



**Regione Toscana**

**CNR-IBIMET / LaMMA**



## **Progetto "MODIVASET"**

**Convenzione tra Regione Toscana e CNR-IBIMET per lo sviluppo e l'applicazione di modelli meteodiffusionali nell'ambito dei piani di risanamento della qualità dell'aria, con particolare attenzione al bacino Firenze-Prato-Pistoia**

### ***Rapporto finale***

**Autori:**

*Caterina Busillo*

*Francesca Calastrini*

*Giovanni Gualtieri*

*23 dicembre 2005*

# Indice

<b>Introduzione</b>	<b>3</b>
<b>1. Impostazione del lavoro</b>	<b>5</b>
1.1 Configurazione del sistema di modelli RAMS-CALMET-CALPUFF/CALGRID	5
1.2 Dati di emissione	6
1.3 Dominio di studio	7
1.4 Periodo di applicazione	8
<b>2. Le sorgenti di emissione</b>	<b>9</b>
2.1 Le sorgenti puntuali	9
2.2 Le sorgenti areali	10
2.3 Definizione degli scenari di emissione	18
<b>3. Applicazione dei modelli meteo RAMS e CALMET</b>	<b>21</b>
3.1 Analisi delle stime estratte dall'archivio RAMS	21
3.2 Configurazione di CALMET	24
3.2.1 Schematizzazione di calcolo	24
3.2.2 Acquisizione dei dati geofisici	25
3.3 Applicazione del modello CALMET	25
<b>4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF</b>	<b>27</b>
4.1 I meccanismi chimici implementati all'interno del modello CALPUFF	27
4.1.1 Trattazione delle trasformazioni chimiche in CALPUFF	27
4.1.2 Descrizione del meccanismo chimico MESOPUFF II	28
4.1.3 Descrizione del meccanismo chimico RIVAD/ARM3	32
4.2 Configurazione di CALPUFF e dettaglio dei run eseguiti	33
4.2.1 Configurazione di CALPUFF	33
4.2.2 Descrizione dei run eseguiti	34
4.3 Applicazione del modello ed analisi dei risultati	35
4.3.1 Le mappe di concentrazione sul territorio	35
4.3.2 Andamento delle serie storiche delle concentrazioni nei recettori	37
<b>5. Applicazione del modello diffusionale CALGRID modificato</b>	<b>49</b>
5.1. Riscrittura del codice originale del modello CALGRID v. 1.6b	49
5.1.1 Descrizione delle modifiche introdotte	49
5.1.2 Dettagli degli interventi sul codice	55
5.2 Configurazione di CALGRID e dettaglio dei run eseguiti	57
5.2.1 Configurazione di CALGRID	57
5.2.2 Descrizione dei run eseguiti	57
5.3 Applicazione del modello ed analisi dei risultati	58
5.3.1 Le mappe di concentrazione sul territorio	58
5.3.2 Andamento delle serie storiche di concentrazione nei recettori	60
<b>Conclusioni</b>	<b>73</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>74</b>

## Introduzione

Il presente rapporto documenta l'attività svolta dal CNR-IBIMET/LaMMA nell'ambito della convenzione stipulata con la Regione Toscana per lo sviluppo e l'applicazione di modelli meteo-diffusionali nell'ambito dei piani di risanamento della qualità dell'aria, con particolare attenzione al bacino Firenze-Prato-Pistoia. Tale convenzione si inquadra nell'ambito del più ampio progetto "MODIVASET", che coinvolge come altro Soggetto partecipante la Facoltà di Ingegneria dell'Università di Firenze.

Il lavoro costituisce il naturale proseguimento delle attività svolte nell'ambito di precedenti convenzioni stipulate dal CNR-IBIMET/LaMMA con la Regione Toscana, aventi ad oggetto la realizzazione dell'archivio meteorologico RAMS, nonché l'implementazione della filiera di modelli meteo-diffusionali RAMS-CALMET-CALPUFF/CALGRID e la sua configurazione sul territorio regionale.

Facendo riferimento all'area di studio, costituita dal bacino aerografico Firenze-Prato-Pistoia, la catena di modelli è stata configurata sulla base dei dati meteorologici relativi all'archivio RAMS e dei dati di emissione forniti dall'inventario regionale IRSE realizzato dalla Regione Toscana.

L'obiettivo principale del progetto "MODIVASET" è quello di valutare il variare della "risposta" in termini di qualità dell'aria al variare degli scenari emissivi ipotizzati: per questa ragione è stata configurata sul dominio in esame una filiera di modelli che, mantenendo uno stesso scenario meteorologico, è in grado di stimare le concentrazioni degli inquinanti oggetto di indagine, a fronte di differenti scenari emissivi, uno attuale ed altri relativi a possibili configurazioni di progetto.

La filiera di modelli RAMS-CALMET-CALPUFF/CALGRID implementata e di seguito configurata nell'area di studio è stata applicata secondo due differenti opzioni, congruenti con le caratteristiche dello specifico modello diffusionale utilizzato: la catena RAMS-CALMET-CALPUFF da una parte, e quella RAMS-CALMET-CALGRID dall'altra. In entrambe le opzioni, i modelli sono stati applicati in modalità *long-term*, con estensione pari ad un anno solare (il 2002) e cadenza oraria.

Nell'applicazione del modello CALPUFF sono state prese in esame unicamente le maggiori sorgenti puntiformi presenti nell'area di studio, mentre viceversa l'applicazione di CALGRID ha tenuto conto delle sole sorgenti areali a griglia presenti nel territorio. Ciò allo scopo di valutare separatamente gli effetti sulla qualità dell'aria derivanti dalle sorgenti di diversa natura presenti nell'area, e quindi valutarne in maniera più accurata i differenti contributi all'inquinamento.

Gli inquinanti presi in esame sono le polveri fini ( $PM_{10}$ ), gli ossidi di azoto ( $NO_x$ ) e gli ossidi di zolfo ( $SO_x$ ). C'è da osservare che, mentre nell'applicazione del modello CALGRID il comportamento in atmosfera di tali inquinanti è stato schematizzato come inerte, nell'applicazione di CALPUFF gli ossidi di azoto ( $NO_x$ ) e gli ossidi di zolfo ( $SO_x$ ) sono stati trattati sia come inerti che come reattivi, utilizzando in quest'ultimo caso i meccanismi chimici implementati all'interno del modello, che consentono la trattazione di inquinanti secondari, come l' $NO_3$ , l' $HNO_3$ , l' $SO_2$  e l' $SO_4$ .

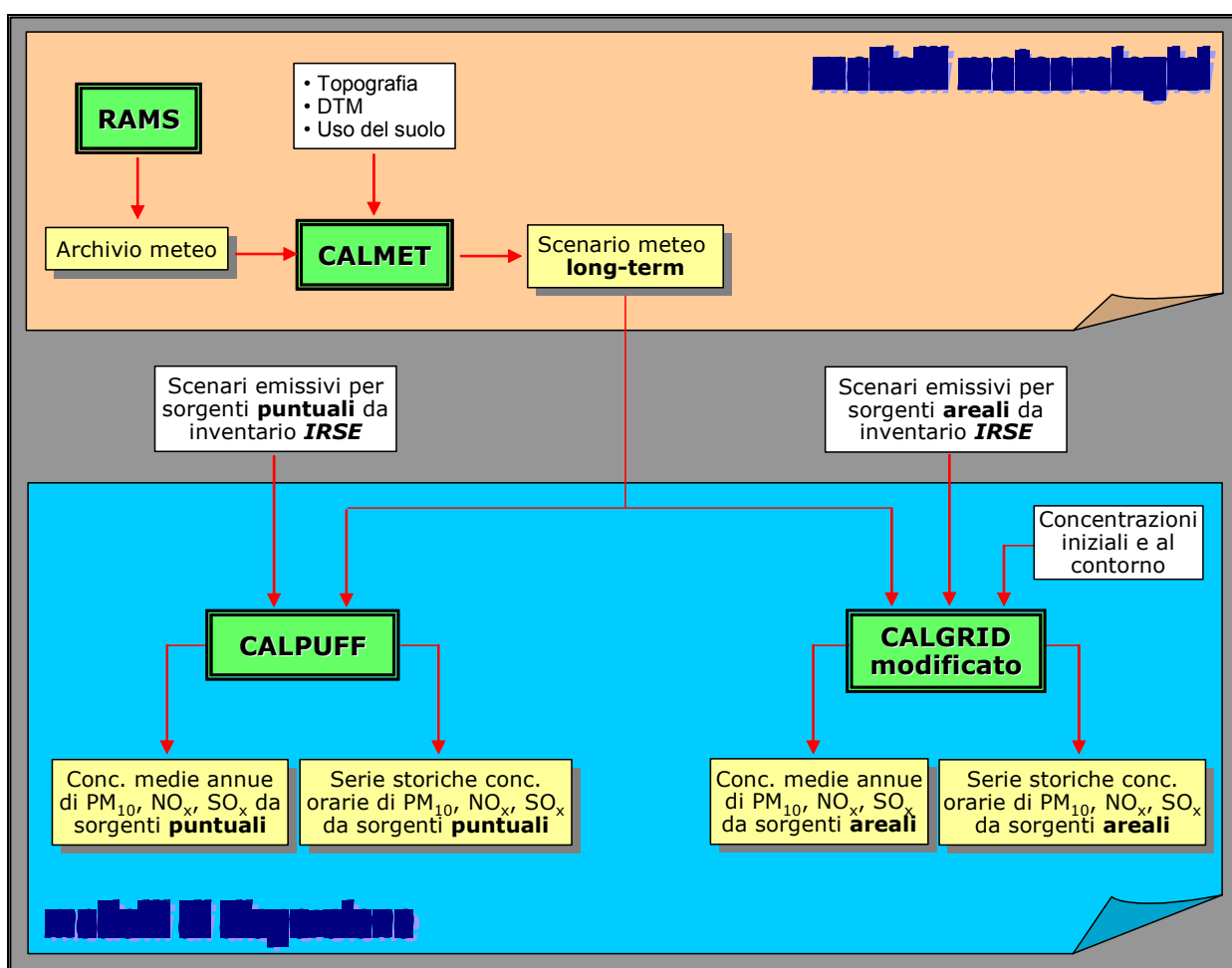
Per quanto riguarda CALGRID, si deve segnalare che, nell'ambito del presente lavoro, il codice originale del modello è stato sottoposto ad una consistente serie di modifiche, finalizzate a personalizzare la gestione delle opzioni di *run*, quella delle operazioni di lettura dei *file* di *input*, quella delle uscite prodotte dal modello e soprattutto a modificare il modulo relativo alle trasformazioni chimiche. In questo modo è stato possibile utilizzare il modello in modalità inerte, ossia disattivando le trasformazioni chimiche presenti nel codice originale.

# 1. Impostazione del lavoro

## 1.1 Configurazione del sistema di modelli RAMS-CALMET-CALPUFF/CALGRID

Per il presente lavoro è stato applicato nell'area di studio il sistema integrato di modelli RAMS-CALMET-CALPUFF/CALGRID, la cui struttura funzionale è illustrata in Fig. 1. Il sistema costituisce un adattamento *ad hoc* del sistema più generale già sviluppato ed implementato sul territorio della regione Toscana, e oggetto di precedenti lavori patrocinati sempre dalla Regione Toscana [14].

Il sistema è basato sull'utilizzo dei campi meteorologici forniti dal modello RAMS [1], sulla loro rielaborazione attraverso il postprocessore CALMET, e infine sull'impiego della duplice opzione diffusionale costituita dai modelli CALPUFF e CALGRID per la stima delle concentrazioni.



**Fig. 1** – Schema del sistema integrato di modelli meteo-diffusionali RAMS-CALMET-CALPUFF/CALGRID implementato nel presente lavoro.

Oltre alle stime dell'archivio meteorologico RAMS [13], in ingresso al postprocessore CALMET è necessario introdurre tutti i dati topografici e geofisici (DTM e classificazione di uso-suolo) del dominio di studio, il che consente in ultimo la predisposizione dello scenario meteo di riferimento. Poiché la base-dati di partenza (archivio RAMS) è costituita da un intero anno di dati con cadenza oraria, l'applicazione di CALMET in sequenza ad esso è stata condotta in modalità *long-term*, producendo pertanto uno scenario meteo della lunghezza di un anno, con passo orario. Lo scenario meteo di lungo periodo relativo all'anno 2002 costituisce lo scenario meteo di riferimento nell'ambito del presente lavoro.

L'applicazione della modellistica diffusionale prevede in ingresso, oltre allo scenario meteorologico, anche quello emissivo. In tal caso, in accordo con le finalità generali del progetto, è stata prevista la possibilità di definire più scenari emissivi in ingresso ai modelli diffusionali, allo scopo di valutare l'incidenza che hanno sulla qualità dell'aria le diverse ipotesi emissive formulate in sede di pianificazione a partire dallo scenario iniziale (attuale).

La sezione diffusionale della modellistica implementata ha previsto l'applicazione – sempre in modalità *long-term* – del modello CALPUFF per la stima delle concentrazioni dovute alle sole sorgenti puntuali (industriali) attive nell'area di studio, e del modello CALGRID per quella delle concentrazioni dovute alle sole sorgenti areali (diffuse).

Gli inquinanti presi in esame sono stati il  $PM_{10}$ , l' $SO_x$  e l' $NO_x$ .

C'è da aggiungere che, rispetto alla precedente applicazione condotta in Toscana tramite i modelli RAMS-CALGRID – sempre sotto il patrocinio della Regione Toscana [15] –, nel caso in esame il modello CALGRID è stato applicato in modalità inerte, ossia disattivando completamente l'opzione relativa alle trasformazioni chimiche. Tale scelta ha richiesto un sostanziale intervento di modifica all'interno del codice originale del modello, che peraltro si è poi accompagnata ad un'altra e più ampia serie di interventi, atti a rendere più agevole l'uso del modello e a consentirne una più completa scelta delle opzioni di uscita.

La descrizione dettagliata delle modifiche introdotte al codice originale di CALGRID nell'ambito del presente lavoro è riportata in § 4.1.

## 1.2 Dati di emissione

Gli inquinanti oggetto di studio nel presente lavoro sono gli ossidi di zolfo ( $SO_x$ ), gli ossidi di azoto ( $NO_x$ ) e le polveri ( $PM_{10}$ ).

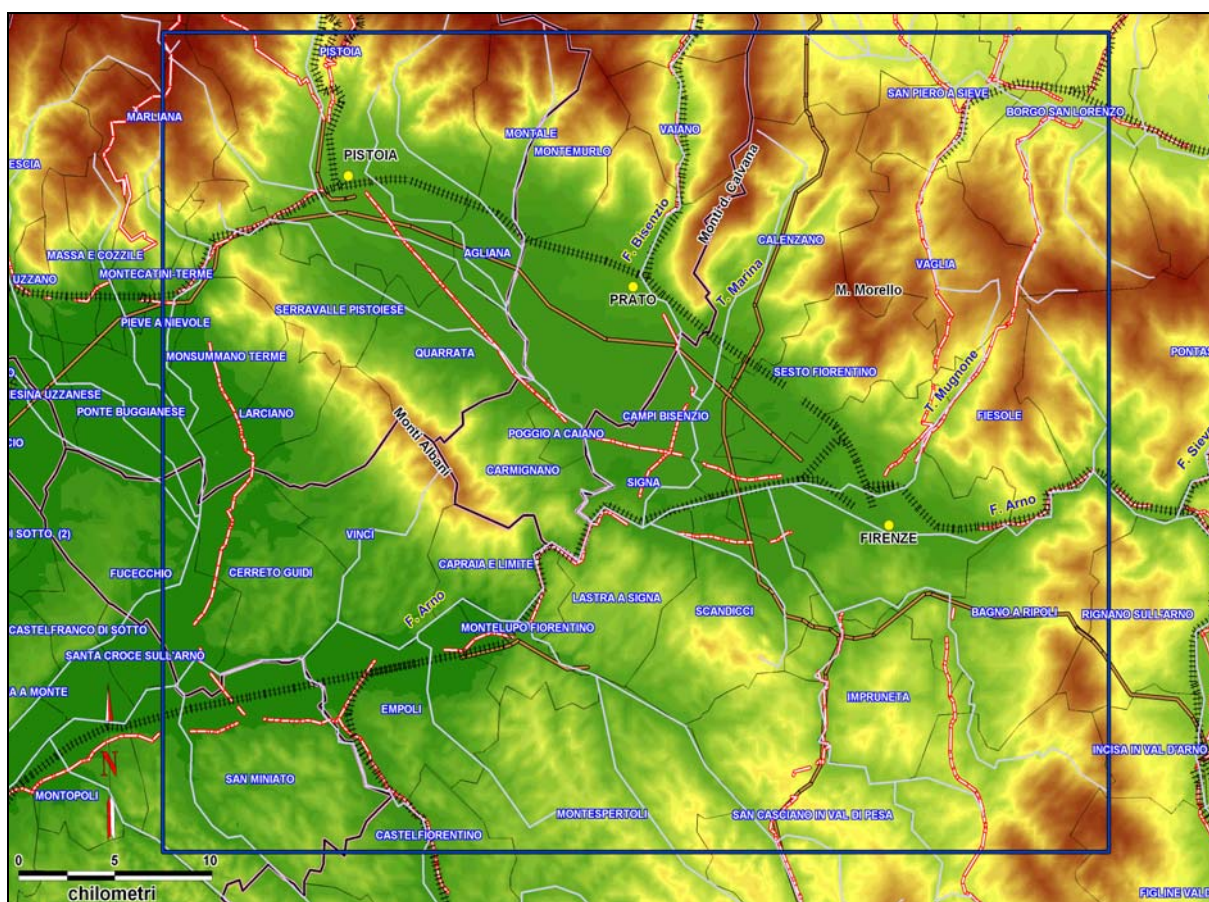
I dati di emissione utilizzati si riferiscono all'inventario regionale IRSE realizzato dalla Regione Toscana [16], aggiornati all'anno 2000.

Dal momento che i modelli diffusionali CALPUFF e CALGRID richiedono in ingresso dati di emissione stimati su base oraria, è stato necessario disaggregare temporalmente i livelli emissivi annui forniti dall'inventario, attraverso la metodologia delle variabili proxy temporali.

### 1.3 Dominio di studio

L'area oggetto di studio è costituita principalmente dal bacino aerografico comprendente le città di Firenze, Prato e Pistoia; essa comprende inoltre il tratto della valle dell'Arno che da Firenze si apre a Sudovest verso Empoli (Fig. 2).

La piana che da Firenze si estende fino a Pistoia è orientata lungo l'asse Sudest-Nordovest, ed è delimitata a Nord dal Monte Morello (934 m), dai monti della Calvana (615 m), per terminare infine con i monti pistoiesi (ben oltre i 1000 m), propaggine terminale dell'Appennino Tosco-Emiliano; verso Sudovest la piana è invece delimitata dal Monte Albano (610 m).



**Fig. 2** – Mapa geografica dell'area di studio nella quale è stata applicata la catena di modelli RAMS-CALMET-CALPUFF/CALGRID.

Rilevante è la presenza di corsi d'acqua che scorrono all'interno di depressioni vallive piuttosto incise, come il fiume Sieve, i torrenti Mugnone, Terzolle e Marina (nella zona a Nord di Firenze) o il fiume Bisenzio (a Nord di Prato); lungo il versante occidentale le principali incisioni vallive sono quella del fiume Arno e quella di Serravalle, che da Sudest verso Nordovest delimitano l'intero rilievo dei monti Albani. Nella parte a Sudovest di Firenze, in particolare, il fiume Arno si apre in una stretta vallata che tocca le città di Montelupo F. ed Empoli.

L'orografia descritta riveste naturalmente grande importanza in quanto è in grado di influenzare localmente il regime dei venti, sia per le direzioni dominanti delle correnti, che per le brezze che tipicamente si instaurano tra montagna e pianura. Nonostante i suddetti regimi locali, per le sue particolari condizioni morfologiche l'area in esame può essere considerata come un unico elemento omogeneo, sia dal punto di vista climatologico, che per quanto riguarda il trasporto e la diffusione degli inquinanti in atmosfera, giustificando in tal senso la definizione di "bacino aerografico".

### 1.4 Periodo di applicazione

L'applicazione nell'area di studio della modellistica RAMS-CALMET-CALPUFF/CALGRID implementata nel presente lavoro è stata condotta in modalità *long-term*, attraverso una serie di *run* con cadenza oraria estesi ad un periodo complessivo di un anno; segnatamente, i dati elaborati sono riferiti all'anno 2002.



## 2. Le sorgenti di emissione

I dati di emissione utilizzati nel presente lavoro si riferiscono all'inventario regionale IRSE realizzato dalla Regione Toscana [16], e sono aggiornati all'anno 2000.

Le quote di rilascio fornite dall'inventario corrispondono ai livelli emissivi stimati su base cumulata annua. Per ricavare i valori su base oraria richiesti in ingresso dai modelli diffusionali è stato necessario disaggregare temporalmente i suddetti livelli emissivi annui attraverso la metodologia delle variabili proxy temporali utilizzata all'interno dello stesso inventario. Tale metodologia è stata applicata - con criteri ovviamente differenti - per la disaggregazione temporale sia delle emissioni relative alle sorgenti puntuali che a quelle areali.

Gli inquinanti presi in esame sono l' $\text{SO}_x$ , l' $\text{NO}_x$  e il  $\text{PM}_{10}$ .

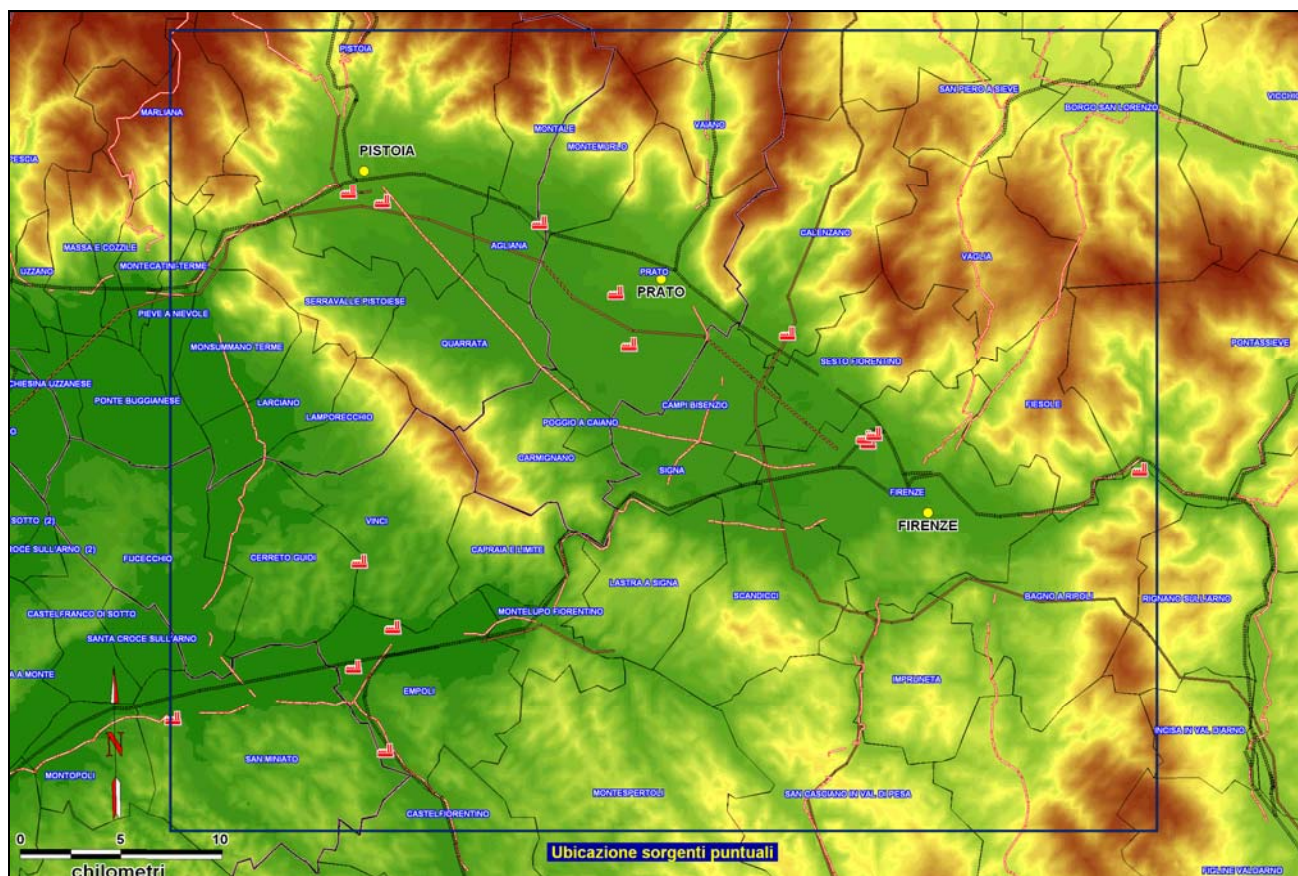
### 2.1 Le sorgenti puntuali

I dati emissivi relativi alle sorgenti puntuali presi in esame nel presente lavoro si riferiscono ai maggiori impianti industriali attivi nell'area di studio.

Nella seguente tabella sono riportati l'elenco degli stabilimenti, le 3 loro coordinate geografiche, il numero di camini e le sostanze inquinanti emesse. Tali sorgenti ammontano nel complesso a 15 stabilimenti e ad 87 camini; la loro localizzazione geografica è mostrata in Fig. 3.

**Tab. 1** - Elenco degli stabilimenti presenti nell'area di studio presi in esame nell'applicazione della modellistica diffusionale.

NOME	LOCALITA'	X_UTM	Y_UTM	N CAMINI	INQUINANTI
VETROARREDO Spa	FIRENZE	679057	4853008	10	NOX,PSF, SOX
COLOROBIA S.P.A.	VINCI (FI)	655121	4843311	10	NOX,PSF
BRUNELLESCHI SRL	PONTASSIEVE (FI)	692273	4851227	10	NOX,PSF, SOX
INDUSTRIE BITOSSO S.P.A.	VINCI (FI)	655121	4843311	10	NOX,PSF
ZIGNAGO VETRO S.P.A.	EMPOLI (FI)	653165	4841320	19	NOX,PSF, SOX
CARTIERE ETRURIA S.R.L.	EMPOLI (FI)	654768	4837115	1	NOX,PSF, SOX
BUZZI UNICEM	CALENZANO	674738	4858044	4	NOX,PSF, SOX
SUN CHEMICAL S.P.A.	FIRENZE	678552	4852827	5	PSF
SYROM 90 S.P.A.	VINCI (FI)	653474	4846607	1	NOX,PSF
PLASTUROPA INDUSTRIE	MONTEMURLO (PO)	662403	4863548	1	NOX,PSF
BREDA C. FERROVIARIE	PISTOIA	652901	4865064	3	NOX,PSF
G.I.D.A.	PRATO	666882	4857471	1	NOX,PSF, SOX
NUOVO PIGNONE	FIRENZE	678746	4852592	8	NOX
RIFINIZIONE S.STEFANO	PRATO	666201	4860048	2	NOX,PSF
RADICIFIL S.P.A.	PISTOIA	654585	4864603	2	NOX,PSF



**Fig. 3** – Ubicazione delle sorgenti puntuali all'interno dell'area di studio.

## 2.2 Le sorgenti areali

I dati relativi alle sorgenti areali fornite dall'inventario IRSE coincidono con le sorgenti diffuse, definite come tutte quelle sorgenti che non includono le puntuali e le lineari. Le emissioni delle sorgenti diffuse sono ottenute sulla base delle singole categorie di attività presenti nel territorio considerato, e sono spazialmente riferite alla scala comunale. Per le applicazioni della modellistica diffusionale esse vengono sottoposte ad un procedimento di disaggregazione spaziale su reticolo a maglie quadrate: nel caso del presente lavoro, per poter essere utilizzate direttamente dal modello CALGRID, esse sono state disaggregate su un grigliato di celle quadrate di 1 Km di lato, ovviamente sovrapposto a quello di calcolo del modello stesso.

Nelle figure che seguono viene presentata una serie di mappe territoriali che illustrano come le maglie delle emissioni areali, rappresentate secondo il passo di 1 Km utilizzato da CALGRID, si sovrappongono all'area di studio.

Nelle stesse figure è riportato anche il risultato delle elaborazioni grafiche delle emissioni annue relative ai tre inquinanti considerati. In particolare, le Figg. 4, 5 e 6

forniscono il quadro riassuntivo delle emissioni totali annue, mentre le Figg. 7÷15 illustrano la variabilità temporale delle stesse emissioni, a titolo d’esempio rappresentata per i tre giorni tipici (feriale, perfestivo e festivo) del mese di gennaio. In quest’ultimo caso, le emissioni disaggregate temporalmente attraverso la metodologia delle variabili proxy temporali, e quindi ricondotte a quantità variabili ora per ora, sono state rappresentate con cadenza grafica di 6 ore.

Va osservato che tutte le restituzioni su base cartografica realizzate nel presente lavoro sono state ottenute utilizzando come ambiente GIS il software MapInfo [9]. La rappresentazione grafica in ambiente MapInfo del reticolo di celle a maglie quadrate corrispondenti alle emissioni areali è stata invece ottenuta sviluppando uno specifico programma realizzato utilizzando il software MapBasic [10], che costituisce il linguaggio di sviluppo di MapInfo.

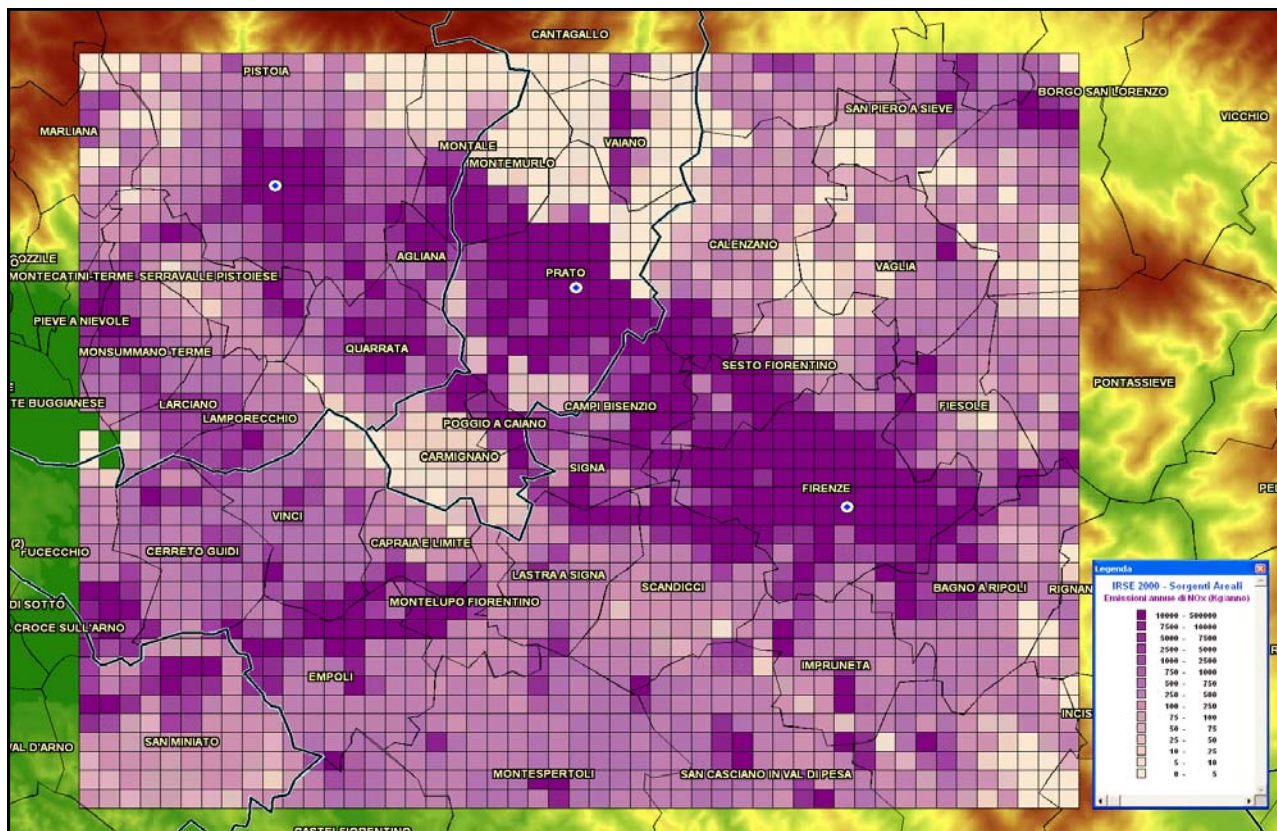


Fig. 4 – Rappresentazione grafica delle emissioni totali annue di NO<sub>x</sub> da sorgenti areali nell’area distudio.

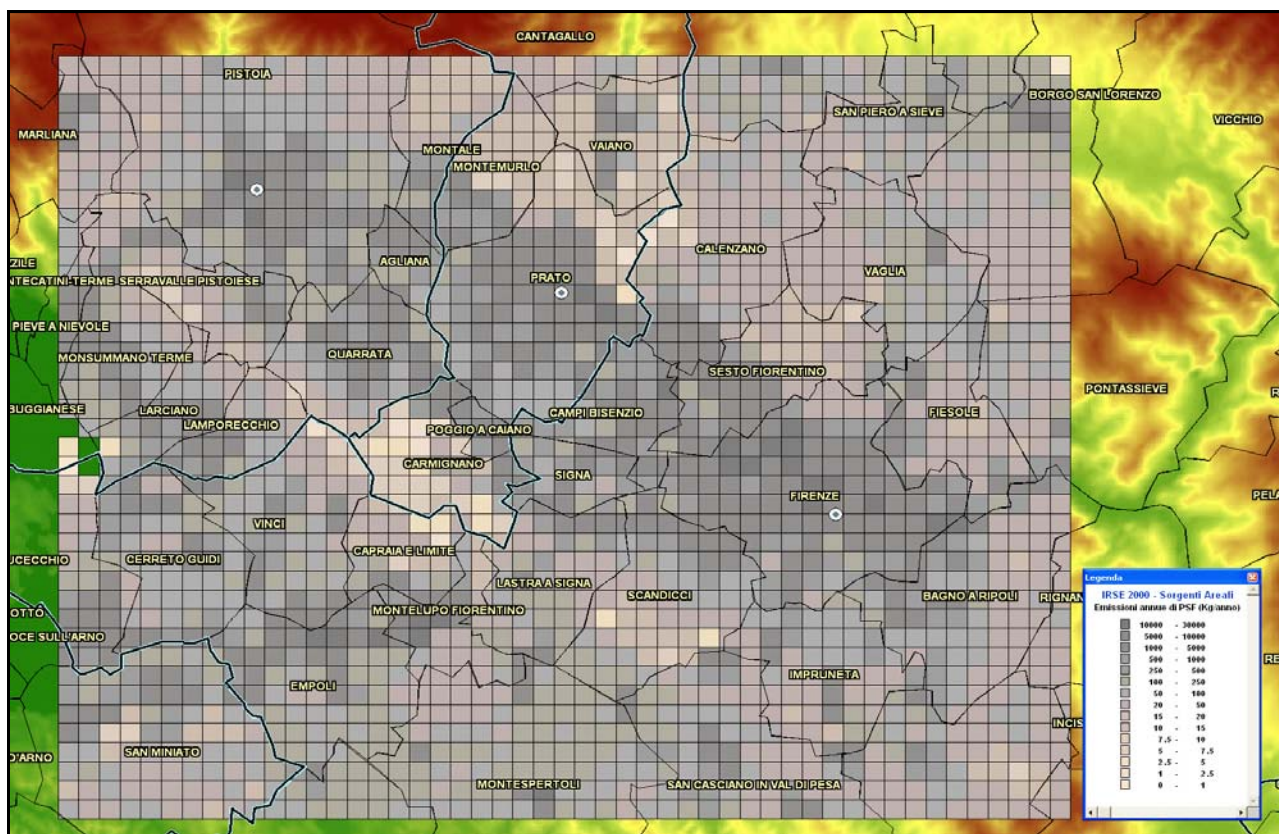


Fig. 5 – Rappresentazione grafica delle emissioni totali annue di PSF da sorgenti areali nell’area di studio.

