

POLITECNICO DI TORINO

**Corso di Laurea Magistrale in
Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio**



Tesi di Laurea Magistrale

**STUDIO DEGLI NO_x: FORMAZIONE
ED EVOLUZIONE IN ATMOSFERA**

Relatori:

**Prof.ssa Deborah Panepinto
Dott. Ing. Marco Ravina
Prof.ssa Mariachiara Zanetti**

Candidato:

Gianmarco Caramitti
Matricola 242057

ANNO ACCADEMICO 2019/2020

INDICE

<i>INDICE DELLE FIGURE</i>	5
<i>INDICE DELLE TABELLE</i>	8
<i>ABSTRACT</i>	9
CAPITOLO 1: LO STATO DELL'ARTE	11
1.1 <i>Inquinamento atmosferico</i>	11
1.2 <i>Trasporto degli inquinanti in atmosfera</i>	14
1.3 <i>Emissioni di NO_x in Italia</i>	15
1.4 <i>Inquadramento normativo</i>	18
CAPITOLO 2: CLASSIFICAZIONE E FORMAZIONE DEGLI NO_x	21
2.1 <i>Formazione dei Thermal NO_x</i>	23
2.2 <i>Formazione dei Fuel NO_x</i>	26
2.3 <i>Formazione dei Prompt NO_x</i>	28
CAPITOLO 3: MECCANISMI CHE INTERESSANO GLI NO_x	29
3.1 <i>Deposizione secca</i>	29
3.2 <i>Deposizione umida</i>	32
3.3 <i>Chimica della troposfera</i>	34
CAPITOLO 4: STORICO DEGLI STUDI SUGLI NO_x	37
4.1 <i>Bower et al. (1993)</i>	37
4.2 <i>Kallend (1995)</i>	40
4.3 <i>Janssen (1986), Janssen et al. (1988) e Janssen et al. (1990)</i>	41
CAPITOLO 5: RELAZIONI EMPIRICHE PER IL RAPPORTO NO₂:NO_x	45
5.1 <i>Curva di Derwent-Middleton</i>	45
5.2 <i>Polinomi di Dixon-Middleton-Derwent</i>	46
5.3 <i>Carslaw et al. (2001)</i>	48
5.4 <i>Clapp e Jenkin (2001)</i>	49
5.5 <i>Jenkin (2004a) e Jenkin (2004b)</i>	52
CAPITOLO 6: CAMPIONAMENTO E ANALISI DEI DATI	55
6.1 <i>Strumenti di monitoraggio e validazione del dato</i>	55
6.2 <i>Analisi statistica dei dati</i>	58
6.3 <i>Derivazione delle concentrazioni medie di NO₂, NO_x e NO</i>	61
6.4 <i>Grafici e analisi dei risultati</i>	63
6.5 <i>Rapporto tra specie azotate e ozono</i>	68
6.6 <i>Rapporto tra specie azotate e temperatura</i>	72
CAPITOLO 7: RELAZIONI EMPIRICHE DEL CASO STUDIO	77

<i>CONCLUSIONI</i>	85
<i>Bibliografia e sitografia</i>	87

INDICE DELLE FIGURE

<i>Figura 1. 1 – Istantanea della questione ambientale.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 1. 2 - Trend delle emissioni di inquinanti nell'Unione Europea [3]</i>	<i>13</i>
<i>Figura 1. 3 - Principali fonti di emissioni di inquinanti nell'Unione Europea [3].....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 1. 4 – Influenza del gradiente di temperatura nella dispersione in troposfera.....</i>	<i>14</i>
<i>Figura 1. 5 – Differenti plume di inquinanti in base alle condizioni metereologiche</i>	<i>15</i>
<i>Figura 1. 6 - Trend delle emissioni di NO_x, e settori di emissione (1A1 = industrie energetiche; 1A2 = industrie manifatturiere e costruzioni; 1A3 = trasporti; 1A4 = settore pubblico, residenziale e commerciale; 1B = fugitive emission da combustibili; 2 = processi industriali; 2D = uso di solventi e altri prodotti; 3 = agricoltura; 4 = uso del suolo; 5 = rifiuti)</i>	<i>16</i>
<i>Figura 2. 1 -Diagramma: Variazione della concentrazione di NO_x termici al variare della temperatura</i>	<i>25</i>
<i>Figura 2. 2 - Diagramma: Variazione della concentrazione di NO_x termici al variare dell'eccesso d'aria</i>	<i>25</i>
<i>Figura 2. 3 - Legame piridilico e legame amminico.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 2. 4 - Andamento di Eta.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 3. 1 - Grafico della velocità di sedimentazione in funzione del diametro della particella</i>	<i>30</i>
<i>Figura 3. 2 - Coefficiente di diffusione in funzione del diametro della particella.....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 3. 3 – Velocità di deposizione in funzione del diametro della particella</i>	<i>32</i>
<i>Figura 3. 4 – Reazioni che interessano gli NO_x nella troposfera.....</i>	<i>35</i>
<i>Figura 3. 5 - Efficienza di produzione dell'ozono in funzione degli NO_x.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 4. 1 - Grafico dei risultati per il rendimento o rapporto [NO₂]: [NO_x]</i>	<i>43</i>
<i>Figura 5. 1 - Funzioni empiriche derivate per i dati di monitoraggio urbano nel Regno Unito da Derwent e Middleton (1996) e da Dixon et al. (2001).</i>	<i>47</i>
<i>Figura 5. 2 - Effetto di un cambiamento dell'ossidante totale da 33 a 50 ppb, analizzato con diversi metodi</i>	<i>53</i>
<i>Figura 6. 1 - Ubicazione stazioni di monitoraggio (immagine Google Earth Pro).....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 6. 2 - Frequenza di rilevazione delle concentrazioni di NO_x - Dati complessivi.....</i>	<i>59</i>

<i>Figura 6. 3 - Frequenza di rilevazione delle concentrazioni di NO_x - Stagione calda e stagione fredda.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 6. 4 - Frequenza di rilevazione delle concentrazioni di NO_x - Stagione calda e stagione fredda.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 6. 5 - Frequenza di rilevazione delle concentrazioni di NO_x – Giorno e notte.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 6. 6 - Frequenza di rilevazione delle concentrazioni di NO_x – Giorno e notte.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 6. 7 - Scatter plot dei dati complessivi per la stazione Lingotto e la stazione Rubino.</i>	<i>63</i>
<i>Figura 6. 8 - Confronto tra le curve relative alle due stazioni per i dati complessivi.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 6. 9 - Scatter plot dei dati della stagione calda e della stagione fredda per la stazione Lingotto</i>	<i>64</i>
<i>Figura 6. 10 - Scatter plot dei dati della stagione calda e della stagione fredda per la stazione Rubino</i>	<i>64</i>
<i>Figura 6. 11 - Confronto tra le curve relative alla stagione calda e alla stagione fredda.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 6. 12 - Scatter plot dei dati della fascia giorno e la fascia notte per la stazione Lingotto</i>	<i>65</i>
<i>Figura 6. 13 - Scatter plot dei dati della fascia giorno e la fascia notte per la stazione Rubino</i>	<i>65</i>
<i>Figura 6. 14 - Confronto tra le curve relative alla fascia temporale giorno e alla fascia temporale notte.....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 6. 15 - Andamento delle concentrazioni nel periodo di rilevamento dati – stazione Lingotto</i>	<i>69</i>
<i>Figura 6. 16 - Andamento delle concentrazioni nel periodo di rilevamento dati – stazione Rubino</i>	<i>69</i>
<i>Figura 6. 17 - Valori medi di concentrazione nell'arco delle giornata - stazione Lingotto</i>	<i>70</i>
<i>Figura 6. 18 - Valori medi di concentrazione nell'arco delle giornata - stazione Rubino</i>	<i>70</i>
<i>Figura 6. 19 - Valori medi di concentrazione nell'arco delle giornata - stazione Lingotto</i>	<i>71</i>
<i>Figura 6. 20 - Valori medi di concentrazione nell'arco delle giornata - stazione Rubino</i>	<i>71</i>
<i>Figura 6. 21 - Distribuzione delle concentrazioni in relazione ai diversi range di temperatura - stazione Lingotto.....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 6. 22 - Distribuzione delle concentrazioni in relazione ai diversi range di temperatura - stazione Rubino.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 6. 23 - Andamento delle concentrazioni medie in relazione ai diversi range di temperatura - stazione Lingotto</i>	<i>73</i>

<i>Figura 6. 24 - Andamento delle concentrazioni medie in relazione ai diversi range di temperatura - stazione Rubino</i>	<i>73</i>
<i>Figura 6. 25 - Rapporto NO₂/NO_x in funzione della temperatura - stazione Lingotto</i>	<i>74</i>
<i>Figura 6. 26 - Rapporto NO₂/NO_x in funzione della temperatura - stazione Rubino</i>	<i>75</i>
<i>Figura 7. 1 - Approssimazioni polinomiali e parametri delle curve - Dati complessivi.....</i>	<i>78</i>
<i>Figura 7. 2 - Approssimazioni polinomiali e parametri delle curve - stagione calda e stagione fredda - stazione Lingotto</i>	<i>78</i>
<i>Figura 7. 3 - Approssimazioni polinomiali e parametri delle curve - giorno e notte - stazione Lingotto</i>	<i>79</i>
<i>Figura 7. 4 - Approssimazioni polinomiali e parametri delle curve - stagione calda e stagione fredda - stazione Rubino</i>	<i>79</i>
<i>Figura 7. 5 - Approssimazioni polinomiali e parametri delle curve - giorno e notte - stazione Rubino</i>	<i>80</i>
<i>Figura 7. 6 - Confronto curve dati complessivi - Stazione Lingotto.....</i>	<i>82</i>
<i>Figura 7. 7 - Confronto curve dati complessivi - Stazione Rubino.....</i>	<i>82</i>

INDICE DELLE TABELLE

<i>Tabella 1. 1 - Trend delle emissioni di NOx in Gg dal 1990 al 2018</i>	<i>16</i>
<i>Tabella 6.1 - Scheda tecnica TELEDYNE API 200E</i>	<i>56</i>
<i>Tabella 6.2 - Scheda tecnica TELEDYNE API 200A</i>	<i>57</i>
<i>Tabella 6.3 - Dati validati per categorie analizzate</i>	<i>58</i>
<i>Tabella 6.4 - Dati validati nell'intervallo 0-500 µg/m³ per categorie analizzate</i>	<i>59</i>
<i>Tabella 6.5 - Valori medi di concentrazione dei dati validati nell'intervallo 0-500 µg/m³ per categorie analizzate.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabella 6.6 - Valori medi di concentrazione dei dati validati nell'intervallo 0-500 µg/m³ per categorie analizzate.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabella 6.7 - Valori medi di concentrazione dei dati validati nell'intervallo 0-500 µg/m³ per categorie analizzate.....</i>	<i>62</i>
<i>Tabella 6.8 - Valori medi annui di concentrazione - stazione Lingotto.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabella 6.9 - Valori medi annui di concentrazione - stazione Rubino.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabella 6.10 - Equazioni e parametri delle funzioni polinomiali</i>	<i>75</i>
<i>Tabella 7. 1 - Relazioni empiriche per i dati complessivi espressi in ppb</i>	<i>81</i>

ABSTRACT

A thorough knowledge of the behaviour of certain chemical compounds responsible for atmospheric pollution, and a correct evaluation of the state of air quality, represent the key points on which to base specific interventions that aim to reduce and/or eliminate possible repercussions on the ecosystem and on human health.

This thesis work, based on the historical studies carried out on the formation and reaction of NO_x in the atmosphere and on the empirical reports produced in previous studies, analysed the historical series of NO_x , NO_2 , NO and O_3 concentrations detected in the period 2015 - 2019 by two monitoring stations of the Regional Air Quality Monitoring System of the Piedmont Region, both located in the city of Turin. The study examined the distribution of NO_x and NO_2 concentrations in different time bands, highlighting some differences in the dispersion of the validated data and eventually obtaining specific empirical relationships for the determination of NO_2 concentration values as a function of the NO_x ones.

Dissonances were recorded not only in the analysis of the different time bands but also between the concentration distributions of the two monitoring stations. In particular, higher values of the NO_2/NO_x ratio have been observed in the measurements of the Lingotto station, suggesting a reflection on the link between a greater contribution of emissions in the atmosphere and the industrial/residential urban context that characterises the station's surroundings.

At the same time, the interrelationships between nitrogenous species and tropospheric ozone were also investigated, outlining in the first analysis the trend of concentrations in the period under examination (2015-2019), and then observing the evolution of concentration averages over 24 hours.

Finally, with reference to the data for 2018, based on the evidence found in the analysis of the scatter plots for the hot and cold seasons, an in-depth study has been conducted on the incidence of temperature variation on nitrogen oxide concentrations, which has observed an increase in NO_2 concentrations as the temperature decreases.

CAPITOLO 1: LO STATO DELL'ARTE

Solo all'inizio degli anni '70, periodo di grande crescita tecnologica ma anche di grandi rivoluzioni sociali, si è iniziato a parlare e a prendere in seria considerazione la questione ambientale. La corsa all'industrializzazione dei paesi emergenti, assieme alle economie mature, la continua crescita demografica a livello mondiale e la progressiva urbanizzazione sono solo alcune delle cause di fondo legate all'inquinamento.



Figura 1.1 – Istantanea della questione ambientale

1.1 Inquinamento atmosferico

L'inquinamento atmosferico viene definito dalla normativa italiana come: *"ogni modificazione della normale composizione chimica o dello stato fisico dell'aria dovuta alla presenza di una o più sostanze, in quantità e con caratteristiche tali da alterare la salubrità e da costituire pericolo per la salute pubblica"* (D.P.R. 203/88).

I potenziali effetti negativi che si possono ripercuotere sull'ecosistema ambiente e sulla salute degli individui, in considerazione dell'entità delle emissioni e quindi delle concentrazioni presenti nel dominio dell'atmosfera, definiscono la scala degli inquinanti ritenuti di interesse prioritario per la salvaguardia del biosistema in cui viviamo. Questi fattori di pressione individuano come principali inquinanti atmosferici i gas inorganici (biossido di zolfo, ossidi di azoto, monossido di carbonio, ozono), i composti organici volatili (quali ad esempio benzene e formaldeide) e il materiale particolato (o aerosol).

I repentini cambiamenti degli stili di vita, la crescita continua della popolazione mondiale, il progresso delle tecnologie applicate alla combustione ed ai processi industriali, agricoli e l'uso indiscriminato del territorio (consumo di suolo, estensione delle aree urbanizzate, riduzione

della biosfera), determinano un'evoluzione continua delle caratteristiche dell'inquinamento atmosferico, che richiedono di essere comprese per intervenire con misure efficaci.

La produzione e l'uso di energia svolgono un ruolo di primo piano come sorgenti di emissioni di inquinanti atmosferici derivanti da fonti antropiche. La richiesta sempre crescente di energia per una moltitudine di utenze e finalità, richiede una produzione continua, che fino al 2014 però, era basata per il 67% sull'uso di combustibili fossili (di cui il 40% costituito da carbone) [1].

Settore non meno rilevante per le emissioni di inquinanti è quello dei trasporti, che rappresenta la sorgente principale di emissioni di ossidi di azoto e una delle più importanti fonti di particolato carbonioso, monossido di carbonio e composti organici volatili. Negli ultimi 20 anni, pur riscontrando una diminuzione dell'emissioni provenienti dal trasporto di persone e beni in Europa e in America, la riduzione degli ossidi di azoto e del particolato ha subito un evidente rallentamento dovuto alla grande presenza di veicoli alimentati a gasolio.

Nel complesso delle emissioni nazionali di inquinanti atmosferici, nonostante l'adozione di standard emissivi restrittivi legati ai miglioramenti tecnologici, si evidenzia un trend mutevole delle percorrenze totali su strada espresse in veicoli-km (nettamente crescente fino al 2007 - dal 1990 al 2007 aumentano del 42%, poi in diminuzione, dal 2007 al 2014 a causa della crisi con un trend complessivo dal 1990 al 2014 pari a +19%.) [2].

Nel contesto europeo, l'attuazione delle numerose direttive comunitarie in materia di ambiente da parte dei paesi membri, in ultime il "Piano 20 20 20" contenuto nella Direttiva 2009/29/CE e entrato in vigore nel giugno del 2009, e i nuovi obiettivi energetico-climatici approvati dal Consiglio Europeo nell'ottobre del 2014, hanno prodotto una evidente diminuzione delle emissioni di inquinanti in contrapposizione ad una crescita costante del prodotto interno lordo. La riduzione delle emissioni riguarda principalmente inquinanti come gli ossidi di zolfo (SO_x), il monossido (CO), gli ossidi di azoto (NO_x) e il black carbon (BC) [3].

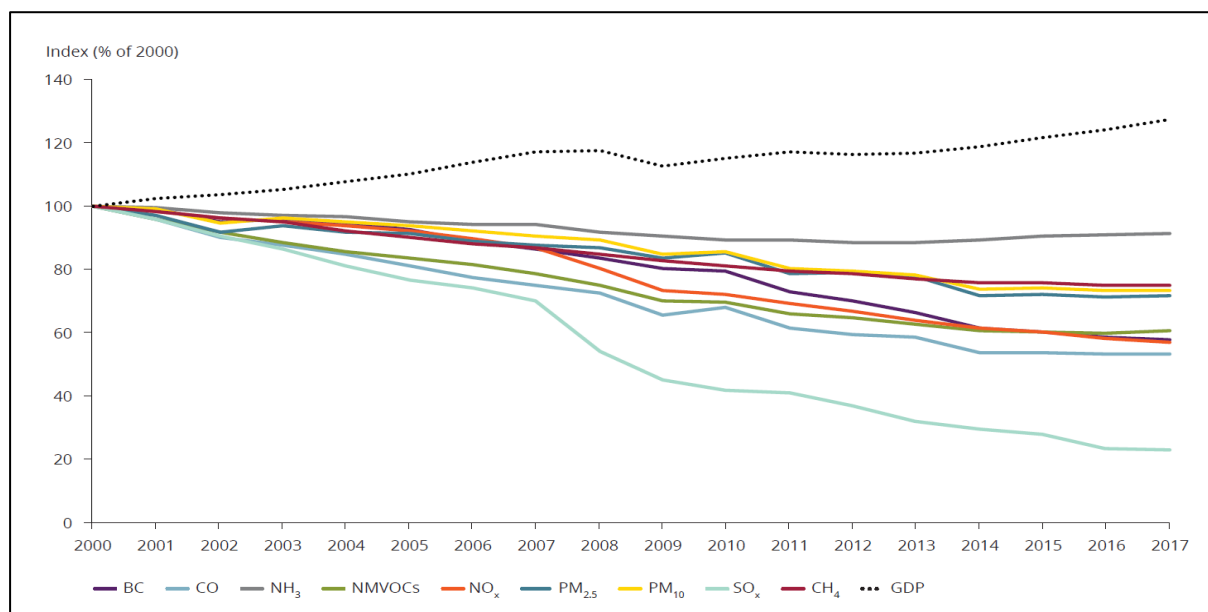


Figura 1. 2 - Trend delle emissioni di inquinanti nell'Unione Europea [3]

Per quanto riguarda le fonti di emissione per i diversi inquinanti, il Report 2019 sulla qualità dell'aria dell'Agenzia Europea per l'Ambiente, mostra evidenti differenze nei contributi dei valori di concentrazioni registrati, in particolare se per gli ossidi di zolfo (SO_x) la fonte principale è rappresentata dalla produzione e distribuzione di energia (48%) e per il monossido di carbonio (CO) dagli utilizzi domestici e commerciali (50%), per gli ossidi di azoto (NO_x) il contributo maggiore è dato dal trasporto stradale (39%) seguito dalla produzione e distribuzione di energia (16%).

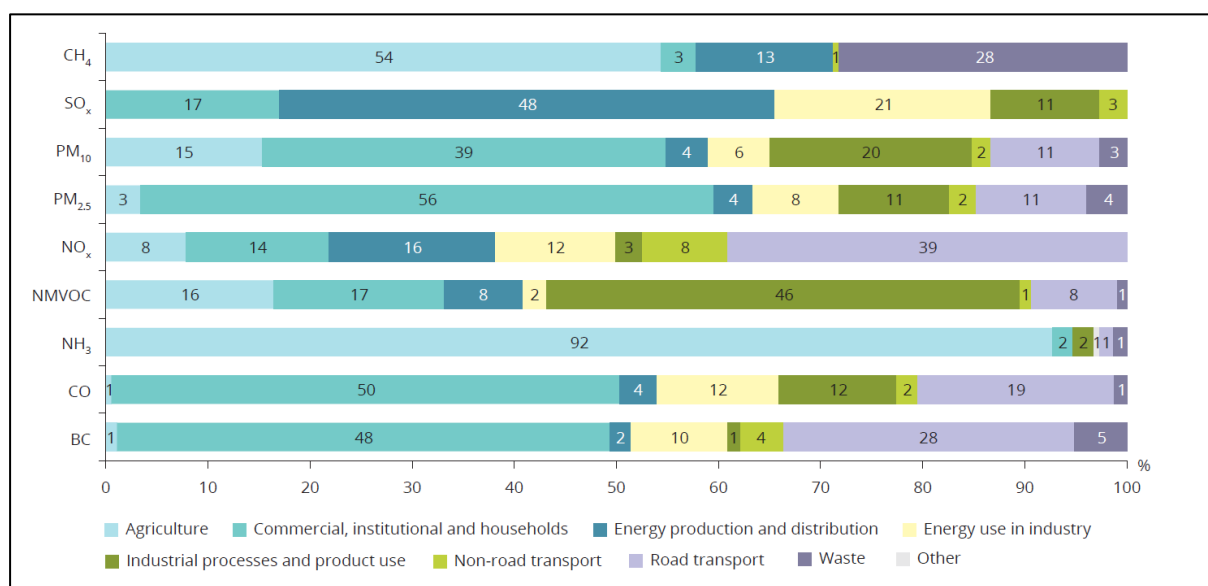


Figura 1. 3 - Principali fonti di emissioni di inquinanti nell'Unione Europea [3]

1.2 Trasporto degli inquinanti in atmosfera

L'analisi dei dati delle concentrazioni degli inquinanti in atmosfera non può prescindere dalla conoscenza delle dinamiche che si instaurano nella troposfera e che governano il trasporto e la dispersione delle sostanze inquinanti. Il contributo del vento e della turbolenza atmosferica producono il rimescolamento ed il trasporto degli inquinanti, con una conseguente diminuzione delle concentrazioni, ma distribuendo, allo stesso tempo, le sostanze anche a km di distanza dalla fonte di emissione. Le sostanze inquinanti che circolano quindi nell'aria si depositano successivamente al suolo mediante processi di deposizione secca e umida.

Le concentrazioni degli inquinanti atmosferici evolvono quindi nello spazio e nel tempo, in conseguenza alle variazioni dei fattori che governano le proprietà dispersive dello strato limite planetario (planetary boundary layer, PBL), e dei fattori meteorologici (temperatura, umidità, vento, turbolenza, radiazione solare, precipitazioni) con differenze sostanziali nei diversi momenti della giornata e nei diversi periodi dell'anno.



Figura 1. 4 – Influenza del gradiente di temperatura nella dispersione in troposfera

Più in dettaglio, le proprietà dispersive del PLB e le relative variazioni su scale del tempo inferiori all'ora, dipendono da forzanti radiative, causate dall'apporto dell'energia solare, e da forzanti meccaniche che determinano lo sviluppo di moti turbolenti. In base alla fascia climatica in cui avviene l'osservazione e alla stagionalità, le forzanti assumono intensità differenti.

Le variazioni nelle fonti di emissione su scale giornaliere risultano di gran lunga più gestibili rispetto alle variazioni dei diversi fattori che influenzano i moti turbolenti del PLB. È possibile affermare di conseguenza che le concentrazioni al suolo degli inquinanti atmosferici mutano al variare dei moti turbolenti che coinvolgono il PBL e dai quali dipendono le proprietà dispersive dello stesso. [1]

In funzione del tipo di inquinante e del tipo di parametro che si intende valutare (concentrazione media oraria, giornaliera, annuale o superamento di una soglia), risulta più o meno evidente la variazione di concentrazioni sulle diverse scale di interesse, dalla scala locale alla scala globale.

Si registra una maggiore variazione nelle concentrazioni in prossimità delle sorgenti per quanto riguarda inquinanti primari come CO₂, NO e benzene, a differenza degli inquinanti parzialmente secondari come NO₂ e PM, o totalmente secondari, come l'ozono, che tendono ad avere una distribuzione spazio-temporale più omogenea. [2] [4]



Figura 1. 5 – Differenti plume di inquinanti in base alle condizioni metereologiche

1.3 Emissioni di NO_x in Italia

Dal 1990 al 2018, secondo il Rapporto 319/2020 dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, le emissioni totali di inquinanti in atmosfera registrano una riduzione di circa il 68%, con una decisa diminuzione tra il 1995 e il 2000, soprattutto nei settori del trasporto su strada e della combustione di energia [4].

In termini di emissioni, il nostro Paese ha raggiunto gli obiettivi individuati per l'anno 2010 dalla Direttiva Nazionale sui limiti di emissione (CE, 2001) che definiva il valore obiettivo di 990 Gg. Nel 2015, nell'ambito della Convenzione UNECE/CLRTAP, e in particolare del Protocollo Multieffetti, è stato stabilito per l'Italia un nuovo obiettivo pari al 60% delle emissioni del 2005 nel 2020 ed è già stato raggiunto. Inoltre, la Direttiva Europea riveduta sul tetto massimo delle emissioni (UE, 2016), ha stabilito un obiettivo per l'Italia pari al 35% delle emissioni del 2005 nel 2030. [4]

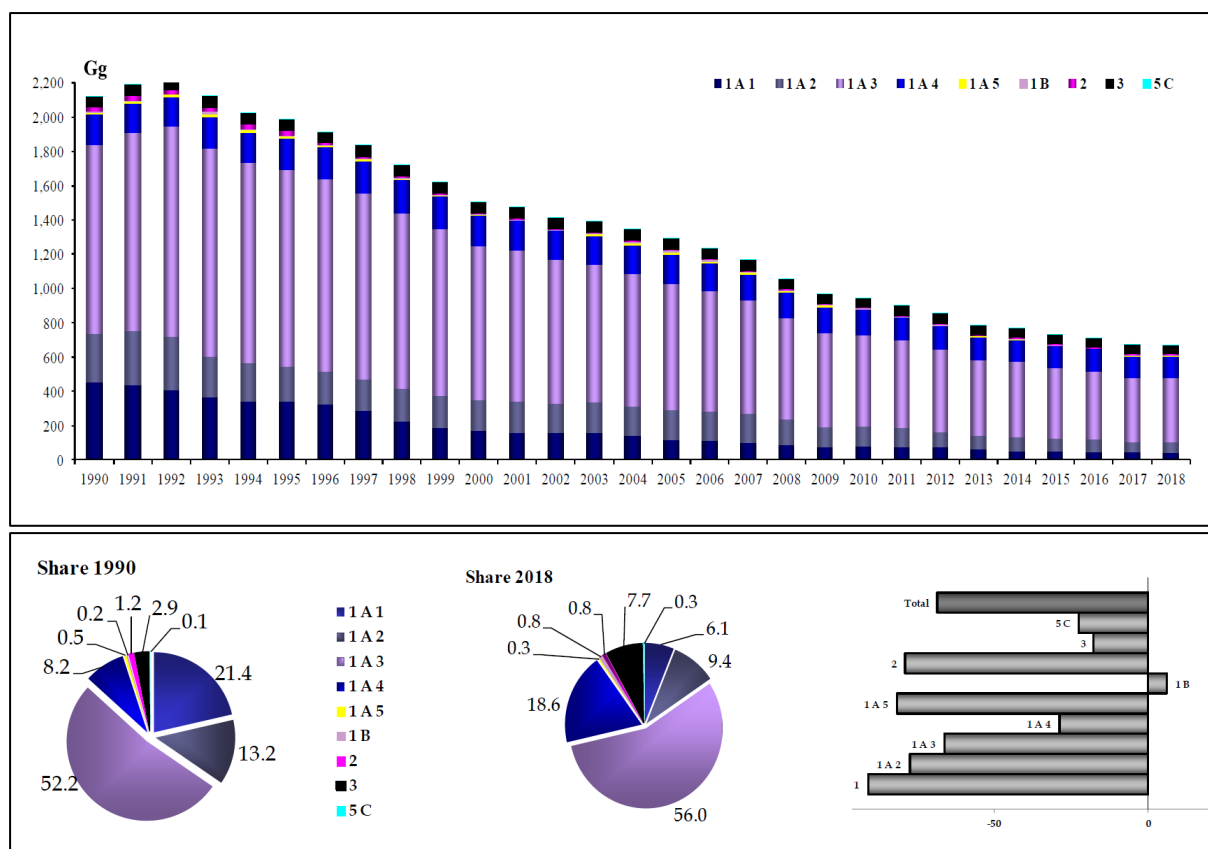


Figura 1. 6 - Trend delle emissioni di NO_x e settori di emissione (1A1 = industrie energetiche; 1A2 = industrie manifatturiere e costruzioni; 1A3 = trasporti; 1A4 = settore pubblico, residenziale e commerciale; 1B = fugitive emission da combustibili; 2 = processi industriali; 2D = uso di solventi e altri prodotti; 3 = agricoltura; 4 = uso del suolo; 5 = rifiuti)

Tabella 1. 1 - Trend delle emissioni di NO_x in Gg dal 1990 al 2018

	1990	1995	2000	2005	2010	2015	2016	2017	2018
<i>Gg</i>									
Combustion in energy and transformation industries	457	344	173	118	81	52	48	46	42
Non industrial combustion plants	64	65	69	78	87	87	87	88	87
Combustion - Industry	249	180	152	153	100	65	65	57	58
Production processes	30	31	9	16	11	10	8	11	10
Solvent and other product use	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1
Road transport	997	1040	776	630	430	334	320	290	291
Other mobile sources and machinery	261	258	260	233	183	130	127	125	128
Waste treatment and disposal	3	3	3	3	3	2	2	2	2
Agriculture	62	64	64	61	50	52	54	53	51
Total	2123	1987	1505	1291	945	732	712	672	669

Tra i settori interessati dallo studio redatto dell'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, si osserva come il comparto predominante in termini di sorgente di emissioni è il trasporto su strada (circa il 43% nel 2018), che registra tra il 1990 e il 2019 una riduzione del 71%. Altri settori in cui si osserva una considerevole riduzione delle emissioni sono la produzione di energia mediante combustione e l'industria che si avvale di processi di combustione, rispettivamente con un calo del 91% e del 77%. Unico settore in cui si registra un incremento è quello relativo agli impianti di combustione non industriali con un incremento del 36%. Di seguito vengono analizzati in dettaglio i singoli settori oggetti dello studio. [4]

Per quanto riguarda la combustione nell'industria dell'energia e della trasformazione, i dati analizzati dal 1980 al 2018, mostrano una tendenza al rialzo fino al 1988 a causa dell'aumento del consumo di energia. In seguito, grazie all'introduzione di strumenti normativi quali il DPR 203/88 (Decreto del Presidente della Repubblica del 24 maggio 1988), che stabilisce norme per l'autorizzazione degli impianti, il Decreto Ministeriale del 12 luglio 1990, che introduce limiti alle emissioni degli impianti, e il Decreto Ministeriale dell'8 maggio 1989 sui grandi impianti di combustione, si è registrato una graduale riduzione delle emissioni.

