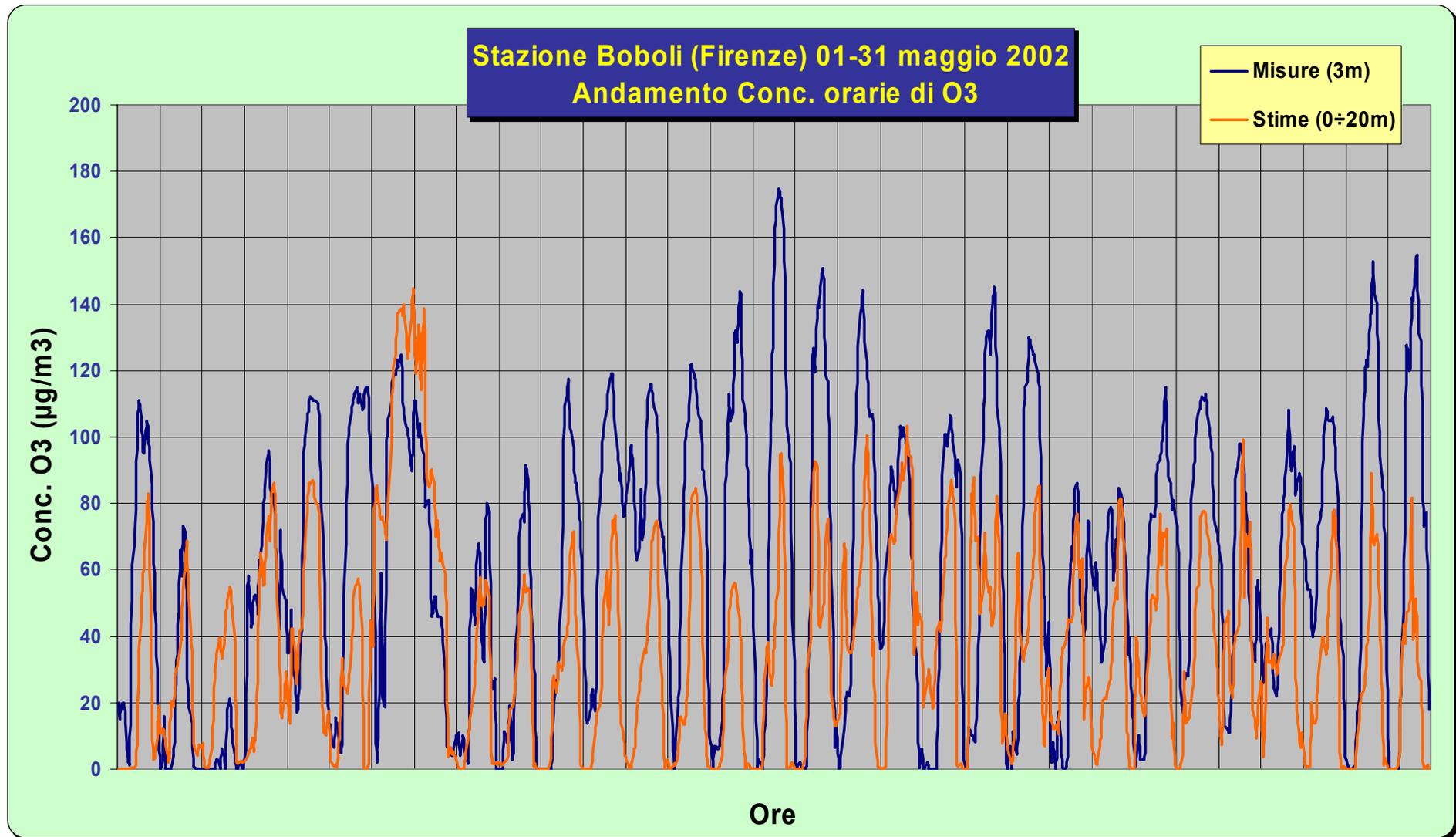
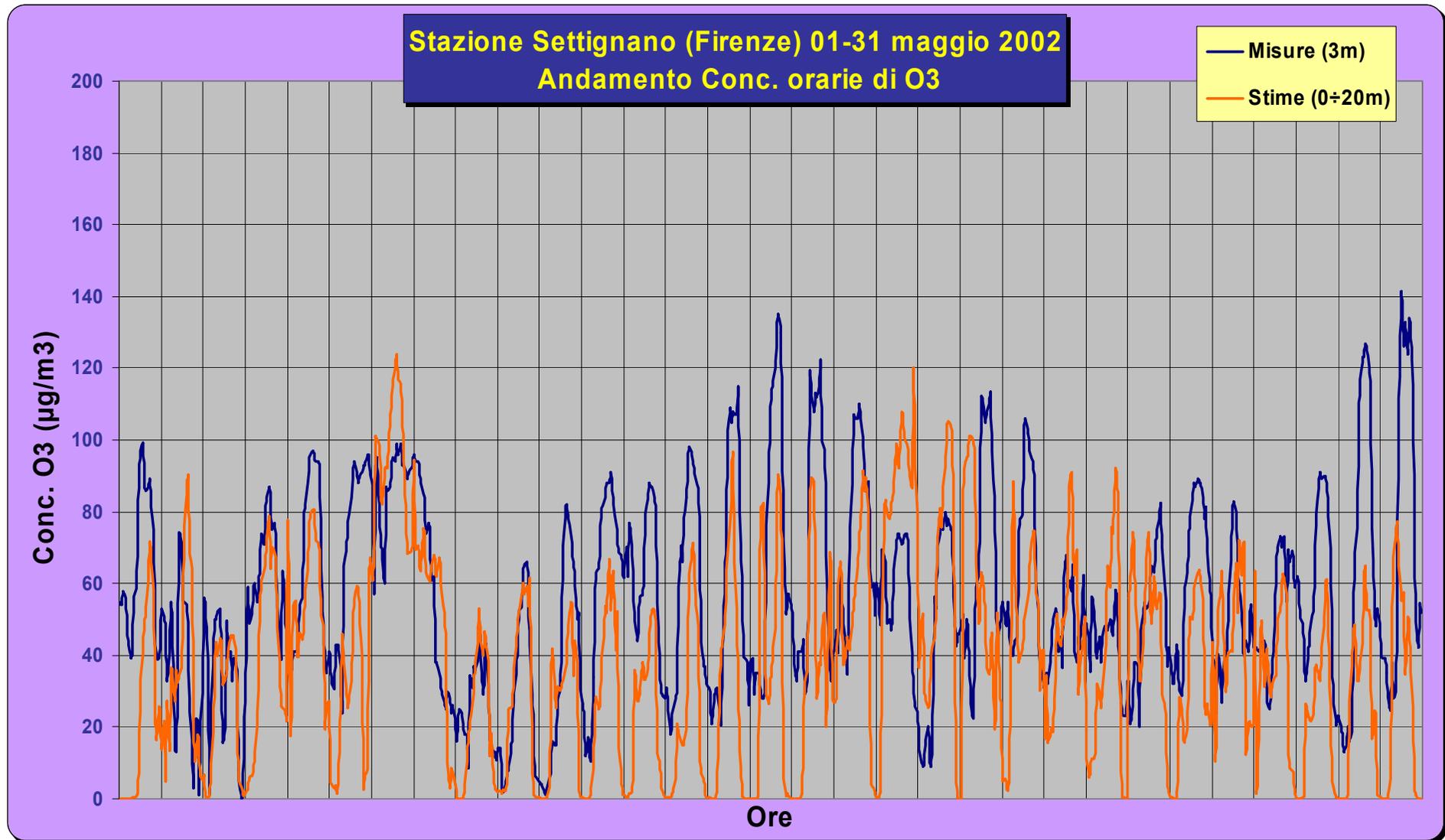
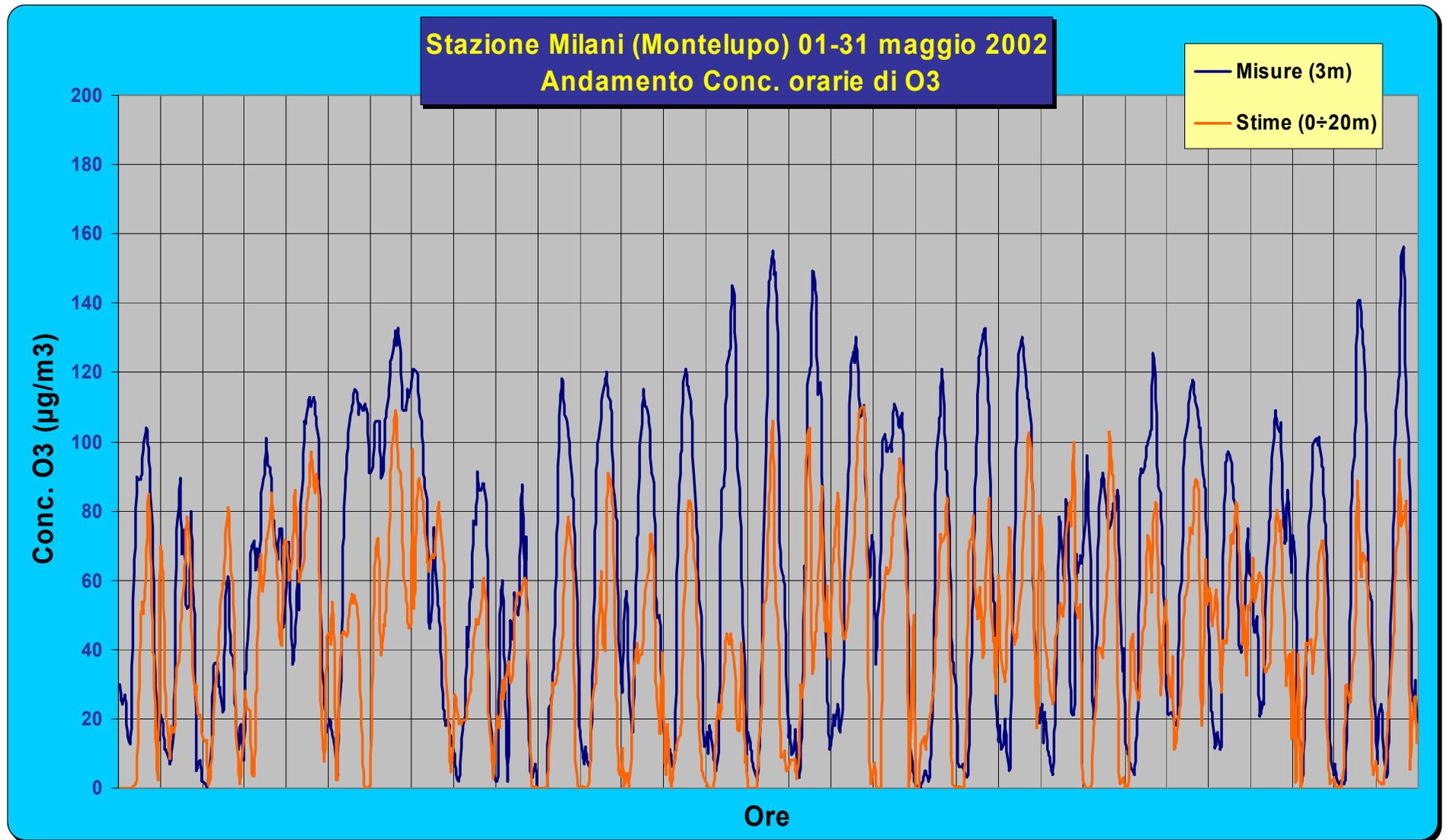


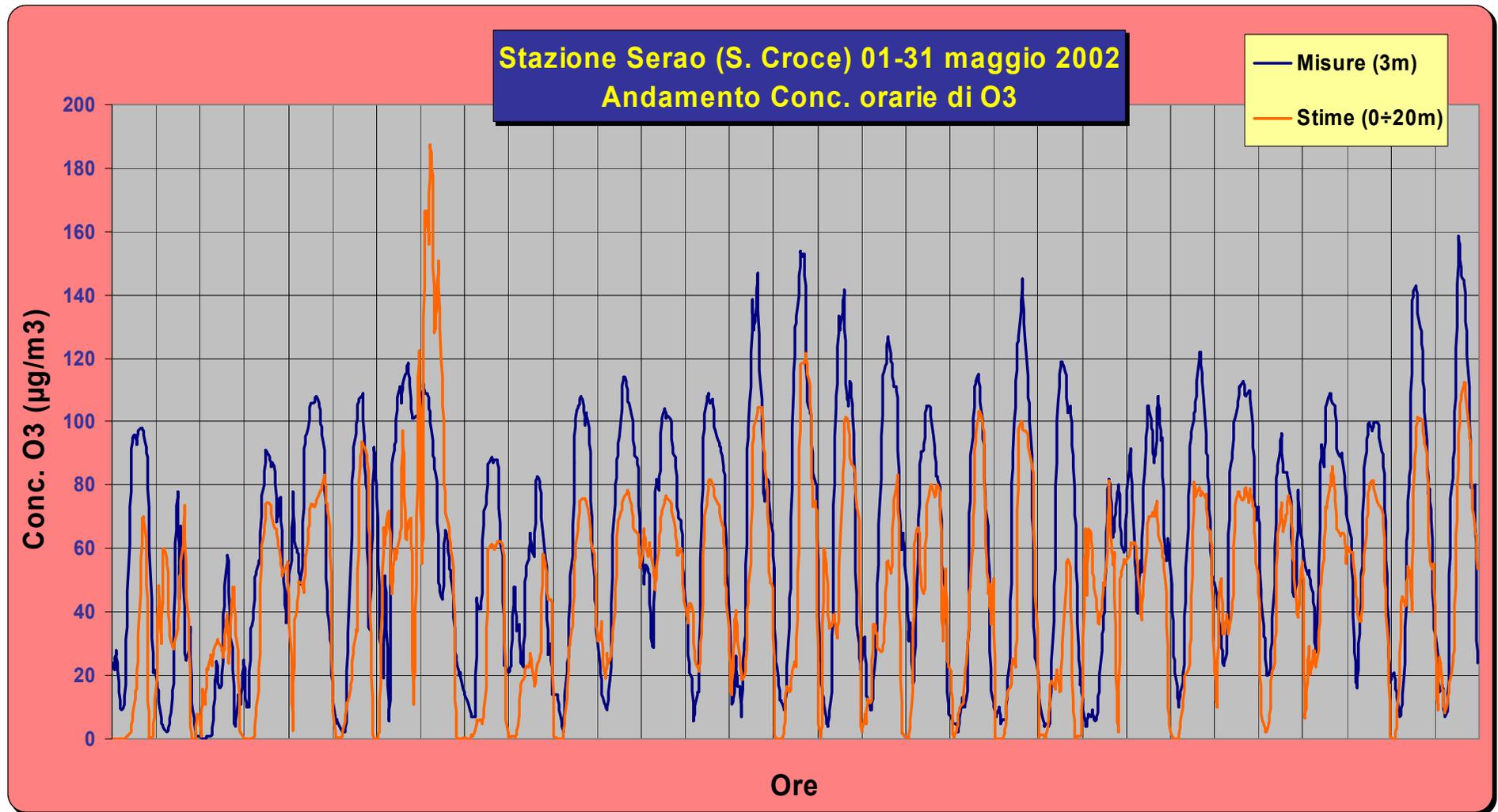
Fig. 18 – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione di Boboli a Firenze nel mese di maggio 2002.