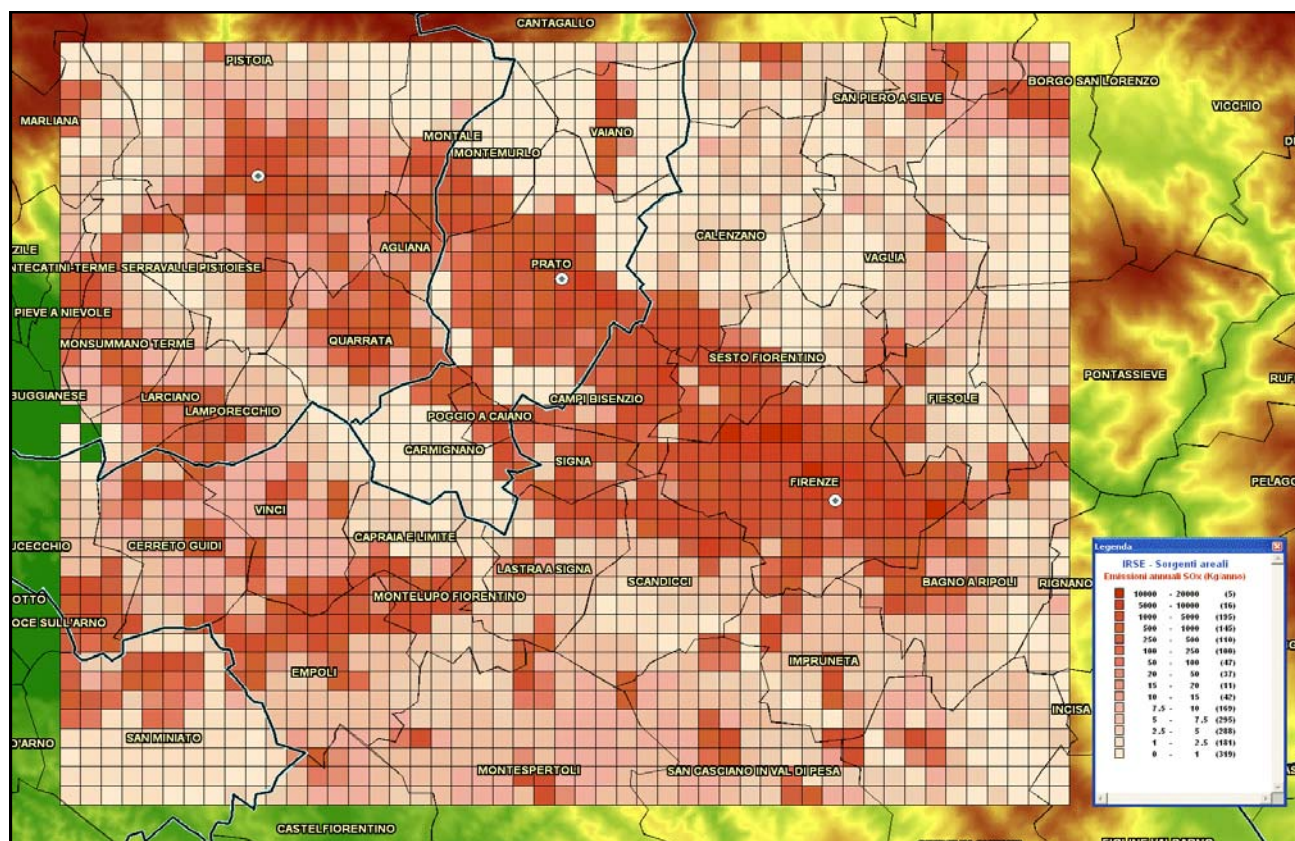
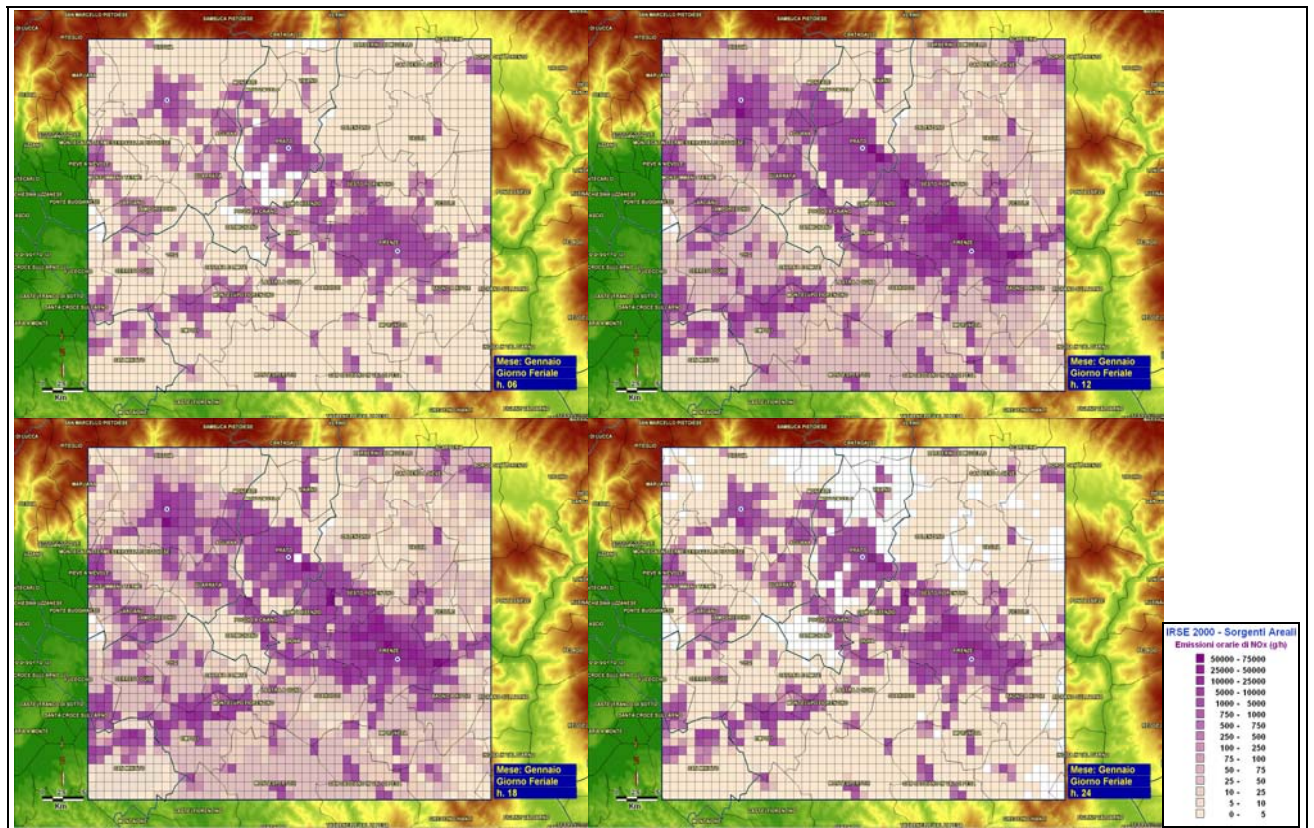
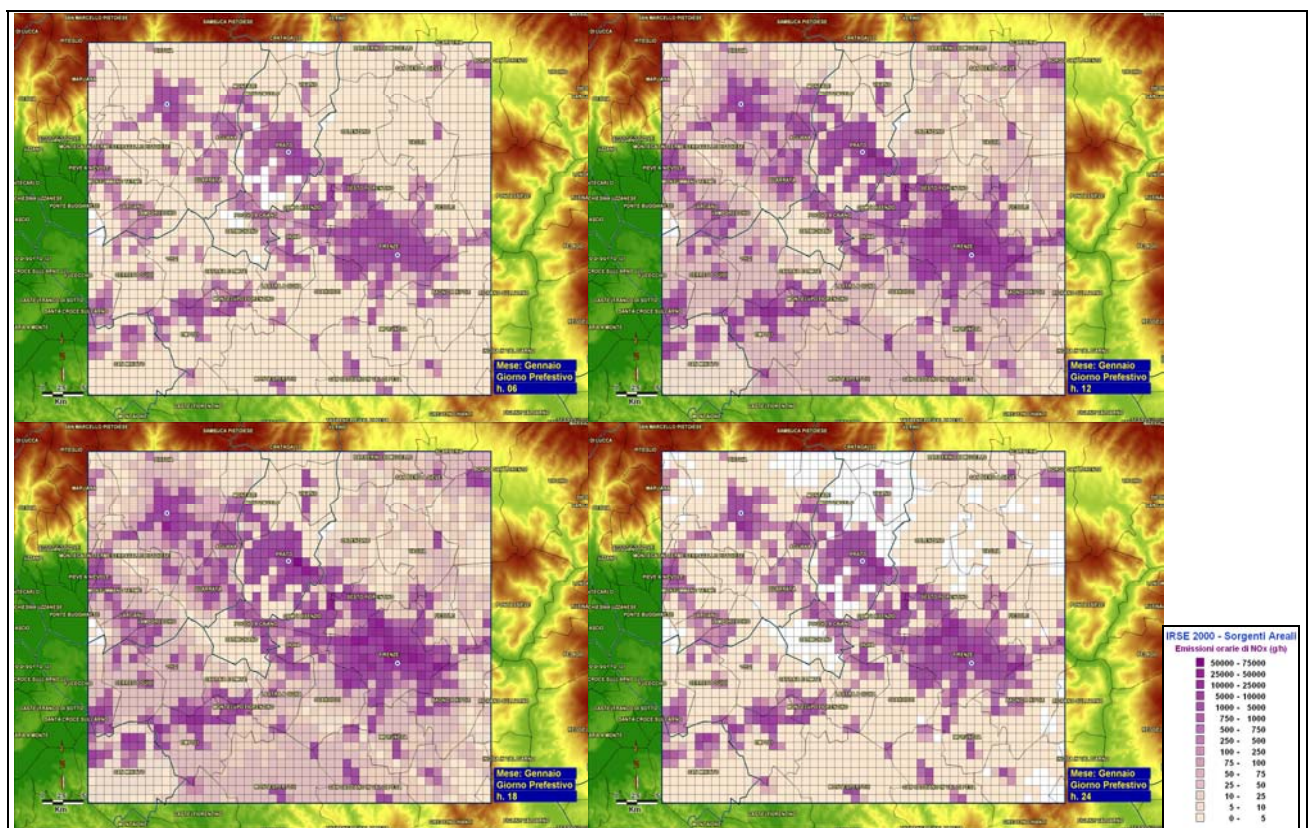


Fig. 6 – Rappresentazione grafica delle emissioni totali annue di SO<sub>x</sub> da sorgenti areali nell’area di studio.

## 2. I dati di emissione



**Fig. 7** – Ricostruzione delle variazioni temporali delle emissioni di NO<sub>x</sub> da sorgenti areali in un tipico giorno ferialo di gennaio (hh. 06÷24).



**Fig. 8** – Ricostruzione delle variazioni temporali delle emissioni di NO<sub>x</sub> da sorgenti areali in un tipico giorno prefestivo di gennaio (hh. 06÷24).

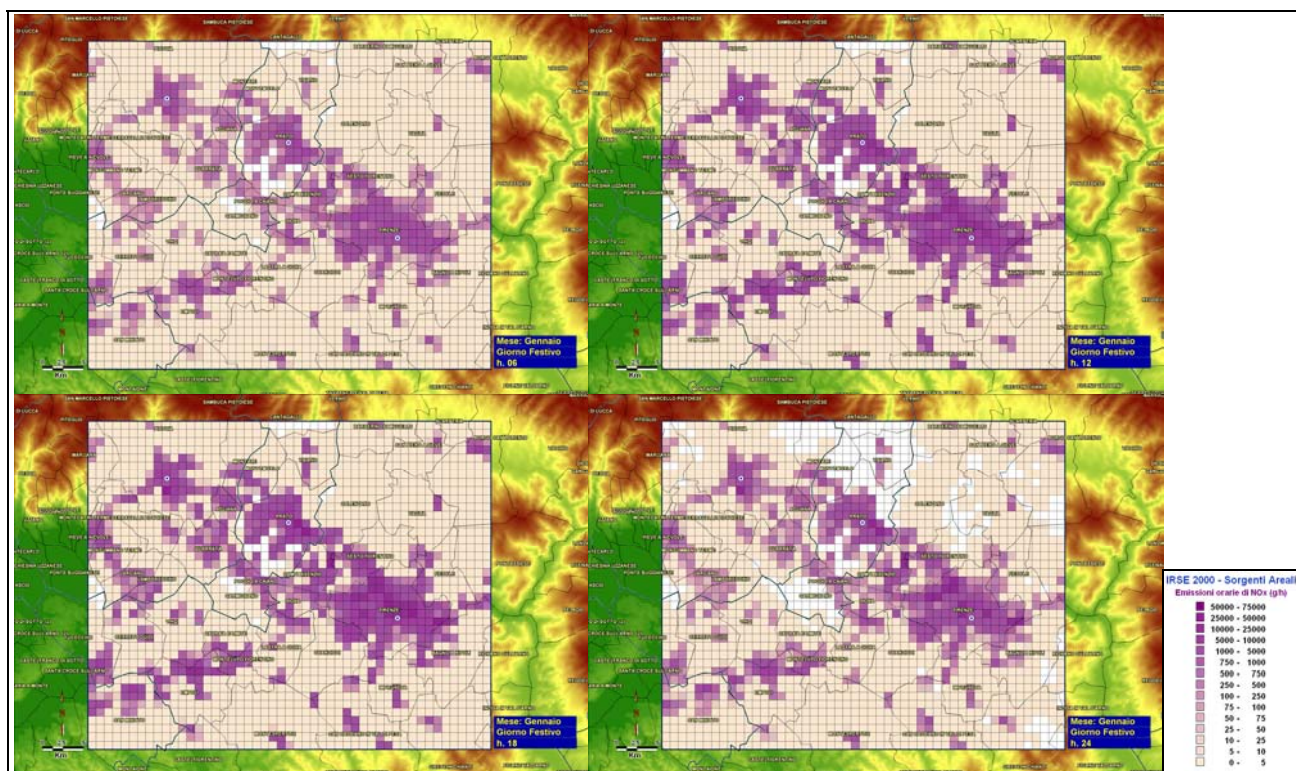


Fig. 9 – Ricostruzione delle variazioni temporali delle emissioni di NO<sub>x</sub> da sorgenti areali in un tipico giorno festivo di gennaio (hh. 06÷24).

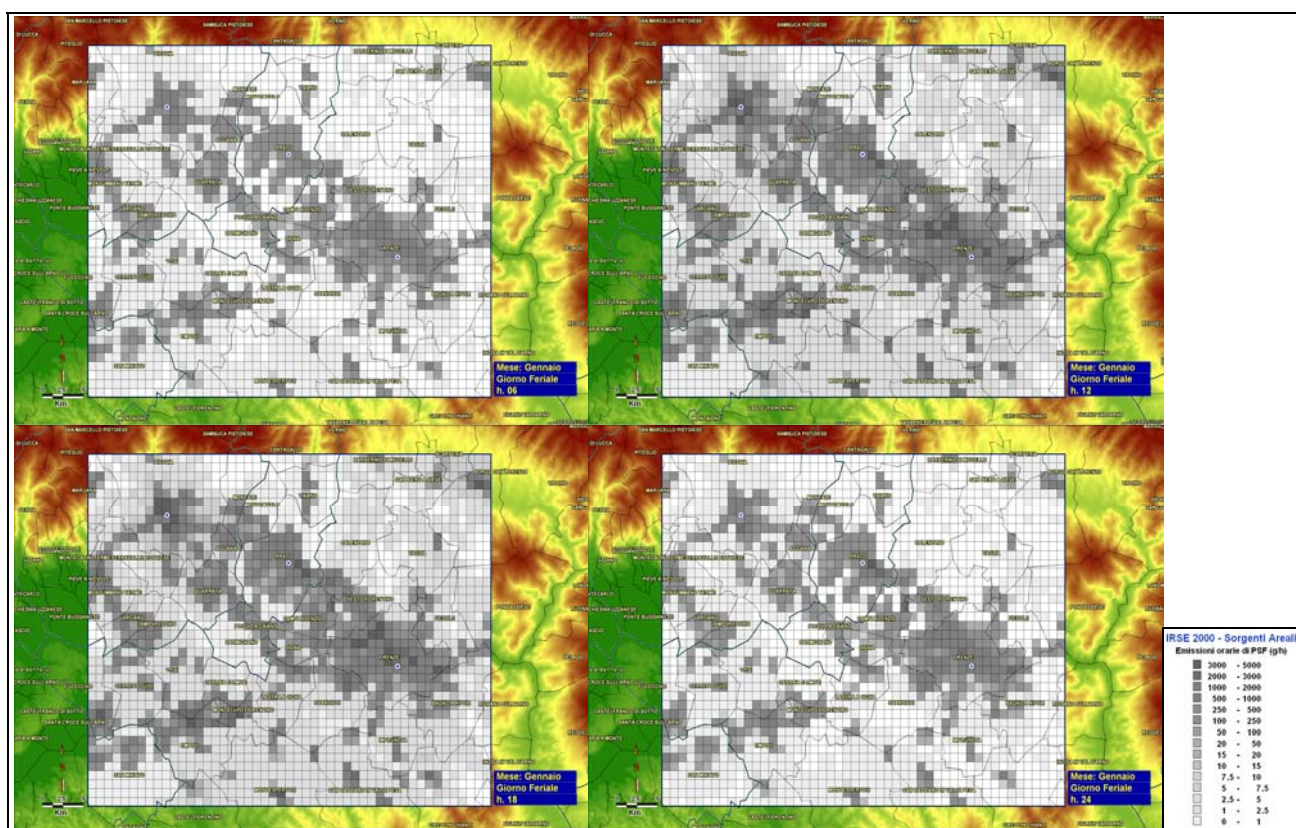
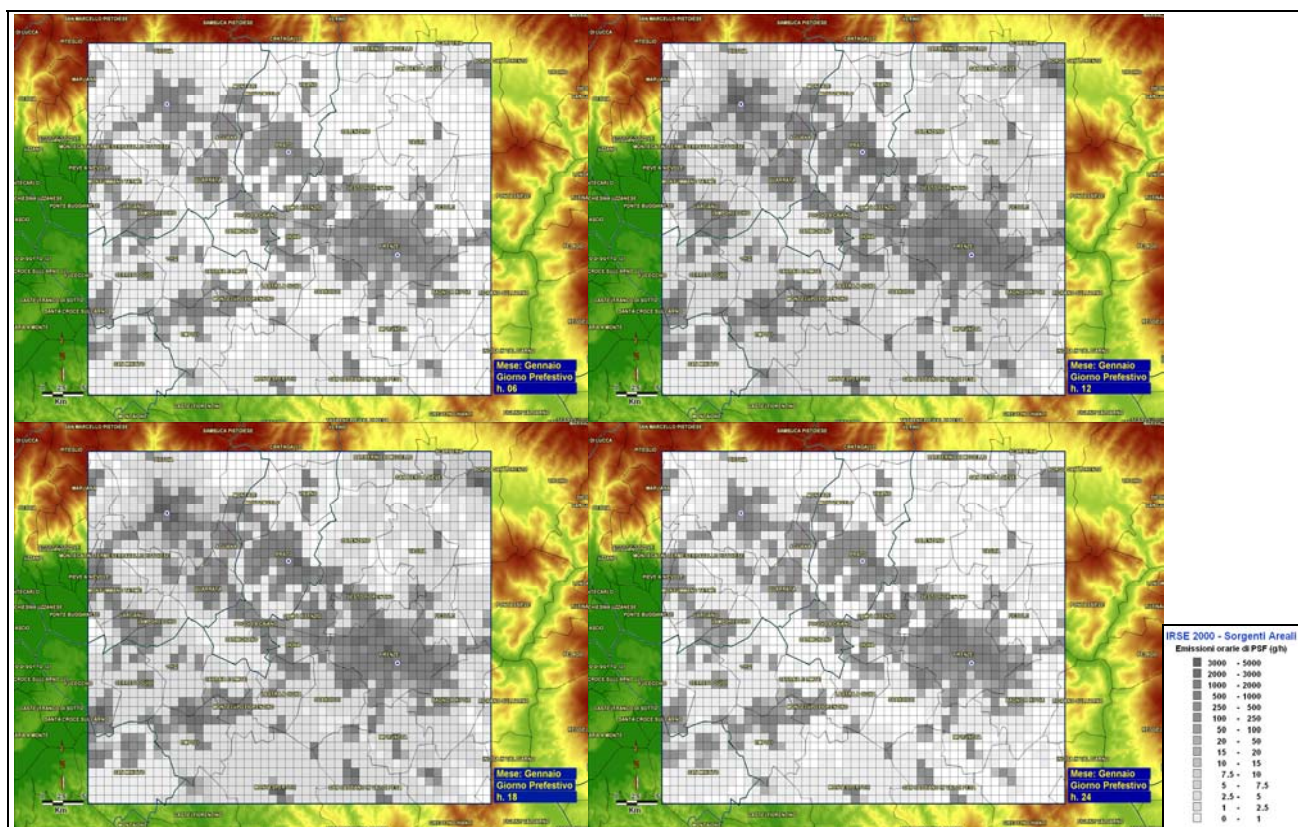
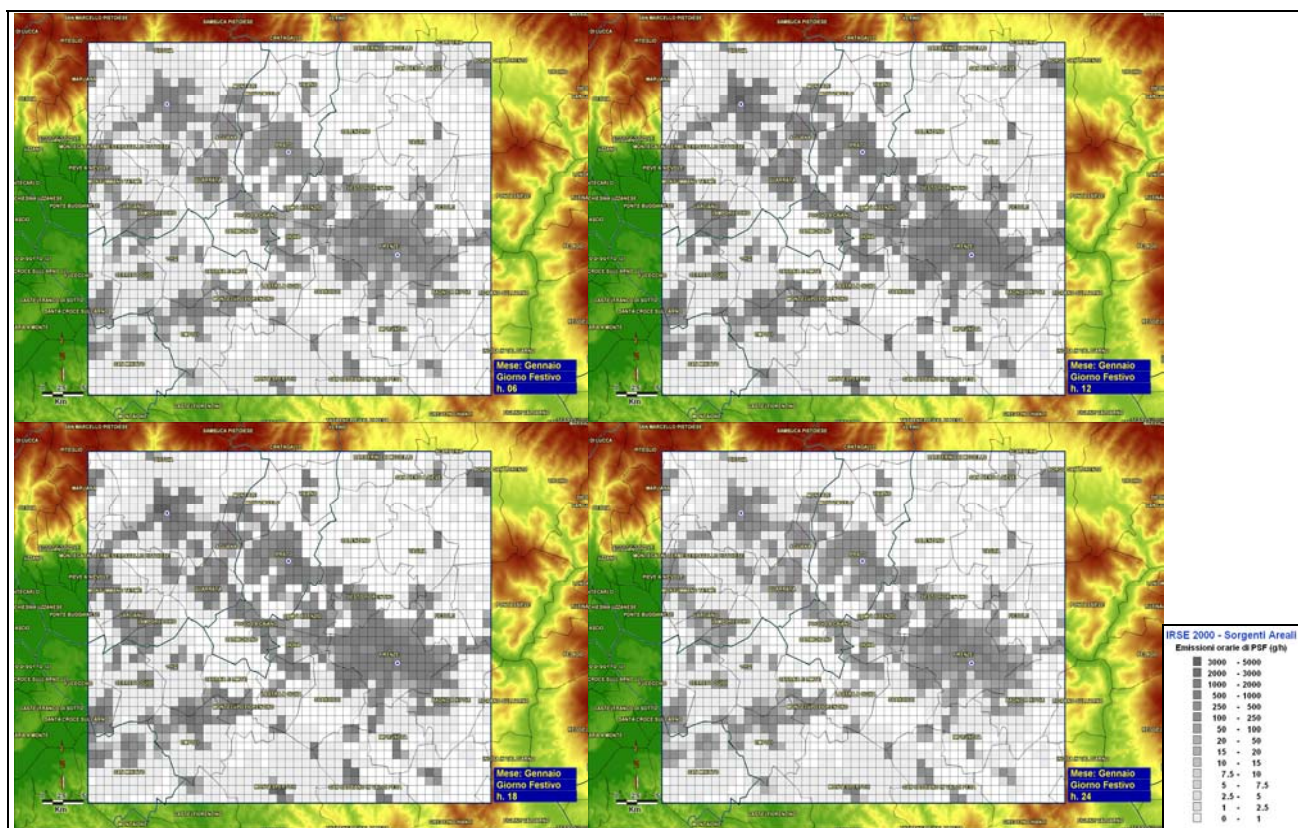


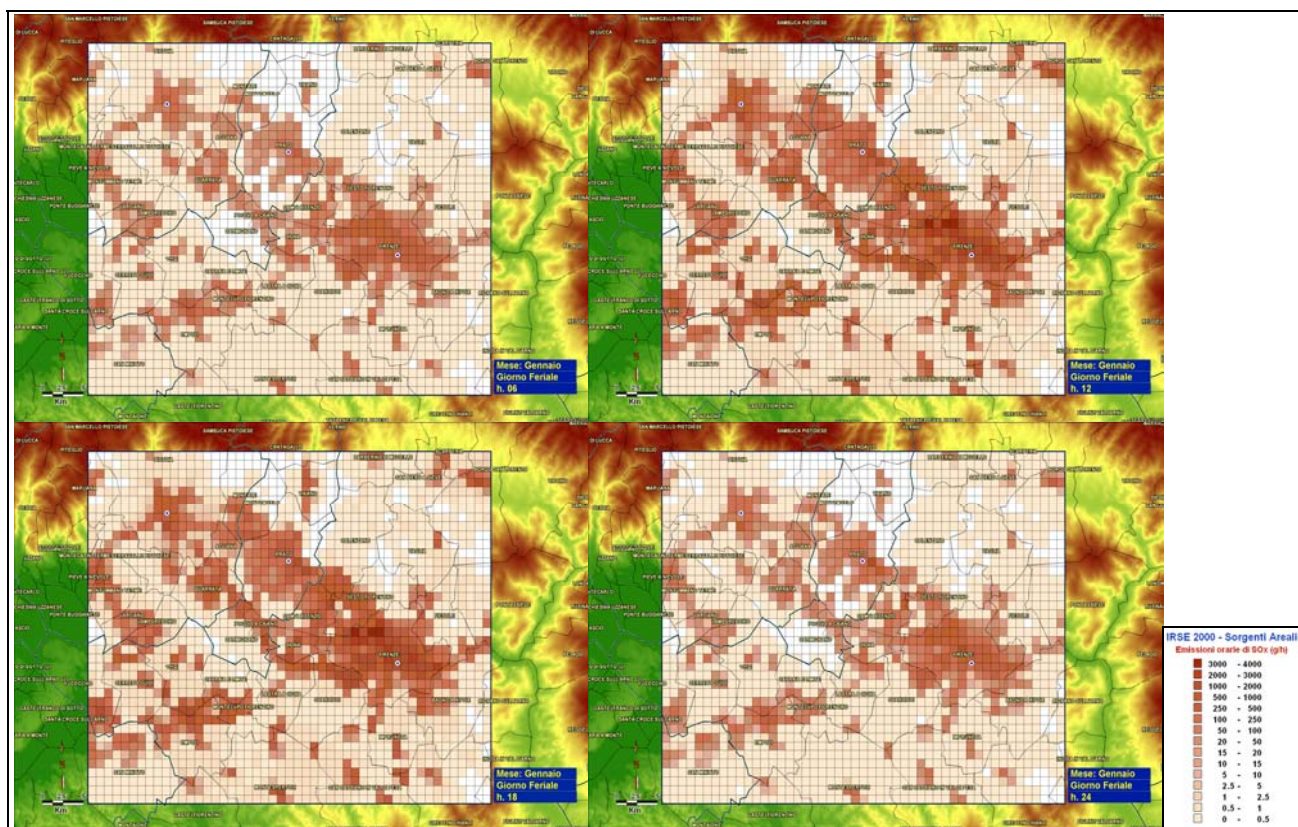
Fig. 10 – Ricostruzione delle variazioni temporali delle emissioni di PSF da sorgenti areali in un tipico giorno feriale di gennaio (hh. 06÷24).



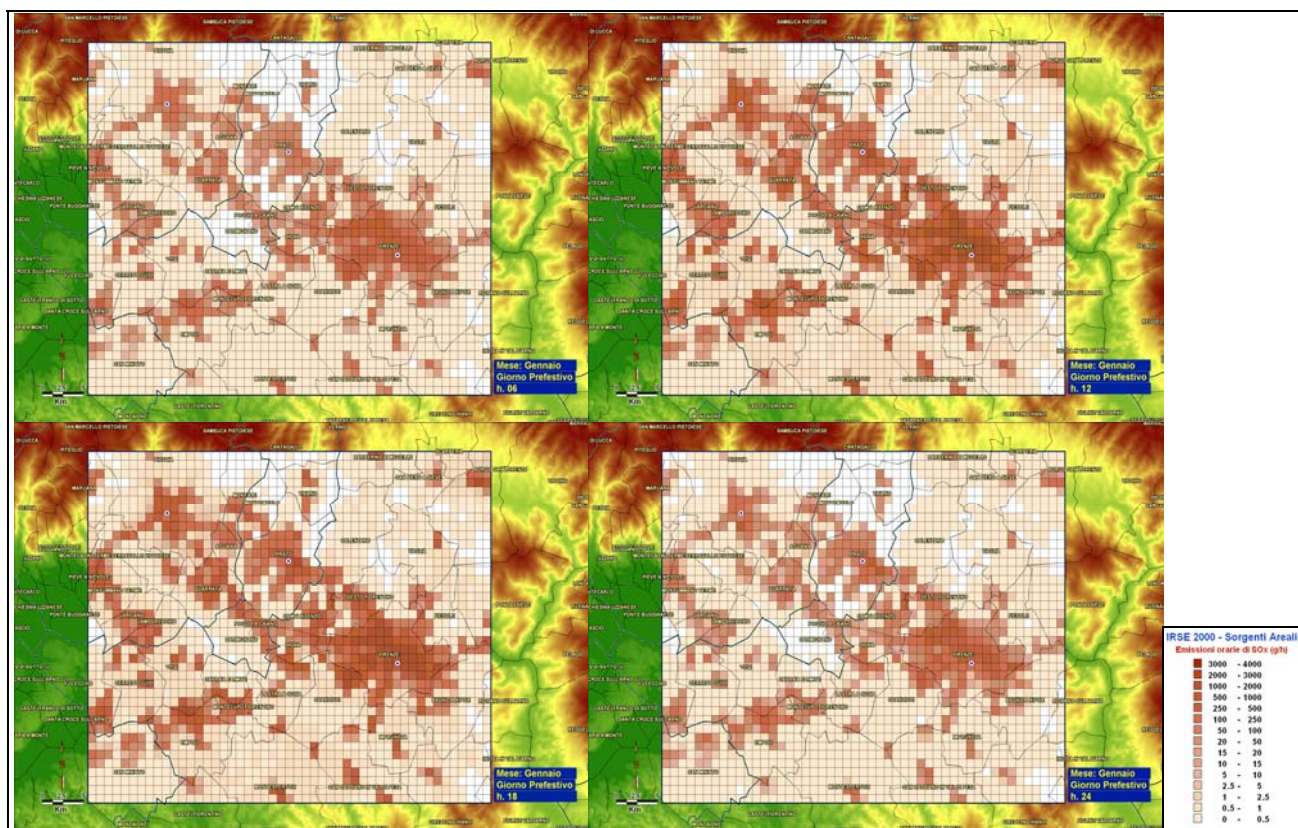
**Fig. 11** – Ricostruzione delle variazioni temporali delle emissioni di PSF da sorgenti areali in un tipico giorno prefestivo di gennaio (hh. 06÷24).



**Fig. 12** – Ricostruzione delle variazioni temporali delle emissioni di PSF da sorgenti areali in un tipico giorno festivo di gennaio (hh. 06÷24).