Negli ultimi anni, la conversione di un numero sempre maggiore di impianti di combustione verso l'utilizzo di gas naturale in sostituzione dell'olio combustibile, e le misure messe in campo in materia di energie rinnovabili e risparmio energetico hanno prodotto un'ulteriore diminuzione delle emissioni.

L'incremento di emissioni registrato negli impianti di combustione non industriali è dovuto all'aumento significativo dei consumi energetici nel periodo in esame. Una ricerca sui consumi energetici delle unità abitative condotta dall'Istituto Nazionale di Statistica (ISTAT, 2014), ha evidenziato una discrepanza dell'80% della biomassa bruciata rispetto alle stime precedenti riportate nel Bilancio Energetico Nazionale (MSE). A partire dal 2013 questi nuovi dati sulla biomassa sono riportati nel Bilancio Energetico Nazionale.

Il settore del trasporto su strada, nel periodo preso in considerazione dallo studio, ha subito grandi trasformazioni dovute principalmente ad un aumento esponenziale del numero di veicoli e del chilometraggio totale sia dei passeggeri che delle merci trasportate su strada. Tuttavia, grazie all'introduzione di tecnologie per la riduzione delle emissioni dei veicoli, di Direttive europee, in particolare le Direttive 91/441/CE (CE, 1991), 94/12/CE (CE, 1994) e 98/69/CE (CE, 1998) sui veicoli leggeri, e di incentivi nazionali per l'acquisto di veicoli elettrici e a ridotto impatto ambientale, l'andamento delle emissioni in questo settore registra un trend in costante diminuzione.

L'introduzione delle Direttiva 97/68/CE (CE, 1997 [a]), che prevede una riduzione dei limiti di NO_x a partire dal 1° gennaio 1999, e alla Direttiva 2004/26/CE (CE, 2004) che prevede ulteriori fasi di riduzione con effetti sostanziali a partire dal 2011, hanno interessato il settore delle fonti mobili e macchinari, in particolare l'utilizzo di macchinari impiegati in agricoltura e nell'industria, producendo una diminuzione delle emissioni dal 1990 al 2017.

1.4 Inquadramento normativo

In materia di ambiente il testo legislativo che affronta tali tematiche entro i confini italiani è il Testo Unico Ambientale, D.Lgs 152 del 3 aprile 2006 modificato dal DL 16 gennaio 2008 N° 4 *“Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del D.Lgs. 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale”*. Il tema dell'inquinamento atmosferico viene ripreso nella Parte Quinta del D.Lgs. 152/2006 *“Norme in materia di tutela dell'aria e di riduzione delle emissioni in atmosfera”*.

La normativa di riferimento per la tutela della qualità dell'aria individua due aspetti fondamentali, da una parte il controllo delle emissioni dalle fonti inquinanti, attraverso limiti di emissione, dall'altra definisce gli obiettivi di qualità dell'aria, fissando standard di qualità e prevedendone il monitoraggio con lo scopo di proteggere la salute umana e l'ambiente nel suo complesso.

Le emissioni in atmosfera sono regolate da [5]:

- D.Lgs. n° 171 del 21/05/2004, *attuazione della Direttiva 2001/81/Ce del Parlamento Europeo e del Consiglio del 23/10/2001*, che prevede dei limiti massimi nazionali sul SO₂, Nox, COV, NH₃, in quanto sostanze acidificanti, eutrofizzanti e precursori dell'ozono.
- D.Lgs n° 152 del 3/4/2006 e ss. mm. ii. (D.Lgs. 128/2010), impone valori limite relativi a emissioni provenienti da determinate attività, impianti e combustibili;
- Direttiva 2010/75/Ce del Parlamento europeo e del Consiglio del 24/11/2010, la quale riunisce più direttive sulle emissioni industriali nelle diverse matrici ambientali, ponendo disposizioni più restringenti e maggiore importanza alle BAT;
- D.Lgs. n° 30 del 13/3/2013, *attuazione della Direttiva 2009/29/Ce del Parlamento europeo e del Consiglio 23/4/2009*, prevede l'estensione del sistema comunitario per lo scambio di quote di emissione di gas serra (Emission Trading).

Il monitoraggio e gli standard di qualità sono regolamentati da [5]:

- D.Lgs. n° 155 del 13/8/2010 e ss. mm. ii. (D.Lgs. n° 250/2012), attuazione sia della *Direttiva 2008/50/Ce del Parlamento europeo e del Consiglio del 21/5/2008*, relativa alla qualità dell'aria in Europa, e sia della *Direttiva 2004/107/Ce del Parlamento europeo e del Consiglio del 15/12/2004* relativa alle soglie limite di alcuni composti quali: Arsenico, Cadmio, Mercurio, Nickel e idrocarburi policiclici aromatici. In particolare tale norma riporta la tabella dei limiti normativi dei composti in aria per una corretta gestione della qualità dell'aria. Inoltre sono indicati gli strumenti (reti di monitoraggio, tecniche modellistiche, inventario delle emissioni e scenari emissivi) per effettuare una valutazione della qualità dell'aria;
- D.M. Ambiente 29 novembre 2012, il quale prevede stazioni di misurazioni speciali sul territorio nazionale per gli inquinanti PM2.5, PM10, idrocarburi policiclici aromatici, metalli pesanti, ozono e suoi precursori.

CAPITOLO 2: CLASSIFIAZIONE E FORMAZIONE DEGLI NO_x

La classe di composti denominata ossidi d'azoto, fa riferimento ad una serie di ossidi, risultanti di diverse combinazioni dell'azoto con l'ossigeno, le quali vengono classificate in funzione dello stato di ossidazione dell'azoto.

L'azoto è un elemento monovalente, bivalente, trivalente e pentavalente, caratterizzato da un'elevata capacità di legarsi con altri elementi. Nell'atmosfera terrestre l'azoto è presente sottoforma di gas biatomico, e costituisce circa il 78% della stessa. La grande quantità di azoto biatomico (N_2) subisce un processo di dissociazione quando entra in contatto con un radicale O, secondo la reazione descritta in seguito dal meccanismo di Zel'dovic, dando origine alla formazione degli NO_x .

Dei sette ossidi di azoto, quelli maggiormente pericolosi e di rilevante importanza nell'atmosfera sono il monossido di azoto (NO), il biossido di azoto (NO_2), e il protossido di azoto (N_2O). Tali composti sono così caratterizzati:

- **NO (monossido d'azoto)** è incolore, il valore limite ammissibile in una stazione di lavoro per ogni giornata lavorativa di 8 ore e per un totale di 40 ore settimanali è di 5 p.p.m. Risulta fatale un'esposizione ad una concentrazione compresa da 200 a 700 p.p.m.
- **NO_2 (diossido d'azoto)** è di colore giallastro-marroncino, il valore limite ammissibile in una stazione di lavoro per ogni giornata lavorativa di 8 ore e per un totale di 40 ore settimanali è di 5 p.p.m. Non dà luogo a morte immediata, ma bastano lunghi tempi di permanenza a basse concentrazioni di 100 p.p.m per determinare conseguenze letali.
- **N_2O (protossido d'azoto)** è incolore, ancora più pericoloso dei precedenti, è un gas esilarante che porta alla pazzia seguita dalla morte.

La pericolosità di questi composti è data dal fatto che:

- sono composti tossici, pericolosi per la salute umana;
- possono reagire nella troposfera formando acido nitrico, responsabile del problema delle piogge acide e formazione dei PAN (policiclici azotati) che sono particolati formati a causa della presenza di azoto;
- NO_2 è un gas serra;
- sono responsabili della distruzione dell'ozono nella stratosfera secondo la seguente cinetica.

Questi composti sono presenti principalmente sottoforma di gas, ma possono trovarsi anche negli aerosol in forma di acido nitrico e relativi sali.

Analizzando le concentrazioni medie e la produzione globale annua degli ossidi di azoto sopracitati, si evidenzia come il protossido di azoto N_2O risulti l'ossido di azoto più abbondante in atmosfera, con circa 590×10^6 tonnellate all'anno [6]. Viene prodotto principalmente a livello del suolo dall'azione batterica sui composti azotati, e sebbene sia presente in grandi quantità, svolge un ruolo di minore importanza come inquinante in atmosfera, e in particolare nella troposfera.

A livello di inquinamento atmosferico infatti, ricoprono un ruolo predominante l'ossido nitrico NO e il biossido di azoto NO_2 , di solito indicati come NO_x , ovvero $\text{NO} + \text{NO}_2$. Tali composti possono avere origini naturali come ad esempio vari processi biologici, eruzioni vulcaniche e incendi; ma anche origini di natura antropica, dovute principalmente a processi di combustione caratterizzati da alte temperature, come quelli che avvengono nelle centrali termoelettriche oppure più comunemente nelle camere di combustione dei motori degli autoveicoli.

Nei vari processi biologici i composti azotati vengono ridotti dai batteri a NO in condizioni anaerobiche, ovvero in assenza di ossigeno. Il monossido di azoto NO viene quindi rapidamente ossidato in aria diventando NO_2 .

Nei processi di combustione invece, in cui si raggiungono temperature elevate, l'azoto atmosferico viene sottoposto ad un processo di ossidazione dovuto al rapido spegnimento dei gas caldi, ottenendo in questo modo una minore decomposizione dell'ossido di azoto. Alcuni ossidi di azoto inoltre sono prodotti dall'ossidazione dei composti azotati contenuti nei combustibili fossili, soprattutto nel carbone.

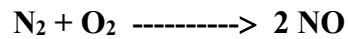
“In generale, le emissioni da veicoli a motore rappresentano una percentuale leggermente maggiore della totalità degli NO_x di origine antropica rispetto alle emissioni da fonti fisse, a Los Angeles, i veicoli a motore rappresentano circa due terzi e le fonti stazionarie un terzo delle emissioni totali di NO_x .“ [6].

Secondo i meccanismi di formazione che riguardano gli ossidi di azoto, è possibile individuare tre sottoclassi di questi composti:

- **Thermal NO_x :** che si formano in condizioni di alte temperature e in presenza di eccessi d'aria;
- **Fuel NO_x :** che si formano dall'azoto proveniente dalla struttura chimica del combustibile;
- **Prompt NO_x :** dipendono dalla stechiometria della reazione, sono così definiti perché hanno una cinetica di reazione molto veloce.

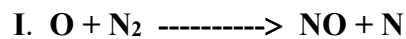
2.1 Formazione dei Thermal NO_x

L'azoto entra nelle reazioni dei processi di combustione in quanto è presente nell'aria che viene utilizzata come comburente, inoltre può essere presente nel combustibile stesso come ad esempio nel carbone. La reazione che produce la formazione degli NO_x può essere riferita alla seguente:

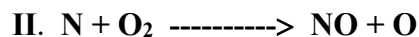


Poiché l'azoto biatomico è caratterizzato da un'elevata energia di legame, la reazione precedente non avviene. Solo in presenza di composti radicali come OH e HO₂ è possibile ottenere nei sistemi a combustione la dissociazione dell'azoto molecolare. Di seguito vengono riportate le reazioni di dissociazione dell'azoto che prendono il nome di **Meccanismo di Zel'dovic** [7].

Quando N₂ incontra l'ossigeno atomico accade che:



La reazione è caratterizzata da un'elevata energia d'attivazione $E = 70000 / 80000 \text{ kcal/molK}$, doppia di un'altra qualsiasi reazione di combustione, il che comporta che la reazione richiede alte temperature per attivarsi; e rappresenta la vera reazione che avviene all'interno di un processo di combustione dove l'ossigeno si trova in forma atomica. Ne consegue:



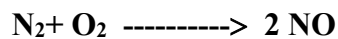
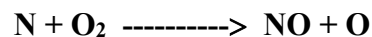
L'energia d'attivazione $E = 4000 \text{ kcal/molK}$. Queste sono le due reazioni che comportano la formazione di NO_x, a cui se ne aggiunge una terza che rappresenta la formulazione del **meccanismo di Zel'dovic esteso**.



Dalla prima reazione, la formazione degli NO nel tempo:

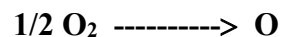
$$d[\text{NO}]/dt = K_1 [\text{O}] [\text{N}_2]$$

Essendo difficile considerare la concentrazione dell'ossigeno atomico, mentre, è più semplice considerare la concentrazione dell'ossigeno molecolare si fa riferimento alla seguente reazione:



$$d[\text{NO}]/dt = 2 K_1 [\text{O}_2] [\text{N}_2] = K_2 [\text{O}_2] [\text{N}_2]$$

Valutando l'energia di attivazione delle singole reazioni, si evince come la reazione I sia la più limitante in quanto necessita di un'energia 20 maggiore di quella necessaria per la reazione II. Per questo si è scelto una costante di reazione pari a $2 K_1$. Inoltre, nota la concentrazione di ossigeno molecolare all'interno di un reattore si può procedere a definire la velocità di formazione di NO, consentendo di ipotizzare la concentrazione di ossigeno atomico in equilibrio con quello molecolare:



$$d[\text{O}] = K_p [\text{O}_2]^{1/2}$$

dove:

$$K_p = 3.97 \cdot 10^5 \cdot T^{(-0,5)} \cdot \exp(-31090/T)$$

Le reazioni del Meccanismo di Zel'dovic che portano alla formazione degli NO_x sono fortemente influenzate da due fattori principali: il primo è rappresentato dalla temperatura massima raggiunta dal sistema di combustione, che oltre ad essere necessaria per l'attivazione della prima reazione, risulta occorrente per la formazione dei radicali O; il secondo fattore è rappresentato da un eccesso d'aria nel sistema dove vengono raggiunte le temperature più alte, aumentando così la capacità termica del sistema e contenendo la temperatura.

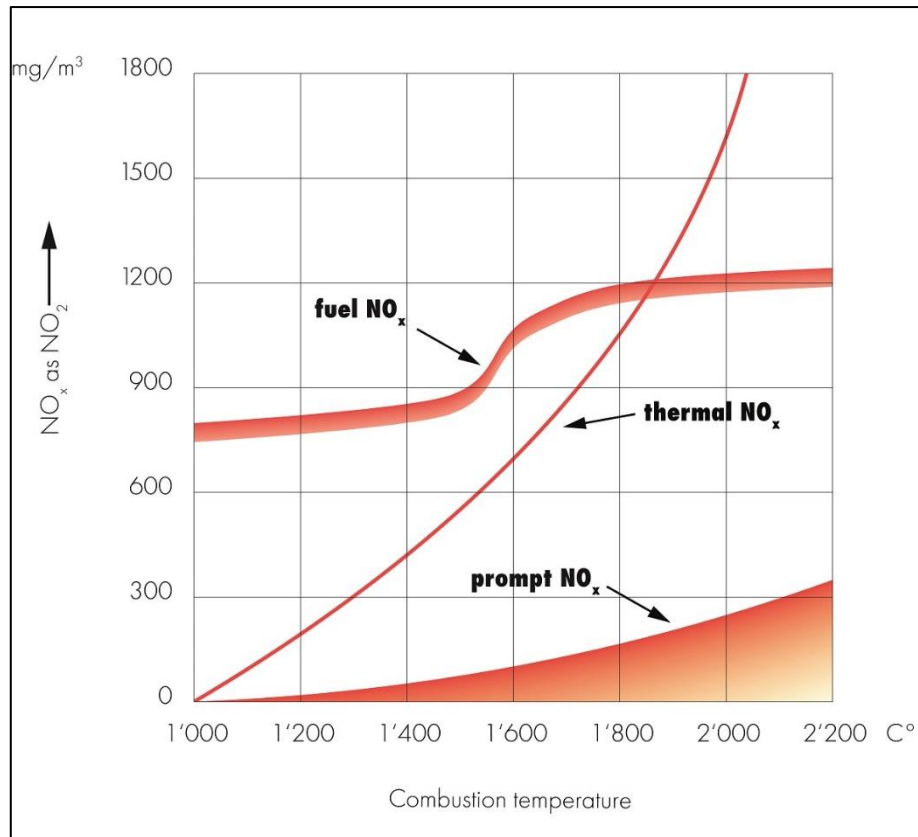


Figura 2. 1 -Diagramma: Variazione della concentrazione di NO_x termici al variare della temperatura

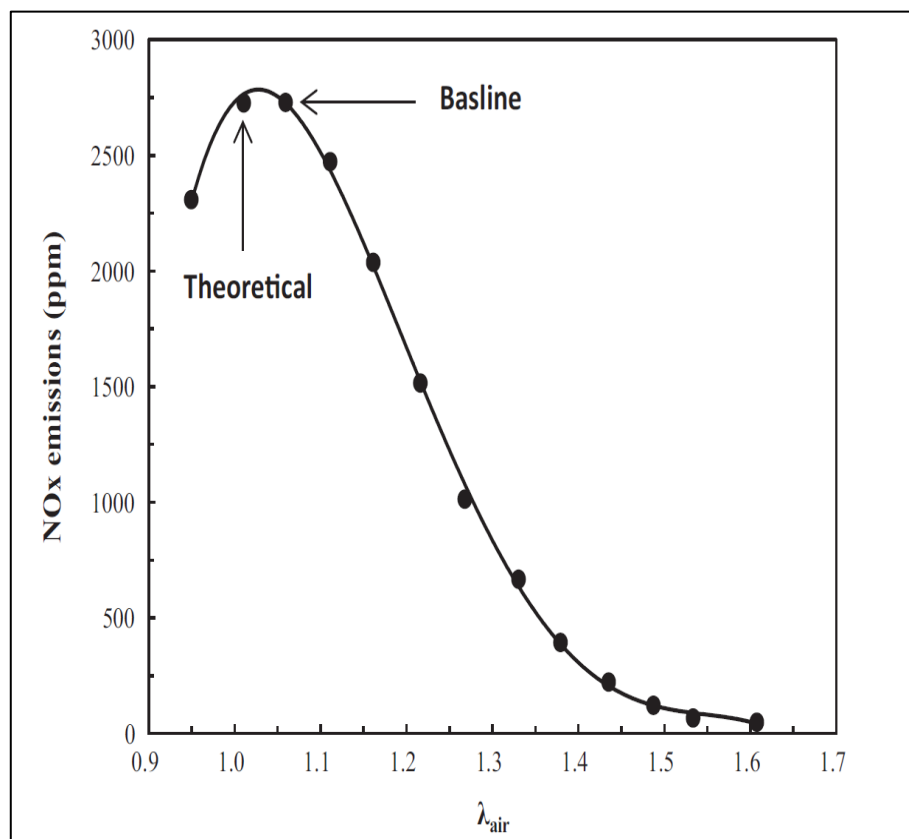


Figura 2. 2 - Diagramma: Variazione della concentrazione di NO_x termici al variare dell'eccesso d'aria

I meccanismi utilizzati per ridurre la formazione degli ossidi di azoto sono ancora in fase di studio, per completezza della trattazione ne vengono elencati alcuni:

- *Stream*: metodo utilizzato per abbassare la temperatura adiabatica di fiamma mediante iniezione all'interno della camera di combustione di uno spray. Tale iniezione comporta una diminuzione del calore sprigionato dalla reazione di combustione al fine di distribuire il calore stesso su una massa maggiore;
- *Ricircolo dei gas di scarico*: sfruttando il ricircolo dei gas esausti, intesi come tutti i gas a valle di qualsiasi scambiatore di calore e di turbina, si ottiene un abbassamento della temperatura adiabatica di fiamma;
- *Diluizione con aria*: metodo che prevede la presenza di una concentrazione elevata di ossigeno durante il processo di combustione, con eccessi d'aria che arrivano a valori di circa 30÷50%. Tale eccesso comporta un abbattimento degli NO_x prodotti a causa delle basse temperature che si riescono ad ottenere;
- *Combustione a stadi*: metodo basato su più fasi del processo di combustione, la prima in cui durante il primo processo di combustione viene sottratta una determinata quantità di calore per abbassare la temperatura di combustione, la seconda fase in cui si realizza una post-combustione utilizzando la restante parte del combustibile.

2.2 Formazione dei Fuel NO_x

L'ossidazione dei composti azotati presenti nei combustibili produce ossidi di azoto che prendono il nome di **Fuel NO_x** . L'azoto presente all'interno del materiale organico si presenta spesso in forma trivalente, con due principali legami:

- il legame *piridilico* in cui l'azoto forma da un lato un doppio legame e dall'altro un singolo legame con il carbonio;
- il legame *amminico* in cui l'azoto è sempre trivalente ma è legato da un lato al carbonio e dall'altro a due atomi di idrogeno.

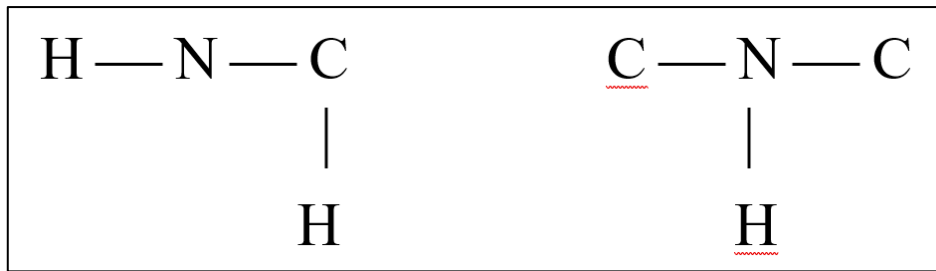
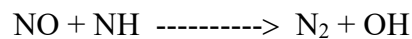
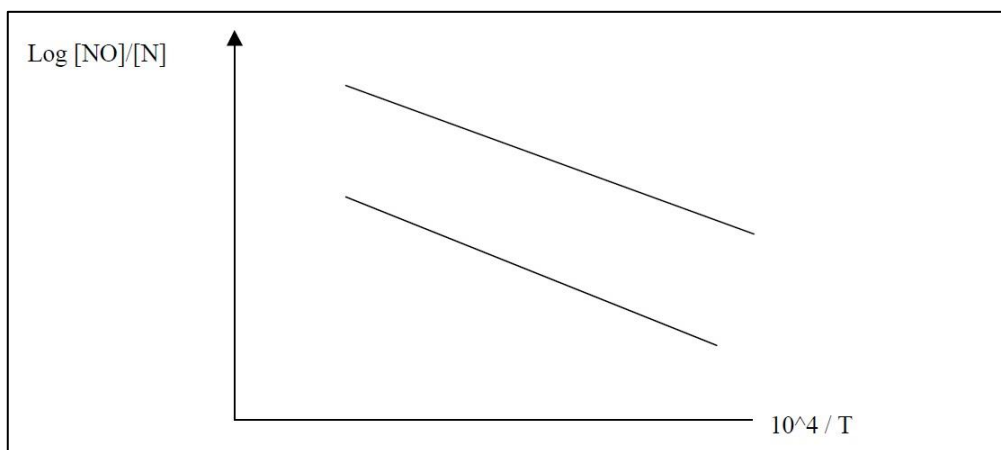


Figura 2. 3 - Legame piridilico e legame amminico

Si può affermare che tanto è più alta la concentrazione di azoto nel combustibile tanto è minore la sua conversione in NO , tale decremento della conversione è favorito da alcune reazioni di riduzione, come la seguente:



“Inoltre, sperimentalmente, si dimostra che i fuel NO_x , sono invarianti con la temperatura di combustione in un campo che varia tra i 1500 e i 2500 gradi, infatti, se riportiamo l'efficienza di conversione E_{ta} , definita come il rapporto tra la concentrazione di ossido di azoto allo scarico $[\text{NO}]$, e la concentrazione di azoto nel combustibile $[\text{N}]$, in funzione di $1/T$ si ha il seguente andamento:

Figura 2. 4 - Andamento di E_{ta}

Sempre sperimentalmente si sa che in vari sistemi di combustione, premiscelati e a diffusione, quanto maggiore è la ricchezza di combustibile durante il processo ovvero quanto più siamo in condizioni di difetto d'aria tanto minore è la conversione di N in NO e questo fatto vale sia

se al combustibile si aggiunge l'azoto come ammina, sia (cosa clamorosa) quando si aggiunge l'azoto al combustibile come NO. In condizioni ricche la formazione di NO precipita.” [6].

La riduzione dei Fuel NO_x avviene non impedendo la loro formazione, ma abbattendoli all'interno del sistema di combustione. Si possono seguire le due seguenti metodologie:

- *post-combustione*: la diminuzione degli ossidi di azoto avviene creando una zona molto ricca mediante l'immissione di combustibile subito dopo la zona della camera di combustione in cui è avvenuta l'ossidazione. L'aumento di ossidi di carbonio viene ridotto a sua volta immettendo altro ossigeno;
- *immissione di ammoniaca*: la riduzione degli ossidi di azoto avviene favorendo alcune reazioni di riduzione che rompono i legami del NO mediante l'immissione di ammoniaca durante il processo di combustione. L'efficienza di abbattimento viene aumentata se l'immissione avviene a determinati range di temperatura (1000-1200°C).

2.3 Formazione dei Prompt NO_x

Questo tipo di ossidi di azoto prendono il nome dalla loro caratteristica principale di formazione, ovvero la velocità con la quale avvengono le reazioni (prompt = veloce). Pur essendo una percentuale ridotta della totalità degli NO_x , e quindi potenzialmente trascurabili, tali composti si dimostrano molto persistenti creando non pochi problemi nei processi di abbattimento.

In presenza di radicali di natura organica come CH, CH_2 e CH_3 , l'azoto biatomico N_2 viene attaccato portando alla formazione di acido cianidrico HCN. La quantità di ossidi di azoto che si viene a formare, con velocità elevatissima, risulta comunque di scarsa entità in quanto il quantitativo di radicali è limitato e la capacità di legarsi di queste due specie è minima.

