

# POLITECNICO DI TORINO

Corso di Laurea Magistrale

In Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio  
Tutela Ambientale

## Tesi di Laurea Magistrale

**Misurazione e simulazione delle emissioni  
antropogeniche e biogeniche di VOC da diverse tipologie  
di sorgenti**



**Relatrici:**

**Deborah Panepinto**

**Mariachiara Zanetti**

**Corelatore:**

**Marco Ravina**

**Candidato:**

**Corinna Barraco**

**Anno Accademico 2018/2019**



# Indice

Indice dei grafici.....	5
Indice delle tabelle .....	5
Indice delle figure .....	5
1. Introduzione .....	7
1.1 Obiettivo.....	7
1.2 VOC.....	7
1.3 BVOC.....	9
1.3.1 Terpeni.....	9
1.3.2 Monoterpeni (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> ).....	9
1.3.3 Sesquiterpeni (C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> ).....	11
1.3.4 Fattori che condizionano l’emissione dei terpeni .....	12
1.4 Modelli.....	13
1.4.1 Megan2.1.....	14
1.4.2 SurfPro.....	15
2 Metodologia .....	18
2.1 Modalità di misurazione .....	18
2.1.1 Strumento di misurazione .....	18
2.1.2 Misurazioni .....	19
2.2 Analisi territoriale.....	22
2.2.1 Bardonecchia .....	22
2.2.2 SMAT.....	22
2.3 Realizzazione del modello Matlab.....	24
2.3.1 Validazione del modello con SurfPRO .....	32
3 Risultati.....	33
3.1 Risultati delle misurazioni.....	33
3.2 Risultati del modello bioVOC.....	37
3.2.1 Risultati Bardonecchia .....	38
3.2.2 Risultati SMAT.....	43

4	Conclusioni .....	47
	Riferimenti .....	49
	Allegati .....	52
	Allegato I.....	52
	Codice Matlab - bioVOC.....	52
	Allegato II.....	58
	Classificazione Corine .....	58
	Sitografia.....	59

## Indice dei grafici

Grafico 1. Dati meteo del giorno 3/06/2019 dalla centralina Pian del Sol, Bardonecchia. ....	19
Grafico 2. Concentrazione di VOC misurata a Bardonecchia .....	20
Grafico 3. Temperatura registrata in SMAT il giorno 3/06/19. ....	21
Grafico 4. Flusso emesso di isoprene calcolato con Matlab e SurfPRO.....	32
Grafico 5. Flusso totale emesso calcolato con Matlab e SurfPRO.....	32
Grafico 6. Concentrazione misurata dallo strumento a Bardonecchia .....	33
Grafico 7. Concentrazione misurata dallo strumento in SMAT.....	34
Grafico 8. Zoom sul picco di concentrazione rilevato in SMAT .....	35
Grafico 9. Misure su Bardonecchia a sinistra e SMAT a destra .....	36
Grafico 10. Sovrapposizione tra le misure di Bardonecchia in blu e quelle di SMAT in arancione.....	36
Grafico 11. Flusso calcolato da bioVOC per Bardonecchia (3/06/19) .....	37
Grafico 12. Flusso calcolato da bioVOC per il sito di SMAT (3/06/19) .....	37
Grafico 13. Flusso totale emesso a Bardonecchia dal 31 maggio al 5 giugno 2019. ....	38
Grafico 14. Flusso di Isoprene emesso dalle tre tipologie di specie vegetali presenti a Bardonecchia (3/06/19). ....	39
Grafico 15. Flusso di Monoterpeni emesso dalle tre specie vegetali presenti a Bardonecchia.....	39
Grafico 16. Flusso di VOC totali emesso dalle tre specie vegetali presenti a Bardonecchia .....	40
Grafico 17. Confronto tra il flusso e il $\gamma$ dell'Isoprene per il caso delle foreste miste a Bardonecchia (3/06/19).....	41
Grafico 18. Confronto tra il flusso e il $\gamma$ dell' isoprene per il caso di arbusti e brughiere a Bardonecchia (3/06/19) .....	41
Grafico 19. Confronto tra il flusso e il $\gamma$ dell' isoprene per il caso delle foreste di conifere a Bardonecchia (3/06/19) .....	42
Grafico 20. Valori del $\gamma$ dell'isoprene per le tre tipologie di vegetazione a Bardonecchia (3/06/19).....	42
Grafico 21. Contributo di emissione delle coltivazioni presenti nel sito SMAT il giorno (3/06/19) .....	43
Grafico 22. Emissione di Isoprene per il sito di SMAT (in giallo) e Bardonecchia (in blu) .....	43
Grafico 23. Emissione di monoterpeni totali per il sito di SMAT (in giallo) e Bardonecchia (in blu) .....	44
Grafico 24. Emissione totale per il sito di SMAT (in giallo) e Bardonecchia (in blu). (3/06/19) .....	45
Grafico 25. Valori del $\gamma$ dell'isoprene per le 4 specie vegetali presenti nei siti SMAT e Bardonecchia .....	45
Grafico 26. Temperature registrate a SMAT e Bardonecchia il 3/06/19 .....	46

## Indice delle tabelle

Tabella 1. Studi su come le piante possono interagire con le emissioni biogeniche in ambienti urbani .....	14
Tabella 2. schema di classificazione Aggregated CORINE .....	16
Tabella 3. Appunti delle misurazioni a Bardonecchia .....	20
Tabella 4. Appunti misurazioni SMAT .....	21
Tabella 5. Fattori di emissione [ $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ] .....	24
Tabella 6. Coefficienti sperimentali per ogni classe di composto .....	31

## Indice delle figure

Figura 1. Isoprene .....	9
Figura 2. Mircene .....	10
Figura 3. Limonene .....	10
Figura 4. $\alpha$ -Pinene .....	11

Figura 5. $\alpha$ -Farnesene	11
Figura 6. $\beta$ -Farnesene	11
Figura 7. Cariofillene	11
Figura 8. Schema dei componenti del modello MEGAN2.1 e guida alle variabili	15
Figura 9. Schema concettuale di SurfPRO	16
Figura 10. TIGER ION V3.8R	18
Figura 11. Posizione della centralina meteorologica Pian Del Sol, Bardonecchia	19
Figura 12. Percorso di misurazione a Bardonecchia e centralina meteorologica "Pian del Sol"	22
Figura 13. Stabilimento SMAT da foto satellitare	23
Figura 14. Schema funzionale del modello Matlab	24
Figura 15. Griglia sulla zona di Bardonecchia. 1.3 x 1.3 km	25
Figura 16. Matrice di input "Uso del suolo" con classificazione CORINE. Bardonecchia	26
Figura 17. Classificazione con i numeri CLM PFT. Bardonecchia	27
Figura 18. Griglia di 22 x 22 celle sull'area dello stabilimento SMAT	27
Figura 19. Uso del suolo SMAT con classificazione Corine	28
Figura 20. Uso del suolo SMAT con classificazione CLM PFT	28
Figura 21. Valori di concentrazione rilevati dallo strumento in [ppb] a Bardonecchia	33

# 1. Introduzione

## 1.1 Obiettivo

Lo scopo della tesi è quello di distinguere, in un ambiente urbanizzato, quale sia il contributo naturale e quello invece antropico per quanto riguarda l'emissione di composti in atmosfera.

Nello specifico verranno analizzati i Composti Organici Volatili (VOC) ed i Composti Organici Volatili Biologici (BVOC), descritti nei paragrafi successivi.

Tale distinzione è necessaria perché il contributo naturale non può essere controllato, quello antropico invece sì, ma è necessario conoscere quantità e tipologia di emissione per ognuna delle due categorie. Inoltre, i composti rilasciati naturalmente e quelli invece di origine antropica possono reagire in atmosfera e dar luogo ad altri composti più o meno dannosi per l'ambiente stesso e per la salute umana. Conoscere entrambi i contributi e poterli distinguere in quantità e tipologia è un passo avanti verso il controllo e il monitoraggio dei rilasci di composti in atmosfera.

Per raggiungere l'obiettivo preposto, è necessario effettuare una serie di misurazioni. Per poter misurare il contributo naturale separatamente da quello antropico, è stato necessario scegliere due siti caratterizzati l'uno da assenza di costruito antropico e l'altro costituito da ambiente urbano. Per misurare il contributo naturale è stata scelta la località sciistica di Bardonecchia; quello antropogenico invece è stato misurato nei pressi dello stabilimento SMAT (Società Metropolitana Acque Torino), sito poco fuori la città di Torino, a Castiglione Torinese.

Tramite le misurazioni ed il loro confronto è stato possibile validare un modello in grado di stimare il contributo naturale di una certa zona, di cui è noto l'uso del suolo e alcuni dati meteorologici.

Tale modello verrà sviluppato in Matlab.

## 1.2 VOC

I VOC (Composti Organici Volatili) sono composti organici perché basati sulla chimica del carbonio, ovvero la chimica organica, e sono composti volatili in quanto hanno una marcata tendenza a transire in fase vapore, ovvero a cambiare di stadio dalla fase liquida a quella aeriforme.

Per definizione i VOC sono composti chimici che hanno una pressione di vapore alta a pressione e temperatura ambientali; mentre in base al comma 11, art.268 del DLgs152/2006, viene definito VOC qualsiasi composto organico che abbia a 20°C una pressione di vapore di 0,01 KPa.

L'importanza delle emissioni biogeniche, soprattutto in alcune zone, è divenuta evidente quando si sono comparate le stime di BVOC alle stime di emissioni antropogeniche. Negli Stati Uniti, ad esempio, nel 1990 venne stimata un'emissione biogenica di composti organici volatili pari a 30.860 tonnellate all'anno, contro 21.090 tonnellate all'anno di VOC antropogenici. La quantità di emissioni biogeniche è maggiore delle emissioni antropogeniche, soprattutto nel periodo estivo e in concomitanza dell'aumento del quantitativo di ozono, in particolare nelle zone rurali. Si stimano le seguenti emissioni di VOC:

- VOC antropogenici: 103 [Tg/anno]
- VOC biogenici: 1200 [Tg/anno]
- Isoprene:460 [Tg/anno]
- Monoterpeni: 120 [Tg/anno]

Le specie chimiche che verranno analizzate sono caratterizzate da gruppi funzionali che ne governano il comportamento chimico-fisico e la reattività, caratteristica tipica di questo ambito.

Una volta rilasciati nell'atmosfera, i VOC sono liberi di reagire con gli altri composti già presenti e dare vita a

nuovi composti che potrebbero concorrere alla formazione del particolato secondario. Ad esempio Isoprene e monoterpeni reagiscono nell'atmosfera con gli ossidi di azoto ( $\text{NO}_x$ ) per formare ozono. Per questo motivo, è necessario conoscere e monitorare le sostanze presenti in atmosfera.

Prima di distinguere le varie categorie di molecole che fanno parte dei VOC, è utile notare che queste molecole possono provenire da fonti naturali (BVOC di origine biogenica), da processi umani (VOC di origine antropogenica) o da entrambe le fonti.

I composti di origine antropogenica derivano principalmente da processi industriali di trasformazione e produzione. Di seguito vengono descritte le categorie principali e più diffuse.

#### *1.2.1.1 Idrocarburi Alifatici*

Gli idrocarburi alifatici sono specie chimiche contenenti carbonio e idrogeno, legati tra di loro da soli legami singoli. Costituiscono un'importante frazione del petrolio e vengono utilizzati massicciamente nel campo dei combustibili. A seconda del legame che contengono si distinguono tra alcani, alcheni e alchini.

#### *1.2.1.2 Alcheni*

Gli alcheni sono idrocarburi alifatici contenenti doppi legami (gli alcani hanno legami singoli, gli alchini tripli). Derivano da processi produttivi dell'industria petrolchimica e sono degli intermedi molto importanti per la sintesi di diversi composti. Gli alcheni sono molto reattivi nell'atmosfera e reagiscono ad esempio con il gruppo ossidrilico OH per dare una varietà di prodotti ossigenati. Attraverso reazioni a catena, gli alcheni possono partecipare a costruire lo smog fotochimico.

#### *1.2.1.3 Idrocarburi Aromatici*

Gli idrocarburi aromatici sono una importante classe di composti organici ciclici che hanno il loro principale esponente, spesso alla base delle altre molecole della categoria, nel benzene. In generale sono delle molecole molto stabili ed utilizzate in molti processi (vernici, pitture, colle, smalti, lacche...).

#### *1.2.1.4 Aldeidi*

Le aldeidi sono delle molecole parzialmente ossidate, molto utilizzate nell'industria chimica e agraria (fungicidi, isolanti, germicidi, resine, disinfettanti...). Un esempio è la formaldeide, prodotta annualmente in più di un milione di tonnellate, viene utilizzata per plastiche, resine, vernici, esplosivi.

#### *1.2.1.5 Alcoli*

Gli alcoli vengono utilizzati ampiamente come solventi o come intermedi in processi chimici di elevata importanza. Ultimamente stanno rivestendo un'importanza sempre crescente nell'ambito dei combustibili per autotrazione.

Gli alcoli leggeri sono presenti nell'atmosfera come inquinanti in quanto volatili, come ad esempio il metanolo, l'etanolo, l'1-propanolo, il 2-propanolo, l'1-butanolo.

#### *1.2.1.6 Eteri*

Gli eteri trovano impiego in specifici contesti, dove possono essere trovati come contaminanti dell'aria. Ad esempio il THF (tetraidrofurano) viene utilizzato come solvente industriale, mentre il MTBE (metil-tertbutil-etero) è ampiamente utilizzato come antidetonante nelle benzine verdi.

#### *1.2.1.7 Composti organici alogenati*

In applicazioni industriali vengono utilizzate delle grandi quantità di composti alogenati, sia alifatici che aromatici. Sono composti in genere volatili, idrofobi e tossici, e vengono molto utilizzati come pesticidi e fluidi refrigeranti.

#### 1.2.1.8 Composti organici solforati

Su larga scala i composti organici solforati non costituiscono un grave problema per l'ambiente, ma a livello locale possono risultare dannosi. L'attività umana li produce attraverso il trattamento dei rifiuti animali e delle acque di scarico e nei processi di raffinazione del petrolio.

#### 1.2.1.9 Composti organici azotati

In questa categoria rientra un ampio numero di specie chimiche (ad es. ammine, ammidi, nitrili) che trovano impiego in un'ampia gamma di settori. Tra questi vi sono la produzione di coloranti, la chimica farmaceutica, la fotografia e la produzione di gomme e di polimeri.

Una campagna di rilevamento della qualità dell'aria svolta nel Comune di Lesa (in provincia di Novara), nel periodo compreso tra il 07 Marzo 2006 ed il 12 Aprile 2006, ha misurato una quantità di Idrocarburi non Metanici (NMHC) pari a 90 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]. In Basilicata, una differente campagna di rilevamento, ha registrato invece un valore di NMHC pari a 704  $\mu\text{gC}/\text{m}^3$  e 877  $\mu\text{gC}/\text{m}^3$ .

### 1.3 BVOC

I composti volatili di origine naturale derivano principalmente dai vegetali, ma anche da animali, muffe e batteri. La frazione più importante è il metano ( $\text{CH}_4$ ), derivante dal processo di decomposizione anaerobica dei substrati organici, inoltre vi è una classe di idrocarburi insaturi denominati terpeni e altre categorie di composti organici, quali esteri, aldeidi, chetoni e perossidi.

#### 1.3.1 Terpeni

Tutti i terpeni hanno varia struttura ma un'origine comune dovuta all'unione di unità costituite da cinque atomi di carbonio, ovvero l'unità isoprenica. Chimicamente i terpeni sono polimeri di un numero  $n$  di unità isopreniche legate tra loro in maniera "testa-coda", con  $n$  numero intero maggiore o uguale a due.

##### 1.3.1.1 Isoprene

L'isoprene è il BVOC più comune, ha nome IUPAC 2-metil-1,3-butadiene, ed è un composto organico formula bruta  $\text{C}_5\text{H}_8$ .

Alla temperatura ambiente l'isoprene si presenta come un liquido incolore non miscibile con l'acqua ma con i comuni solventi organici (oli e alcol).

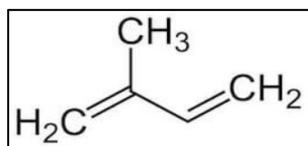


Figura 1. Isoprene

A seconda del numero di unità isopreniche, i terpeni si distinguono in monoterpeni o . Di seguito verranno definite entrambe le categorie con la descrizione dei composti principali per ognuna di esse.

#### 1.3.2 Monoterpeni ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ )

Sono costituiti da due unità isopreniche, hanno tutti formula bruta  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  e possono essere aciclici o ciclici. Un certo numero di terpeni a catena aperta diventa ciclico per riscaldamento con acidi e forma altri terpeni. Tramite l'aromatizzazione dei terpeni più abbondanti, in natura si ottengono composti utili all'industria delle materie plastiche.

I monoterpeni sono sostanze volatili che conferiscono alle piante ed ai fiori gran parte della loro fragranza ed alcune di esse vengono utilizzate commercialmente nella preparazione di profumi ed essenze.

Alcuni terpeni erano noti fin dall'antichità e trovavano impiego come medicinali. La canfora, ricavata

dall'albero della canfora e l' $\alpha$ -pinene ricavato dai pini sono tra i monoterpeni più importanti. Il primo è utilizzato come plastificante nella fabbricazione della celluloidi e del substrato delle pellicole fotografiche, mentre il secondo è il componente principale della trementina.

#### 1.3.2.1 Mircene

Il mircene ha nome IUPAC 7-metil-3-metilen-1,6-ottadiene.

Il mircene (o  $\beta$ -mircene) è un terpene che si trova nell'olio essenziale di piante quali la verbena, la citronella e la mircia, da cui prende il nome. Il mircene è uno dei più importanti prodotti chimici utilizzati nell'industria dei profumi e per il suo odore gradevole è talvolta usato direttamente.

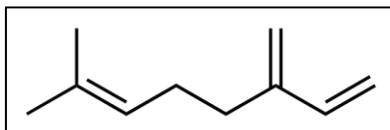


Figura 2. Mircene

#### 1.3.2.2 Limonene

Il limonene ha nome IUPAC 1-metil-4-(1-metiletetil)-cyclohexene.

Il Limonene è definito monoterpene ciclico, è in prevalenza di origine naturale ed ha l'aroma di agrumi e altri frutti. Si tratta di un liquido incolore, insolubile in acqua, ma solubile negli oli e nell'alcool.

In natura si trova nella buccia degli agrumi, che trattiene grandi quantità di questo composto, e si ritrova anche in diverse erbe officinali come ad esempio menta e rosmarino. È presente anche negli oli essenziali acquisiti dal limone, dall'arancia o dalla lavanda.

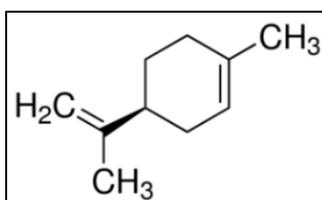


Figura 3. Limonene

#### 1.3.2.3 $\alpha$ -Pinene

L' $\alpha$ -pinene ha nome IUPAC (1 S, 5 S) -2,6,6-trimetilbicyclo.

L' $\alpha$ -pinene è uno dei due isomeri del pinene, ed in particolare è un monoterpene biciclico. Si tratta di un alchene e contiene un reattivo anello a quattro membri.

Il pinene è un composto organico che si trova nella resina di varie conifere e deve il suo nome al pino. Composto alquanto volatile all'aria, il pinene volatilizzandosi rilascia un gradevole aroma balsamico (odore di resina, odore di legno di pino).

È utilizzato anche come attrattivo chimico nella gestione degli insetti forestali e si ottiene in grandi quantità (3-4 kg per tonnellata di legno) nei processi di produzione della cellulosa dal legno di conifere.

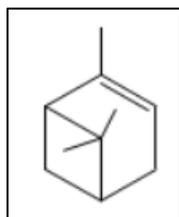


Figura 4.  $\alpha$ -Pinene

### 1.3.3 Sesquiterpeni ( $C_{15}H_{24}$ )

Hanno formula bruta  $C_{15}H_{24}$  e sono costituiti da tre unità isopreniche legate in modi sufficientemente diversi da originare sia strutture a catena aperta che monocicliche, bicicliche e perfino tricicliche.

La determinazione della struttura di queste sostanze ha portato non solo alla scoperta di nuove reazioni organiche, ma perfino di nuovi sistemi aromatici come l'azulene.

Vi sono oltre 10000 specie di sesquiterpeni che sono i costituenti principali del legno di cedro, del legno di sandalo e del ginger.

#### 1.3.3.1 Farnesene

Vi sono due isomeri del farnesene: l' $\alpha$ -farnesene ha nome IUPAC 3,7,11-trimethyl-1,3,6,10-dodecatetraene e il  $\beta$ -farnesene ha nome IUPAC 7,11-Dimethyl-3-methylenedodeca-1,6,10-triene.

L' $\alpha$ -Farnesene è l'isomero più comune, si trova nel rivestimento di mele e altri frutti ed è responsabile del caratteristico odore di mela verde. La sua ossidazione per via aerea forma composti dannosi per il frutto. I prodotti di ossidazione danneggiano le membrane cellulari che alla fine causano la morte cellulare negli strati cellulari più esterni del frutto, causando un disturbo da accumulo noto come scottatura.

Entrambi gli isomeri sono anche semiochimici di insetti; fungono da feromoni di allarme. Diverse piante, tra cui una specie di patata, hanno dimostrato di sintetizzare questo feromone come repellente naturale per gli insetti.

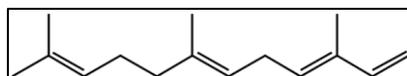


Figura 5.  $\alpha$ -Farnesene



Figura 6.  $\beta$ -Farnesene

#### 1.3.3.2 $\beta$ -Cariofillene

Il  $\beta$ -cariofillene è un sesquiterpene biciclico naturale presente in molti oli essenziali. La molecola possiede un anello ciclobutano, una rarità nelle sostanze organiche naturali.

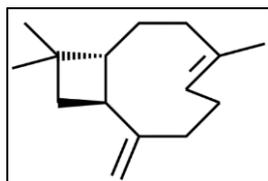


Figura 7.  $\beta$ -Cariofillene

#### 1.3.4 Fattori che condizionano l'emissione dei terpeni

L'esperienza comune porta a pensare che estate e primavera siano le stagioni in cui la vegetazione sprigiona il maggior quantitativo di terpeni. L'odore dell'erba appena tagliata, ad esempio, in estate è molto più persistente rispetto alle altre stagioni.

Sicuramente la temperatura gioca un ruolo essenziale nell'emissione di BVOC dalle piante, ma non è l'unico fattore. Nell'ultimo trentennio, molti studiosi hanno fatto esperimenti e studi dedicati a determinare i fattori che condizionano l'emissione dei VOC da parte della vegetazione.

Alcuni monoterpeni sono formati da carbonio derivato direttamente dal metabolismo del carbonio fotosintetico, quindi si prevede che l'elevata fotosintesi determinerà elevate emissioni di BVOC durante la stagione primaverile. Tuttavia, molti BVOC sono stagionali e ciò fa sì che la biosintesi e le emissioni di questi composti durante la primavera siano limitati. Ad esempio molti tipi di frutta si sviluppano solo in inverno (basti pensare agli agrumi), quindi i monoterpeni che ne sono caratteristici non vengono rilasciati in estate quanto nelle stagioni fredde.

Non concorrono solo temperatura e sviluppo della fotosintesi a regolare l'emissione di BVOC. Un altro fattore interessante è il livello di sviluppo delle foglie. Secondo Sharkey e Loreto (1993) l'emissione di isoprene è molto bassa nelle foglie in crescita e non dipende dallo sviluppo della fotosintesi.

È stato anche osservato che lo schema stagionale delle emissioni dei monoterpeni dipende dalla luce, dalla temperatura (Sabillon e Cremades, 2001) e dalla fenologia<sup>1</sup> (Staudt, 1997-2000; Ciccioli, 2003). Ciò è attribuito al lento sviluppo della capacità di sintetizzare gli enzimi che catalizzano la formazione di isoprene (Wiberley, 2005) o monoterpeni (Fischbach, 2002). Pertanto, all'inizio della stagione è prevedibile un'emissione di isoprene e monoterpeni più bassa rispetto alla fine. Tuttavia, Wiberley (2005) ha sottolineato che lo sviluppo di tali enzimi è a sua volta controllato dalla temperatura di crescita. Pertanto, nell'area del Mediterraneo, il cui clima è caratterizzato da temperature primaverili piuttosto elevate, un'emissione prolungata di isoprenoidi potrebbe avvenire già in primavera.