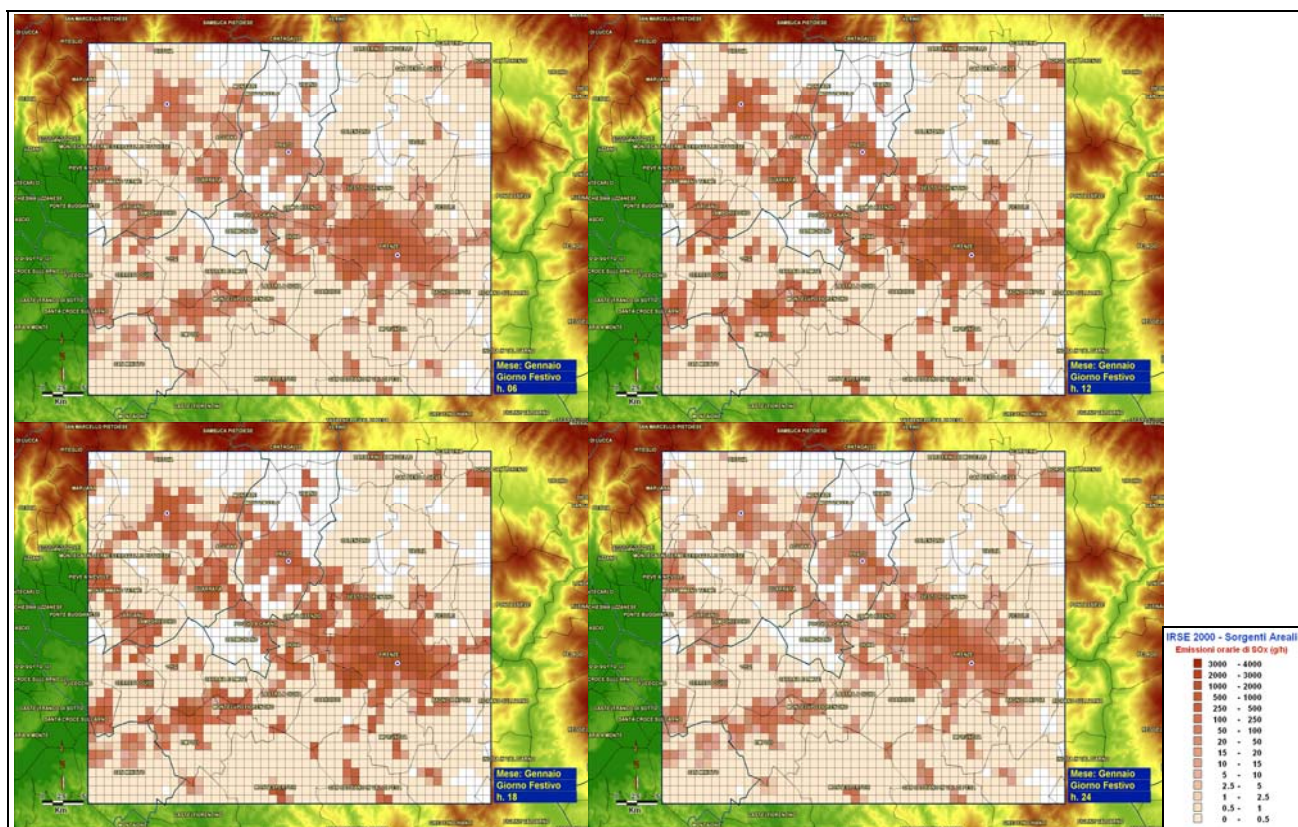


**Fig. 13** – Ricostruzione delle variazioni temporali delle emissioni di SO<sub>x</sub> da sorgenti areali in un tipico giorno ferialo di gennaio (hh. 06÷24).



**Fig. 14** – Ricostruzione delle variazioni temporali delle emissioni di SO<sub>x</sub> da sorgenti areali in un tipico giorno prefestivo di gennaio (hh. 06÷24).





**Fig. 15** – Ricostruzione delle variazioni temporali delle emissioni di  $SO_x$  da sorgenti areali in un tipico giorno festivo di gennaio (hh. 06÷24).

Oltre a ricostruirne la variabilità temporale sull'intero reticolo spaziale, l'andamento delle emissioni orarie da sorgenti areali è stato analizzato anche in corrispondenza di alcune celle-campione, prese a riferimento in quanto contenenti ciascuna una stazione chimica di monitoraggio della qualità dell'aria (Figg. 16 e 17).

Le celle prese a campione sono la 36-16, contenente la stazione di V.le Rosselli a Firenze, e la 18-11, contenente la stazione di V. Pratelle a Montelupo F. (FI). La scelta è caduta su queste due celle in quanto ciascuna è rappresentativa di una ben definita categoria prevalente di attività: le emissioni urbane da traffico nel primo caso, e quelle di tipo industriale nel secondo.

Ciascuna figura comprende tre tipi di disaggregazione temporale: per mese dell'anno, per settimana del mese e per giorno della settimana (assumendo a titolo d'esempio negli ultimi due casi sempre il mese di gennaio). Attraverso questo tipo composito di rappresentazione grafica è quindi possibile avere un quadro esaustivo della variabilità temporale delle emissioni areali per quella data cella.

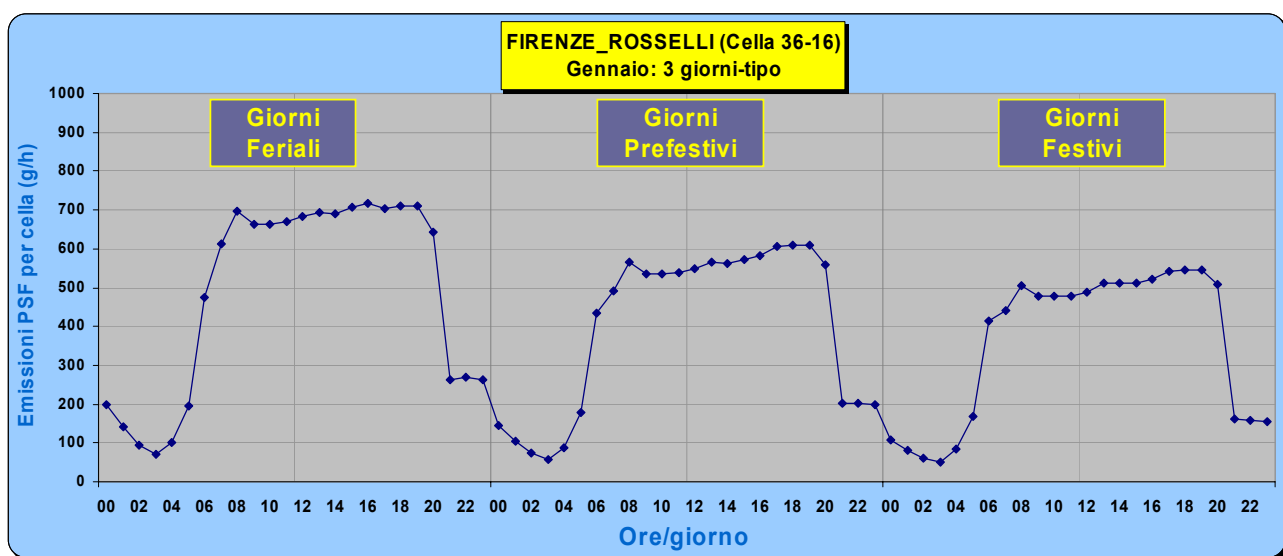
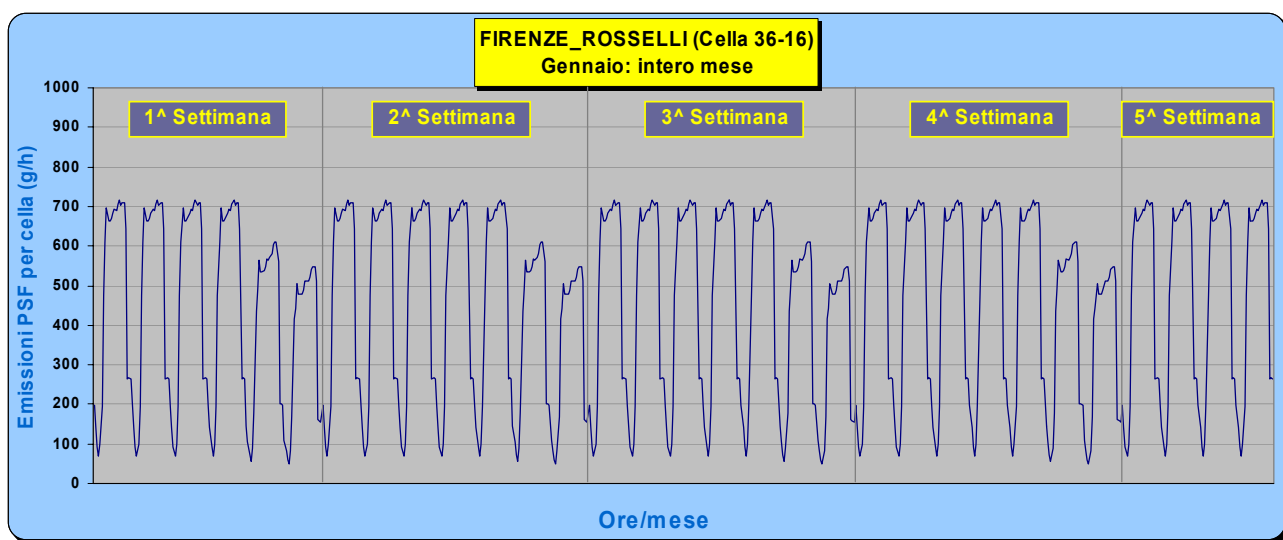
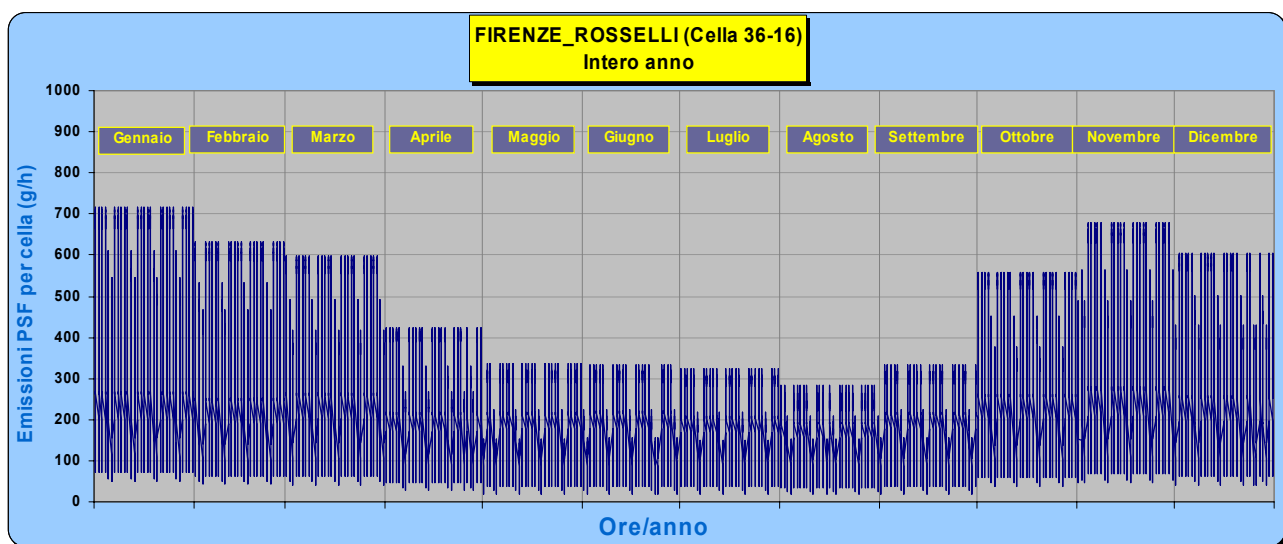
Il confronto tra le due figure consente inoltre di valutare il differente andamento delle emissioni nel caso sia diversa l'attività prevalente che caratterizza l'una e l'altra cella. In generale, si registrano valori di scala decisamente superiori per la cella 18-11

(attività prevalente industriale), con un netto e plausibile abbattimento nel mese di agosto, mentre la riduzione delle emissioni nei mesi estivi risulta molto più graduale per la cella 36-16 (traffico urbano). Molto significativa è anche la variabilità per giorno della settimana: considerando ad es. il mese di gennaio, anche in questo caso l'abbattimento nei fine-settimana delle emissioni per la cella 18-11 appare drastico, a differenza di quanto accade per la cella 36-16.

### **2.3 Definizione degli scenari di emissione**

Come già sottolineato, uno dei principali obiettivi del progetto nel quale rientra il presente lavoro è quello di valutare il variare della "risposta" ambientale in termini di stato della qualità dell'aria al variare degli scenari emissivi ipotizzati in sede di pianificazione.

Lo scenario emissivo di partenza è naturalmente quello attuale, e a partire da esso sono state effettuate tutte le elaborazioni della modellistica diffusionale che descrivono lo stato di qualità dell'aria iniziale o di riferimento; tale scenario consente cioè di fotografare le condizioni di qualità dell'aria del punto zero, a partire dalle quali valutare nel seguito i delta che scaturiscono dalle variazioni introdotte nello scenario emissivo.



**Fig. 16** – Ricostruzione della variabilità temporale (per mese, per settimana e per giorno) delle emissioni di PSF da sorgenti areali in corrispondenza della cella 36-16 (staz. Firenze Rosselli).

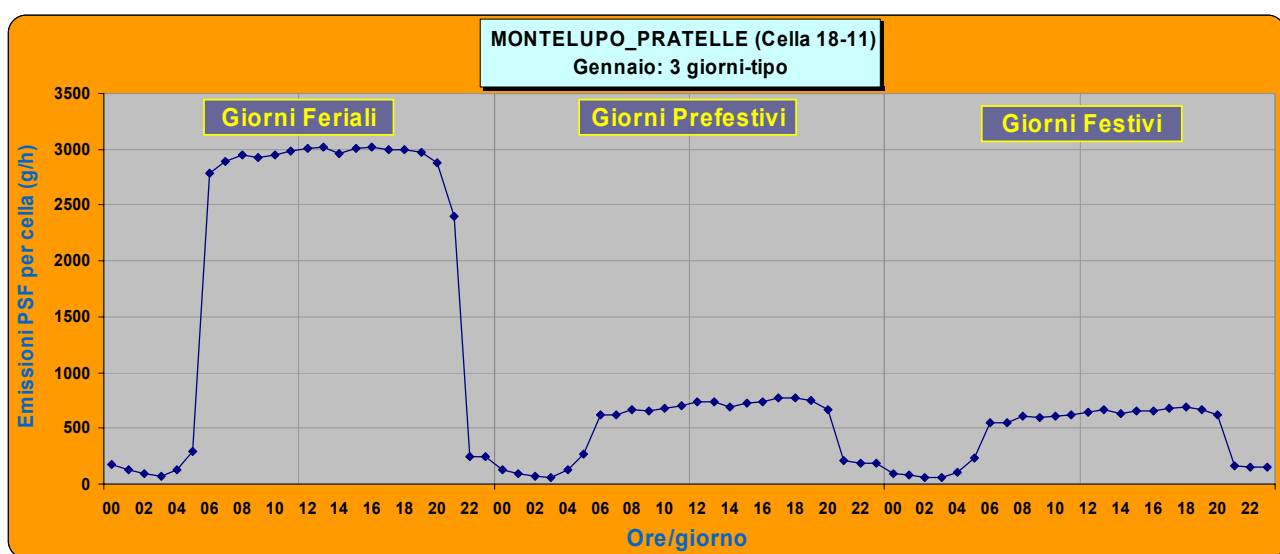
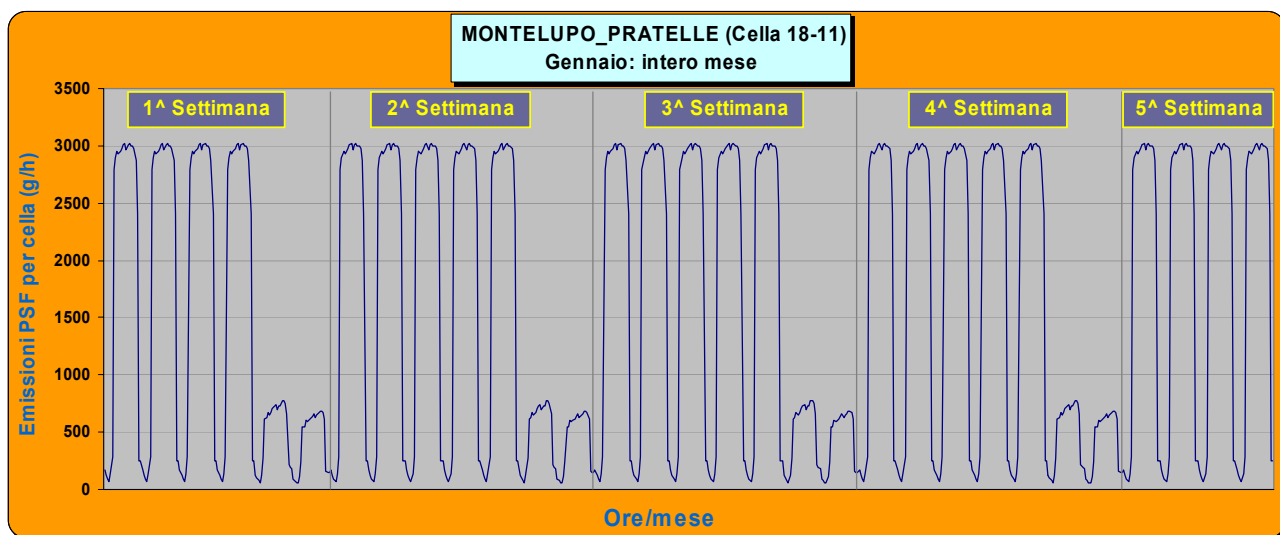
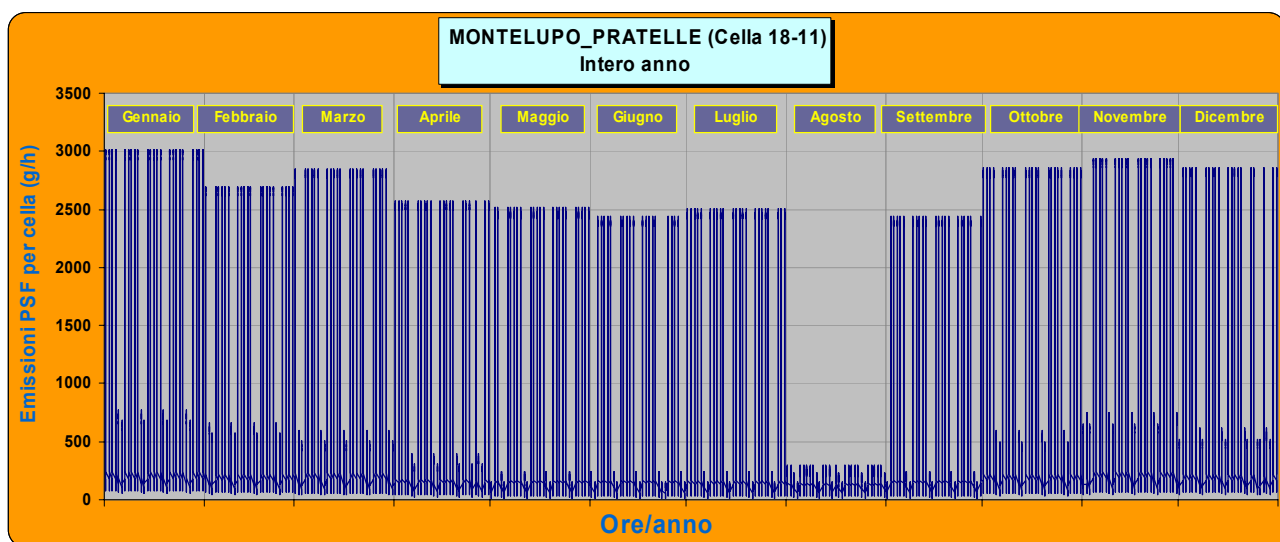


Fig. 17 - Ricostruzione della variabilità temporale (per mese, per settimana e per giorno) delle emissioni di PSF da sorgenti areali in corrispondenza della cella 18-11 (staz. Montelupo Pratelle).

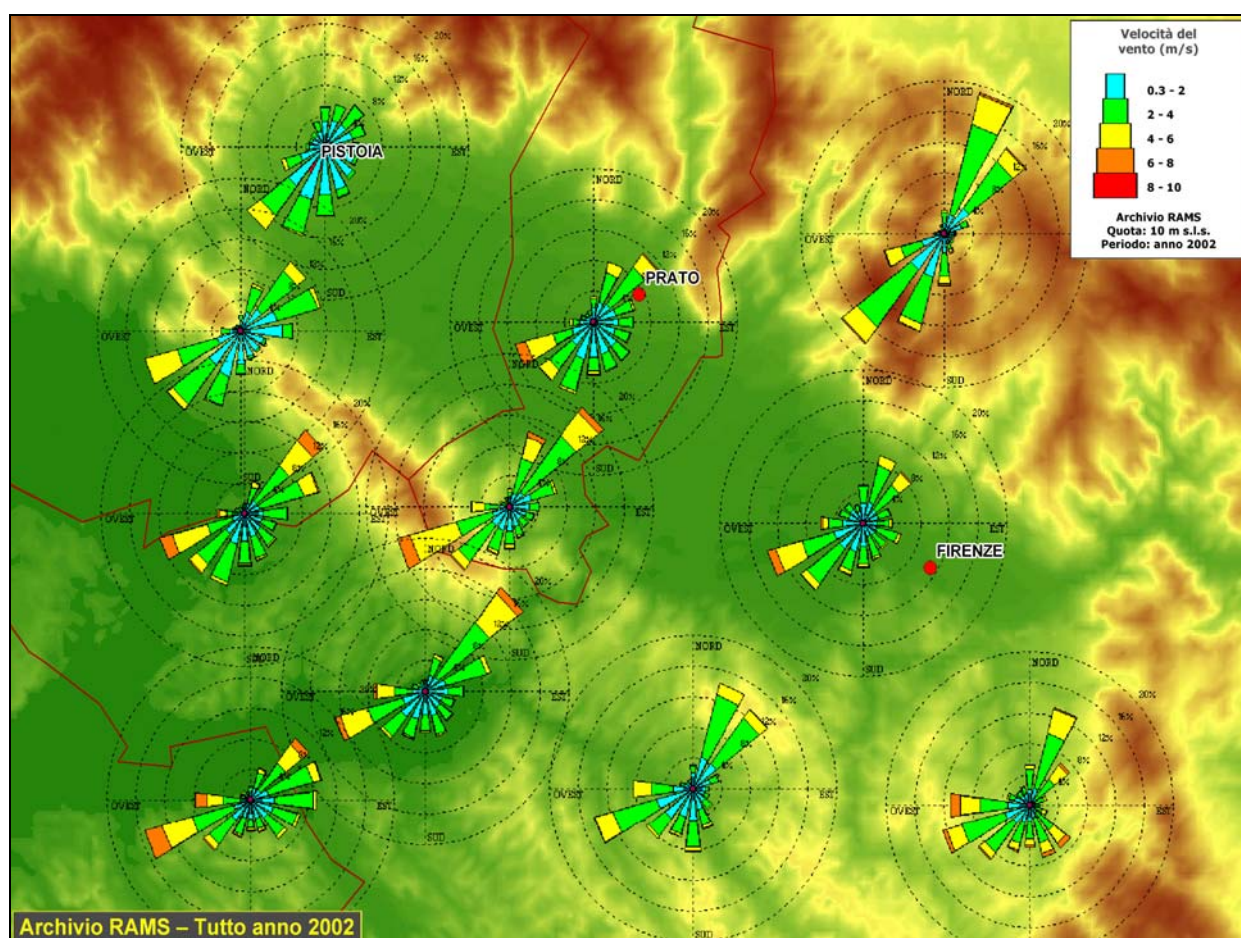
### 3. Applicazione dei modelli meteo RAMS e CALMET

#### 3.1 Analisi delle stime estratte dall'archivio RAMS

Le stime dell'Archivio meteorologico RAMS sono state utilizzate allo scopo di fornire l'inizializzazione meteo per il modello CALMET, e quindi per la successiva modellistica diffusionale ad esso innestata.

Un'attività preliminare è stata quella volta ad esaminarne i relativi andamenti, con particolare riferimento a quelli del vento a 10 m dal suolo. Nelle figure che seguono viene illustrato l'andamento anemologico ricostruito sulla base delle stime RAMS elaborando per alcuni punti dell'area di studio le rose dei venti a 10 m s.l.s. Nelle mappe vengono presentati sia gli andamenti riassuntivi su base annua (Fig. 18) che quelli disaggregati su base stagionale (Figg. 19÷22).

Le elaborazioni sono state ottenute utilizzando il software GIS WINDROSE [19].



**Fig. 18** – Rappresentazione delle rose dei venti a 10 m nell'area di studio elaborate a partire dalle stime dell'Archivio meteorologico RAMS su base annua (anno 2002).

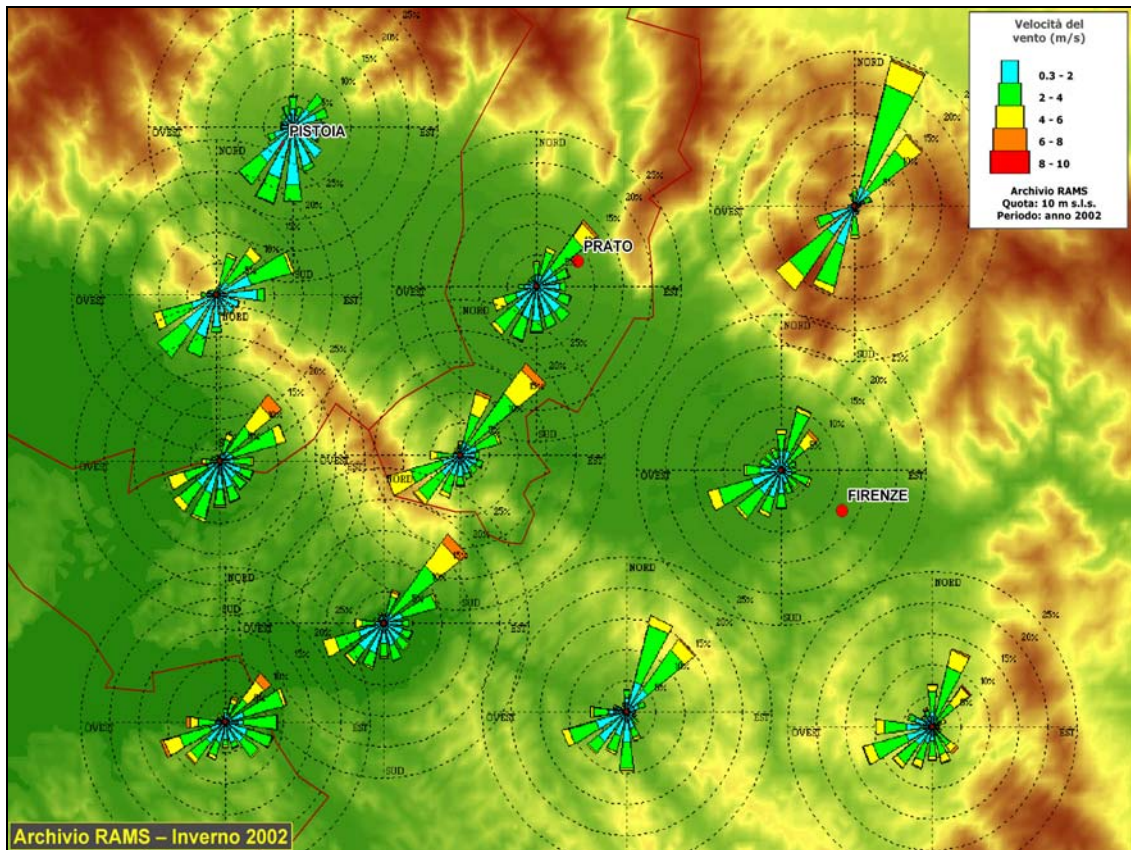


Fig. 19 – Rappresentazione delle rose dei venti a 10 m nell'area di studio elaborate a partire dalle stime dell'Archivio meteorologico RAMS su base stagionale (inverno 2002).

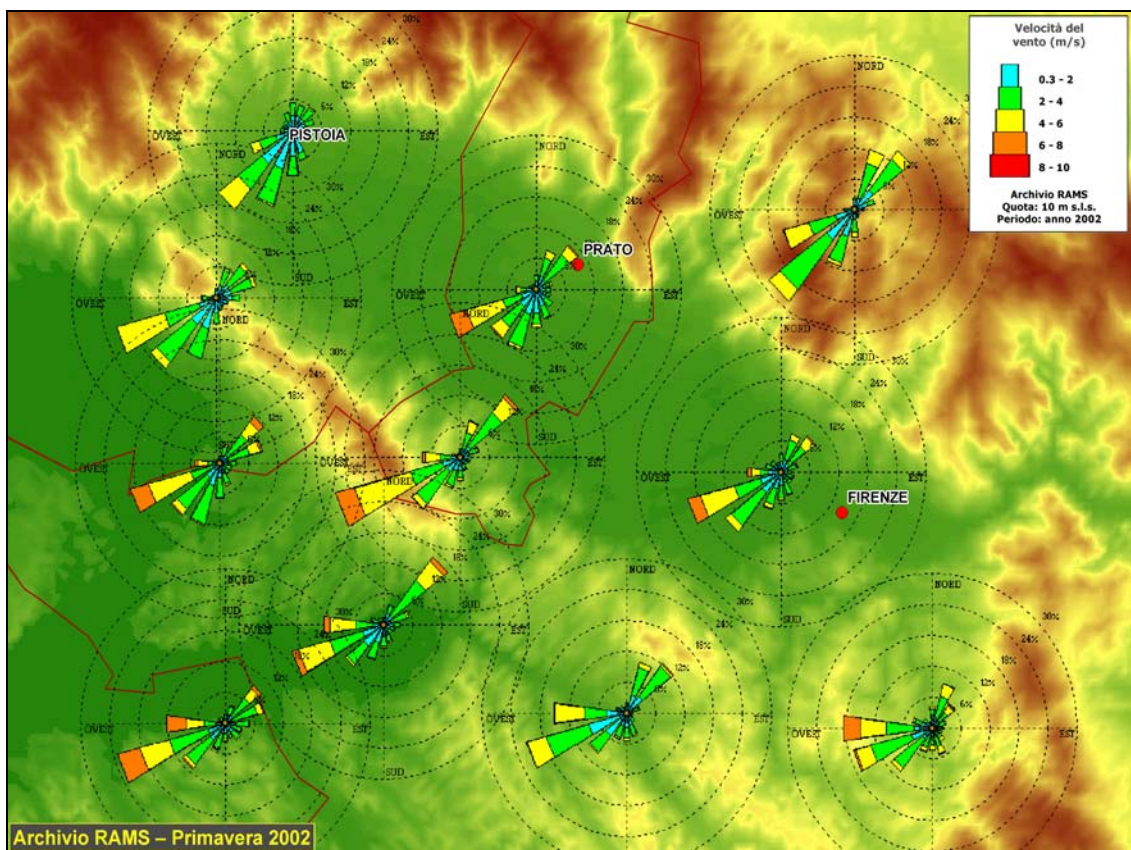


Fig. 20 – Rappresentazione delle rose dei venti a 10 m nell'area di studio elaborate a partire dalle stime dell'Archivio meteorologico RAMS su base stagionale (primavera 2002).

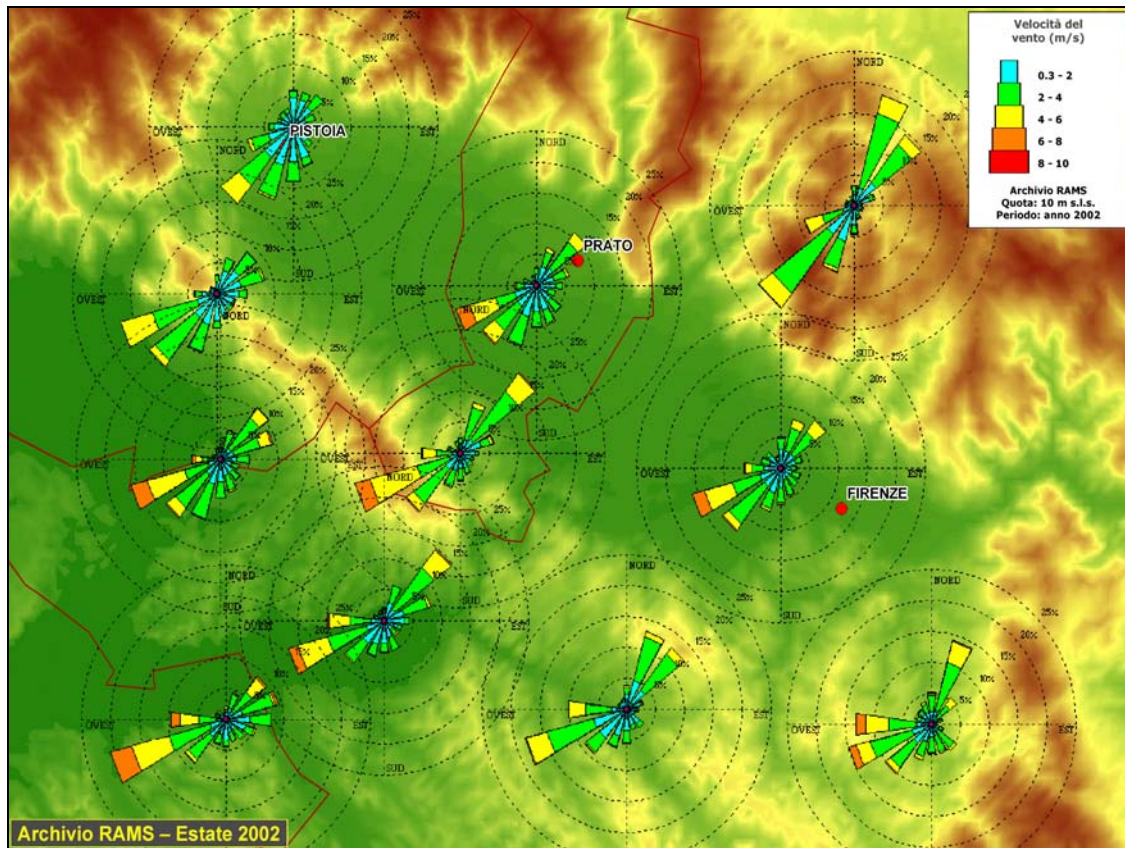


Fig. 21 – Rappresentazione delle rose dei venti a 10 m nell'area di studio elaborate a partire dalle stime dell'Archivio meteorologico RAMS su base stagionale (estate 2002).