CAPITOLO 3: MECCANISMI CHE INTERESSANO GLI NO_x

Al fine di comprendere al meglio i capitoli successivi, si riporta, per completezza dell'elaborato, i fenomeni di deposizione e chimica dei contaminanti in atmosfera che riguardano gli ossidi di azoto. Il tempo di vita nella matrice atmosfera di questi composti è funzione della dimensione degli stessi, in quanto da essa dipendono i fenomeni di deposizione secca e l'intercettazione da parte delle idrometeore (deposizione umida).

3.1 Deposizione secca

Il meccanismo di deposizione secca è funzione di due specifici fenomeni quali la sedimentazione, ad opera della forza di gravità e la diffusione, legata ai moti browniani che esistono anche in assenza di vento. La combinazione di entrambi i fenomeni determina il trasporto delle particelle all'interfaccia atmosfera-superficie, con la conseguente scomparsa delle stesse dall'atmosfera.

Per quanto riguarda la sedimentazione, in condizioni di stato stazionario è possibile uguagliare alla forza di gravità, le forze di natura viscosa che tendono a mantenere le particelle in sospensione:

$$F_{\text{gravità}} = \frac{1}{6} \pi D_p^3 (\rho_p - \rho_a) g$$

$$F_{\text{drag}} = \frac{3 \pi D_p \mu_a v_{s,fin}}{C_c}$$

$$F_{\text{gravità}} = F_{\text{drag}}$$

$$v_{s,fin} = \frac{D_p^2 (\rho_p - \rho_a) g C_c}{18 \mu_a} \text{ valida per } D_p < 20 \mu m$$

$$v_{s,fin} = \frac{\mu_a}{\rho_a} \frac{R_e}{D_p} \text{ valida per } D_p > 20 \mu m$$

Dove μ_a rappresenta la viscosità dinamica del fluido, $v_{s,fin}$ rappresenta la velocità finale di sedimentazione delle particelle e C_c è un fattore correttivo che prende il nome di coefficiente di correzione allo scivolamento.

Le particelle, in base alla loro dimensione, risentono in modo diverso delle forze di natura viscosa: per particelle di diametro $> 1\mu\text{m}$, C_c è pari a 1. Il C_c viene impiegato dunque per evitare di sottostimare la velocità di sedimentazione delle particelle più piccole.

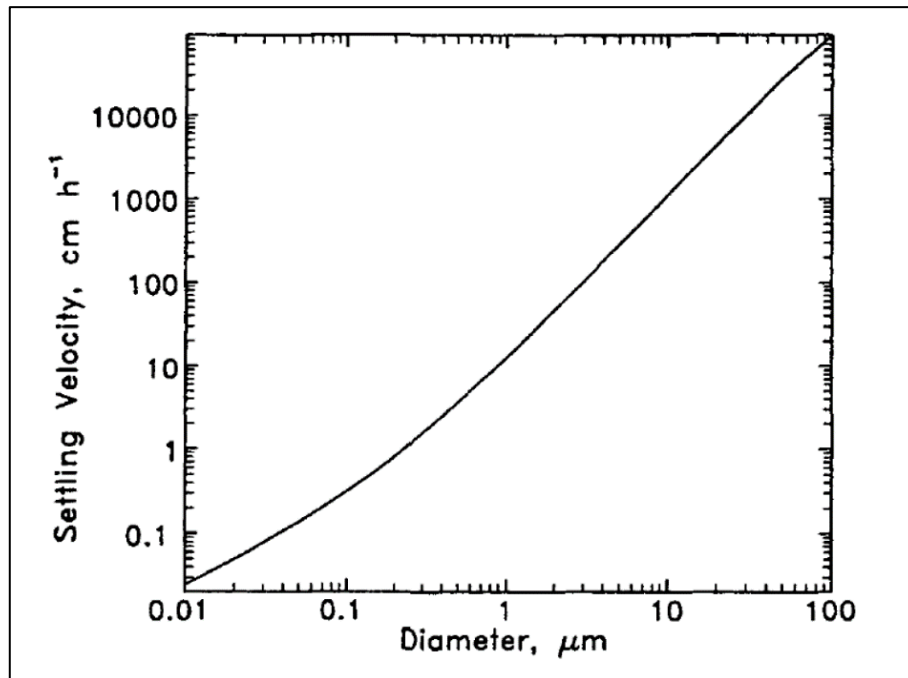


Figura 3. 1 - Grafico della velocità di sedimentazione in funzione del diametro della particella

Per le particelle di dimensioni più piccole, il meccanismo di sedimentazione risulta essere meno dominante e lascia spazio ai moti browniani, in cui abbiamo la contrapposizione tra forze viscosse e forze legate al movimento caotico delle particelle dovute al gradiente di temperatura. In stato stazionario è possibile uguagliare queste due forze definendo così il coefficiente di diffusione D [L^2/t]:

$$D = \frac{K_B T C_c}{3 \pi \mu_a D_p}$$

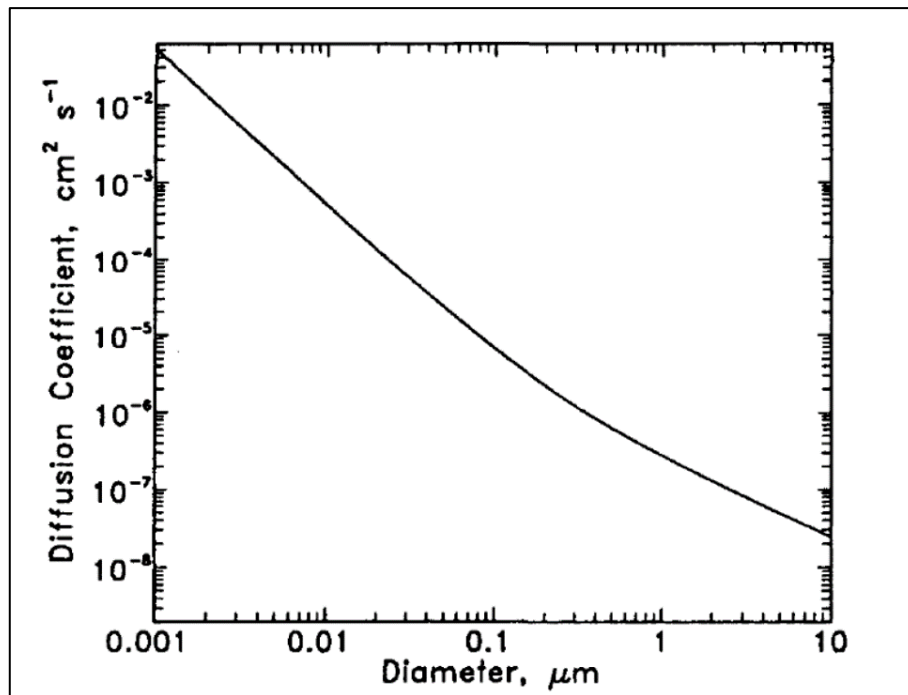


Figura 3. 2 - Coefficiente di diffusione in funzione del diametro della particella

Per le particelle sopra $1\mu\text{m}$ si ha la prevalenza del meccanismo di sedimentazione, sotto i 100 nm si ha prevalenza dei moti browniani, mentre nell'intervallo tra i due valori si ha una sorta di equilibrio per cui v_d raggiunge un valore minimo. Questo andamento viene riportato graficamente in Figura 3.3.

Il meccanismo di deposizione secca può essere descritto come un flusso di particelle in funzione della quota, dato dal prodotto tra la velocità di deposizione (con segno negativo) e la relativa quota. Tale velocità racchiude tutti i fenomeni che coinvolgono un gas, sedimentazione e moti browniani. Questi fenomeni, come abbiamo visto, dipendono fortemente dal tipo di particella, ma in buona parte anche dal dominio atmosferico che viene attraversato prima di arrivare al suolo.

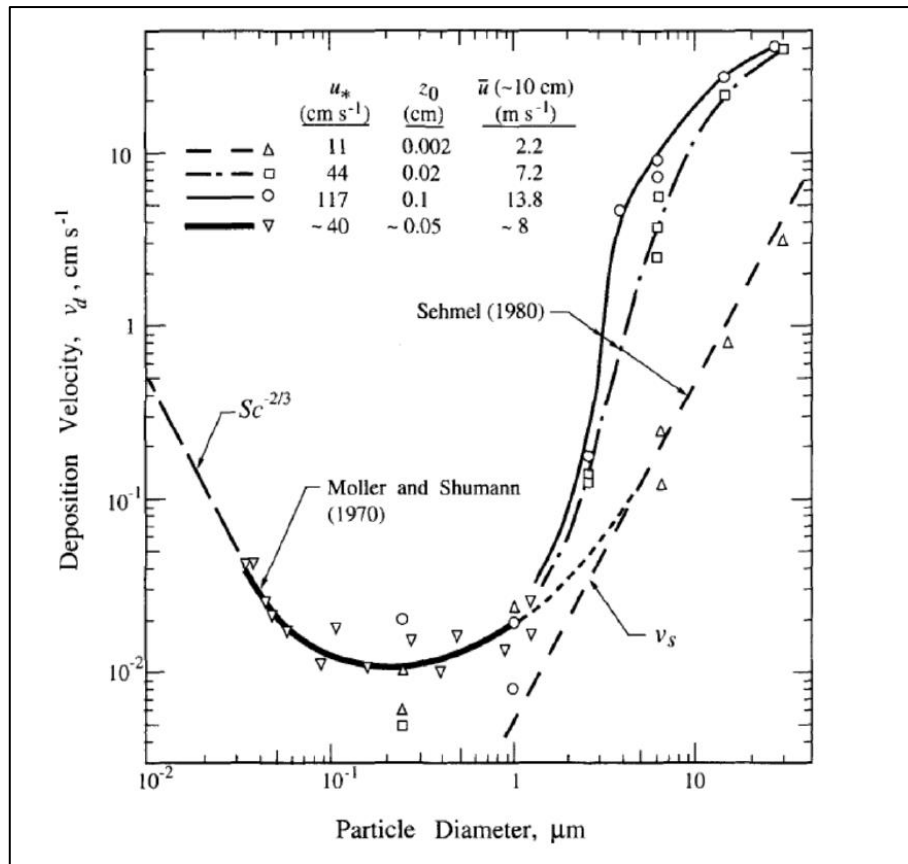


Figura 3.3 – Velocità di deposizione in funzione del diametro della particella

3.2 Deposizione umida

Con il termine deposizione umida si intende la scomparsa di gas o particelle dal dominio dell'atmosfera ad opera delle idrometeore. Affinché tale meccanismo avvenga, il gas deve venire in contatto con la goccia d'acqua e subire successivamente un processo di dissoluzione. A differenza della deposizione secca, in questo caso si parla di fenomeno reversibile, in quanto a causa dell'evaporazione dell'idrometeora, la particella o il gas disciolto può ritornare dalla superficie in atmosfera.

Lo scioglimento dei gas da parte delle gocce d'acqua proveniente dalle nubi e il trasporto al suolo viene descritto analiticamente dalla seguente relazione:

$$W(z, t) = K_c [C_g(z, t) - C_{eq}(z, t)]$$

Dove la differenza tra la concentrazione del gas e la concentrazione del gas in equilibrio con la concentrazione disciolta in acqua rappresenta la forza spingente, mentre K_c è un parametro cinetico così determinato:

$$K_c = \left[C_g(z, t) - \frac{C_{\text{acquosa}}(z, t)}{H R T} \right]$$

Dove H rappresenta la costante di Henry.

In condizioni di elevata solubilità e alta concentrazione del gas iniziale, il processo può considerarsi irreversibile:

$$W(z, t) = K_c C_g(z, t)$$

Per determinare la quantità di gas depositata a terra si fa riferimento al metodo del *falling drop*, in cui la goccia viene considerata come una sfera perfetta che cadendo intercetta i gas che si sciolgono in essa, con un conseguente aumento della concentrazione. Operando il bilancio si ottiene:

$$\frac{1}{6} \pi D_d^3 \frac{dc}{dt} = \pi D_d^2 W$$

Dove:

- $\frac{1}{6} \pi D_d^3$ rappresenta il volume della goccia
- $\frac{dc}{dt}$ rappresenta la variazione di concentrazione nella goccia
- πD_d^2 rappresenta la circonferenza della goccia
- W rappresenta il flusso di gas entrante

Esprimendo la concentrazione in funzione della velocità di caduta e integrando, si ottiene la concentrazione di gas caduta al suolo all'interno della goccia relativa ad una specifica altezza z :

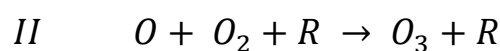
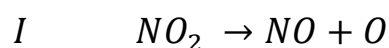
$$C = C_0 + \frac{6 K_c C_g}{D_d u_t} z$$

Noto il volume di pioggia per unità di area caduto nel tempo, si ottiene il tasso di deposizione umida:

$$F = \frac{6 P_0 K_c C_g}{D_d u_t} h$$

3.3 Chimica della troposfera

I diversi profili di temperatura che si alternano nell'atmosfera inibiscono, eccetto che in rarissimi casi in cui il tempo di vita media della sostanza è dell'ordine delle centinaia di anni, il passaggio di massa da uno strato verso l'altro. Ciò significa che tutto quello che viene creato nella troposfera viene distrutto nella stessa. La gran parte delle reazioni chimiche che avvengono nello strato più basso dell'atmosfera, sono attivate dalla radiazione solare, in particolare da radiazione con lunghezza d'onda del visibile e, in minima parte, da radiazione ultravioletta. La presenza di composti azotati assieme a sostanze organiche volatili, catalizzati dalla radiazione solare e da composti ossidanti come i radicali ossidrilici $\text{OH}^\cdot$, generano i prodotti finali dello smog fotochimico quali l'ozono O_3 e il nitrato-diperoossi-acetile (PAN). L'ozono, che in stratosfera è fondamentale per schermare il passaggio della radiazione ultravioletta, in troposfera è dannoso e tossico. Vediamo le reazioni che coinvolgono i composti azotati nel ciclo fotochimico con l' O_3 :



Le tre reazioni sono praticamente cicliche, la reazione II produce ozono e la reazione III lo distrugge. In realtà, trattandosi di un ciclo, tutte le molecole vengono create e distrutte contemporaneamente. Sembrerebbe così che la concentrazione di ozono nella troposfera sia costante, tanto se ne crea quanto se ne distrugge. Tuttavia le concentrazioni di O_3 nello stato stazionario dipendono dalle concentrazioni di NO e NO_2 , infatti se aumentano queste ultime, le concentrazioni di ozono, pur non cambiando nel tempo, si livellano ad un valore più alto. Questo processo prende il nome di ciclo fotostazionario, è causato dalla radiazione solare per via della fotolisi dell' NO_2 , e si definisce stazionario poiché le concentrazioni non variano nel tempo.

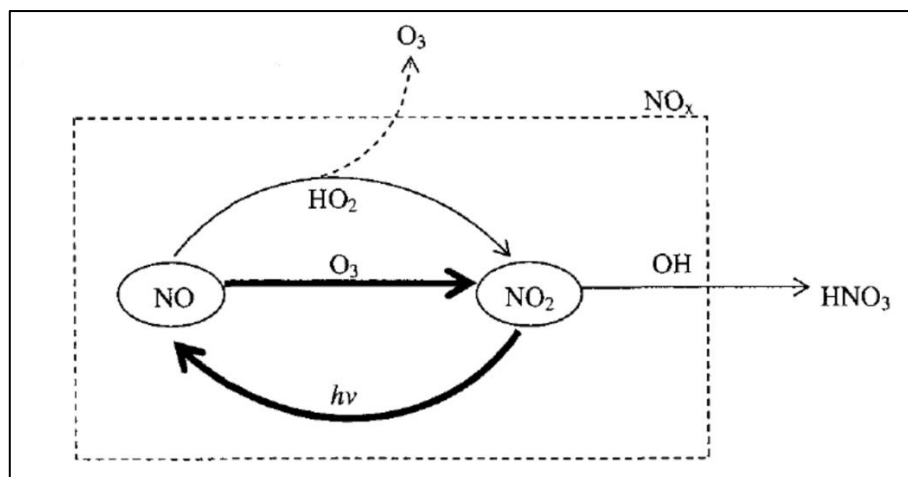


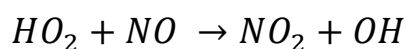
Figura 3. 4 – Reazioni che interessano gli NO_x nella troposfera

La concentrazione di O_3 si può scrivere omettendo la reazione II:

$$[\text{O}_3] = \frac{J_{\text{NO}_2} [\text{NO}_2]}{K_3 [\text{NO}]}$$

Dove K_3 è l'effettiva costante cinetica della reazione III, e J_{NO_2} rappresenta una specie di costante cinetica, pur non essendo una vera e propria reazione tra sostanze in quanto causata dalla radiazione solare. Se le due cinetiche sono confrontabili fra di loro, la concentrazione di O_3 è espressa dal rapporto tra NO_2 e NO . In particolare, vicino alla superficie terrestre, il rapporto assume valore sempre maggiore di 1, allontanandosi verso l'alto, il valore diminuisce (a 10 km dalla superficie, il rapporto vale 1/12). Ne consegue che le concentrazioni di O_3 diminuiscono all'aumentare della quota, e sono minori nelle ore notturne in quanto non vi è presenza di radiazione solare.

La presenza di radicali perossidrilici HO_2 , prodotti dalle reazioni che intercorrono tra composti organici volatili e radicali ossidrilici $\text{OH}^\cdot$, fa sì che questi reagiscono con i composti azotati promuovendo una seconda fase del ciclo degli NO_x :



Si è consumato così NO e si è prodotto altro NO_2 , aumentando di conseguenza le concentrazioni O_3 secondo il rapporto descritto in precedenza. In aggiunta, è rimasto indenne al termine del processo, un altro radicale ossidrilico che rientra a monte del ciclo.

Il ciclo sopra descritto si blocca quando le concentrazioni di NO_2 superano le concentrazioni dell'OH, poiché in queste condizioni aumenta la probabilità che avvengano reazioni differenti.

Di notevole interesse risulta essere il grafico che mostra l'efficienza di produzione dell'ozono (OPE) in funzione degli NO_x .

$$\text{OPE} = \frac{\text{produzione } \text{O}_3}{\text{rimozione } \text{NO}_x}$$

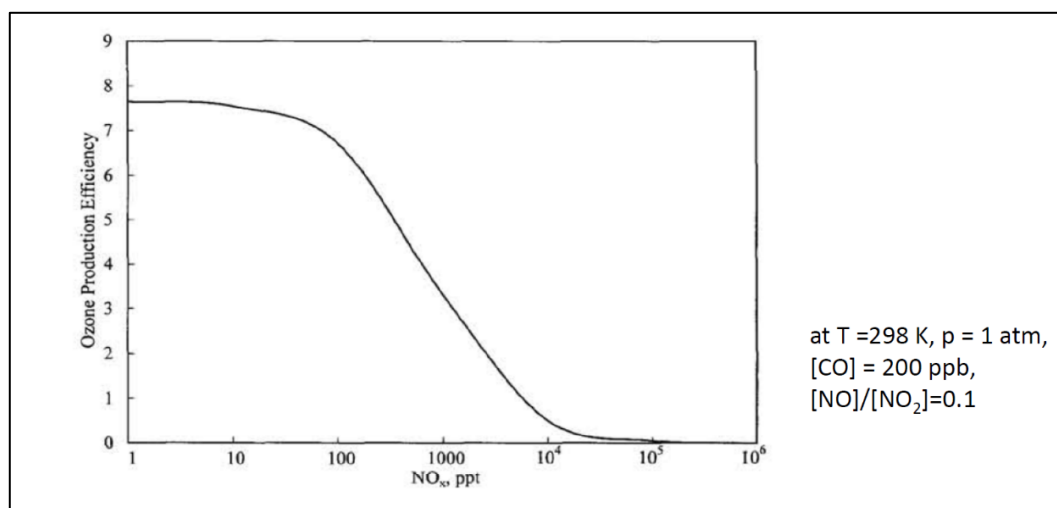


Figura 3. 5 - Efficienza di produzione dell'ozono in funzione degli NO_x

CAPITOLO 4: STORICO DEGLI STUDI SUGLI NO_x

Lo storico degli studi effettuati sulla formazione dei composti azotati rappresenta la base dalla quale partire per comprendere lo stato delle conoscenze attuali, dalle quali è possibile approfondire determinati aspetti per poter formulare metodologie più avanzate per la modellizzazione della dispersione in atmosfera degli NO_x .

In questa trattazione verranno riportati ed esaminati modelli semplici di dispersione, mediante i quali si rende possibile determinare le concentrazioni al suolo di NO_x o una frazione di questi (NO_2), e modelli di dispersione più complessi che prendono in considerazione non solo il fenomeno di dispersione ma anche le reazioni chimiche che avvengono tra i diversi composti.

Gli studi qui sotto riportati sono stati ripresi dal report scientifico SC030171/SR2 “*Review of methods for NO to NO_2 conversion in plumes at short ranges*” dell’Agenzia per l’ambiente inglese.

4.1 Bower et al. (1993)

Lo studio è basato su dati relativi a specifiche zone d’interesse quali il centro di Londra e Cromwell Road. Gli autori esaminando la formazione di O_3 e NO_x in ambiente urbano, hanno constatato che:

- le concentrazioni urbane di NO_2 , NO_x e O_3 sono strettamente correlate
- l’esistenza di una relazione non lineare tra NO_2 e NO_x
- una differenza di concentrazioni tra le emissioni primarie derivanti da veicoli e le concentrazioni nettamente superiori di NO_2 in aree urbane.

Bower et al. per spiegare tale differenza di concentrazioni ipotizzano una reazione rapida tra NO e O_3 . Da ricerche effettuate fino al 1991, si è evidenziato come le principali fonti antropiche di NO_x potevano essere individuate nei veicoli a motore e in fonti fisse quali centrali elettriche e industrie. In aree urbane d’altra parte, l’altezza alla quale vengono emessi i fumi di scarico dei veicoli fa sì che quest’ultimi siano maggioritari in percentuale nelle concentrazioni di NO_x . Questo evidenzia come l’altezza di emissione e la distanza percorsa siano fattori rilevanti che incidono sulle concentrazioni a livello del suolo attribuibili a una determinata fonte di emissione.

“Bower et al. (1993) riassumono la chimica degli NO_x urbani in otto reazioni con NO_2 , NO_x e O_3 , luce ($\lambda \leq 420 \text{ nm}$), terzo corpo M, idrocarburo RH, radicale R^ , radicale perossidico RO_2 , radicale RO e, infine, O_2 per la reazione lenta a tre corpi con NO. Poiché lo schema era ben noto, gli autori non citano i dati sulla cinetica di reazione [...]. I principali dissipatori chimici per NO_2 includono reazioni con OH, che formano HNO_3 di giorno, e con O_3 di notte.” [8].*

Bower et al. (1993) forniscono alcune delle prime analisi di rapporti empirici tra NO_2 e NO_x . Per quanto riguarda il rapporto $\text{O}_3:\text{NO}_x$ nel breve periodo in aree urbane, i principali fattori individuati sono stati:

“(1) Il ciclo delle emissioni diurne (per esempio, da veicoli in corsa al mattino e alla sera ora).

(2) La rimozione dell' O_3 da NO_x emessi, che è un processo di perdita dominante per l' O_3 ogni volta che le concentrazioni locali di NO superano i 35 ppb, il tipico livello "di fondo" di O_3 .

(3) La reazione nelle prime ore del mattino nella stagione estiva di NO emesso con O_3 e radicali perossidi (questi ultimi è un processo più lento).

(4) Processi di scambio verticale (più attivi in estate) che disperdono le emissioni verso l'alto e può portare gli strati residui che contengono NO_2 verso il basso, il che suggerisce una successivo picco diurno per NO_2 e NO in estate. Più tardi nel corso della giornata l' O_3 risale a metà pomeriggio guidato dalla fotolisi di NO_2 . Poi, durante l'ora di punta serale, quando viene emesso più NO e i livelli di luce diminuiscono, l' O_3 diminuisce. Durante la notte NO si esaurisce mediante scavenging del O_3 , fino al riavvio del ciclo il giorno successivo.” [8].

Nella stagione invernale a causa di una minor miscelazione verticale, di una rapida ossidazione dell'NO in NO_2 da parte dell' O_3 , associate ad un possibile aumento delle emissioni di NO_2 dai motori delle autovetture in condizioni di stazionamento, si osserva nelle prime ore del mattino un picco delle concentrazioni di NO e NO_x . Un parametro da tenere in considerazione per l'analisi delle concentrazioni dei composti azotati è rappresentato dall'ossidante totale ($\text{NO}_2 + \text{O}_3$), il quale si caratterizza per assumere valori più bassi nelle ore notturne, dovuti a fenomeni quali la deposizione a secco di O_3 e lo scavenging chimico di NO_2 , e valori di ossidanti in aumento nelle ore diurne collegati alle emissioni di NO, con alcune emissioni di NO_2 , e con la formazione di NO_2 .

Nei mesi più caldi dell'anno, si osserva invece, un aumento delle concentrazioni di ossidanti che raggiunge il picco a metà pomeriggio, a causa dell'ossidazione dell'NO da parte dei radicali perossidi con un conseguente aumento delle concentrazioni di O_3 .

Dall'analisi nel breve periodo, si è passati ad esaminare il rapporto $\text{O}_3:\text{NO}_x$ nel lungo periodo in aree remote e urbane. Si è osservata una concentrazione media annua nel lungo termine pressoché costante, la quale risente di fenomeni quali la deposizione secca in superficie e le reazioni con NO. In ambiente urbano, le reazioni che interessano NO sono le maggiori responsabili della dissipazione dell' O_3 .

Lo studio prosegue prendendo in considerazione il rapporto $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ nel breve periodo in ambiente urbano e in ambiente rurale.

“Nei siti rurali, NO_2 è spesso il 60% o più degli NO_x (o $\text{NO}_2:\text{NO}_x \geq 0,6$) e il rapporto $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ tende verso il suo valore di equilibrio diurno associato allo stato fotostatico di 0,85. Nei siti di fondo urbano, come il centro di Londra (1990-1991), i rapporti $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ sono in media 0,47 in inverno e 0,59 in estate, superando costantemente il rapporto delle emissioni primarie, che si trova nell'intervallo 0,05-0,1 (o eventualmente 0,3 per i motori al minimo caldi in condizioni di freddo). Nei siti di periferia urbana, come Cromwell Road (1990-1991), le concentrazioni locali di NO sono più alte a causa della vicinanza dalla fonte, e i rapporti $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ sono nettamente inferiori, con una media di 0,17 in inverno e di 0,3-0,5 in estate.

Un tale aumento del rendimento dall'inverno all'estate sul bordo del marciapiede è associato ad una rapida ossidazione di NO, probabilmente con O_3 o con masse d'aria invecchiate trasportate da lontano e portanti elevate concentrazioni di NO_2 . Nel complesso, il rendimento $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ varia da 0,17-0,5 al bordo del marciapiede, 0,47-0,59 nei siti di fondo urbano e vale circa 0,85 nelle stazioni rurali. Questo riflette la diluizione di NO_x all'aumentare della distanza di viaggio e quindi la maggiore disponibilità di O_3 .” [8].

L'analisi delle concentrazioni sul lungo periodo hanno evidenziato altresì come in siti caratterizzati da concentrazioni limitate di O_3 e concentrazioni abbondanti di NO_x , la media annuale di NO_2 è di circa 40-50 ppb (rapporto $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ circa 0,4) su una gamma abbastanza ampia di NO_x . Nello stato fotostatico questo ammonta a 15 ppb di O_3 , mentre nei siti rurali dove le concentrazioni sono più basse (ma il rapporto $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ vale circa 0,8) questo ammonta a circa 30ppb di O_3 .

Lo studio effettuato da Bower et al. (1993) rappresenta sicuramente un utile indicatore dello stato della conoscenza in quel momento, pur non avendo illustrato alcuna relazione empirica per riassumere i loro dati sulle reazioni tra NO_2 e NO_x .

4.2 Kallend (1995)

Il lavoro redatto da Kallend (1995) ricapitola un decennio di ricerche sulla chimica atmosferica e sulla dispersione che sono state finanziate dall'industria elettrica per comprendere il comportamento degli inquinanti atmosferici al livello del suolo e a quote elevate mediante l'utilizzo di aeromobili.

Lo studio ha riguardato principalmente la dispersione degli ossidi di azoto e di zolfo su grandi distanze e le possibili cause che portano alla produzione di ossidanti al livello del suolo e alla generazione di O_3 nella troposfera.