Llusià e Penuelas (1998-2000) hanno osservato che l'emissione di monoterpeni da parte di specie vegetali dipende dalla temperatura e ciò può determinare emissioni estive rilevanti di monoterpeni, anche quando la fotosintesi è vincolata all'ambiente. Questi autori hanno anche riscontrato un accumulo di monoterpeni negli organi di conservazione delle specie mediterranee in condizioni di siccità crescenti, con livelli massimi in autunno. Questi risultati spiegano perché non sempre in estate venga osservata la massima emissione di monoterpeni e indicano che è possibile rilevare emissioni più elevate durante i periodi più caldi, ma quando i serbatoi di monoterpeni sono completamente riempiti. Tuttavia, la dipendenza dalla temperatura dei monoterpeni immagazzinati non è sempre così elevata. Ad esempio, nel *Pinus pinea* l'emissione di monoterpeni immagazzinati è meno dipendente dalla temperatura rispetto all'emissione di monoterpeni non immagazzinati (Staudt, 1997).

Ricerche recenti hanno evidenziato che la biosintesi isoprenoide è resistente allo stress da siccità (Pegoraro, 2004; Brilli, 2007), ma dopo un livello soglia di stress viene inibita anche la formazione di isoprenoidi (Brilli, 2007). Questo potrebbe essere il caso del *Cistus incanus*, una pianta caratterizzata da un basso controllo del proprio contenuto di acqua e da cambiamenti molto ampi dello stato dell'acqua fogliare. La strategia di "dispendio idrico" di questa specie sembra avere successo in un ambiente soggetto a rapidi cambiamenti del contenuto idrico del suolo, come nei terreni sabbiosi.

---

<sup>1</sup> La fenologia è quella parte della biologia che studia i rapporti tra fattori climatici e manifestazioni stagionali di alcuni fenomeni della vita vegetale e animale, di notevole importanza per l'agricoltura, per gli allevamenti e per la medicina.

## 1.4 Modelli

Conoscere i fattori responsabili dell'emissione dei terpeni, il tipo di vegetazione e le condizioni ambientali è utile alla creazione di modelli in grado di prevedere tale emissione.

La stima quantitativa delle emissioni globali di BVOC nell'atmosfera è iniziata con il lavoro fondamentale di Went (1960) che ha estrapolato le misurazioni dei monoterpeni da una singola specie di pianta, l'*Artemisia tridentata*, all'intera terra.

Rasmussen (2005) ha riconosciuto la grande diversità delle capacità di emissione di BVOC di diverse specie di piante e ha introdotto un approccio per classificare la biosfera in diversi gruppi di vegetazione al fine di quantificare le emissioni regionali. Ha osservato che almeno alcuni tipi di vegetazione avevano "impronte digitali" che potevano essere utilizzate per rappresentare il comportamento delle emissioni di quelle specie vegetali. Ha combinato le stime delle aree statunitensi di diversi tipi di foreste (ad es. Foresta di pini a foglia corta) con osservazioni dei loro tassi di emissione rappresentativi al fine di quantificare le emissioni totali di BVOC su una singola città americana o su scala globale.

Zimmerman (1988) ha esteso questo approccio utilizzando dati sulla copertura del suolo più completi, tra cui ampi tipi di vegetazione naturale, terreni agricoli e una categoria per le aree residenziali.

Questo approccio è però limitato dalle grandi differenze nei tassi di emissione delle diverse specie vegetali, quindi Zimmerman ha preferito dividere le foreste statunitensi in quattro tipi, a seconda del terpene emesso in quantità maggiore e non per tipologia di vegetazione. Le quattro categorie sono: foresta decidua ad alto isoprene, foresta decidua a basso isoprene, foresta decidua a zero isoprene e foresta di conifere. Successivamente, Lamb e colleghi hanno perfezionato questo approccio utilizzando dati di copertura del terreno a risoluzione più elevata, che includevano l'area coltivata a terra con le principali specie di colture. Questo approccio è stato esteso su scala globale assegnando i fattori di emissione ai diversi tipi di ecosistemi globali, tramite griglie sui database. Ciò è stato semplice per le categorie dominate da alcune specie, ma non per la maggior parte delle categorie che non rappresentavano un tipo di emissione BVOC uniforme.

Lo studio relativo alle emissioni dei VOC è stato, successivamente, incentrato sull'interazione con le attività urbane. Le foreste urbane sono sistemi viventi integrati in aree altamente antropiche, dove stabiliscono strette interazioni con tutti gli altri sistemi circostanti. Tra le interazioni più importanti, ci si concentra sullo scambio di gas con l'atmosfera che si verifica attraverso gli stomi, la cui azione è principalmente regolata dalla pressione dell'acqua, dalla concentrazione di anidride carbonica e dall'attività biochimica all'interno delle foglie.

Le condizioni climatiche e la composizione specifica delle foreste urbane, in particolare, influenzano l'assorbimento e le emissioni di gas dalla vegetazione, sia in termini qualitativi che quantitativi, influenzando in definitiva la composizione dell'atmosfera e la qualità dell'aria negli ambienti urbani. La qualità degli inquinanti assorbiti o i BVOC emessi variano a seconda delle specie (Steinbrecher, 2009) e delle condizioni climatiche, come ad esempio la temperatura e la concentrazione di inquinanti nell'atmosfera. Anche la quantità di inquinanti assorbiti o BVOC emessi dipende dalle specie e dalle condizioni ambientali. Nel caso del particolato, ad esempio, le specie di conifere, o in specie generali con un sistema fogliare complesso, hanno una maggiore capacità di assorbimento di inquinanti, come dimostrato in vari studi (Beckett, 2000; Freer-Smith, 2005).

Questa recensione illustra alcuni dei recenti risultati su come le piante possono interagire con le emissioni biogeniche negli ambienti urbani discutendo la letteratura disponibile sull'argomento (Tabella 1).

Reference	Environment	Study area	Type	Remarks
Baumgardner et al., 2012	Periurban	Mexico City	Mod/exp	Comparison UFORE – WRF Chem.
Chang et al., 2012	Urban/periurban/rural	Hangzhou Great Area	Mod	Large areas
Seguel et al., 2012	Urban/periurban	Santiago del Chile	Mod/exp	VOC/NO <sub>x</sub> ratio – long term period
Im et al., 2011	Urban	Istanbul	Mod	Models comparison: MM5 – CMAQ
Nichol and Wong 2011	Urban/periurban	Hong Kong	Mod/exp	Remote sensing and field data – Large areas
Simpson and McPherson 2011	Urban/periurban/rural	Sacramento Region	Mod	Predictive model. Regional scale
Zemankova and Brechler 2010	Urban/periurban/rural	Czech Republic	Mod/exp	Remote sensing. Comparison BVOCs/AVOCs
Leung et al., 2010	Urban/periurban	Hong Kong	Mod/exp	Long term period
Davison et al., 2009	Periurban	Rome	Exp	Disjunct Eddy Covariance (DEC)
Fares et al., 2009	Periurban	Rome	Exp	Urban–periurban interactions
Curci et al., 2009	Urban/periurban/rural	Southern Europe	Mod	Focus on large areas
Chang et al., 2009	Urban/periurban	Taiwan	Mod	Large areas
Paoletti, 2009	Urban/periurban/rural	Milan/Florence/Bari	Mod	Ozone pollution – urban to rural gradients
Papiez et al., 2009	Urban/periurban	Las Vegas	Mod/exp	Evidence of low emissions and high impacts
Tsui et al., 2009	Urban/periurban/rural	Hong Kong	Mod/exp	Measurements on 13 local tree species
Wang et al., 2008	Urban/periurban	Eastern China	Mod	Effects on ozone formation
Niinemets and Peñuelas 2008	Urban	/	Review	Urban trees in global change scenarios
Michelozzi et al., 2008	Periurban	Florence	Exp	Terpene measurements on <i>P. halepensis</i>
Noe et al., 2008	Urban	Barcelona	Exp	Focus on 11 ornamental tree species
Filella and Peñuelas 2006	Periurban	Barcelona	Exp	Relationship between VOCs/NO <sub>x</sub> /O <sub>3</sub>
Gulden and Yang 2006	Urban/periurban/rural	Texas	Mod/exp	Regional scale
Geron et al., 2006	Periurban	Yunnan Province	Exp	Measurements on 95 local species
Donovan et al., 2005	Urban/periurban	Birmingham	Mod	30 trees species considered
Yang et al., 2005	Urban	Beijing	Mod	UFORE model application
Owen et al., 2003	Metropolitan area	West Midlands	Mod	BVOCs/AVOCs comparison
Wang et al., 2003	Urban	Beijing	Mod/exp	BVOCs inventory
Zhihui, 2003	Urban	Beijing	Mod/exp	Inventory from 39 vegetation types
Nowak et al., 2000	Urban/periurban/rural	Washington DC	Mod	Effects on ozone concentration
Steinbrecher et al., 2000	Periurban	Frankfurt	Exp	Flux – gradient relationship
Diem 2000	Urban/periurban	Tucson	Mod	Weekend ozone peaks
Yassaa et al., 2000	Urban	Algiers	Exp	<i>E. globulus</i> , <i>C. atlantica</i> , <i>P. halepensis</i>
Benjamin and Winer 1998	Urban/periurban/rural	Southern California	Mod/exp	Focus on OFP of urban trees and shrubs
Benjamin et al., 1996	Urban/periurban/rural	Southern California	Mod	BVOCs emissions rates based on taxonomy
Corchnoy et al., 1992	Urban	Los Angeles	Exp	Emission rates on 11 potential shade trees
Chameides et al., 1988	Urban	Atlanta	Mod	Urban photochemical smog formation

Tabella 1. Studi su come le piante possono interagire con le emissioni biogeniche in ambienti urbani

Vengono di seguito descritti i modelli Megan2.1, su stampo del quale verrà costruito un modello semplificato, e SurfPRO, grazie al quale verrà effettuata la verifica del nuovo modello.

#### 1.4.1 Megan2.1

Il modello di emissione BVOC MEGAN versione 2.1 assegna fattori e parametri di emissione a 19 classi di BVOC per ciascuno dei 15 tipi di copertura del suolo (PFT) utilizzati per il modello di terreno comunitario (CLM4). I fattori di emissione di terpenoidi sono stati stimati per ciascuno dei 15 PFT e sono rappresentati con una maggiore diversità in MEGAN2.1 sia per la maggiore diversità effettiva sia perché sono state riportate più osservazioni.

I tassi di emissione MEGAN rappresentano la somma di tutte le fonti di emissione che possono verificarsi in un ecosistema terrestre e in maniera naturale, anche se tali emissioni potrebbero cambiare a causa delle attività umane.

Chiome e foglie sono la fonte globale di BVOC dominante, ma le emissioni da tessuti legnosi, radici, frutti e fiori forniscono contributi importanti per alcuni composti e sono necessarie ulteriori ricerche per quantificare anche queste fonti.

Uno schema del modello MEGAN 2.1 è mostrato in figura 8. I due principali componenti del modello sono gli algoritmi che descrivono la risposta all'emissione alle variazioni delle condizioni ambientali e il calcolo dei fattori di emissione media del paesaggio.

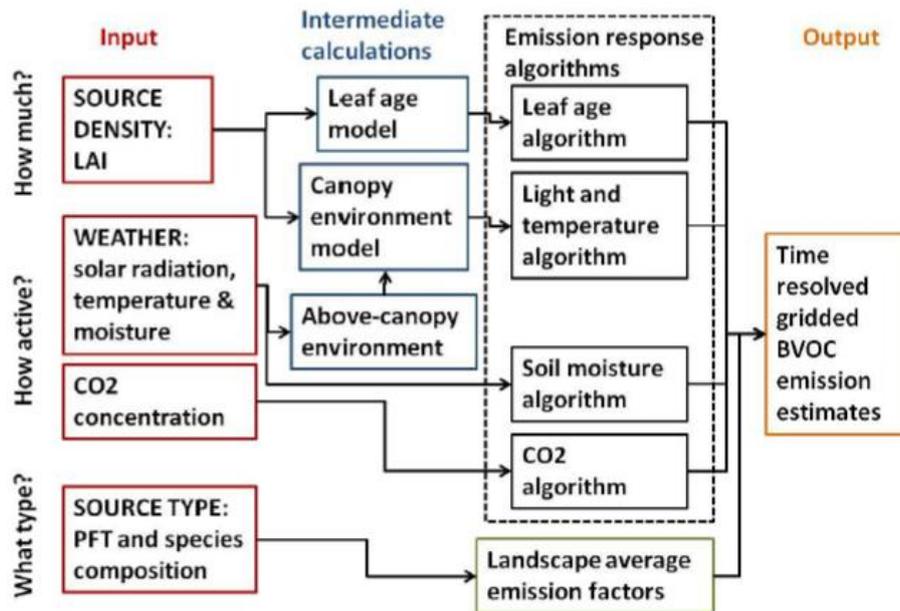


Figura 8. Schema dei componenti del modello MEGAN2.1 e guida alle variabili

Megan 2.1 stima le emissioni ( $F_i$ ) di specie chimiche da paesaggi terrestri come il prodotto di queste due componenti in unità di  $[\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}]$  per 19 classi di composti ( $i$ ) secondo l'equazione:

$$F_i = \gamma_i * \sum \varepsilon_{ij} x_j \quad (1)$$

dove  $\varepsilon_{ij}$  è il fattore di emissione a condizioni standard per il tipo di vegetazione  $j$ , con copertura areale a griglia frazionale  $x_j$ . Il fattore di attività di emissione ( $i$ ) rappresenta i processi che controllano le risposte di emissione a condizioni ambientali e fenologiche. Le 19 categorie sono usate per stimare gli input per i comuni schemi di chimica atmosferica, prima di tutto decomposti in 147 singoli composti e poi aggregati nelle categorie appropriate per lo schema chimico.

#### 1.4.2 SurfPro

SURFPro 3 (SURFace-atmosfera interface PROCessor, Version 3) è uno strumento sviluppato per stimare le diffusioni orizzontali e verticali, le velocità di deposizione a terra secondo il tipo di copertura del suolo (ad es. condizioni di circolazione, velocità del vento, temperatura, stabilità, radiazione solare) e le caratteristiche delle specie chimiche (reattività del gas). Le esecuzioni SURFPro sono attivate da un file ASCII di inizializzazione che specifica gli archivi di dati di input e output, le opzioni di disponibilità dei dati, i parametri di calcolo e le variabili di output da produrre. Lo schema concettuale di SURFPro è mostrato in Figura 9.

In ogni istante tutte le variabili meteorologiche di input necessarie vengono dapprima recuperate dagli archivi di dati di input, quindi, per ogni cella del dominio computazionale, i calcoli sono organizzati come segue:

- viene richiesto il sottomodulo del terreno: vengono assegnati i parametri necessari per gli schemi di calcolo utilizzati nei seguenti sottomoduli in base all'ora corrente, all'ubicazione e al tipo di terreno di input;
- viene quindi calcolata la radiazione solare, tenendo conto facoltativamente delle pendenze del terreno, degli effetti di ombreggiatura della topografia e della nuvolosità, in base alla scelta dell'utente;

- il bilancio energetico superficiale è stimato, fornendo la base per il calcolo dei parametri di scala PBL (velocità di attrito, lunghezza di Monin-Obukhov, altezza di miscelazione e scala di velocità convettiva).

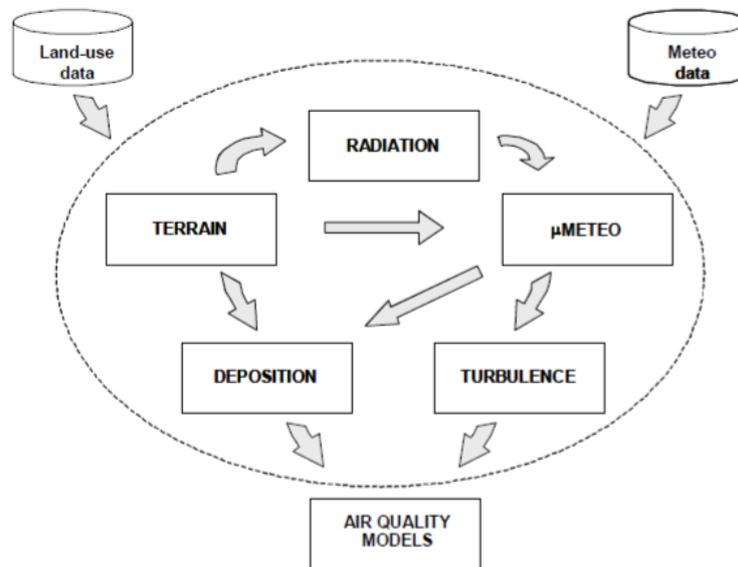


Figura 9. Schema concettuale di SurfPRO

La copertura del terreno può essere specificata sulla base di tre schemi di classificazione, nel caso studio viene utilizzato lo schema Aggregated CORINE, per cui la copertura del terreno è ridotta a 21 classi (Tabella 2). Se l'uso del suolo è stato prescritto in termini di "classe prevalente" per ciascun punto della rete, i calcoli vengono effettuati utilizzando i parametri di superficie associati alla classe specifica.

#	Code	Description
1	URFA	Urban fabric
2	INCO	Industrial, commercial and transport units
3	AIRP	Airports
4	OART	Other artificial surfaces
5	ARAB	Arable land (non-irrigated and permanently irrigated)
6	RICE	Rice fields
7	CROP	Permanent crops
8	PAST	Pastures
9	HAGR	Heterogeneous agricultural areas
10	BROA	Broad-leaved forest
11	CONI	Coniferous forest
12	MIXF	Mixed forest
13	GRAS	Natural grassland
14	SHRU	Shrubs and heathland
15	SAND	Beaches, dunes, and sand plains
16	BARE	Bare rock
17	SPAR	Sparsely vegetated areas
18	ICEF	Glaciers and perpetual snow
19	INWE	Inland wetlands
20	COWE	Coastal wetlands
21	WATE	Water bodies

Tabella 2. schema di classificazione Aggregated CORINE

Secondo l'uso del suolo è incluso un modulo di emissione semplificato per stimare le emissioni di VOC provenienti dalle foreste.

Il tasso di emissione di una specie da un ecosistema terrestre  $i$ -esimo nell'atmosfera, in una posizione e tempo specifici, viene calcolato usando la seguente formula (Guenther, 1993):

$$E_{s,i} = \varepsilon_{s,i} * \gamma_s * D_i * f_i$$

dove  $\varepsilon_{s,i}$  (in  $[\mu g/g * h]$ ) è la velocità di emissione del composto nel baldacchino  $i$  in condizioni standard,  $\gamma_s$  (rapporto normalizzato) è un fattore di correzione ambientale dovuto alla temperatura e alla radiazione fotosinteticamente attiva (PAR) (adimensionale),  $D_i$  e  $f_i$  sono rispettivamente la densità della biomassa fogliare ( $[g/m^2]$ ) e la frazione coperta dall'ecosistema terrestre  $i$ . In questo modulo vengono effettivamente considerate due specie di gas: isoprene e monoterpeni. Per queste specie il fattore di attività di emissione è dato dalla seguente espressione (Guenther, 1993):

$$\gamma_{isoprene} = c_p * c_T$$

$$\gamma_{monoterpeni} = \exp [\beta * (T - T_s)]$$

dove  $c_T$  è il fattore di correzione dovuto alla temperatura e  $c_p$  è il fattore di correzione dovuto a PAR,  $T_s$  è la temperatura di riferimento standard (303 K) e  $\beta$  ( $0,09 K^{-1}$ ) è un coefficiente empirico.  $c_T$  e  $c_p$  sono definiti dalle seguenti equazioni:

$$c_p = \frac{\alpha * c_{L1} * L}{\sqrt{1 + \alpha^2 * L^2}}$$

$$c_T = \frac{\exp \frac{c_{T1} * (T - T_s)}{R * T * T_s}}{1 + \exp \frac{c_{T2} * (T - T_m)}{R * T * T_s}}$$

## 2 Metodologia

### 2.1 Modalità di misurazione

L'obiettivo delle misurazioni svolte è quello di ottenere dei valori di concentrazione di VOC e BVOC da poter poi confrontare con il flusso di emissione che verrà ottenuto tramite un modello sviluppato in Matlab. Tale confronto sarà necessario per la validazione del modello implementato.

Di seguito la descrizione di Tiger, lo strumento di misura utilizzato.

#### 2.1.1 Strumento di misurazione

Lo strumento utilizzato per le misurazioni è TIGER ION V3.8R.

TIGERLT è un rilevatore di gas portatile che utilizza una tecnologia a fotoionizzazione per rilevare una vasta gamma di Composti Organici Volatili (VOC) potenzialmente pericolosi in quanto velenosi e/o esplosivi. TIGERLT utilizza un Rilevatore Fotoionizzante (PID) per misurare le concentrazioni di gas. La tecnologia brevettata Fence Electrode riduce al minimo gli effetti di umidità e contaminazione, eliminando il bisogno di compensazione.

L'interfaccia grafica di TIGERLT è intuitiva e permette un rapido accesso alle impostazioni dello strumento. I tasti funzione A e B possono essere contati per soddisfare le preferenze dell'utente; in questo modo molte funzioni possono essere selezionate senza dover accedere al menu principale. Tutto ciò ne migliora l'efficienza, specialmente in caso di operazioni ripetitive.

Il display è diviso in quattro sezioni. Iconine di Status LCD occupano la parte superiore del display, offrendo una rapida panoramica dello status del dispositivo. Le icone appaiono solo quando viene selezionata una funzione.



Figura 10. TIGER ION V3.8R

TIGER è provvisto di porta USB e può quindi essere collegato direttamente ad un PC tramite un comunissimo cavo USB. Offre inoltre un rapido download di dati. Il Software PC di TIGER mantiene la configurazione intuitiva del display utilizzando le stesse icone grafiche e inoltre aiuta a gestire il data-logging e le impostazioni varie dello strumento in modo chiaro e conciso.

La sensibilità minore che può essere raggiunta è pari a 0.001 ppm, mentre la massima è pari a 19,999 ppm (equivalente isobutilene).

TIGER utilizza batterie agli ioni di litio che non solo ne aumentano l'autonomia e ne riducono il tempo di ricarica, ma fanno sì che le batterie possano essere sostituite in ambienti potenzialmente pericolosi. Batterie alcaline ricambiabili (non ricaricabili) sono inoltre compatibili nel caso in cui non fosse possibile ricaricare lo strumento.

Una volta giunti sul posto, è stato sufficiente premere il tasto ON e lo strumento ha iniziato a memorizzare la concentrazione rilevata ogni due secondi.

### 2.1.2 Misurazioni

La prima fase dello studio è consistita nel misurare la concentrazione di BVOC in una località meno urbanizzata possibile e lontana da fonti di emissioni antropiche.

È stata scelta la località di Bardonecchia non solo perché sufficientemente distante dal costruito antropico, ma anche perché permette di effettuare le misurazioni nei pressi di una stazione meteorologica. Conoscere le condizioni meteo è fondamentale per la costruzione del modello poiché temperatura, umidità e pressione atmosferica sono fattori che condizionano l'emissione dei terpeni.

La centralina meteorologica scelta si chiama Pian del Sol, è posizionata a 1300 [m] di altezza ed è posizionata nel punto di coordinate 319383, 4992738 (Figura 11).



Figura 11. Posizione della centralina meteorologica Pian Del Sol, Bardonecchia

Di seguito si riporta il grafico di temperatura ed umidità del giorno di misurazione, ottenuto dai dati della centralina Pian del Sol.