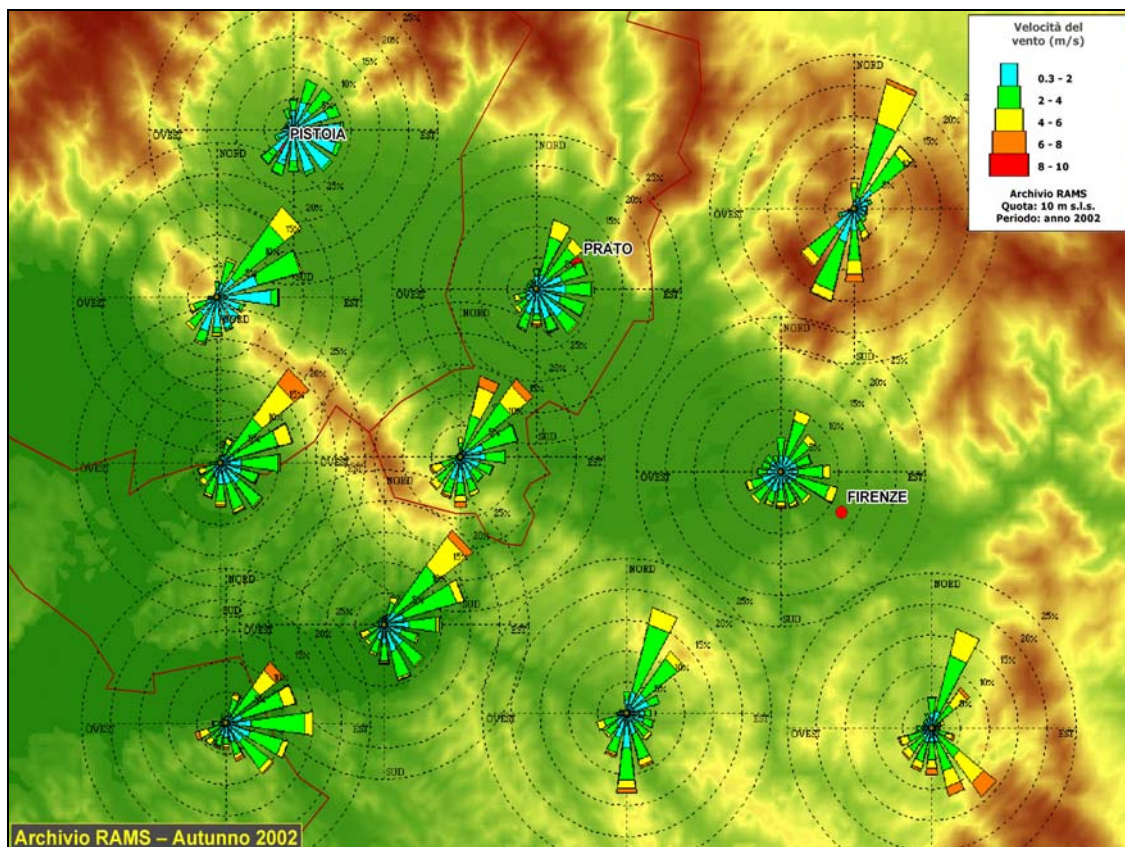


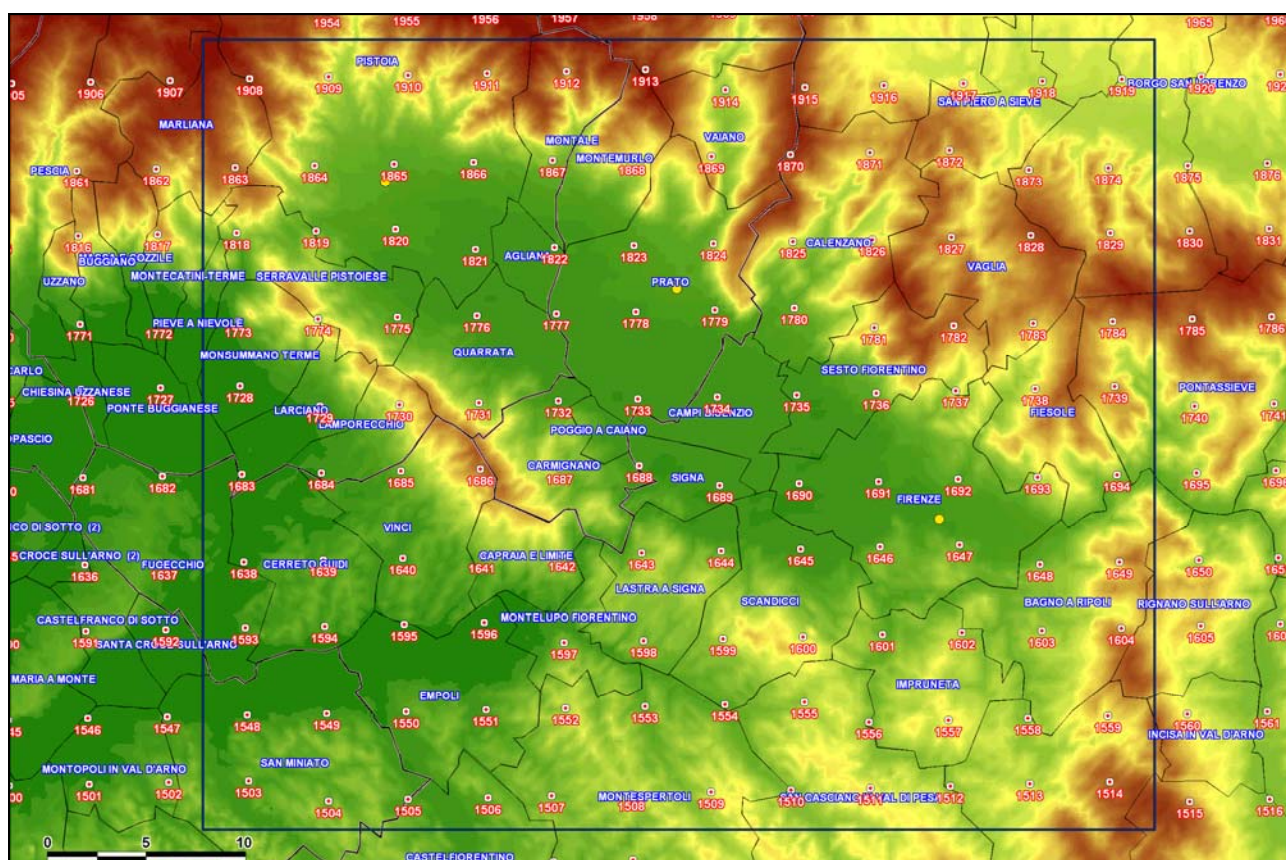
Fig. 22 – Rappresentazione delle rose dei venti a 10 m nell'area di studio elaborate a partire dalle stime dell'Archivio meteorologico RAMS su base stagionale (autunno 2002).

## 3.2 Configurazione di CALMET

### 3.2.1 Schematizzazione di calcolo

L'area di studio è stata schematizzata attraverso un grigliato di calcolo costituito da 40x49 celle nel piano, caratterizzate da una risoluzione di 1 Km; l'estensione complessiva è pertanto pari a 40x49 Km<sup>2</sup>. 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, in modo da descrivere i bassi strati dell'atmosfera fino a circa 3200 m dal suolo.

Le caratteristiche del grigliato di calcolo sono strettamente legate a quelle dell'archivio RAMS da cui la catena modellistica prende l'avvio. Tale archivio è costituito complessivamente da 45x55 profili verticali, che ricoprono il territorio regionale con passo di 4x4 Km<sup>2</sup> attraverso 12 livelli verticali [13]. In Fig. 3 è illustrata la mappa dei punti dell'archivio che risultano compresi all'interno dell'area di studio, il cui numero è pari a 12x10=120.



**Fig. 23** – Mapa geografica dei punti dell'archivio RAMS che ricadono all'interno dell'area di studio.



Il modello meteo CALMET [2] è stato utilizzato a valle dell'archivio RAMS, allo scopo di riscalarne i valori alla risoluzione di calcolo finale di 1x1 Km<sup>2</sup>. A riguardo di quest'ultimo aspetto, occorre precisare che, poiché la catena di modelli CALMET-CALPUFF/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.

Ciascuna simulazione annua di CALMET è stata suddivisa temporalmente su base bimestrale, dando luogo in definitiva a 6 *file* di uscita "CALMET.DAT", che nell'insieme costituiscono l'*output* annuo del modello. Tale accorgimento si è reso necessario allo scopo di prevenire il problema connesso all'utilizzo degli eseguibili dei vari modelli CALMET, CALPUFF 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<sup>31</sup> bytes).

### **3.2.2 Acquisizione dei dati geofisici**

L'applicazione del postprocessore meteo CALMET ha richiesto 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 1 Km. In particolare, per quanto riguarda il DTM sono stati utilizzati e successivamente rielaborati i dati acquisiti dall'EROS Data Center dell'USGS [12], 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) [11].

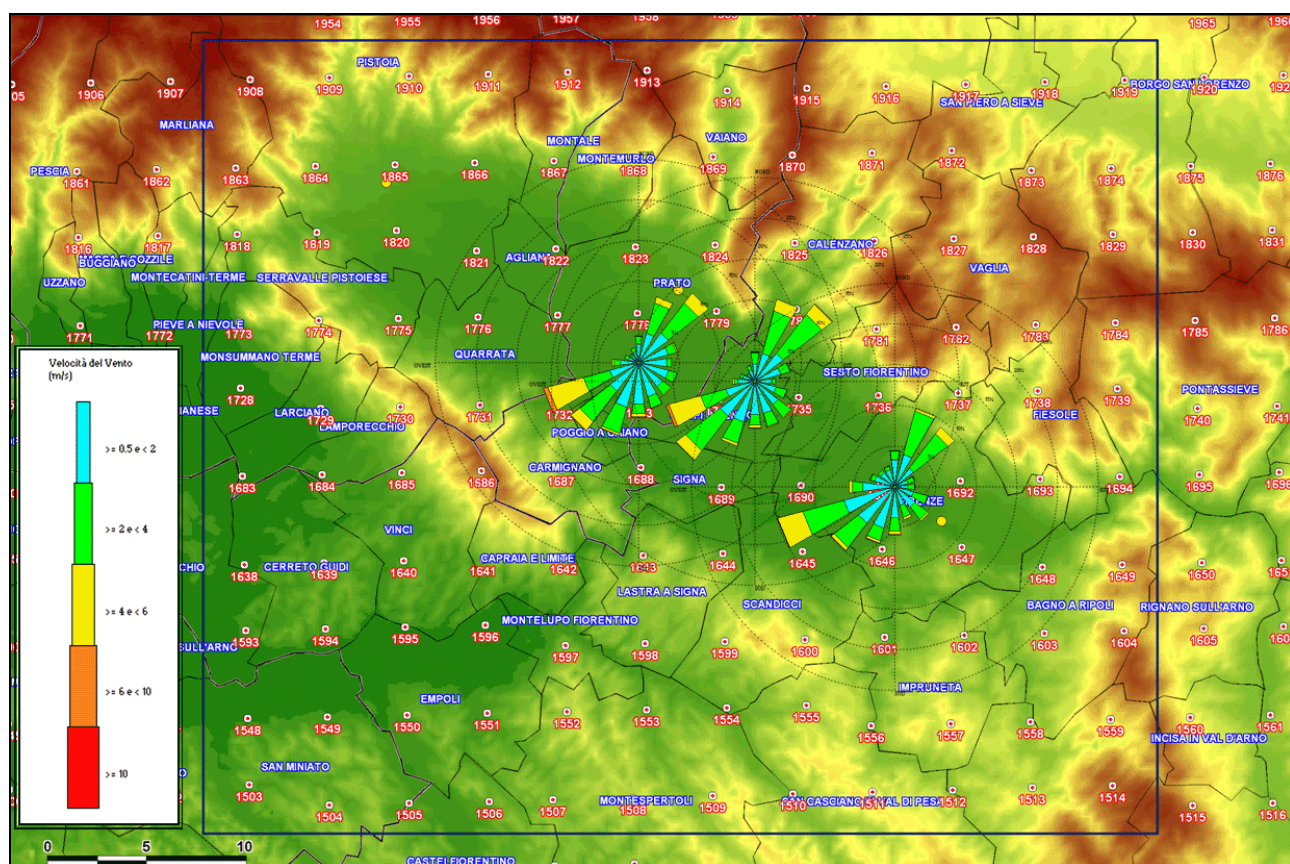
## **3.3 Applicazione del modello CALMET**

Il modello CALMET è stato configurato sul dominio di studio essenzialmente per fornire l'input meteorologico ai modelli diffusionali. Rispetto alle stime fornite dal modello RAMS, le stime ottenute da CALMET configurato ad una più alta risoluzione – 1 km<sup>2</sup> – non si presentano molto dissimili, soprattutto in virtù del fatto

che l'area in esame è costituita prevalentemente da zone pianeggianti o collinari e quindi le modifiche introdotte da CALMET sono molto limitate.

Si nota tuttavia, una minore intensità del vento stimato alla quota di 10 m da CALMET, rispetto alla stessa variabile stimata da RAMS e riscalata a 10 m sulla base della nota equazione logaritmica [13].

Il confronto tra il vento stimato da CALMET e i dati misurati dalle stazioni di Ximeniano, Capalle e Prato indicano un sostanziale accordo, soprattutto per quanto riguarda l'individuazione degli episodi di vento di intensità maggiore, anche se si evidenzia una generale sovrastima nei valori minimi.



**Fig. 24** – Rappresentazione delle rose dei venti a 10 m dal suolo costruite sulla base delle elaborazioni long-term dei modelli RAMS-CALMET nell'area di studio (anno 2002). I tre siti campione corrispondono a Firenze, Capalle, Prato.

## 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF

### 4.1 I meccanismi chimici implementati all'interno del modello CALPUFF

#### 4.1.1 Trattazione delle trasformazioni chimiche in CALPUFF

Uno degli obiettivi per cui CALPUFF [3] è stato sviluppato è costituito dalla capacità di modellizzare gli effetti delle trasformazioni chimiche lineari in modo consistente con la formazione dei *puff*. Il modulo chimico di CALPUFF contiene quattro opzioni per la gestione dei diversi processi chimici:

1. un semplice schema chimico, che permette di simulare l'evoluzione del biossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ ), dei solfati ( $\text{SO}_4$ ), degli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ), dell'acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ) e dei nitrati ( $\text{NO}_3$ ). Oltre alle reazioni di ossidazione degli ossidi di zolfo e azoto, lo schema include le reazioni all'equilibrio del sistema acido nitrico, ammoniacale, nitrato d'ammonio. Questo schema prende il nome di MESOPUFF-II perché implementato nell'omonimo modello [5] e considera nel calcolo delle trasformazioni le diverse condizioni ambientali, sia spazialmente che temporalmente;
2. lo schema RIVAD/ARM3 [6], che tratta il processo di conversione di NO ed  $\text{NO}_2$  in aggiunta alle conversioni di  $\text{NO}_2$  in  $\text{NO}_3$  ed  $\text{SO}_2$  in  $\text{SO}_4$ , con l'equilibrio tra  $\text{HNO}_3$  in forma gassosa e il nitrato di ammonio in forma di aerosol;
3. uno schema di trasformazioni specificate dall'utente, in cui si tiene conto delle variazioni temporali, ma spazialmente uniformi;
4. trattamento di tutte le sorgenti come inerti; questa opzione by-passa completamente i moduli di calcolo di trasformazione chimica.

Sia il meccanismo MESOPUFF-II (opzione 1) che RIVAD/ARM3 (opzione 2) usano la concentrazione di ozono (unita all'intensità di radiazione) in sostituzione della concentrazione di OH durante le ore diurne, quando il radicale libero in fase gassosa è chimicamente attivo.

Se si seleziona l'opzione 3, l'utente deve predisporre un opportuno file (CHEM.DAT) in cui, per ogni specie considerata, siano riportati i ratei di trasformazione con una ciclicità di 24 ore.

### 4.1.2 Descrizione del meccanismo chimico MESOPUFF II

Il processo chimico incluso nel meccanismo MESOPUFF-II riguarda la conversione del biossido di zolfo ( $\text{SO}_2$ ) in solfato ( $\text{SO}_4$ ) e la conversione degli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) in nitrati ( $\text{NO}_3$ ) in forma di aerosol.

Le figure 25 e 26 illustrano le trasformazioni chimiche per l'ossidazione dell' $\text{SO}_2$  e dell' $\text{NO}_x$  con formazione di aerosol. L'ossidazione può avvenire sia in fase gassosa che in fase liquida; la reazione in fase gassosa di entrambi gli ossidi coinvolge la fotochimica dei radicali liberi e quindi è associata all'ossidazione di gas organici reattivi (ROG).

La reazione in fase gassosa omogenea è il percorso dominante nell'ossidazione dell' $\text{SO}_2$  in condizioni secche e di cielo sereno. L'ozono e il perossido di idrogeno si ritiene siano i principali ossidanti dell' $\text{SO}_2$  in fase acquosa (Fig. 25).

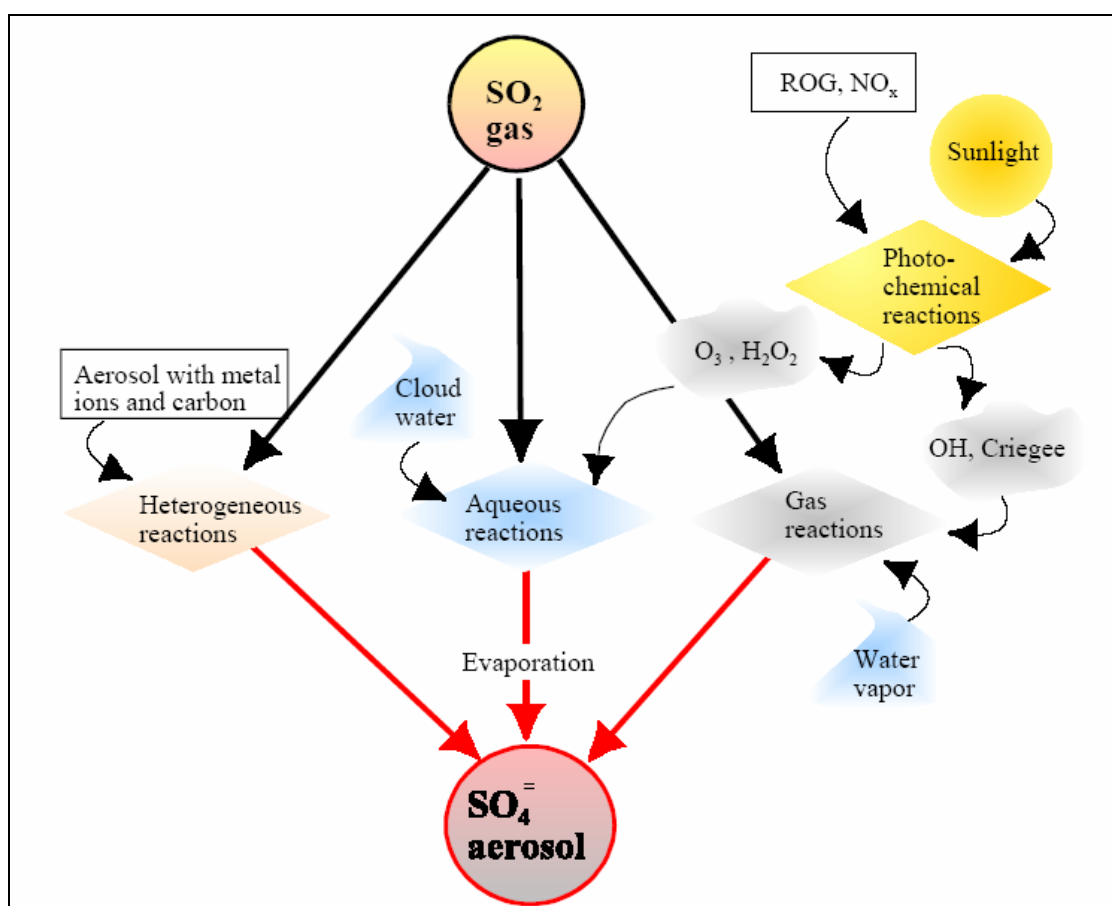


Fig. 25 – Percorso di ossidazione dell' $\text{SO}_2$  [3].

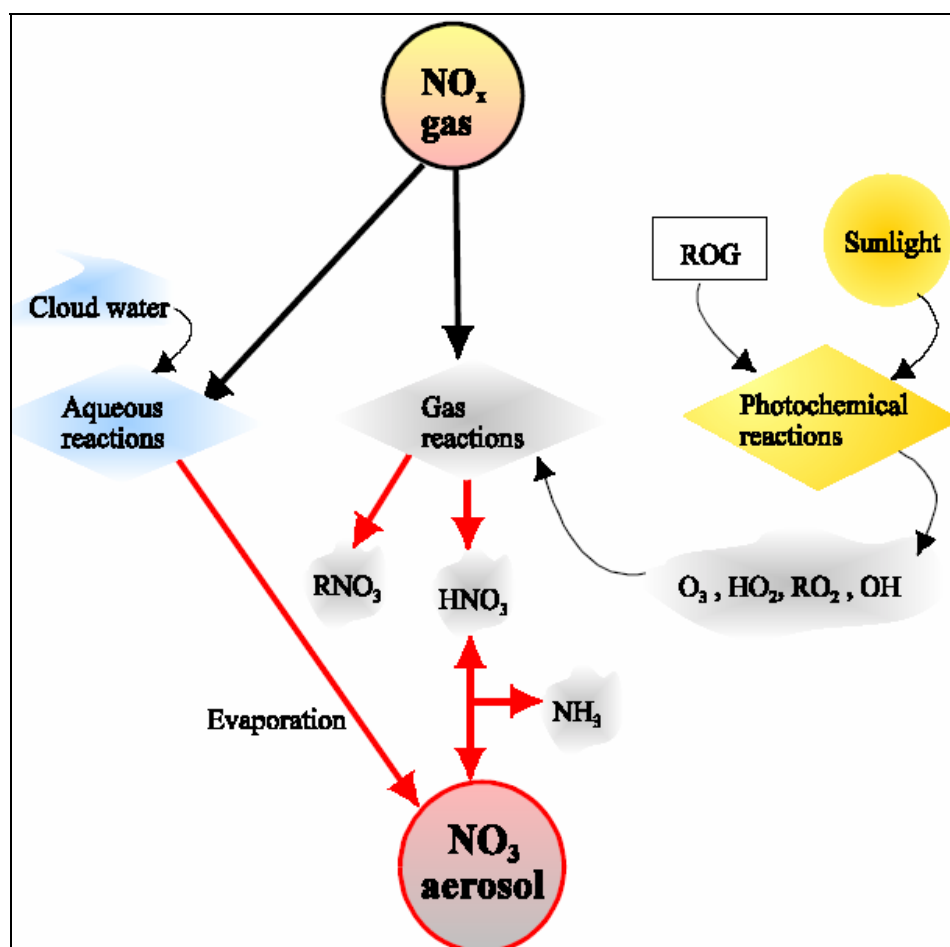


Fig. 26 – Percorso di ossidazione dell'NO<sub>x</sub> [3].

L'ossidazione degli NO<sub>x</sub> dipende dalle reazioni fotochimiche dei gas ROG, NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>: queste reazioni sono decisamente più veloci dell'ossidazione dell'SO<sub>2</sub>.

Come si vede in Fig. 26, gli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) possono essere trasformati in acido nitrico (HNO<sub>3</sub>) e nitrati organici (RNO<sub>3</sub>) come i PAN. L'acido nitrico si combina con l'ammoniaca gassosa per formare il nitrato d'ammonio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>), in forma solida o liquida. A differenza del caso della formazione del solfato, il processo di formazione del nitrato è reversibile. L'equilibrio viene raggiunto tra acido nitrico, ammoniaca e nitrato d'ammonio.

La costante di equilibrio di questa reazione ( $K = \frac{[NH_3][HNO_3]}{[NH_4NO_3]}$ ) è una funzione non lineare di temperatura e umidità relativa, così come mostrato in Fig. 27.

In figura 28 si riporta una schematica rappresentazione del meccanismo chimico MESOPUFF II.

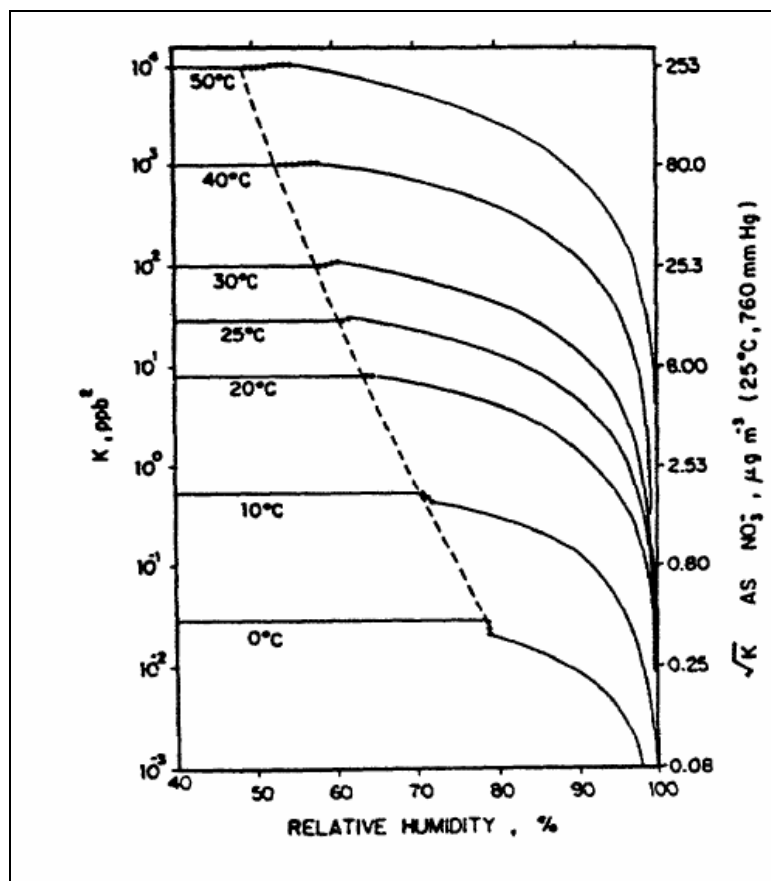


Fig. 27 - Costanti di dissociazione in funzione della temperatura e umidità relativa [3]

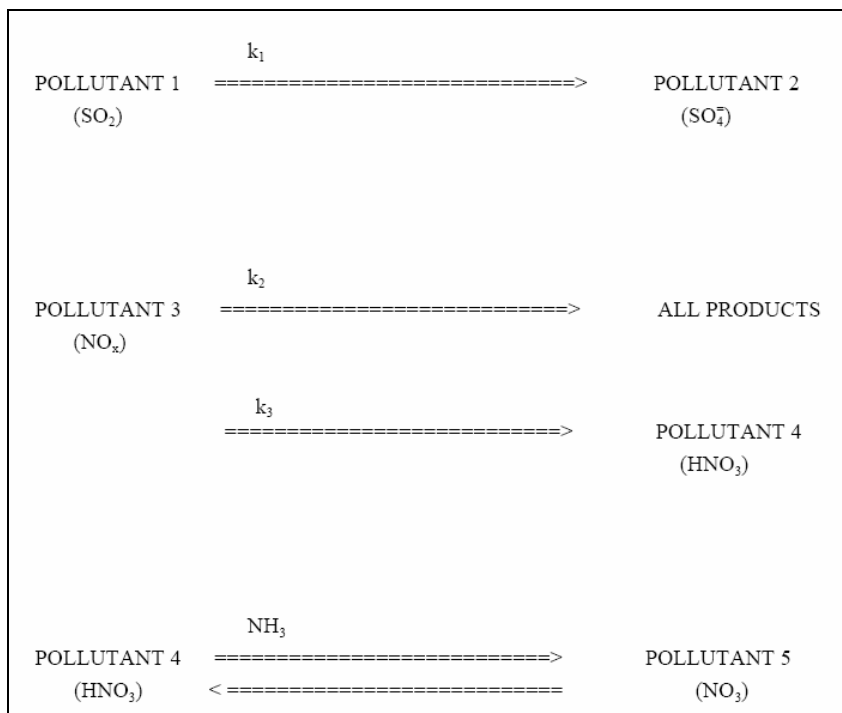


Fig. 28 - Rappresentazione schematica del meccanismo MESOPUFF-II

Le espressioni di seguito riportate sono state sviluppate analizzando statisticamente i ratei di trasformazione orari calcolati da modelli fotochimici complessi:

$$\begin{aligned}k_1 &= 36 R^{0.55} [O_3]^{0.71} S^{-1.29} + k_{1(aq)} \\k_2 &= 1206 [O_3]^{1.5} S^{-1.41} [NO_x]^{-0.33} \\k_3 &= 1261 [O_3]^{1.45} S^{-1.34} [NO_x]^{-0.12} \\k_{1(aq)} &= 3 \cdot 10^{-8} RH^4\end{aligned}$$

dove:

- $k_1$  : rateo di trasformazione di  $SO_2$  in  $SO_4$  (%/ora);
- $k_{1(aq)}$  : rateo di trasformazione di  $SO_2$  in  $SO_4$  in fase acquosa (%/ora);
- $k_2$  : rateo di trasformazione di  $NO_x$  in  $HNO_3 + RNO_3$  (%/ora);
- $k_3$  : rateo di trasformazione di  $NO_x$  in  $HNO_3$  (soltanto) (%/ora);
- $R$  : intensità totale di radiazione solare ( $kW/m^2$ )
- $S$  : indice di stabilità atmosferica compreso tra 2 e 6 (le classi A e B della stabilità di Pasquill-Guilford corrispondono alla classe 2 e così via fino alla F, cui corrisponde l'indice 6);
- $RH$  : umidità relativa (%);
- $[O_3]$  : concentrazione di fondo dell'ozono (ppm);
- $[NO_x]$  : concentrazione al pennacchio di  $NO_x$  (ppm).

I coefficienti  $k_1$  e  $k_3$  si applicano solo durante le ore diurne, quando i radicali liberi sono chimicamente attivi. L'aver considerato la concentrazione di ozono e l'intensità della radiazione solare in luogo della concentrazione di OH è quindi corretto solo nelle ore diurne. Di notte il rateo di ossidazione risultante di  $SO_2$  e  $NO_x$  da reazioni eterogenee è generalmente molto più basso rispetto ai valori tipici giornalieri; in questo modulo è considerato un rateo di ossidazione notturno di *default* pari allo 0.2% per  $SO_2$  e al 2% per  $NO_x$ , rispetto ai valori stimati per il giorno.

Sono inoltre previste due opzioni per quanto riguarda la concentrazione di ozono: utilizzare dati orari da stazione opportunamente formattati, oppure utilizzare un unico valore di fondo fornito dall'utente. La concentrazione di fondo dell'ammoniaca richiesta per calcolare l'equilibrio  $HNO_3/NH_4NO_3$  può essere fornita dall'utente, oppure verranno adoperati valori di *default*.

La parametrizzazione del rateo di ossidazione di  $NO_x$  dipende dalla concentrazione di quest'ultimo. In situazioni in cui i *puff* si sovrappongono, sarà necessario stimare la concentrazione totale di  $NO_x$  in un particolare punto e quindi determinare le

specifiche costanti  $k_2$  e  $k_3$ . Analogamente, la relazione di equilibrio del nitrato richiede la conoscenza delle concentrazioni totali, mediate localmente, di  $SO_4$ ,  $NO_x$  e nitrato totale ( $HNO_3 + NO_x$ ). La concentrazione mediata localmente all'interno di un *puff* è calcolata come la somma dei contributi del *puff* di inquinante considerato più quella dei *puff* vicini. Le concentrazioni mediate localmente sono calcolate separatamente per i *puff* che si trovano entro oppure al di sopra dello strato di rimescolamento.

#### 4.1.3 Descrizione del meccanismo chimico RIVAD/ARM3

Il secondo meccanismo implementato in CALPUFF è lo schema chimico RIVAD così come implementato in ARM3. Poiché il meccanismo considera valori di fondo dei Composti Organici Volatili (COV) molto bassi, gli Autori suggeriscono un più appropriato utilizzo in aree non urbane, in condizioni atmosferiche relativamente serene. Nello schema RIVAD, il rateo di produzione del solfato e del nitrato è stimato calcolando, in uno stato stazionario, la concentrazione del radicale ossidrile  $OH^-$ , che è il principale ossidante dell' $SO_2$  e  $NO_2$ . All'interno del *puff* le equazioni dello stato stazionario per l'atomo di ossigeno eccitato ed il radicale ossidrile sono:

$$[O(^1D)] = \frac{k_{34} h\nu [O_3]}{k_{35} + k_{36}}$$

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = 2k_{36} [O(^1D)][H_2O] - k_{37} [OH^-][SO_2] - k_{38} [OH^-][NO_2]$$

$$[OH^-] = \frac{2k_{36} [O(^1D)][H_2O]}{k_{37} [OH^-][SO_2] - k_{38} [OH^-][NO_2]}$$

Con questa concentrazione allo stato stazionario, il rateo di conversione del primo ordine di  $SO_2$  in  $SO_4$ ,  $NO_2$  in  $HNO_3 + NO_3$  è calcolato come:

$$\frac{1}{[SO_2]} \frac{d[SO_2]}{dt} = k_{37} [OH^-]$$

$$\frac{1}{[NO_2]} \frac{d[NO_2]}{dt} = k_{38} [OH^-]$$

dove:

$$k_{34} = 1.3 \cdot 10^{-3} (\cos Z_s)^{2.74} (\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1})$$

$$k_{35} = 4.45 \cdot 10^{10} (\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1})$$

$$k_{36} = 3.4 \cdot 10^5 (\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1})$$



$$k_{37} = 2.0 \cdot 10^3 \text{ (ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$$

$$k_{38} = 1.4 \cdot 10^4 \text{ (ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$$

e il  $\cos(Z_s)$  rappresenta il coseno dell'angolo solare allo zenith.

Lo schema MESOPUFF-II è usato per determinare l'equilibrio tra l'acido nitrico, l'ammoniaca ed il nitrato di ammonio.

Il meccanismo chimico RIVAD non calcola esplicitamente l'ossidazione in fase acquosa dell' $\text{SO}_2$  in solfato. La chimica di RIVAD considera un rateo di ossidazione eterogeneo costante pari allo 0.2 %/ora per l' $\text{SO}_2$ , al quale viene aggiunto un rateo costante omogeneo.

## 4.2 Configurazione di CALPUFF e dettaglio dei *run* eseguiti

### 4.2.1 Configurazione di CALPUFF

Il modello CALPUFF è stato configurato nell'area di studio secondo le specifiche descritte in § 3.2.1, peraltro comuni all'intera catena modellistica implementata nel presente lavoro. CALPUFF è stato applicato in modalità *long-term* per un intero anno di simulazione con cadenza oraria a partire dallo scenario meteo di riferimento, ricostruito attraverso l'applicazione *long-term* dei modelli RAMS-CALMET (Fig. 1). L'applicazione di CALPUFF è stata condotta introducendo come dati di emissione quelli relativi alle sole sorgenti puntuali, che corrispondono nel complesso ad 87 camini industriali (Fig. 3). Tali dati sono stati inseriti in ingresso a CALPUFF predisponendo lo specifico *file* esterno "PTEMARB.DAT", in formato ASCII, in grado di fornire le quote di emissione specifiche di ogni ora della simulazione annua.