Il monitoraggio dei plume è stato condotto fino a distanze di circa 1000 km dalla fonte di emissione, con l'ausilio di appositi traccianti in modo tale da poter correlare l'evoluzione chimica dei singoli plume ai relativi punti di emissione. Infine lo studio ha riguardato anche il fenomeno delle piogge acide, ideando tecniche per la raccolta dell'acqua piovana. Le principali conclusioni riportate da Kallend (1995) sono state:

“1. È valido per la maggior parte del tempo pensare ad un plume che viene trasportato diverse centinaia di chilometri sottovento da una sorgente all'interno di uno strato limite ben mescolato. Il tasso di dispersione è spesso significativamente minore sul mare che sulla terraferma e questo è importante per modellare la deposizione quando si verifica una reazione chimica apprezzabile nel plume.

2. L'anidride solforosa (SO_2), all'interno di un plume, si perde principalmente per deposizione secca ad un tasso del $3\% \text{ h}^{-1}$. La deposizione umida mediante rimozione ad opera di nuvole e pioggia è sensibile ad altre specie acide o alcaline.

3. In aria pulita l'ossidazione dell' SO_2 in aerosol solfato è attribuibile ai radicali OH ed è abbastanza lenta. Nei plume, gli ossidanti sono carenti e mancano anche altri importanti precursori di reazione, come l' O_3 e gli idrocarburi. Quindi l' SO_2 e gli NO_x possono rimanere non ossidati per lunghi tempi di viaggio e lunghe distanze quando la dispersione è lenta e la miscelazione dei precursori nel plume è limitata.” [8]

I risultati ottenuti dalle osservazioni di Kallend hanno rilevato concentrazioni limitate di O_3 all'interno dei plume, e solo in pochi casi si sono riscontrate concentrazioni di O_3 sui bordi del plume. Questo è dovuto alle reazioni che intercorrono tra i composti esistenti nel plume e gli NO_x .

“In assenza di altre misurazioni, la revisione Kallend ha suggerito che i plume probabilmente contribuiscono al carico di NO_x troposferico in proporzione alle loro emissioni totali e, in

ultima analisi, alla distanza o al tempo di viaggio sufficiente, possono contribuire ad aumentare l' O_3 globale. “ [8]

Il rapporto di Kallend ha evidenziato l'importanza del monitoraggio dei plume svolto a diverse quote, al fine di comprendere e valutare adeguatamente il carico inquinante atmosferico relativo a punti di emissione delle centrali elettriche. Nello studio vengono riportate infine le reazioni di ossidazione secca e umida, la produzione di ossidanti e le note sulla dispersione dei plume.

4.3 Janssen (1986), Janssen et al. (1988) e Janssen et al. (1990)

Lo studio condotto da Janssen (1986) ha analizzato l'effetto della disomogeneità nella miscelazione plume-atmosfera sulla conversione di NO in NO_2 , elaborando un modello fisico concettuale che viene fittato sulla base dei dati reperiti nelle osservazioni sul campo. Il modello, che non può prescindere dal prendere in considerazione il fenomeno della miscelazione disomogenea, si basa su equazioni per tassi di variazione dei volumi dei gas di scarico, dell'aria ambiente e della loro miscela.

Un rapporto successivo redatto da Janssen et al. (1988) riporta un differente metodo per la valutazione dei meccanismi di formazione degli NO_2 . Lo studio si basa su costanti empiriche per le diverse stagioni, e si avvale dei dati reperiti da misurazioni ad alta quota in plume a diverse distanze dal punto di emissioni in condizioni di sottovento.

“Il rapporto $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ è stato misurato in funzione della distanza di viaggio del plume sottovento. Utilizzando il tasso di reazione per l'ossidazione di NO da O_3 per formare NO_2 , insieme alla velocità del vento all'altezza del plume (calcolata da una velocità del vento di 10 m con profilo neutro), Janssen et al. (1988) hanno espresso il tasso di variazione del rapporto in termini di concentrazione di O_3 , velocità del vento e distanza sottovento x . Questa espressione conteneva la concentrazione di O_3 e la costante di velocità per la reazione $\text{NO} + \text{O}_3$, insieme al tempo di viaggio. Ne è derivata una costante di proporzionalità basata sull'assunzione dello stato fotostatico sottovento a lunga distanza. A lunga distanza, i processi di miscelazione e dispersione sono più lenti (scale di tempo lunghe) rispetto alle reazioni chimiche (scale di tempo brevi).” [8]

L'equazione proposta da Janssen et al. (1988) è la seguente:

$$\frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_x]} = \left(\frac{k_2}{k_1[\text{O}_3]} + 1 \right)^{-1} (1 - e^{-\alpha x})$$

$$\text{con } \alpha = \frac{k_1[\text{O}_3]}{u}$$

Dove k_1 è la costante di velocità per $\text{NO} + \text{O}_3$ e k_2 è la velocità di fotolisi di NO_2 con la luce (solo di giorno). Si noti che le unità per k_1 e k_2 sono, rispettivamente, $\text{ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e min^{-1} , che non sono le unità usuali nella cinetica chimica, per cui è necessario fare attenzione a convertire questa equazione in unità pratiche (che coinvolgono ppb). Qui u è la velocità del vento all'altezza del plume.

Sotto le ipotesi di plume omogeneo, e pur non tenendo conto delle variazioni di miscelazione e concentrazioni nel plume, l'equazione sovrascritta è considerata da Janssen et al. (1988) una prima approssimazione del rapporto $\text{NO}_2:\text{NO}_x$. Inoltre gli autori suggeriscono dei range di confidenza per le costanti in base alla stagionalità, e per le concentrazioni di O_3 .

Come riportato in Janssen et al. (1990), l'equazione così formulata è riferita ad un gas perfettamente miscelato in condizioni di laboratorio. L'applicazione pratica in plume reali non può prescindere dal monitoraggio e dalla valutazione della stagione e delle condizioni meteorologiche per la determinazione del parametro α .

Il metodo Janssen viene applicato nel seguente modo:

“1. Usare un calcolo di dispersione per ottenere $[\text{NO}_x]$ ad una certa distanza x sottovento. Questa dovrebbe essere una concentrazione integrata nella linea del vento trasversale, per essere coerente con la forma dei dati dell'aereo che Janssen (1986) ha utilizzato.

2. Nota x , calcolare il rapporto o la resa $[\text{NO}_2]: [\text{NO}_x]$ usando la formula di Janssen di cui sopra.

3. Moltiplicare $[\text{NO}_x]$ riferita alla distanza x per il rendimento ottenuto alla medesima distanza per ricavare la concentrazione $[\text{NO}_2]$.” [8]

I limiti che emergono dalla metodologia di Janssen sono individuabili nei criteri utilizzati per il campionamento dei dati che avviene sotto forma di misure integrate nella linea attraverso la larghezza del plume. Questo implica inoltre che il metodo di Janssen non può essere impiegato per determinare una media annua, ma esclusivamente in valutazioni nel breve periodo.

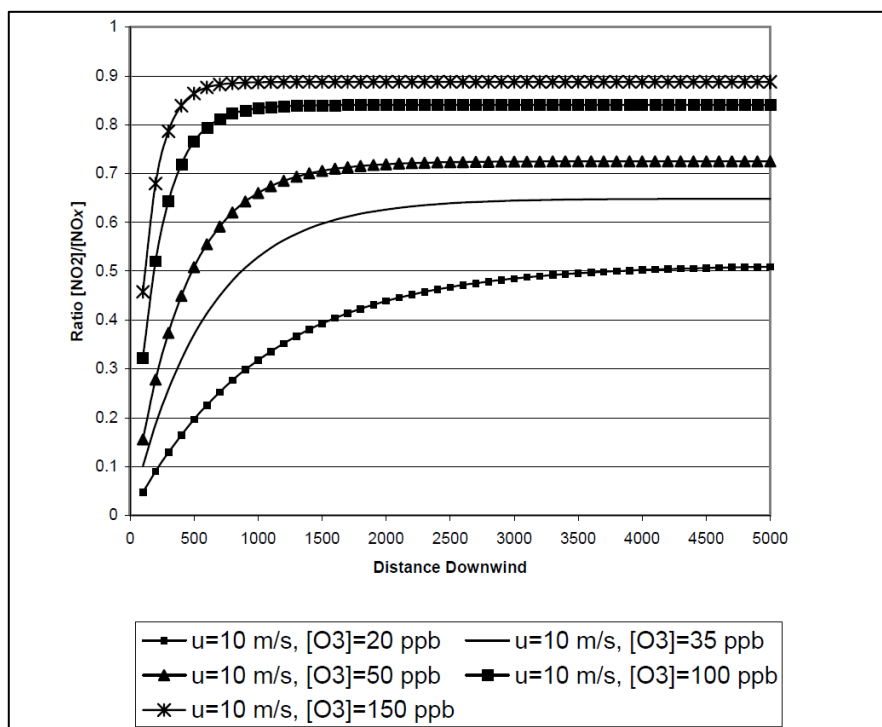


Figura 4. 1 - Grafico dei risultati per il rendimento o rapporto $[\text{NO}_2]: [\text{NO}_x]$ ottenuti con il metodo Janssen (Janssen 1986, Janssen et al. 1988)

L'interesse sempre più crescente nei confronti delle tematiche ambientali, e in particolare nella valutazione della qualità dell'aria, ha prodotto un'accelerazione degli studi in questo ambito che ha consentito di passare dagli studi sopra citati, con una connotazione più teorica, a relazioni empiriche più recenti, che implicano l'adattamento di funzioni o polinomi ai dati. Tali studi vengono proposti nel capitolo successivo.

CAPITOLO 5: RELAZIONI EMPIRICHE PER IL RAPPORTO $NO_2:NO_x$

In questo capitolo vengono riportati una serie di studi volti all'individuazione di determinati approcci pratici per la valutazione delle concentrazioni in atmosfera di NO_x e NO_2 in scenari differenti. I dati utilizzati provengono non solo dal monitoraggio intorno alle centrali elettriche, ma anche da campionamenti in ambiente urbano.

5.1 Curva di Derwent-Middleton

Lo studio condotto da Derwent e Middleton (1996) ha analizzato le concentrazioni orarie in ppb degli NO_x , ordinando il considerevole quantitativo di dati in 10 classi per ppb insieme ai valori di concentrazione di NO e NO_2 . I valori di concentrazione sono stati successivamente mediati per ogni singolo bin ricavando così un adattamento alla curva rispetto al limite superiore del bin di NO_x . La relazione utilizzata risulta essere la seguente:

$$[NO_2] = 2.166 - [NO_x](1.236 - 3.348 A_{10} + 1.933 A_{10}^2 - 0.326 A_{10}^3)$$

Dove le parentesi quadre indicano la concentrazione media oraria in ppb, e $A_{10} = \log_{10}([NO_x])$. Questa funzione è stata applicata nell'intervallo $9.0 \text{ ppb} < [NO_x] < 1141.5 \text{ ppb}$, dove [8] [9]:

- Al di sotto di 9.0 ppb NO_x , il rendimento o rapporto $[NO_2]:[NO_x]$ era limitato a 0.723.
- Sopra 1141.5 ppb NO_x , il rapporto $[NO_2]:[NO_x]$ era limitato a 0.25.
- La forma della curva a concentrazioni più elevate è stata lasciata aperta al dibattito, perché i dati erano pochi. Per $[NO_x] \approx 10\text{-}1500 \text{ ppb}$, il rapporto variava da 0.73 a 0.25, rispettivamente. Il minimo di 0.13 si è verificato a $[NO_x] \approx 470\text{-}486 \text{ ppb}$.
- L'effetto di questi limiti è incluso nella Figura 5.1, e appare come una discontinuità nella curva, che diventa una linea retta sopra 1140 ppb NO_x .

Il vantaggio considerevole del determinare le concentrazioni di NO_2 rispetto agli NO_x mediante l'utilizzo di una funzione polinomiale empirica, è dato da una stima rapida delle concentrazioni di NO_2 che può venire utile anche nella valutazione di possibili scenari futuri.

5.2 Polinomi di Dixon-Middleton-Derwent

Lo studio Dixon et al. (2001), sulla base di un quantitativo di dati molto più grande nell'adattamento della curva rispetto a quello utilizzato da Derwent e Middleton (1996), ha approfondito la validità di nuove relazioni empiriche in diversi siti. Le finalità della ricerca erano quelle di:

1. adattare i polinomi rivisti ad un insieme di 12 siti di studio in 7 anni di dati consecutivi;
2. calcolare il rendimento, cioè il rapporto $[NO_2]:[NO_x]$, a diverse concentrazioni di NO_x ;
3. stimare la quantità di riduzione di NO_x necessaria per l' NO_2 per avvicinarsi allo standard orario di 150 ppb nei siti in cui l' NO_2 ha superato questo valore. Esaminare anche i controlli per rispettare il limite proposto di 104.6 ppb;
4. generare una nuova funzione empirica per la modellazione pratica. [8] [9]

Punto di significativa diversità dagli studi precedenti, è stato quello di considerare il rapporto tra le concentrazioni di NO_2 e NO_x come un rendimento adimensionale:

$$Y = \frac{[NO_2]}{[NO_x]}$$

Dove $[NO_x] = [NO] + [NO_2]$, e $0 \leq Y \leq 1$. Eventuali punti con Y al di fuori di questo intervallo rappresentano errori nel set di dati di monitoraggio e non vengono quindi presi in considerazione. I dati del monitoraggio sono stati ordinati per concentrazioni crescenti di NO_x in bin di 10 in 10 ppb. Numeratore e denominatore sono rispettivamente il valore mediato delle concentrazioni di NO_2 per ogni bin, e il valore superiore delle concentrazioni di NO_x per ogni bin. Lo studio definisce le concentrazioni di NO_x come unica variabile indipendente, assumendo così una rilevante semplificazione della dispersione e dei processi chimici per determinare la resa di NO_2 .

La funzione che ne deriva per la definizione del rendimento è la seguente:

$$Y_2 = A + BA_{10} + CA_{10}^2 + DA_{10}^3 + EA_{10}^4$$

In siti urbani, i parametri A , B , C ed E della funzione assumono i seguenti valori:

$$Y_2 = -3.08308 + 7.472477 A_{10} - 5.11636 A_{10}^2 + 1.381938 A_{10}^3 - 0.12919 A_{10}^4$$

L'insieme completo dei diversi coefficienti della funzione polinomiale è stato pubblicato su <http://www.metooffice.com/environment/no2/index.html>.

Secondo gli autori dello studio, il metodo utilizzato per la stima delle concentrazioni delle specie interessate, può essere ritenuto più che affidabile in quanto è stato calcolato un errore quadratico medio sotto radice (RMSE) pari a circa il 30-50% delle concentrazioni medie annue, relativamente piccolo rispetto ad altri errori nella modellazione della dispersione. [8] [9] [10]

I valori di concentrazione di NO_2 riportati in Figura 5.1, mostrano un aumento di NO_2 in corrispondenza di concentrazioni elevate di NO_x , fenomeno tipico degli episodi invernali urbani.

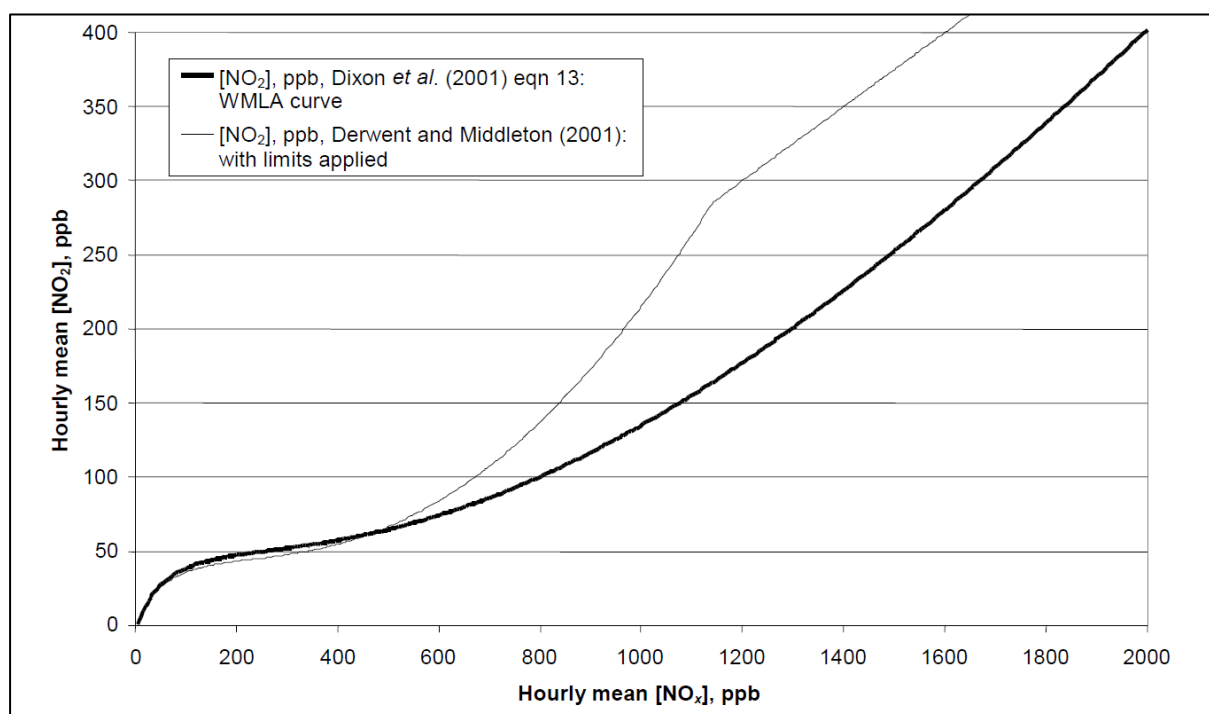


Figura 5.1 - Funzioni empiriche derivate per i dati di monitoraggio urbano nel Regno Unito da Derwent e Middleton (1996) e da Dixon et al. (2001).

5.3 Carslaw et al. (2001)

Pur non producendo alcuna nuova relazione empirica per il rapporto delle specie azotate NO_2 e NO_x , lo studio condotto da Carslaw et al. (2001) risulta di notevole interesse, in quanto prosegue il lavoro svolto da Derwent e Middleton, concentrando l'attenzione sulle curve orarie di NO_2 in funzione degli NO_x . L'osservazione di tali curve ha individuato la correlazione tra più valori di NO_2 per ogni singolo valore di NO_x . Questa non univocità tra valori di concentrazione rappresenta una fonte di incertezza nell'adattamento della funzione empirica alla media oraria di NO_2 in funzione della media oraria di NO_x .

Carslaw et al. (2001) hanno teorizzato la presenza di tre parti distinte nella curva prodotta dalle medie di ogni singolo bin secondo il metodo di Derwent e Middleton [8] [10]:

- una regione in eccesso di O_3 (dove NO_2 aumenta rapidamente con NO_x a bassi valori);
- una regione con O_3 limitato (dove NO_2 aumenta lentamente rispetto agli NO_x);
- un picco relativo ad un episodio invernale in cui il NO_2 aumenta di nuovo, dovuto probabilmente alla reazione a tre corpi $\text{NO} + \text{O}_2$, ma per cui abbiamo solo i dati degli episodi invernali quando le concentrazioni sono sufficientemente alte da entrare in questa regione della curva.

Carslaw et al. (2001) derivano quindi una concentrazione media annuale di NO_2 secondo due differenti metodologie [8] [10] [11]:

1. Calcolo della media delle stime orarie di NO_2 derivate dagli NO_x orari utilizzando la relazione empirica adattata ai dati aggregati;
2. Somma delle medie ponderate in base alla frequenza del bin di NO_2 , ovvero moltiplicando la media del bin NO_2 per la frequenza del bin stesso, e sommando in secondo momento le medie ponderate del bin.

L'uso statistico delle medie ponderate in frequenza per la media annuale rappresenta sicuramente un passo successivo nell'adattamento dei dati di monitoraggio, utile anche in un contesto normativo per la stima di un valore indicativo di concentrazione.

5.4 Clapp e Jenkin (2001)

Lo studio condotto da Clapp e Jenkin (2001), sulla base dei dati di monitoraggio e in riferimento allo stato fotostazionario, ha indagato l'influenza della radiazione solare sulle concentrazioni di O_3 , NO e NO_2 in funzione degli NO_x in ambiente rurale e in ambiente urbano. Le variazioni di concentrazione di O_3 al livello globale influenzano indubbiamente le concentrazioni di O_3 e NO_2 al livello locale, e di conseguenza la risposta di NO_2 alla riduzione di emissioni NO_x risulta essere altamente non lineare. In relazione alle concentrazioni totali degli ossidanti presenti, parametro " OX ", Clapp e Jenkin hanno studiato come quest'ultimo varia in funzione delle concentrazioni di NO_x .

$$[OX] = [O_3] + [NO_2]$$

La trasposizione grafica del parametro OX in funzione degli NO_x mostra un andamento lineare caratterizzato da un'intercetta positiva, che indica la presenza di un valore funzione della regione in osservazione, e una pendenza verso l'alto che rappresenta le emissioni locali o primarie di NO_x . Sulla base di queste evidenze i due studiosi hanno individuato due contributi principali per le concentrazioni diurne degli ossidanti totali:

- un contributo regionale (o di fondo) che si avvicina all' O_3 ed è in gran parte indipendente dagli NO_x ;
- un contributo locale che è correlato con il contributo primario delle emissioni locali di NO_x all' NO_2 locale, all'ossidazione locale di NO in NO_2 da parte dell' O_2 e le emissioni locali di alcune specie, come l' $HONO$, che possono contribuire alla conversione di NO in NO_2 . [8] [11]

La relazione così composta, per i sette siti analizzati tra il 1998 e 1999, risulta essere la seguente:

$$[OX] = 0.104 [NO_x] + 31.1 \text{ ppb}$$

Lo studio ha analizzato gli andamenti delle concentrazioni di OX in funzione degli NO_x sulla base delle medie annuali, e specifiche funzioni che tengono conto della variazione di O_3 di fondo per l'analisi della variazione della media annuale di NO_2 in funzione di NO_x .

La teoria di Clapp e Jenkin (2001), basata sullo stato fotostazionario, risulta molto robusta nell'adattamento dei dati nelle ore diurne, mentre non è stato chiarito cosa accade con queste relazioni nelle ore notturne. L'assenza di radiazione solare incide sulle cinetiche di reazione e

quindi sulle concentrazioni delle specie chimiche. Vengono distinte in tal senso due situazioni cinetiche-limitanti:

1. Ad un NO molto elevato, l'ossidazione dell'NO da parte dell'ossigeno molecolare può essere abbastanza veloce da causare una ripresa della produzione di NO_2 quando l'NO è superiore a 500 ppb. In qualsiasi altra situazione diversa dalle più alte concentrazioni di NO la reazione è troppo lenta per essere significativa.
2. Di notte, con modeste concentrazioni di NO_x , circa 40 ppb, l'ossidazione di NO da parte dell' O_3 rallenta e diventa sempre più lenta man mano che i reagenti vengono consumati. Pertanto di notte alcuni NO e O_3 possono coesistere. La resa di NO_2 è limitata dalla cinetica. [8] [11]

Altresì, un'analisi più attenta ha evidenziato nei mesi da aprile a settembre una dispersione significativamente maggiore rispetto ai mesi invernali, queste differenze sono dovute sostanzialmente a variazioni del contributo regionale o di fondo.

In campo normativo, lo studio di Clapp e Jenkin potrebbe essere utilizzato per introdurre valori limiti più restringenti per le specie oggetto di studio, in determinati periodi dell'anno, quando si prevedono variazioni rilevanti del contributo regionale dovute a episodi fotochimici.

Al fine di esaminare in modo dettagliato il metodo adottato da Jenkin occorre mettere insieme tre studi condotti dallo stesso autore. I lavori da prendere in considerazione sono il sopracitato Clapp e Jenkin (2001) e Jenkin (2004a, 2004b). In tutti e tre gli articoli si fa riferimento alle equazioni dello stato fotostazionario, per cui il tasso di reazione tra NO e O_3 , e la fotolisi di NO_2 sono supposti uguali:

$$K [\text{NO}] [\text{O}_3] = J [\text{NO}_2]$$

In Clapp e Jenkin (2001), si fa riferimento ad un valore di J pari a $2.9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (valore medio in condizione di luce nel mese di novembre alla latitudine di 51.5°N), mentre non viene mai citato il valore di K preso in considerazione. Contrariamente, in Jenkin (2004a), sono stati impiegati valori medi annui rappresentativi pari a $J = 2.2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $K = 3.7 \times 10^{-4} \text{ ppb}^{-1} \text{ s}^{-1}$, da cui deriva un rapporto J/K pari a 5.9459 ppb. [8]

In relazione al rapporto J/k , lo studio ha evidenziato come non ci sia una dipendenza tra il rendimento $\text{NO}_2:\text{NO}_x$ e lo specifico valore di J/K una volta che si è superata una concentrazione di O_3 di circa 30 ppb.

Sempre in Jenkin (2004a) viene riportata un'equazione idealizzata per lo stato fotostazionario utilizzata per determinare le concentrazioni di NO_2 in funzione di NO_x , nota la concentrazione totale degli ossidanti OX [8] [12]:

$$[NO_2] = \frac{-Z \pm \sqrt{Z^2 - 4[NO_x][OX]}}{2}$$

Dove

$$Z = -\left([NO_x] + [OX] + \frac{J}{K}\right) \text{ in ppb}$$

L'importanza del parametro OX viene evidenziata in Clapp e Jenkin (2001) dove sono stati utilizzati i dati di monitoraggio per definire l'andamento delle concentrazioni di OX in relazione alle concentrazioni di NO_x , ottenendo grafici rettilinei con equazione

$$[OX] = A [NO_x] + B$$

Dove la pendenza A rappresenta l'aumento graduale dell' OX locale all'aumentare degli NO_x , e l'intercetta B , che è un valore di OX costante e indipendente da NO_x , rappresenta la concentrazione regionale di ossidanti. I risultati ottenuti dallo studio mostrano come i valori delle pendenze variano in funzione della regione oggetto di studio, con la maggior parte dei valori che ricade nell'intervallo $0,1-0,2 \text{ ppb ppb}^{-1}$, a differenza dei valori delle intercette, che sono molto simili tra loro e la quasi totalità ricade nell'intervallo $33 \pm 1 \text{ ppb}$.

Il metodo di Jenkin così schematizzato, consente in definitiva, sulla base delle concentrazioni dell'ossidante regionale e dell'ossidante locale, di tracciare la media annuale di NO_2 in funzione di NO_x , e di poter essere utilizzato per prevedere possibili aumenti dell'ossidante regionale in relazione ai cambiamenti climatici.

5.5 Jenkin (2004a) e Jenkin (2004b)

Lo studio Jenkin (2004a) ha riguardato la stima della media annuale di NO_2 e della media annuale di O_3 in funzione della media annuale degli NO_x locali. I siti presi in esame potevano contare sul monitoraggio delle specie oggetto di studio, così da determinare nel più breve tempo possibile il parametro OX . Definendo le concentrazioni dell'ossidante regionale (intercetta B) e dell'ossidante locale (pendenza A), è stato possibile suddividere in due gruppi i siti analizzati in base alla vicinanza tra la stazione di misura e le strade presenti nei dintorni.

Il "Polinomio 1" è utilizzato per inserire i dati provenienti da siti vicini alle strade [12]:

$$\frac{[NO_2]}{[OX]} = f_1(NO_x) = 8.962 \times 10^{-2} + 1.474 \times 10^{-2} x - 1.290 \times 10^{-4} x^2 + 5.527 \times 10^{-7} x^3 - 8.906 \times 10^{-10} x^4$$

Il "Polinomio 2" si adatta ai dati provenienti da siti posti ad una certa distanza dalle strade [12]:

$$\frac{[NO_2]}{[OX]} = f_2(NO_x) = 1.015 \times 10^{-1} + 1.367 \times 10^{-2} x - 6.127 \times 10^{-5} x^2 - 4.464 \times 10^{-8} x^3$$

Dove

$$x = [NO_x]$$

Di seguito, per definizione:

$$[NO_2] = [OX] \frac{[NO_2]}{[OX]}$$

Andando a sostituire il primo termine $[OX]$ con l'equazione descritta nel paragrafo precedente, e il rapporto $[NO_2]/[OX]$ con i due polinomi sopracitati in base alla posizione delle stazioni di misura, si ottiene [12]:

$$[NO_2] = (A [NO_x] + B) f([NO_x]) C$$

$$[O_3] = (A [NO_x] + B) (1 - f([NO_x])) C$$

Dove il parametro C rappresenta un fattore empirico vicino all'unità, utilizzato per adattare il metodo ai dati di monitoraggio.

La formulazione di Jenkin per i siti che si trovano a debita distanza dalle strade, si trova in accordo con un'altra formulazione, dello studio Stedman et al. (2001, 2003), impiegato nel modello nazionale di qualità dell'aria del Regno Unito:

$$[NO_2] = \chi ([NO_x])^{0.6887}$$

Dove il fattore χ varia in base alla posizione del sito (per esempio per il centro di Londra vale 1.76, mentre per la cintura più esterna della città vale 1.58).