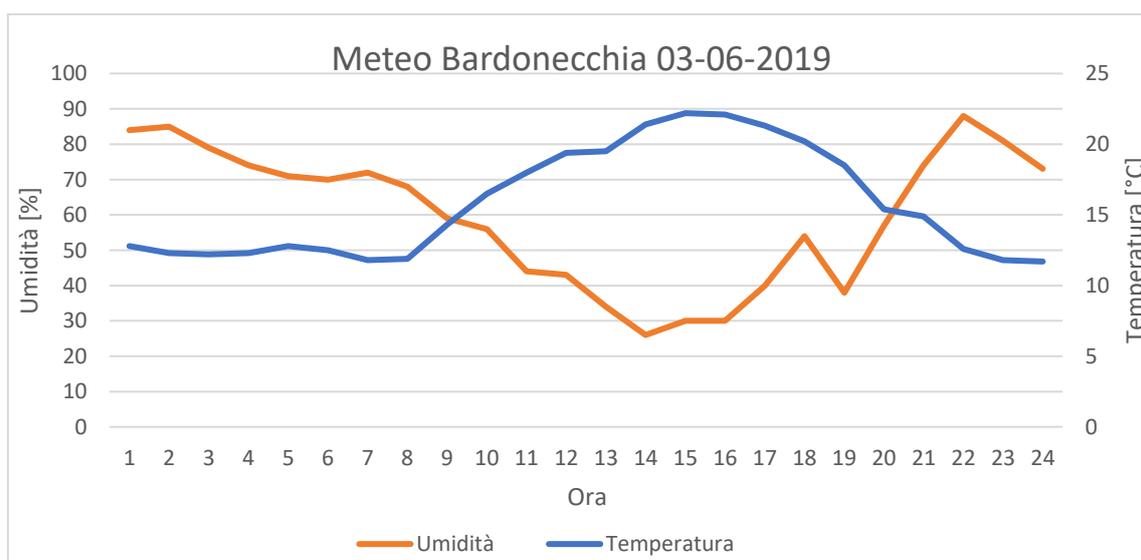


Grafico 1. Dati meteo del giorno 3/06/2019 dalla centralina Pian del Sol, Bardonecchia.

Le misurazioni sono state eseguite il giorno 3 giugno 2019 e sono durate dalle 12 fino alle 13.

Lo strumento utilizzato per la misurazione e descritto nel paragrafo precedente, una volta acceso ha memorizzato un valore di concentrazione in [ppb] ogni 2 secondi, per l'intera ora di misurazione.

Parallelamente al lavoro dello strumento, poiché la misurazione non è avvenuta con lo strumento fisso in un punto, sono state segnate le coordinate GPS e la concentrazione letta sul display dello strumento ogni 5 minuti circa. Questo ha permesso di ricostruire il percorso intrapreso in un secondo momento.

Di seguito vengono riportati gli appunti presi e il relativo grafico.

Ora	Coordinate GPS			Concentrazione
	X	Y	h [m]	C [ppb]
12:01	319155	4992483	1609	160
12:04	319093	4992420	1608	150
12:07	319031	4992352	1604	150
12:09	318965	4992308	1602	140
12:12	318919	4992327	1573	140
12:13	318902	4992358	1575	135
12:15	318880	4992405	1570	128
12:16	318851	4992468	1549	130
12:18	318927	4992557	1549	125
12:21	318930	4992626	1537	125
12:22	319000	4992650	1537	125
12:29	319119	4992732	1555	130
12:33	318974	4992713	1531	130
+12:35	318872	4992707	1517	129
12:37	318801	4992734	1503	130
12:39	318753	4992743	1489	135
12:40	318697	4992735	1470	133
12:42	318591	4992731	1451	130
12:44	318481	4992714	1432	129
12:47	318329	4992674	1409	130
12:49	318248	4992664	1396	135
12:51	318121	4992656	1370	135
12:54	318016	4992632	1352	145

Tabella 3. Appunti delle misurazioni a Bardonecchia

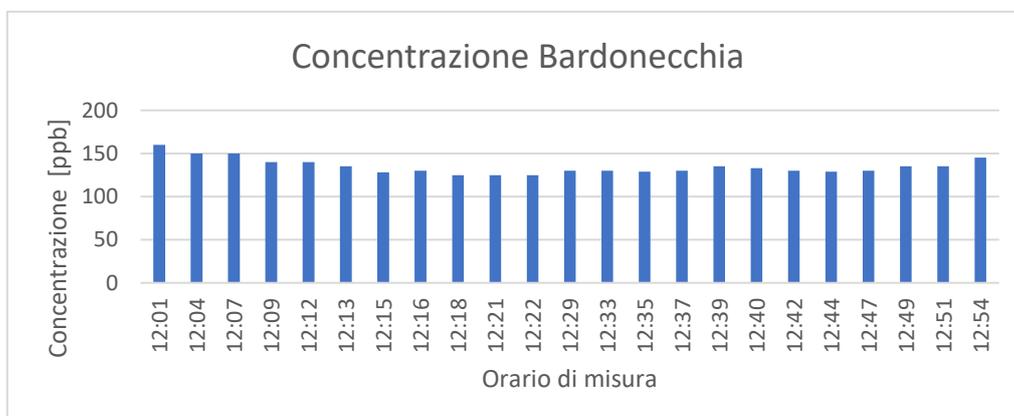


Grafico 2. Concentrazione di VOC misurata a Bardonecchia

Terminate le misure del contributo naturale a Bardonecchia, ci si è spostati allo stabilimento SMAT (Società Metropolitana Acque Torino) per misurare anche il contributo antropico.

La misurazione è avvenuta lo stesso giorno 3 giugno 2019, dalle ore 15:20 alle 16:30.

Di seguito è riportato il grafico della temperatura del sito SMAT per il giorno di misurazione.

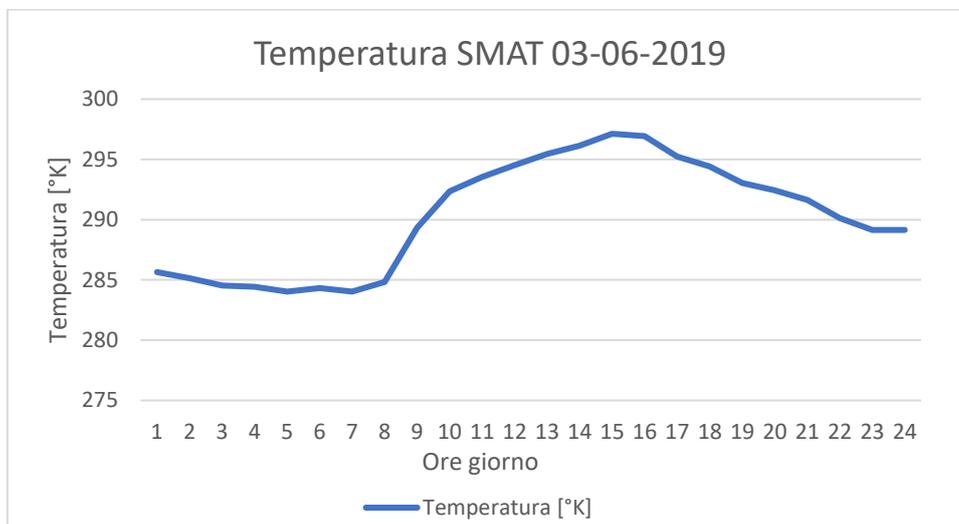


Grafico 3. Temperatura registrata in SMAT il giorno 3/06/19.

Giunti sul posto, le modalità di misura tramite lo strumento sono state eseguite alla stessa maniera, con l'unica differenza che qui non è stato necessario segnare le coordinate GPS. Piuttosto, è stato sufficiente segnare il nome dei componenti dell'impianto di purificazione dell'acqua nei pressi del quale è stata effettuata la misura. Di seguito gli appunti presi per il sito di SMAT.

Ora	Luogo
15:20	Ingresso uffici
15:23	Ingresso impianto
15:27	Dissabbiatori
15:33	Vicino centro ricerche
15:38	Disidratazione fanghi
15:41	Anamox
15:44	Perimetro statale 11
15:46	Tra statale 11 e stoccaggio fanghi
15:49	Stoccaggio fanghi dissabbiatura
15:53	Stoccaggio fanghi digeriti
15:57	Filtrazione
16:00	Scarico
16:07	Modulo 4 sedimentatore secondario (su vasca)
16:11	Modulo 4 sedimentatore secondario (limite impianto)
16:13	Modulo 3 sedimentatore secondario (su perimetro)
16:15	Modulo 2 sedimentatore secondario (su perimetro-vasca vuota)
16:18	Modulo 1 sedimentatore secondario (su perimetro)
16:20	Modulo 1 sedimentatore secondario (su vasca)
16:23	Modulo 1 aerazione (su vasca)
16:26	Nitrificazione / denitrificazione
16:29	Sedimentatore primario

Tabella 4. Appunti delle misurazioni in SMAT

## 2.2 Analisi territoriale

In questo paragrafo si entra nel dettaglio di entrambe le zone di misurazione, visualizzabili tramite le mappe ottenute con il programma di georeferenziazione QGIS.

### 2.2.1 Bardonecchia

Per il sito di Bardonecchia, dopo aver segnato le coordinate GPS, è stato possibile ricostruire il percorso intrapreso durante le misurazioni tramite il software QGIS, grazie al quale è stato possibile evidenziare di rosso ogni coordinata GPS rilevata su una fotografia di Bardonecchia da satellite Google (Figura 12).



*Figura 12. Percorso di misurazione a Bardonecchia e centralina meteorologica "Pian del Sol"*

### 2.2.2 SMAT

Il Gruppo SMAT, opera nel campo del servizio idrico integrato attraverso un sistema produttivo e gestionale che nello scenario internazionale si configura tra i più avanzati e moderni. Il Gruppo gestisce le fonti d'approvvigionamento idrico, gli impianti di potabilizzazione e distribuzione di acqua potabile, le reti di raccolta, depurazione e riuso dei reflui urbani, per un bacino d'utenza superiore ai 2 milioni di abitanti.

L'impianto di depurazione centralizzato al servizio della Città di Torino e dei paesi limitrofi, è stato attivato nel 1984 e la SMAT lo gestisce e ne aggiorna i processi di depurazione, di recupero energetico e di riuso delle acque reflue.

Lo stabilimento di Castiglione Torinese si trova tra Settimo Torinese a sinistra e il fiume Po, come in figura.



Figura 13. Stabilimento SMAT da foto satellitare

## 2.3 Realizzazione del modello Matlab

Verrà di seguito descritta la realizzazione del modello in grado di prevedere il flusso di terpeni emesso dal contributo naturale in una specifica zona. Le formule utilizzate sono una versione semplificata di quelle del modello Megan e vengono riportate nel paragrafo successivo. Una volta ultimato il modello, ne vengono confrontati i risultati con quelli ottenuti dal modello SurfPRO per la stessa zona e data.

Il modello segue lo schema di figura 14, in cui vengono riportati i dati di input e di output.

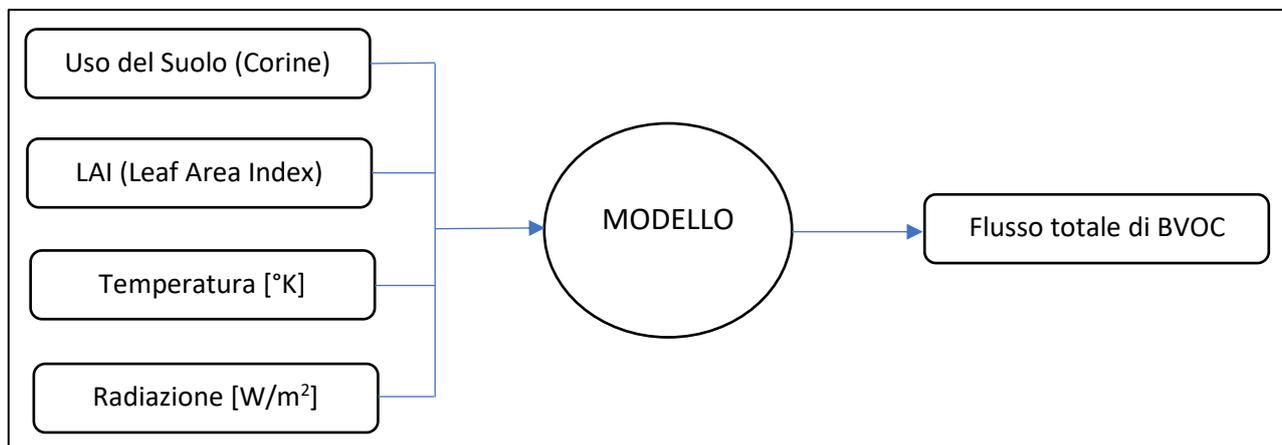


Figura 14. Schema funzionale del modello Matlab

Tra i dati di input, temperatura e radiazione sono reperibili dalla centralina meteo vicina (per il sito di Bardonecchia) oppure sul sito [www.arpa.piemonte.it](http://www.arpa.piemonte.it) (per il sito SMAT), mentre l'indice dell'area fogliare (LAI) si trova in letteratura. Quanto riguarda l'uso del suolo il procedimento è più complesso.

Come si vede dalla figura 12, la vegetazione non è eterogenea ed è quindi necessario dividere l'area tramite una griglia in zone più piccole, all'interno delle quali verrà considerata solo la tipologia di vegetazione prevalente. Questa operazione è necessaria per lo sviluppo del modello perché ogni tipologia di pianta ha un diverso fattore di emissione per ognuno dei diversi BVOC che può emettere, come mostrato in tabella 5.

TERPENI	EF1	EF2	EF3	EF4	3F5	EF6	EF7	EF8	EF9	EF10	EF11	EF12	EF13	EF14	EF15
Isoprene	600	3000	1	7000	10000	7000	10000	11000	2000	4000	4000	1600	800	200	1
Mircene	70	70	60	80	30	80	30	30	30	50	30	0.3	0.3	0.3	0.3
Sabinene	70	70	40	80	50	80	50	50	50	70	50	0.7	0.7	0.7	0.7
Limonene	100	100	130	80	80	80	80	80	60	100	60	0.7	0.7	0.7	0.7
3-Carene	160	160	80	40	30	40	30	30	30	100	30	0.3	0.3	0.3	0.3
t-β-Ocimene	70	70	60	150	120	150	120	120	90	150	90	2	2	2	2
β-Pinene	300	300	200	120	130	120	130	130	100	150	100	1.5	1.5	105	1.5
α-Pinene	500	500	510	600	400	600	400	400	200	300	200	2	2	2	2
Other monot.	180	180	170	150	150	150	150	150	110	200	110	5	5	5	5
α-Farnesene	40	40	40	60	40	60	40	40	40	40	40	3	3	3	4
β-Cariofillene	80	80	80	60	40	60	40	40	50	50	50	1	1	1	4
Other Sesqui.	120	120	120	120	100	120	100	100	100	100	100	2	2	2	2
232-MBO	700	700	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Metanolo	900	900	900	500	900	500	900	900	900	900	900	500	500	500	900
Acetone	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	80	80	80	80
CO	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600	600
Bidirectional VOC	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	500	80	80	80	80
Stress VOC	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
Other VOC	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140

Tabella 5. Fattori di emissione [ $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{s}$ ]

Dove EF\* sono i numeri CLM PFT e indicano ognuno una tipologia di vegetazione, così distinti:

- EF1 = Albero aghifoglie temperato sempreverde;
- EF2 = Albero aghifoglie boreale sempreverde;
- EF3 = Albero aghifoglie boreale deciduo;
- EF4 = Albero tropicale sempreverde a foglia larga;
- EF5 = Albero temperato sempreverde a foglia larga;
- EF6 = Albero tropicale deciduo a foglia larga;
- EF7 = Albero temperato deciduo a foglia larga;
- EF8 = Albero boreale deciduo a foglia larga;
- EF9 = Arbusto temperato sempreverde a foglia larga;
- EF10 = Arbusto temperato deciduo a foglia larga;
- EF11 = Arbusto boreale deciduo a foglia larga;
- EF12 = Erba artica C3;
- EF13 = Erba C3 fredda;
- EF14 = Erba C4 calda;
- EF15 = Coltivazioni;

In figura 15 è mostrata la griglia che divide la zona di Bardonecchia in 13 celle quadrate da 100 [m] per lato, mentre in figura 16 viene riportata l'assegnazione delle classi Corine per ogni cella.

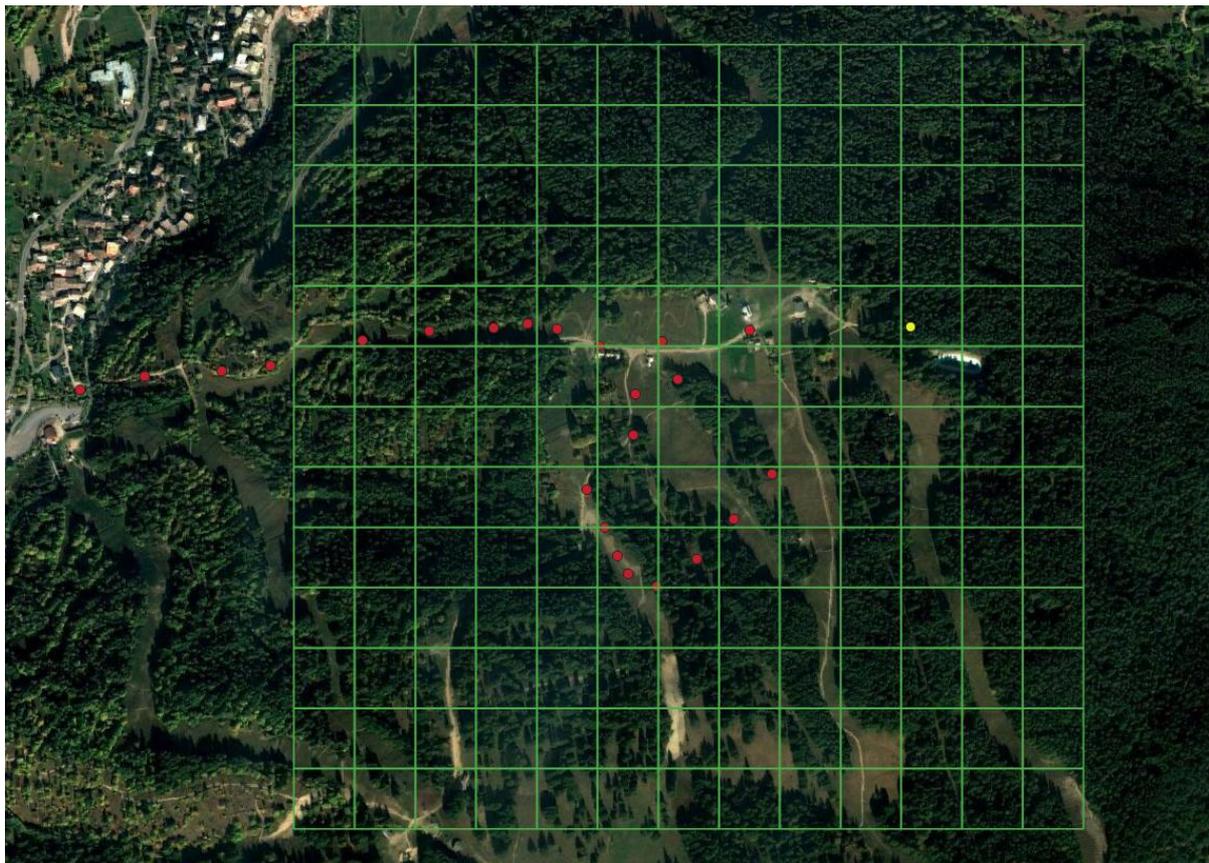


Figura 15. Griglia sulla zona di Bardonecchia. 1.3 x 1.3 km

1	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
11	11	11	11	11	11	14	11	14	11	11	11	11
12	12	12	12	12	14	14	14	14	14	11	11	11
12	12	12	12	14	14	14	14	14	14	11	11	11
12	12	12	12	14	14	14	14	14	14	14	14	11
12	12	12	12	14	14	14	14	14	14	11	11	11
12	12	12	12	12	14	14	14	11	11	11	11	11
12	12	12	12	12	14	14	14	11	11	11	11	11
12	12	12	12	12	12	14	14	14	11	11	11	11
12	14	14	14	14	14	14	14	14	11	11	11	11
12	14	14	14	14	14	14	14	14	11	11	11	11

Figura 16. Matrice di input "Uso del suolo" con classificazione CORINE. Bardonecchia

Ad ogni numero e colore corrisponde una tipologia di uso del suolo. La tabella contenente colori e tipologie di uso del suolo della classificazione Corine è riportata nell'Allegato II.

Il codice numerico Corine riportato in figura 16 fa riferimento alla seguente classificazione:

- 1 = fabbricato urbano
- 2 = unità industriali, commerciali e di trasporto
- 3 = aeroporti
- 4 = altre superfici artificiali
- 5 = terre coltivabili
- 6 = campi di riso
- 7 = coltivazioni permanenti
- 8 = pascoli
- 9 = aree agricole eterogenee
- 10 = foreste di latifoglie
- 11 = foreste di conifere
- 12 = foreste miste
- 13 = prati naturali
- 14 = arbusti e brughiere
- 15 = spiagge dune e pianure di sabbia
- 16 = roccia nuda
- 17 = aree scarsamente vegetate
- 18 = ghiacciai e neve permanente
- 19 = zone umide interne
- 20 = zone umide costiere
- 21 = corpi d'acqua

Anche in SurfPRO le classi in ingresso sono Corine, si preferisce usare le stesse classi così da poter usare in ingresso la griglia di uso del suolo calcolata da SurfPRO. Successivamente però è necessario trasformare tali classi nei numeri CLM PFT, così da poter associare i valori di emissione di tabella 5 ad ogni cella. In figura 17 è riportata la matrice di uso del suolo con i relativi valori CLM PFT.

0	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	10	1	10	1	1	1	1
7	7	7	7	7	10	10	10	10	10	1	1	1
7	7	7	7	10	10	10	10	10	10	1	1	1
7	7	7	7	10	10	10	10	10	10	10	10	1
7	7	7	7	10	10	10	10	10	10	1	1	1
7	7	7	7	7	10	10	10	1	1	1	1	1
7	7	7	7	7	10	10	10	1	1	1	1	1
7	7	7	7	7	7	10	10	10	1	1	1	1
7	10	10	10	10	10	10	10	10	1	1	1	1
7	10	10	10	10	10	10	10	10	1	1	1	1

Figura 17. Classificazione con i numeri CLM PFT. Bardonecchia

Esattamente come per il sito di Bardonecchia, l'area studio dello stabilimento SMAT è stata divisa in celle da 100 [m] per lato (figura 18), così da poterne poi assegnare il codice di uso del suolo secondo i codici Corine (figure 19) e i numeri CLM PFT (Figura 20).