In termini operativi, per ogni simulazione annua di CALPUFF, a fronte del *file* delle emissioni puntuali "PTEMARB.DAT", sono stati utilizzati in *input* 6 distinti *file* meteo "CALMET.DAT" prodotti dal modello CALMET, scissi temporalmente su base bimestrale e naturalmente cronologicamente consecutivi, secondo quanto descritto in § 3.2.1.

In accordo con lo schema funzionale illustrato in Fig. 1, le uscite grafiche prodotte da CALPUFF hanno previsto da una parte la ricostruzione delle mappe sul territorio delle concentrazioni medie annue al suolo, e dall'altra gli andamenti delle serie temporali delle concentrazioni orarie stimate in corrispondenza di alcuni punti particolarmente rappresentativi dell'area di studio, coincidenti con alcune stazioni chimiche per il monitoraggio degli inquinanti (Tab. 2).

**Tab. 2** – Elenco delle stazioni chimiche presenti nell'area di studio prese a riferimento per la modellistica diffusionale.

N.	Nome stazione	Localita'	Provincia	Ubicazione	X_UTM	Y_UTM
1	BASSI	Firenze	FI	v. Bassi	683896	4850571
2	BOBOLI	Firenze	FI	v. Boboli	680584	4847554
3	GRAMSCI	Firenze	FI	v.le Gramsci	682669	4848861
4	MOSSE	Firenze	FI	v. Ponte alle Mosse	679057	4850389
5	ROSSELLI	Firenze	FI	v.le Rosselli	679991	4849138
6	SCANDICCI	Scandicci	FI	v. Buoizzi	676474	4847374
7	CALENZANO	Calenzano	FI	v. Boccaccio Loc. Settimello	674984	4857624
8	EMPOLI RIDOLFI	Empoli	FI	v. Ridolfi	656495	4842469
9	MONTELUPO PRATELLE	Montelupo F.	FI	v. del lavoro Loc. Pratele	661444	4843304
10	MONTELUPO MILANI	Montelupo F.	FI	v. don Milani	662736	4844369
11	FERRUCCI	Prato	PO	v. Ferrucci	669003	4859829
12	FONTANELLE	Prato	PO	v. Soffici- Fontanelle	666756	4856621
13	STROZZI	Prato	PO	v. Strozzi	668194	4861634
14	ZAMENHOF	Pistoia	PT	v. Zamenhof	653584	4866054
15	MONTALE	Montale	PT	v. Pacinotti	662364	4866774

#### 4.2.2 Descrizione dei run eseguiti

In funzione delle diverse combinazioni di calcolo previste nelle attività del Progetto, sono stati eseguiti numerosi *run* del modello CALPUFF. Tali combinazioni sono state definite sulla base di una serie di fattori cruciali, e possono essere riassunte come segue:

- scenario emissivo (1): iniziale (attuale)
- disaggregazione temporale emissioni (2): nessuna (emissioni costanti); oraria (emissioni variabili);
- trattazione chimica inquinanti (2): nessuna (modalità inerte); con meccanismo chimico (MESOPUFF-II).

A proposito della disaggregazione temporale delle emissioni, utilizzando il procedimento delle *proxy* temporali, è stato possibile, a partire dai valori cumulati annui, introdurre in ingresso a CALPUFF per ogni camino le quote di emissione variabili ora per ora; in alternativa, è stata utilizzata l'opzione di considerare le emissioni temporalmente costanti, ripartendo cioè uniformemente il valore globale annuo per ognuna delle singole ore dell'anno.

Il numero e il tipo di inquinanti modellizzati da CALPUFF dipendono dal tipo di trattazione chimica prescelta: nella modalità inerte, sono stati considerati il  $PM_{10}$ , l' $SO_x$  e l' $NO_x$ ; attivando il meccanismo chimico (MESOPUFF-II), le specie prese in esame sono state l' $NO_x$ , l' $NO_3$ , l' $HNO_3$ , l' $SO_2$  e l' $SO_4$ . La modellizzazione del  $PM_{10}$  è stata condotta sempre in modalità inerte.

In definitiva, i *run* eseguiti con CALPUFF in base alle diverse combinazioni di calcolo sono stati 4, così riassumibili:

- *run 1* : scenario emissivo iniziale (attuale); emissioni costanti; modalità inerte; inquinanti  $PM_{10}$ ,  $NO_x$ ,  $SO_x$ ;
- *run 2* : scenario emissivo iniziale (attuale); emissioni variabili su base oraria; modalità inerte; inquinanti  $PM_{10}$ ,  $NO_x$ ,  $SO_x$ ;
- *run 3* : scenario emissivo iniziale (attuale); emissioni costanti; con meccanismo chimico (MESOPUFF-II); inquinanti  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $NO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $SO_4$ ;
- *run 4* : scenario emissivo iniziale (attuale); emissioni variabili su base oraria; con meccanismo chimico (MESOPUFF-II); inquinanti  $NO_x$ ,  $SO_2$ ,  $NO_3$ ,  $HNO_3$ ,  $SO_4$ .

### 4.3 Applicazione del modello ed analisi dei risultati

#### 4.3.1 Le mappe di concentrazione sul territorio

Per ognuno dei *run* di CALPUFF eseguiti (§ 4.2.2), sono state elaborate le mappe delle concentrazioni medie annue al suolo derivanti dalle sorgenti puntuali attive nell'area di studio. Le mappe sono state costruite a partire dalle uscite orarie del modello applicato in modalità *long-term*, elaborando *a posteriori* gli andamenti medi annui.

Le mappe sono suddivise innanzitutto per scenari emissivi, e quindi per *run*, distinte ovviamente per inquinante. In particolare, nelle Figg. 29, 30 e 31 sono illustrate le mappe relative al *run 1*; le Figg. 32, 33 e 34 si riferiscono al *run 2*; le Figg. 35÷39 mostrano gli andamenti del *run 4*.

Un'analisi preliminare delle mappe è quella relativa alla distribuzione spaziale nell'area di studio delle concentrazioni stimate dal modello: da esse si evince come le più elevate ricadute al suolo si abbiano nelle immediate vicinanze sottostante alle maggiori sorgenti emmissive, che nel caso in esame sono localizzate perlopiù nell'area industriale compresa tra Empoli e Montelupo, soprattutto per quanto attiene agli  $NO_x$  e al  $PM_{10}$ . La direttrice preferenziale di trasporto degli inquinanti dipende ovviamente dal

regime anemologico prevalente nell'area in esame, ed è rappresentata dall'asse SudOvest-NordEst: come si può osservare dalle mappe, essa corrisponde alla valle del fiume Arno che si estende da Firenze in direzione del comprensorio empoiese.

Prendendo in esame i diversi *run* eseguiti, una prima analisi dei risultati è quella che scaturisce dal confronto tra emissioni costanti e variabili nel tempo a parità di trattazione degli inquinanti (sempre in modalità inerte), ossia dal confronto tra il *run* 1 e il *run* 2. Confrontando infatti le coppie di rappresentazioni illustrate nelle Figg. 29-32, 30-33 e 31-34, si evidenzia come nel caso delle emissioni costanti le concentrazioni risultino spazialmente più estese rispetto al caso delle emissioni variabili, anche se meno concentrate localmente, ossia in prossimità delle sorgenti emmissive. A parità di condizioni meteorologiche, ciò deriva dal fatto che, nel caso delle emissioni variabili, rilasci di entità maggiore siano concentrati in fasce temporali più ristrette, il che favorisce quindi un ristagno più accentuato degli inquinanti nelle immediate vicinanze delle sorgenti, a scapito di una minore dispersione in atmosfera a distanza da esse. In ogni caso, le differenze di concentrazione in termini numerici si dimostrano relativamente modeste.

Un'ulteriore analisi dei risultati, a parità delle altre condizioni al contorno, è quella basata sulla diversa trattazione della chimica degli inquinanti, ossia tra la modalità inerte e quella chimica, nella fattispecie basata sull'applicazione del meccanismo MESOPUFF-II. Prendendo in esame il caso delle emissioni variabili temporalmente, e quindi confrontando il *run* 2 col *run* 4 (solo per NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub>), dall'analisi delle relative coppie di figure (33-37 e 34-35) emergono differenze relative assai modeste nei valori delle concentrazioni stimate dal modello. In particolare, applicando il meccanismo chimico MESOPUFF-II, si hanno livelli di concentrazione che risultano inferiori rispetto alla modalità inerte, per quanto tale differenza – come già detto – si presenti quasi del tutto trascurabile.

Prendendo poi in esame l'andamento delle concentrazioni dei singoli inquinanti trattati, le stime prodotte dal modello CALPUFF nel caso-studio in esame forniscono valori delle concentrazioni medie annue di PM<sub>10</sub> che risultano inferiori di un fattore 10 rispetto agli analoghi andamenti di NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub>. Le concentrazioni di SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub> ed HNO<sub>3</sub>, per contro, risultano nei valori medi annui inferiori di un fattore 100 rispetto a quelli di NO<sub>x</sub> ed SO<sub>2</sub>.

### 4.3.2 Andamento delle serie storiche delle concentrazioni nei recettori

Alcuni tra gli andamenti delle concentrazioni stimate dal modello CALPUFF in corrispondenza dei 15 recettori discreti - coincidenti con le principali stazioni chimiche presenti nell'area di studio - sono riassunti nelle tabelle che seguono.

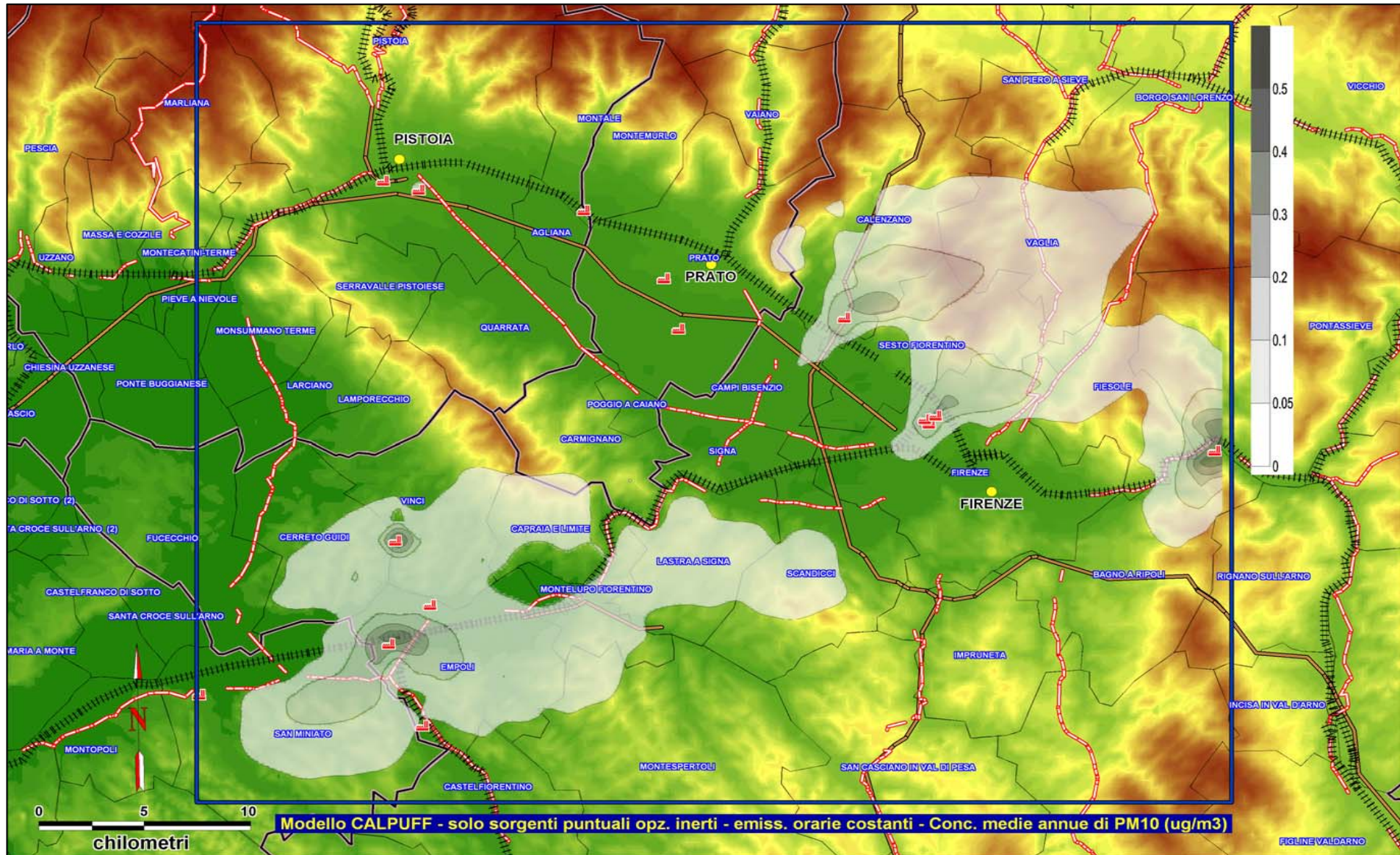
In Tab. 3, ad esempio, è riassunto quello relativo alle concentrazioni medie annue di PM<sub>10</sub> stimate da CALPUFF per quanto concerne il *run 2*, contrapposto all'andamento dei dati misurati in corrispondenza delle stesse stazioni chimiche di riferimento.

**Tab. 3** – Riassunto delle concentrazioni medie annue di PM<sub>10</sub> stimate dal modello CALPUFF (*run 2*) in corrispondenza dei recettori di riferimento contrapposti ai dati misurati.

N.	Nome stazione	Stime modello CALPUFF		Dati misurati	
		Media annua (µg/m <sup>3</sup> )	Dati validi (%)	Media annua (µg/m <sup>3</sup> )	Dati validi (%)
1	BASSI	0.01	97.5	42.64	81.9
2	BOBOLI	0.02	97.5	37.58	77.0
3	GRAMSCI	0.02	97.5	51.98	71.8
4	MOSSE	0.03	97.5	38.28	44.4
5	ROSSELLI	0.02	97.5	47.35	78.9
6	SCANDICCI	0.02	97.5	42.71	77.8
7	CALENZANO	0.11	97.5	38.05	44.9
8	EMPOLI RIDOLFI	0.07	97.5	26.00	92.6
9	MONTELUPO PRATELLE	0.04	97.5	46.68	41.4
10	MONTELUPO MILANI	0.03	97.5	31.06	44.1
11	FERRUCCI	0.01	97.5	30.29	97.3
12	FONTANELLE	0.01	97.5	39.53	46.8
13	STROZZI	0.01	97.5	55.40	80.5
14	ZAMENHOF	0.02	97.5	21.68	87.1
15	MONTALE	0.01	97.5	53.62	92.6

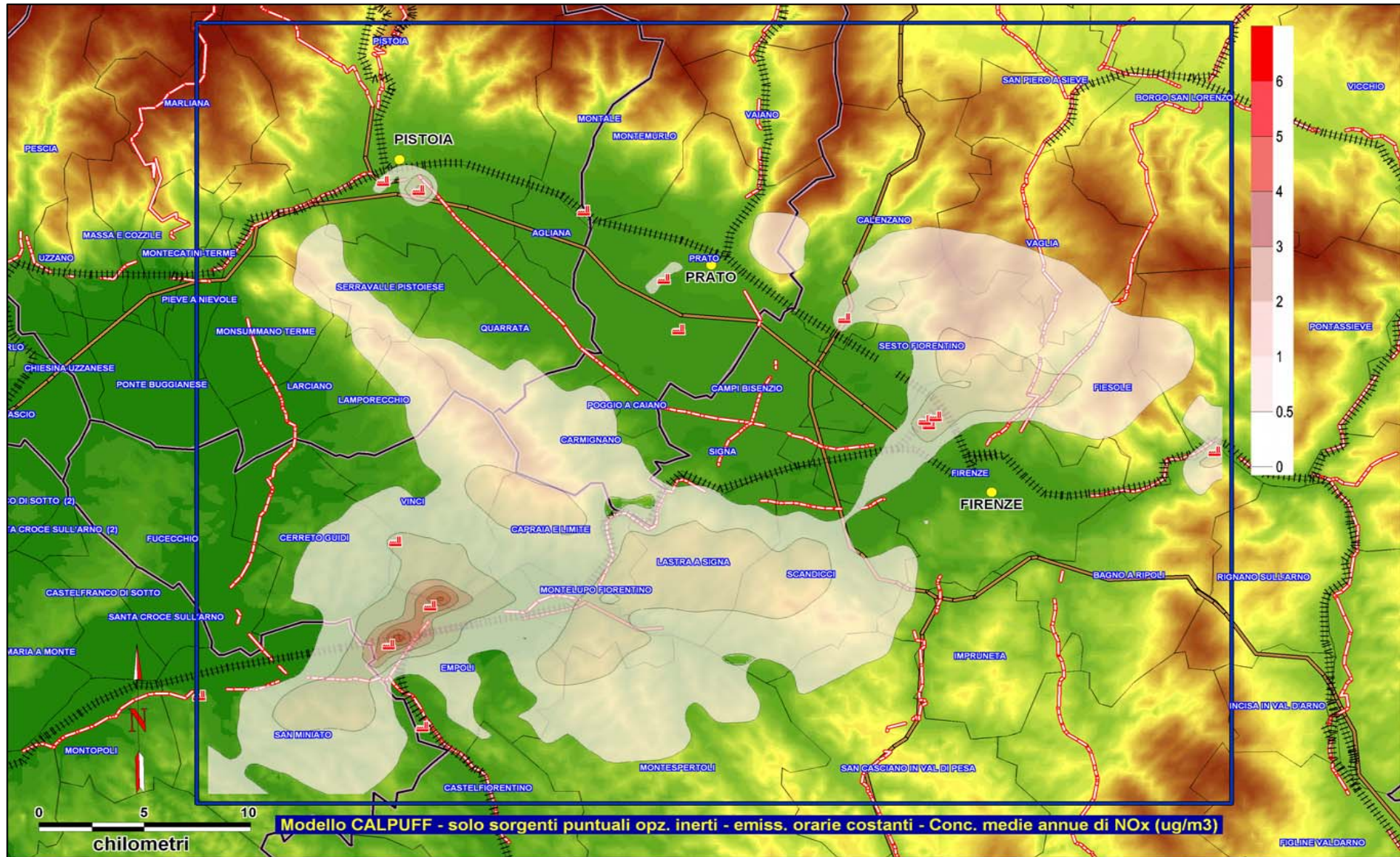
Dall'analisi dei valori riportati in Tab. 3 si osservano stime delle concentrazioni medie annue di PM<sub>10</sub> molto basse, dell'ordine di un fattore 100 inferiori rispetto ai valori misurati. Inoltre, le serie storiche su base giornaliera delle concentrazioni stimate non mostrano alcuna correlazione con le corrispondenti serie storiche misurate dalle stazioni chimiche.

#### 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF nell'area di studio



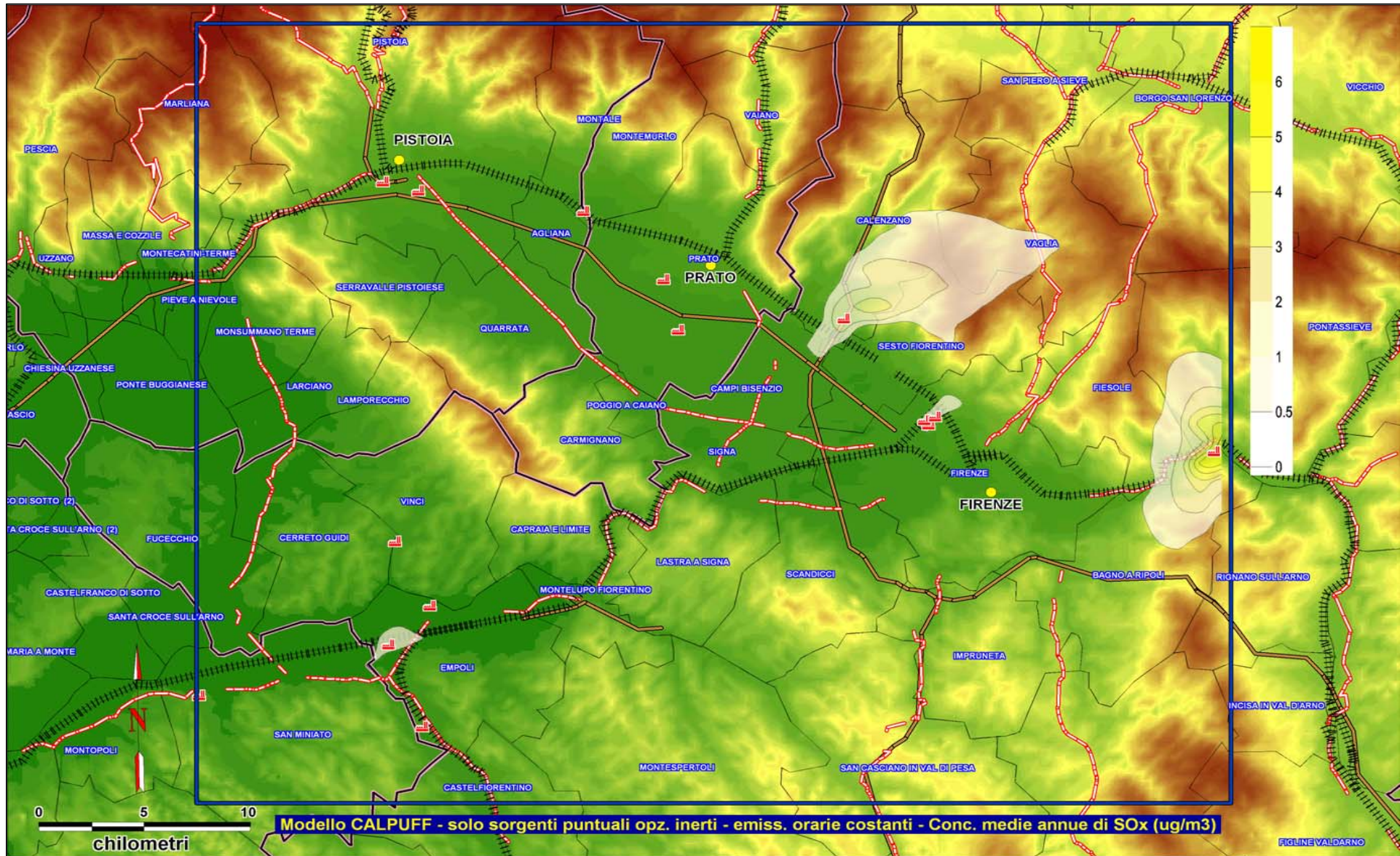
**Fig. 29** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di PM<sub>10</sub> dovute alle sorgenti puntuali stimate dal modello CALPUFF nell'area di studio (run 1: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie costanti).

#### 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF nell'area di studio



**Fig. 30** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di NO<sub>x</sub> dovute alle sorgenti puntuali stimate dal modello CALPUFF nell'area di studio (run 1: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie costanti).

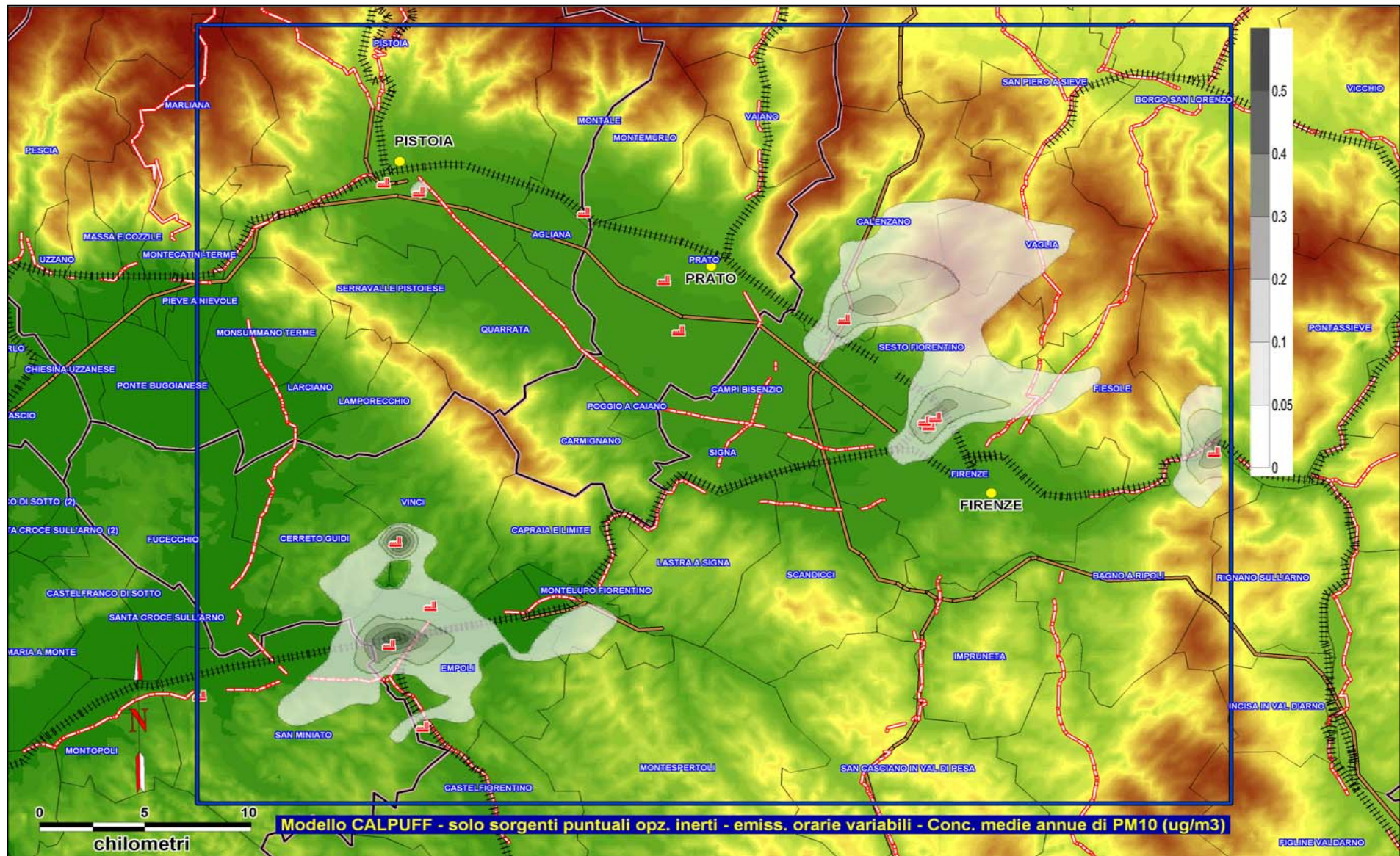
#### 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF nell'area di studio



**Fig. 31** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di SO<sub>x</sub> dovute alle sorgenti puntuali stimate dal modello CALPUFF nell'area di studio (run 1: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie costanti).

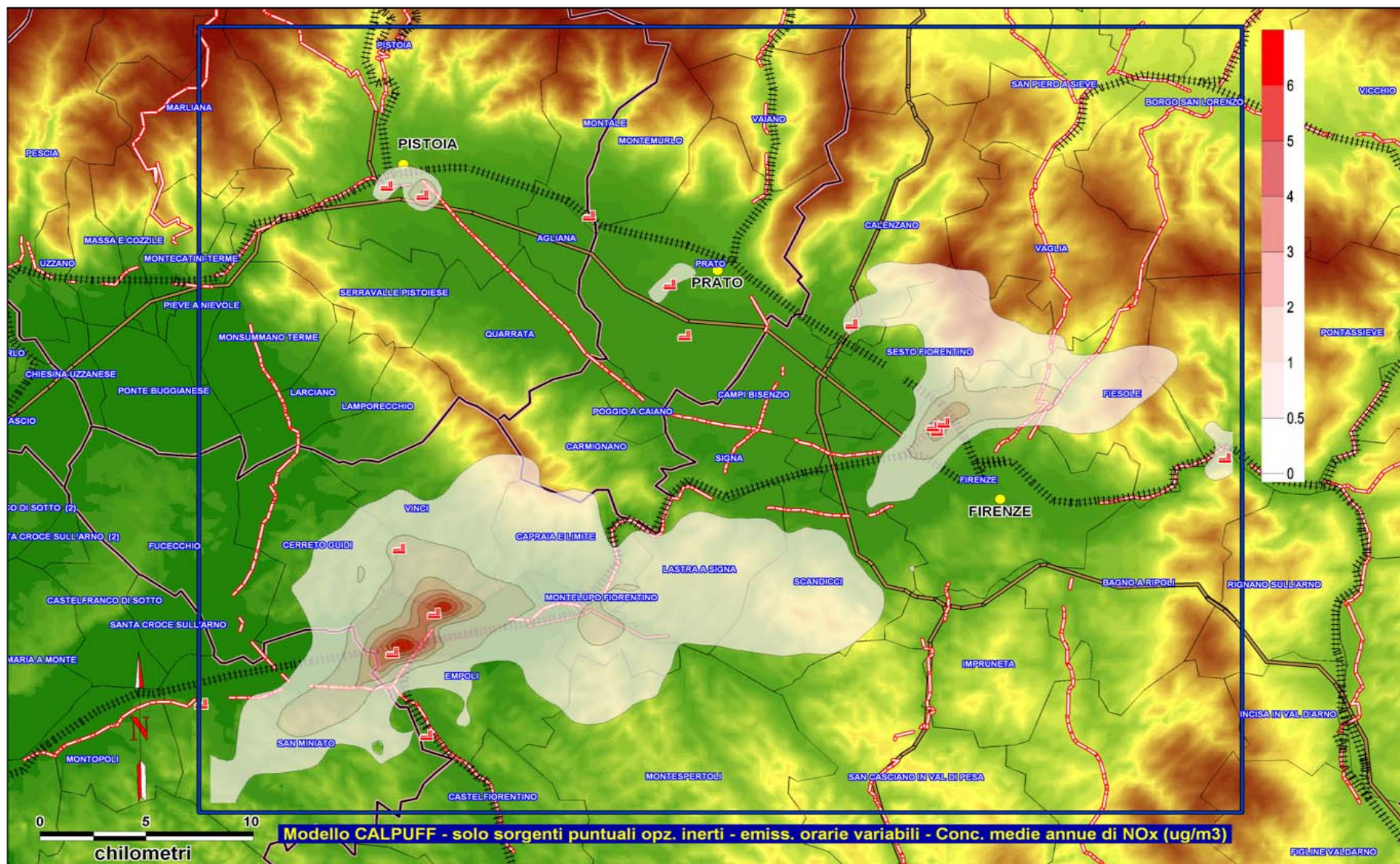


#### 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF nell'area di studio



**Fig. 32** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di PM<sub>10</sub> dovute alle sorgenti puntuali stimate dal modello CALPUFF nell'area di studio (run 2: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie variabili).

#### 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF nell'area di studio



**Fig. 33** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di NO<sub>x</sub> dovute alle sorgenti puntuali stimate dal modello CALPUFF nell'area di studio (run 2: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie variabili).