Pur trovandosi in sintonia con il modello adottato dal Regno Unito, il metodo di Jenkin (2004a) si preferisce in quanto può tenere conto delle variazioni delle concentrazioni dell'ossidante regionale dovute ai possibili cambiamenti climatici.

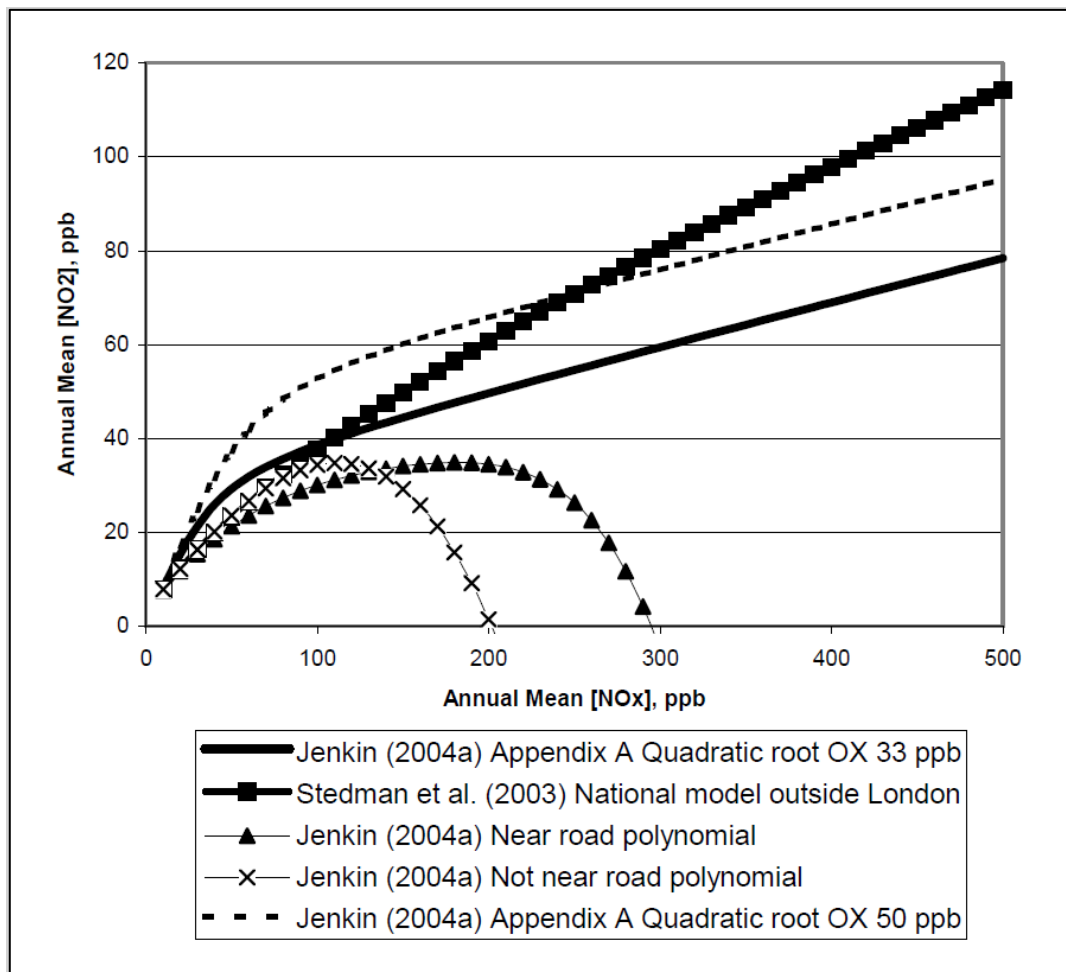


Figura 5. 2 - Effetto di un cambiamento dell'ossidante totale da 33 a 50 ppb, analizzato con diversi metodi

In Jenkin (2004b) lo studio si sposta sull'adattamento del metodo, indicato nei paragrafi precedenti, per indagare le concentrazioni orarie facendo riferimento sempre al parametro OX . Pur non riportando una vera e propria formulazione empirica per la determinazione delle concentrazioni, l'analisi delle rilevazioni orarie, valutate mese per mese, ha evidenziato importanti indicazioni [8] [12]:

- nel 1999, i valori orari delle concentrazioni di NO_x si estendevano in un ampio intervallo, tra 11 e 1145 ppb, con media annuale pari a 204 ppb;
- nel corso dell'anno, l' NO_2 era la componente principale dell'ossidante totale, e valeva circa l'88% dell' OX ;
- in condizioni di basse concentrazioni di NO_x , tipicamente nelle ore notturne del periodo estivo, NO_2 era solo il 25% dell' OX ;
- in condizioni di alte concentrazioni di NO_x , tipicamente nelle ore diurne del periodo invernale, NO_2 costituiva la maggior parte dell' OX .

Queste evidenze di variazione nelle concentrazioni di NO_2 e di NO_x in base all'ora del giorno e alla stagionalità delle rilevazioni, dovrebbero essere prese in considerazioni per la valutazione delle concentrazioni limite in relazione agli standard di qualità ambientale.

CAPITOLO 6: CAMPIONAMENTO E ANALISI DEI DATI

Sulla base degli studi presenti in letteratura e riportati nei capitoli precedenti, la parte principale del lavoro di tesi ha riguardato l'analisi delle serie storiche delle medie orarie delle concentrazioni delle specie azotate, volta ad ottenere una serie di relazioni empiriche per la determinazione del rapporto tra NO_x e NO_2 . I dati utilizzati per lo studio delle relazioni che intercorrono tra specie azotate nel dominio della troposfera, sono stati reperiti dal Portale Ariaweb, del sistema regionale di rilevamento della qualità dell'aria della Regione Piemonte. L'intervallo di interesse prende in osservazione le concentrazioni rilevate dal 2015 al 2019 in due stazioni ubicate nel comune di Torino, rispettivamente la stazione Torino-Lingotto e la stazione Torino-Rubino. Entrambi le stazioni sono classificate come stazioni di fondo. [13]

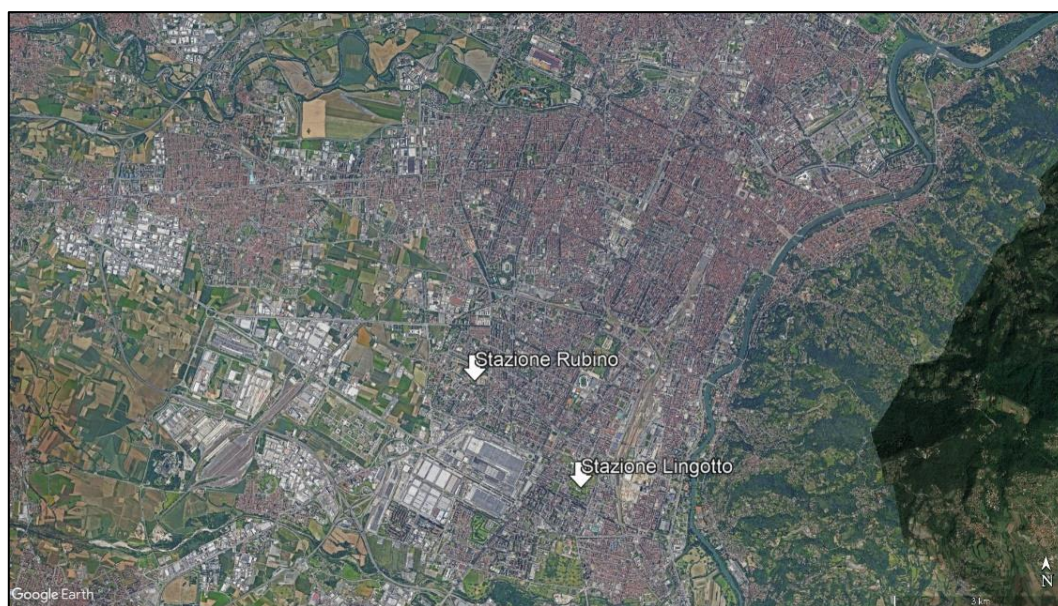


Figura 6.1 - Ubicazione stazioni di monitoraggio (immagine Google Earth Pro)

6.1 Strumenti di monitoraggio e validazione del dato

Le concentrazioni dei parametri inquinanti presenti in atmosfera vengono rilevate per mezzo di determinati strumenti presenti all'interno di una stazione di monitoraggio. Dal campione di aria prelevato ed analizzato dallo specifico strumento, automatico o manuale che sia, si ottiene attraverso una serie di processi complessi un dato chimico di qualità dell'aria.

In base al tipo di composto chimico che viene rilevato, la strumentazione all'interno della cabina di monitoraggio utilizza una specifica metodologia chimico-fisica. Gli strumenti

effettuano la misura sul campione prelevato restituendo un segnale in uscita che viene registrato dal sistema informatico di cabina e successivamente trasformato in un dato di concentrazione del determinato inquinante. Il dato così prodotto, fornisce una prima conoscenza della situazione nell'intorno della stazione, e rappresenta l'informazione base su cui le autorità competenti applicano provvedimenti volti alla salvaguardia dell'ecosistema e della salute umana nel caso si registri una diminuzione della qualità dell'aria.

Gli strumenti utilizzati per la rilevazione delle concentrazioni degli ossidi di azoto nelle stazioni di monitoraggio Torino-Lingotto e Torino-Rubino sono rispettivamente il TELEDYNE API 200E e il TELEDYNE API 200A. Entrambi gli strumenti restituiscono un valore medio orario di concentrazione sfruttando il metodo di misura della chemiluminescenza secondo quanto specificato dalla norma UNI EN 14211:2012. Di seguito sono riportate le schede tecniche dei due rilevatori. [14] [15]

Tabella 6.1 - Scheda tecnica TELEDYNE API 200E

rANGE Min/Max (Uscita analogica fisica)	Min: 0-50 ppb Max: 0-20 ppb
Unità di misurazione	ppb, ppm, µg/m³, mg/m³ (selezionabile dall'operatore)
Rumore di zero ⁽¹⁾	0.2 ppb RMS
Rumore di Span ⁽¹⁾	< 0.5% della lettura sopra 50 ppb o 0.2 ppm, se maggiore
Limite inferiore rivelabile ⁽²⁾	0.04 ppb
Deriva dello zero (24 ore)	< 0.5 ppb (a temperatura e tensione costanti)
Deriva dello zero (7 giorni)	1 ppb (a temperatura e tensione costanti)
Deriva di Span (7 giorni)	< 0.5% di fondo scala (a temperatura e tensione costanti)
Linearità	1% del fondo scala
Precisione	0.5% della lettura
Coefficiente di temperatura	< 0.1 % per °C
Coefficiente di tensione	< 0.1 % per V
Tempo di ritardo ⁽¹⁾	20 sec
Tempo di salita/discesa ⁽¹⁾	95% in <60 sec
Velocità flusso campione	500 cm³/min. ± 10%
Campo di temperatura	5 - 40°C operativa e in omologazione EPA
Campo di umidità	0-95% RH, senza condensa
Dimensioni (AxLxP)	7" x 17" x 23.6" (18 cm x 43 cm x 61 cm)
Peso	40 lb (18 kg)
Alimentazione AC	100V 50/60 Hz (3.25A), 115 V 60 Hz (3.0A), 220 - 240 V 50/60 Hz (2.5A)
Alimentazione, con pompa esterna	100V 50/60 Hz (3.25A), 115 V 60 Hz (3.0A), 220 - 240 V 50/60 Hz (2.5A)
Condizioni ambientali	Categoria di installazione (Over voltage Category) II Grado di inquinamento 2
Uscite analogiche	4
Range dell'uscita analogica	Tutte le uscite: 0.1 V, 1 V, 5 V o 10 V (selezionabile dall'operatore) Tre uscite convertibili in loop isolato di corrente 4-20 mA. Tutti i range con 5% sotto/sopra il range
Risoluzione uscita analogica	1 parte su 4096 della tensione a fondo scala selezionata
Uscite di stato	8 uscite di stato tramite opto-isolatori, 7 definite, 1 di riserva
Ingressi di controllo	6 ingressi di controllo, 4 definiti, 2 di riserva
I/O seriali	1 RS-232; 1 RS-485 o RS-232 (configurabile) Baud Rate : 300 - 115200 (configurabile dall'operatore)
Certificazioni	USEPA: Reference Method Number RFNA 1194-099 CE: EN61326 (1997 w/A1: 98) Class A, FCC Part 15 Subpart B Section 15.107 Class A, ICES-003 Class A (ANSI C63.4 1992) & AS/NZS 3548 (w/A1 & A2; 97) Class A.

Tabella 6.2 - Scheda tecnica TELEDYNE API 200A

Campi di misura	Da 50 ppb a 20,000 ppb con incrementi di 1 ppb
Modalità del Campo di Misura	Singolo, Indipendente, selezionato in Automatico
Disturbo sullo Zero ¹	0.2 ppb RMS
Disturbo sulla misura di Span ¹	<0.5% della lettura al di sopra dei 50 ppb
Limite Inferiore di Rilevabilità ²	0.4 ppb RMS
Deriva dello Zero ³	<0.5 ppb/24 ore
Deriva dello Zero	1 ppb/7 giorni
Deriva della misura di Span	<0.5% FS/7 giorni
Tempo di Ritardo	20 sec
Tempo di Risalita	95% in <60 sec
Tempo di Discesa	95% in <60 sec
Portata di Campionamento	500 cc/min. $\pm$ 10%
Linearità	1% del fondo scala
Precisione	0.5% della lettura
Intervallo di Temperatura	5-40°C
Coefficiente della Temperatura	< 0.1% per °C
Umidità	0-95% RH in assenza di condensazione
Coefficiente del Voltaggio	< 0.1% per V
Dimensioni AxLxP	7" x 17" x 23.6" (18cm x 43cm x 61cm)
Peso, Analizzatore	43 lbs (20 kg) con pompa esterna
Peso, Analizzatore	55 lbs (25 kg) con pompa interna
Peso, Modulo Pompa Esterna	16 lbs (7 kg)
Peso, Pompa Interna	5 lbs (2 kg)
Alimentazione, Analizzatore	100 V ~ 50/60 Hz, 120V~60 Hz, 220 V~ 50 Hz, 240 V~ 50 Hz, 125 watt
Alimentazione, Analizzatore ⁵	230 V ~ 50 Hz, 2.5A peak
Alimentazione, Pompa Esterna	110 V ~ 60 Hz, 220V~ 50 Hz, 240V~ 50Hz, 295 watt
Alimentazione, Pompa Esterna ⁵	230 V ~ 50 Hz, 2.5A di picco
Alimentazione, Pompa Interna	110 v/50/60 Hz, 60 watt
Condizioni Ambientali	Classe d'Installazione (Sovratensione) II Grado d'Inquinamento 2
Uscita del Registratore ⁴	0-100 mV, 0-1, 5, 10v
Risoluzione dell'Uscita Analogica	1 parte su 1024 della tensione di fondo scala selezionata
Stato Operativo	12 Uscite di Stato Operativo da fotoisolatori
Unità di Misura	ppb, ppm, ug/m ³ , mg/m ³

Il dato finale che viene restituito dopo gli specifici processi in base al tipo di composto dalla strumentazione risulta essere sicuramente un dato grezzo, il quale necessita di una validazione a più stadi da parte del gestore della rete di monitoraggio. Una prima validazione del dato chimico rilevato, avviene mediante l'accesso da remoto al set di dati misurati nelle stazioni, consentendo le verifiche di legge previste per il mattino seguente il giorno del rilevamento. Questo primo step di validazione non consente di individuare le anomalie meno evidenti, le quali possono essere rilevate in un secondo momento a seguito della valutazione dei dati di più giorni oppure dopo confronti con il personale tecnico o paragoni con quanto misurato da altre stazioni della rete. Infine, ulteriori e particolari anomalie presenti nel set di dati possono essere individuate solamente a posteriori dopo aver osservato contemporaneamente l'andamento in diverse stazioni di monitoraggio per periodi generalmente non inferiori a tre mesi. Una volta validato, il dato viene congelato e storicizzato nel database. Per quanto riguarda la Regione Piemonte, il soggetto incaricato alla gestione della rete di rilevamento della qualità dell'aria risulta essere ARPA, mentre alla Regione è affidata la gestione del sistema informativo che garantisce l'acquisizione, la trasmissione, la condivisione delle informazioni e l'omogeneità di trattamento informatico dei dati. Arpa e Regione Piemonte raggiungono risultati di efficienza di validazione del dato pari al 90%, così come richiesto dalle normative nazionali e comunitarie.

6.2 Analisi statistica dei dati

Alla base di una valida analisi statistica si trova sicuramente un consistente set di dati che raggruppi le serie storiche di più anni. Per la valutazione di un trend statisticamente significativo è stato dimostrato come vi sia una stretta correlazione tra lunghezza della serie storica e incertezza del dato ottenuto, quest'ultima infatti aumenta esponenzialmente al diminuire del numero di osservazioni che si hanno a disposizione. [2]

Nel caso specifico, obiettivo dello studio non è quello di valutare un trend della qualità dell'aria, ma quello di analizzare le concentrazioni osservate al fine di determinare sperimentalmente le relazioni che legano NO_x e NO_2 , confrontando i risultati ottenuti nelle due stazioni, oltre che sul totale dei dati, anche per specifiche fasce temporali quali la stagione calda e la stagione fredda, e il giorno e la notte. Sono stati considerati per la stagione calda i sei mesi che vanno da aprile a settembre compreso, e per la stagione fredda i sei mesi restanti dell'anno. Per quanto riguarda invece l'intervallo di osservazione giorno-notte, sono state prese in considerazione le concentrazioni medie orarie che vanno dalle ore 7 del mattino alle ore 19 per la fascia "giorno" e le restanti dodici ore per la fascia "notte". Il processo di validazione ha consentito di ottenere per la specie NO_2 , e di conseguenza per la specie NO_x e la specie NO , il numero complessivo di dati da analizzare, i quali sono riportati in Tabella 6.3.

Tabella 6.3 - Dati validati per categorie analizzate

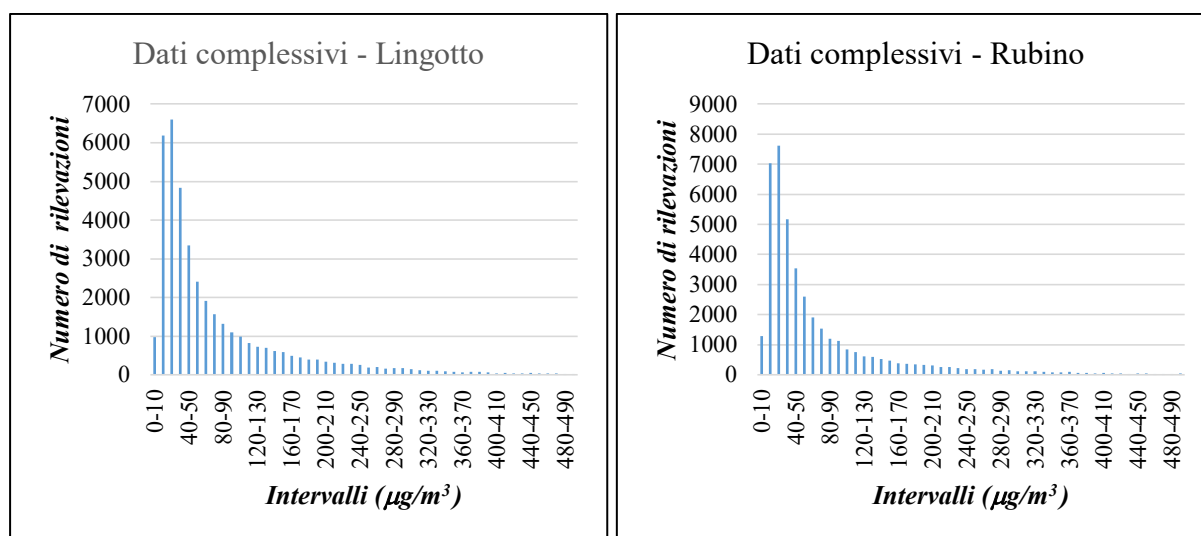
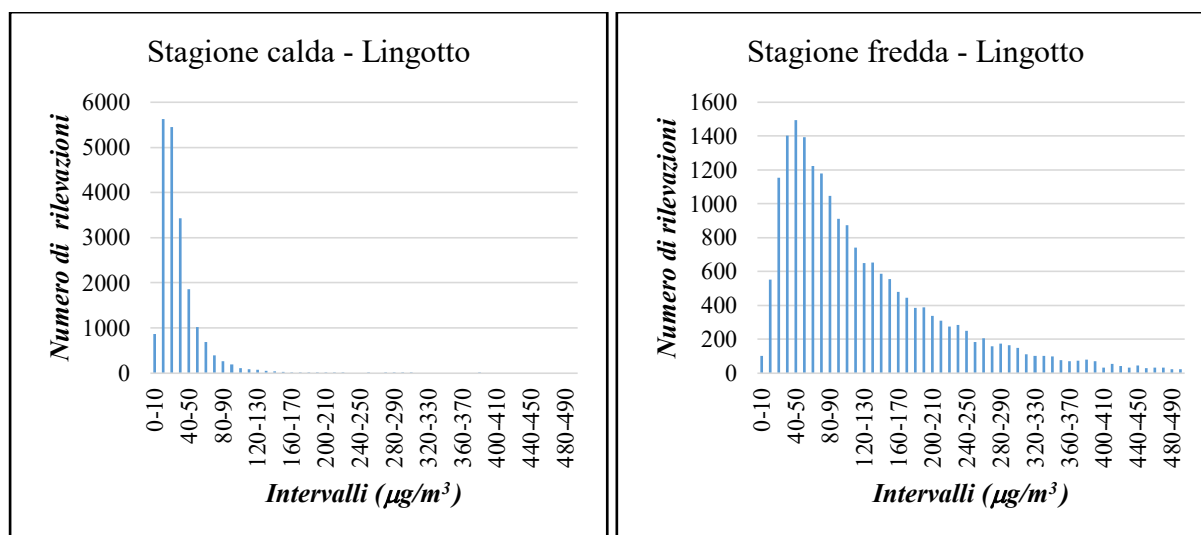
	Stazione Torino-Lingotto	Stazione Torino-Rubino
Dati complessivi	40235	41818
Stagione calda	20214	20714
Stagione fredda	20021	21080
Giorno	20027	20797
Notte	20208	21021

Pur avendo a disposizione un consistente set di dati, una prima valutazione ha evidenziato come superato il valore di $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per le concentrazioni degli NO_x , i dati diminuiscano sensibilmente, non consentendo di ottenere una valida e attendibile raffigurazione degli scenari in essere oltre tale valore di concentrazione. Per questo motivo si è scelto di lavorare su un set di dati che rientra in un intervallo di concentrazione compreso tra 0 e $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, al fine di elaborare dei risultati che siano basati su un set di dati più attendibile in base al valore di concentrazione. Il numero di dati validati che rientrano in questo intervallo sono riportati in Tabella 6.4.

Tabella 6.4 - Dati validati nell'intervallo 0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per categorie analizzate

	Stazione Torino-Lingotto	Stazione Torino-Rubino
Dati complessivi	40027	41551
Stagione calda	20214	20714
Stagione fredda	19813	20813
Giorno	19993	20695
Notte	20034	20856

I dati validati per la specie NO_x sono stati successivamente suddivisi in classi di 10 in 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per ottenere un'analisi della frequenza con cui sono stati rilevati i valori di concentrazione. L'analisi è stata condotta sia per i dati complessivi che per le differenti fasce temporali precedentemente definite.

Figura 6. 2 - Frequenza di rilevazione delle concentrazioni di NO_x - Dati complessiviFigura 6. 3 - Frequenza di rilevazione delle concentrazioni di NO_x - Stagione calda e stagione fredda

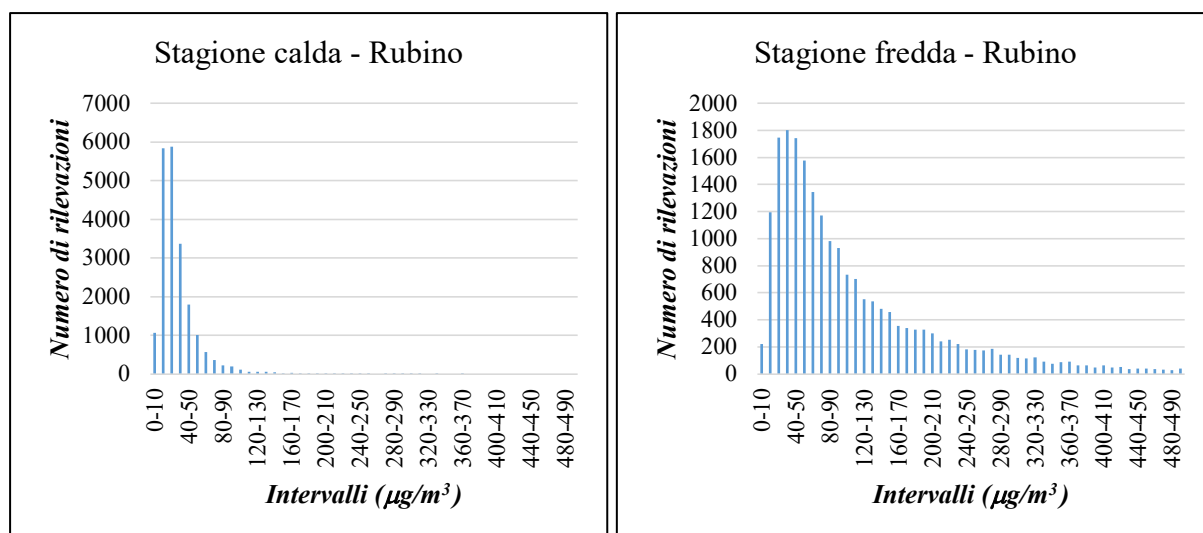


Figura 6. 4 - Frequenza di rilevazione delle concentrazioni di NO_x - Stagione calda e stagione fredda

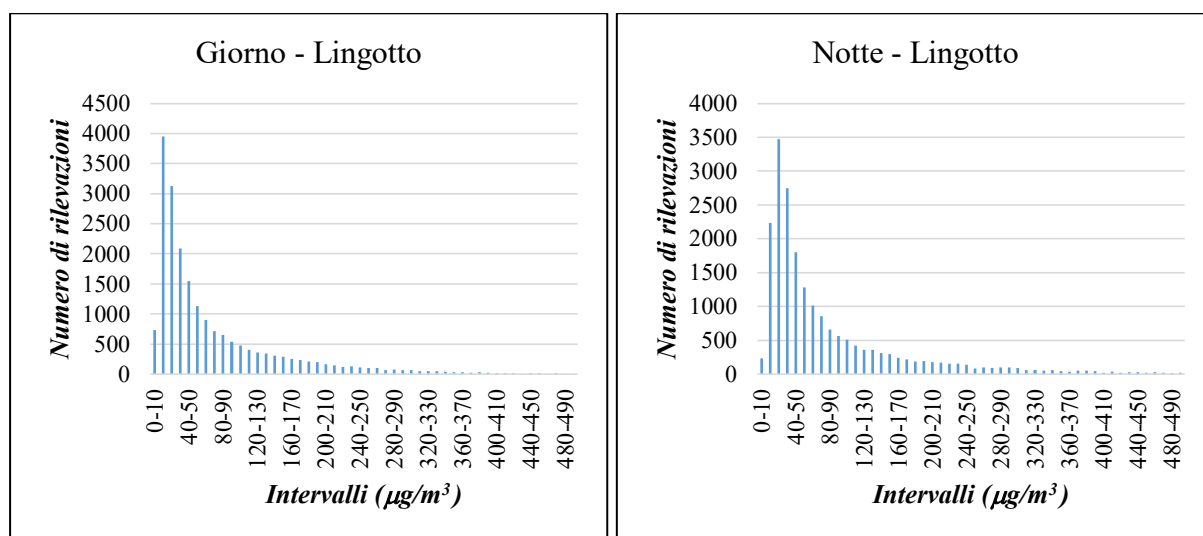


Figura 6. 5 - Frequenza di rilevazione delle concentrazioni di NO_x – Giorno e notte

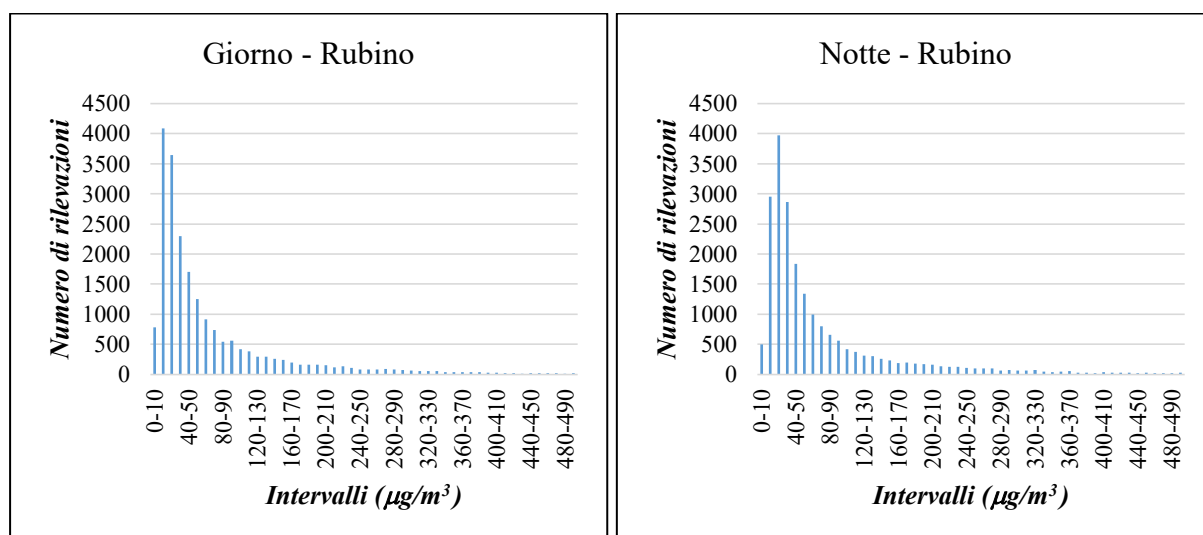


Figura 6. 6 - Frequenza di rilevazione delle concentrazioni di NO_x – Giorno e notte

Dall'analisi delle frequenze relative ai dati complessivi delle due stazioni di monitoraggio, si evidenzia un andamento sostanzialmente paritetico, con picchi del numero di rilevazioni negli intervalli tra 10 e 20, e 20 e 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, a cui segue una graduale diminuzione del numero di dati osservati per intervalli di concentrazione.