**Fig. 19** – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione di Settignano a Firenze nel mese di maggio 2002.



**Fig. 20** – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione di via Milano di Montelupo nel mese di maggio 2002.



**Fig. 21** – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Serao di Santa Croce nel mese di maggio 2002.

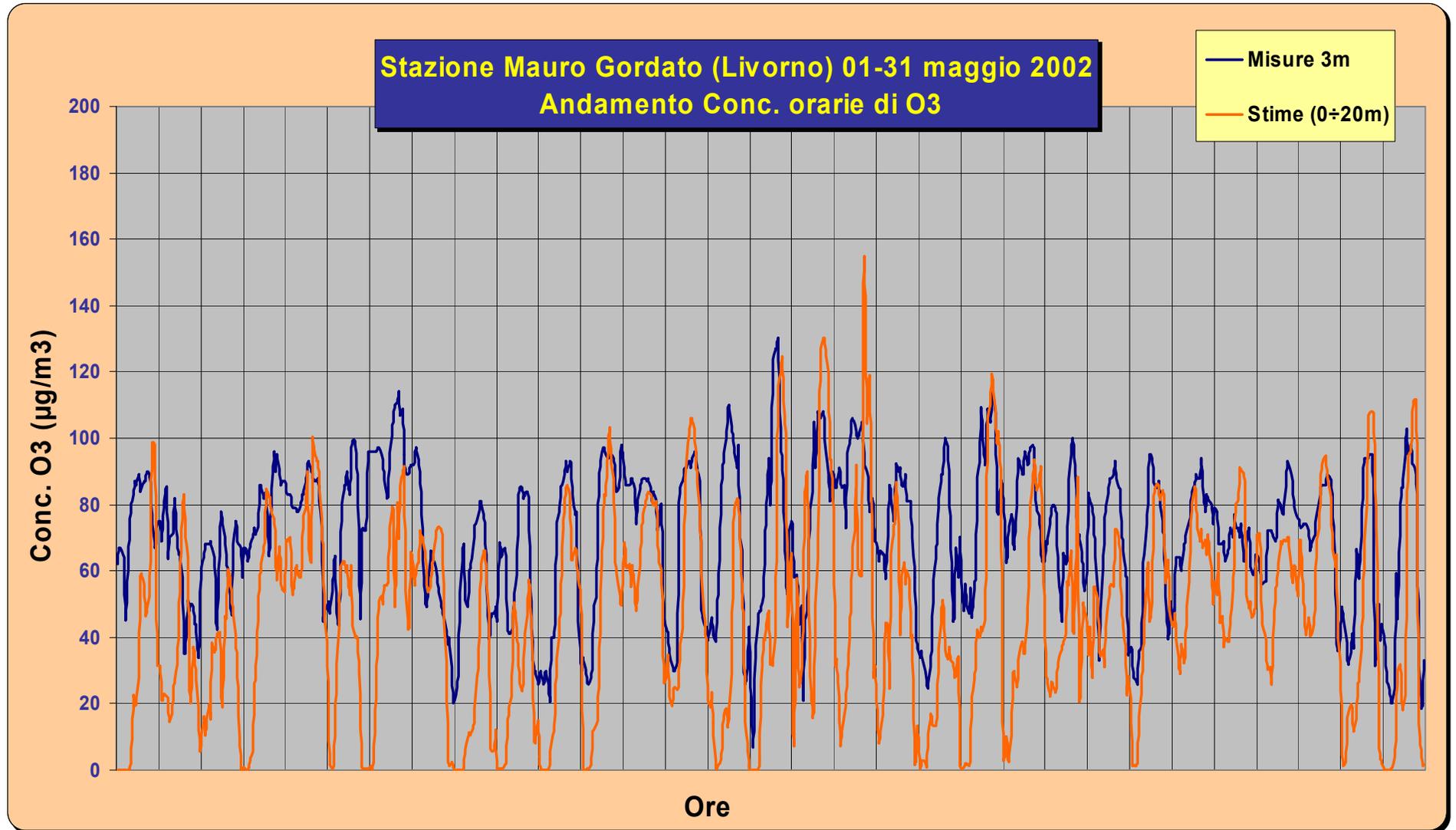
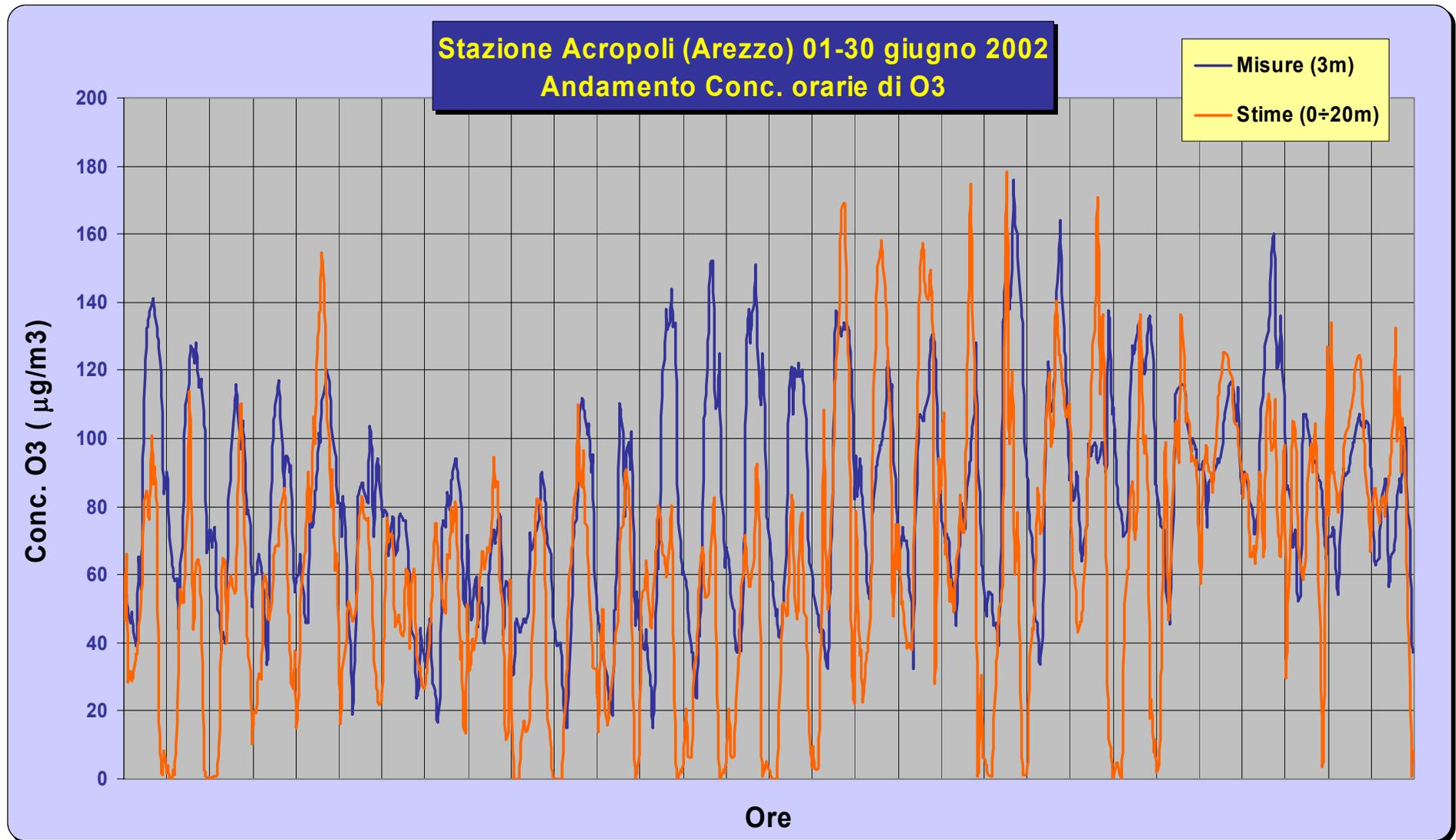


Fig. 22 – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Mauro Gordato di Livorno nel mese di maggio 2002.



**Fig. 23** – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Acropoli di Arezzo nel mese di giugno 2002.

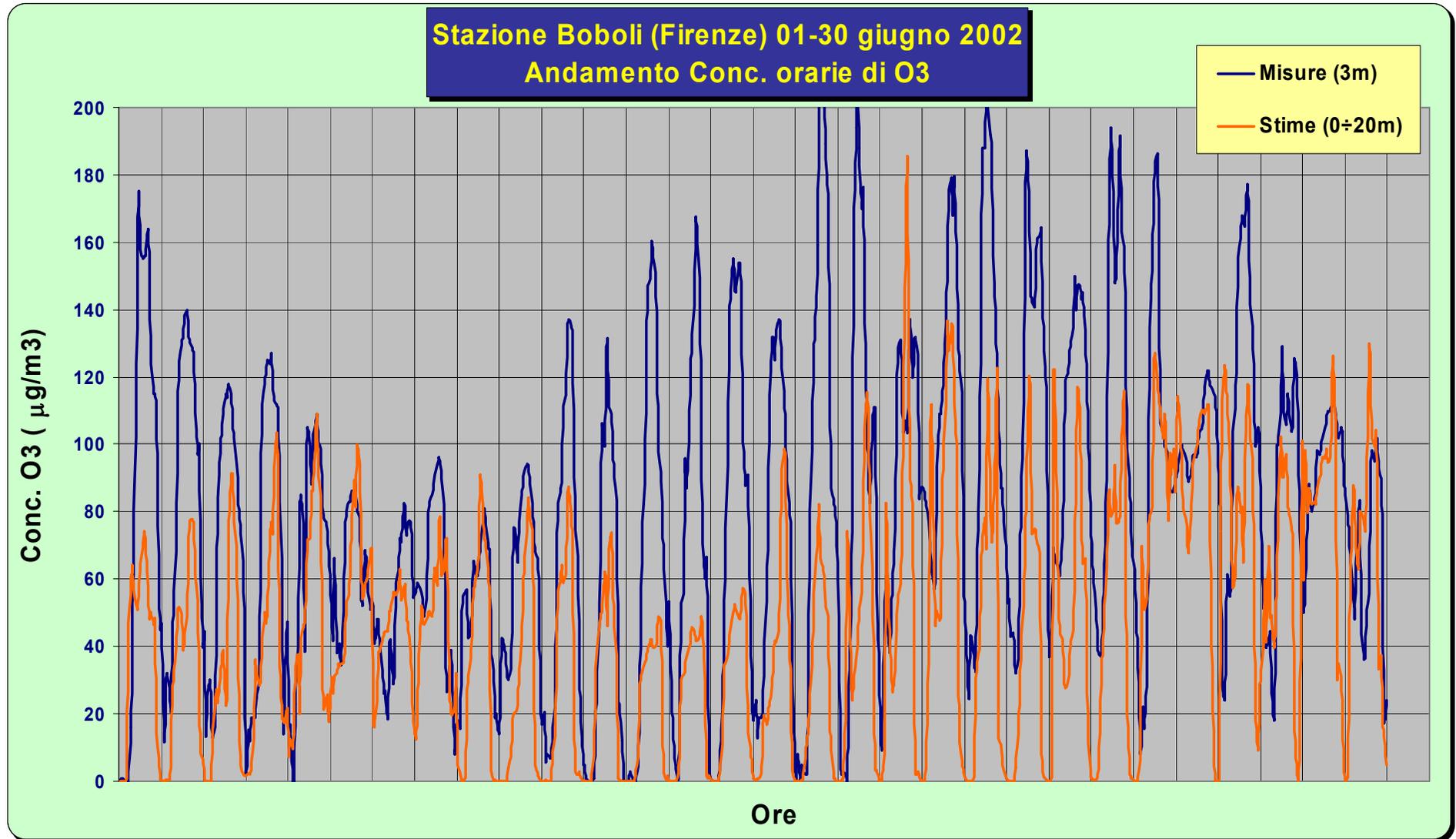
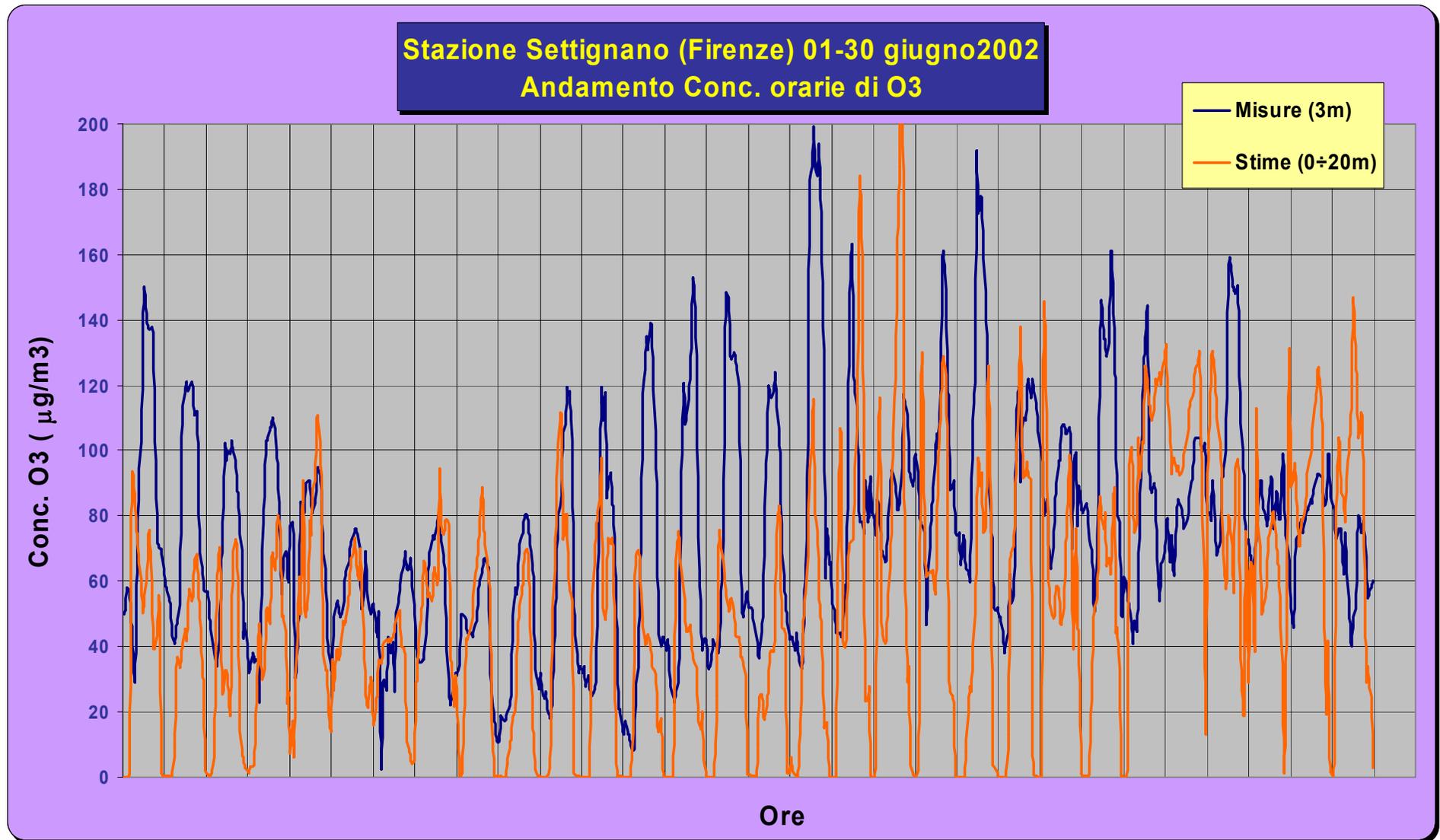


Fig. 24 - Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Boboli di Firenze nel mese di giugno 2002.