#### 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF nell'area di studio

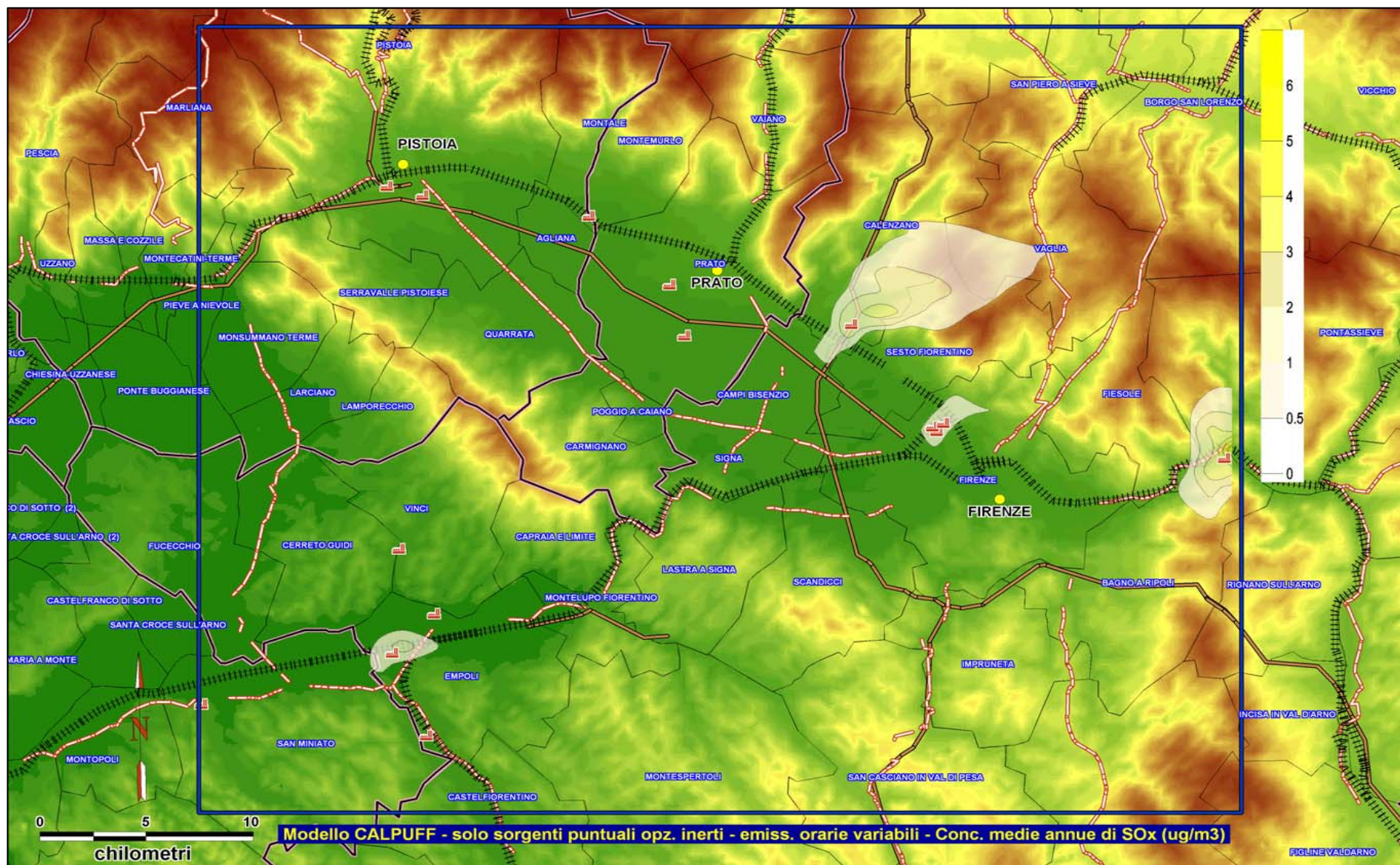
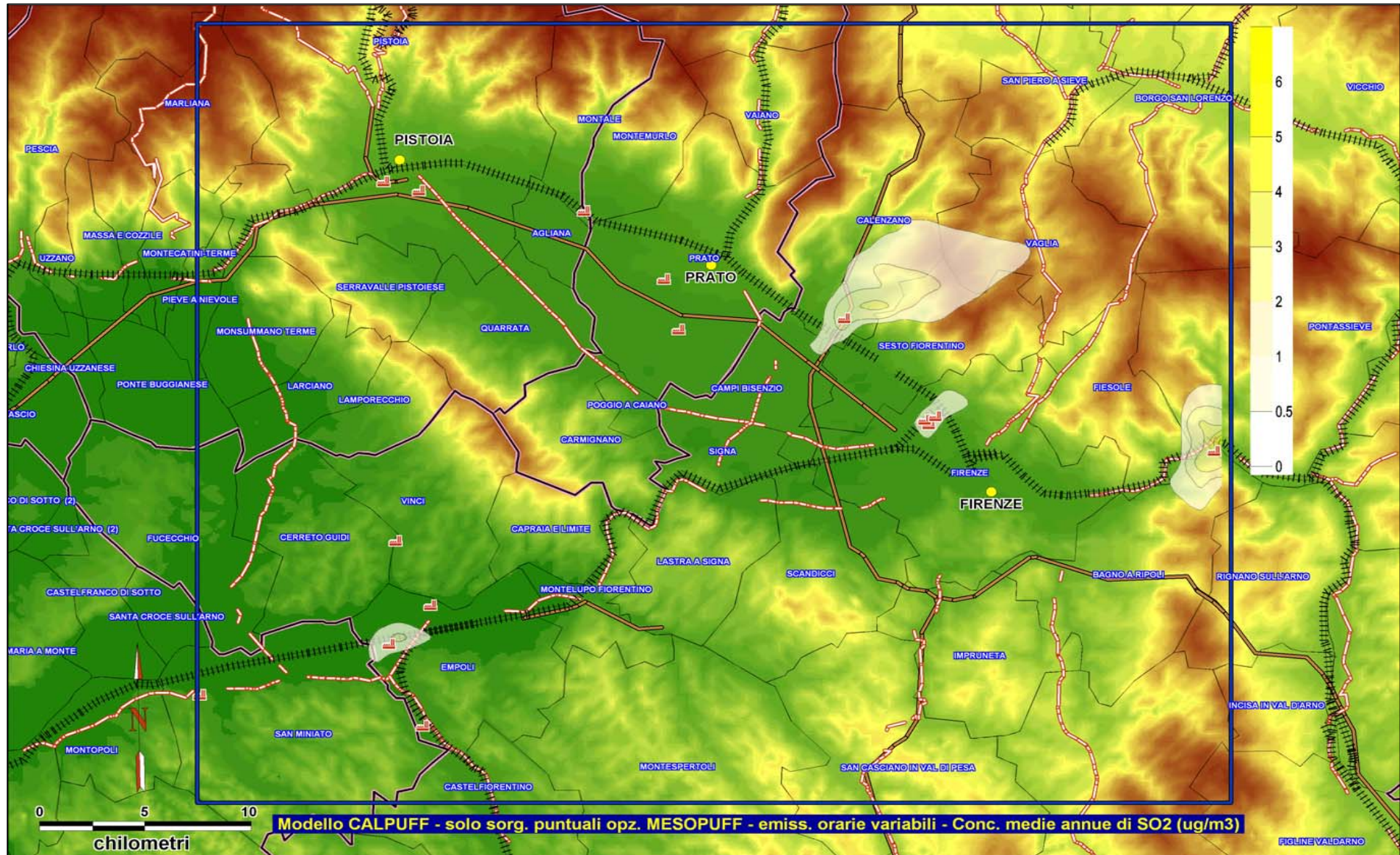


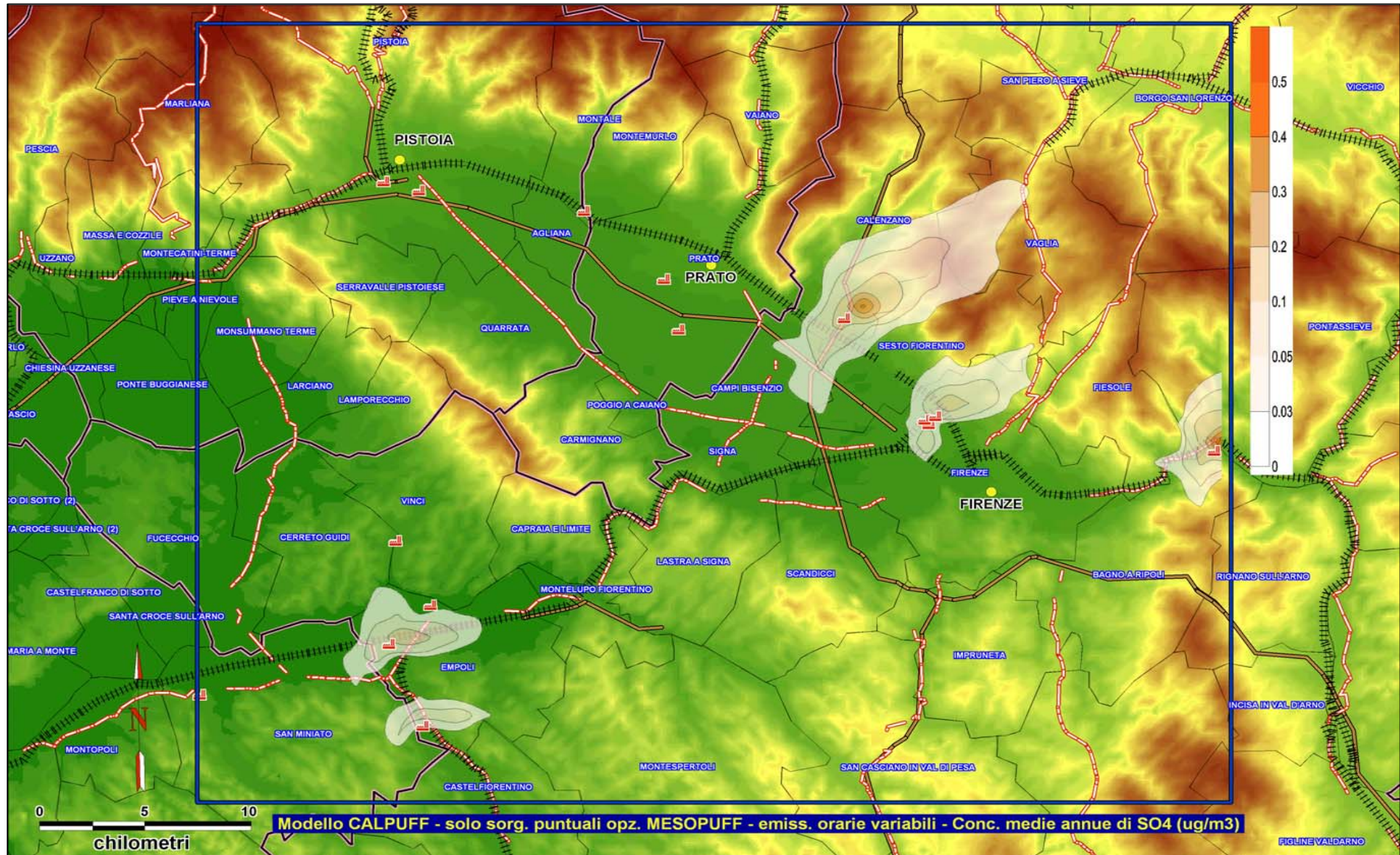
Fig. 34 - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di SO<sub>x</sub> dovute alle sorgenti puntuali stimate dal modello CALPUFF nell'area di studio (run 2: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie variabili).

#### 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF nell'area di studio



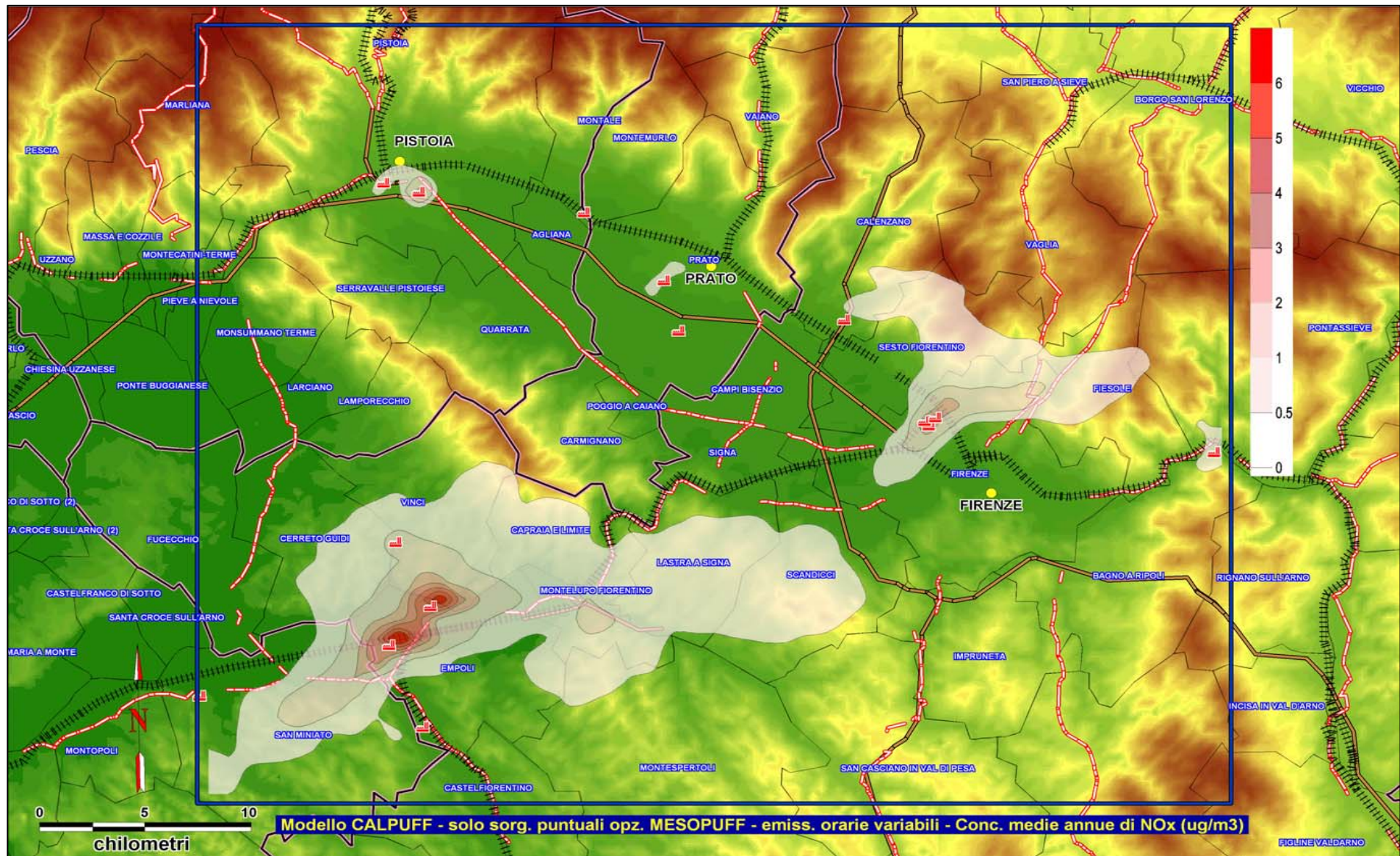
**Fig. 35** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di SO<sub>2</sub> dovute alle sorgenti puntuali stimate dal modello CALPUFF nell'area di studio (run 4: scenario emissivo attuale; meccanismo chimico MESOPUFF-II; emissioni orarie variabili).

#### 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF nell'area di studio



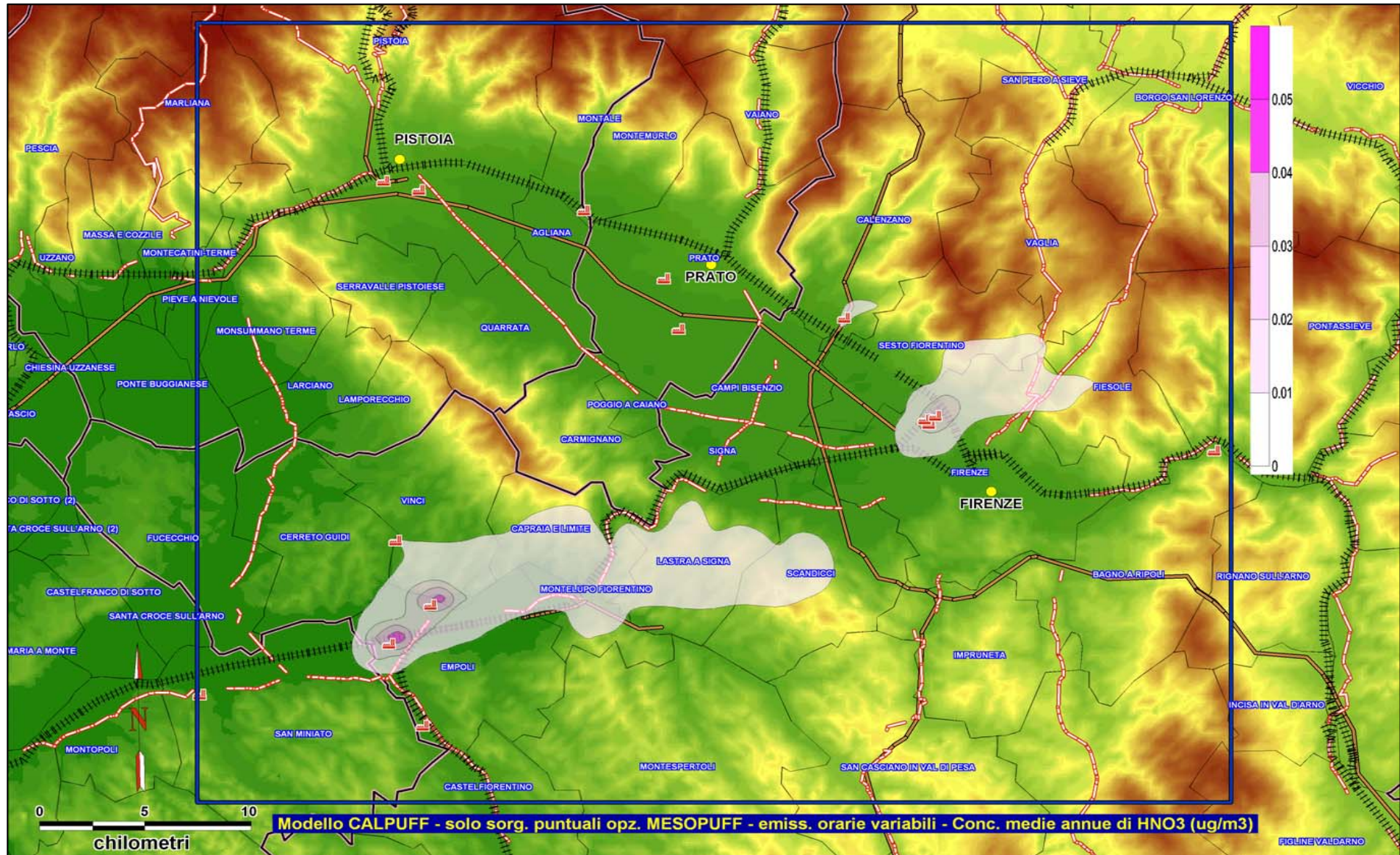
**Fig. 36** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di SO<sub>4</sub> dovute alle sorgenti puntuali stimate dal modello CALPUFF nell'area di studio (run 4: scenario emissivo attuale; meccanismo chimico MESOPUFF-II; emissioni orarie variabili).

#### 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF nell'area di studio



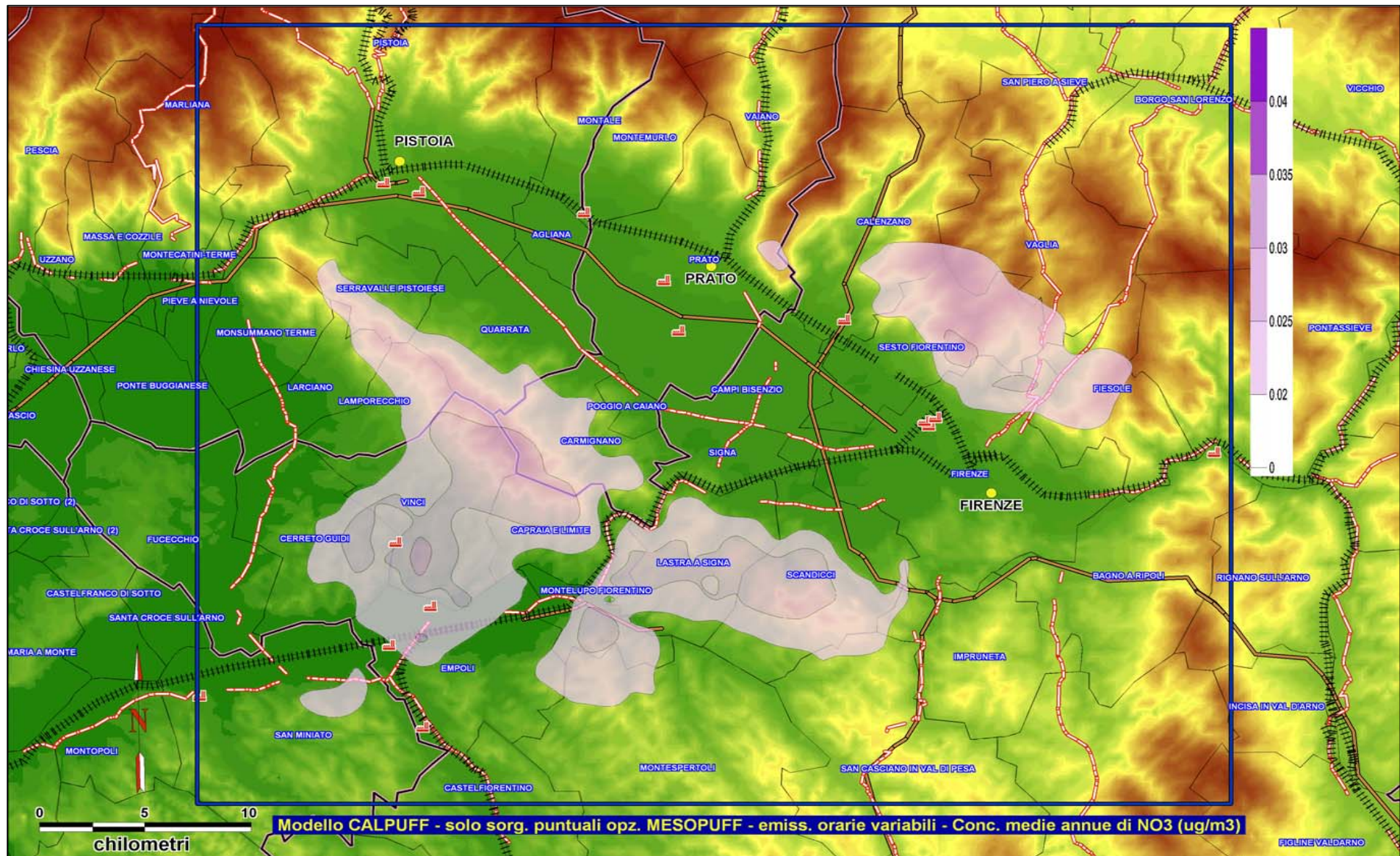
**Fig. 37** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di NO<sub>x</sub> dovute alle sorgenti puntuali stimate dal modello CALPUFF nell'area di studio (run 4: scenario emissivo attuale; meccanismo chimico MESOPUFF-II; emissioni orarie variabili).

#### 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF nell'area di studio



**Fig. 38** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di HNO<sub>3</sub> dovute alle sorgenti puntuali stimate dal modello CALPUFF nell'area di studio (run 4: scenario emissivo attuale; meccanismo chimico MESOPUFF-II; emissioni orarie variabili).

#### 4. Applicazione del modello diffusionale CALPUFF nell'area di studio



**Fig. 39** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di NO<sub>3</sub> dovute alle sorgenti puntuali stimate dal modello CALPUFF nell'area di studio (run 4: scenario emissivo attuale; meccanismo chimico MESOPUFF-II; emissioni orarie variabili).



## 5. Applicazione del modello diffusionale CALGRID modificato

### 5.1. Riscrittura del codice originale del modello CALGRID v. 1.6b

#### 5.1.1 Descrizione delle modifiche introdotte

Sia per il modello meteorologico CALMET [2] che per quello diffusionale CALPUFF [3], è stato possibile utilizzare le versioni più aggiornate dei codici liberamente scaricabili da rete; per la precisione, la versione del modello CALMET utilizzata è stata la 5.2 (aggiornata al 02/06/2000), mentre quella del modello CALPUFF utilizzata è stata la 5.5 (aggiornata al 30/07/2001).

Diversamente, l'ultima versione del modello diffusionale CALGRID [4] liberamente scaricabile da rete e quindi utilizzabile nel presente lavoro è la 1.6b (aggiornata all'11/07/1996). Per ottenere i risultati modellistici attesi nell'ambito del progetto in esame dall'applicazione del modello CALGRID, si è pertanto reso necessario procedere ad un corposo intervento all'interno del codice originale del modello stesso, a partire dall'introduzione di una serie di funzioni atte a facilitarne l'utilizzo, allineandolo a quello dei modelli CALMET e CALPUFF.

Le principali modifiche introdotte nel codice originale di CALGRID sono state rivolte principalmente nel personalizzare la gestione delle opzioni di *run* del modello, quella delle operazioni di lettura dei *file* di *input*, quella delle trasformazioni chimiche, e soprattutto quella delle uscite prodotte dal modello, sia in formato numerico che grafico.

In dettaglio, le modifiche introdotte all'interno del codice originale del modello CALGRID v. 1.6b sono riassunte in quanto segue:

- 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 [8] 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.

In linea generale, nell'introduzione delle modifiche al codice originale di CALGRID l'intendimento di fondo è stato quello di non stravolgere la logica funzionale del modello, lasciando inalterata la possibilità di utilizzarlo anche nella modalità tradizionale. In ragione di ciò, per ogni nuova opzione introdotta, ne esiste una corrispondente di difetto, che si attiva cioè in assenza di personalizzazione.

Ad es., nell'istruzione stessa di *run* del modello da terminale, con la versione modificata di CALGRID è possibile utilizzare l'analoga sintassi adottata dai modelli CALMET e CALPUFF, ossia:

```
CALGRID.EXE "Nome_file_personalizzato_CALGRID.INP".
```

Se invece si vuole adottare la sintassi tradizionale di esecuzione di CALGRID, ossia:

```
CALGRID.EXE,
```

il modello CALGRID utilizzerà come *file* di controllo in lettura il *file* di difetto "CALGRID.INP", che naturalmente dovrà esser presente nella stessa cartella di lavoro di "CALGRID.EXE". In tal caso, ovviamente, l'intero *run* sarà eseguito senza poter introdurre alcun tipo di personalizzazione, e quindi, in particolare, tutti i nomi dei *file* di *input* e *output* saranno quelli rigidamente prestabiliti della versione originale.

```

*****
PARAMETRI_PERSONALIZZATI
*****
-----
0.  OPZIONI GENERALI
    (0 = No    1 = Si)
-----
0.1 Stampa opzioni su schermo
-----
    IopzStampa = 1
-----
1.  FILE DI INPUT
    (Formato file:  1 = binario  2 = ASCII)
-----
1.1 Meteo
-----
    CMET_GEN_FEB.ASC
    IfmtCMET = 2
1.2 Emissioni
-----
    PTEMARB.ASC
    IfmtPTMARB = 2
    AREM_EmisCost.ASC
    IfmtAREM = 2
-----
2.  OPZIONI INTERNE
-----
2.1 Trasformazioni chimiche
    (0 = No    1 = Si)
-----
    IopzChim = 0
-----
3.  FILE DI OUTPUT
    (0 = No    1 = Si)
-----
3.1 Concentrazioni
    (letto solo se ICON=1)
-----
    CONC_Gen_Feb.DAT
3.2 Flussi dep. secca
    (letto solo se IDRY=1)
-----
    DFLX_LaMMA.DAT
3.3 U. misura
    (1=mg/m3  2=ug/m3  3=ng/m3)
-----
    IuMis = 2
3.4 Mappe per SURFER
-----
    IopzMappe = 1
    Imed_lh = 1
    Imed_Tot = 1
    Imed_NAVG = 1
    NAVG = 24
3.5 Serie Temporali
-----
    IopzSerieT = 1
    NpuntiStaz = 3
    EMPOLI_RIDOLFI
    I(1) = 13
    J(1) = 10
    FIRENZE_ROSELLI
    I(2) = 36
    J(2) = 16
    PISTOIA_ZAMENHOFF
    I(3) = 10
    J(3) = 33

```

**Fig. 40** – Listato d'esempio dell'estensione predisposta in coda al file "CALGRID.INP" per consentire l'introduzione dei parametri personalizzati del run.

La personalizzazione del *run* di CALGRID prevede da parte dell'utente l'introduzione di una serie di parametri specificati nell'estensione posta in coda al *file* di controllo "CALGRID.INP", secondo quanto illustrato in Fig. 40. Nel caso in cui il codice di CALGRID rilevi alla fine del *file* "CALGRID.INP" la parola-chiave "PARAMETRI\_PERSONALIZZATI", procede con la lettura di tutti i parametri

personalizzati che seguono, suddivisi per categoria (opzioni generali, *file* di *input*, opzioni interne, *file* di *output*); in caso contrario, l'esecuzione di CALGRID avviene in maniera tradizionale, senza prendere in considerazione alcuna personalizzazione.

Tra le diverse personalizzazioni possibili, è prevista anche quella che consente la lettura dei *file* meteo e delle emissioni, oltre che nel formato predefinito (binario), anche in formato ASCII. Tale accorgimento si rivela particolarmente utile nella preparazione dei *file* delle emissioni ("PTEMARB.DAT" e "BAEMARB.DAT"), che possono essere in formato testuale come previsto dal modello CALPUFF, senza la necessità di dover essere convertiti in formato binario per CALGRID attraverso gli specifici binarizzatori "ASCTOEM2.EXE" ed "ASCTOEM4.EXE", da compilarli ogni qual volta si cambino le specifiche del caso-studio.

Anche nella lettura del *file* di *input* prodotto da CALMET è stato introdotto l'accorgimento che ne consente la lettura anche in formato ASCII. Ma la modifica più rilevante in questo senso consiste nell'aver allineato il codice di CALGRID alle versioni di CALMET a partire dal "livello 980304" (ossia dalla data del 04/03/98 in poi), attraverso l'aggiunta di un nuovo record in lettura che tenga conto del nuovo record n.3 in scrittura presente per l'appunto nel codice di CALMET dal predetto livello in poi. Tale modifica rende quindi la versione di CALGRID modificata utilizzabile per tutte le più recenti versioni di CALMET.

Uno dei principali obiettivi del presente lavoro è quello di applicare il modello CALGRID in modalità inerte, ossia disattivando completamente il complesso insieme delle trasformazioni chimiche che portano alla formazione degli inquinanti fotochimici. Per raggiungere tale obiettivo sono stati eseguiti all'interno del codice di CALGRID degli interventi consistenti e mirati, rivolti da una parte ad inibire *in toto* l'attivazione dei meccanismi chimici, e dall'altra a preservare l'insieme delle informazioni e dei dati necessari in ingresso al modello. In particolare, inibendo la scelta delle trasformazioni chimiche, non è necessaria la lettura dei *file* ".RXP" e ".MOD" (contenenti tutte le specifiche del meccanismo chimico utilizzato) e non viene prodotto in uscita il *file* "CHMOUT1" (consuntivo dettagliato della sequenza di tutte le reazioni chimiche che hanno luogo). Poiché tuttavia in assenza del *file* di *input* ".MOD" non sono note le specie chimiche da trattare né i loro pesi molecolari, per fornire a CALGRID l'insieme di tali informazioni è prevista la lettura di un nuovo *file*, "LIB\_SPECIE.DAT", creato ex-novo a tale scopo; il numero di tali specie chimiche, pari a 50, è stato mantenuto fisso e non modificabile per non stravolgere la struttura del codice di CALGRID.

C'è da osservare che scegliere di applicare CALGRID in modalità inerte inibendo del tutto le trasformazioni chimiche riduce enormemente i tempi di calcolo del modello, considerato che si stima che all'incirca il 70% del tempo di calcolo in un *run* di CALGRID sia occupato dalle operazioni legate al modulo fotochimico.

Indubbiamente la parte più corposa degli interventi sul codice originale di CALGRID è stata quella volta a personalizzare i risultati forniti in uscita dal modello. A tale scopo, è stata creata una nuova subroutine, chiamata "CALGRID\_POST" (Tab. 5), concepita per sostituire completamente il postprocessore CALPOST, nativamente designato per estrarre le uscite in formato binario prodotte da CALGRID (*file* "CONC.DAT" e "DFLX.DAT").

L'implementazione di tale nuova subroutine consente di produrre – per ogni specie chimica e per ogni layer selezionati – due tipi di uscite: da una parte, una serie di mappe di valori spaziate sul grigliato di calcolo in formato compatibile con SURFER, e quindi immediatamente plottabili nella forma di isocurve di valori; dall'altra, le serie storiche riassuntive dei valori stimati dal modello in corrispondenza di un numero a scelta di celle del grigliato di calcolo, peraltro immediatamente processabili tramite un foglio elettronico. C'è da dire che, per quanto riguarda le uscite in formato SURFER, è possibile specificare l'intervallo temporale di mediazione di ciascuna mappa (1 ora, 24 ore, intero *run*); viceversa, le serie temporali forniscono cumulativamente per l'intera durata del *run* i valori stimati ora per ora. Inoltre, per un più comodo utilizzo di tali uscite, per le mappe in formato SURFER viene creato un *file* per ogni diversa combinazione delle specie, dei layer e degli intervalli di mediazione prescelti, mentre per i *file* in formato serie temporali viene prodotto un *file* per ogni specie selezionata.

Da osservare che i valori stimati dal modello – trattandosi di un codice euleriano a griglia – corrispondono a medie spaziali sul volume di cella considerato, e pertanto i valori riportati nei *file* delle serie temporali sono appunto delle medie di volume per cella, confrontabili con le analoghe quantità misurate dalle stazioni chimiche ubicate all'interno della stessa cella solo nel caso tale ubicazione sia geograficamente congruente con la struttura spaziale del grigliato 3-D di CALGRID.

Anche in questo caso viene preservata l'originalità del modello CALGRID, nel senso che i *file* binari "CONC.DAT" e "DFLX.DAT" vengono comunque prodotti anche se si rinuncia alle uscite personalizzate.

Tab. 4 – Elenco delle subroutine del codice originale di CALGRID 1.6b oggetto di modifica.

N.	Nome subroutine	Funzione	Natura modifica
1	COMP	modulo principale di calcolo di CALGRID	lettura delle specie chimiche (in numero fisso e non modificabile pari a 50) e dei corrispondenti pesi molecolari da uno specifico file esterno modificabile dall'utente "LIB_SPECIE.DAT"
2	OPENFL	apertura dei file "CALGRID.INP" e "CALGRID.LST"	lettura del file personalizzato "CALGRID.INP" da terminale
3	OPENOT	apertura di tutti i file di input ed output diversi da "CALGRID.INP" e "CALGRID.LST"	lettura dei file di input "CALMET.DAT", "PTEMARB.DAT" e "AREM.DAT" anche in formato ASCII
4	OUTPUT	scrittura dei file di output	aggiunta di una variabile interna necessaria al calcolo delle medie temporali parziali
5	REACF	lettura dei file "CALGRID.INP"	<ul style="list-style-type: none"> <li>• lettura dei parametri personalizzati</li> <li>• attivazione/disattivazione delle trasformazioni chimiche a seconda dell'opzione scelta</li> <li>• (eventuale) stampa su terminale di tutti i parametri personalizzati</li> </ul>
6	MET1	lettura dell'header del file "CALMET.DAT"	aggiunta del nuovo record n.3 presente nei file "CALMET.DAT" a partire dal "livello 980304" di CALMET
7	RDR1D	lettura array 1-D reale del file "CALMET.DAT"	lettura del file di input "CALMET.DAT" anche in formato ASCII
8	RDR2D	lettura array 2-D reale del file "CALMET.DAT"	lettura delle label "U-LEV", "V-LEV", "WFACE", "T-LEV" anche dal file "CALMET.DAT" in formato ASCII
9	RDI1D	lettura array 1-D intero del file "CALMET.DAT"	lettura del file di input "CALMET.DAT" anche in formato ASCII
10	RDI2D	lettura array 2-D intero del file "CALMET.DAT"	lettura del file di input "CALMET.DAT" anche in formato ASCII
11	RDHDEM2	lettura dell'header del file "PTEMARB.DAT"	lettura del file di input "PTEMARB.DAT" anche in formato ASCII
12	RDTIEM2	lettura record atemporali del file "PTEMARB.DAT"	lettura del file di input "PTEMARB.DAT" anche in formato ASCII
13	RDEM2	lettura record temporali del file "PTEMARB.DAT"	lettura del file di input "PTEMARB.DAT" anche in formato ASCII
14	RDHDEM4	lettura dell'header del file "AREM.DAT"	lettura del file di input "AREM.DAT" anche in formato ASCII
15	RDEM4	lettura record del file "AREM.DAT"	lettura del file di input "AREM.DAT" anche in formato ASCII
16	RDEMREC	lettura emissioni del file "AREM.DAT"	lettura del file di input "AREM.DAT" anche in formato ASCII
17	SETUP	modulo principale di setup di CALGRID	lettura delle specie chimiche (in numero fisso e non modificabile pari a 50) e dei corrispondenti pesi molecolari da uno specifico file esterno modificabile dall'utente "LIB_SPECIE.DAT"
18	CHEMI	apertura del file di input/output delle trasformazioni chimiche	<ul style="list-style-type: none"> <li>• apertura e lettura del file ".RXP" solo nel caso l'opzione delle trasformazioni chimiche sia attivata</li> <li>• apertura e lettura del file ".MOD" solo nel caso l'opzione delle trasformazioni chimiche sia attivata</li> <li>• apertura e scrittura del file "CHMOUT1" nel caso l'opzione delle trasformazioni chimiche sia attivata</li> <li>• attribuzione dei pesi molecolari delle specie chimiche anche nel caso non si usi l'opzione delle trasformazioni chimiche</li> </ul>

**Tab. 5** – Elenco delle nuove subroutine implementate all'interno del codice originale di CALGRID 1.6b.

N.	Nome subroutine	Funzione
1	CALGRID_POST	scrittura delle uscite di CALGRID per ora, specie e layer in formato mappa SURFER e creazione delle serie temporali orarie nei recettori

### 5.1.2 Dettagli degli interventi sul codice

Al fine di localizzare gli interventi apportati al codice di CALGRID v. 1.6b e di precisarne la natura, in Tab. 3 sono elencate tutte le subroutine oggetto di modifica; in Tab. 4 viene inoltre descritta la nuova subroutine, "CALGRID\_POST", introdotta *ex novo* all'interno del codice.