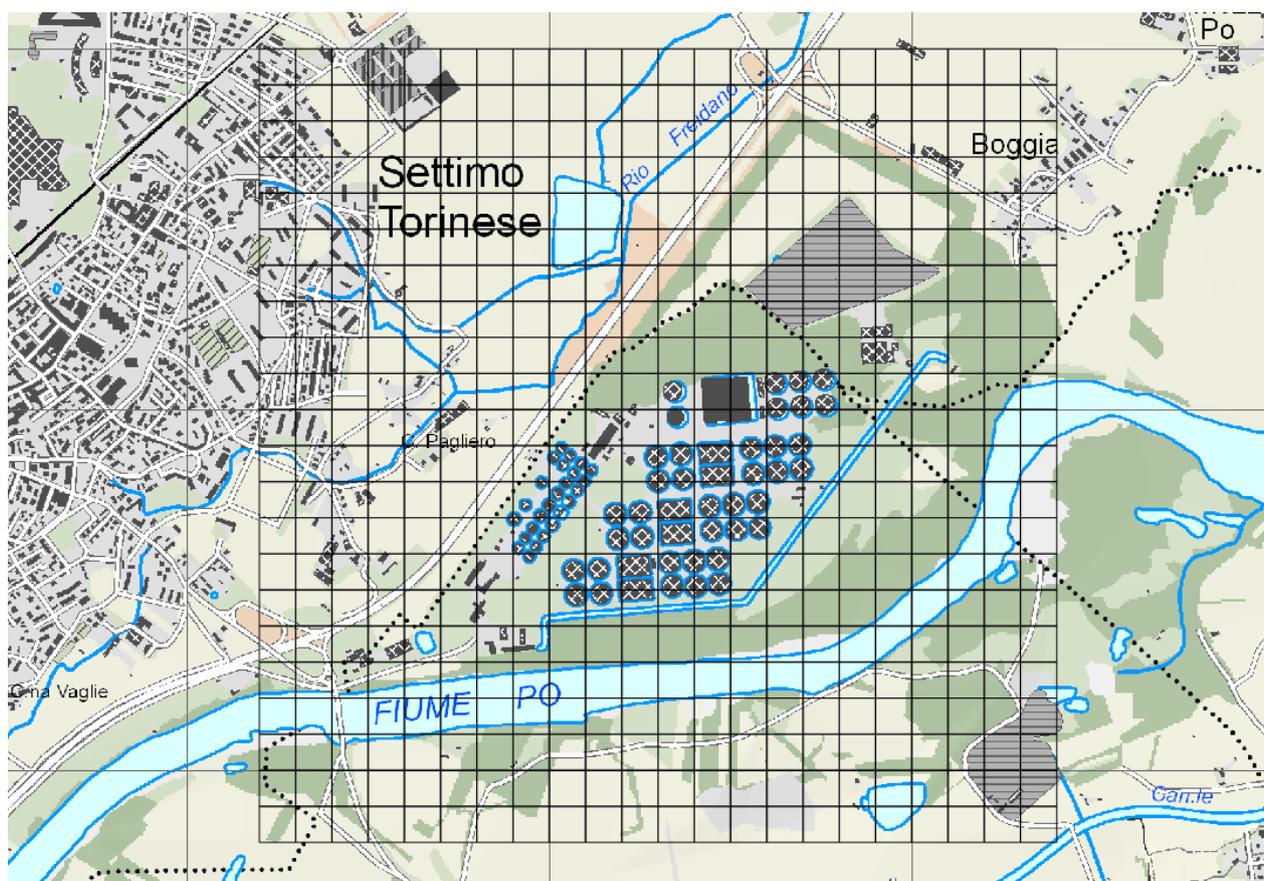


Figura 18. Griglia di 22 x 22 celle sull'area dello stabilimento SMAT

1	1	1	1	1	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9	9	9		
1	1	1	1	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9	9	9		
1	1	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9	9	9		
1	1	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9	9	9	9		
1	1	1	1	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	9	9	2	2	2	2	9	9	9	
1	1	1	1	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	2	2	2	2	2	2	9	9	9	
1	1	1	1	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	2	2	2	2	2	2	9	9	9	
1	1	1	5	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	2	2	2	2	2	2	9	9	9	
1	1	1	5	5	5	5	5	5	2	9	2	2	2	2	2	2	2	2	2	9	9	9	
1	1	1	5	5	5	5	5	5	2	9	2	2	2	2	2	2	2	2	2	9	9	9	
1	1	5	5	5	5	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	9	9	9	9	
1	1	1	5	5	5	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	9	9	9	9	21	21
5	5	5	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	9	9	9	9	9	21	21
5	5	5	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	9	9	9	9	9	9	21	21
5	5	5	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2	2	2	9	9	21	21	21	21	21	9	9
5	5	5	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2	2	9	21	21	21	21	21	9	9	9	9
5	5	5	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2	2	9	21	21	21	21	21	9	9	9	9
21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	9	9	9	9	9	9	9	9	9
21	21	21	21	21	21	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9
5	5	5	21	21	21	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	9	9	9	9	9	9	9
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	9

Figura 19. Uso del suolo SMAT con classificazione Corine

0	0	0	0	0	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
0	0	0	0	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
0	0	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
0	0	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
0	0	0	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	0	0	0	0	0	15	15	15	15
0	0	0	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	0	0	0	0	0	0	15	15	15
0	0	0	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	0	0	0	0	0	0	15	15	15
0	0	0	15	15	15	15	15	15	0	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	15	15
0	0	15	15	15	15	15	15	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	15	15	15
0	0	0	15	15	15	15	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	15	15	15	0	0	0
15	15	15	15	15	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	15	15	15	0	0	0
15	15	15	15	15	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	15	15	15	15	0	0	0
15	15	15	15	15	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	15	0	0	0	0	0	15	15
15	15	15	15	15	15	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0	0	0	0	0	0	15	15	15
15	15	15	15	15	15	0	0	0	0	0	0	0	0	15	0	0	0	0	0	0	15	15	15
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15	15	15	15	15	15	15
0	0	0	0	0	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
15	15	15	0	0	0	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15

Figura 20. Uso del suolo SMAT con classificazione CLM PFT

Come è possibile osservare dal confronto delle figure 19 e 20, il passaggio dalla classificazione Corine ai numeri CLM PFT ha semplificato molto l'uso del suolo, riducendo le classi ad una soltanto. Sostituire i valori della classificazione Corine con i numeri CLM PFT, vuol dire associare ad ogni categoria

Corine una corrispondente categoria CLM PFT. Non è difficile che una o più tipologie di vegetazione Corine possano essere associate ad una sola della classificazione CLM PFT.

È questo il caso dello stabilimento SMAT, il quale è caratterizzato da due tipologie di vegetazione secondo la classificazione Corine, ovvero terre coltivabili ed aree agricole eterogenee; mentre risulta avere solo coltivazioni secondo i numeri CLM PFT.

Ciò è dato dal fatto che all'interno dell'area dello stabilimento SMAT vi sono zone naturali omogenee ed anche perché le due tipologie di vegetazione presenti in figura 19 sono entrambe assimilabili alla sola classe 15 della classificazione CLM PFT, ovvero le coltivazioni.

Una volta inseriti nel modello tutti i dati di input, le seguenti formule verranno utilizzate per ottenere i flussi in uscita, come da schema.

Le emissioni di MEGAN si basano su un semplice modello meccanicistico che considera i principali processi alla base delle variazioni delle emissioni di terpeni. Per le emissioni dipendenti dalla luce, tali processi includono una risposta alla luce basata sul trasporto di elettroni (Guenther, 1991), una risposta alla temperatura basata sull'attività enzimatica (Guenther, 1991) e una risposta alla CO<sub>2</sub>.

Il fattore di attività ( $\gamma_i$ ) per ciascuna classe composta, tiene conto della risposta di emissione alla luce ( $\gamma_P$ ), alla temperatura ( $\gamma_T$ ), all'età delle foglie ( $\gamma_A$ ), all'umidità del suolo ( $\gamma_{SM}$ ), all'indice dell'area fogliare (LAI) e all'inibizione della CO<sub>2</sub> ( $\gamma_C$ ), ed è stimato come

$$\gamma_i = C_{CE} LAI \gamma_{P,i} \gamma_{T,i} \gamma_{A,i} \gamma_{SM,i} \gamma_{C,i} \quad (2)$$

$C_{CE}$  è il coefficiente relativo all'ambiente della chioma, che vale 0.30 per il modello di chioma CLM4 e 0.57 per il modello di chioma WRF-AQ. Verranno fatti i calcoli con entrambi i valori e poi verrà scelto quello con cui si ottengono i risultati migliori.

l'indice dell'area fogliare (LAI) viene definito come la superficie fogliare totale che intercetta l'energia luminosa espressa in relazione all'area di terreno sottostante (Smith e Smith, 2009).

$$LAI = \frac{\text{superficie fogliare totale [m}^2\text{]}}{\text{area terreno [m}^2\text{]}}$$

Le emissioni di ciascuna classe composta includono una frazione dipendente dalla luce ( $LDF$ , mostrata nella Tabella 6) ed una frazione indipendente ( $LIF = 1 - LDF$ ) che non è influenzata dalla luce. Il fattore di attività di emissione che tiene conto della risposta leggera delle emissioni è stimato come

$$\gamma_{P,i} = (1 - LDF_i) + LDF_i \gamma_{P\_LDF}$$

dove  $\gamma_{P\_LDF}$  segue il fattore di attività dipendente dalla luce descritto per l'isoprene da Guenther (2006), come

$$\gamma_{P\_LDF} = C_P \left[ \frac{\alpha * PPF D}{(1 + \alpha^2 * PPF D^2)^{0.5}} \right]$$

In cui  $PPFD$  è la densità del flusso di fotoni misurata in ( $\mu\text{mol} * \text{m}^{-2} * \text{s}^{-1}$ ),  $C_P$  e  $\alpha$  sono stimati come

$$C_P = 0.0468 * \exp(0.0005 * [P_{24} - P_s]) * [P_{240}]^{0.6}$$

$$\alpha = 0.004 - 0.0005 * \ln(P_{240})$$

dove  $P_s$  rappresenta le condizioni standard per il  $PPFD$  mediate nelle ultime 24 ore ed è uguale a  $200 \mu\text{mol} * \text{m}^{-2} * \text{s}^{-1}$  per le foglie esposte al sole e  $50 \mu\text{mol} * \text{m}^{-2} * \text{s}^{-1}$  per le foglie all'ombra,  $P_{24}$  è il  $PPFD$  medio

delle ultime 24 ore e  $P_{240}$  è il *PPFD* medio delle ultime 240 ore. La risposta alla luce viene applicata separatamente per le foglie illuminate dal sole e quelle ombreggiate. Il fattore di attività della temperatura è la media ponderata tra la frazione dipendente dalla luce e quella indipendente

$$\gamma_{T,i} = (1 - LDF_i)\gamma_{T_{LIF},i} + LDF_i\gamma_{T_{LDF},i}$$

Per calcolare il flusso di fotoni *PPFD* è sufficiente ottenere i valori di irraggiamento solare in  $[W/m^2]$  per le zone studio nelle specifiche ore di misurazione, e moltiplicarli al valore di  $4.5 [\mu mol/J]$ .

La risposta della frazione dipendente dalla luce viene calcolata seguendo la formula descritta da Guenther (2006):

$$\gamma_{T_{LDF},i} = E_{opt} * \left[ \frac{C_{T2} * \exp(C_{T1,i} * x)}{C_{T2} - C_{T1,i} * (1 - \exp(C_{T2} * x))} \right]$$

dove  $x = [(1/T_{opt}) - (1/T)]/0.00831$ ,  $T$  è la temperatura delle foglie in gradi kelvin  $[K]$ ,  $C_{T1,i}$  (Tabella 6) e  $C_{T2}$  ( $= 230$ ) sono coefficienti determinati empiricamente,

$$T_{opt} = 313 + (0.6 * (T_{240} - T_s))$$

$$E_{opt} = C_{eo,i} * \exp(0.05 * (T_{24} - T_s)) * \exp(0.05 * (T_{240} - T_s))$$

dove  $T_s$  rappresenta le condizioni standard per la temperatura delle foglie ( $= 297 K$ ),  $T_{24}$  è la temperatura media delle foglie delle ultime 24 ore,  $T_{240}$  è la temperatura media delle foglie delle ultime 240 ore e  $C_{eo,i}$  è un valore empirico dipendente dal coefficiente di emissione (Tabella 6). La risposta della frazione indipendente dalla luce segue la funzione di risposta esponenziale della temperatura monoterpenica di Guenther (1993)

$$T_{LIF,i} = \exp(\beta_i(T - T_s))$$

dove  $\beta_i$  è un coefficiente determinato empiricamente mostrato nella tabella 6 per ciascuna classe di emissione. Il fattore di attività di emissione dell'età fogliare è stimato come

$$\gamma_{A,i} = F_{new} * A_{new,i} + F_{gro} * A_{gro,i} + F_{mat} * A_{mat,i} + F_{sen} * A_{sen,i}$$

dove  $A_{new,i}$ ,  $A_{gro,i}$ ,  $A_{mat,i}$ ,  $A_{sen,i}$  sono coefficienti empirici, mostrati nella Tabella 6, che descrivono i tassi di emissione relativi alle foglie nuove, in crescita, mature e senescenti rispettivamente. La tabella 6 mostra che le nuove foglie hanno un tasso di emissione dell'isoprene del 5%, ma un tasso di emissione del metanolo 3.5 volte più alto rispetto alle foglie mature. Si stima che le emissioni dei monoterpeni diminuiranno con l'età della foglia, mentre le emissioni dei sesquiterpeni aumenteranno.

Compound Class	$\beta$	LDF	$C_{t1}$	$C_{eo}$	$A_{new}$	$A_{agro}$	$A_{mat}$	$A_{old}$
Isoprene	0.13	1	95	2	0.05	0.6	1	0.9
Myrcene	0.1	0.6	80	1.83	2	1.8	1	1.05
Sabinene	0.1	0.6	80	1.83	2	1.8	1	1.05
Limonene	0.1	0.2	80	1.83	2	1.8	1	1.05
3-Carene	0.1	0.2	80	1.83	2	1.8	1	1.05
<i>l</i> - $\beta$ -Ocimene	0.1	0.8	80	1.83	2	1.8	1	1.05
$\beta$ -Pinene	0.1	0.2	80	1.83	2	1.8	1	1.05
$\alpha$ -Pinene	0.1	0.6	80	1.83	2	1.8	1	1.05
Other Monoterpenes	0.1	0.4	80	1.83	2	1.8	1	1.05
$\alpha$ -Farnesene	0.17	0.5	130	2.37	0.4	0.6	1	0.95
$\beta$ -Caryophyllene	0.17	0.5	130	2.37	0.4	0.6	1	0.95
Other Sesquiterpenes	0.17	0.5	130	2.37	0.4	0.6	1	0.95
232-MBO	0.13	1	95	2	0.05	0.6	1	0.9
Methanol	0.08	0.8	60	1.6	3.5	3	1	1.2
Acetone	0.1	0.2	80	1.83	1	1	1	1
CO	0.08	1	60	1.6	1	1	1	1
Bidirectional VOC	0.13	0.8	95	2	1	1	1	1
Stress VOC	0.1	0.8	80	1.83	1	1	1	1
Other VOC	0.1	0.2	80	1.83	1	1	1	1

Tabella 6. Coefficienti sperimentali per ogni classe di composto

Il modello MEGAN per la stima delle frazioni dell'età fogliare divide la chioma dell'albero in quattro frazioni: fogliame nuovo ( $F_{new}$ ), fogliame in crescita ed espansione ( $F_{gro}$ ), fogliame maturo ( $F_{mat}$ ) e fogliame in fase di invecchiamento ( $F_{sen}$ ).

L'algoritmo MEGAN per la dipendenza dell'emissione di isoprene dall'umidità del suolo (Guenther, 2006) è stimato come

$$\begin{aligned} \gamma_{SM, isoprene} &= 1 & \theta > \theta_1 \\ \gamma_{SM, isoprene} &= (\theta - \theta_w) / \Delta\theta_1 & \theta_w < \theta < \theta_1 \\ \gamma_{SM, isoprene} &= 0 & \theta < \theta_w \end{aligned}$$

Queste equazioni vengono utilizzate solo per stimare le emissioni di isoprene, a tutti gli altri composti viene assegnato un valore di  $\theta_{SM,i} = 1$ . Il fattore di attività di emissione di isoprene associato all'inibizione della CO<sub>2</sub> segue Heald (2009):

$$\gamma_{CO_2, isoprene} = I_{Smax} - \left[ \frac{I_{Smax}(C_i)^h}{(C^*)^h + (C_i)^h} \right]$$

dove  $I_{Smax}$ ,  $C$  ed  $h$  sono coefficienti determinati empiricamente e la concentrazione interna di CO<sub>2</sub>,  $C_i$ , è stimata come 70% della concentrazione di CO<sub>2</sub> ambiente. La precedente equazione viene utilizzata solo per stimare le emissioni di isoprene. A tutti gli altri composti viene assegnato un valore di  $\gamma_{CO_2} = 1$ .

Infine, è possibile calcolare il flusso secondo l'equazione:

$$F_i = \gamma_i * \sum \varepsilon_{ij} x_j$$

Per rendere il modello il più elastico possibile, è stato fatto in modo che non contenga i dati relativi al caso studio della tesi, ma che legga i file esterni che l'utente inserisce di volta in volta. Cambiando tali file è possibile ottenere i risultati del modello per un caso studio differente.

Inoltre vi sono due diverse modalità di risultato, è possibile scegliere tra avere un valore di flusso ogni ora per 5 giorni oppure per un singolo giorno. Il codice Matlab è riportato nell'Allegato I.

### 2.3.1 Validazione del modello con SurfPRO

Ultimato il modello Matlab si è scelto di validarlo tramite il confronto con i risultati ottenuti da SurfPRO. L'ora scelta per il confronto coincide con quella in cui sono avvenute le misurazioni, il giorno 3 giugno 2019.

Dal confronto non si avranno valori esattamente uguali tra di loro perché i modelli sono basati su considerazioni e formule differenti. Questo confronto serve piuttosto a controllare che gli ordini di grandezza siano simili perché ciò è sufficiente a rendere plausibili i risultati ottenuti dal modello sviluppato su Matlab.

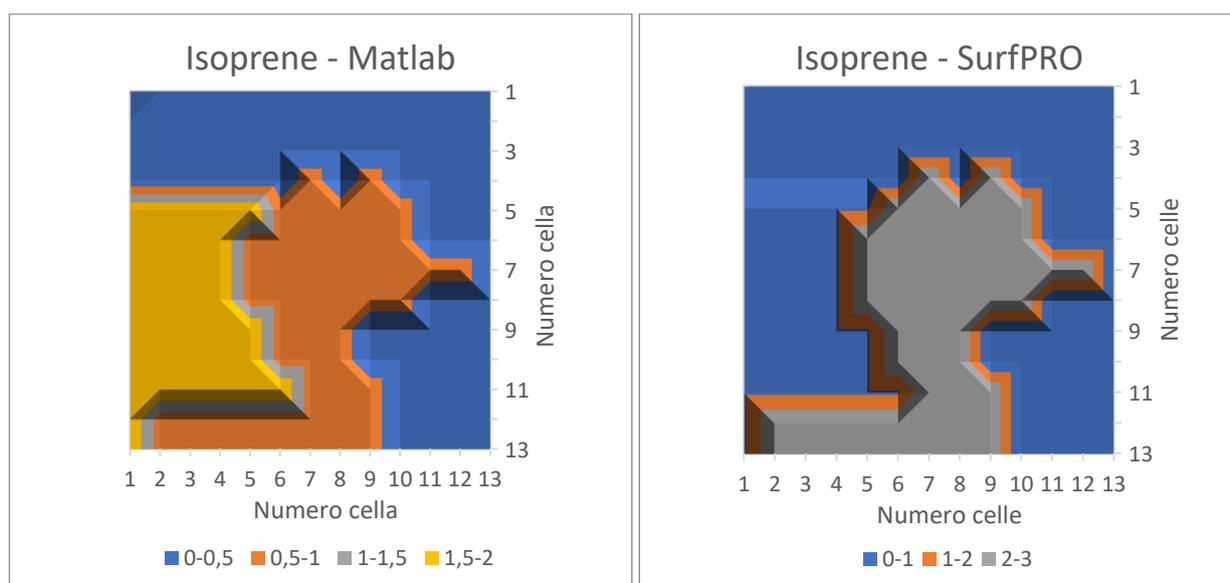


Grafico 4. Flusso emesso di isoprene calcolato con Matlab e SurfPRO

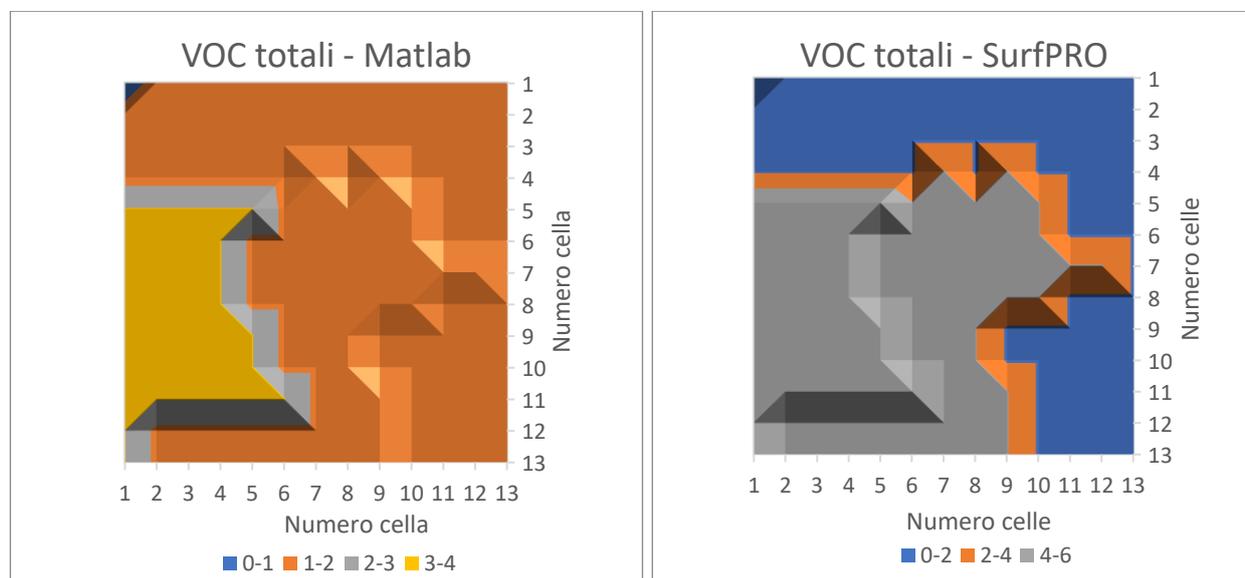


Grafico 5. Flusso totale emesso calcolato con Matlab e SurfPRO

Come è possibile vedere dai grafici 4 e 5, i valori di isoprene e VOC totali calcolati dai due modelli sono molto simili tra di loro. La validazione conferma, quindi, la coerenza dei risultati del modello sviluppato.

Nel capitolo successivo vengono commentati i risultati ottenuti dal modello Matlab appena descritto. Negli allegati viene riportato lo script Matlab a descrizione del modello nominato bioVOC. Nei capitoli successivi verrà utilizzato il nome del modello Matlab per farvi riferimento.

### 3 Risultati

In questo capitolo verranno discussi i risultati dei siti di Bardonecchia e SMAT, sia ottenuti con lo strumento di misura TIGER, sia calcolati con il modello bioVOC sviluppato. Nello specifico del sito SMAT, vengono prese in considerazione le sole zone coperte da vegetazione, poiché sono le uniche a emettere Composti Organici Volatili Biogenici che possono essere calcolati con il modello bioVOC.

Sarà in questo modo possibile ottenere informazioni utili sulle dinamiche che comportano l'emissione dei BVOC dal contributo naturale, e inoltre, si potrebbe comprendere meglio come e se il costruito urbano possa in qualche modo alterare questo fenomeno.

#### 3.1 Risultati delle misurazioni

In questo paragrafo si entra nel dettaglio delle misurazioni effettuate dallo strumento TIGER ION V3.8R. In figura 21 è possibile leggere per ogni punto di misurazione effettuata a Bardonecchia, la concentrazione rilevata dallo strumento in [ppb].

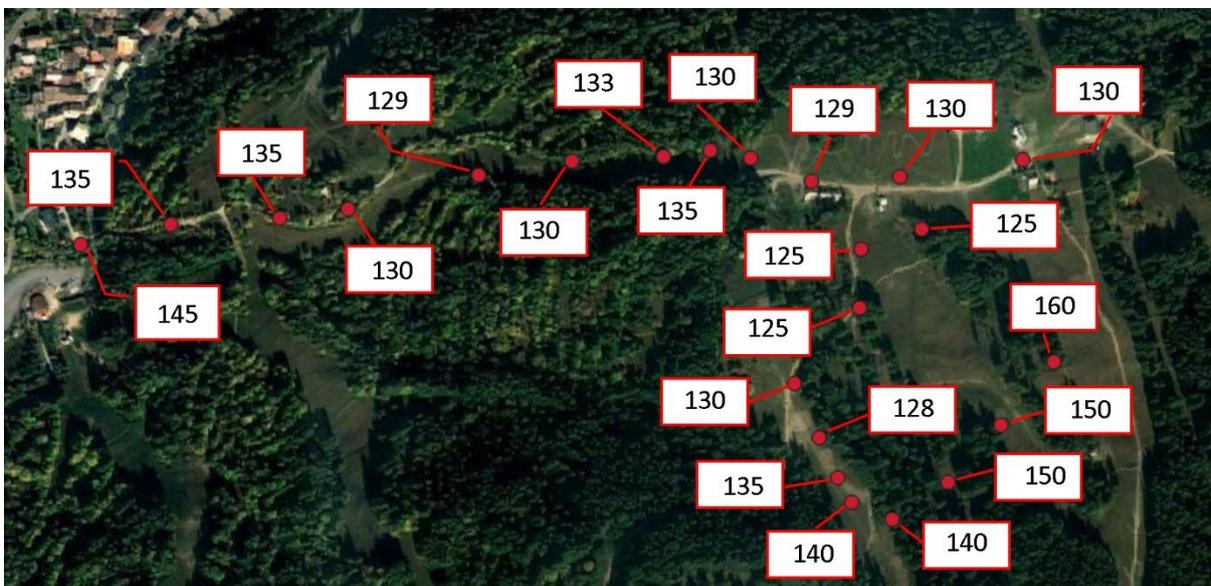


Figura 21. Valori di concentrazione rilevati dallo strumento in [ppb] a Bardonecchia

Il valore di BVOC misurato a Bardonecchia si aggira intorno ai 130 [ppb]. Nel grafico 6 vengono riportati tutti i valori memorizzati dallo strumento e ne viene segnata la media in rosso.