**Fig. 25** – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Settignano di Firenze nel mese di giugno 2002.

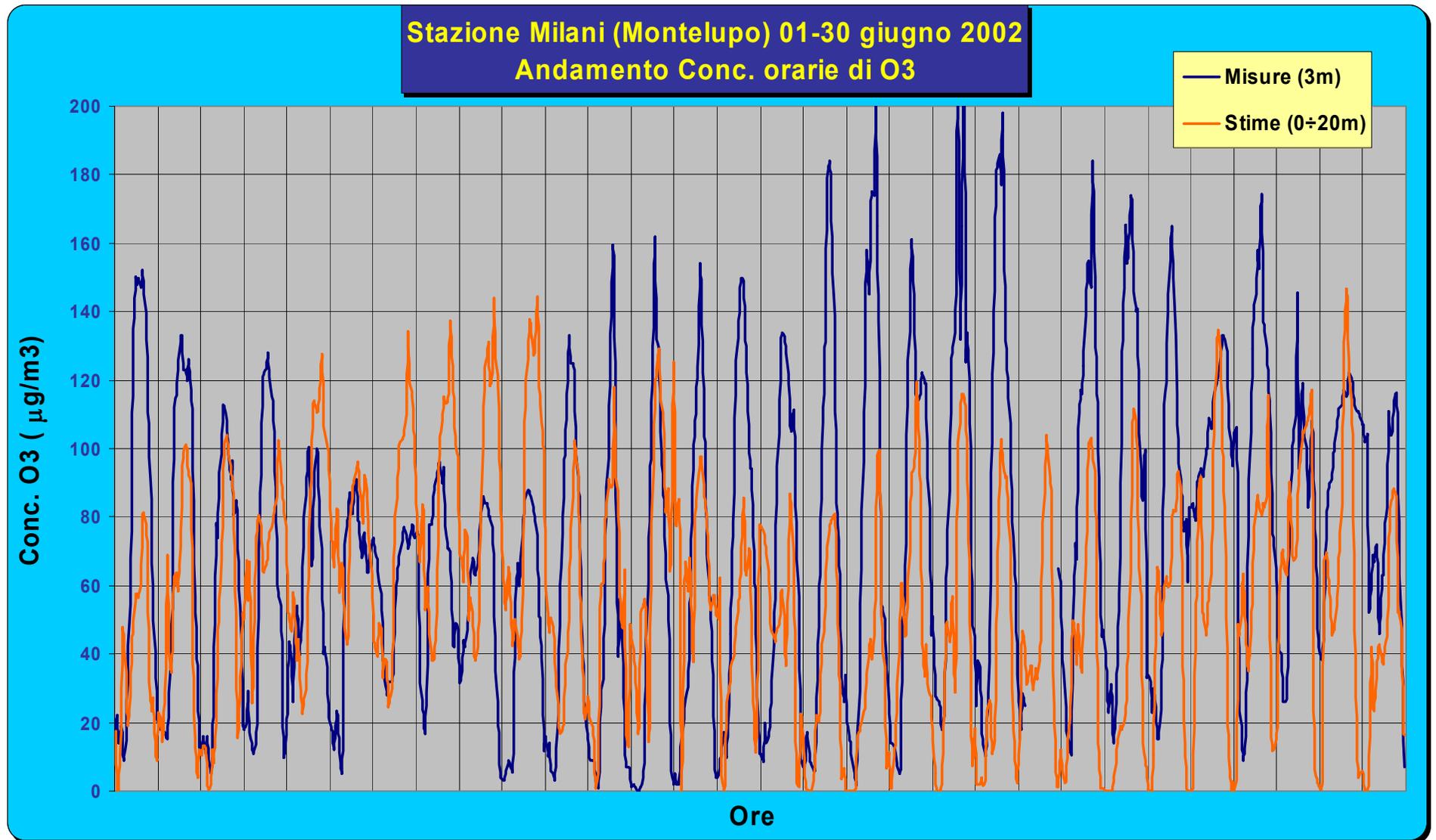


Fig. 26 – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Milani di Montelupo nel mese di giugno 2002.

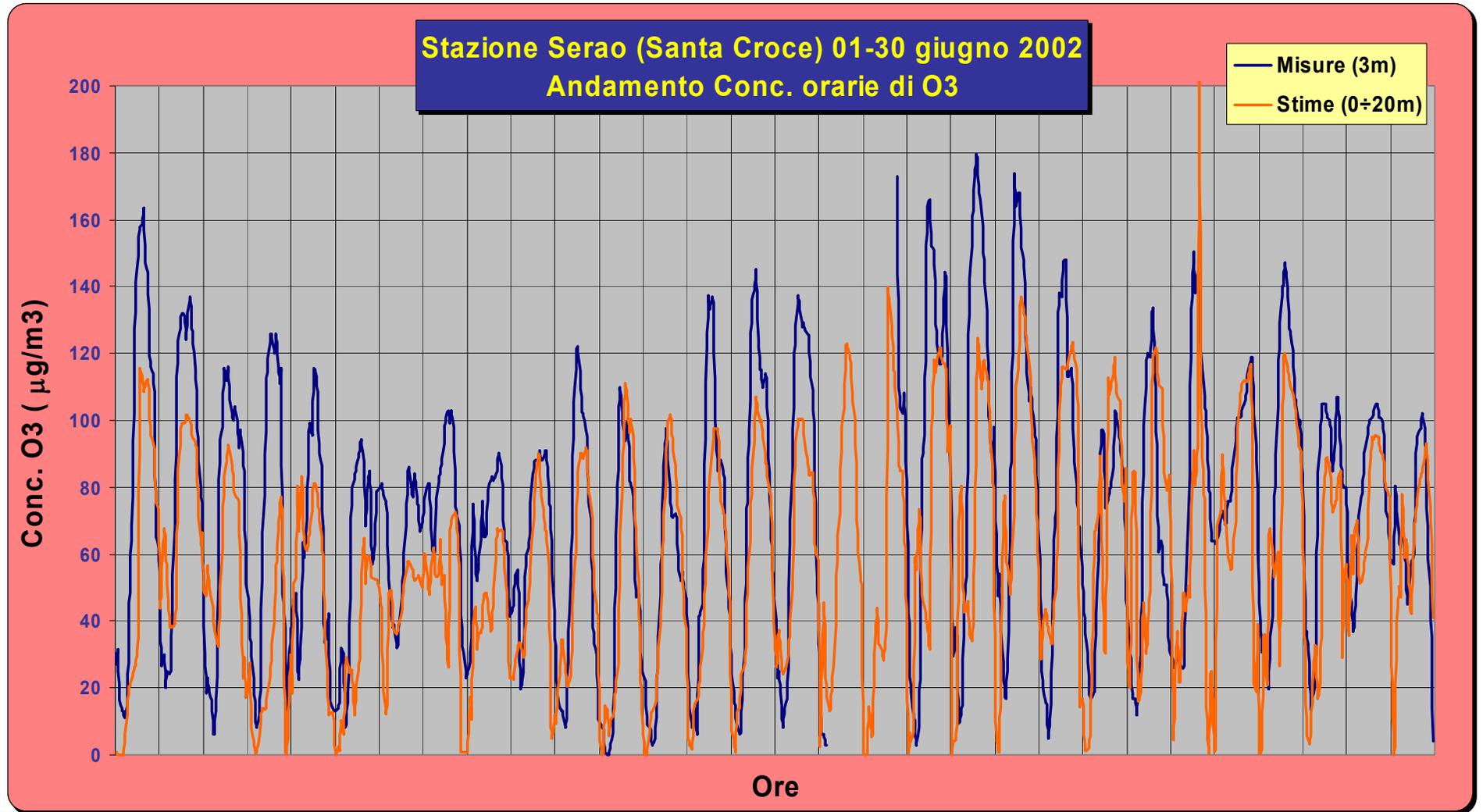


Fig. 27 – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Sero di Santa Croce nel mese di giugno 2002.

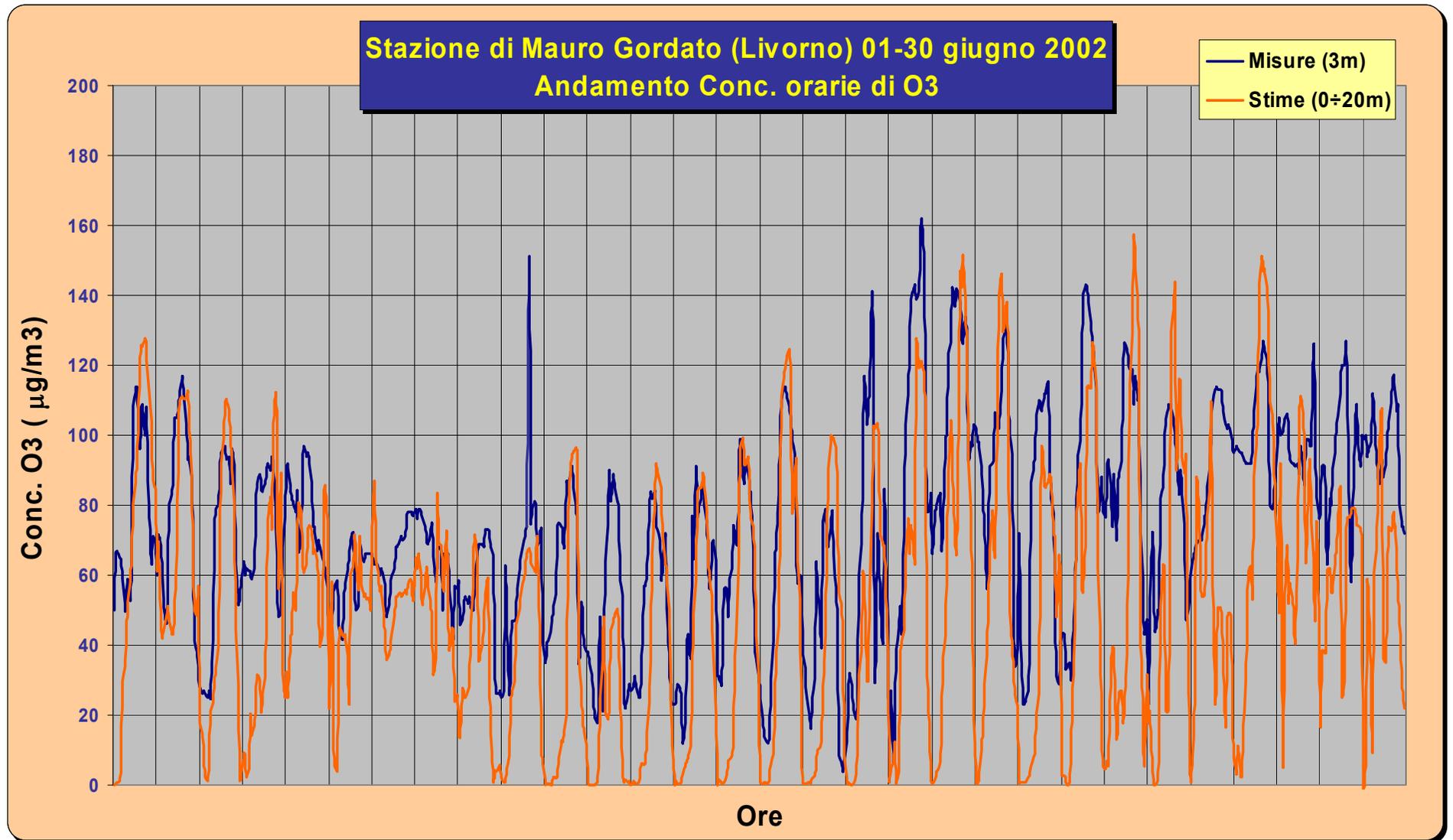


Fig. 28 – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Mauro Gordato di Livorno nel mese di giugno 2002.