In Fig. 41 è presentata – a titolo d'esempio – la struttura schematica di tutte le nuove istruzioni introdotte nel codice di CALGRID per quanto attiene alla scrittura dei *file* in uscita.

Come si può osservare, la struttura funzionale degli interventi segue la logica "telescopica" del codice originale, e nello specifico quella del modulo centrale di calcolo "COMP", al cui interno si attiva la chiamata alla subroutine "OUTPUT", che gestisce la scrittura di tutti i *file* d'uscita (Tab. 3). All'interno della subroutine "COMP" è prevista innanzitutto una serie di istruzioni "preparatorie" atte a costruire i nomi di tutti i *file* personalizzati in uscita scelti dall'utente, nomi costruiti in funzione delle specie, dei layer e degli intervalli di mediazione selezionati, e implicitamente dipendenti da data e ora iniziali e finali del *run*.

Quando ha inizio il ciclo principale delle ore del *run* (IRLG) di CALGRID, nella sezione di codice che presiede alla scrittura dei *file* di uscita si attiva la chiamata alla specifica subroutine "OUTPUT", al cui interno sono state introdotte le nuove istruzioni finalizzate alla scrittura dei *file* personalizzati in uscita.

Per ogni ora del *run*, all'interno della subroutine "OUTPUT" si attiva il ciclo delle specie (NSA) e dei layer (NZ) prescelti, che per ogni passo iterativo chiama la nuova subroutine "CALGRID\_POST": questa cicla su tutte le celle del grigliato di calcolo (NX ed NY), attribuendo a ciascuna il valore corrispondente in accordo con gli intervalli di mediazione temporali scelti. Più precisamente, per ogni passo d'iterazione, "CALGRID\_POST" scrive per l'ora in esame i *file* delle medie temporali orarie in formato SURFER determinandone in pari tempo minimo, massimo e media spaziali utili per SURFER, e inoltre archivia i valori in corrispondenza dei recettori – cioè delle celle – selezionati.

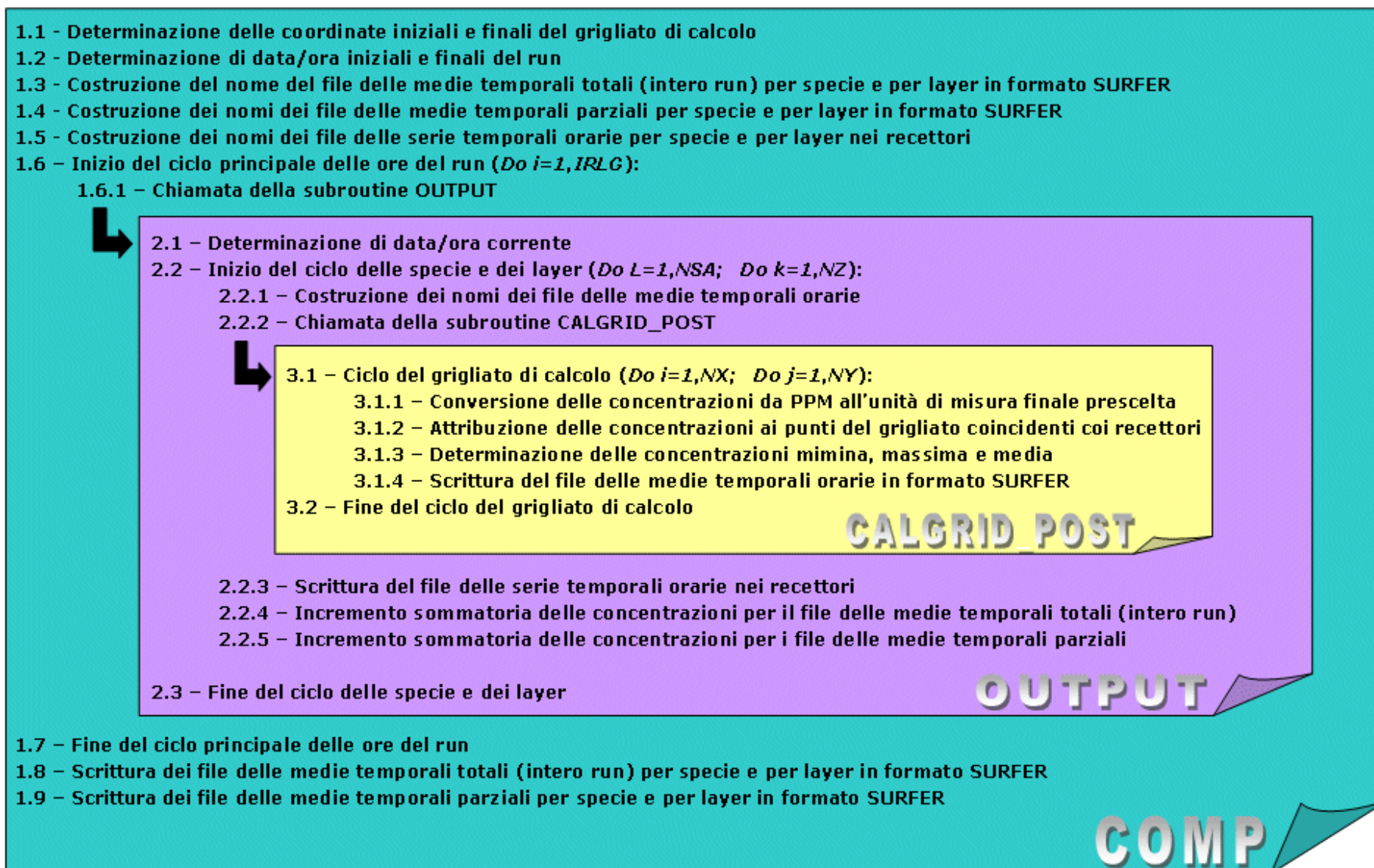


Fig. 41 - Sequenza schematica delle nuove istruzioni implementate nella subroutine "COMP" all'interno del codice originale di CALGRID v. 1.6b.



In uscita da "CALGRID\_POST" il controllo torna alla subroutine "OUTPUT", che provvede ad aggiornare per l'ora in esame la scrittura dei valori delle serie temporali orarie nei recettori e ad incrementare le somme parziali dei valori in tutte le celle per i *file* delle medie temporali in formato SURFER.

Alla fine del ciclo delle specie e dei layer, il controllo esce da "OUTPUT" e torna al modulo principale di calcolo "COMP", in cui si conclude il ciclo principale delle ore di CALGRID. In conclusione, per ogni specie e per ogni layer prescelti, all'interno di "COMP" vengono scritti i *file* delle medie temporali parziali e totali in formato SURFER.

## 5.2 Configurazione di CALGRID e dettaglio dei *run* eseguiti

### 5.2.1 Configurazione di CALGRID

CALGRID è stato configurato nell'area di studio secondo le specifiche comuni descritte in § 3.2.1. L'applicazione è stata condotta in modalità *long-term* con cadenza oraria introducendo come dati di emissione quelli relativi alle sole sorgenti areali, coincidenti con un reticolo a maglie quadrate di 1 Km di lato che si sovrappone perfettamente a quello di calcolo del modello (Figg. 4, 5 e 6).

Tali dati sono stati inseriti in ingresso a CALGRID predisponendo lo specifico *file* esterno "AREM.DAT", in formato ASCII, in grado di fornire le quote di emissione specifiche di ogni cella della simulazione annua.

In termini operativi, e alla stregua di quanto fatto nell'applicazione del modello CALPUFF (§ 4.2), per ogni simulazione annua di CALGRID, a fronte dell'unico *file* delle emissioni areali "AREM.DAT", sono stati utilizzati in *input* 6 distinti *file* meteo "CALMET.DAT". Anche per il caso di CALGRID, inoltre, le uscite grafiche hanno riguardato sia la ricostruzione delle mappe sul territorio delle concentrazioni medie annue al suolo, che gli andamenti delle serie temporali delle concentrazioni orarie stimate in corrispondenza dei recettori presi a riferimento (Tab. 2).

### 5.2.2 Descrizione dei *run* eseguiti

L'impostazione dei *run* del modello CALGRID è stata fatta prendendo in esame unicamente gli scenari emissivi e la disaggregazione spaziale delle emissioni, in quanto per la trattazione chimica la modalità prescelta è stata sempre quella inerte. In dettaglio, le combinazioni di calcolo previste si possono riassumere come segue:

- scenari emissivi (1): iniziale (attuale);

- disaggregazione temporale emissioni (2): nessuna (emissioni costanti); oraria (emissioni variabili).

Gli inquinanti analizzati sono stati il PM<sub>10</sub>, l'SO<sub>x</sub> e l'NO<sub>x</sub>.

In definitiva, i *run* eseguiti con CALGRID in base alle diverse combinazioni di calcolo sono stati 2, così riassumibili:

- *run 1* : scenario emissivo iniziale (attuale); emissioni costanti; modalità inerte; inquinanti PM<sub>10</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>;
- *run 2* : scenario emissivo iniziale (attuale); emissioni variabili su base oraria; modalità inerte; inquinanti PM<sub>10</sub>, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>;

## 5.3 Applicazione del modello ed analisi dei risultati

### 5.3.1 Le mappe di concentrazione sul territorio

Per ognuno dei *run* di CALGRID eseguiti (§ 5.2.2), sono state elaborate le mappe delle concentrazioni medie annue dovute alle sorgenti areali a griglia presenti nell'area di studio. A differenza del modello CALPUFF, in uscita CALGRID è in grado di fornire le stime di concentrazione anche in corrispondenza dei diversi strati verticali che caratterizzano il grigliato 3-D di calcolo. Per questa ragione, e segnatamente per quanto attiene a titolo d'esempio al *run 2*, in uscita da CALGRID sono state elaborate anche le mappe di concentrazione relative ai più significativi livelli verticali, che corrispondono di fatto ai primi tre.

In particolare, nelle Figg. 44, 45 e 46 sono illustrate le mappe relative al *run 1*, mentre le Figg. 47÷54 mostrano gli andamenti del *run 2*.

Esaminando la distribuzione spaziale delle concentrazioni al suolo stimate dal modello nel contesto territoriale per entrambi i *run*, dall'esame delle mappe si evidenzia come gli andamenti medi annui degli inquinanti considerati (PM<sub>10</sub>, NO<sub>x</sub> ed SO<sub>x</sub>) presentino una distribuzione spaziale formalmente simile, a parte la scala dei valori. I valori di concentrazione più elevati si raggiungono nell'area compresa tra Firenze Nord e Sesto Fiorentino; massimi secondari di concentrazione si rilevano inoltre nell'area di Prato, nella zona compresa tra Agliana e Pistoia, e, sebbene in misura minore, nell'area compresa tra Montelupo Fiorentino ed Empoli. La conformazione della distribuzione spaziale delle concentrazioni risente anche in questo caso – ovviamente – dalle condizioni meteorologiche prevalenti dell'area: in particolare, si evidenzia una direttrice principale di flusso delle masse d'aria che segue

l'ampia piana che si estende da Firenze fino a Pistoia; una seconda direttrice preferenziale di trasporto delle masse d'aria è invece quella orientata secondo l'asse SudOvest-NordEst, data cioè dall'incanalamento nella valle dell'Arno a partire dal comprensorio empoiese in direzione di Firenze.

In termini quantitativi, dall'esame delle mappe relative ai 2 *run* eseguiti dal modello si evidenziano valori delle concentrazioni media annue di  $PM_{10}$  ed  $SO_x$  che risultano inferiori di un fattore 10 rispetto a quelli di  $NO_x$ .

Confrontando invece gli andamenti al suolo in base alla diversa schematizzazione temporale delle emissioni, e cioè confrontando quelli relativi al *run* 1 (emissioni costanti, Figg. 44, 45 e 46) con quelli relativi al *run* 2 (emissioni variabili, Figg. 47, 49 e 52), si osservano in generale valori stimati che nel caso delle emissioni variabili risultano leggermente più bassi rispetto al caso delle emissioni costanti.

Come accennato, segnatamente per il *run* 2, in aggiunta alle uscite illustrate nelle Figg. 47, 49 e 52, che descrivono la distribuzione delle concentrazioni in corrispondenza del primo livello verticale di CALGRID (10 m s.l.s.), sono stati elaborati anche gli analoghi andamenti in corrispondenza degli strati verticali superiori del grigliato del modello. Poiché – ovviamente – i valori delle concentrazioni si riducono drasticamente all'aumentare della quota dal suolo, annullandosi praticamente già in corrispondenza del quarto strato verticale, nelle mappe sono stati rappresentati gli andamenti relativi ai primi tre livelli per  $NO_x$  ed  $SO_x$ , ai primi due per il  $PM_{10}$ .

Nelle Figg. 47÷48, 49÷51 e 52÷54, in particolare, sono illustrate le evoluzioni verticali delle concentrazioni medie annue dei tre inquinanti ( $PM_{10}$ ,  $NO_x$  ed  $SO_x$ , rispettivamente) stimate da CALGRID nei primi livelli, ossia fino alla quota di circa 230 m s.l.s.

Dall'analisi degli andamenti, si osserva una pressochè totale estinzione delle concentrazioni già nel quarto strato verticale, caratterizzato da una quota intermedia pari a circa 350 m s.l.s. Se ne deduce che le concentrazioni si annullino a partire all'incirca dai 250-300 m dal suolo.

Confrontando gli andamenti in base all'inquinante, si nota come i valori di concentrazione degli  $SO_x$  e di  $PM_{10}$  risultino nel complesso sempre inferiori a quelli degli  $NO_x$ : già all'interno del secondo *layer* (125 m) si registrano valori modesti di  $SO_x$  e di  $PM_{10}$  praticamente su tutto il dominio spaziale. Al contrario, l'estinzione delle concentrazioni all'aumentare della quota si presenta più graduale per gli  $NO_x$ .

In termini geografici, il maggior ristagno degli inquinanti anche per gli strati superiori al primo si registra nell'area compresa tra Firenze Nord e Sesto Fiorentino,

con dei massimi secondari localizzati nella zona di Prato e nell'area compresa tra Agliana e Pistoia.

### 5.3.2 Andamento delle serie storiche di concentrazione nei recettori

Analogamente a quanto fatto per il modello CALPUFF, anche le simulazioni effettuate da CALGRID sono state riferite in corrispondenza dei 15 recettori discreti di riferimento (Tab. 2).

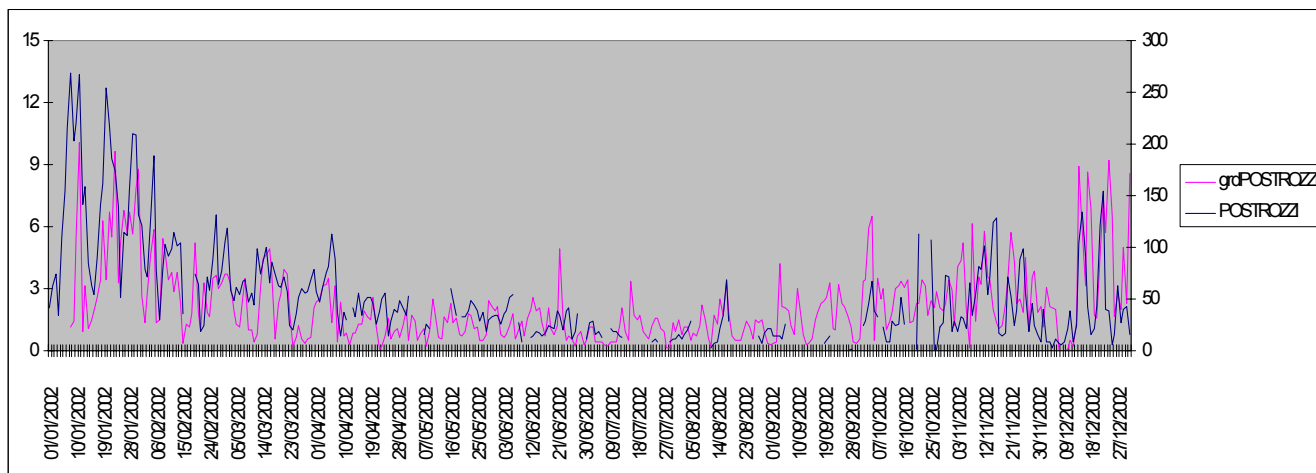
**Tab. 6** – Riassunto delle concentrazioni medie annue di  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  e  $\text{PM}_{10}$  stimate dal modello CALPUFF (run 2) in corrispondenza dei recettori di riferimento contrapposti ai dati di  $\text{PM}_{10}$  misurati.

N.	Nome stazione	Stime modello CALGRID			Dati misurati
		Media annua $\text{NO}_x$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Media annua $\text{SO}_x$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Media annua $\text{PM}_{10}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Media annua $\text{PM}_{10}$ ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
1	BASSI	29.12	0.98	2.74	42.64
2	BOBOLI	24.19	1.42	2.31	37.58
3	GRAMSCI	10.18	0.69	2.05	51.98
4	MOSSE	12.70	0.72	2.13	38.28
5	ROSSELLI	10.92	0.68	2.09	47.35
6	SCANDICCI	24.55	0.77	3.00	42.71
7	CALENZANO	9.36	0.45	1.42	38.05
8	EMPOLI RIDOLFI	14.97	0.66	1.74	26.00
9	MONTELUPO PRATELLE	30.51	0.99	2.97	46.68
10	MONTELUPO MILANI	24.04	1.73	2.99	31.06
11	FERRUCCI	28.92	1.78	3.24	30.29
12	FONTANELLE	34.25	2.31	3.92	39.53
13	STROZZI	30.47	1.92	3.48	55.40
14	ZAMENHOF	43.84	3.05	4.87	21.68
15	MONTALE	42.51	2.48	4.47	53.62

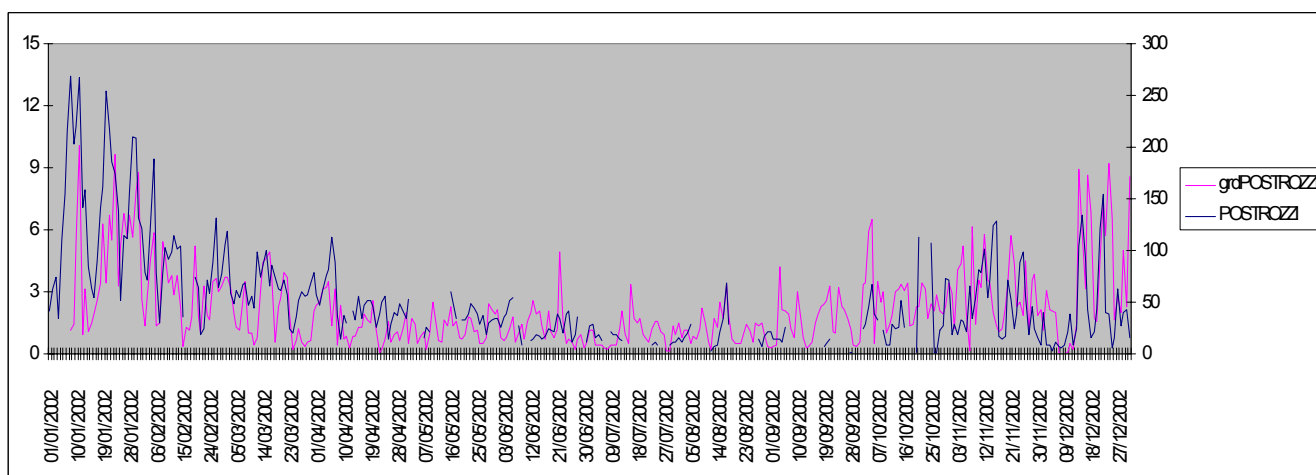
In Tab. 6 sono riassunti i valori medi annui delle concentrazioni di  $\text{PM}_{10}$  stimati da CALGRID per quanto concerne il *run 1*, contrapposti ai dati di  $\text{PM}_{10}$  misurati in corrispondenza delle stesse stazioni chimiche di riferimento. Nella stessa tabella sono anche riportati per completezza i valori medi annui delle concentrazioni di  $\text{SO}_x$  ed  $\text{NO}_x$ .

Per quanto riguarda il  $\text{PM}_{10}$ , si osserva come i valori stimati da CALGRID risultino inferiori di circa un fattore 10 rispetto a quelli misurati dalle centraline. A livello di andamenti medi giornalieri, a differenza di quanto accade per il modello CALPUFF (§ 4.3.2), si può dire che nel caso del modello CALGRID esista una discreta correlazione

tra stime di concentrazione di PM<sub>10</sub> e le relative misure, come risulta dagli andamenti delle serie storiche, di seguito riportati (Prato-Strozzi Fig. 42, Montale Fig. 43), che contrappongono i valori medi giornalieri stimati e misurati.



**Fig. 42** – Andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM10 stimate da CALGRID e misurate nelle stazioni di Prato-Strozzi.



**Fig. 43** – Andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di PM10 stimate da CALGRID e misurate nelle stazioni di Montale.

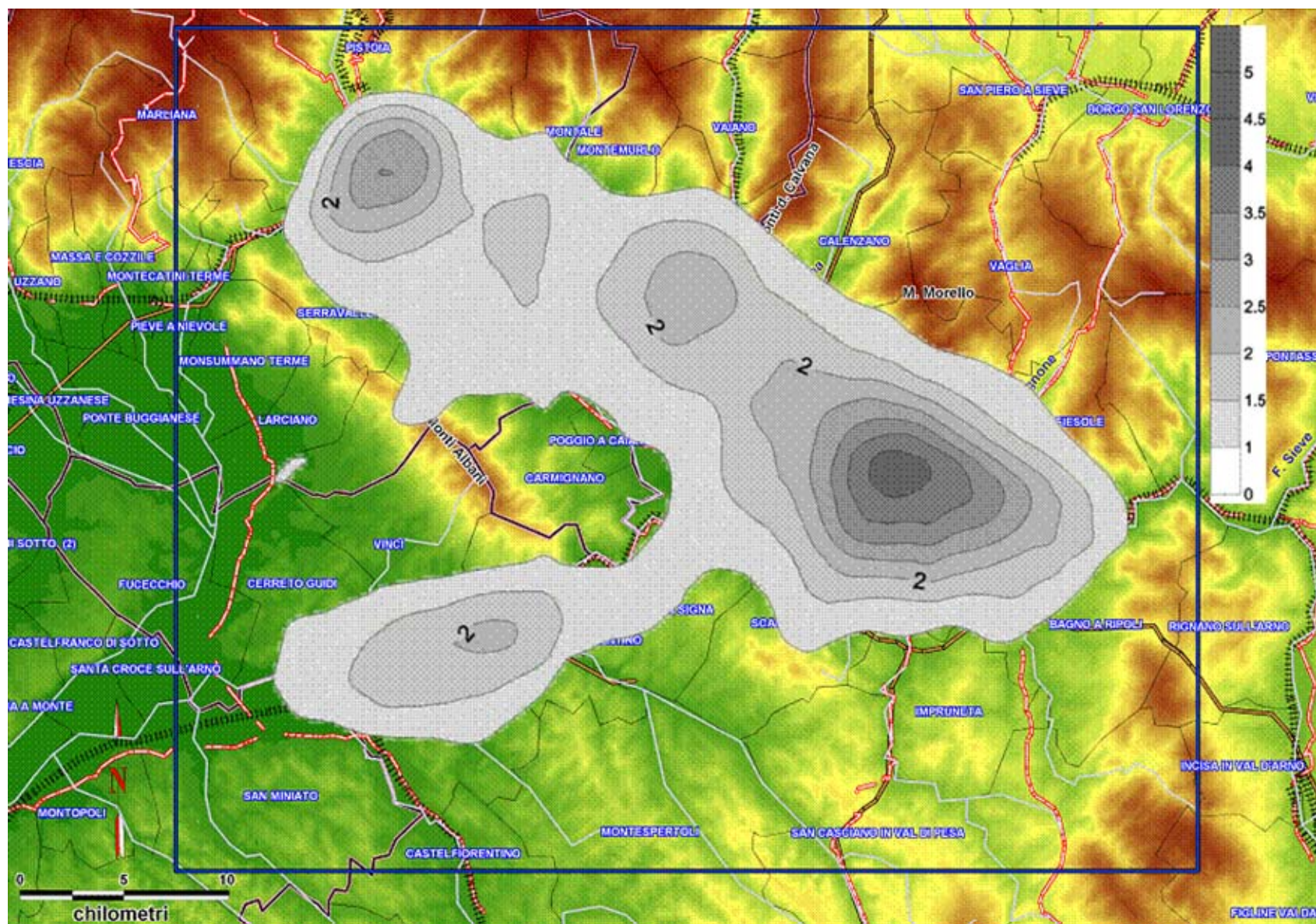
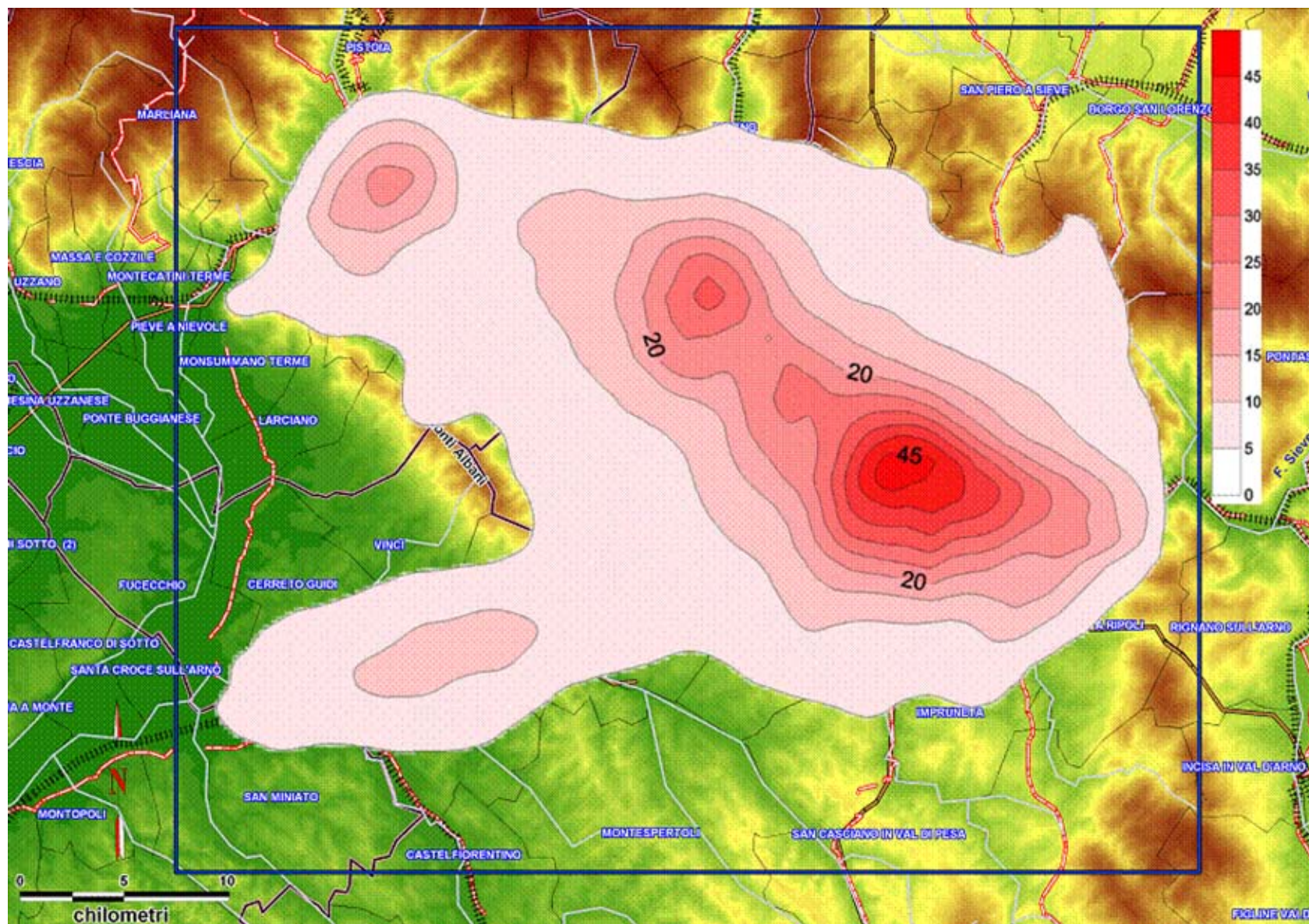
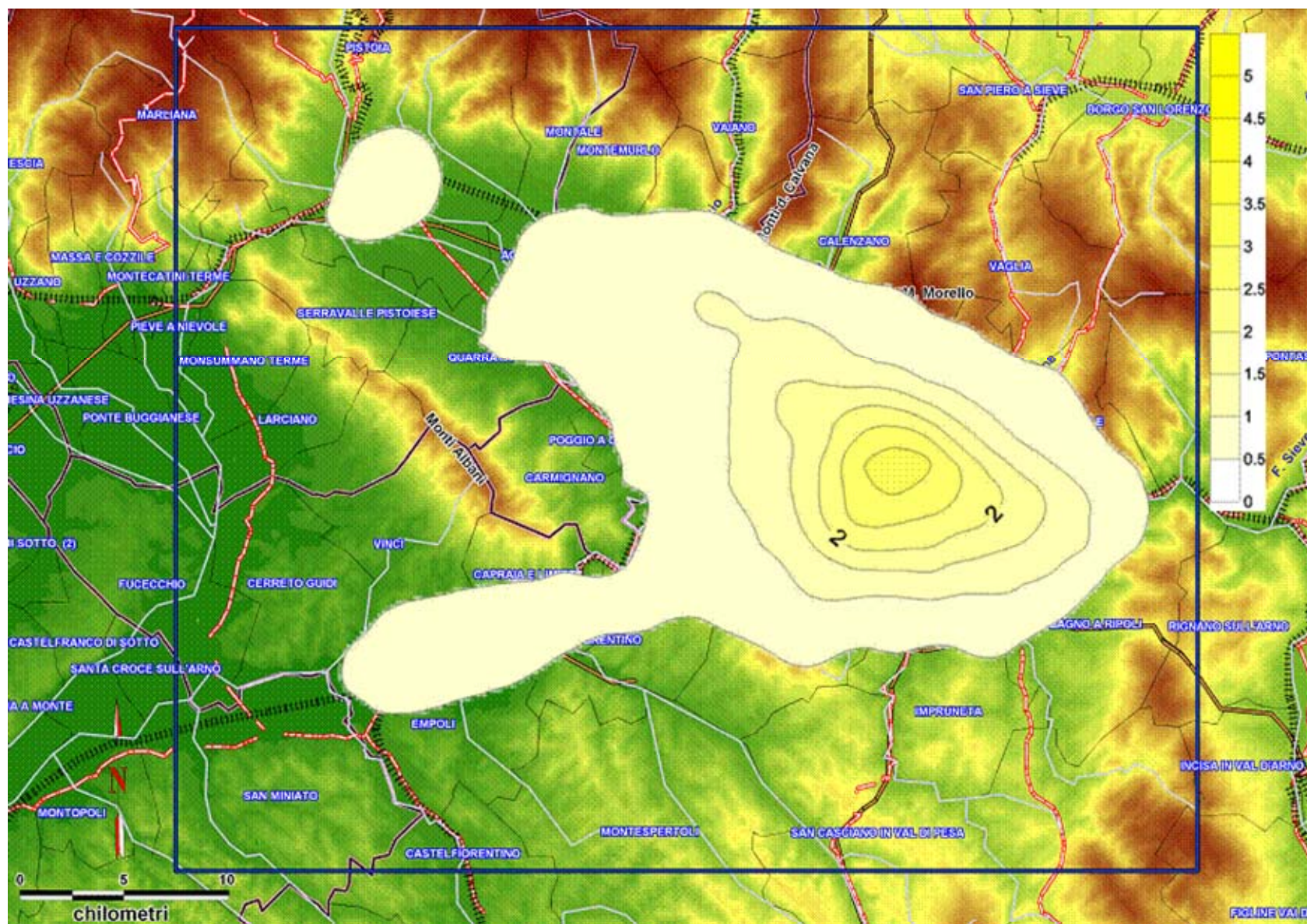


Fig. 44 - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di PM<sub>10</sub> dovute alle sorgenti areali stimate dal modello CALGRID nell'area di studio (run 1: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie costanti).



**Fig. 45** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di  $\text{NO}_x$  dovute alle sorgenti areali stimate dal modello CALGRID nell'area di studio (run 1: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie costanti).



**Fig. 46** - Mappa delle concentrazioni medie annue al suolo di  $SO_x$  dovute alle sorgenti areali stimate dal modello CALGRID nell'area di studio (run 1: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie costanti).