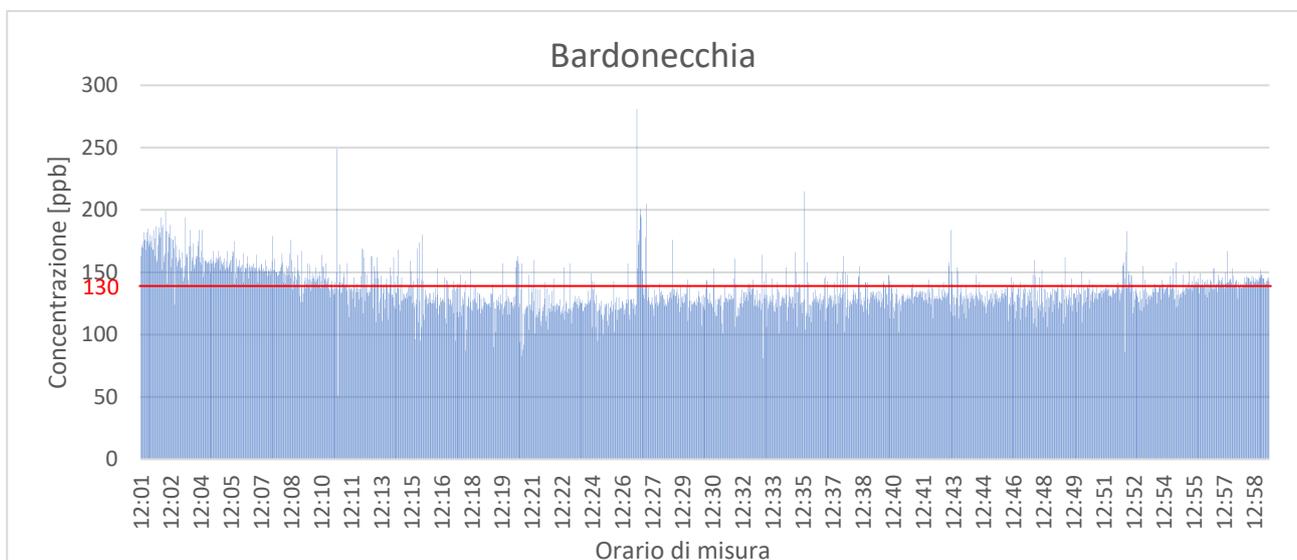


Grafico 6. Concentrazione misurata dallo strumento a Bardonecchia

La piccola variazione del valore dipende dal fatto che la misurazione non è avvenuta tutta nello stesso punto, ma è stato seguito un percorso quasi circolare nei pressi della stazione meteorologica, quindi è probabile che sia stata interessata una zona molto eterogenea dal punto di vista delle specie vegetali presenti.

Quanto riguarda il sito di SMAT, sono stati ottenuti risultati molto diversi, come si può vedere dal grafico 7.

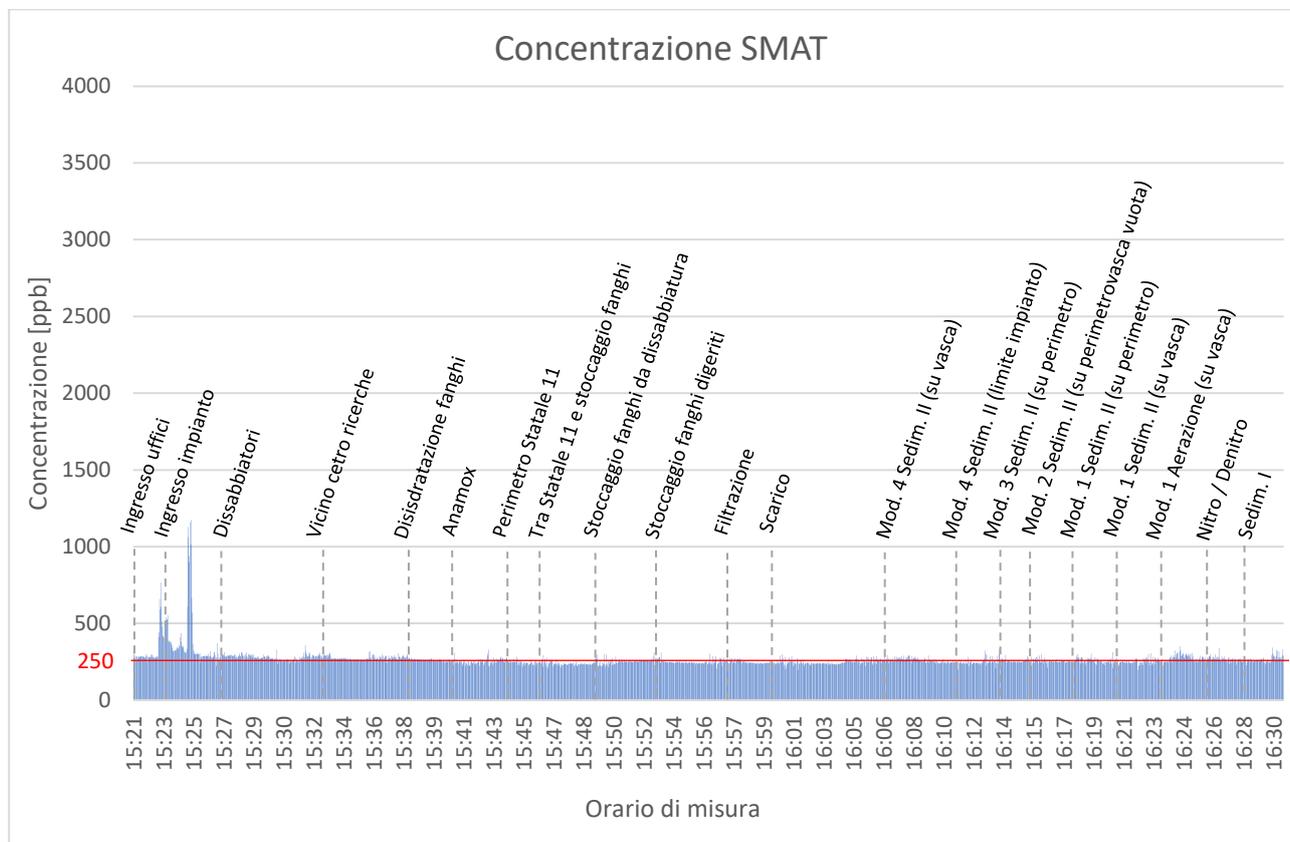


Grafico 7. Concentrazione misurata dallo strumento in SMAT

Innanzitutto, escluso il picco all'ingresso dell'impianto, il valore medio rilevato è 250 [ppb]. Non solo, oltre al differente valore di media, la particolarità sta nel fatto che in SMAT è stato misurato un picco di concentrazione molto alto rispetto ai 250 [ppb] di media, in corrispondenza dell'ingresso dell'impianto. Tale picco è impossibile da trovare anche in ambiente naturale poiché il contributo delle specie vegetali è sempre circa costante (salvo variazioni stagionali) e sicuramente non ci sono zone naturali in cui il valore di emissione arriva a quintuplicare rispetto al valore di fondo.

A pagina successiva è riportato il grafico che mostra nel dettaglio il picco di concentrazione registrato dallo strumento all'ingresso dell'impianto. Per capire meglio l'origine di tale picco è necessario selezionare il solo intervallo di pochi minuti in cui è stato registrato (Grafico 8).

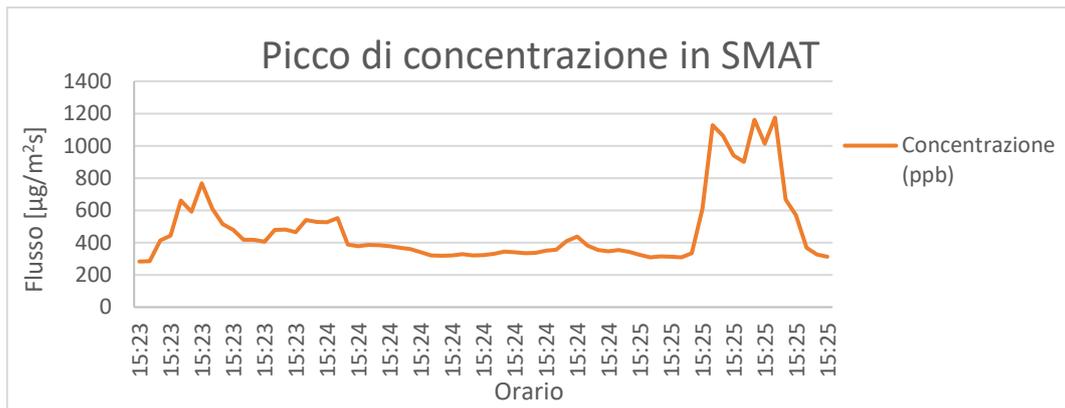


Grafico 8. Zoom sul picco di concentrazione rilevato in SMAT

La durata totale del picco di concentrazione è di 3 minuti. Si nota dal grafico 9 che si hanno due picchi distinti, il primo dura quasi un minuto e dopo poco più di 60 secondi inizia l'ultimo, più intenso ma di durata poco inferiore al primo picco.

In quel momento la misurazione stava avvenendo in corrispondenza dell'ingresso dell'impianto e lo strumento è rimasto nello stesso punto per tutto l'intervallo di misurazione corrispondente al picco.

Il fatto che ci siano due picchi, lascia pensare che in quel punto vi sia una sorgente di emissione. Probabilmente se lo strumento avesse misurato in quel punto per un tempo sufficientemente lungo, sarebbero stati registrati una serie di picchi più o meno intensi e separati da intervalli irregolari. Questa rimane solo una supposizione perché non si hanno dati sufficienti a confermare l'ipotesi.

Altrimenti, il motivo per cui sono stati registrati due picchi distinti, potrebbe essere legato non tanto alla caratteristica di emissione della sorgente, bensì al raggio di captazione dello strumento stesso. Bisogna tener presente che i VOC sono un fluido che fluttua e si muove nel fluido aria e che, così facendo, dissipa la sua intensità. Lo strumento potrebbe aver quindi captato appieno il flusso di VOC in corrispondenza dei due picchi, ma là dove il valore torna nella media non vuol dire che non vi sia stata emissione, piuttosto può voler dire che il sensore dello strumento non ha captato il fluido di concentrazione.

Si passa ora al confronto diretto tra la concentrazione misurata a Bardonecchia e quella misurata in SMAT (Grafici 9 e 10 a pagina successiva).

Dal grafico 9 si nota immediatamente che la concentrazione di VOC misurata in SMAT è quasi doppia di quella misurata a Bardonecchia. Un'altra sostanziale differenza sta nel picco iniziale di concentrazione che arriva fino a quasi 1200 [ppb], presente solo nel grafico delle misure in SMAT. In natura si ha un contributo più omogeneo, mentre in SMAT la concentrazione dipende dal processo in atto nella zona di misura. Ad esempio il picco iniziale è stato rilevato all'ingresso dell'impianto, dove arriva l'acqua reflua e ci sono le vasche che la contengono fin quando non inizia il processo di purificazione. In questo punto il contributo di VOC è massimo, nelle altre zone il numero intorno al quale oscilla la misurazione rimane costante.

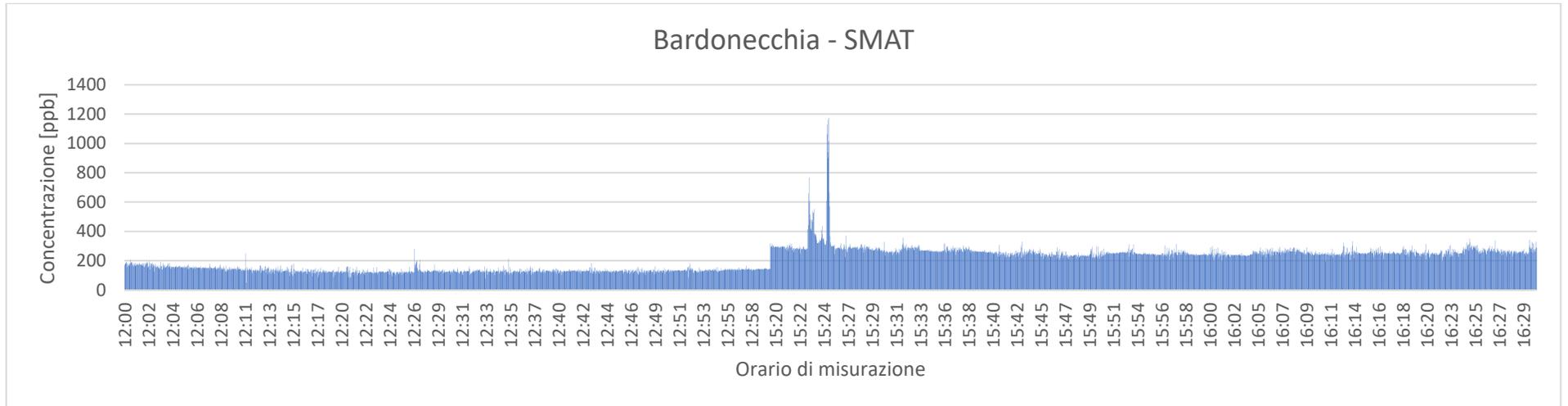


Grafico 9. Misure su Bardonecchia a sinistra e SMAT a destra

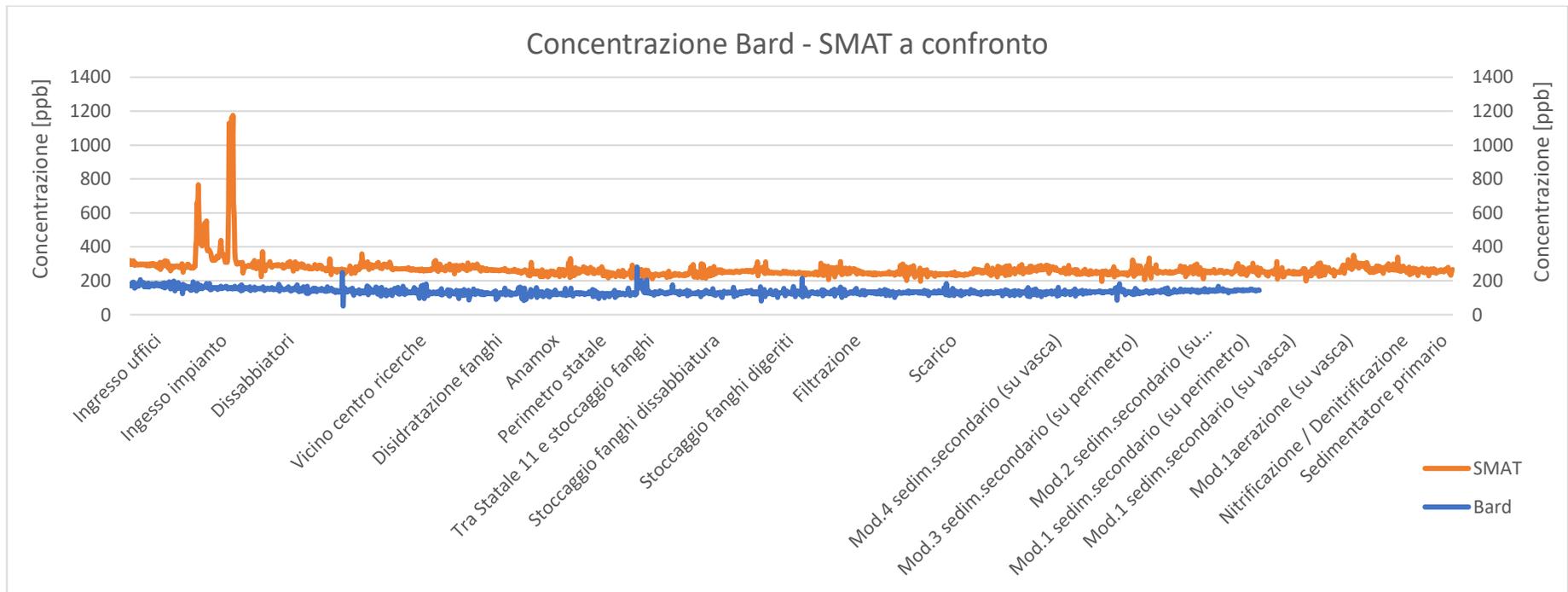


Grafico 10. Sovrapposizione tra le misure di Bardonecchia in blu e quelle di SMAT in arancione

### 3.2 Risultati del modello bioVOC

I grafici seguenti mostrano il flusso previsto da bioVOC riguardo al contributo naturale nel giorno di misurazione (in  $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ ), per Bardonecchia (Grafico 11) e SMAT (Grafico 12).

Nel sito SMAT, la presenza di specie vegetali è molto ridotta, qui infatti il contributo di VOC deriva prevalentemente dai costrutti industriali e dai processi in atto nelle diverse ore del giorno. Nel grafico di SMAT, quindi, viene rappresentato il contributo relativo alle poche zone ricoperte da vegetazione, presenti nell'area considerata.

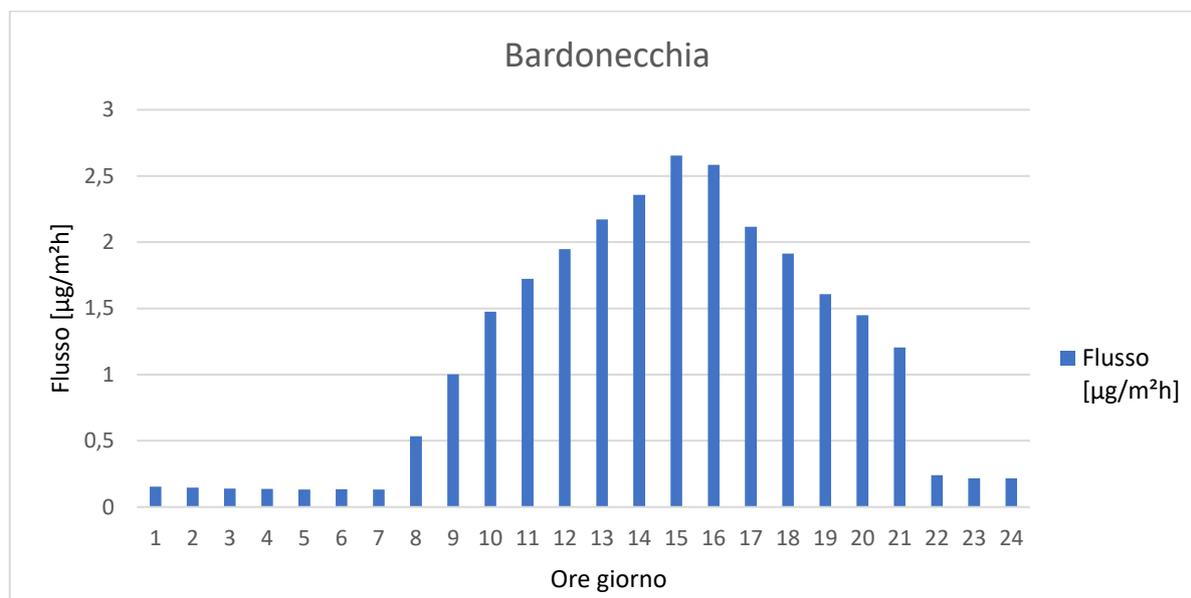


Grafico 11. Flusso calcolato da bioVOC per Bardonecchia (3/06/19)

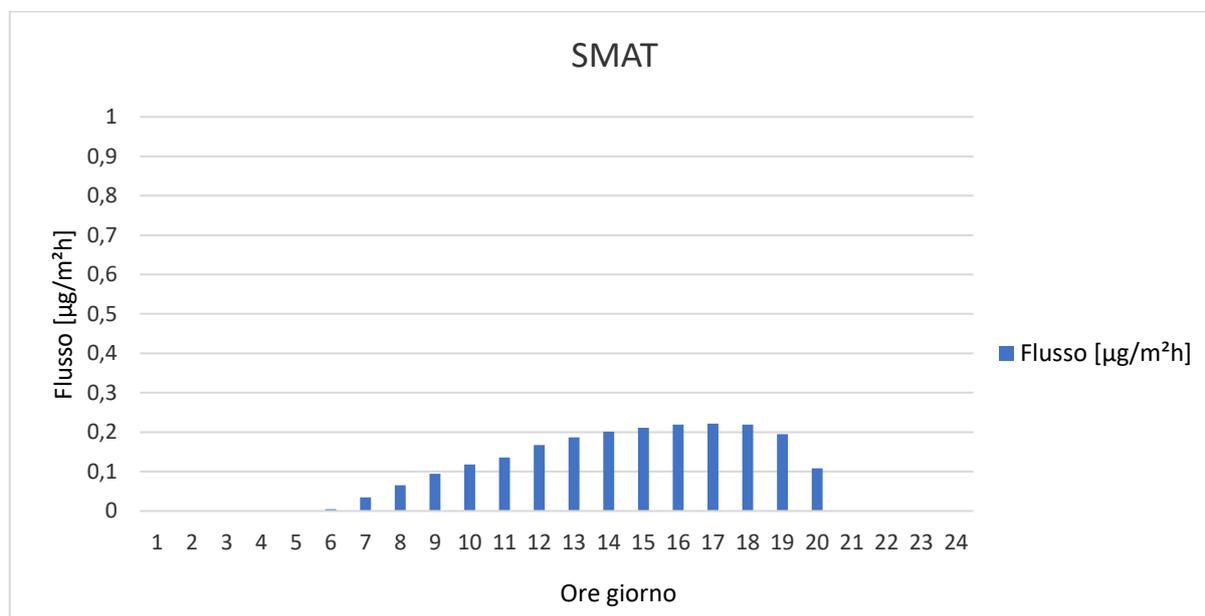


Grafico 12. Flusso calcolato da bioVOC per il sito di SMAT (3/06/19)

Le forme dei due grafici 11 e 12, benché diverse tra di loro, ricordano entrambe la curva di Gauss, andamento tipico del fenomeno della diffusione di un fluido in un altro fluido. Questo risultato potrebbe essere giustificato dal fatto che i VOC sono, di per sé, un fluido di terpeni e olii essenziali che si diffondono nel fluido aria. In realtà, l'emissione è regolata dalla temperatura, si noti infatti che il contributo è quasi nullo nelle ore notturne, comincia a crescere in corrispondenza delle ore mattutine e aumenta fino al culmine di caldo alle 17:00. Non appena il sole tramonta, l'emissione dei terpeni diminuisce di nuovo fino ad annullarsi.

### 3.2.1 Risultati Bardonecchia

Per apprezzare ancora di più quale sia il ruolo della temperatura nell'emissione dei terpeni, si faccia riferimento al grafico 13, in cui è possibile osservare come cambia l'emissione in corrispondenza di 5 giorni in cui la temperatura è andata aumentando di giorno in giorno.

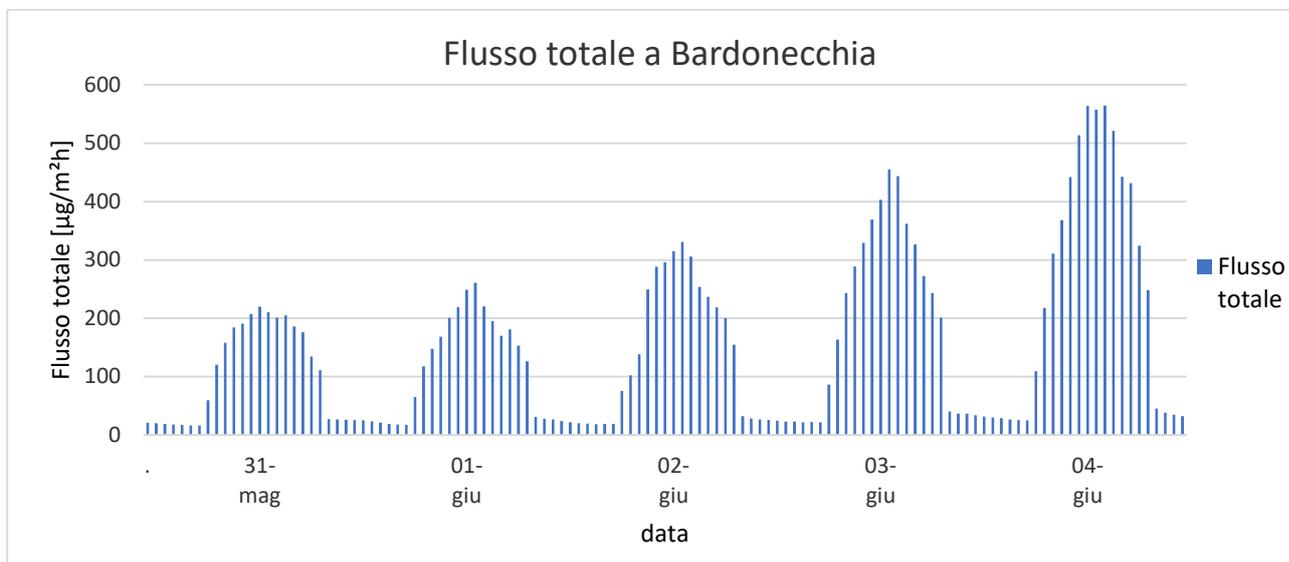


Grafico 13. Flusso totale emesso a Bardonecchia dal 31 maggio al 5 giugno 2019.