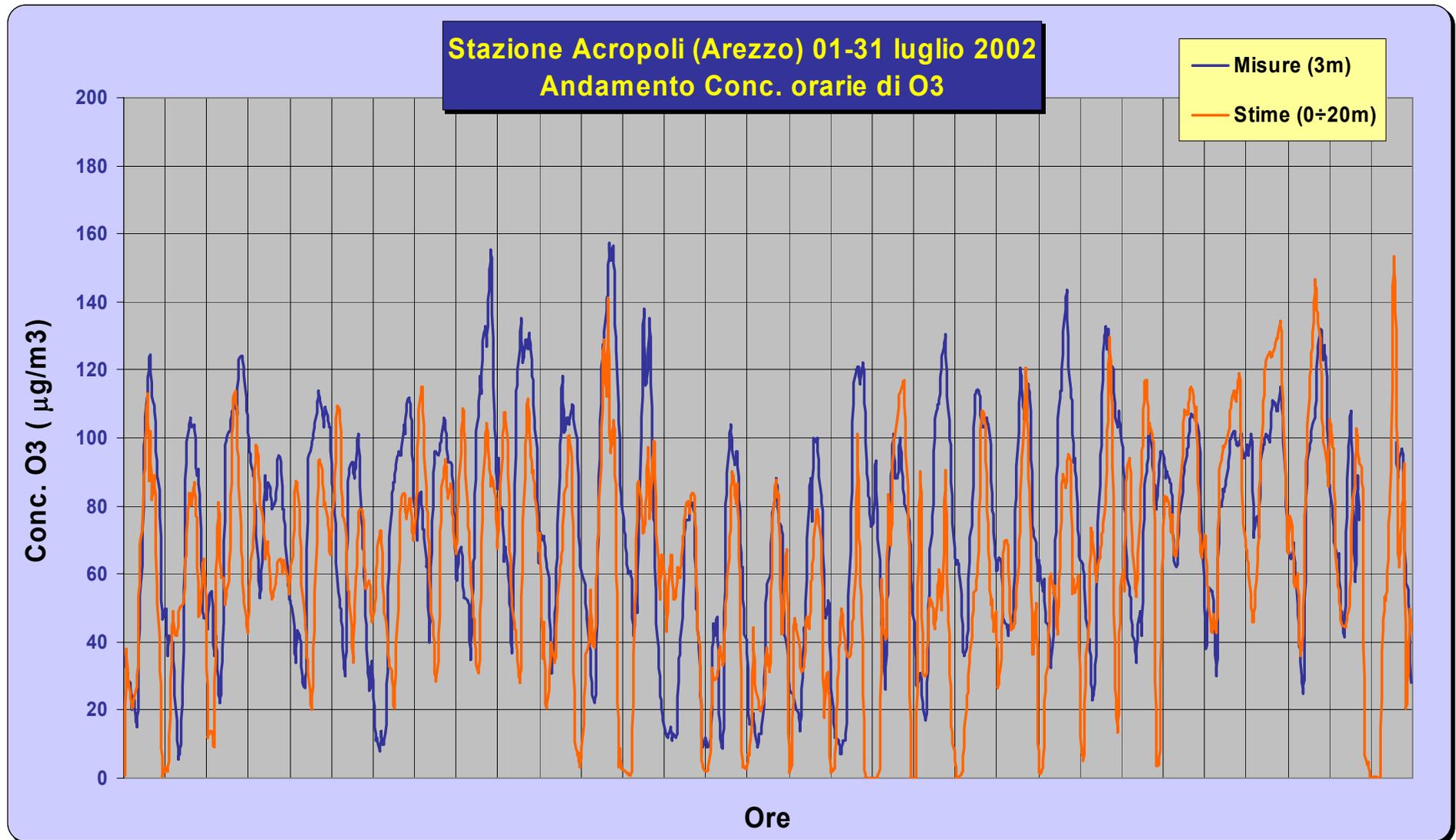
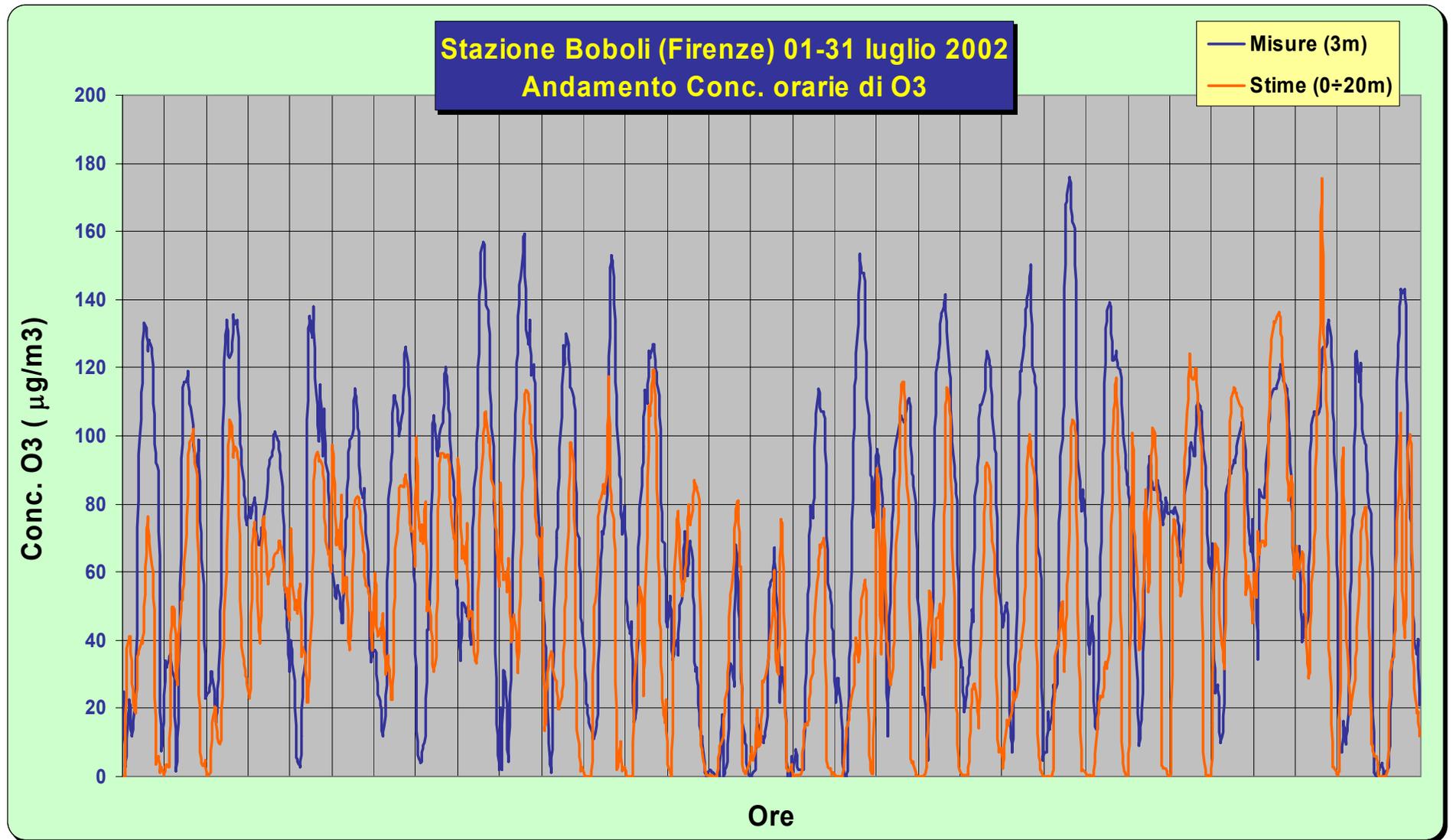


Fig. 29 – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Acropoli di Arezzo nel mese di luglio 2002.



**Fig. 30** – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Boboli di Firenze nel mese di luglio 2002.

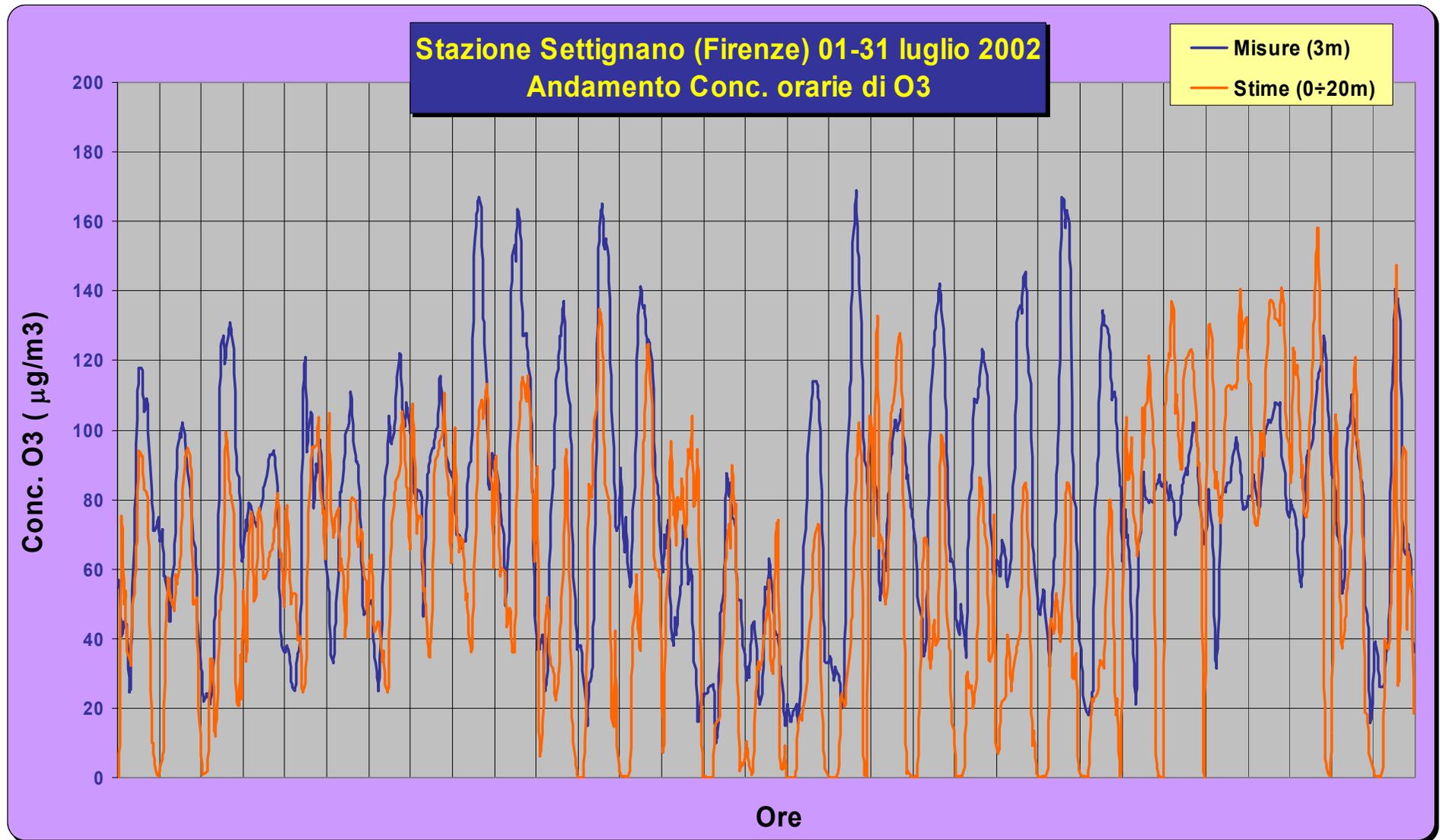


Fig. 31 – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Settignano di Firenze nel mese di luglio 2002.

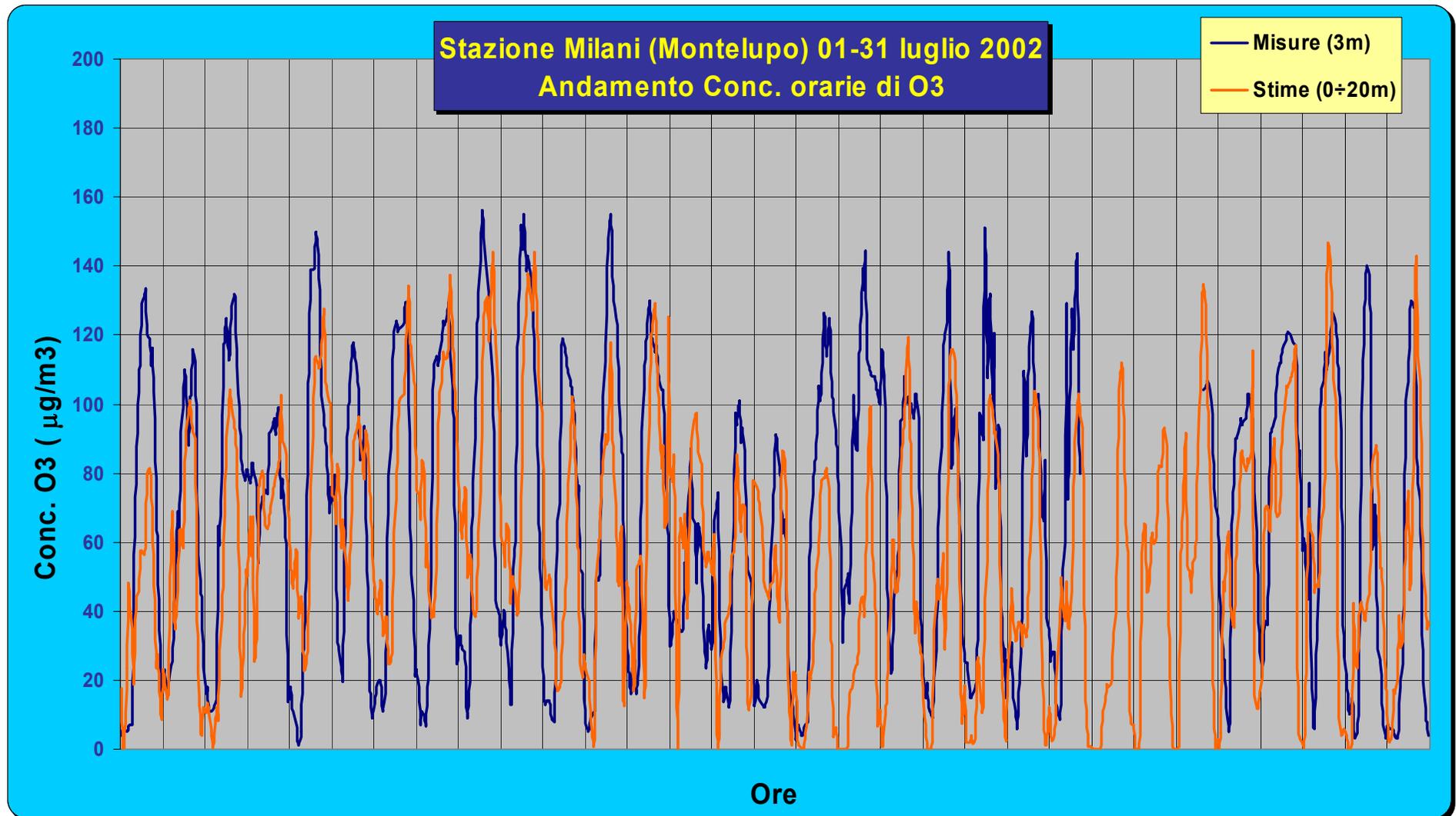


Fig. 32 – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Milano di Montelupo nel mese di luglio 2002.

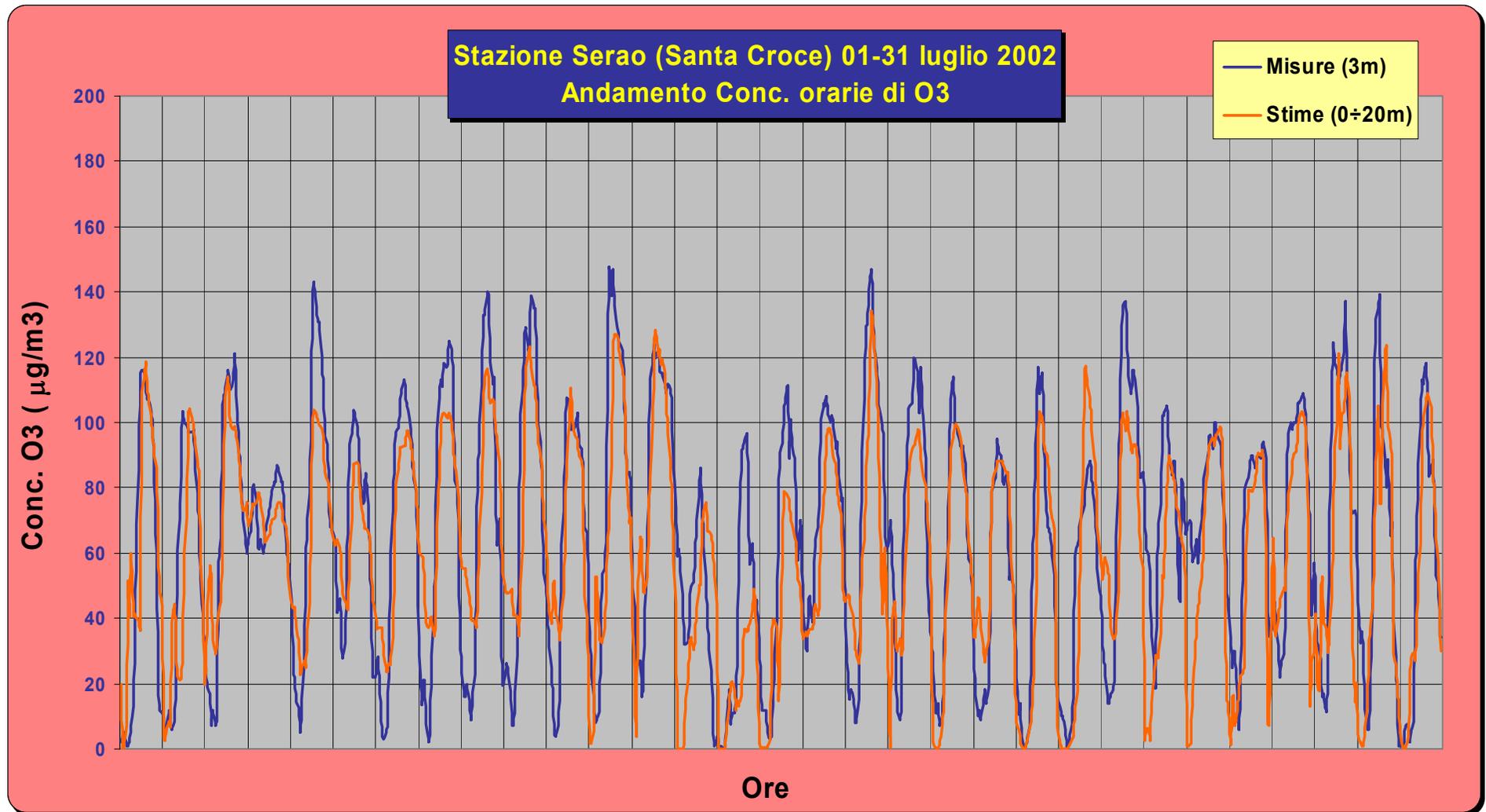


Fig. 33 – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Serao di Santa Croce nel mese di luglio 2002.