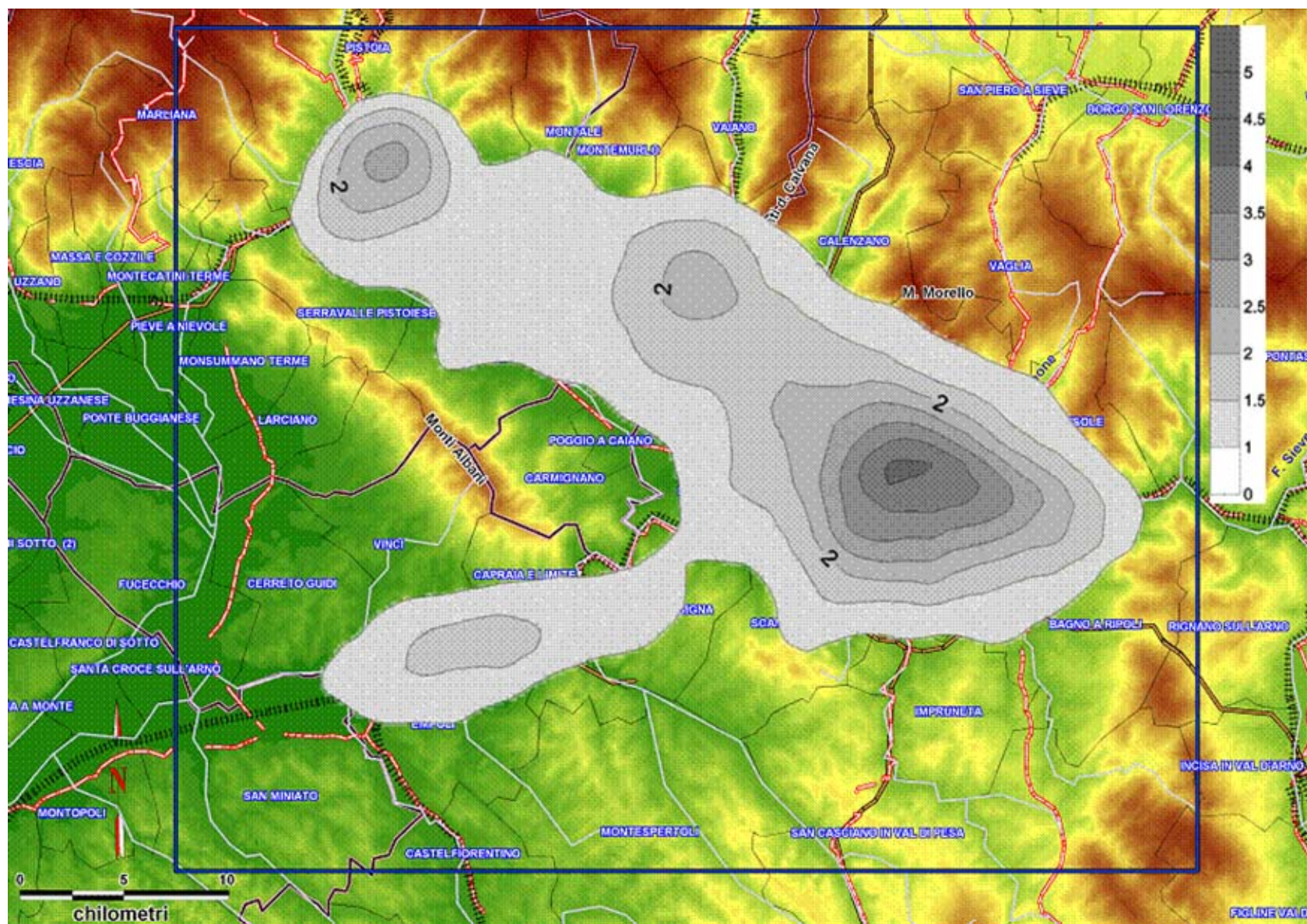


Fig. 47 - Mappa delle concentrazioni medie annue di  $PM_{10}$  nel layer 1 (10 m) dovute alle sorgenti areali stimate dal modello CALGRID nell'area di studio (run 2: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie variabili).

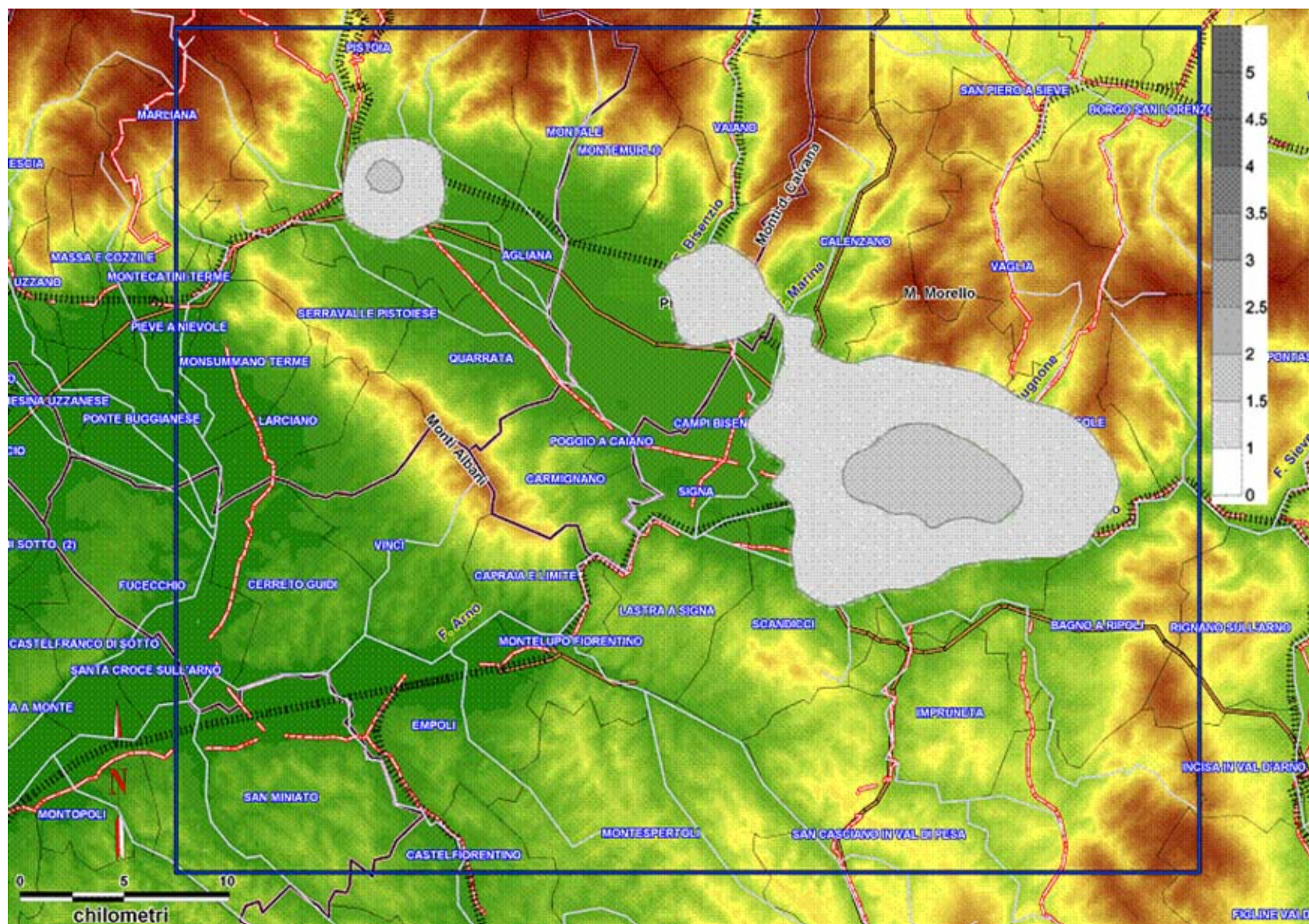
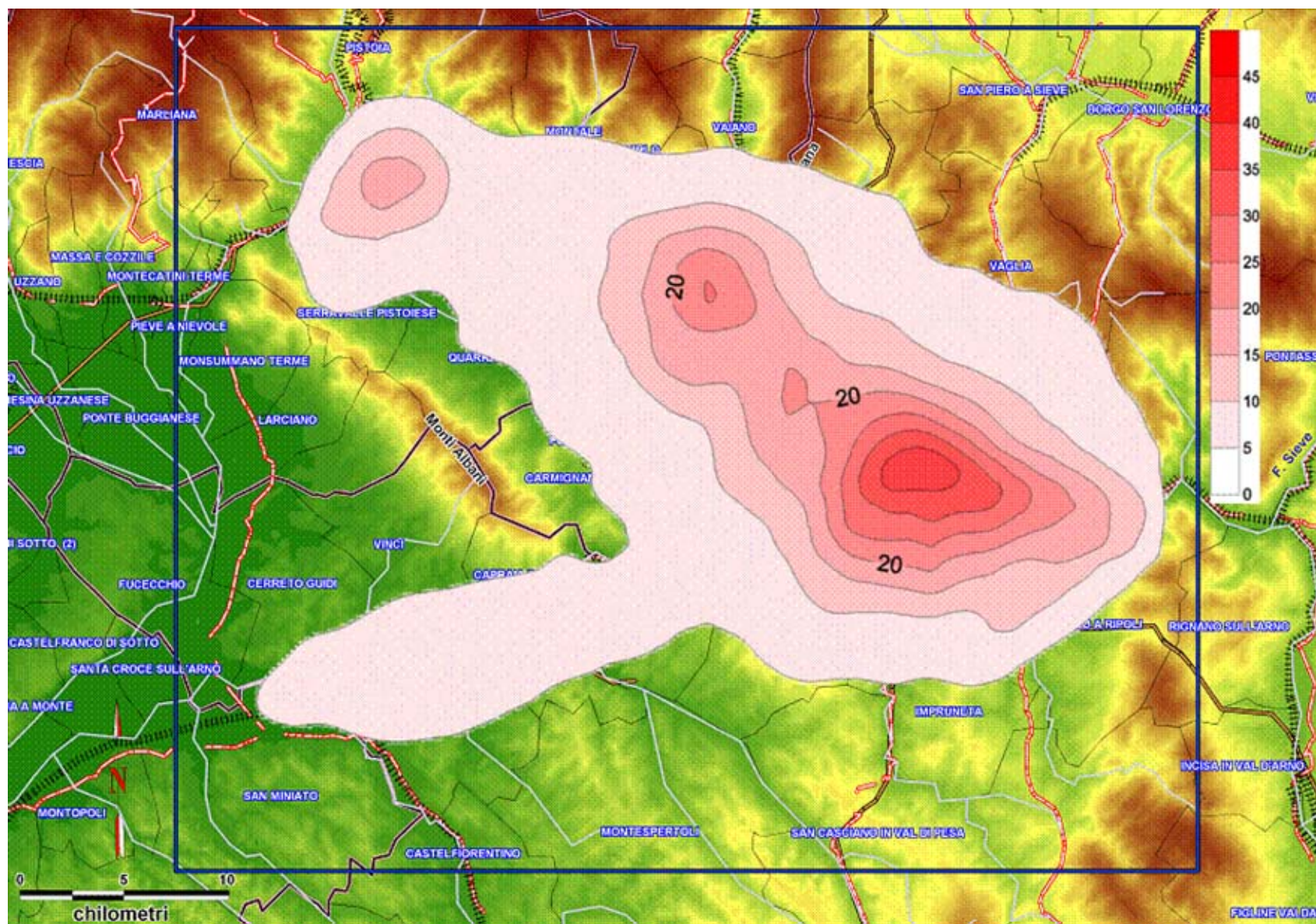
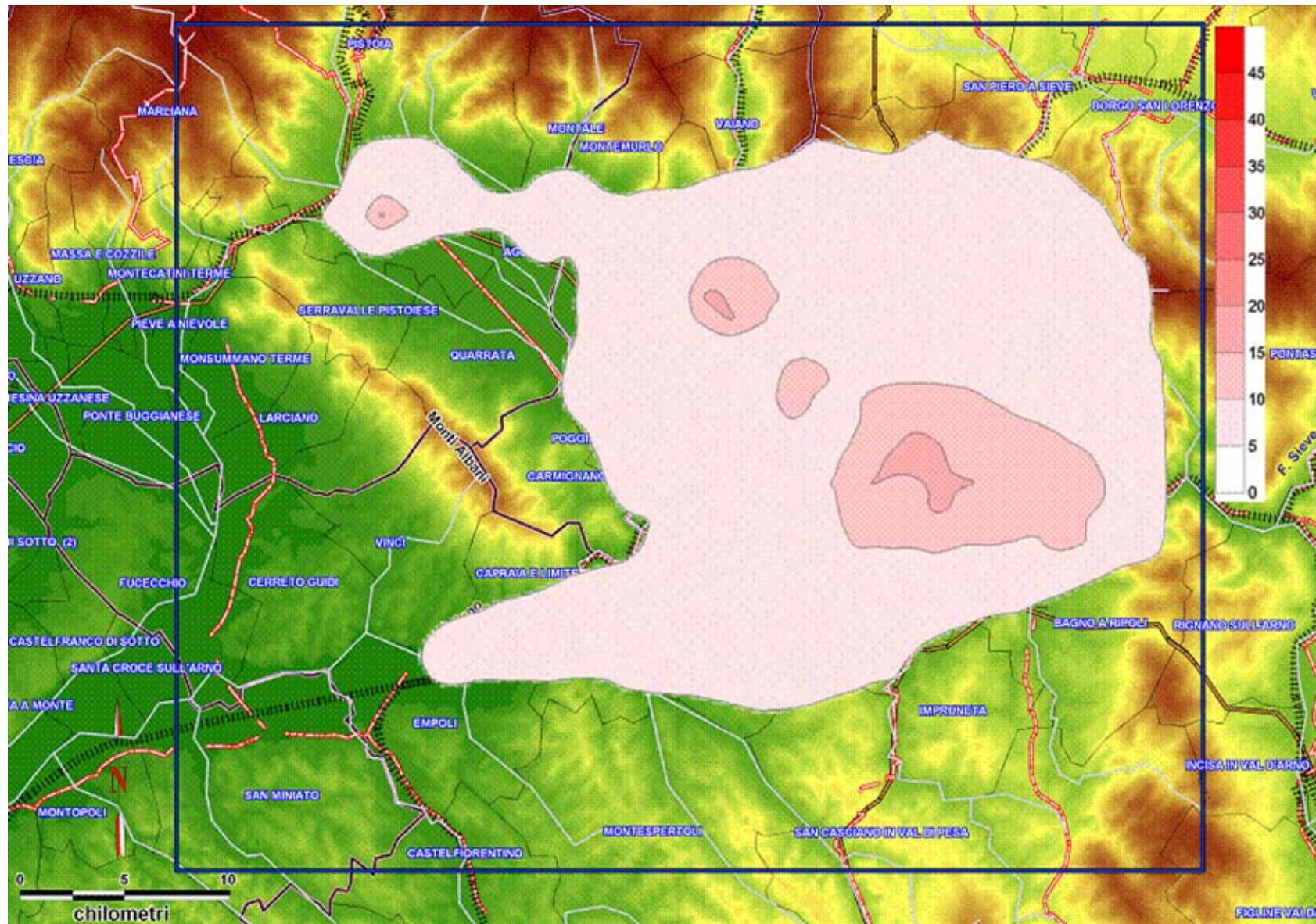


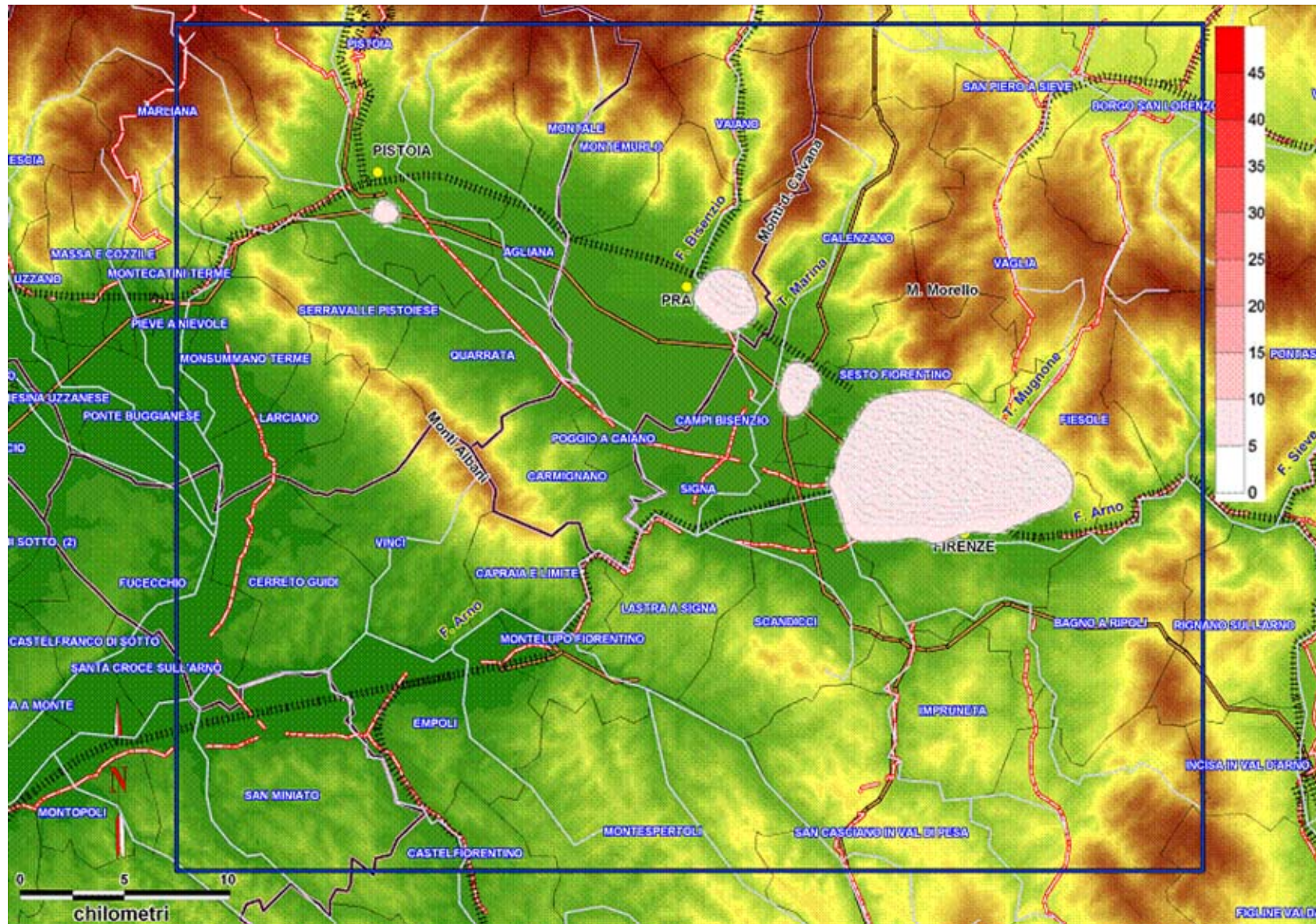
Fig. 48 - Mappa delle concentrazioni medie annue di PM<sub>10</sub> nel layer 2 (125 m) dovute alle sorgenti areali stimate dal modello CALGRID nell'area di studio (run 2: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie variabili).



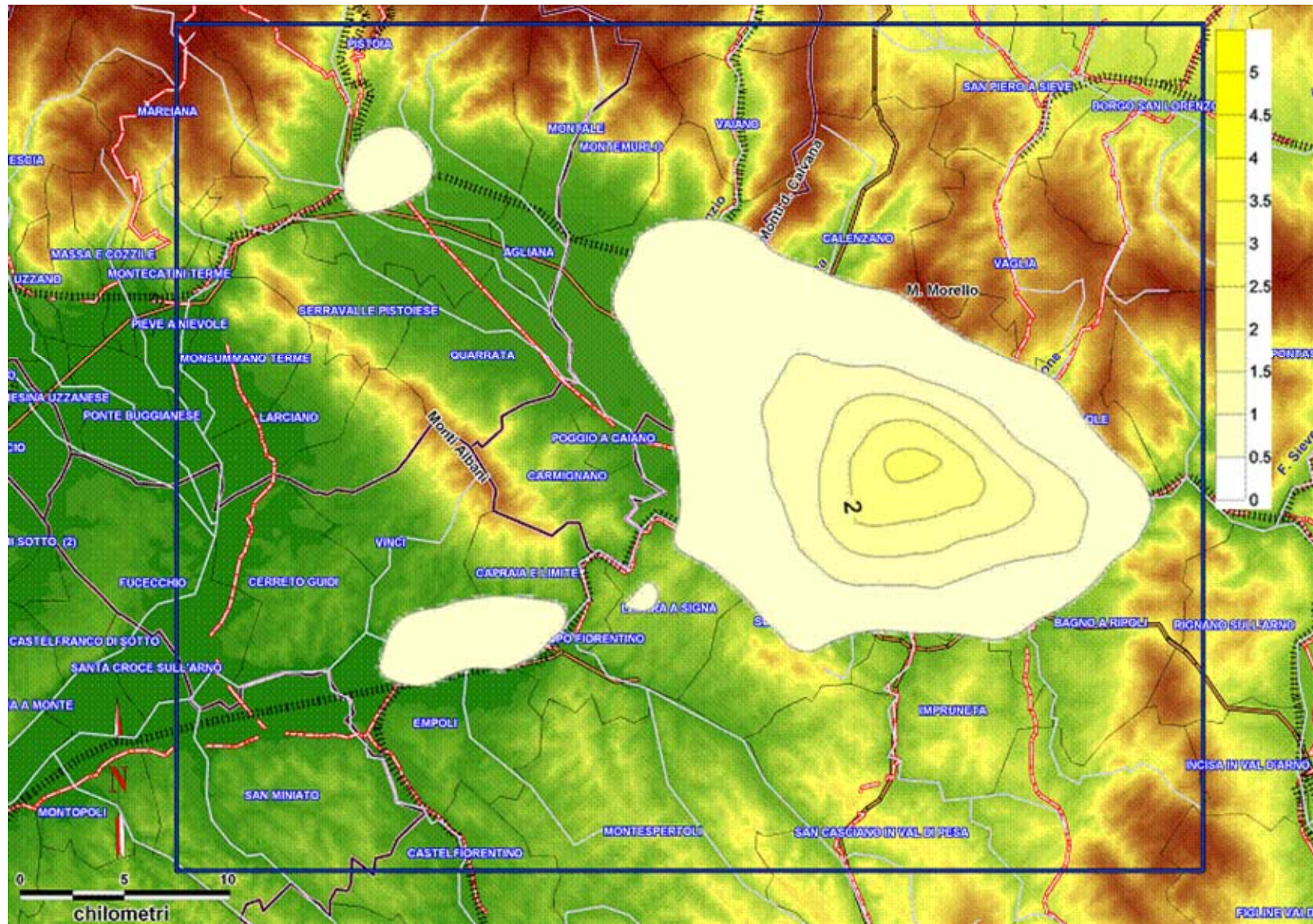
**Fig. 49** - Mappa delle concentrazioni medie annue di  $\text{NO}_x$  nel layer 1 (10 m) dovute alle sorgenti areali stimate dal modello CALGRID nell'area di studio (run 2: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie variabili).



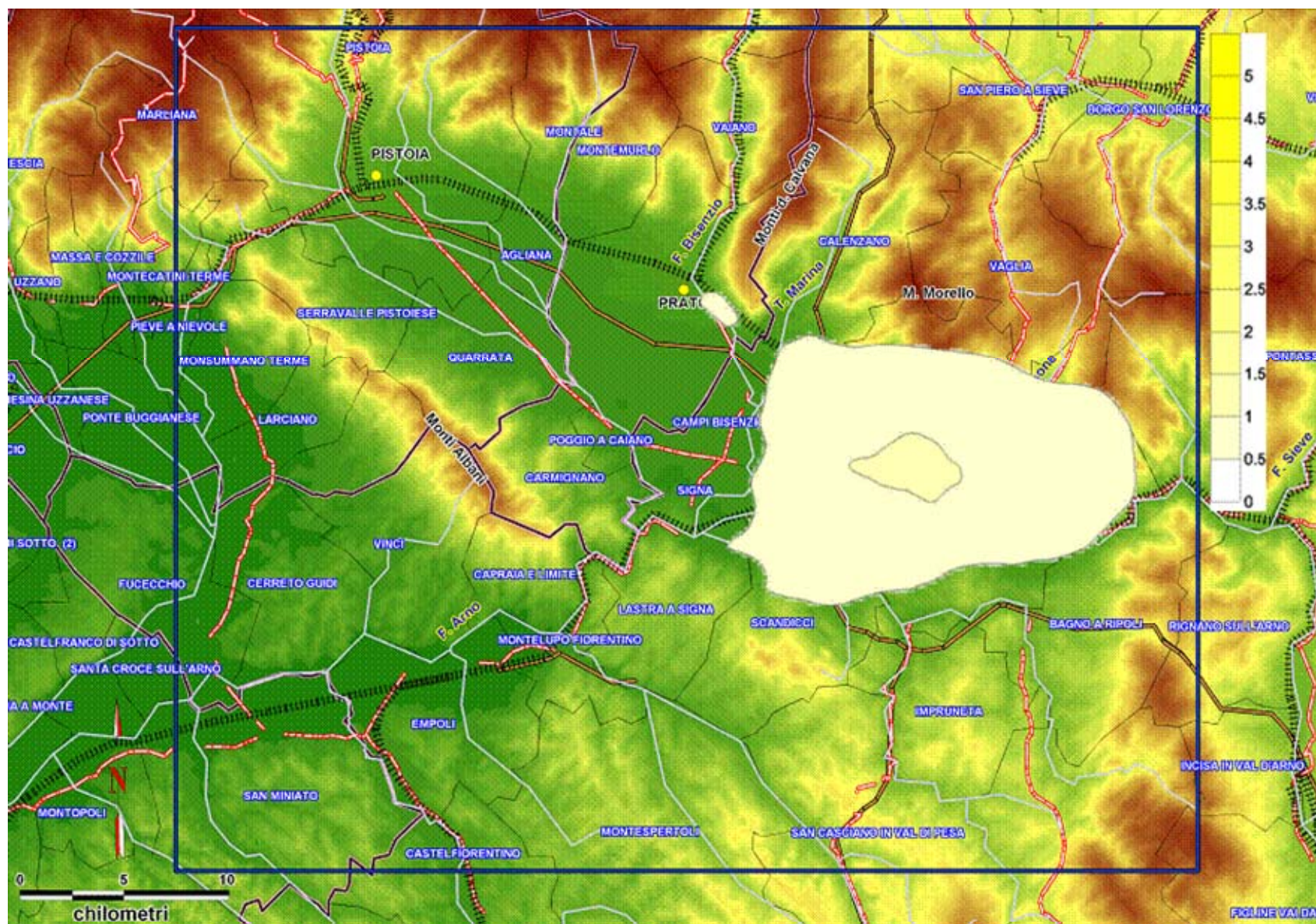
**Fig. 50** - Mappa delle concentrazioni medie annue di NO<sub>x</sub> nel layer 2 (125 m) dovute alle sorgenti areali stimate dal modello CALGRID nell'area di studio (run 2: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie variabili).



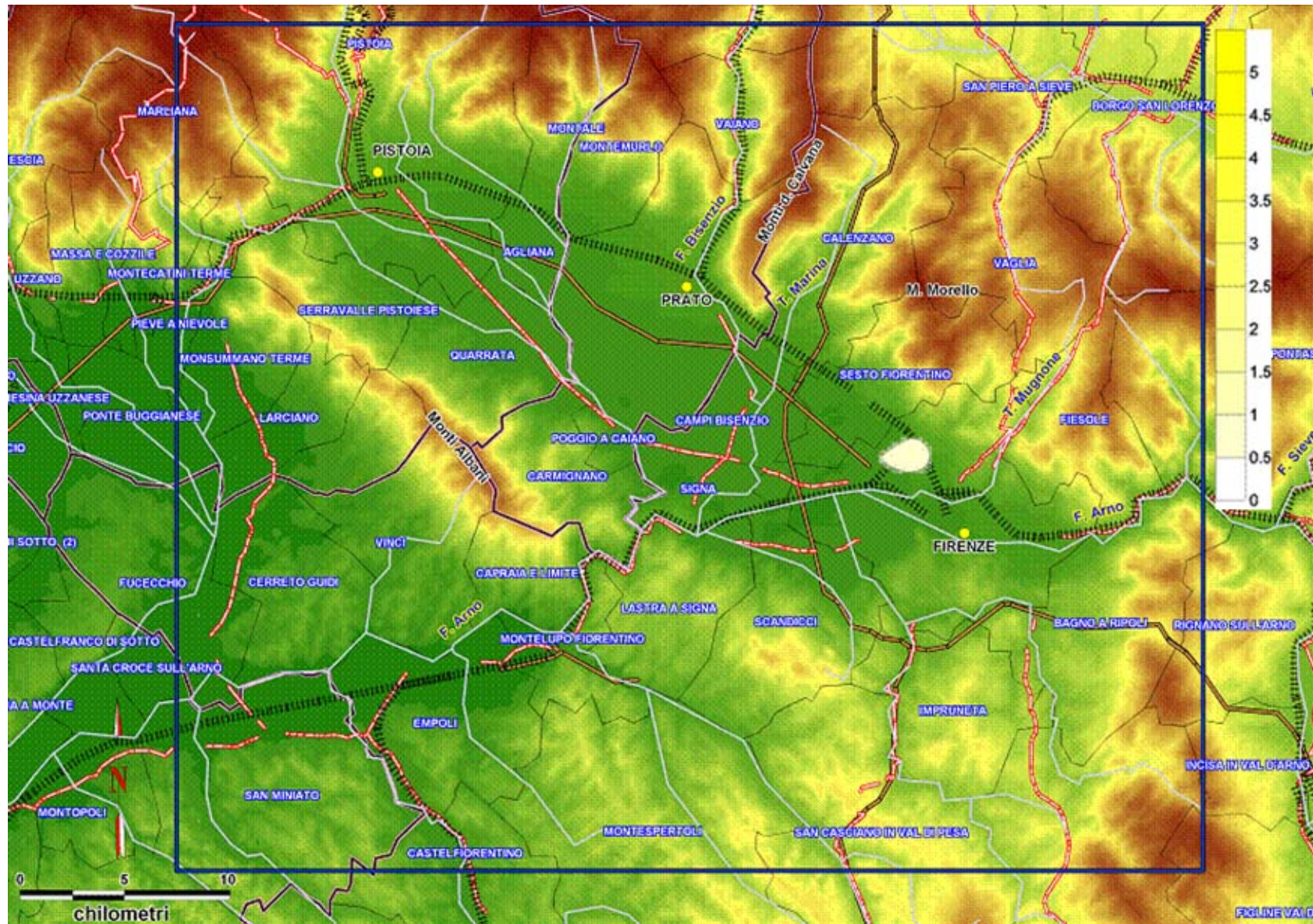
**Fig. 51** - Mappa delle concentrazioni medie annue di NO<sub>x</sub> nel layer 3 (231 m) dovute alle sorgenti areali stimate dal modello CALGRID nell'area di studio (run 2: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie variabili).



**Fig. 52** - Mappa delle concentrazioni medie annue di  $SO_x$  nel layer 1 (10 m) dovute alle sorgenti areali stimate dal modello CALGRID nell'area di studio (run 2: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie variabili).



**Fig. 53** - Mappa delle concentrazioni medie annue di  $SO_x$  nel layer 2 (125 m) dovute alle sorgenti areali stimate dal modello CALGRID nell'area di studio (run 2: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie variabili).



**Fig. 54** - Mappa delle concentrazioni medie annue di  $SO_x$  nel layer 3 (231 m) dovute alle sorgenti areali stimate dal modello CALGRID nell'area di studio (run 2: scenario emissivo attuale; modalità inerte; emissioni orarie variabili).



## Conclusioni

Scopo del presente lavoro è stato quello di illustrare le procedure ed i risultati ottenuti dall'implementazione e configurazione della filiera di modelli RAMS-CALMET-CALPUFF/CALGRID nell'area di studio individuata dal progetto "MODIVASET".

L'obiettivo principale di tale progetto è quello di valutare il variare della "risposta" in termini di qualità dell'aria al variare degli scenari emissivi ipotizzati: per questa ragione il sistema modellistico proposto è in grado di stimare le concentrazioni degli inquinanti oggetto di indagine, a fronte di differenti scenari emissivi, uno attuale ed altri relativi a possibili configurazioni di progetto.

A fronte di uno scenario meteorologico definito (relativo all'anno 2002), sono stati effettuati differenti run dei modelli diffusionali CALPUFF e CALGRID per la scelta della migliore configurazione. Per il caso-base (scenario emissivo attuale) sono state scelte le seguenti configurazioni:

- CALPUFF – run 4: emissioni variabili su base oraria; con meccanismo chimico (MESOPUFF-II); inquinanti NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, PM<sub>10</sub> (quest'ultimo come inerte);
- CALGRID – run 2: emissioni variabili su base oraria; trattazione inerte; inquinanti NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, PM<sub>10</sub>.

I risultati ottenuti dalle simulazioni, ampiamente discussi nei capitoli 4 e 5, hanno evidenziato, per i tre inquinanti in esame, attraverso le mappe di isoconcentrazione in termini di valori medi annui e le serie storiche estrapolate in corrispondenza di quindici siti notevoli, la possibilità di utilizzare la filiera di modelli come valido strumento ai fini di supportare gli interventi di riduzione delle concentrazioni inquinanti.

## Bibliografia

1. **Walko R. L., Tremback C. J.** (2001): *RAMS – Regional Atmospheric Modeling System Version 4.3/4.4 – Guida per l'utente.*
2. **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.*
3. **Scire J.S., Strimaitis D.G., Yamartino R.J.** (2000): *A User's Guide for the CALPUFF Dispersion Model (version 5.0) – Earth Tech Inc., Concord, MA, USA.*
4. **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.*
5. **Scire J.S., Lurmann F.W., Bass A., Hanna S.R.** (1984): *Development of the MESOPUFF II dispersion model – EPA-600/3-84-057, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle, NC, USA.*
6. **Morris R.E., Kessler R.C., Douglas S.G., Styles K.R., Moore G.E.** (1988): *Rocky Mountain Acid Deposition Model Assessment: Acid Rain Mountain Mesoscale Model (ARM3) – U.S. Environmental Protection Agency, Atmospheric Sciences Research Laboratory, Research Triangle, NC, USA.*
7. **Stelson A.W., Seinfeld J.H.** (1982): *Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant – Atmospheric Environment, n. 16, pagg. 983-992.*
8. **Golden Software, Inc.** (1999): *Surfer version 7.00 – Golden, CO, USA.*
9. **MapInfo Corporation** (2002): *MapInfo Professional versione 7.0 – Troy, NY, USA.*
10. **MapInfo Corporation** (1995): *MapBasic versione 4.0 – Troy, NY, USA.*
11. **APAT** (2004): *CLC2000 Italy.*
12. **USGS / EROS Data Center:** *dati SRTM a 70m del territorio italiano – Sioux Falls, SD, USA.*
13. **Calastrini F., Gualtieri G.** (2002): *Realizzazione, aggiornamento ed upgrade dell'archivio regionale di dati meteorologici estratti dalle previsioni del modello RAMS – Convenzione Regione Toscana del 27/08/2002 – LaMMA, Firenze, 20 Novembre 2002.*
14. **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 del 27/08/2002 – LaMMA, Firenze, 27 Marzo 2003.*
15. **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.*
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.*

17. **Pasquill F.** (1974): *Atmospheric diffusion* – Wiley, New York, NY, USA.
18. **Zannetti P.** (1990): *Air pollution modelling*. Computational Mechanics Publications. Southampton, UK.
19. **Secci S.** (2003): *Specifica descrittiva WINDROSE 1.0: analisi, elaborazione e presentazione dati meteo-anemologici multiplatforma*. Euroform S.c.r.l., S. Giovanni Valdarno (AR), Maggio 2003.