Dal grafico precedente si noti come un aumento di  $3^\circ\text{C}$  delle minime e  $5^\circ\text{C}$  delle massime, dal giorno 31 maggio al 6 giugno 2019, abbia fatto addirittura triplicare i valori del flusso totale emesso.

Ma questo non è l'unico fattore a regolare l'emissione di VOC, oltre alla temperatura gioca un ruolo fondamentale la tipologia di vegetazione considerata.

Si entra nel dettaglio delle specie vegetali presenti nei due siti.

La figura 17 mostra l'uso del suolo con classificazione CLM PFT per la zona di Bardonecchia. I codici utilizzati sono tre ed indicano per ogni cella la specie vegetale maggiormente presente.

Le tipologie di specie vegetali presenti nella zona di Bardonecchia sono:

- Foreste miste
- Arbusti e brughiere
- Foreste di conifere

Ad ognuna di queste tipologie di vegetazione sono assegnati coefficienti scientifici che indicano quantità e tipologia di BVOC emesso (Tabella 5). Per ognuna di loro, si avrà quindi una diversa emissione in termini di quantità e tipologia.

In questo studio vengono prese in considerazione tre categorie di terpeni: l'isoprene, la somma di tutti i monoterpeni e il flusso di VOC totali, che è la somma dei primi due contributi. Si rimanda all'introduzione (paragrafo "Terpeni" a pagina 8) per delucidazioni sull'importanza dell'isoprene.

Per ognuna delle tre specie vegetali considerate, i grafici riportati di seguito indicano ognuno il flusso di isoprene, monoterpeni e VOC totali, emessi nell'intera giornata del 3 giugno 2019 a Bardonecchia.

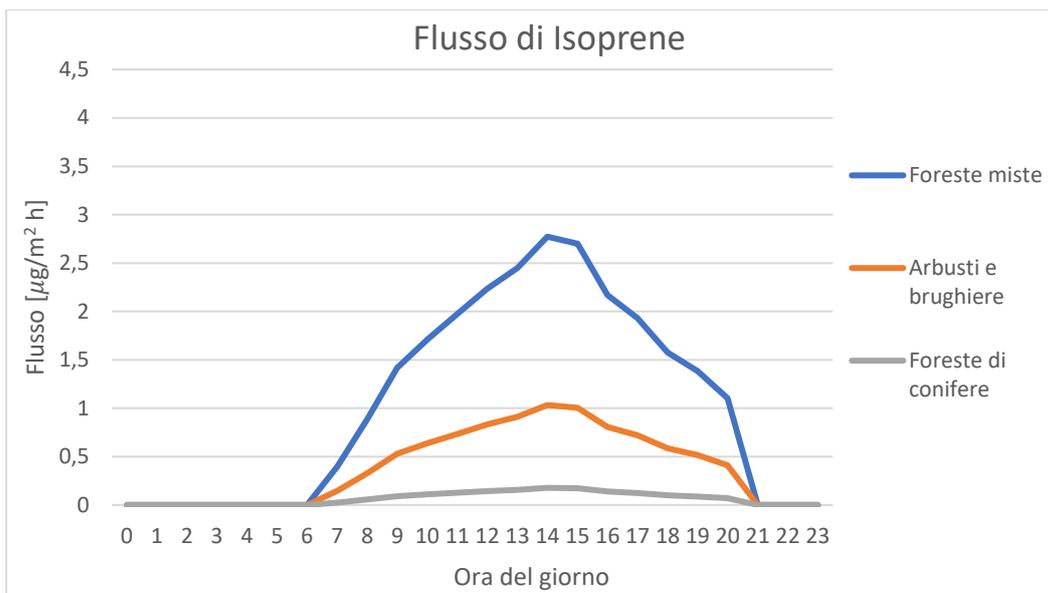


Grafico 14. Flusso di Isoprene emesso dalle tre tipologie di specie vegetali presenti a Bardonecchia (3/06/19).

Si noti che le tre curve del grafico 14, ognuna relativa ad una tipologia di vegetazione, hanno tutte lo stesso andamento, ma valori diversi. Ciò significa che la qualità dell'emissione è la stessa e che quindi non dipende dalla specie vegetale, bensì da temperatura, irraggiamento e gli altri parametri ambientali, che sono gli stessi per tutte le tipologie di vegetazione. Quanto riguarda la quantità dell'emissione, invece, si hanno valori ben diversi da una specie vegetale all'altra. Nel caso dell'isoprene, sono le foreste miste le maggiori responsabili della sua immissione in atmosfera, al contrario le foreste di conifere ne danno minor contributo.

Nel grafico 15, viceversa, si nota che i monoterpeni sono emessi maggiormente dalle foreste di conifere che non da quelle miste, al contrario dell'emissione di isoprene.

Inoltre, la differenza sostanziale tra i due grafici sono i valori del flusso. Nel grafico 14 si hanno valori dell'ordine dell'unità, mentre nel grafico 15 i valori sono più piccoli e dell'ordine dei decimi. L'ultimo grafico infatti, poiché dato dalla somma dei primi due, è molto simile al primo.

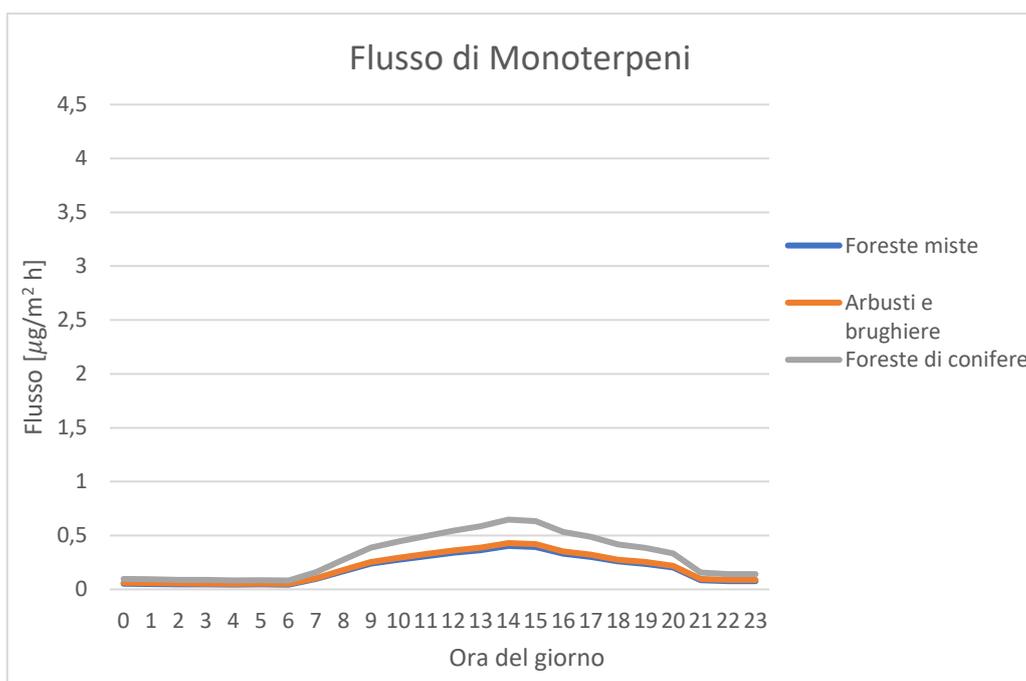


Grafico 15. Flusso di Monoterpeni emesso dalle tre specie vegetali presenti a Bardonecchia

In conclusione, il flusso totale emesso a Bardonecchia è composto per lo più da isoprene (Grafico 16).

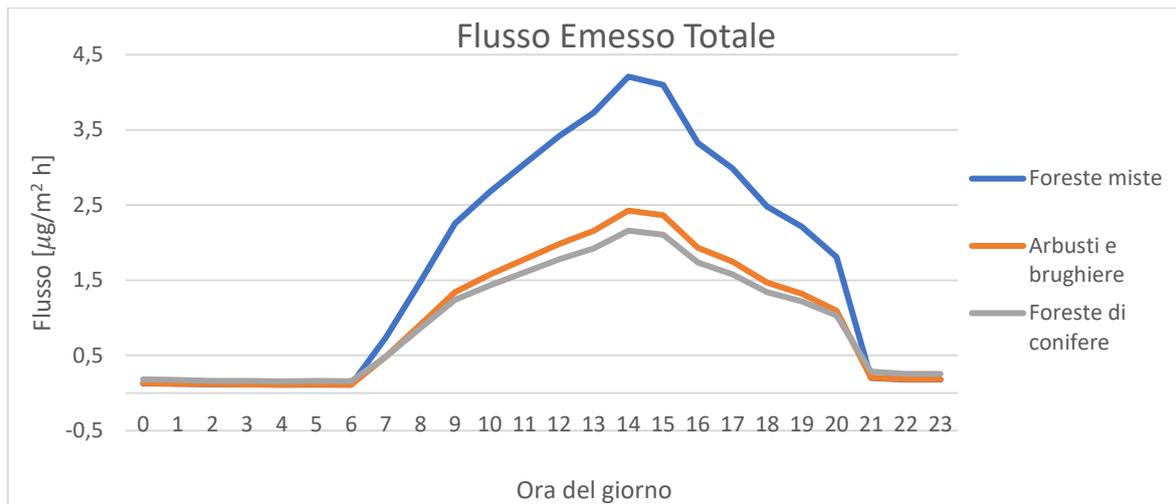


Grafico 16. Flusso di VOC totali emesso dalle tre specie vegetali presenti a Bardonecchia

Il fattore che regola maggiormente il flusso emesso è la temperatura, ma non solo.

Per entrare nel dettaglio dei fattori che regolano l'emissione si riportano le formule (1) e (2).

$$F_i = \gamma_i * \sum \varepsilon_{ij} x_j \quad (1)$$

$$\gamma_i = C_{CE} LAI \gamma_{P,i} \gamma_{T,i} \gamma_{A,i} \gamma_{SM,i} \gamma_{C,i} \quad (2)$$

La formula (1) mostra che il flusso della i-esima tipologia di terpene ( $F_i$ ) è direttamente proporzionale alla dimensione della cella ( $x_j$ ), al fattore di emissione che dipende dalla specie vegetale ( $\varepsilon_{ij}$ ), e al flusso della i-esima tipologia di terpene che può essere emesso nelle specifiche condizioni ambientali ( $\gamma_i$ ). Nella seguente trattazione il valore di  $x_j$  viene trascurato.

La formula (2) mostra tutti i fattori da cui dipende il valore di  $\gamma_i$ , diretto responsabile dell'emissione. Tali fattori sono la risposta di emissione alla:

- Luce
- Temperatura
- Età fogliare
- Umidità del suolo
- Inibizione della CO<sub>2</sub>

Il  $\gamma_i$  calcolato con la (2) racchiude tutte queste informazioni che sono tipiche dell'ambiente esterno e non della specifica tipologia di vegetazione. Solo il LAI aggiunge una caratteristica prettamente legata alla specie vegetale e alla cadenza stagionale per gli alberi decidui. Con la formula (1) si passa dal  $\gamma_i$  al flusso emesso, tramite il fattore di emissione che è strettamente correlato alla specie vegetale. Ciò vuol dire che il valore di  $\gamma_i$  è la quantità di emissione disponibile nelle specifiche condizioni ambientali, infine il fattore di emissione specifico della specie vegetale concorre a diminuirne o aumentarne il valore a seconda che la determinata specie vegetale emetta molto o poco dello specifico terpene considerato. Si ricorda che per ottenere il valore del flusso, bisogna moltiplicare il  $\gamma_i$  e il coefficiente di emissione  $\varepsilon$ , caratteristico della tipologia di vegetazione.

Verrà di seguito confrontato l'andamento del  $\gamma_i$  e quello del flusso, per il solo caso dell'isoprene e separatamente per ognuna delle tre specie vegetali presenti a Bardonecchia.

Nei grafici sottostanti il valore di  $\gamma_{isoprene}$  è inferiore a quello del flusso di isoprene, ciò significa che per lo specifico delle foreste miste e di arbusti e brughiere, il fattore di emissione  $\varepsilon$  incrementa l'emissione  $\gamma_{isoprene}$ .

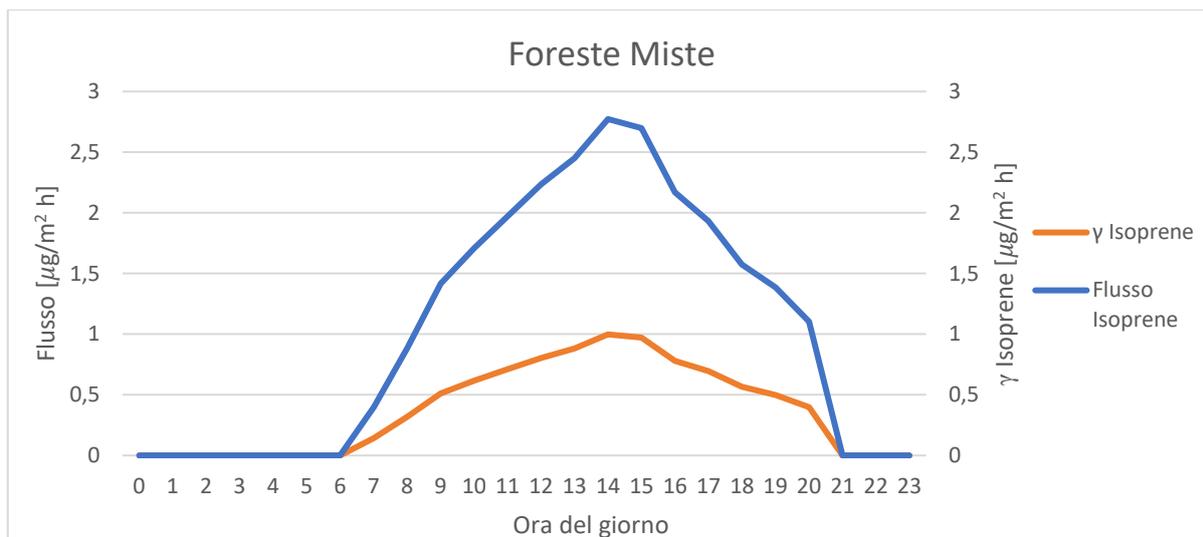


Grafico 17. Confronto tra il flusso e il  $\gamma$  dell'Isoprene per il caso delle foreste miste a Bardonecchia (3/06/19)

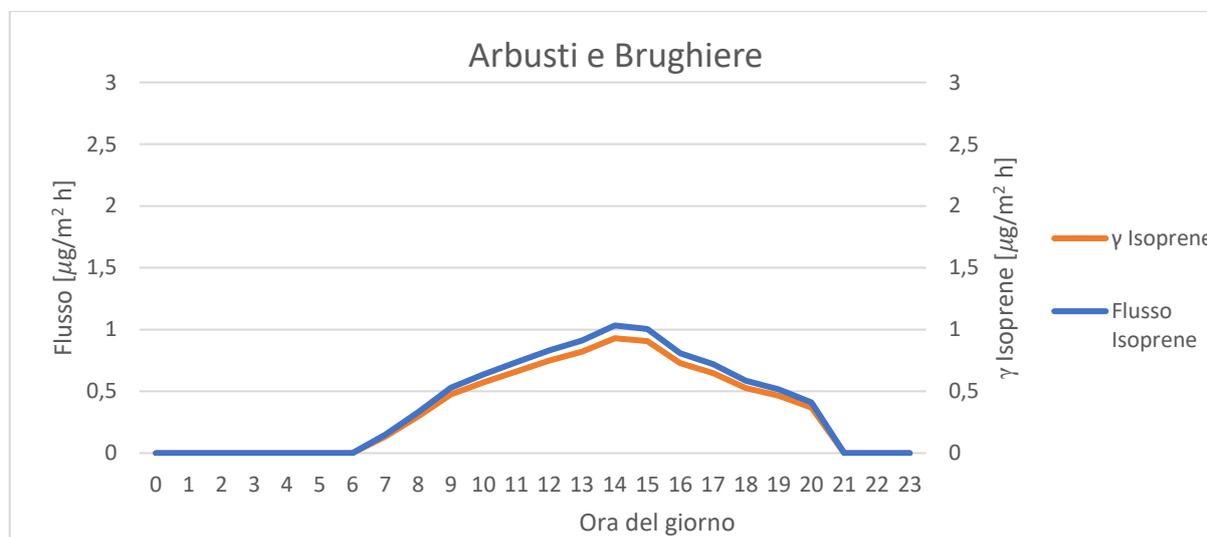


Grafico 18. Confronto tra il flusso e il  $\gamma$  dell'isoprene per il caso di arbusti e brughiere a Bardonecchia (3/06/19)

Inoltre dai grafici 17 e 18 è possibile anche affermare che le foreste miste sono emettitrici di isoprene migliori rispetto ad arbusti e brughiere, in quanto il valore calcolato alle 14 per le foreste miste è due volte e mezzo quello di arbusti e brughiere.

Tutt'altro risultato si ha per le foreste di conifere. Dal grafico 19 si evince che il valore del flusso di isoprene emesso è molto inferiore al valore iniziale di  $\gamma_{isoprene}$ , ciò significa che le foreste di conifere non emettono mai tanto isoprene quanto le altre due tipologie analizzate, a parità di condizioni ambientali.

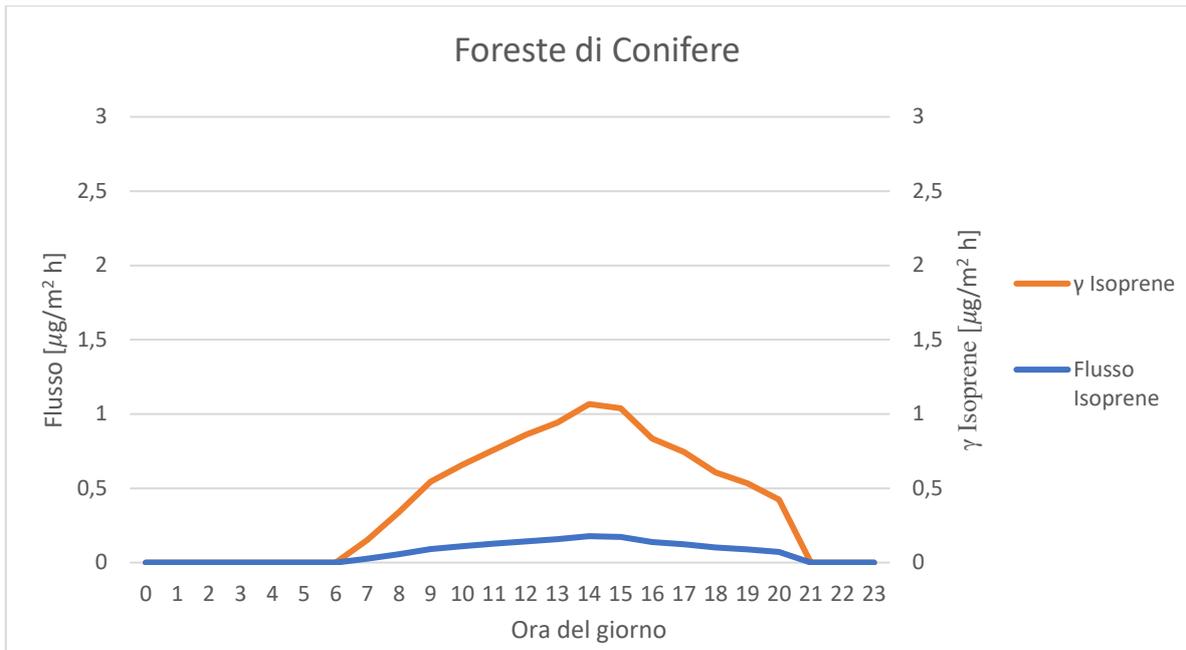


Grafico 19. Confronto tra il flusso e il  $\gamma$  dell'isoprene per il caso delle foreste di conifere a Bardonecchia (3/06/19)

Infine si riporta il grafico che mette a confronto i valori di  $\gamma_{isoprene}$  delle tre specie di vegetazione.

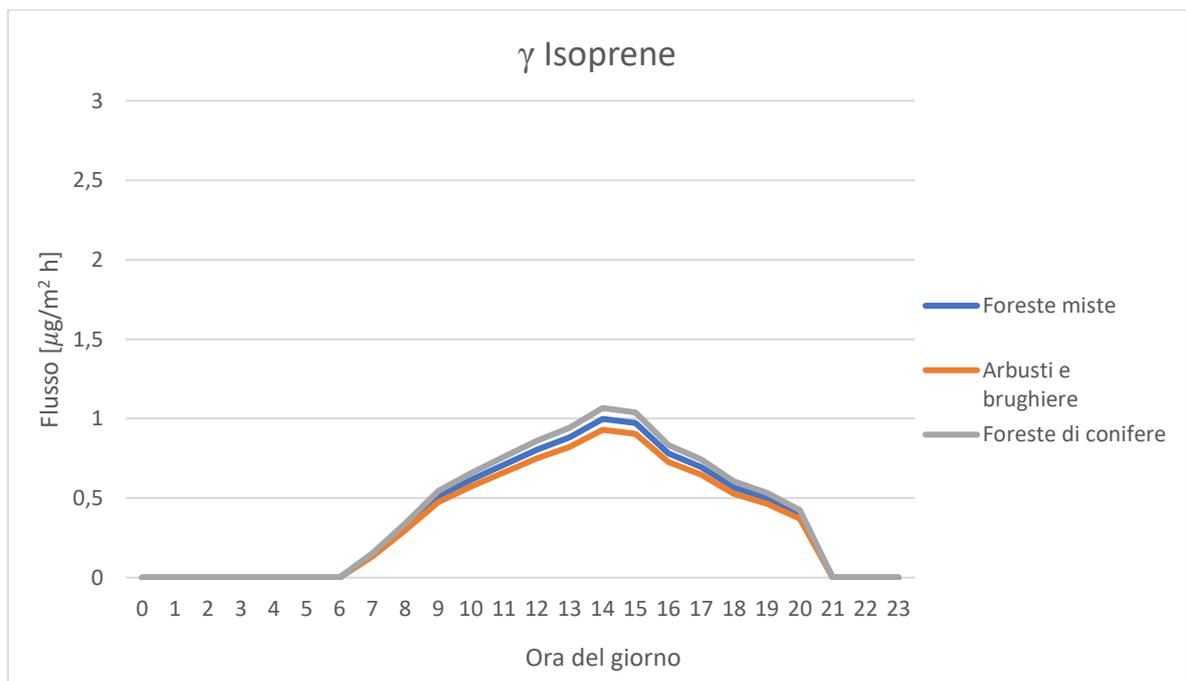


Grafico 20. Valori del  $\gamma$  dell'isoprene per le tre tipologie di vegetazione a Bardonecchia (3/06/19)

Le tre curve hanno la stessa forma perché le condizioni ambientali sono comuni a tutti e tre i tipi di vegetazione. La differenza nei valori può essere attribuita al diverso valore del LAI.

### 3.2.2 Risultati SMAT

Si passa ora alla discussione del contributo naturale nel sito di SMAT. Come già detto, la sola specie vegetale presente su questo sito sono le coltivazioni, distribuite non omogeneamente nell'intera area considerata.

Le tre curve del grafico 21 mostrano la qualità dell'emissione da parte delle coltivazioni del sito SMAT, evidenziando in quali proporzioni vengono emessi isoprene, monoterpeni e VOC totali.