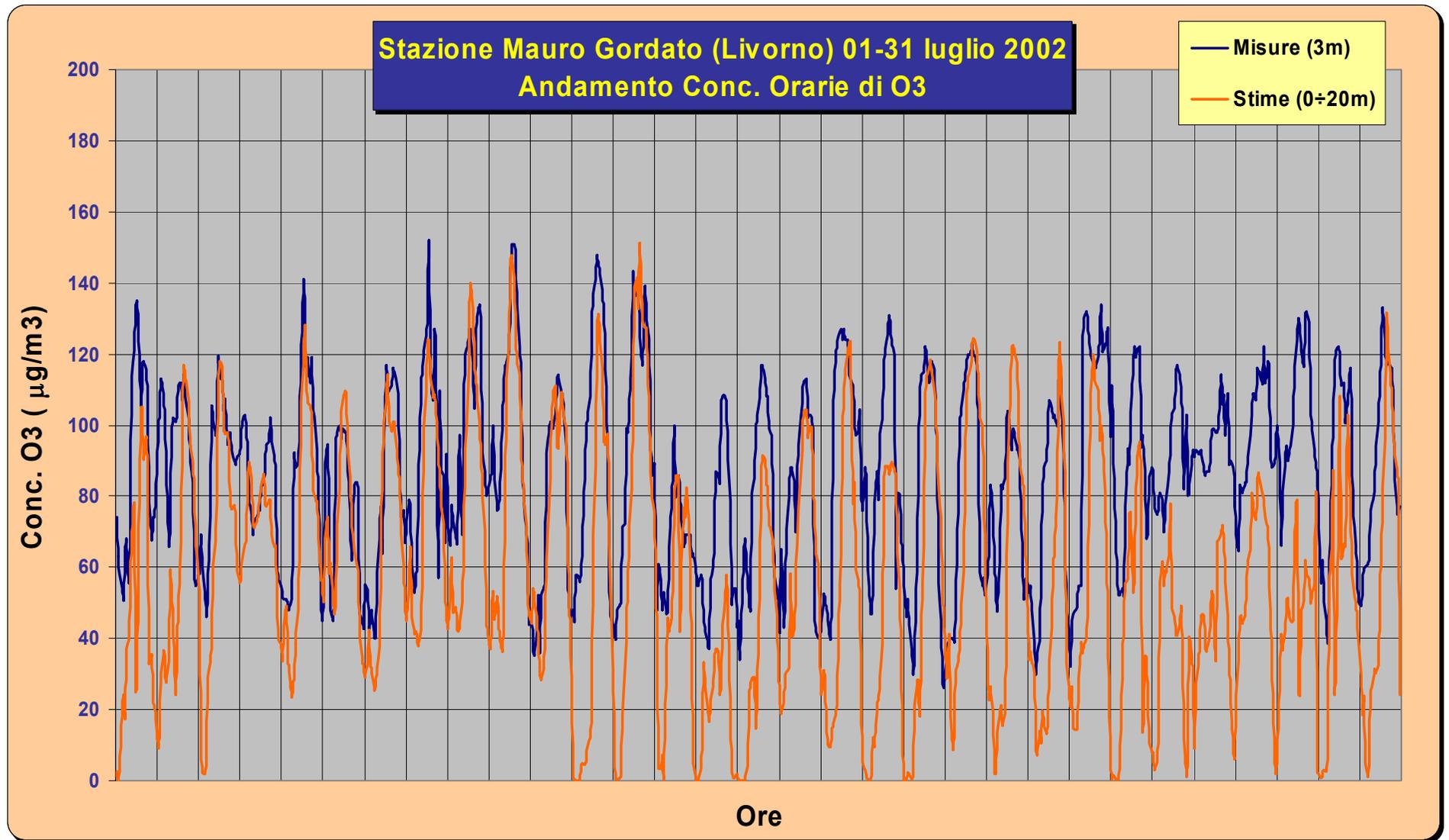
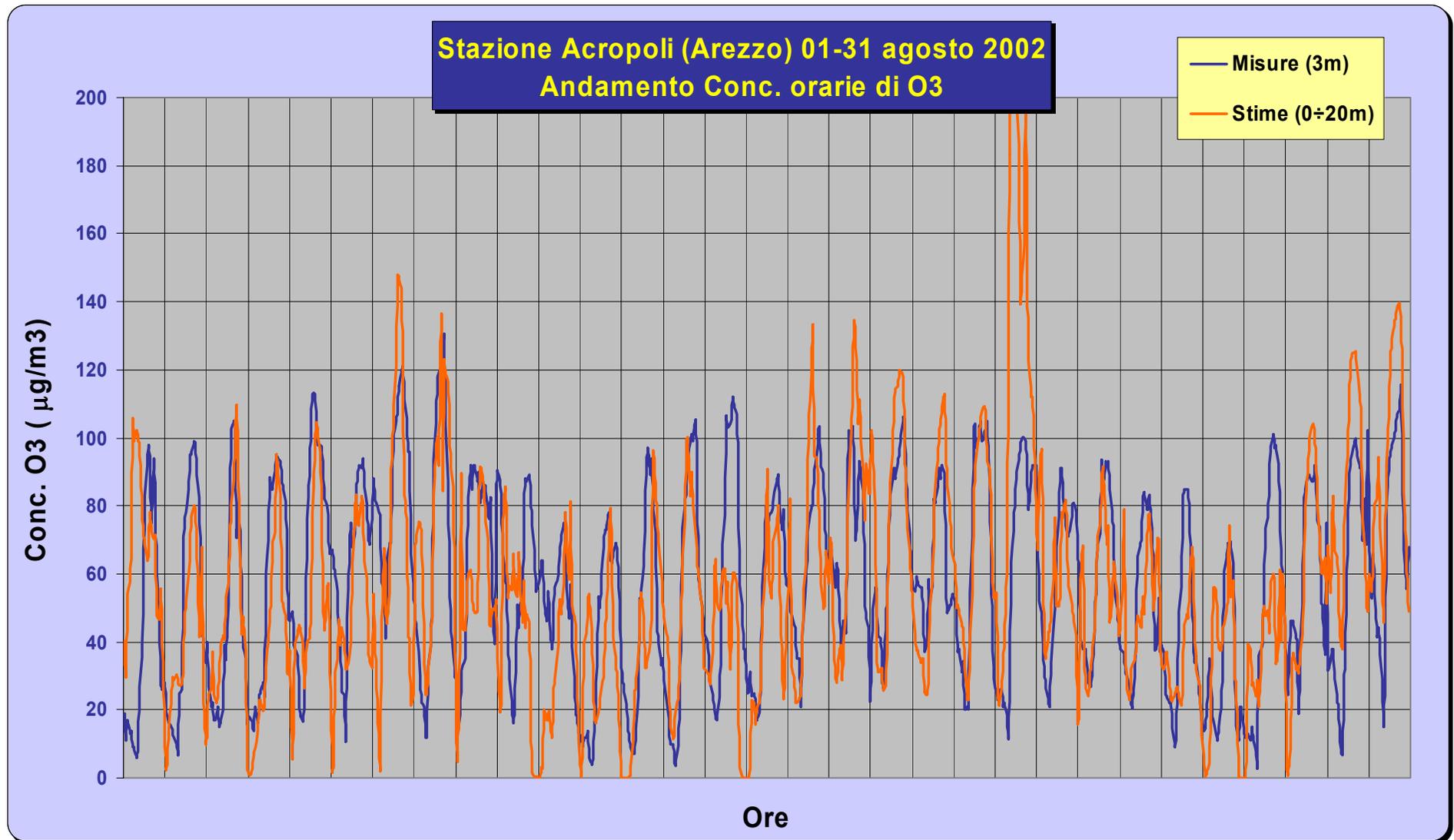
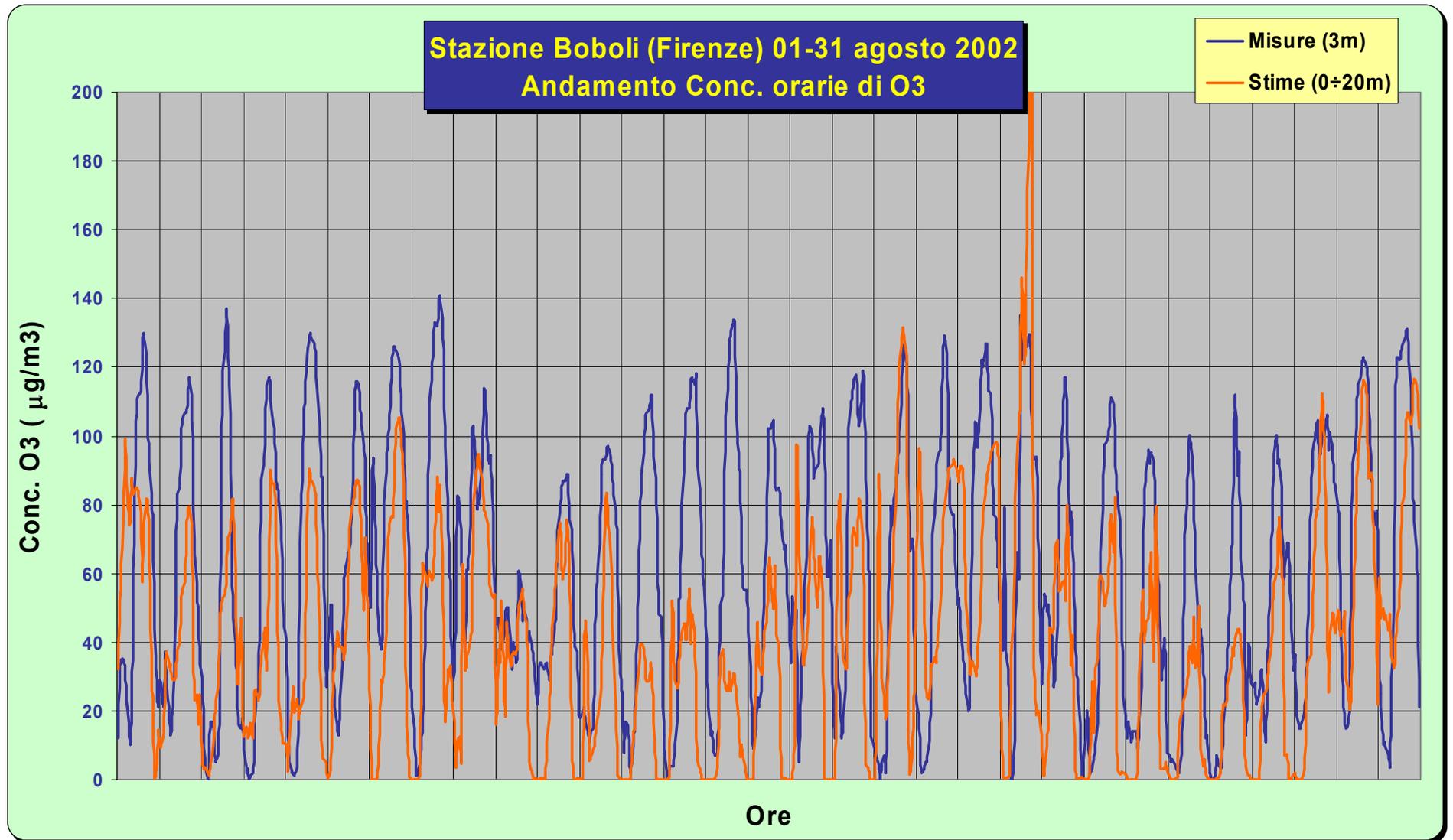


Fig. 34 – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Mauro Gordato di Livorno nel mese di luglio 2002.



**Fig. 35** – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Acropoli di Arezzo nel mese di agosto 2002.



**Fig. 36** – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Boboli di Firenze nel mese di agosto 2002.

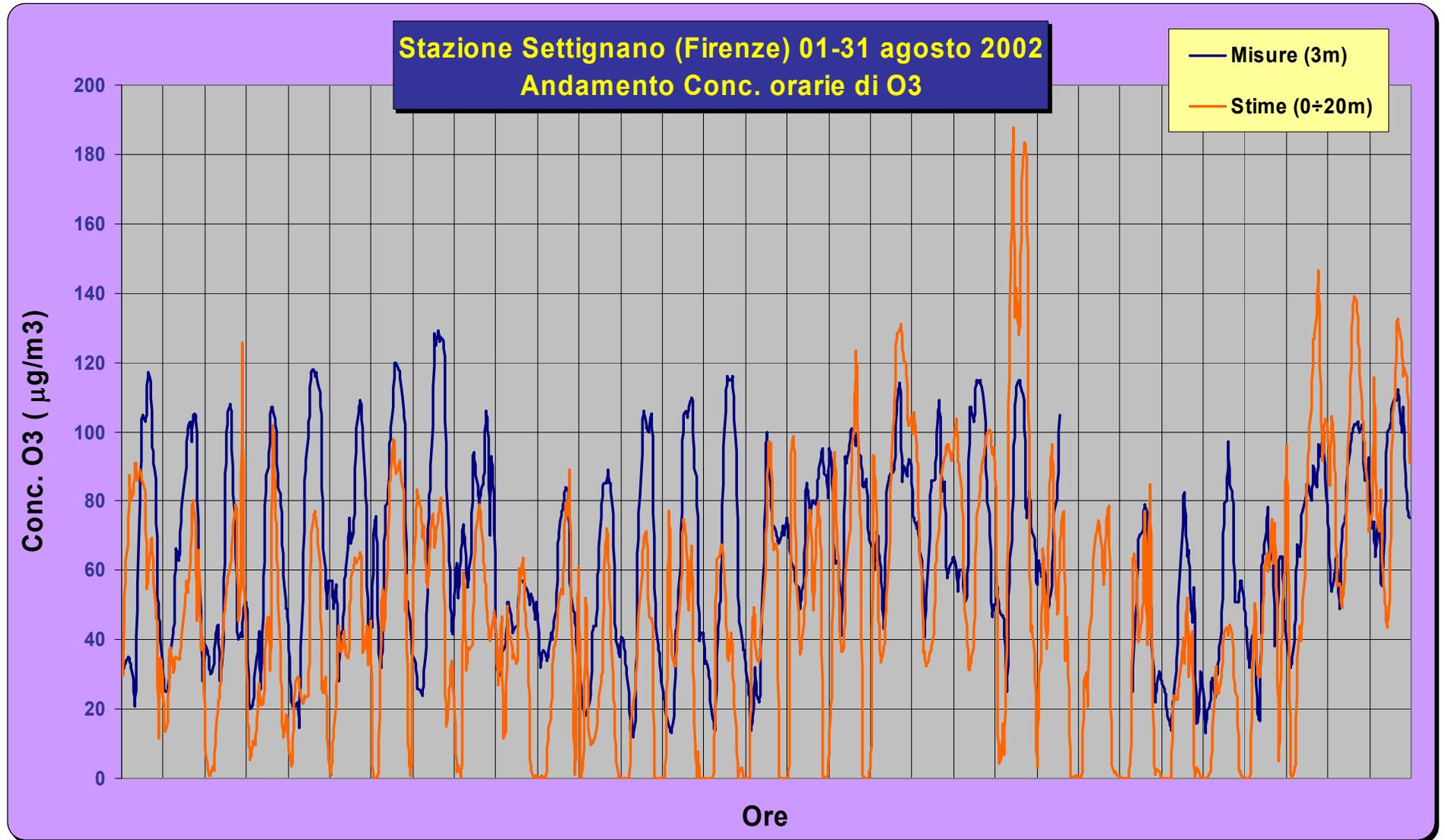


Fig. 37 - Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Settignano di Firenze nel mese di agosto 2002.