Differenze ben più marcate si osservano in entrambe le stazioni nel confronto delle distribuzioni delle frequenze tra la stagione calda e la stagione fredda. Nello specifico, nella stagione calda i grafici mostrano un picco molto marcato negli intervalli tra 10 e 20, e 20 e 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, seguito da un rapido abbassamento del numero di rilevazioni. Contrariamente, nella stagione fredda, l'andamento risulta essere molto dissimile, caratterizzato da valori elevati di rilevazioni in più intervalli, e un decremento progressivo caratterizzato da un trend quasi lineare.

In ultimo, nel confronto tra le fasce temporali giorno e notte, si registra un andamento pressoché analogo, con l'unica differenza che durante le ore diurne il picco è distribuito su due intervalli, mentre nelle ore notturne spicca un considerevole numero di rilevazioni nell'intervallo 20 – 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

6.3 Derivazione delle concentrazioni medie di NO_2 , NO_x e NO

Pur non trattandosi di un dato conforme per essere confrontato con i limiti di leggi, ma solamente per fini statistici, si è determinato il valore medio delle concentrazioni di NO_2 per tutti i dati validati in relazione alle due stazioni di misura, e per ogni fascia temporale descritta in precedenza. Il metodo adottato è quello descritto in Carslaw et al. (2000) utilizzato per determinare la concentrazione media annua di NO_2 , adattato al presente caso studio. La media è stata ottenuta ordinando le concentrazioni di NO_x in classi di frequenza, con intervallo pari a 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, e calcolando la media delle concentrazioni di NO_2 per ciascuna delle rispettive classi. Le medie delle classi sono state moltiplicate per il numero di osservazioni di ciascuna classe. Infine la media è stata calcolata dividendo la sommatoria del prodotto tra le medie e le relative frequenze per il numero di osservazioni totali.

$$NO_2 = \frac{\sum_{i=1}^{i=n} \overline{NO_2(i)} F(i)}{N_{\text{osservazioni}}} \quad [10]$$

Nella tabella seguente vengono riportati i valori così determinati.

Tabella 6.5 - Valori medi di concentrazione dei dati validati nell'intervallo 0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per categorie analizzate

NO_2	Stazione Torino-Lingotto	Stazione Torino-Rubino
Dati complessivi	37.41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	35.58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Stagione calda	24.26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24.28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Stagione fredda	50.82 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	46.73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Giorno	34.24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	33.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Notte	40.56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	37.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

I valori delle medie delle concentrazioni di NO_2 , pur non essendo effettivamente confrontabili con i valori limiti prescritti dalla normativa poiché relativi a scale temporali diverse (i limiti di legge stabiliscono infatti un valore limite annuale pari a 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre le medie determinate in questo studio si riferiscono a dati di concentrazione comprensivi di più anni), evidenziano comunque valori superiori ai 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nella sola stagione fredda. Questo può essere spiegato da una prima analisi delle condizioni meteorologiche che caratterizzano questo periodo dell'anno, in cui si ha la presenza di un minor quantitativo di radiazione solare in grado dissociare NO_2 in NO.

Con lo stesso metodo di calcolo, sono state determinate in ultimo anche le medie delle concentrazioni di NO_x e NO. I valori ottenuti sono riportati in Tabella 6.6 e in Tabella 6.7.

Tabella 6.6 - Valori medi di concentrazione dei dati validati nell'intervallo 0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per categorie analizzate

NO_x	Stazione Torino-Lingotto	Stazione Torino-Rubino
Dati complessivi	77.62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	71.52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Stagione calda	32.97 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	31.80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Stagione fredda	123.16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	110.64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Giorno	72.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	69.37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Notte	82.89 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	73.65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Tabella 6.7 - Valori medi di concentrazione dei dati validati nell'intervallo 0-500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per categorie analizzate

NO	Stazione Torino-Lingotto	Stazione Torino-Rubino
Dati complessivi	26.38 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	23.57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Stagione calda	5.77 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	4.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Stagione fredda	47.40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	41.88 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Giorno	24.99 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	23.31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Notte	27.76 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	23.83 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

6.4 Grafici e analisi dei risultati

Sulla base dei dati validati delle concentrazioni di NO_x e NO_2 , sono stati prodotti gli scatter plot sul totale dei dati, e le curve NO_x vs NO_2 per i dati che rientrano nell'intervallo $0 \div 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$. I grafici si riferiscono ad ambedue le stazioni di monitoraggio, Lingotto e Rubino, e per tutte le fasce orarie prese in considerazione secondo i criteri precedentemente descritti.

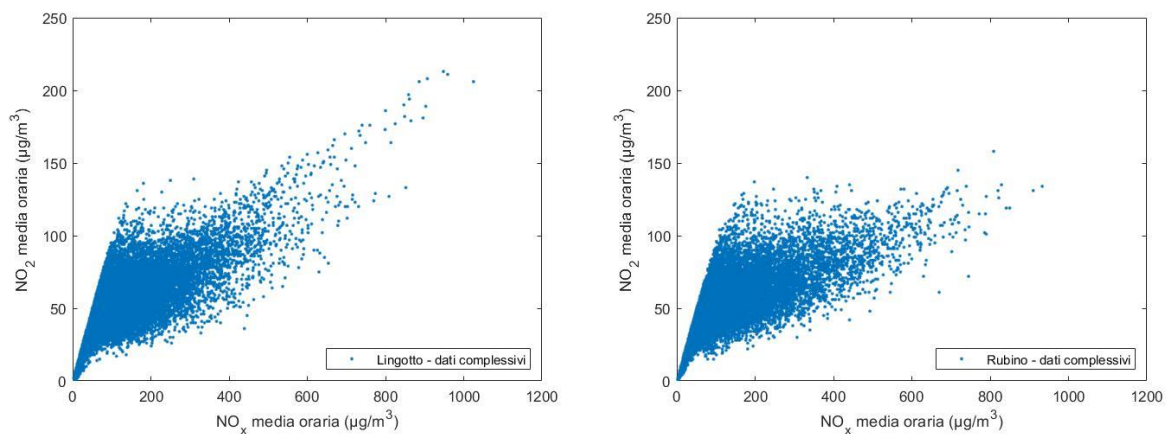


Figura 6. 7 - Scatter plot dei dati complessivi per la stazione Lingotto e la stazione Rubino

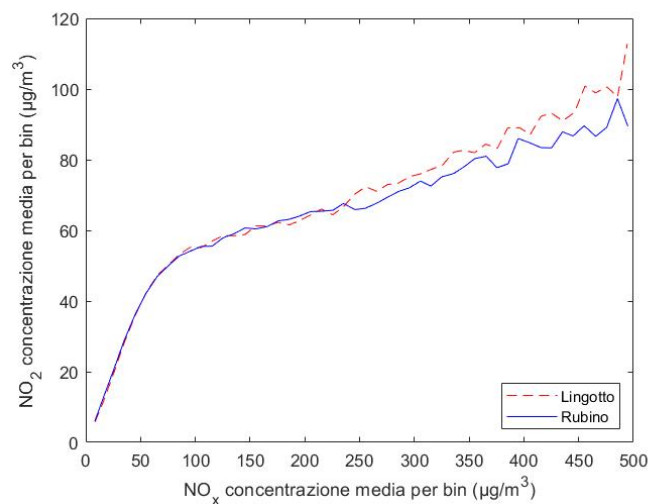


Figura 6. 8 - Confronto tra le curve relative alle due stazioni per i dati complessivi

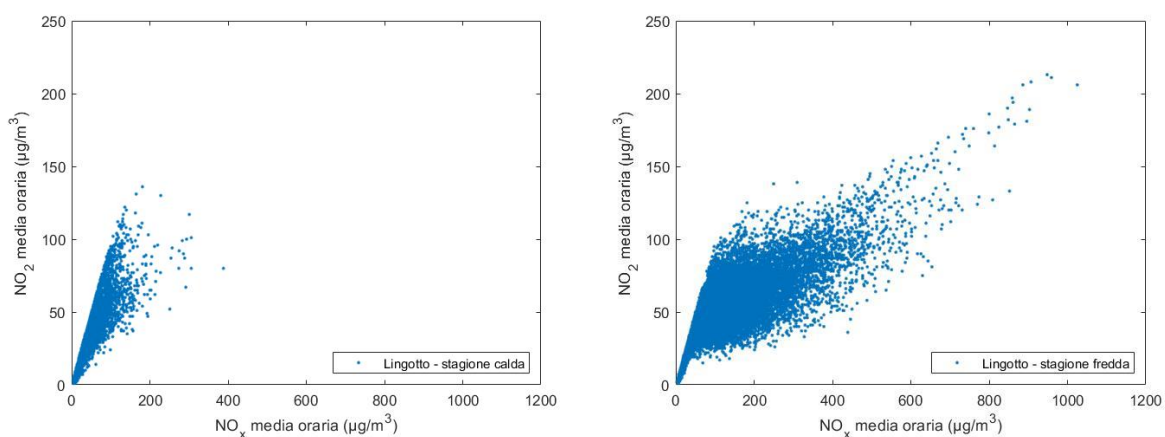


Figura 6. 9 - Scatter plot dei dati della stagione calda e della stagione fredda per la stazione Lingotto

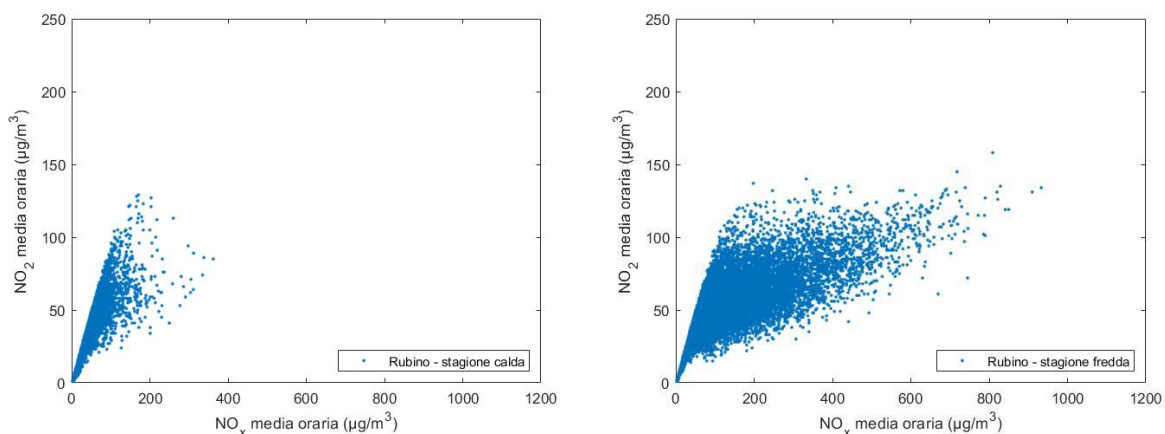


Figura 6. 10 - Scatter plot dei dati della stagione calda e della stagione fredda per la stazione Rubino

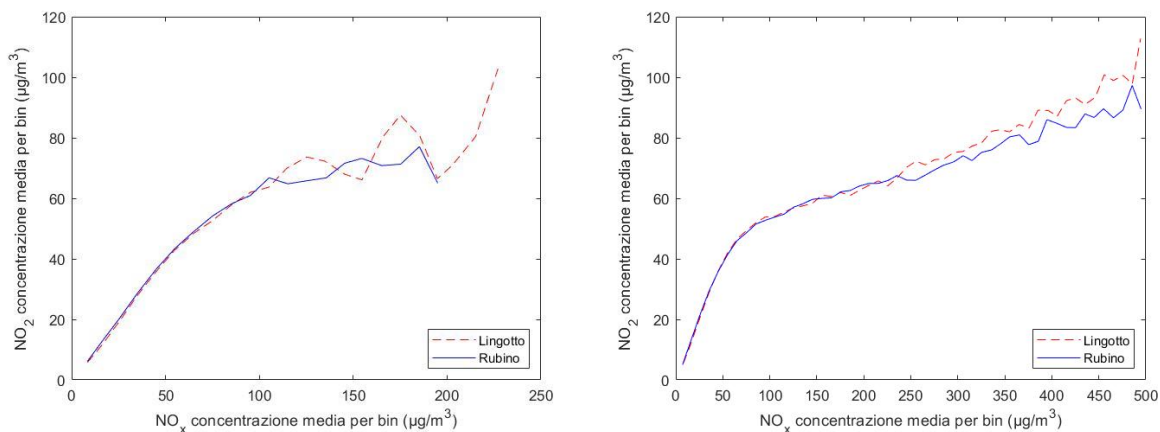


Figura 6. 11 - Confronto tra le curve relative alla stagione calda e alla stagione fredda

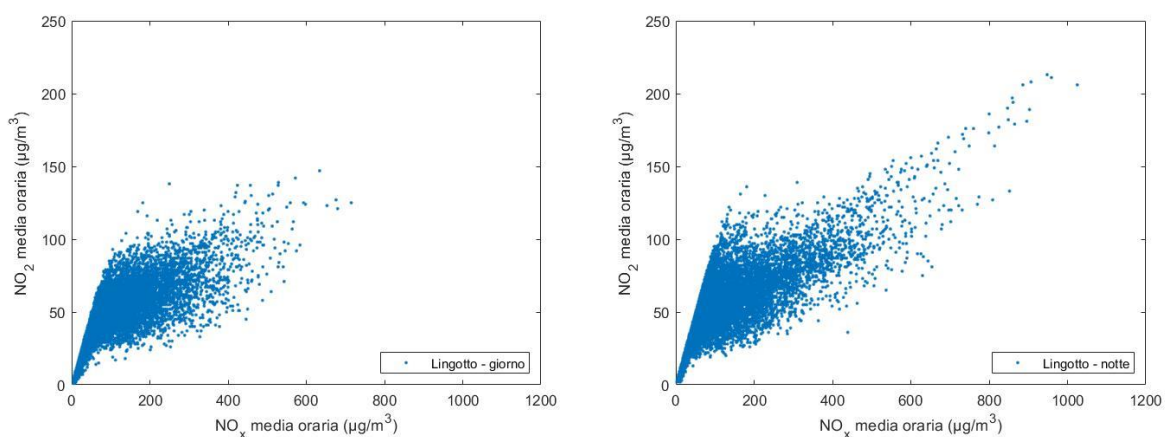


Figura 6. 12 - Scatter plot dei dati della fascia giorno e la fascia notte per la stazione Lingotto

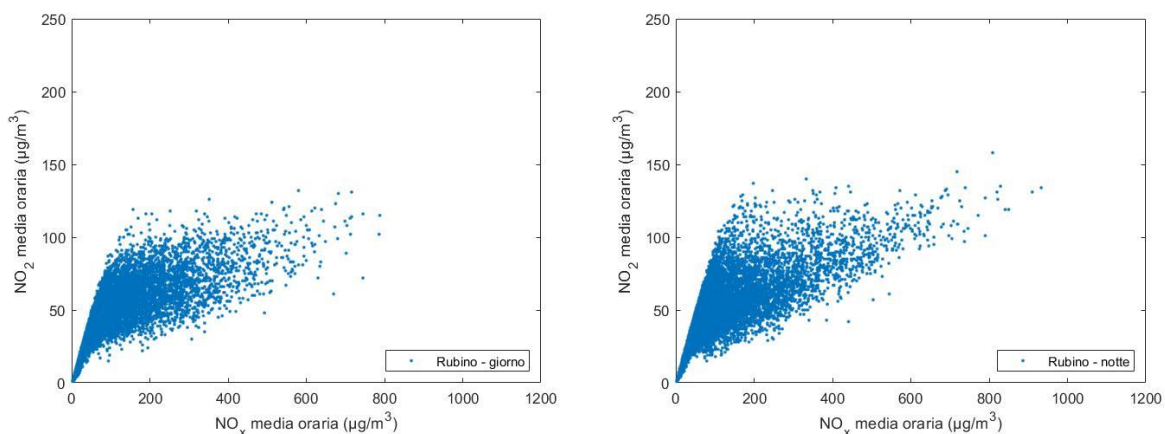


Figura 6. 13 - Scatter plot dei dati della fascia giorno e la fascia notte per la stazione Rubino

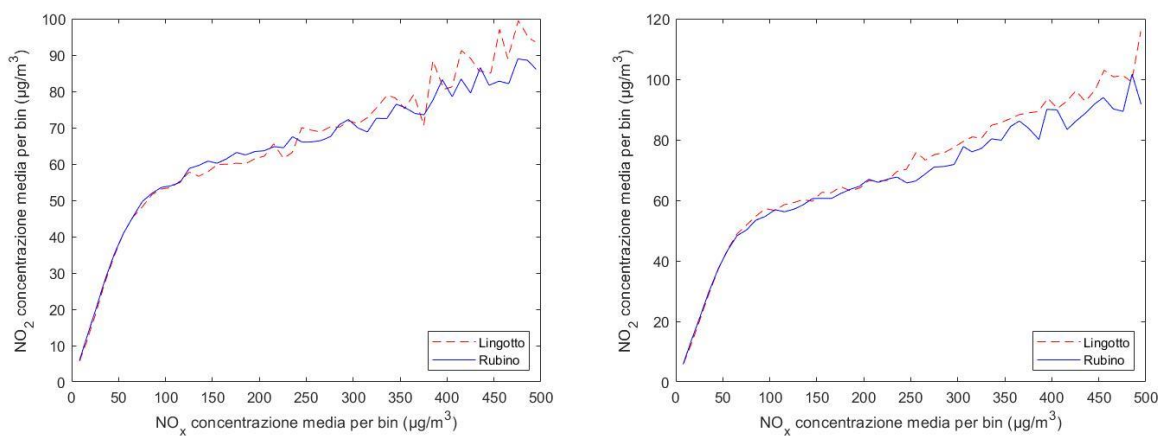


Figura 6. 14 - Confronto tra le curve relative alla fascia temporale giorno e alla fascia temporale notte

In Figura 6.7 si evidenzia una distribuzione delle concentrazioni dei dati complessivi paritetica tra le due stazioni di misura, a meno di una coda presente nello scatter plot della stazione Lingotto, compresa nell'intervallo $600 \div 1000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per NO_x , caratterizzata da un'equazione lineare pari a $\text{NO}_2 = 0.1659 \text{NO}_x + 45.333$. I punti della distribuzione, che appartengono a questa coda, vengono riportati anche in Figura 6.9 e in Figura 6.12, rispettivamente nello scatter plot della stagione fredda e nello scatter plot della fascia oraria delle ore notturne. Questo evidenzia una condizione specifica in cui si manifesta questa particolare distribuzione delle concentrazioni, ovvero basse temperature e assenza di radiazione solare, ma allo stesso tempo non spiega perché a parità di condizioni al contorno, tale distribuzione dei punti non sia presente anche nello scatter plot relativo alla stazione Rubino.

Una possibile spiegazione può essere trovata nella classificazione che lo stesso portale Ariaweb della Regione Piemonte fa delle fonti di emissione delle due stazioni di monitoraggio, infatti, mentre nella stazione Rubino sono identificate unicamente come emissioni residenziali, le fonti di emissione della stazione Lingotto, in considerazione del contesto urbano in cui è ubicata, vengono contraddistinte come emissioni industriali/residenziali. Ne consegue una verosimile differenza di possibili fonti di emissioni in favore della stazione Lingotto, che si manifesta in un apporto maggiore nel computo delle concentrazioni emesse dovute appunto ad un numero più rilevante di camini industriali, e non di meno ad un trasporto su gomma più intenso.

Studi recenti effettuati in diverse aree urbane di paesi europei, Regno Unito (*Jenkin, 2004b; Carslaw, 2005; Carslaw and Beevers, 2004a,b, 2005a,b; Carslaw et al., 2007*), Svizzera (*Hueglin et al., 2006*) e Germania (*Hopfner e Lambrecht, 2005; Kessler et al., 2006*) o, più recentemente, in diverse aree urbane in tutta Europa (*Grice et al., 2009*), indicano appunto come le potenziali emissioni derivanti da veicoli a motore incidano in maniera rilevante sulle concentrazioni di NO_2 . Dall'analisi dei loro risultati, si evidenzia un incremento del rapporto di concentrazione NO_2/NO_x dovuto sostanzialmente alle emissioni derivanti dal trasporto su gomma, e attribuibile principalmente all'utilizzo di filtri antiparticolato nelle autovetture a motore diesel. [16]

Tale incremento del rapporto NO_2/NO_x in funzione delle emissioni di veicoli a motore trova riscontro in Figura 6.8 dove, sulla base della classificazione delle stazioni ad opera del portale della Regione Piemonte e quindi di un possibile incremento del traffico veicolare nei dintorni della stazione Lingotto, si osserva un differente andamento delle curve di concentrazione una volta superato il valore di $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per NO_x , con la curva della stazione Lingotto caratterizzata da un rapporto NO_2/NO_x maggiore rispetto a quello della curva relativa alla stazione Rubino.

Questo incremento delle concentrazioni di NO_2 , rilevate nella stazione Lingotto, che si registra al superamento di un determinato valore di concentrazione di NO_x , viene osservato in tutte le fasce temporali oggetto di questo di studio (Figura 6.11 e Figura 6.14).

Per quanto riguarda l'analisi dei dati sulla base di possibili considerazioni sulle potenziali fonti di emissioni industriali, a causa della sovrapposizione temporale tra la stesura di questo lavoro di tesi, e la pandemia mondiale causata da Covid-19, non è stato possibile altresì effettuare un sopralluogo nel sito della stazione Lingotto per verificare e quantificare l'effettiva presenza di camini industriali per approfondire questa serie di riflessioni.

Rilevanti evidenze che hanno trovato riscontro dall'analisi dei dati, sono dovute alle differenti distribuzioni delle concentrazioni della stagione calda e della stagione fredda. In entrambi gli scatter plot delle due stazioni di monitoraggio, Figura 6.9 e 6.10, si osserva una distribuzione dei punti che supera se pur di poco i $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per NO_x nella stagione calda, contrariamente a quello che avviene nella stagione fredda in cui si registra una distribuzione che insiste in un dominio più ampio di concentrazione. Per uno studio più approfondito sull'incidenza della temperatura sul rapporto NO_2/NO_x si rimanda al paragrafo 6.6.

In merito all'analisi della fascia oraria giorno e la fascia oraria notte, gli scatter plot riportati in Figura 6.12 e 6.13, mostrano come le concentrazioni si distribuiscano in maniera analoga per entrambe le stazioni e sottolineano come, a differenza delle distribuzioni relative alle ore notturne, i valori di concentrazione rilevati in presenza di luce sono concentrati principalmente al di sotto di $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per NO_2 . Tale differenza tra le distribuzioni del giorno e della notte è facilmente spiegabile dal contributo della radiazione solare che dissocia NO_2 in NO impedendo di raggiungere così valori di concentrazione simili a quelli rilevati nelle ore notturne.

6.5 Rapporto tra specie azotate e ozono

Sebbene una parte delle concentrazioni di NO₂ presenti nell'atmosfera sia legata alle emissioni primarie di NO₂, le concentrazioni di NO₂ nell'ambiente sono principalmente attribuite alla produzione secondaria di NO₂ nell'atmosfera attraverso processi fotochimici. Di pari passo con lo studio dei dati per la determinazione delle relazioni empiriche tra specie azotate, è stata analizzata l'evoluzione degli ossidi di azoto in relazione alle concentrazioni di ozono in entrambe le stazioni di monitoraggio. Diversi studi, tra i quali quelli condotti da Clapp e Jenkin, e riportati nel capitolo precedente, evidenziano come, a causa dell'interazione chimica dell'O₃ con gli ossidi di azoto (NO_x), le concentrazioni di NO₂ e O₃ siano fortemente legate tra loro.

Il set di dati impiegati nelle osservazioni precedenti ha subito un'ulteriore fase di validazione in modo tale da avere per ogni singola ora di rilevazione, nell'arco dei 5 anni presi in considerazione, il valore di concentrazione per tutte le specie azotate, NO_x, NO₂ e NO, e il corrispettivo valore di concentrazione di O₃. In Tabella 6.8 sono riportati i valori medi di concentrazione per tutte le specie chimiche osservate per ogni singolo anno in cui sono stati monitorati i dati.

Tabella 6.8 - Valori medi annui di concentrazione - stazione Lingotto

<i>Lingotto</i>	NO _x [mg/m ³]	NO ₂ [mg/m ³]	NO [mg/m ³]	O ₃ [mg/m ³]
2015	87.45	37.46	32.72	43.16
2016	94.62	40.73	35.30	40.82
2017	84.60	41.39	28.38	39.94
2018	70.42	34.58	23.54	42.91
2019	72.34	37.24	23.06	47.37

Tabella 6.9 - Valori medi annui di concentrazione - stazione Rubino

<i>Rubino</i>	NO _x [mg/m ³]	NO ₂ [mg/m ³]	NO [mg/m ³]	O ₃ [mg/m ³]
2015	107.28	45.00	40.76	39.07
2016	77.01	35.45	27.23	40.51
2017	76.44	37.54	25.54	39.62
2018	57.41	31.31	17.15	41.02
2019	64.25	33.18	20.40	43.43

In riferimento ai limiti di legge per le emissioni in atmosfera, pari a 40 µg/m³ per NO₂, si registra il superamento di tale soglia nel 2016 e nel 2017 per la stazione Lingotto, e nel 2015 per la

stazione Rubino. Si riporta in Figura 6.15 e 6.16, per ambedue le stazioni di rilevamento, il trend delle concentrazioni medie derivate nel corso dei 5 anni presi in esame.