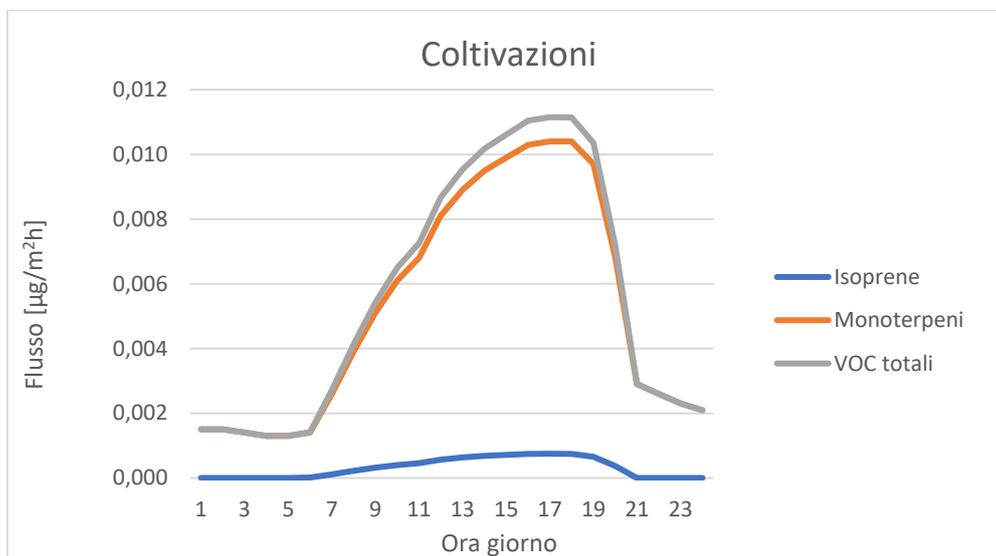


Grafico 21. Contributo di emissione delle coltivazioni presenti nel sito SMAT il giorno (3/06/19)

Dal grafico emerge che le coltivazioni emettono per lo più monoterpeni e invece il contributo di isoprene è trascurabile. Non solo, una differenza sostanziale rispetto ai grafici ottenuti per Bardonecchia e discussi nel paragrafo precedente, sta nel fatto che per SMAT i valori sono fino a 3 ordini di grandezza inferiori.

Per apprezzare ancora di più la differenza, vengono messi a confronto nello stesso grafico i contributi di ognuno dei due siti, divisi tra emissione di isoprene (Grafico 22), monoterpeni (Grafico 23) e flusso totale (Grafico 24). Per il sito di Bardonecchia, vengono sommati i contributi delle tre tipologie di vegetazione.

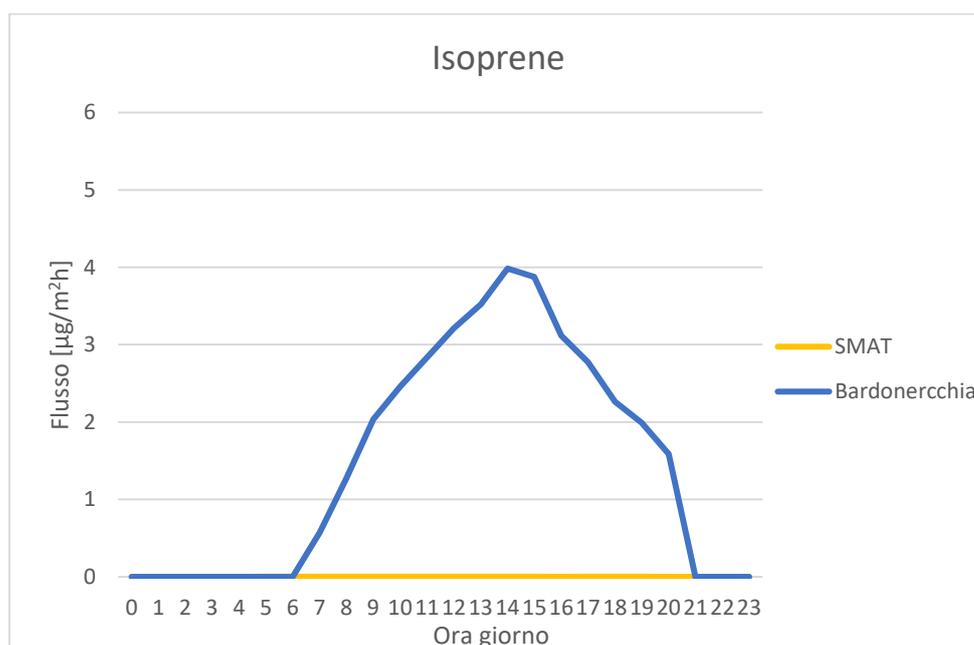


Grafico 22. Emissione di Isoprene per il sito di SMAT (in giallo) e Bardonecchia (in blu)

Dal grafico 22 è evidente che il contributo di isoprene da parte di SMAT è nullo rispetto a quello che si ha a Bardonecchia. Ciò è dovuto principalmente al fatto che le coltivazioni presenti in SMAT hanno un basso fattore di emissione rispetto alle specie vegetali presenti a Bardonecchia, infatti dal grafico 21 è possibile appurare che le coltivazioni emettono per lo più monoterpeni e poco isoprene.

Dal grafico successivo, che mette a confronto le emissioni dei monoterpeni tra i due siti, si dovrebbe quindi apprezzare una differenza meno marcata tra i contributi di SMAT e Bardonecchia, in quanto la specie vegetale presente in SMAT emette per lo più monoterpeni. In realtà anche in questo caso il contributo di monoterpeni di SMAT è trascurabile rispetto a Bardonecchia (Grafico 23).

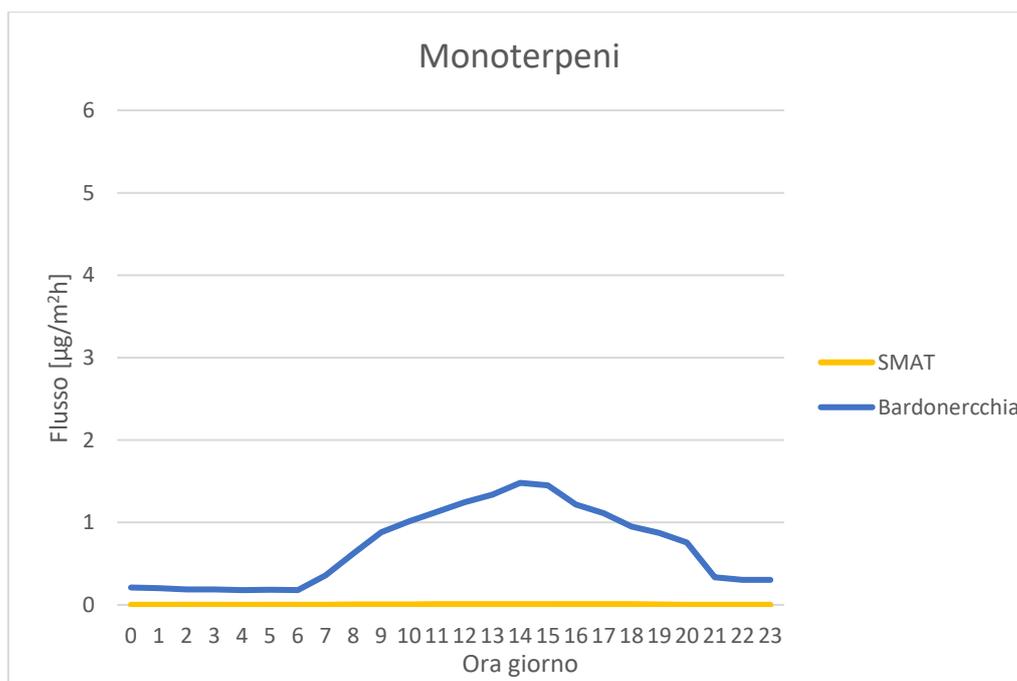


Grafico 23. Emissione di monoterpeni totali per il sito di SMAT (in giallo) e Bardonecchia (in blu)

Confrontando i grafici 22 e 23 emerge un risultato già ottenuto nel paragrafo precedente. Le specie vegetali presenti a Bardonecchia emettono molto più isoprene che monoterpeni. In SMAT si ha il risultato opposto, in quanto il contributo di monoterpeni è molto più alto di quello dell'isoprene. Ciononostante, il contributo naturale in SMAT è così ridotto rispetto a Bardonecchia che questa differenza tra isoprene e monoterpeni non è apprezzabile dal confronto tra i grafici 22 e 23.

Infine si riporta anche il grafico del flusso totale di SMAT e Bardonecchia per il confronto tra i contributi dei diversi siti (Grafico 24).

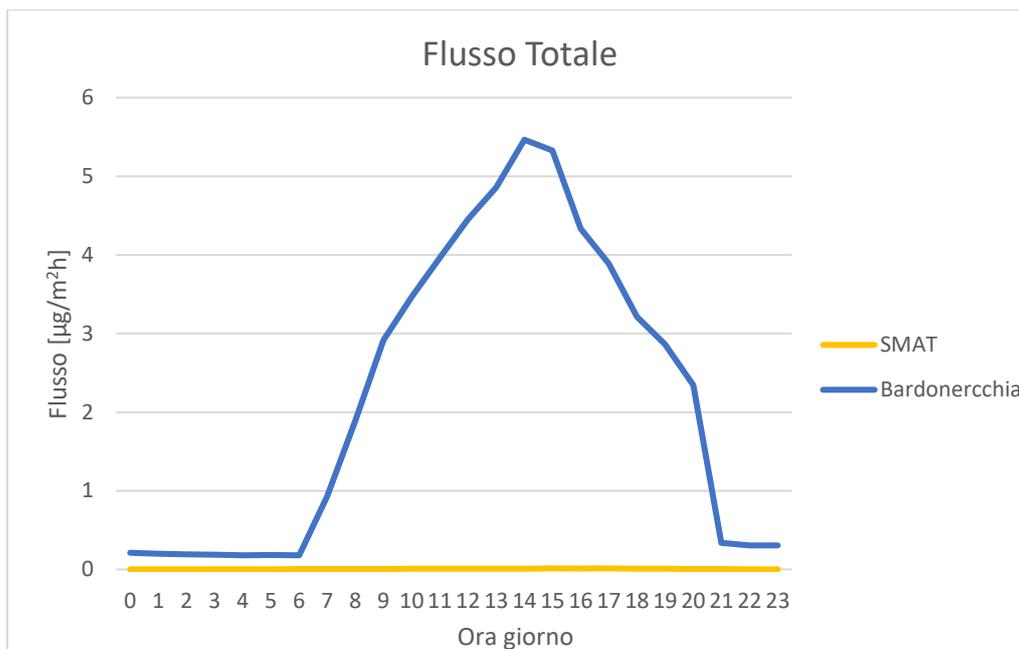


Grafico 24. Emissione totale per il sito di SMAT (in giallo) e Bardonecchia (in blu). (3/06/19)

Come già suggerito dai precedenti grafici, anche il flusso totale di VOC biogenici emesso in SMAT è trascurabile rispetto a quello emesso a Bardonecchia.

Questo risultato potrebbe esser stato ottenuto a causa del fatto che le specie vegetali presenti in SMAT hanno un fattore di emissione troppo basso, oppure perché le condizioni ambientali tra i due siti erano molto diverse tra di loro, nonostante sia stato considerato per entrambe lo stesso giorno dell'anno. Per accertare quale sia la causa principale, è opportuno mettere a confronto i valori del  $\gamma_{isoprene}$  per le quattro specie vegetali presenti nei siti di SMAT e Bardonecchia.

Il valore di  $\gamma_{isoprene}$  racchiude tutte le caratteristiche ambientali specifiche del sito. Un valore alto di  $\gamma_{isoprene}$  significa che le condizioni ambientali in quel sito sono ottimali per l'emissione dei BVOC da parte della vegetazione.

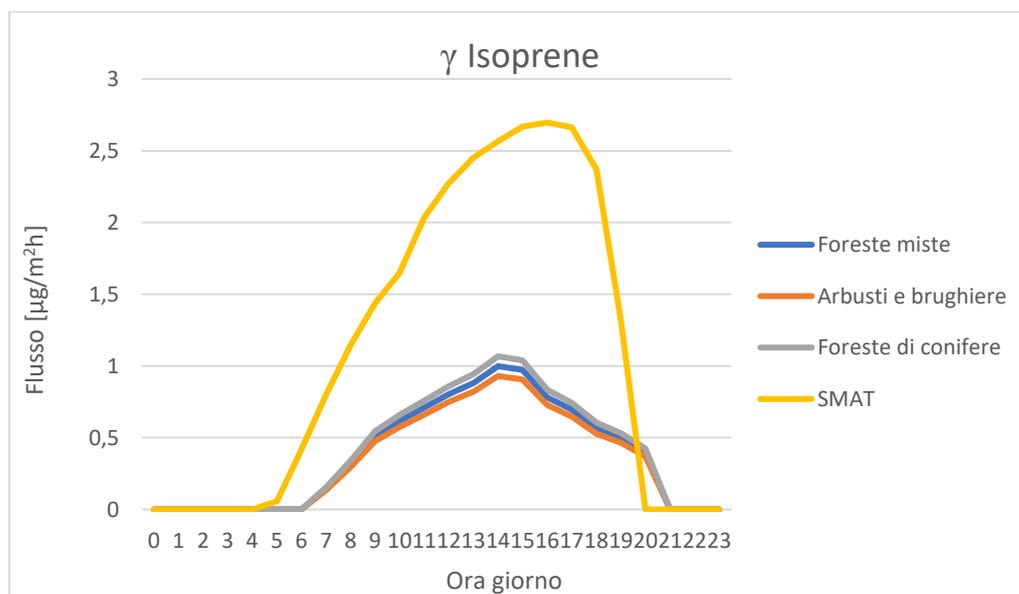


Grafico 25. Valori del  $\gamma$  dell'isoprene per le 4 specie vegetali presenti nei siti SMAT (giallo) e Bardonecchia (blu, arancione, grigio)

Il grafico 25 mostra che in SMAT il valore di  $\gamma_{isoprene}$  è molto più alto rispetto a Bardonecchia, ciò vuol dire che anche le condizioni ambientali sono migliori in SMAT rispetto a Bardonecchia e le specie vegetali presenti sono più stimolate a rilasciare BVOC in atmosfera.

La temperatura è il fattore che condiziona di più l'emissione di BVOC da parte della vegetazione, risulta quindi opportuno confrontare la temperatura registrata in SMAT e a Bardonecchia il giorno della misurazione.

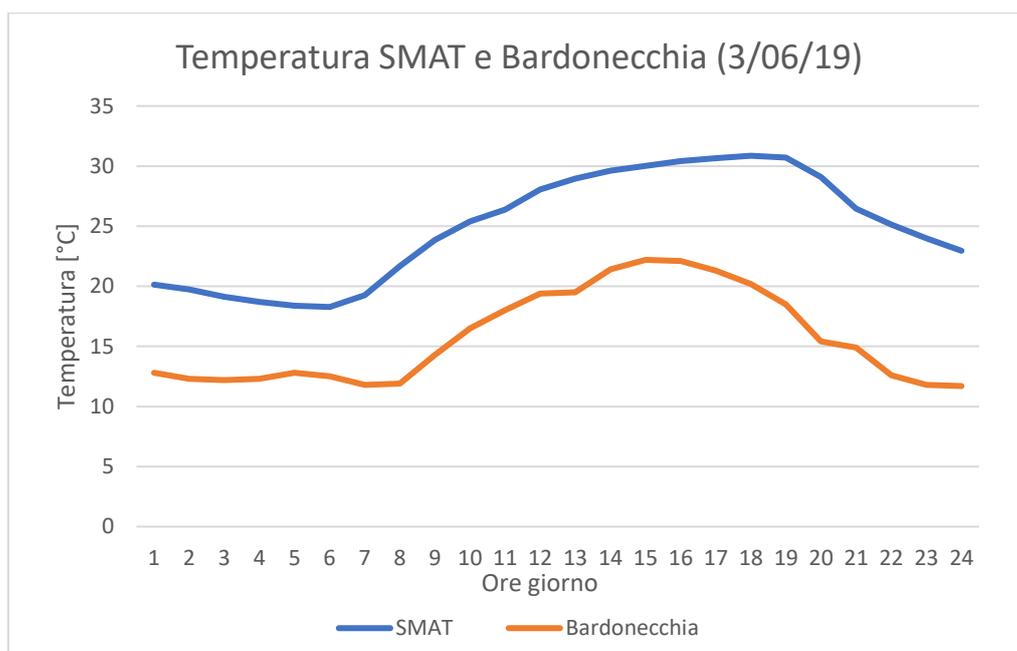


Grafico 26. Temperature registrate a SMAT e Bardonecchia il 3/06/19

La temperatura in SMAT è superiore a quella registrata a Bardonecchia di diversi gradi, oltre alla diversa altitudine dei due siti, probabilmente ciò è dovuto al fatto che le costruzioni urbane presenti nel sito SMAT accumulano più calore rispetto alla sola vegetazione presente a Bardonecchia. Per questo motivo l'emissione di BVOC in SMAT è più favorita rispetto a Bardonecchia. Ciò non vuol dire però che in SMAT il contributo di BVOC emesso sia superiore. Nonostante le condizioni siano migliori, la specie vegetale presente in SMAT ha un fattore di emissione troppo basso e non ricopre uniformemente l'intera area, come nel caso di Bardonecchia. Di conseguenza, in SMAT si ha un contributo di emissione dei VOC biogenici nettamente inferiore rispetto a Bardonecchia.

## 4 Conclusioni

La tesi si propone di distinguere il contributo antropico da quello naturale, nell'emissione dei VOC in atmosfera. Per il conseguimento di tale scopo, è stato necessario fare delle misurazioni del contributo totale, sia antropico sia naturale, e sviluppare un modello Matlab in grado di calcolare il contributo naturale delle zone studio. Tale modello si basa sugli studi che hanno portato alla realizzazione del modello di emissione Megan 2.1, con qualche semplificazione del calcolo.

Le zone in cui sono avvenute le misurazioni sono le stesse per cui sono stati calcolati i valori di emissione con il modello Matlab "bioVOC". Tali zone sono Bardonecchia, caratterizzata da vegetazione, e lo stabilimento della SMAT, caratterizzato prevalentemente da costruito urbano. Le zone sono così caratterizzate poiché è necessario confrontare le emissioni antropiche e quelle naturali per poterle distinguere.

Una volta validato il modello in grado di prevedere l'emissione di VOC biogenici da parte della vegetazione, è stato possibile calcolare i valori di emissione naturale delle due zone studio al fine di confrontarli con i relativi valori di concentrazione al suolo misurati dallo strumento. Così facendo, sarà possibile ottenere informazioni sulla tipologia di emissione, per distinguerne il contributo naturale da quello antropico, ovvero informazioni utili a raggiungere l'obiettivo.

Dal confronto tra i valori registrati dallo strumento di misura TIGER per i due siti, risulta che in SMAT si ha una concentrazione di fondo quasi doppia rispetto a Bardonecchia. Ci si aspetta di ottenere risultati simili anche con il modello Matlab sviluppato per calcolare il contributo naturale.

In realtà, i risultati calcolati con il modello bioVOC sono molto diversi da quelli ottenuti con lo strumento di misura TIGER. Emerge, infatti, che l'emissione di VOC da parte delle specie vegetali presenti in SMAT è di gran lunga inferiore all'emissione calcolata sul sito di Bardonecchia, tanto da essere quasi trascurabile.

Siccome le specie vegetali presenti nel sito di SMAT emettono un quantitativo di BVOC quasi nullo rispetto a quello calcolato col modello Matlab per il sito di Bardonecchia, ma allo stesso tempo le misurazioni rivelano un risultato completamente opposto, si può concludere dicendo che nel sito di SMAT il contributo di VOC registrato dallo strumento di misura è quasi completamente di origine antropica.

Qualora fosse necessario monitorare le emissioni di VOC da parte dello stabilimento SMAT, è opportuno partire dal presupposto che il contributo naturale in questa zona è pressoché nullo.

Per migliorare ancora di più l'analisi, sarebbe necessario sviluppare un modello di dispersione in grado di considerare le condizioni microclimatiche della zona studio e che sappia calcolare il relativo valore di concentrazione al suolo.

Dall'istante in cui un terpene è emesso da una specie vegetale, iniziano una serie di fenomeni fisico-chimici per cui tale molecola evolve in forma e concentrazione. I terpeni possono reagire con altri composti chimici presenti in atmosfera, oppure possono spostarsi sotto l'effetto delle condizioni microclimatiche. Al loro movimento è associato il conseguente fenomeno della diffusione, a causa del quale la concentrazione delle molecole in atmosfera può diminuire.

Proprio perché i fattori che regolano il movimento delle molecole emesse dalla vegetazione sono tanti, il passaggio dal flusso emesso (calcolato da bioVOC) alla concentrazione al suolo (misurata dallo strumento) non è diretto, né può essere calcolato senza conoscere molti dei fattori che regolano il microclima.

Per questo motivo è necessario utilizzare un modello apposito, in grado di valutare tutti questi fenomeni.

Il modello bioVOC è in grado di calcolare il flusso emesso da una determinata specie vegetale, per specifiche condizioni ambientali.

Per poter successivamente confrontare tale dato con i valori di concentrazione misurati dallo strumento, è necessario convertire il valore del flusso emesso dalle specie vegetali (con unità di misura [ $\mu\text{g}/\text{m}^2\text{h}$ ]), nel valore di concentrazione al suolo (con unità di misura [ppb]).

## Riferimenti

- Beckett, K.P., Freer, P.H., Taylor, G., 2000. Particulate pollution capture by urban trees: effect of species and windspeed. *Global Change Biology* 6, 995e1003.
- Brilli, F., Barta, C., Fortunati, A., Lerda, M., Loreto, F., and Centritto, M.: Response of isoprene emission and carbon metabolism to drought in white poplar (*Populus alba*) saplings, *New Phytol.*, 175, 244–254, 2007.
- Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Cucinato, A., and Brachetti A.: Ubiquitous occurrence of semi-volatile carbonyl compounds in tropospheric samples and their possible sources, *Atmos. Environ.*, 27(12), 1891–1901, 1993.
- Ciccioli, P., Brancaleoni, E., and Frattoni, M.: Reactive Hydrocarbons in the atmosphere at urban and regional scale, in *Reactive hydrocarbons in the atmosphere*, edited by: Hewitt, N. C., Academic Press, 159–207, 1999.
- Ciccioli, P., Brancaleoni, E. and Frattoni, M.: Sampling of atmospheric volatile organic compounds (VOCs) with sorbent tubes and their analysis by GC-MS, In *Environmental Monitoring Handbook*, edited by: Burden, F. R., Mc Kelvie, I., Forstner, U., and Guenther, A., Mc Graw-Hill, New York, USA, 21–85, 2002.
- Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Marta, S., Brachetti, A., Vitullo, M., Tirone, G., and Valentini, R.: Relaxed eddy accumulation, a new technique for measuring emission and deposition fluxes of volatile organic compounds by capillary gas chromatography and mass spectrometry, *J. Chromatog., A*, 985, 283–296, 2003.
- Ciccioli, P., and Mannozi, M.: High molecular weight carbonyls in Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, R. Koppmann Editor, Blackwell Publishing Ltd, Oxford, 292-334, 2007. *Leaves, Proc. Natl. Acad. Sci., USA*, 93, 9966–9969, 1996.
- Fischbach, J., Staudt, M., Zimmer, I., Rambal, S., and Schnitzler, J. P.: Seasonal pattern of monoterpene synthase activities in leaves of the evergreen tree *Quercus ilex*, *Physiol. Plant.*, 114, 3, 354–360, 2002.
- Freer-Smith, P.H., Beckett, K.P., Taylor, G., 2005. Deposition velocities to *Sorbus aria*, *Acer campestre*, *Populus deltoides* x *trichocarpa* “Beaupré”, *Pinus nigra* and *Cupressocyparis leylandii* for coarse, fine and ultra-fine particles in the urban environment. *Environmental Pollution* 133, 157e167.
- Guenther A.B., Zimmerman P.R., Harley P.C. (1993) Isoprene and monoterpenes emission rate variability: model evaluations and sensitivity analysis. *J. Geophys. Res.*, 98,12609–12617.
- Guenther, A. B.: Upscaling biogenic VOC emissions from leaves to landscapes, in: *Biology, Controls and Models of Tree Volatile Organic Compound Emissions*, edited by: Niinemets, U. and Monson, R., Springer Tree Physiology series, 2012.
- Guenther, A. B., Monson, R. K., and Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Observations with eucalyptus and emission rate algorithm development, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 96, 10799–10808, 1991.
- Guenther, A. B., Zimmerman, P. R., Harley, P. C., Monson, R. K., and Fall, R.: Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluations and sensitivity analyses, *J. Geophys. Res.- Atmos.*, 98, 12609–12617, 1993.
- Guenther, A. B., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerda, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J., and Zimmerman, P.: A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 100, 8873–8892, 1995.
- Guenther, A. B., Baugh, B., Brasseur, G., Greenberg, J., Harley, P., Klinger, L., Serc, a, D., and Vierling, L.: Isoprene emission estimates and uncertainties for the Central African EXPRESSO study domain, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 104, 30625–30639, 1999.