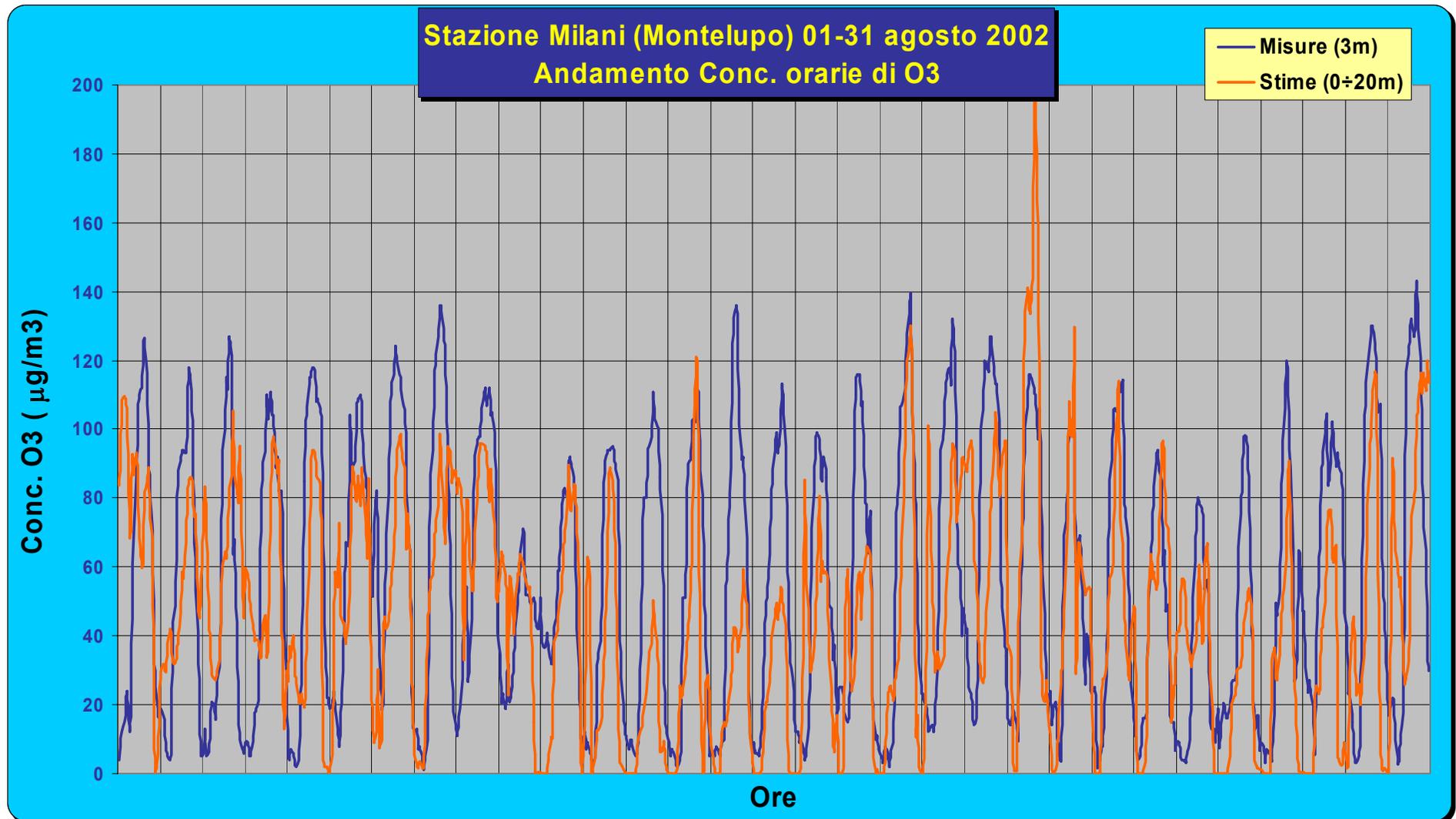


Fig. 38 – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Milani di Montelupo nel mese di agosto 2002.

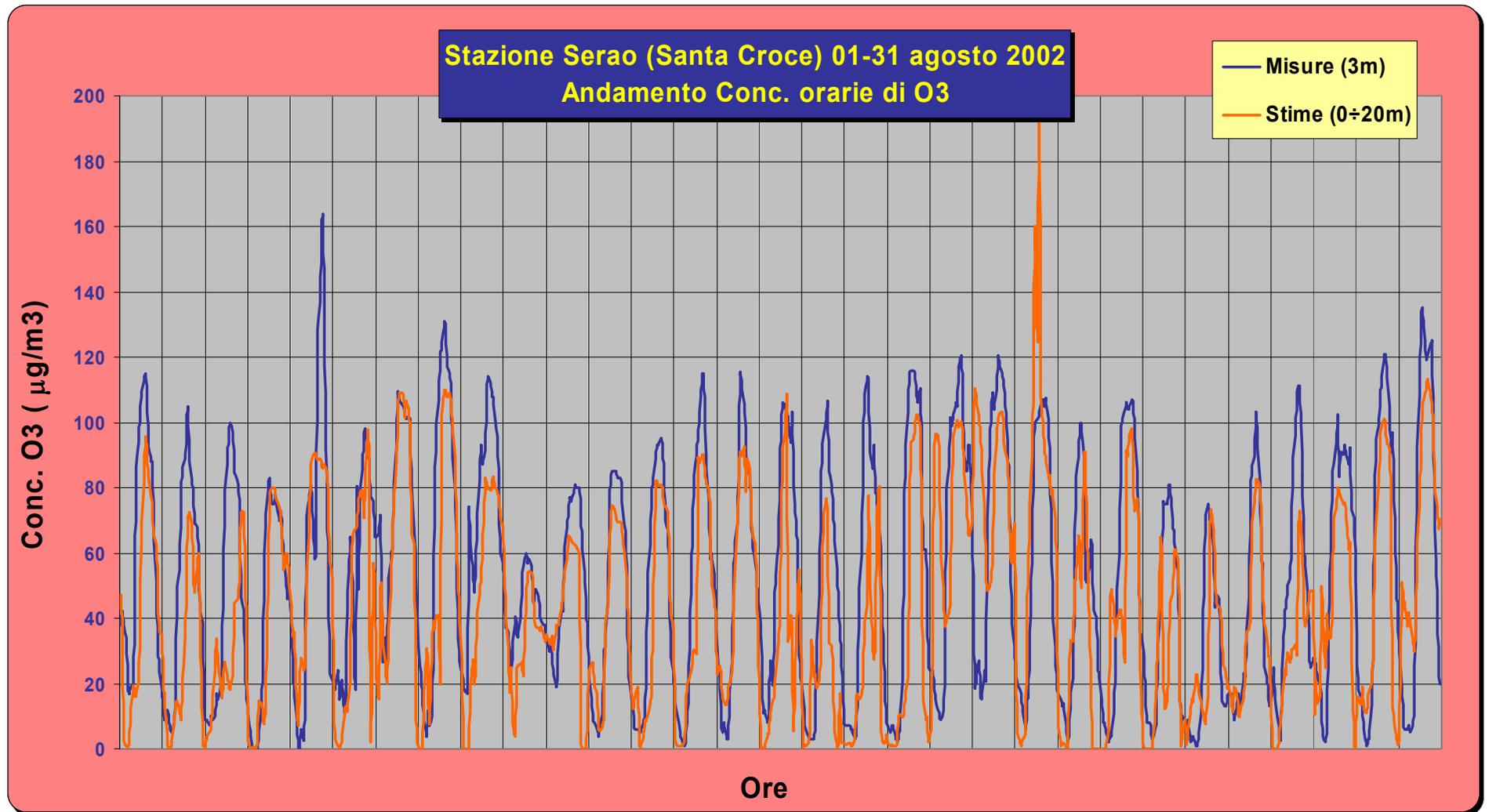


Fig. 39 – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Serao di Santa Croce nel mese di agosto 2002.

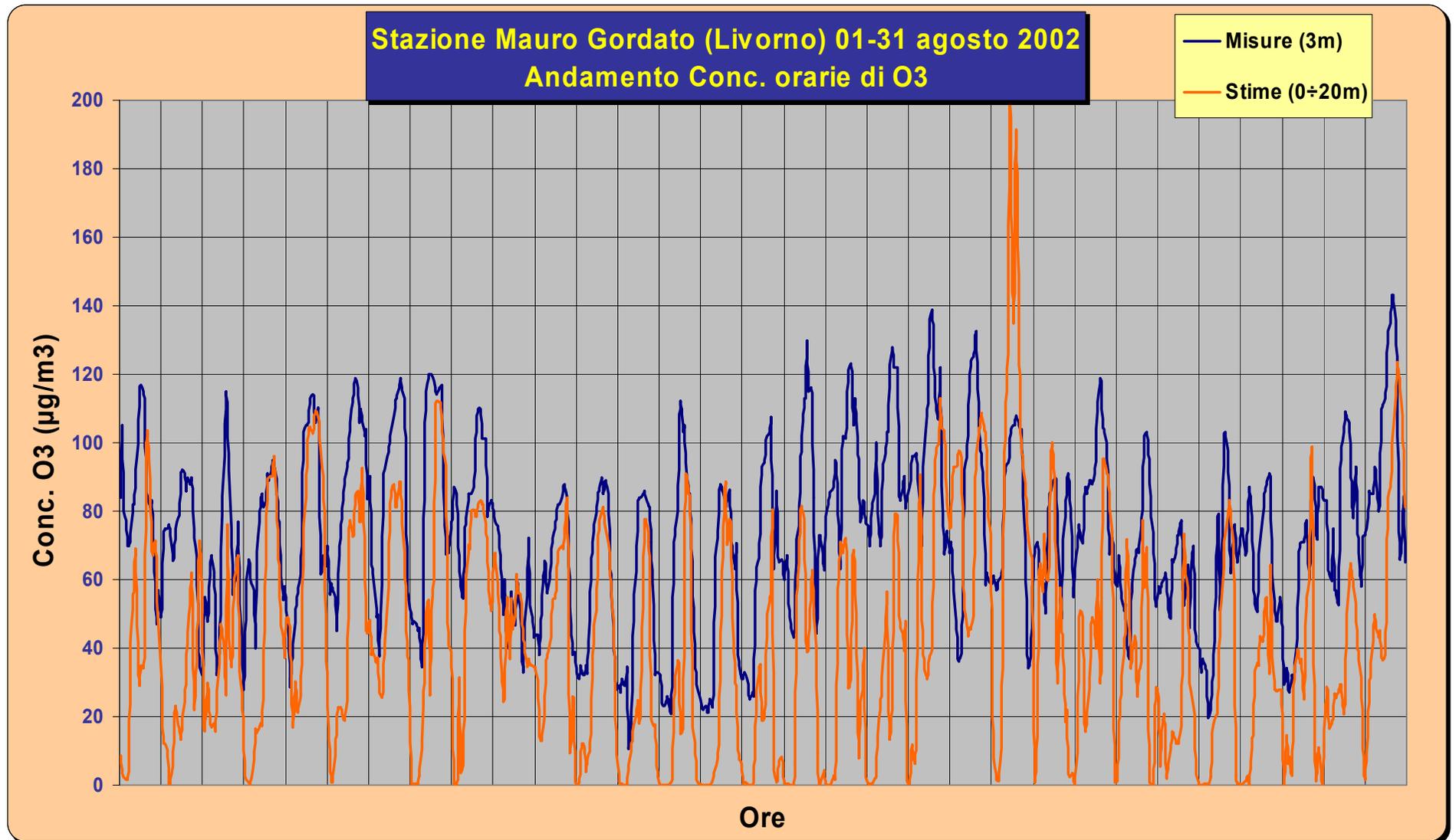


Fig. 40 – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Mauro Gordato di Livorno nel mese di agosto 2002.