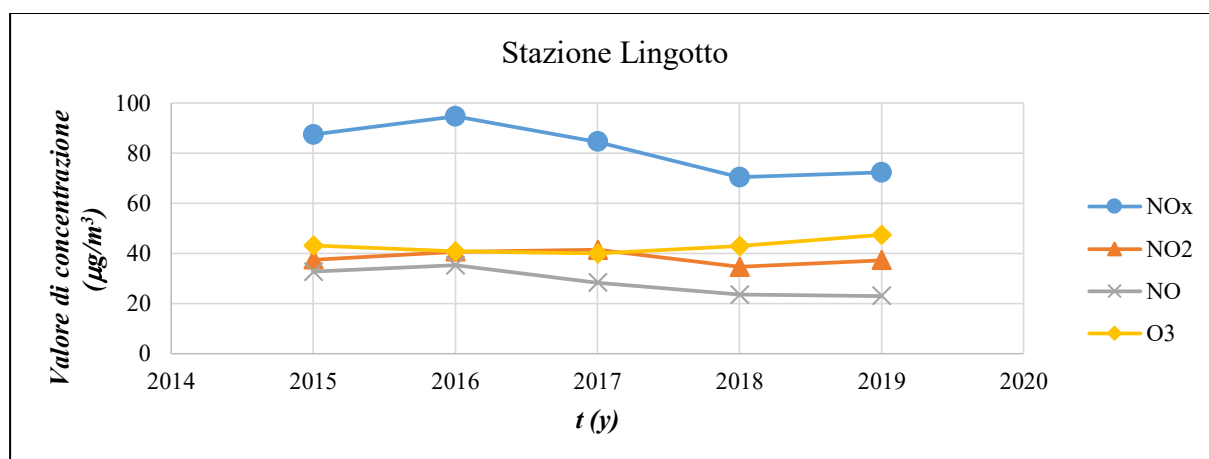


Figura 6. 15 - Andamento delle concentrazioni nel periodo di rilevamento dati – stazione Lingotto

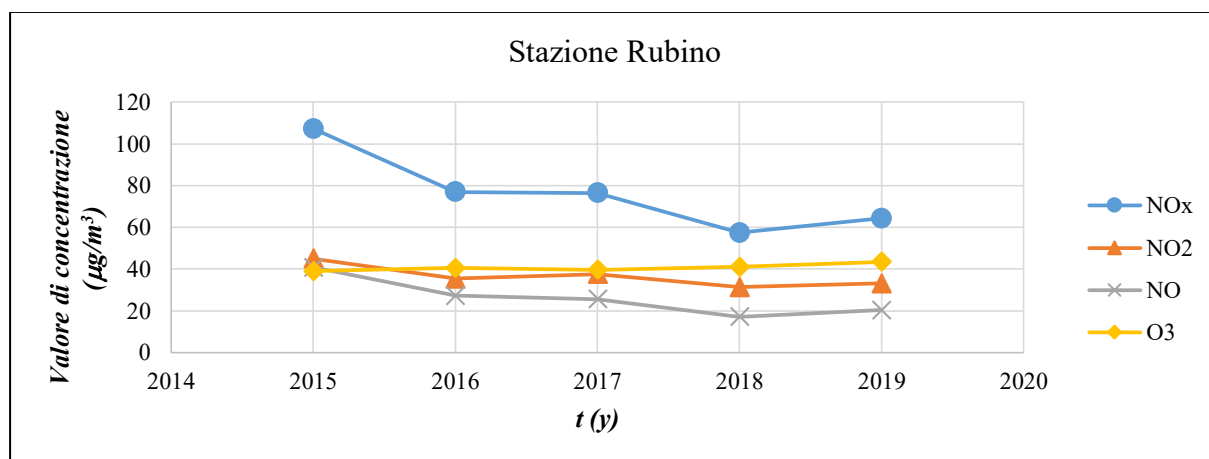


Figura 6. 16 - Andamento delle concentrazioni nel periodo di rilevamento dati – stazione Rubino

Pur non trattandosi di una serie storica sufficientemente lunga per definire un trend statisticamente valido, i grafici in Figura 6.15 e 6.16 mostrano una tendenza discendente delle concentrazioni di NO_x per entrambe le stazioni di monitoraggio, con una lieve risalita nel 2019. Gli andamenti delle altre specie chimiche osservate risultano sostanzialmente simili nei due grafici, a meno di una concentrazione maggiore di NO₂ rispetto alla concentrazione di O₃ nel 2015 per la stazione Rubino, in concomitanza con il massimo valore mediato di NO_x.

Al fine di trovare riscontro nella relazione che lega le concentrazioni di NO₂ con l'ozono troposferico, i dati validati sono stati suddivisi sulla base dell'ora di rilevazione e successivamente mediati per riportare l'andamento delle specie chimiche oggetto di studio nel corso delle 24 ore.

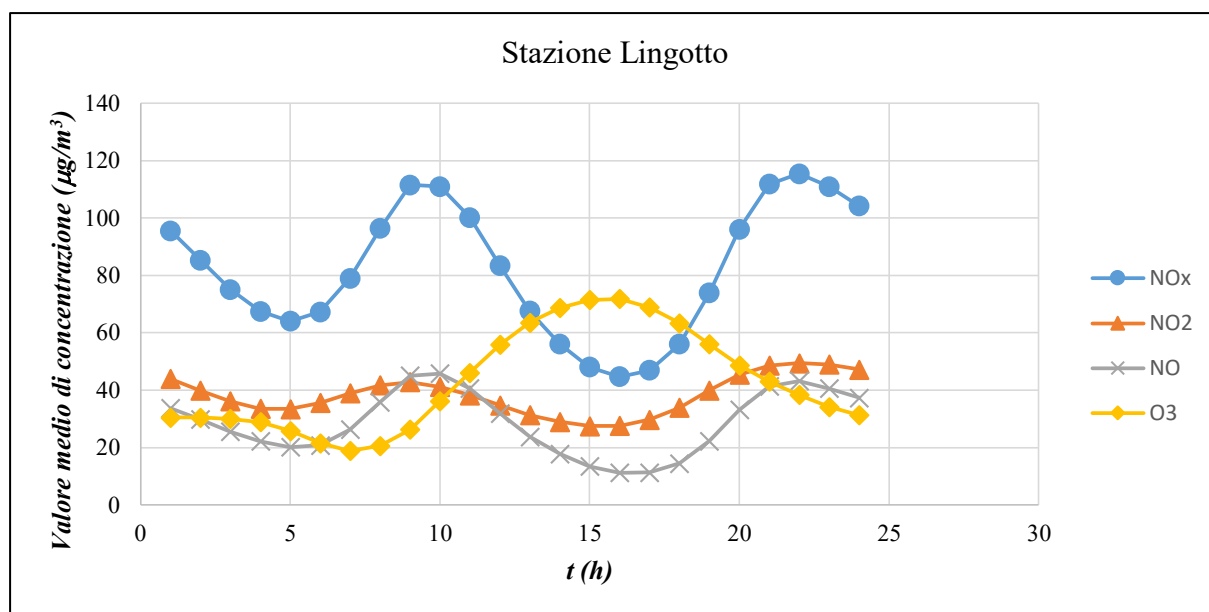


Figura 6. 17 - Valori medi di concentrazione nell'arco delle giornata - stazione Lingotto

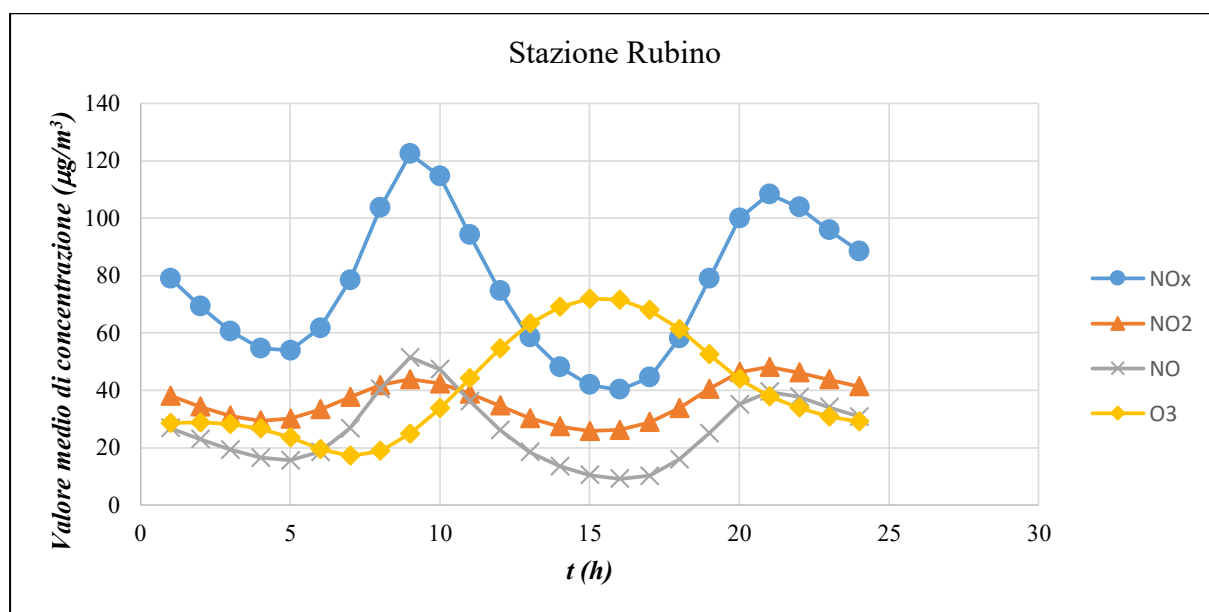


Figura 6. 18 - Valori medi di concentrazione nell'arco delle giornata - stazione Rubino

In entrambi i grafici di Figura 6.17 e 6.18, si evidenzia per la specie NO_x , un andamento sinusoidale con picchi di concentrazione nelle ore mattutine, intorno alle ore 9, e nelle ore serali tra le ore 21 e le ore 22. La rilevante dipendenza che intercorre tra NO_2 e O_3 , trova conferma nell'andamento delle concentrazioni delle due specie. Infatti, in ambedue le figure, si osserva un andamento in controfase delle due curve, che risulta più evidente nella fascia oraria che va dalle ore 10 alle ore 20, in cui al punto di massimo della concentrazione di O_3 , corrisponde il punto di minimo della concentrazione di NO_2 . Si noti inoltre come in corrispondenza del punto di massimo della concentrazione di O_3 , sia presente il punto di minimo della curva relativa alla

concentrazione di NO_x . Questo dimostra come all'aumentare della concentrazione di O_3 , si ha una conseguente riduzione delle concentrazioni di NO_x , riduzione dovuta alle reazioni chimiche che si instaurano tra specie azotate e ozono troposferico, appartenenti al ciclo fotostazionario di formazione dell'ozono, il quale viene attivato dalla radiazione solare e ha inizio con la fotolisi dell' NO_2 .

Un ulteriore parametro che viene ampiamente utilizzato per valutare le interconnessioni tra specie azotate e ozono troposferico è il livello di ossidante fotochimico OX , definito come la somma delle concentrazioni di O_3 e di NO_2 . Diversi studi, tra i quali *Jenkin, 2004a*, hanno osservato che a basse concentrazioni di NO_x la componente principale di OX è rappresentata da O_3 , mentre NO_2 è la componente dominante di OX in condizioni di alte concentrazioni di NO_x . In Figura 6.19 e 6.20, in cui si riporta l'andamento dell'ossidante fotochimico per le due stazioni di monitoraggio, si osserva un andamento ben definito delle concentrazioni, caratterizzato da un punto di minimo intorno alle ore 7 del mattino, seguito da una risalita delle concentrazioni che culmina intorno alle ore 15, e una graduale diminuzione fino ad arrivare alle ore 24.

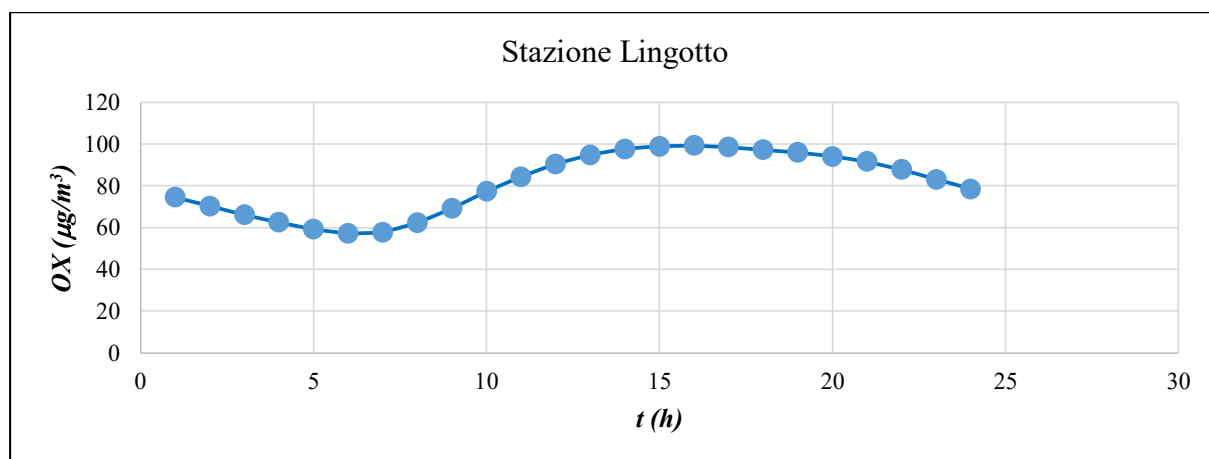


Figura 6. 19 - Valori medi di concentrazione nell'arco delle giornata - stazione Lingotto

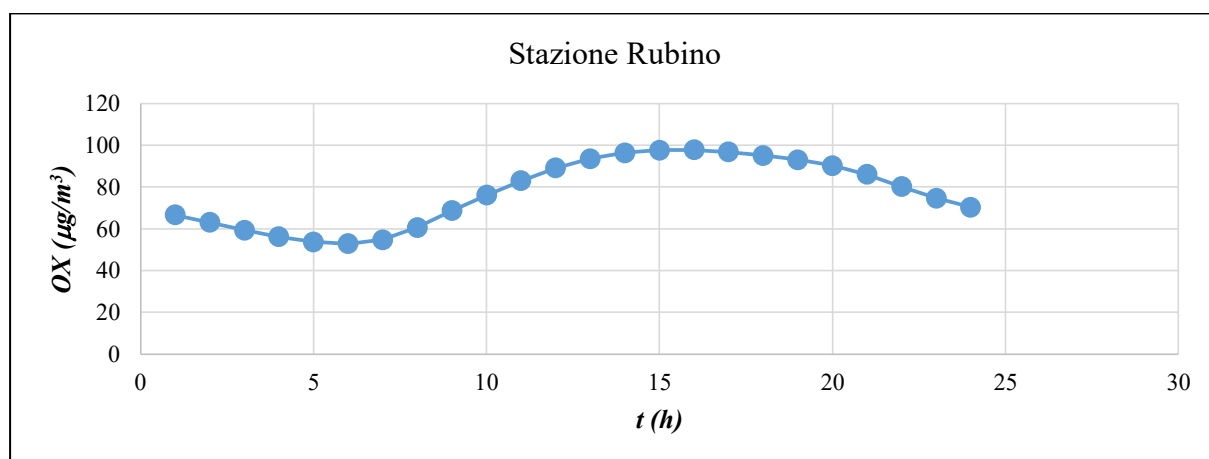


Figura 6. 20 - Valori medi di concentrazione nell'arco delle giornata - stazione Rubino

6.6 Rapporto tra specie azotate e temperatura

Ulteriore fase di questo lavoro di tesi ha riguardato il rapporto tra specie azotate e temperatura. Come già osservato negli scatter plot relativi alla stagione calda e alla stagione fredda, l'influenza della temperatura sulla distribuzione delle contrazioni di NO_x e NO_2 risulta essere particolarmente rilevante al punto tale da porre l'attenzione e indagare sull'incidenza della variazione di temperatura sulle concentrazioni degli NO_x e del NO_2 nel dominio della troposfera.

Lo studio prende in considerazione le concentrazioni di NO_x e NO_2 nel corso dell'anno 2018, in relazione alle temperature rilevate in una stazione meteorologica nei pressi della città di Torino. I dati relativi alle temperature, registrati con frequenza di rilevazione del dato pari a 20 minuti, dopo essere stati sottoposti ad un'attenta analisi per individuare alcune anomalie della strumentazione di misura, sono stati mediati al fine di determinare il valore medio di temperatura per ogni ora di campionamento.

In Figura 6.21 e 6.22 sono riportati gli scatter plot delle concentrazioni di NO_2 in funzione NO_x , classificate sulla base di diversi range di temperatura così come riportato nella legenda.

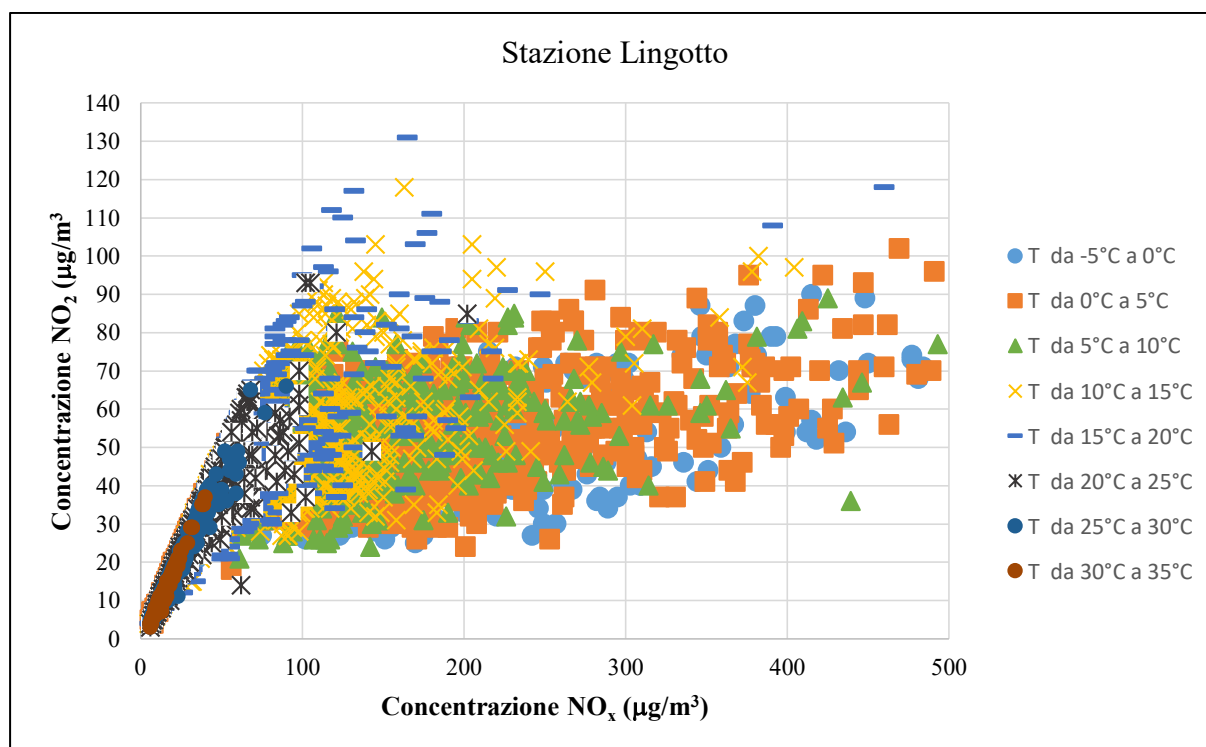


Figura 6. 21 - Distribuzione delle concentrazioni in relazione ai diversi range di temperatura - stazione Lingotto

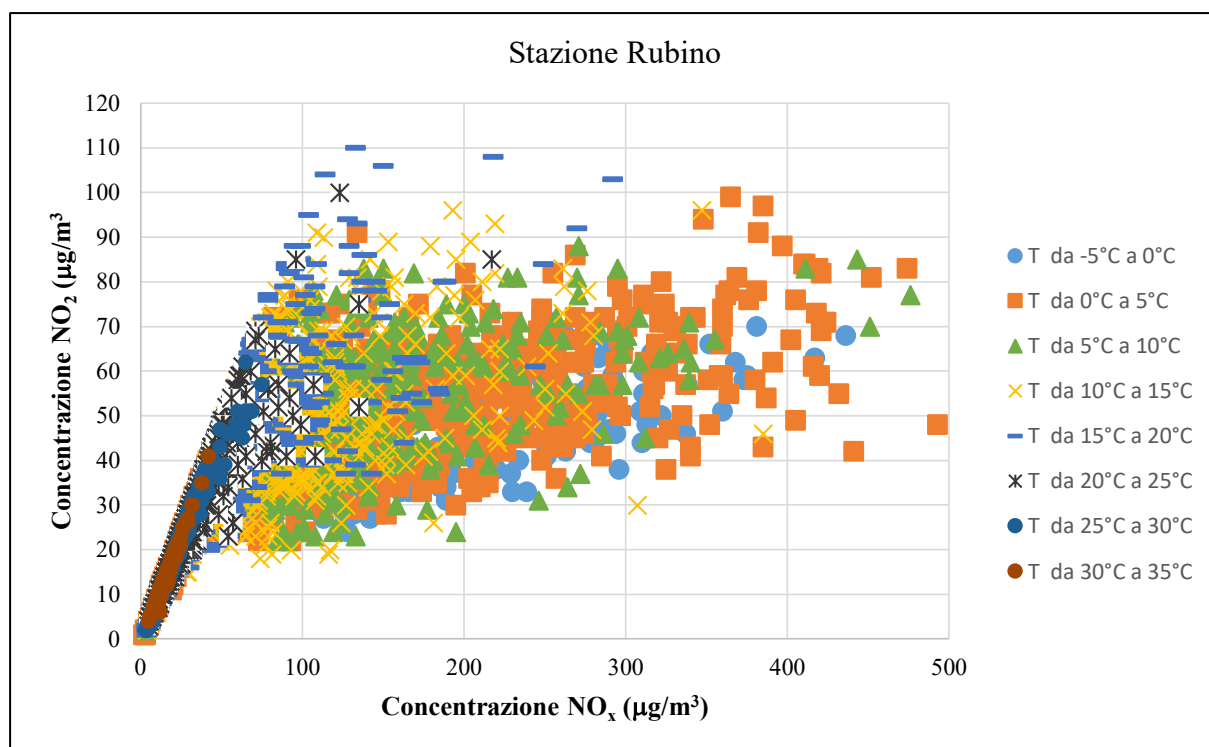


Figura 6. 22 - Distribuzione delle concentrazioni in relazione ai diversi range di temperatura - stazione Rubino

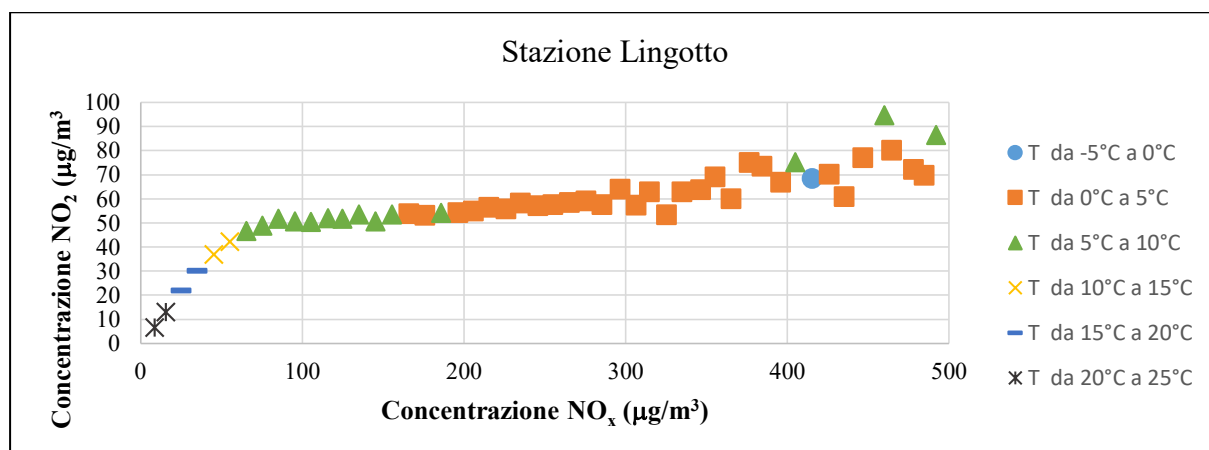


Figura 6. 23 - Andamento delle concentrazioni medie in relazione ai diversi range di temperatura - stazione Lingotto

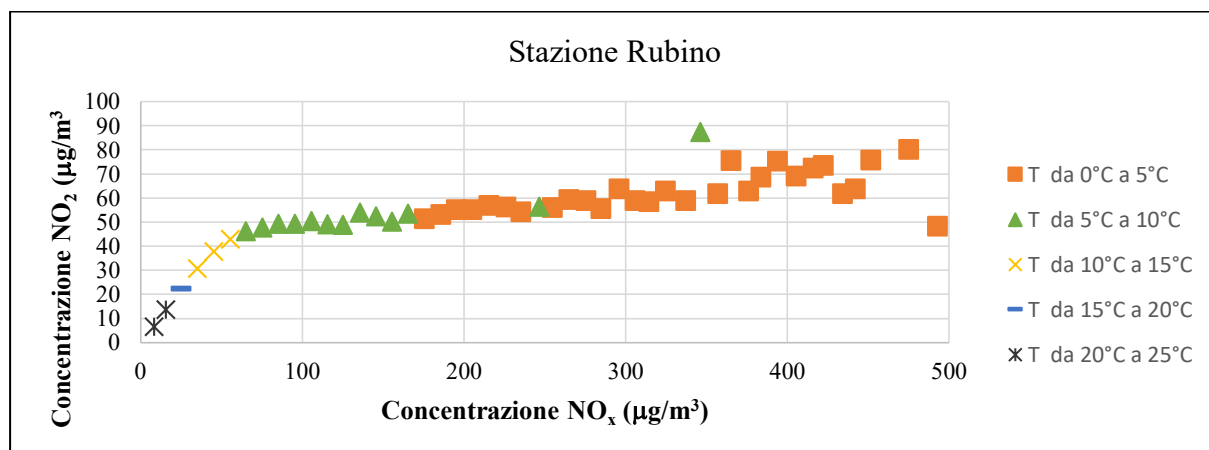


Figura 6. 24 - Andamento delle concentrazioni medie in relazione ai diversi range di temperatura - stazione Rubino

In entrambi i grafici di Figura 6.21 e 6.22, risulta evidente come l'intervallo $0 \div 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per NO_x , sia caratterizzato da range di temperature superiori ai 20°C , con valori di concentrazione di NO_2 che aumentano al diminuire della temperatura. Nell'intervallo $100 \div 300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per NO_x , si ha una distribuzione più fitta che occupa un dominio più ampio delle concentrazioni di NO_2 , che varia dai 20 agli $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con temperature comprese principalmente tra 20 e 5°C . Oltre i $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per NO_x , si osserva una maggiore dispersione della distribuzione con temperature che non superano i 10°C . Quanto appena descritto viene mostrato in maniera ancora più chiara nei grafici in Figura 6.23 e 6.24, dove si riporta l'andamento dei valori medi di concentrazione, mediati in classi di $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, in riferimento ai diversi range di temperatura.

In ultima analisi, è stato osservato l'andamento del rapporto NO_2/NO_x in funzione della variazione di temperatura. Mediante il software Matlab, la distribuzione del rapporto tra concentrazioni è stata approssimata con una funzione polinomiale di grado 5 che restituisce i coefficienti della curva di fitting. In entrambi i grafici riportati in Figura 6.25 e 6.26, relativi rispettivamente alla stazione Lingotto e alla stazione Rubino, viene evidenziato un andamento ascendente, caratterizzato da una parte iniziale a cui corrispondono temperature inferiori a 5°C e valori del rapporto NO_2/NO_x compresi nell'intervallo $0.1 \div 0.3$, e una parte centrale in cui il rapporto aumenta abbastanza rapidamente fino alla temperatura di circa 15°C in cui si registra il picco per entrambe le curve, e una parte finale in cui si osserva un andamento dissimile tra le due funzioni polinomiali.