- Guenther, A. B., Geron, C., Pierce, T., Lamb, B., Harley, P., and Fall, R.: Natural emissions of non-methane volatile organic compounds, carbon monoxide, and oxides of nitrogen from North America, *Atmos. Environ.*, 34, 2205–2230, 2000.
- Guenther, A. B., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., and Geron, C.: Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature), *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3181–3210, doi:10.5194/acp-6-3181-2006, 2006.
- Loreto, F., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Cecinato, A., Frattoni, M., and Sharkey, T. Chameides, W. L., Lindsay, R. W., Richardson, J., and Kiang C. S.: The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study, *Science*, 241, 1473–1475, 1988.
- Loreto, F. and Delfine, S.: Emission of isoprene from salt-stressed *Eucalyptus globulus* leaves, *Plant Physiol.*, 123, 1605–1610, 2000.
- Loreto, F., Nascetti, P., Graverini, A., and Mannozi, M.: Emission and content of monoterpenes in intact and wounded needles of the Mediterranean pine *Pinus pinea*, *Funct. Ecol.*, 14, 589–595, 2000.
- Loreto, F., Ferranti, F., Mannozi, M., Maris, C., Nascetti, P., and Pasqualini, S.: Ozone quenching properties of isoprene and its antioxidant role in plants, *Plant Physiol.*, 126, 993–1000, 2001a.
- Loreto, F. and Velikova, V.: Isoprene produced by leaves protects the photosynthetic apparatus against ozone damage, quenches ozone products, and reduces lipid peroxidation of cellular membranes, *Plant Physiol.*, 127(4), 1781–1787, 2001b.
- Loreto, F., Fischbach, R. J., Schnitzler, J. P., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Calfapietra, C., and Seufert, G.: Monoterpene emission and monoterpene synthase activities in the Mediterranean evergreen oak *Quercus ilex* L. grown at elevated CO<sub>2</sub> concentrations, *Global Change Biol.*, 7, 709–717, 2001b.
- Loreto, F. and Fares, S.: Is ozone flux inside leaves only a damage indicator? Clues from volatile isoprenoid studies, *Plant Physiol.*, 143, 1096–1100, 2007.
- Loreto, F., Barta, C., Brilli, F., and Nogu`es, I.: On the induction of volatile organic compound emissions by plants as consequence of wounding or fluctuations of light and temperature, *Plant, Cell Environ.*, 29, 1820–1828, 2006.
- Llusi`a, J. and Peñuelas, J.: Changes in terpene content and emission in potted Mediterranean woody plants under severe drought, *Can. J. Bot.*, 76, 8, 1366–1373, 1998.
- Llusi`a, J. and Peñuelas, J.: Seasonal patterns of terpene content and emission from seven Mediterranean woody species in field conditions, *Am. J. Bot.*, 87, 133–140, 2000.
- Pegoraro, E., Rey, A., Greenberg, J., Harley, P., Grace, J., Malhi, Y., and Guenther, A.: Effect of drought on isoprene emission rates from leaves of *Quercus virginiana* Mill, *Atmos. Environ.*, 38, 6149–6156, 2004.
- Rasmussen, R., Baker, B., Jardine, K., and Nemitz, E.: The bi-directional exchange of oxygenated vocs between a Loblolly pine (*Pinus Taeda*) plantation and the atmosphere, *Atmospheric Chemistry And Physics*, 5, 3015–3031, 2005.
- Sabillon, D. and Cremades, L. V.: Diurnal and seasonal variation of monoterpene emission rates for two typical Mediterranean species (*Pinus pinea* and *Quercus ilex*) from field measurements—relationship with temperature and PAR, *Atmos. Environ.*, 35, 26, 4419–4431, 2001.
- Sharkey, T. D., and Yeh, S.: Isoprene emission from plants, *Annual Rev. Plant Phys. Plant Mol. Biol.*, 52, 407–436, 2001.

- Sharkey, T. D. and Loreto, F.: Water stress, temperature, and light effects on the capacity of isoprene emission and photosynthesis of kudzu leaves, *Oecologia*, 95, 328–333, 1993.
- Sharkey, T. D., Singsaas, E. L., Lerdau, M. T., and Geron, C. D.: Weather effect on isoprene emission capacity and applications in emission algorithms, *Ecol. Appl.*, 9, 1132–1137, 1999.
- Smith F. W., Sampson D. A., Long J. N., 1991, Comparison of leaf area index estimates from tree allometrics and measured light interception, *Forest Science* 37, 1682-1688
- Smith T.M. e Smith R.L., 2009, *Elementi di Ecologia*, Pearson Benjamin Cummings, pp.728
- Staudt, M., Bertin, N., Hansen, U., Seufert, G., Ciccioli, P., Foster, P., Frenzel, B., and Fugit, J. L.: Seasonal and diurnal patterns of monoterpene emissions from *Pinus pinea* L., *Atmos. Environ.*, 32, 145–156, 1997.
- Staudt, M., Bertin, N., Frenzel, B., and Seufert, G.: Seasonal variation in amount and composition of monoterpenes emitted by young *Pinus pinea* trees – Implications for emission modelling, *J. Atmos. Chem.*, 35, 77–99, 2000.
- Steinbrecher, R., Klauer, M., Hauff, K., Stockwell, W.R., Jaeschke, W., Dietrich, T., Herbert, F., 2000. Biogenic and anthropogenic fluxes of non-methane hydrocarbons over an urban-impacted forest. *Atmospheric Environment* 34, 3779e3788.
- Steinbrecher, R., Smiatek, G., Köble, R., Seufert, G., Theloke, J., Hauff, K., Ciccioli, P., Vautard, R., Curci, G., 2009. Intra- and inter-annual variability of VOC emissions from natural and semi e natural vegetation in Europe and neighbouring countries. *Atmospheric Environment* 43, 1380 e 1391.
- Went, F. W.: “Blue hazes in the atmosphere,” *Nature*, vol. 187, no. 4738, pp. 641–643, 1960.
- Wiberley, A. E., Linskey, A. R., Falbel, T. G., and Sharkey, T. D.: Development of the capacity for isoprene emission in kudzu, *Plant Cell Environ.*, 28, 898–905, 2005.
- Zimmerman P. R., J. P. Greenberg, and C. E. Westberg, “Measurements of atmospheric hydrocarbons and biogenic emission fluxes in the Amazon Boundary Layer,” *Journal of Geophysical Research*, vol. 93, no. 2, pp. 1407–1416, 1988.
- Zimmerman P.: “Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces and development of a method for compiling biogenic emission inventories,” Tech. Rep. EPA-450-4-70-004, U.S. Environmental

## Allegati

### Allegato I

Codice Matlab - bioVOC

```
%Importa il file di uso del suolo della zona studio
%Classificazione: CORINE land cover
landuse = load('luse_Bard.dat');
%landuse= load('luse_SMAT.dat');          %%% S - B %%%

%Legge la dimensione della matrice landuse in ingresso
sza1=size(landuse,1);
sza2=size(landuse,2);

%Sostituisce i valori CORINE con i relativi numeri CLM PFT
for i=1:sza1
    for j=1:sza2
        if landuse(i,j)==5
            veg_type(i,j)=15;
        elseif landuse(i,j)==6
            veg_type(i,j)=15;
        elseif landuse(i,j)==7
            veg_type(i,j)=15;
        elseif landuse(i,j)==8
            veg_type(i,j)=14;
        elseif landuse(i,j)==9
            veg_type(i,j)=15;
        elseif landuse(i,j)==10
            veg_type(i,j)=7;
        elseif landuse(i,j)==11
            veg_type(i,j)=1;
        elseif landuse(i,j)==12
            veg_type(i,j)=7;
        elseif landuse(i,j)==13
            veg_type(i,j)=14;
        elseif landuse(i,j)==14
            veg_type(i,j)=10;
        elseif landuse(i,j)==17
            veg_type(i,j)=9;
        else veg_type(i,j)=0;
        end
    end
end

%Importa la tabella MEGAN2.1 dei fattori di emissione in [ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ]
%per ogni specie chimica considerata, relativi al tipo di vegetazione
load('epsilon_sec.txt');

%Needleleaf evergreen temperate tree
EF1=epsilon_sec(:,1);
%Needleleaf evergreen boreal tree
EF2=epsilon_sec(:,2);
%Needleleaf deciduous boreal tree
EF3=epsilon_sec(:,3);
%Broadleaf evergreen tropical tree
```

```

EF4=epsilon_sec(:,4);
%Broadleaf evergreen temperate tree
EF5=epsilon_sec(:,5);
%Broadleaf deciduous tropical tree
EF6=epsilon_sec(:,6);
%Broadleaf deciduous temperate tree
EF7=epsilon_sec(:,7);
%Broadleaf deciduous boreal tree
EF8=epsilon_sec(:,8);
%Broadleaf evergreen temperate shrub
EF9=epsilon_sec(:,9);
%Broadleaf deciduous temperate shrub
EF10=epsilon_sec(:,10);
%Broadleaf deciduous boreal shrub
EF11=epsilon_sec(:,11);
%Arctic C3 grass
EF12=epsilon_sec(:,12);
%Cool C3 grass
EF13=epsilon_sec(:,13);
%Warm C4 grass
EF14=epsilon_sec(:,14);
%Crop1
EF15=epsilon_sec(:,15);

%Crea una matrice 3D associando ad ogni cella della griglia 2D di uso del
%suolo i relativi fattori di emissione dei 19 composti organici
considerati
for i=1:sza1
    for j=1:sza2
        for k=1:19
            if veg_type(i,j)==1
                spec_biovoc(i,j,k)=EF1(k);
            elseif veg_type(i,j)==2
                spec_biovoc(i,j,k)=EF2(k);
            elseif veg_type(i,j)==3
                spec_biovoc(i,j,k)=EF3(k);
            elseif veg_type(i,j)==4
                spec_biovoc(i,j,k)=EF4(k);
            elseif veg_type(i,j)==5
                spec_biovoc(i,j,k)=EF5(k);
            elseif veg_type(i,j)==6
                spec_biovoc(i,j,k)=EF6(k);
            elseif veg_type(i,j)==7
                spec_biovoc(i,j,k)=EF7(k);
            elseif veg_type(i,j)==8
                spec_biovoc(i,j,k)=EF8(k);
            elseif veg_type(i,j)==9
                spec_biovoc(i,j,k)=EF9(k);
            elseif veg_type(i,j)==10
                spec_biovoc(i,j,k)=EF10(k);
            elseif veg_type(i,j)==11
                spec_biovoc(i,j,k)=EF11(k);
            elseif veg_type(i,j)==12
                spec_biovoc(i,j,k)=EF12(k);
            elseif veg_type(i,j)==13
                spec_biovoc(i,j,k)=EF13(k);

```

```

elseif veg_type(i,j)==14
    spec_biovoc(i,j,k)=EF14(k);
elseif veg_type(i,j)==15
    spec_biovoc(i,j,k)=EF15(k);
else spec_biovoc(i,j,k)=0;
end
end
end
end
nspec=size(spec_biovoc,3); %numero di specie (19)

%carica file con i valori di Irraggiamento (RADI)
radi=load('radi_Bard_1day.txt');
%radi=load('radi_SMAT_1day.txt'); %%%%% S - B %%%%%
%radi=load('radi_Bard.dat');
%radi=load('radi_SMAT_.dat'); %%%%% 1-5 days %%%%%

%carica file con i valori di Temperatura (TEMPK)
tempk=load('tempk_Bard_1day.txt');
%tempk=load('tempk_SMAT_1day.txt'); %%%%% S - B %%%%%
%tempk=load('tempk_Bard.dat');
%tempk=load('tempk_SMAT.dat'); %%%%% 1-5 days %%%%%

sza3=size(tempk,1); %size per il numero di ore, lo prende dal file
temp.dat

for h=1:sza3 %CICLO PER IL NUMERO DI ORE
LAI=load('lai_Bard.dat');
%LAI=load('lai_SMAT.dat'); %%%%% S - B %%%%%

for i=1:sza1
    for j=1:sza2
        LAI_3D(i,j,h)=LAI(i,j);
    end
end

%%%%PARAMETRI%%%%%%%%

%Coefficiente di copertura ambientale, modello CLM4
Cce_C=0.3;
%Coefficiente di copertura ambientale, modello WRF-AQ
Cce_W=0.57;

%Frazione dipendente dalla luce
LDFi=[1, 0.6, 0.6, 0.2, 0.2, 0.8, 0.2, 0.6, 0.4, 0.5, 0.5, 0.5, 1, 0.8,
0.2, 1, 0.8, 0.8, 0.2];
v_1=[ 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1];
%Frazione indipendente dalla luce
LIFi= v_1 - LDFi;

%Densità del flusso di fotoni ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ )
PPFD(h)= 4.5*radi(h); %4.5[micromol/J]*500[W/m^2]
%%PPFD=[  $\mu\text{mol}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ ]

```

```

if sza3>24
if h<25
    idx=h+23;
    aveper=h:idx;
else
    idx=h-24;
    aveper=idx:h;
end
else aveper=1:sza3;
end

P24(h)=mean(radi(aveper));
P240(h)=P24(h);          %%4.5[micromol/J]*177[W/m^2]
%%P240=[micromol/m^2*s]
%Condizione standard del PPFD con ipotesi di foglie 40% al sole e 60%
all'ombra
Ps= 140;
%Valore del PPFD mediato nel giorno precedente
%P24=1698.212;
%P24= 4.5*177;          %%4.5[micromol/J]*177[W/m^2]
%%P24=[micromol/m^2*s]
%Coefficiente empirico specifico per ogni classe di composto organico

betai=[0.13, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.1, 0.17, 0.17, .017,
0.13, 0.08, 0.1, 0.08, 0.13, 0.1, 0.1];

%Temperatura media delle foglie
%T= 293.775;
%T=296.68;
T(h)= tempk(h);          %%T=[°K]
%Condizioni standard per la temperatura delle foglie
Ts= 297;                  %%Ts=[°K]
%Temperatura media delle foglie nei 10 giorni precedenti
T24(h)=mean(tempk(aveper));
T240(h)=T24(h);
%T240= 289.622;          %%T240=[°K]
%Temperatura media delle foglie nel giorno precedente
%T24= T240;              %%T24=[°K]

%Coefficienti determinati empiricamente
Ct1i= [95, 80, 80, 80, 80, 80, 80, 80, 80, 130, 130, 130, 95, 60, 80, 60,
95, 80, 80];
%Coefficiente determinato empiricamente
Ct2= 230;
%Coefficiente empirico dipendente dalla classe di emissione
Ceo_i= [2, 1.83, 1.83, 1.83, 1.83, 1.83, 1.83, 1.83, 1.83, 1.83, 2.37, 2.37,
2.37, 2, 1.6, 1.83, 1.6, 2, 1.83, 1.83];

%Coefficienti empirici che descrivono l'emissione relativa alle varie
fasi di crescita della pianta
%Foglia nuova
Anew_i= [0.05, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 2, 0.4, 0.4, 0.4, 0.05, 3.5, 1, 1, 1,
1, 1];
%Foglia in crescita
Agro_i= [0.6, 1.8, 1.8, 1.8, 1.8, 1.8, 1.8, 1.8, 1.8, 1.8, 0.6, 0.6, 0.6, 0.6,
3, 1, 1, 1, 1, 1];

```

```

%Foglia matura
Amat_i= [1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1];
%Foglia vecchia
Aold_i= [0.9, 1.05, 1.05, 1.05, 1.05, 1.05, 1.05, 1.05, 1.05, 0.95, 0.95,
0.95, 0.9, 1.2, 1, 1, 1, 1];
%Nuovo fogliame
Fnew_i= [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0];
%Fogliame in crescita
Fgro_i= [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0];
%Fogliame maturo
Fmat_i= [1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1, 1];
%Fogliame vecchio
Fold_i= [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0];

%Fattore di attività delle emissioni relativo all'umidità
gammaSM_i=1;
%Fattore di attività delle emissioni relativo all'inibizione di CO2
gammaC_i=1;

%%%FORMULE%%%

%Coefficiente dipendente da P240
alfa(h)= 0.004-0.0005*log(P240(h));

%Coefficiente dipendente da P240, Ps e P24
Cp(h)= 0.0468*exp(0.0005*(P24(h)-Ps))*(P240(h)^0.6);

%Segue il fattore di attività dipendente dalla luce descritto da Guenter
%(2006) per l'isoprene
gammaP_LDF(h)= Cp(h).*((alfa(h).*PPFD(h))./((1+(alfa(h).^2)*
(PPFD(h).^2))^0.5));

%Fattore di attività delle emissioni relativo alla luce
for i=1:nspec
gammaP_i(h,i)= LIFi(i) + (LDFi(i).* gammaP_LDF(h));
%Coefficiente dipendente da T240, Ts e T24
Eopt(h,i)= Ceo_i(i).*exp(0.05.*(T24(h)-Ts)).*exp(0.05.*(T240(h)-Ts));
%Coefficiente dipendente da T240 e Ts
end

Topt(h)= 313+(0.6.*(T240(h)-Ts));
%Coefficiente dipendente da Topt e T
x(h)=((1./Topt(h))-(1./T(h)))./0.00831;
%Fattore di attività delle emissioni relativo alla temperatura
for i=1:nspec
gammaT_LDFi(h,i)=Eopt(h,i).*(Ct2.*exp(x(h).*Ct1i(i))./(Ct2-Ct1i(i).*(1-
exp(Ct2.*x(h)))));
gammaT_LIFi(h,i)=exp(betai(i).*(T(h)-Ts));
gammaT_i(h,i)= LIFi(i).*gammaT_LIFi(h,i)+LDFi(i).*gammaT_LDFi(h,i);
%Fattore di attività delle emissioni relativo all'età della foglia
gammaA_i(h,i)= Fnew_i(i).*Anew_i(i)+
Fgro_i(i).*Agro_i(i)+Fmat_i(i).*Amat_i(i)+Fold_i(i).*Aold_i(i);
end

```

```

%%GAMMA
%Gamma_iso
%gamma_iso=ones(sza1,sza2,n);
idx_trp=2:9;
for j=1:sza1
    for k=1:sza2
        for i=1:nspec

gamma(j,k,i,h)=Cce_C.*LAI_3D(j,k,h).*gammaP_i(h,i).*gammaT_i(h,i).*gammaA
_i(h,i).*gammaC_i.*gammaSM_i;
        end

    end
end
gamma_iso(:,:,h)=gamma(:,:,1,h);
gamma_mono(:,:,h)=gamma(:,:,idx_trp,h);
%Gamma_mono
%gamma_mono=ones(sza1,sza2,9);

%%FLUSSO
for j=1:sza1
    for k=1:sza2
        for i=1:nspec
            F(j,k,i,h)=gamma(j,k,i,h).*spec_biovoc(j,k,i);
        end

    end
end

for j=1:sza1
    for k=1:sza2
        for i=1:1
            F_iso(j,k,h)=F(j,k,1,h);
        end
        for i=2:9
            F_mono(j,k,i-1,h)=F(j,k,i,h);
        end
        F_sum_mono(j,k,h)=sum(F_mono(j,k,:,h));
        F_sum_tot(j,k,h)=sum(F(j,k,:,h));
    end
end

end %CICLO NUMERO DI ORE

```

# Corine land cover classes

## 1. Artificial surfaces

### 1.1 Urban fabric

-  1.1.1. Continuous urban fabric
-  1.1.2. Discontinuous urban fabric

### 1.2 Industrial, commercial and transport units

-  1.2.1. Industrial or commercial units
-  1.2.2. Road and rail networks and associated land
-  1.2.3. Port areas
-  1.2.4. Airports

### 1.3 Mine, dump and construction sites

-  1.3.1. Mineral extraction sites
-  1.3.2. Dump sites
-  1.3.3. Construction sites

### 1.4 Artificial, non-agricultural vegetated areas

-  1.4.1. Green urban areas
-  1.4.2. Sport and leisure facilities

## 2. Agricultural areas

### 2.1 Arable land

-  2.1.1. Non-irrigated arable land
-  2.1.2. Permanently irrigated land
-  2.1.3. Rice fields

### 2.2 Permanent crops

-  2.2.1. Vineyards
-  2.2.2. Fruit trees and berry plantations
-  2.2.3. Olive groves

### 2.3 Pastures

-  2.3.1. Pastures

### 2.4 Heterogeneous agricultural areas

-  2.4.1. Annual crops associated with permanent crops
-  2.4.2. Complex cultivation patterns
-  2.4.3. Land principally occupied by agriculture
-  2.4.4. Agro-forestry areas

## 3. Forest and seminatural areas

### 3.1 Forests

-  3.1.1. Broad-leaved forest
-  3.1.2. Coniferous forest
-  3.1.3. Mixed forest

### 3.2 Shrub and/or herbaceous vegetation associations

-  3.2.1. Natural grassland
-  3.2.2. Moors and heathland
-  3.2.3. Sclerophyllous vegetation
-  3.2.4. Transitional woodland shrub

### 3.3 Open spaces with little or no vegetation

-  3.3.1. Beaches, dunes, and sand plains
-  3.3.2. Bare rock
-  3.3.3. Sparsely vegetated areas
-  3.3.4. Burnt areas
-  3.3.5. Glaciers and perpetual snow

## 4. Wetlands

### 4.1 Inland wetlands

-  4.1.1. Inland marshes
-  4.1.2. Peat bogs

### 4.2 Coastal wetlands

-  4.2.1. Salt marshes
-  4.2.2. Salines
-  4.2.3. Intertidal flats

## 5. Water bodies

### 5.1 Inland waters

-  5.1.1. Water courses
-  5.1.2. Water bodies

### 5.2 Marine waters

-  5.2.1. Coastal lagoons
-  5.2.2. Estuaries
-  5.2.3. Sea and ocean

## Sitografia

<https://www.hindawi.com/journals/isrn/2013/786290/>  
[http://tesi.cab.unipd.it/35167/1/tesi\\_scatamacchia.pdf](http://tesi.cab.unipd.it/35167/1/tesi_scatamacchia.pdf)  
<https://www.geosci-model-dev.net/5/1471/2012/gmd-5-1471-2012.pdf>  
<https://www.tecnosida.it/3805/cov-composti-organici-volatili>  
[https://it.wikipedia.org/wiki/Composti\\_organici\\_volatili](https://it.wikipedia.org/wiki/Composti_organici_volatili)  
<https://www.chimicamo.org/chimica-organica/terpeni.html>  
<http://nanobionano.unibo.it/ChOrgInquinanti/media/VOC.pdf>  
<https://it.wikipedia.org/wiki/Mircene>  
<https://www.chimica-online.it/composti-organici/isoprene.htm>  
<https://www.nonsolobenessere.it/limonene-che-cose-proprieta-e-usi-terapeutici.html>  
<https://it.wikipedia.org/wiki/Pinene>  
<https://it.wikipedia.org/wiki/Farnesene>  
<https://it.wikipedia.org/wiki/%CE%92-cariofillene>  
<http://ripassoscienze.altervista.org/chimica-organica/idrocarburi-aromatici/>  
<http://webgis.arpa.piemonte.it/bancadatimeteo/php/meteo.php?CODTOT=001022900>  
[https://land.copernicus.eu/Corinelandcoverclasses.eps.75dpi.png/image\\_view\\_fullscreen](https://land.copernicus.eu/Corinelandcoverclasses.eps.75dpi.png/image_view_fullscreen)  
<https://it.wikipedia.org/wiki/Fenologia>  
<https://www.ionscience.com/wp-content/uploads/2017/06/Tiger-VOC-detector-V3.8-IT.pdf>  
[http://pumpkin.aquila.infn.it/gabri/download/steinbrecher\\_AtmoEnv2009.pdf](http://pumpkin.aquila.infn.it/gabri/download/steinbrecher_AtmoEnv2009.pdf)  
<http://www.monzaflora.it/it-IT/schede-tecniche/arboricoltura/il-paradosso-degli-alberi-che-inquinano/>  
[https://www.smatorino.it/wp-content/uploads/2018/09/quaderno\\_depurazione.pdf](https://www.smatorino.it/wp-content/uploads/2018/09/quaderno_depurazione.pdf)  
<https://www.arpa.piemonte.it>