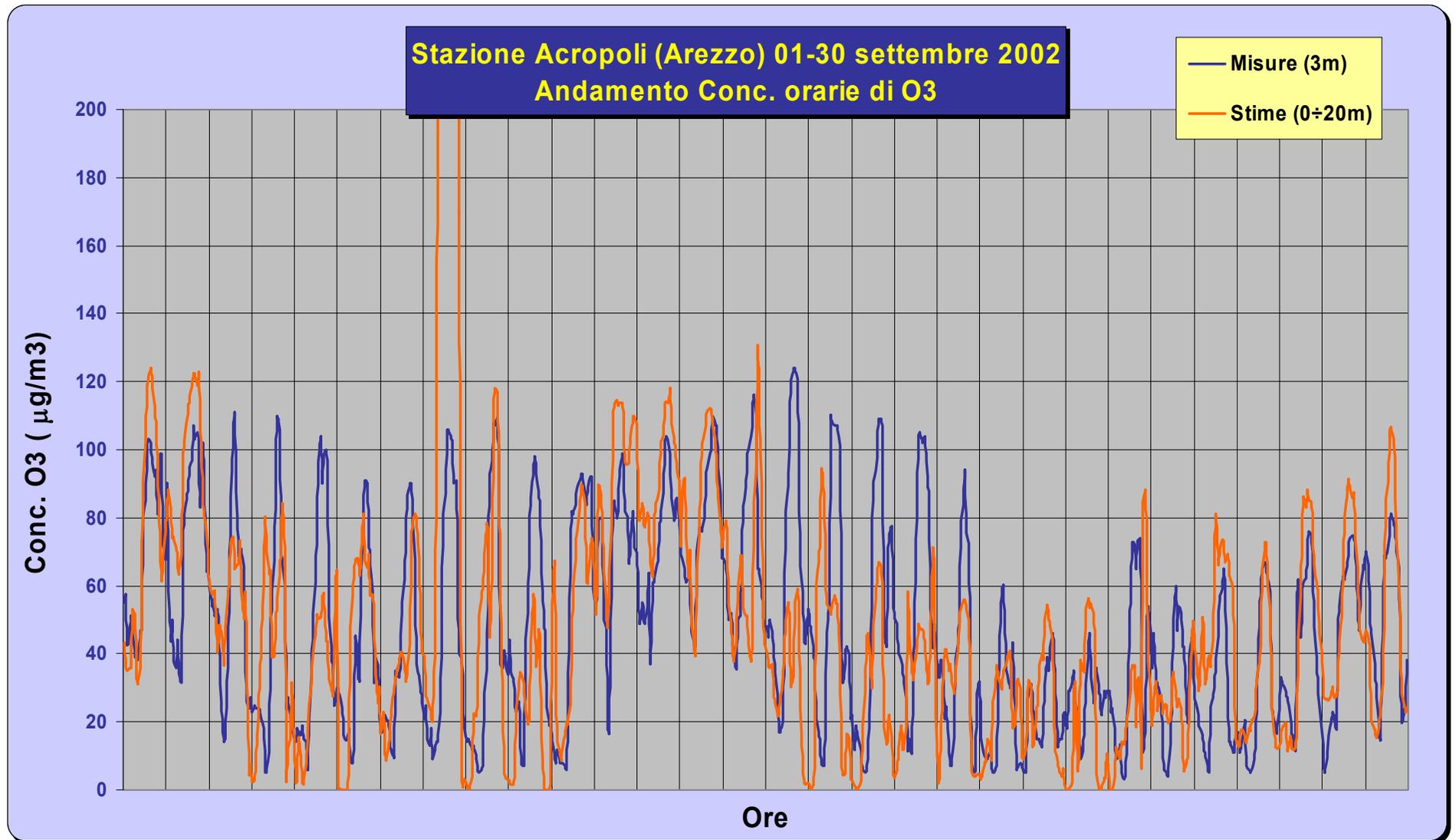


Fig. 41 – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Acropoli di Arezzo nel mese di settembre 2002.

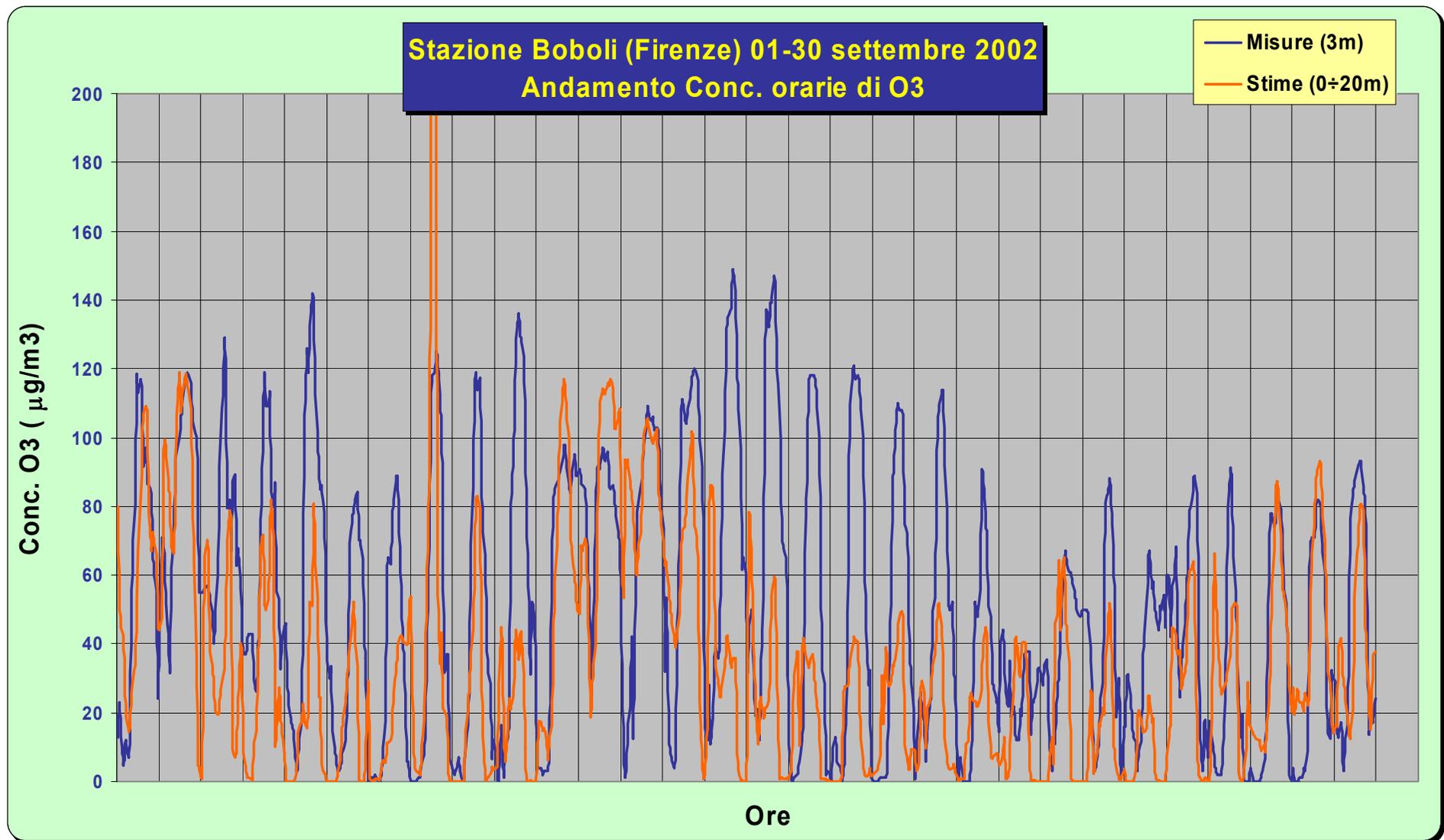
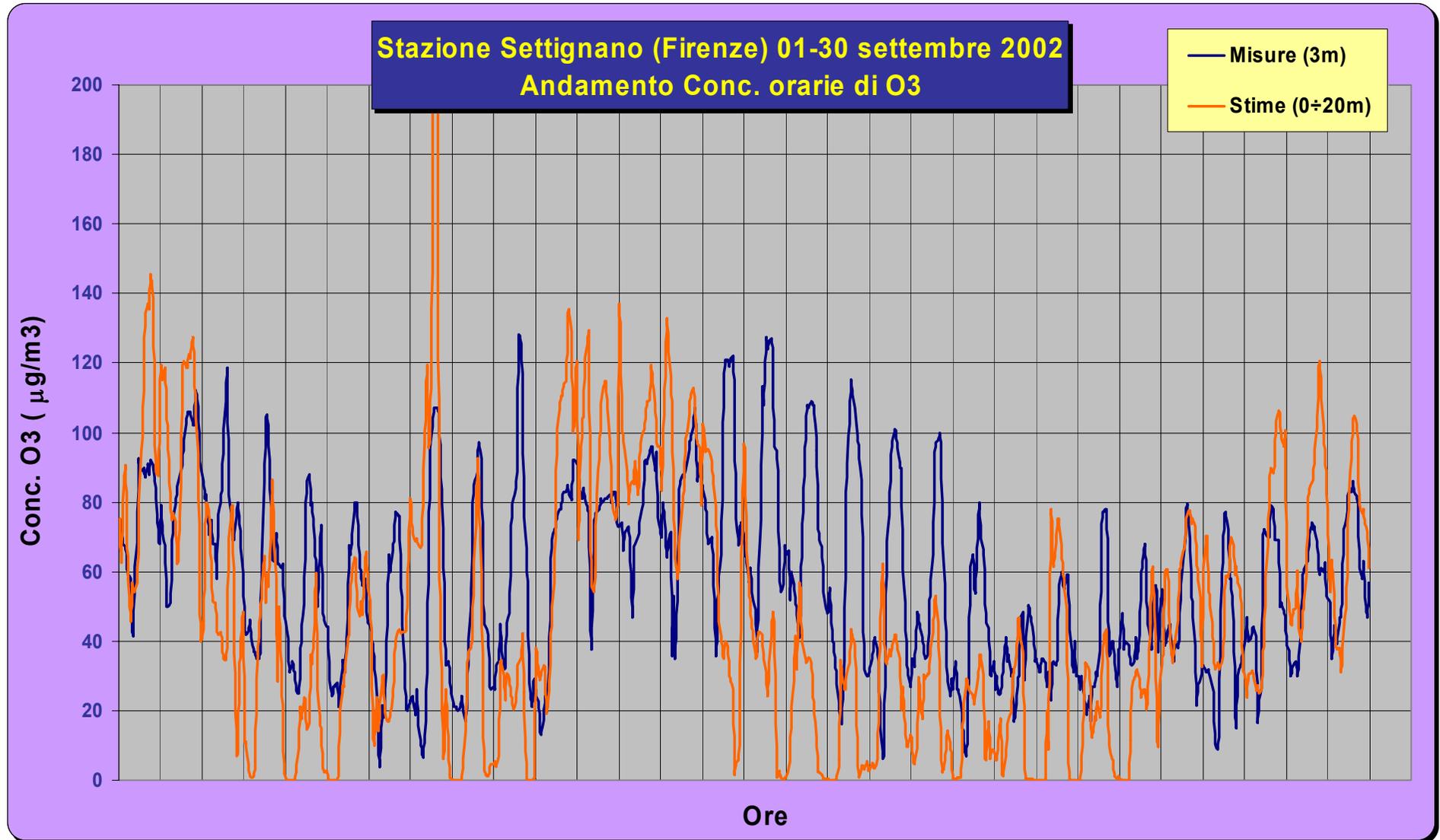


Fig. 42 – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Boboli di Firenze mese di settembre 2002.



**Fig. 43** – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Settignano di Firenze nel mese di settembre 2002.

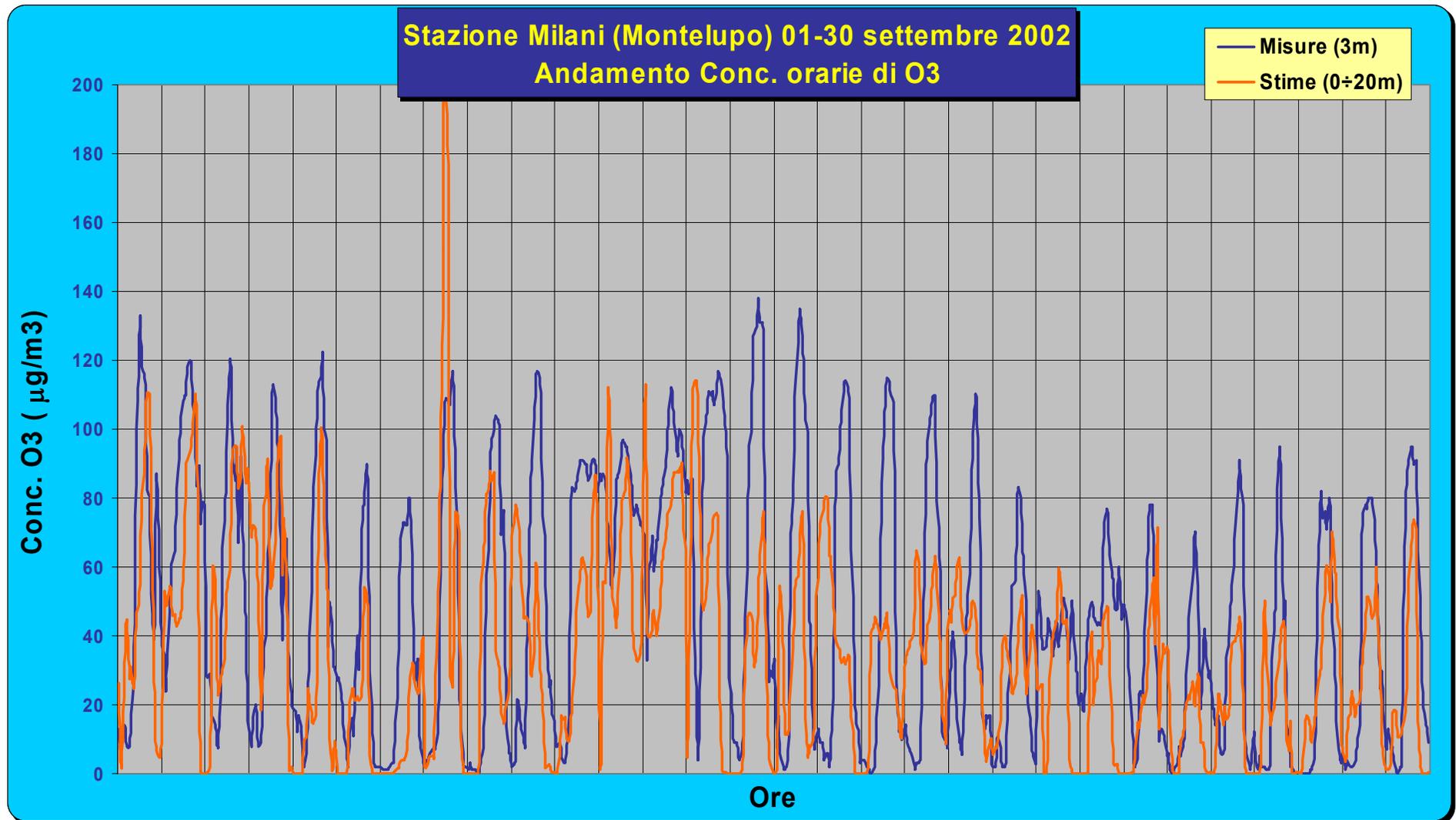


Fig. 44 – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Milani di Montelupo nel mese di settembre 2002.

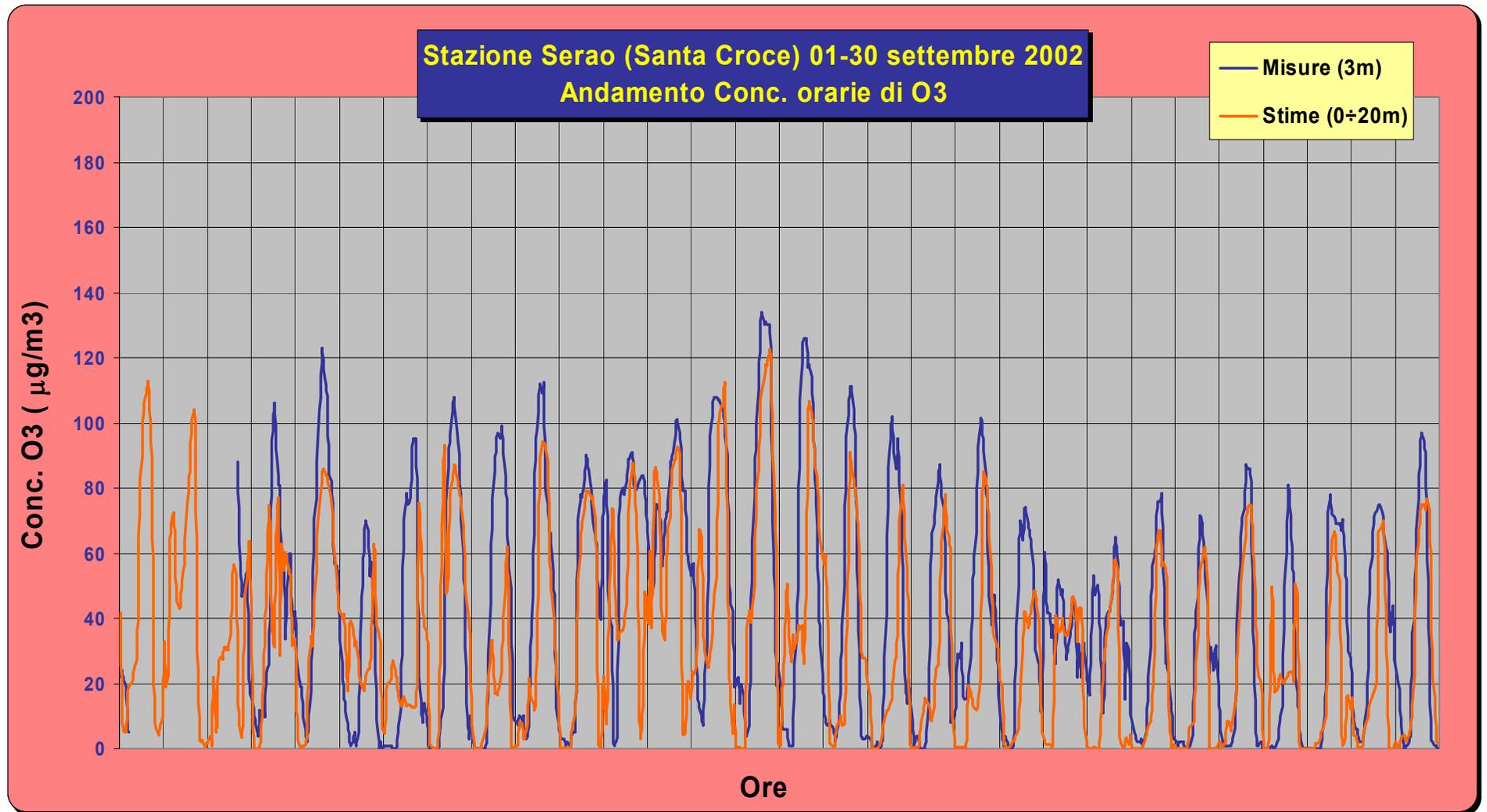
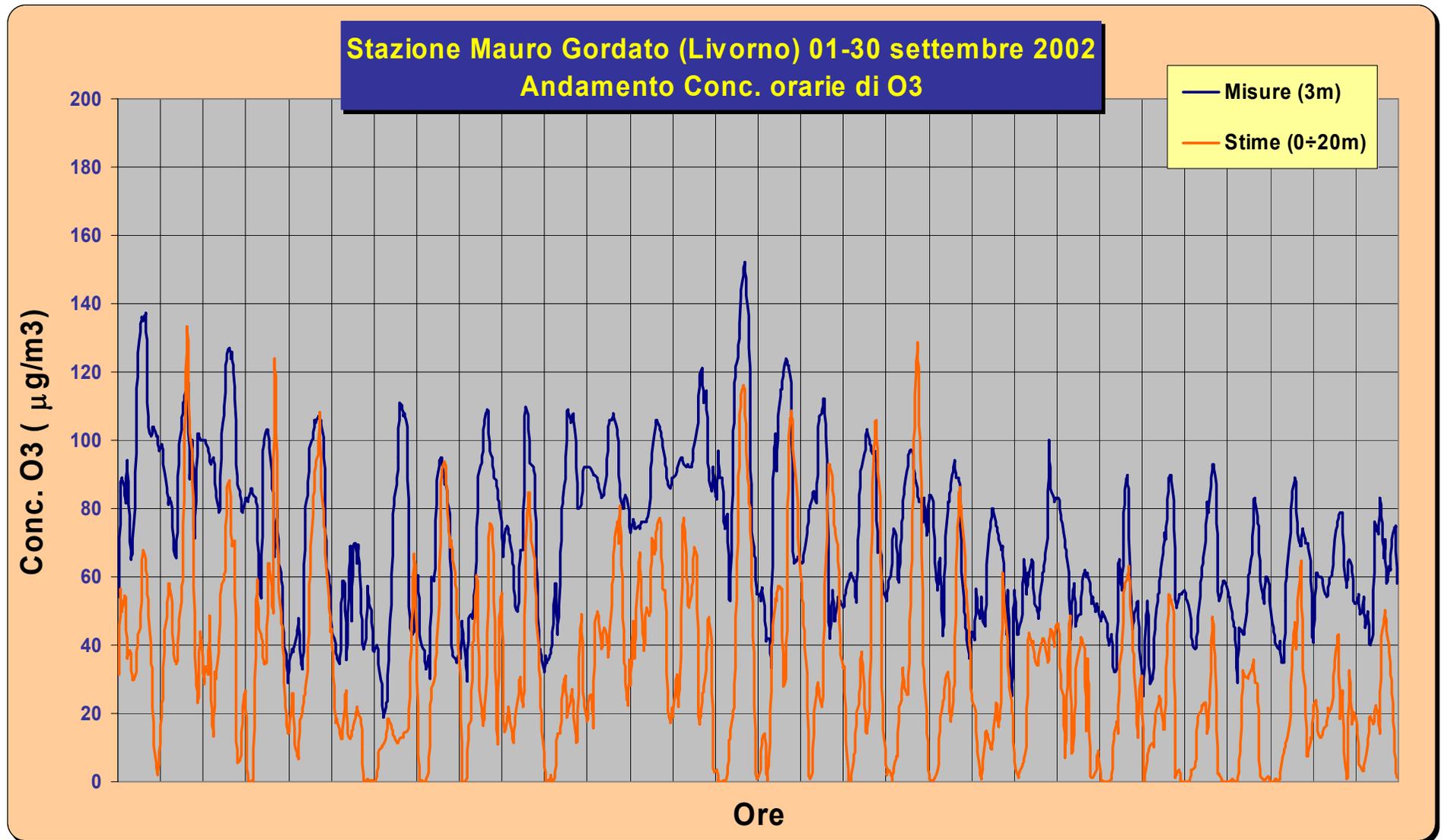


Fig. 45 – Andamento delle concentrazioni orarie di O3 stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Serao di Santa Croce nel mese di settembre 2002.



**Fig. 46** – Andamento delle concentrazioni orarie di O<sub>3</sub> stimate da CALGRID e misurate dalla stazione Mauro Gordato di Livorno nel mese di settembre 2002.

## Conclusioni

Questo lavoro ha avuto come oggetto la messa a punto del sistema di modelli metodiffusionali RAMS-CALMET-CALGRID finalizzato allo studio dell'inquinamento da ozono troposferico, sull'intero territorio regionale, su un periodo temporale comprendente i mesi in cui il fenomeno presenta maggiore rilevanza, ovvero da maggio a settembre. Esso rappresenta il naturale punto di sviluppo delle precedenti attività modellistiche realizzate per la Regione Toscana, quali in particolare l'applicazione *long-term* del sistema in modalità inerte nel bacino Firenze-Prato-Pistoia e quella *short-term* in modalità fotochimica per lo studio di un episodio acuto d'inquinamento da ozono su tutta la Toscana.

Il sistema di modelli implementato e di seguito configurato sull'intero territorio regionale è stato applicato sulla base delle stime meteorologiche dell'archivio RAMS e dei dati di emissione dell'inventario IRSE della Regione Toscana. L'applicazione è stata condotta in modalità *long-term*, con cadenza oraria, prendendo in esame il periodo compreso tra maggio e settembre dell'anno 2002: in tal modo è stato possibile attribuire all'applicazione fotochimica una valenza di tipo stagionale e non più limitata al singolo episodio. Nell'applicazione del modello diffusionale CALGRID sono state prese in esame tutte le diverse fonti emissive presenti sul territorio: in particolare, queste sono state schematizzate attraverso le sorgenti puntiformi e quelle areali a griglia. Per quanto riguarda la trattazione dei meccanismi chimici che portano alla formazione e rimozione dell'ozono troposferico, nella presente applicazione *long-term* sono stati utilizzati i medesimi criteri della precedente applicazione fotochimica *short-term*: è stato utilizzato il meccanismo chimico condensato SAPRC-90, il preprocessore chimico PREPEMIT, nonché la medesima aggregazione dei COV speciati nelle specie-gruppo previste da CALGRID. Una sostanziale differenza, rispetto alla precedente applicazione di CALGRID su tutta la Toscana, ha riguardato i dati relativi alle condizioni iniziali e al contorno utilizzati, che per quanto riguarda le concentrazioni di ozono, sono state elaborate sulla base delle misure della rete di monitoraggio regionale, mentre relativamente alle concentrazioni delle altre specie inquinanti, sono state prodotte, attraverso applicazione del modello diffusionale CAMx, dal CESIRICERCA di Milano.

I risultati prodotti nella presente applicazione hanno previsto per ogni ora dei 5 mesi del *run* la stima delle concentrazioni di ozono nello strato verticale più prossimo al suolo (0÷20 m) in corrispondenza di ogni punto del grigliato di calcolo sovrapposto al territorio regionale. È stato quindi analizzato l'andamento spaziale delle

concentrazioni stimate dal modello, allo scopo di ottenere una rappresentazione complessiva della distribuzione dell'ozono troposferico sulla regione Toscana, sia in termini spaziali che temporali: oltre ad individuare le aree di territorio maggiormente interessate dall'accumulo di ozono, è stato infatti possibile risalire anche alle dinamiche evolutive diurne e mensili di formazione e rimozione di questo inquinante.

L'accuratezza delle stime di concentrazione prodotte da CALGRID è stata analizzata in termini quantitativi attraverso il confronto con gli andamenti delle serie storiche dei valori misurati da alcune delle stazioni chimiche presenti sul territorio regionale ritenute più rappresentative. I confronti hanno consentito di valutare l'attendibilità delle previsioni prodotte non solo in termini di scarto orario tra stime e misure, ma anche di capacità del modello di individuare i picchi di concentrazione giornaliera e l'ora del giorno in cui questi ricorrono.

Tuttavia, la validità di tali confronti è limitata in quanto il modello fornisce un valore di concentrazione medio lungo lo strato verticale più prossimo al suolo (0÷20 m), mentre le stazioni chimiche forniscono un valore riferito alla quota di posizionamento del sensore (circa 2÷3 metri dal suolo); inoltre le stime del modello sono riferite ad un'area di 4x4 Km<sup>2</sup>, pari alla risoluzione di calcolo, mentre le misure sono puntuali. A questi si aggiungono poi altri limiti di validità del confronto, legati soprattutto alla non completa accuratezza dei dati di *input*.

Pur a fronte di tutti i limiti di validità appena esposti, il confronto puntuale tra stime del modello e misure delle stazioni chimiche ha evidenziato risultati soddisfacenti, soprattutto in corrispondenza di quelle stazioni caratterizzate da bassi valori di fondo notturni dovuti alla presenza di rilevanti rilasci antropici dei precursori che producono un abbattimento delle concentrazioni di ozono. Meno accurate si sono invece rivelate le stime in corrispondenza delle stazioni ubicate in aree rurali distanti da fonti dirette di emissione ma al tempo stesso sottovento rispetto alle corrispondenti aree urbane densamente abitate (Firenze e Livorno).

In conclusione, sulla base delle verifiche effettuate, si può dire che i risultati ottenuti dall'applicazione *long-term* del modello CALGRID appaiono soddisfacenti, in quanto, nonostante le notevoli criticità presentate dai dati di *input*, la simulazione ha fornito stime credibili sia in termini di andamenti temporali che di valori assoluti. Questi risultati incoraggianti confermano la possibilità di utilizzare questo approccio per stimare le concentrazioni di ozono sul territorio regionale per periodi più lunghi – ad esempio per i periodi estivi degli ultimi anni – così da valutare in modo più

completo la variabilità stagionale dell'ozono. Inoltre, la configurazione adottata potrebbe essere utilizzata per effettuare analisi di scenario, variando il quadro emissivo, in modo da valutare gli interventi di riduzione più efficaci.

## Bibliografia

1. **APAT** (2004): *CLC2000 Italy*.
2. **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.
3. **Busillo C., Calastrini F., Gualtieri G.** (2005): *Convenzione tra Regione Toscana e CNR-IBIMET per lo sviluppo e l'applicazione di modelli meteorodiffusionali nell'ambito dei piani di risanamento della qualità dell'aria, con particolare attenzione al bacino Firenze-Prato-Pistoia. Rapporto finale - Progetto "MODIVASET", Convenzione Regione Toscana del 17/06/2004 - LaMMA, Firenze, 23 Dicembre 2005.*
4. **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.*
5. **Calastrini F., Gualtieri G.** (2004): *Configurazione sul territorio regionale del modello CALGRID e applicazione su un caso-studio per la stima dell'inquinamento da ozono - Convenzione Regione Toscana del 27/08/2002 - LaMMA, Firenze, 10 Febbraio 2004.*
6. **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.*
7. **Golden Software, Inc.** (1999): *Surfer version 7.00 - Golden, CO, USA.*
8. **Gualtieri G., Calastrini F.** (2004): *An integrated meteo-diffusional modelling system to manage atmospheric pollution: an application of combined RAMS-CALMET-CALGRID models to evaluate ozone pollution in the Tuscany region - atti della "13<sup>rd</sup> Conference on the Applications of Air Pollution Meteorology With the Air and Waste Management Association", organizzata dall'American Meteorological Society, tenutasi a Vancouver, Canada, nei giorni 23/27 Agosto 2004.*
9. **Hessetved E., Hov Ö., Isaksen I.S.A.** (1978): *Quasi Steady- State Approximations in Air Pollution Modeling: Comparison of Two Numerical Schemes for Oxidant Prediction. - Journal of Chemical Kinetics X, pp.971- 994.*
10. **MapInfo Corporation** (2002): *MapInfo Professional versione 7.0 - Troy, NY, USA.*
11. **McRae G.J., Seinfeld J.** (1982): *Numerical solution of the atmospheric diffusion equation for chemically reacting flow- Journal of Computational Physics 95, pp. 1- 42.*
12. **Pirovano G., Pertot C., Costa M.P.** (2005): *Valutazione dell'inquinamento atmosferico su scala nazionale. Caso base ed analisi di scenario - Rapporto CESI A5/028375.*

13. **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.
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, USA.
15. **Scire J.S., Strimaitis D.G., & Yamartino R.J.** (1999): *A User's Guide for the CALPUFF Dispersion Model (version 5.0)*, Earth Tech Inc., Concord, MA, USA, 1999.
16. **Scire J.S., Yamartino R.J., Charmichael G.R., Chang Y.S.** (1989): *CALGRID: A Mesoscale Grid Model - Volume II: User's Guide* - California Air Resource Board, Sacramento, CA, USA.
17. **USGS / EROS Data Center:** *dati SRTM a 70m del territorio italiano* - Sioux Falls, SD, USA.
18. **Walko R. L., Tremback C. J.** (2001): *RAMS - Regional Atmospheric Modeling System Version 4.3/4.4 - Guida per l'utente.*