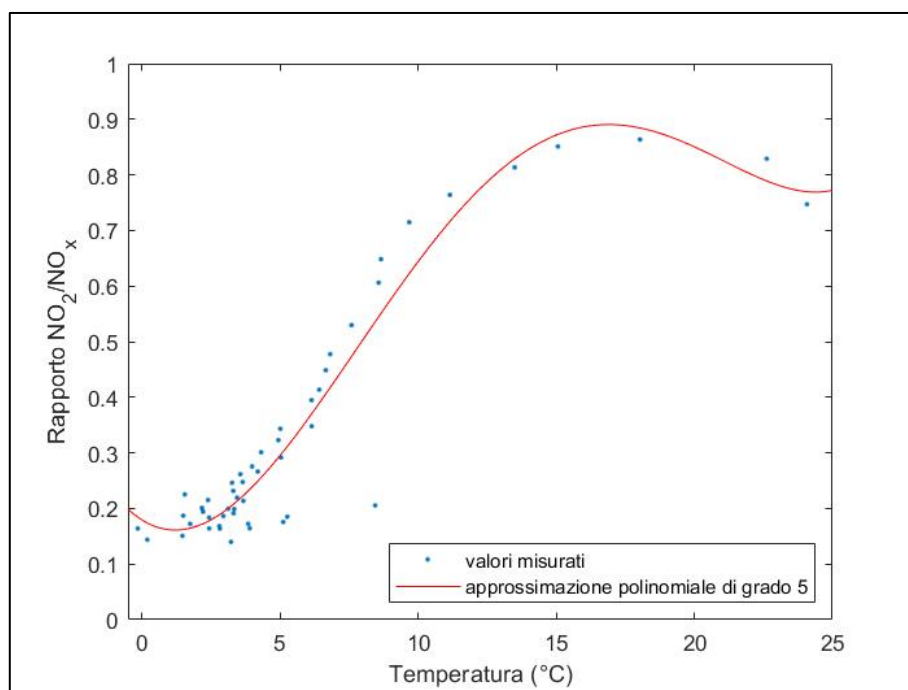


Figura 6. 25 - Rapporto NO_2/NO_x in funzione della temperatura - stazione Lingotto

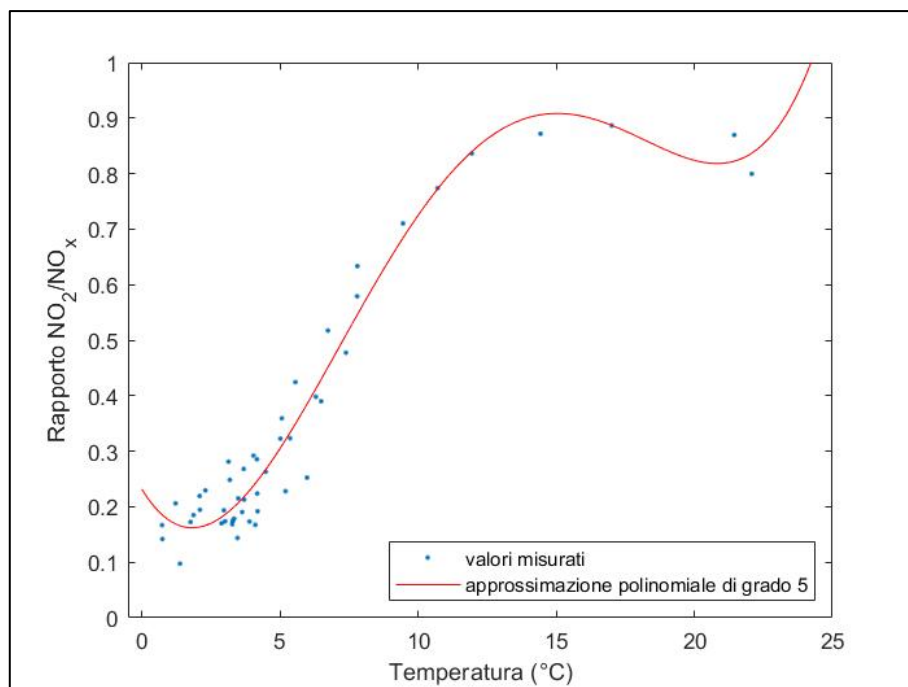


Figura 6. 26 - Rapporto NO_2/NO_x in funzione della temperatura - stazione Rubino

Tabella 6 10 - Equazioni e parametri delle funzioni polinomiali

Stazione Lingotto - Linear model Poly5:	Stazione Rubino - Linear model Poly5:
$y(x) = p1 * x^5 + p2 * x^4 + p3 * x^3 + p4 * x^2 + p5 * x + p6$	$y(x) = p1 * x^5 + p2 * x^4 + p3 * x^3 + p4 * x^2 + p5 * x + p6$
where x is normalized by mean 5.716 and std 5.121 con $y = \text{NO}_2/\text{NO}_x$ e $x = \text{temperatura}$	where x is normalized by mean 5.587 and std 4.75 con $y = \text{NO}_2/\text{NO}_x$ e $x = \text{temperatura}$
Coefficients (with 95% confidence bounds):	Coefficients (with 95% confidence bounds):
p1 = 0.0008719 (-0.007758, 0.009501)	p1 = 0.0008197 (-0.008569, 0.01021)
p2 = 0.006747 (-0.03961, 0.0531)	p2 = 0.01491 (-0.03418, 0.06401)
p3 = -0.07601 (-0.1355, -0.01655)	p3 = -0.111 (-0.1691, -0.05288)
p4 = 0.08388 (0.005013, 0.1627)	p4 = 0.09809 (0.02871, 0.1675)
p5 = 0.3409 (0.274, 0.4078)	p5 = 0.3937 (0.3357, 0.4516)
p6 = 0.3408 (0.3084, 0.3732)	p6 = 0.3516 (0.3266, 0.3766)

CAPITOLO 7: RELAZIONI EMPIRICHE DEL CASO STUDIO

La parte finale di questo lavoro di tesi ha riguardato la ricerca di specifiche relazioni empiriche che potessero approssimare i dati ottenuti mediante il monitoraggio delle concentrazioni di composti azotati nelle stazioni di Lingotto e di Rubino, ubicate entrambe nel comune di Torino.

Differentemente dallo studio prodotto da Clapp e Jenkin (2001), e riportato nel paragrafo 5.4, nel quale si tiene in considerazione non solo le concentrazioni totali di ossidanti presenti, ma anche la costante cinetica K e il parametro J (impropriamente anch'esso una costante cinetica), il modello adottato in questo studio per la definizione delle relazioni empiriche prende spunto dal lavoro svolto da Derwent e Middleton (1996) e da Dixon et al. (2001) (entrambi descritti nel capitolo 5). In ambedue gli studi, i valori di concentrazione osservati vengono disposti in ordine crescente in base alle concentrazioni di NO_x e suddivisi in classi con la finalità di ricavare i valori medi di concentrazione per ogni classe per la specie NO_x e la specie NO_2 . Mentre Derwent e Middleton definiscono un'equazione polinomiale che esprime la concentrazione di NO_2 in funzione del logaritmo in base 10 della concentrazione di NO_x , Dixon elaborata una funzione polinomiale sempre in relazione alla funzione logaritmica della concentrazione di NO_x , ma che restituisce un valore adimensionale del rapporto di concentrazione NO_2/NO_x . Sulla base di queste considerazioni, in questo elaborato si è scelto di derivare le funzioni polinomiali sulla base dei valori medi restituiti dalla suddivisione in classi di 10 in 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in funzione della specie NO_x . Il risultato finale è stato quello di ottenere un'equazione polinomiale, funzione delle concentrazioni di NO_x , in grado di restituire rapidamente il corrispettivo valore di concentrazione della specie NO_2 .

Lo studio, basato sui dati reperiti dal Portale Ariaweb della Regione Piemonte, tenuto conto dell'analisi delle frequenze di rilevazione per valori di concentrazione riportata nel capitolo precedente, ha preso in esame il set di dati validati delle concentrazioni NO_x che rientra nell'intervallo di concentrazione $0 \div 500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ciò al fine di garantire un'elaborazione dei dati svolta su un set di valori il più consistente possibile. Le relazioni empiriche sono state ricavate sia per il set di dati complessivi, che per tutte le fasce temporali prese in considerazione nell'analisi statistica.

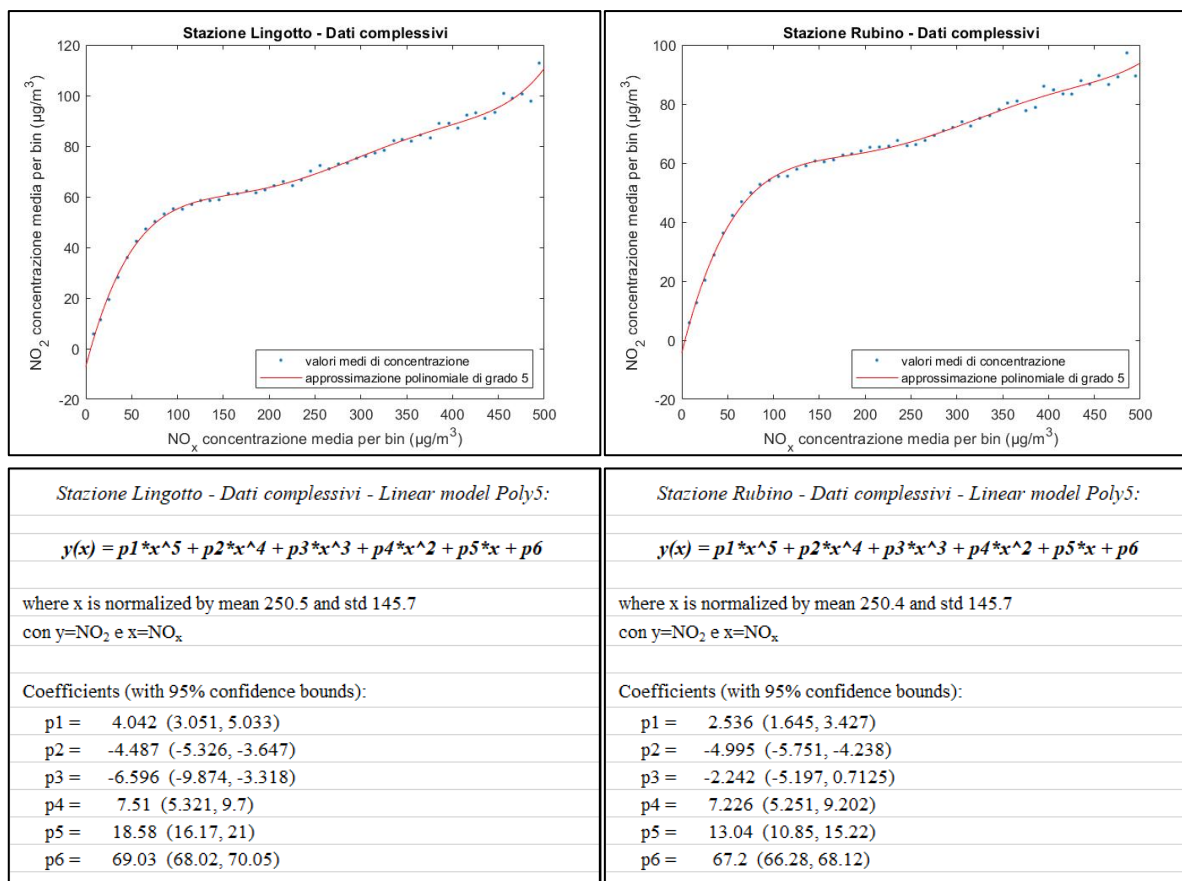


Figura 7. 1 - Approssimazioni polinomiali e parametri delle curve - Dati complessivi

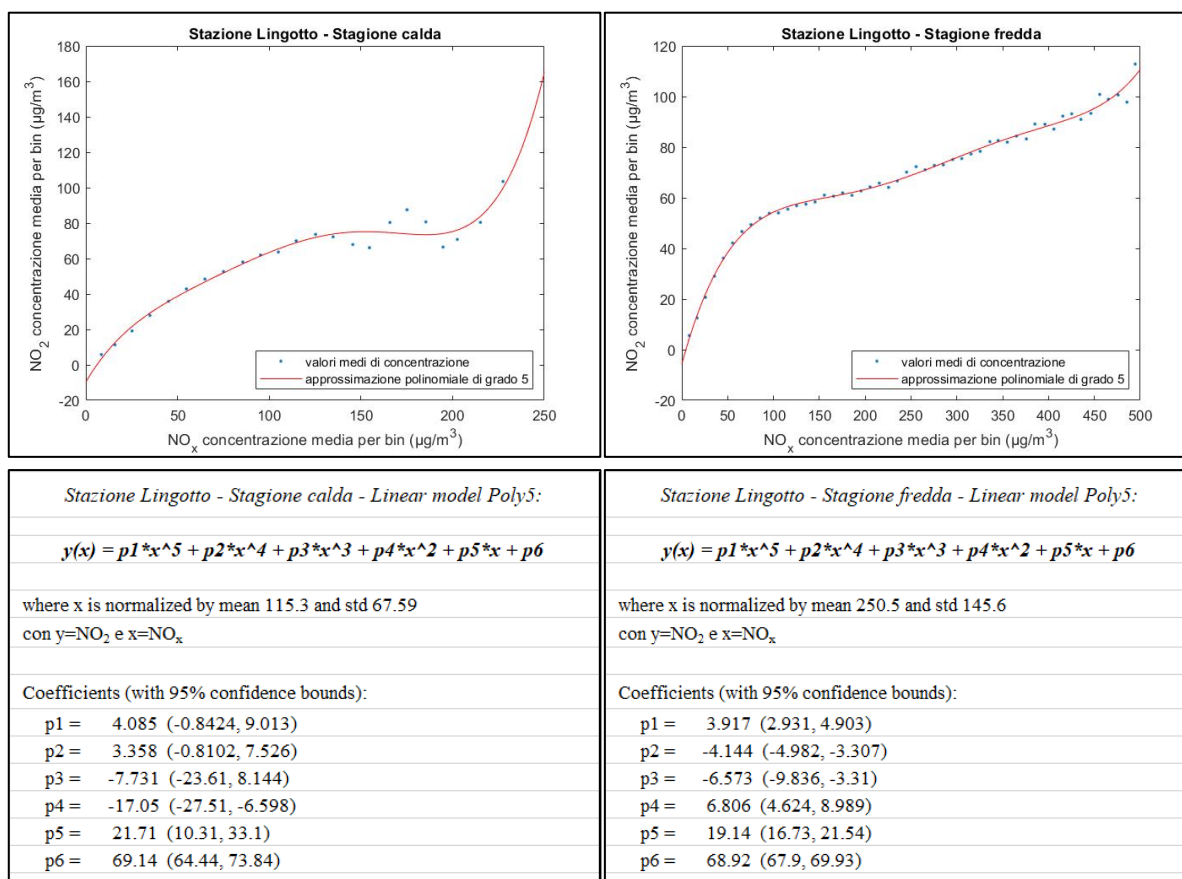


Figura 7. 2 - Approssimazioni polinomiali e parametri delle curve - stagione calda e stagione fredda - stazione Lingotto

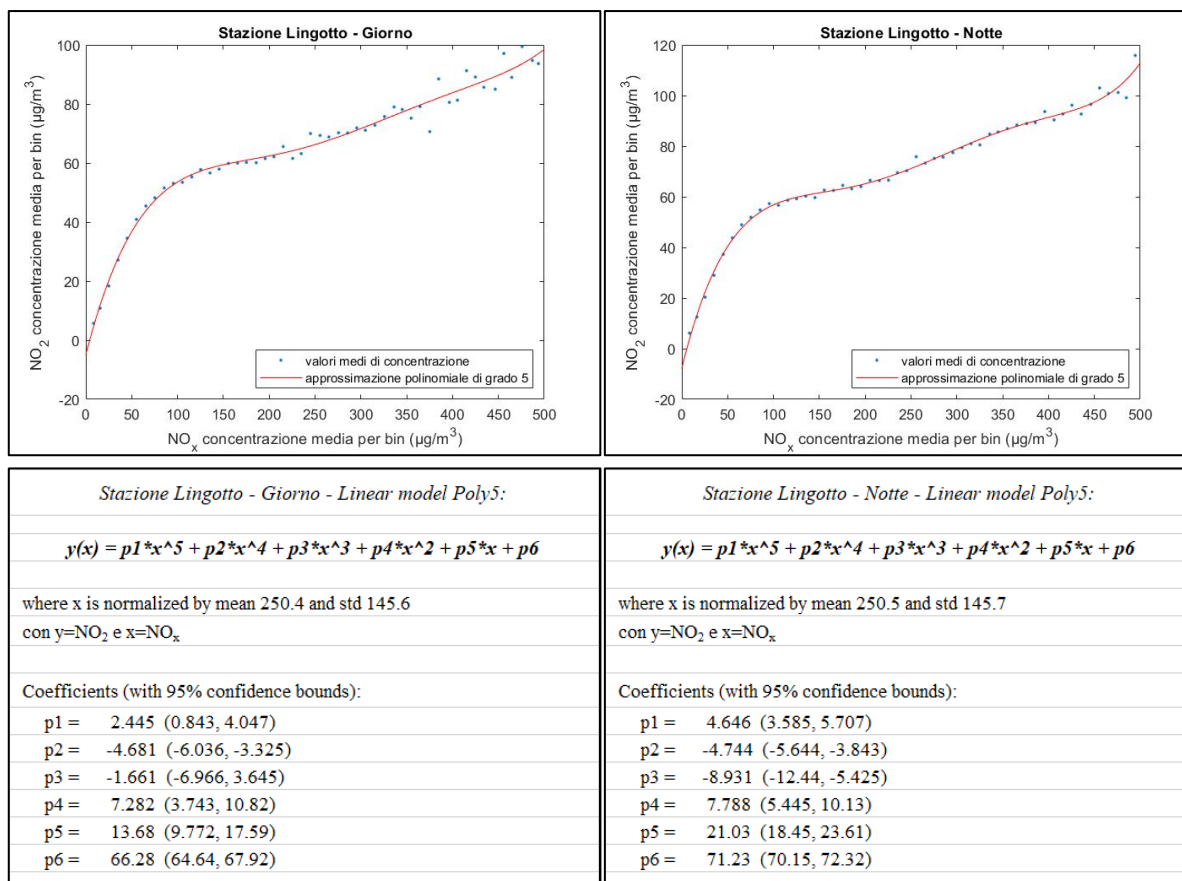


Figura 7.3 - Approssimazioni polinomiali e parametri delle curve - giorno e notte - stazione Lingotto

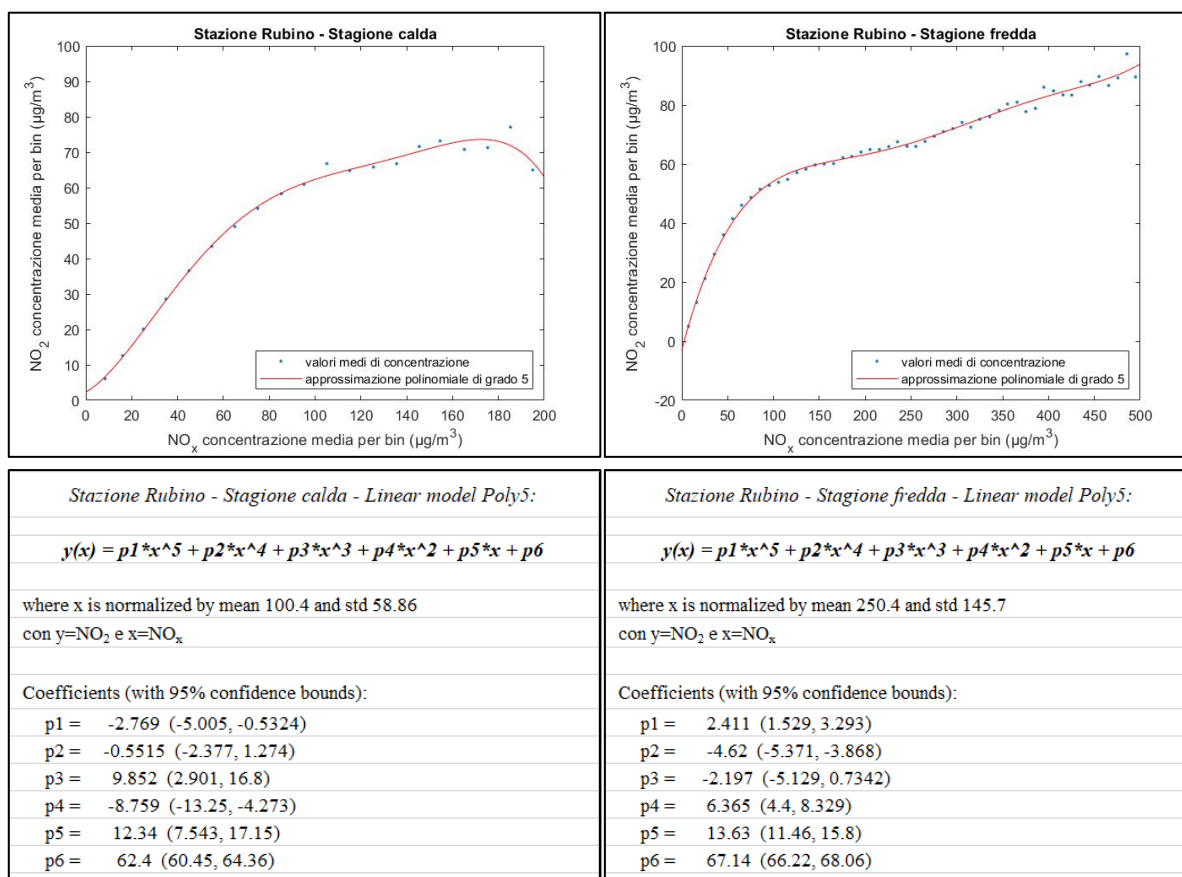


Figura 7.4 - Approssimazioni polinomiali e parametri delle curve - stagione calda e stagione fredda - stazione Rubino

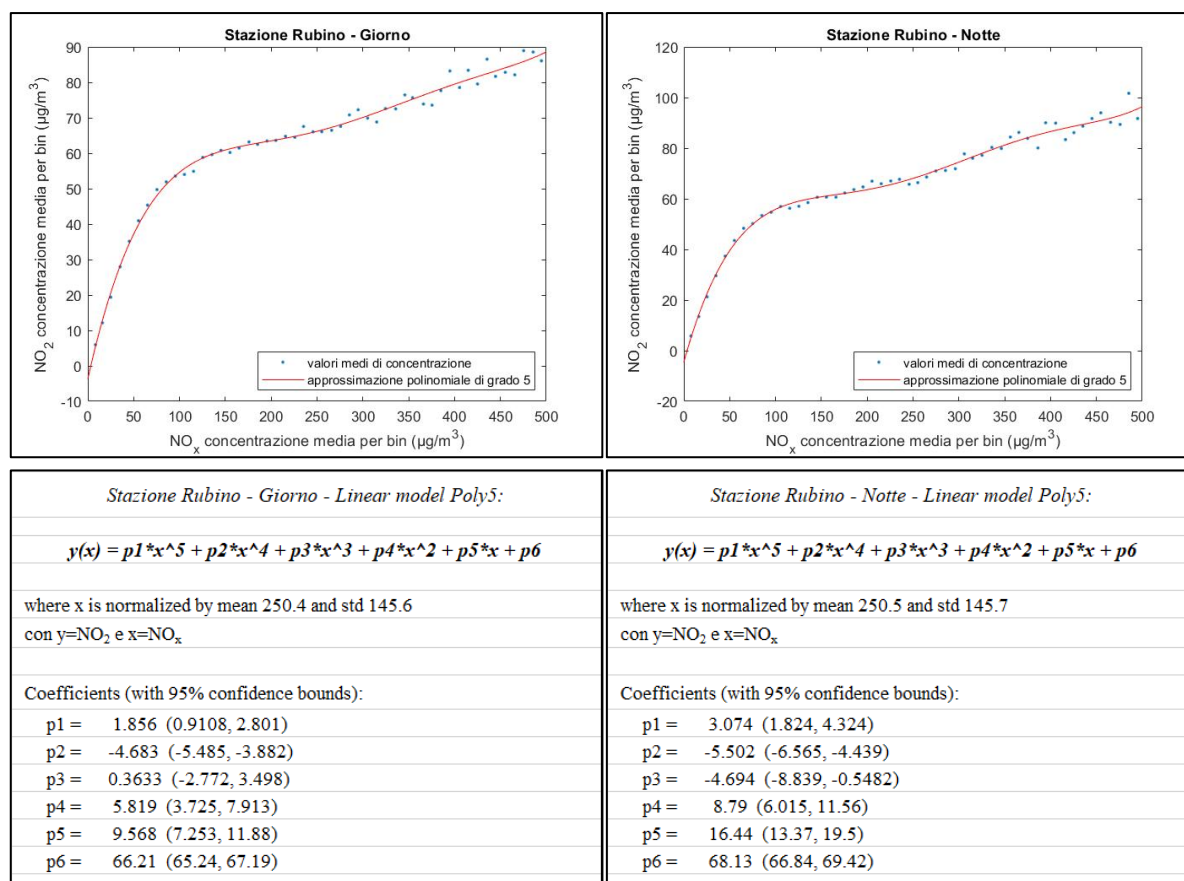


Figura 7. 5 - Approssimazioni polinomiali e parametri delle curve - giorno e notte - stazione Rubino

L'approssimazione ai valori di concentrazione è stata realizzata mediante utilizzo del Software Matlab, impiegando la funzione comando *Polyfit* e ricercando il grado polinomiale adeguato per l'adattamento della curva empirica ai dati di input. In seguito ad alcune simulazioni di approssimazione si è scelto di utilizzare la funzione polinomiale di grado 5 che è quella in grado di garantire una curva il più possibile corrispondente alla distribuzione dei dati.

In Figura 7.1, dove sono riportate le curve di approssimazione della funzione polinomiale per la stazione Lingotto e per la stazione Rubino, si evidenzia un andamento similare tra le due funzioni, con una rapida ascesa delle concentrazioni di NO_2 nell'intervallo di concentrazione $0 \div 100 \mu g/m^3$ di NO_x , a cui segue una più morbida salita della curva. Interessante notare come in entrambi i grafici sia presente un lieve punto di flesso individuato nell'intervallo $140 \div 160 \mu g/m^3$ di NO_x . Si riscontra un'unica differenza nella parte finale, in cui la curva relativa alla stazione Lingotto ha una coda verso l'alto, mentre la curva relativa alla stazione Rubino mostra un finale in linea con l'andamento della funzione.

Tale andamento delle curve si ripropone in tutti gli altri grafici relativi alle diverse fasce temporali, a meno delle specifiche altezze delle curve funzione delle peculiari condizioni che

caratterizzano i singoli periodi temporali presi in analisi. Fanno eccezione le curve di Figura 7.2 e 7.4 inerenti all'approssimazione dei dati della stagione calda. Questo è facilmente spiegabile dall'analisi degli scatter plot riportati nel capitolo precedente, in cui si può osservare come la totalità dei valori di concentrazione registrati e conseguentemente validati, rientra nel dominio di concentrazione $0 \div 400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per NO_x , e $0 \div 140 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per NO_2 .

In ultima analisi, si è ritenuto opportuno effettuare per il set dei dati complessivi, un confronto tra la distribuzione dei dati rilevati, le curve inerenti le relazioni empiriche derivate mediante il Software Matlab e le curve prodotte dalle relazioni empiriche di studi precedenti elaborate inserendo i valori mediati ottenuti in questo studio.

I valori mediati sono stati ricalcolati e convertiti da $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in ppb (parti per miliardo) utilizzando per la specie NO_2 un fattore di conversione pari a 0.53, determinato sulla base della massa molecolare del composto ($\text{NO}_2 = 46.0055 \text{ g/mol}$). [17]

Per la conversione della specie NO_x , non potendo definire un valore specifico di massa molecolare, in considerazione del gruppo di composti azotati a cui si fa riferimento nella valutazione delle specie azotate, e tenuto conto in particolare della massa molecolare della specie NO (30.01 g/mol), è stato adottato arbitrariamente un fattore di conversione pari a 0.7.

I nuovi valori mediati sono stati inseriti successivamente come dati di input nel Software Matlab ricavando nuove relazione empiriche caratterizzate da parametri scalati in funzione della diversa unità di misura parti per miliardo (ppb).

Tabella 7. 1 - Relazioni empiriche per i dati complessivi espressi in ppb

<i>Stazione Lingotto - Dati complessivi - Linear model Poly5:</i>	<i>Stazione Rubino - Dati complessivi - Linear model Poly5:</i>
$y(x) = p1 * x^5 + p2 * x^4 + p3 * x^3 + p4 * x^2 + p5 * x + p6$	$y(x) = p1 * x^5 + p2 * x^4 + p3 * x^3 + p4 * x^2 + p5 * x + p6$
where x is normalized by mean 175.3 and std 102 con $y=\text{NO}_2$ e $x=\text{NO}_x$ (in ppb)	where x is normalized by mean 175.3 and std 102 con $y=\text{NO}_2$ e $x=\text{NO}_x$ (in ppb)
Coefficients (with 95% confidence bounds):	Coefficients (with 95% confidence bounds):
p1 = 2.142 (1.617, 2.667)	p1 = 1.344 (0.8717, 1.816)
p2 = -2.378 (-2.823, -1.933)	p2 = -2.647 (-3.048, -2.246)
p3 = -3.496 (-5.233, -1.759)	p3 = -1.188 (-2.754, 0.3776)
p4 = 3.981 (2.82, 5.141)	p4 = 3.83 (2.783, 4.877)
p5 = 9.85 (8.57, 11.13)	p5 = 6.909 (5.752, 8.066)
p6 = 36.59 (36.05, 37.13)	p6 = 35.61 (35.13, 36.1)

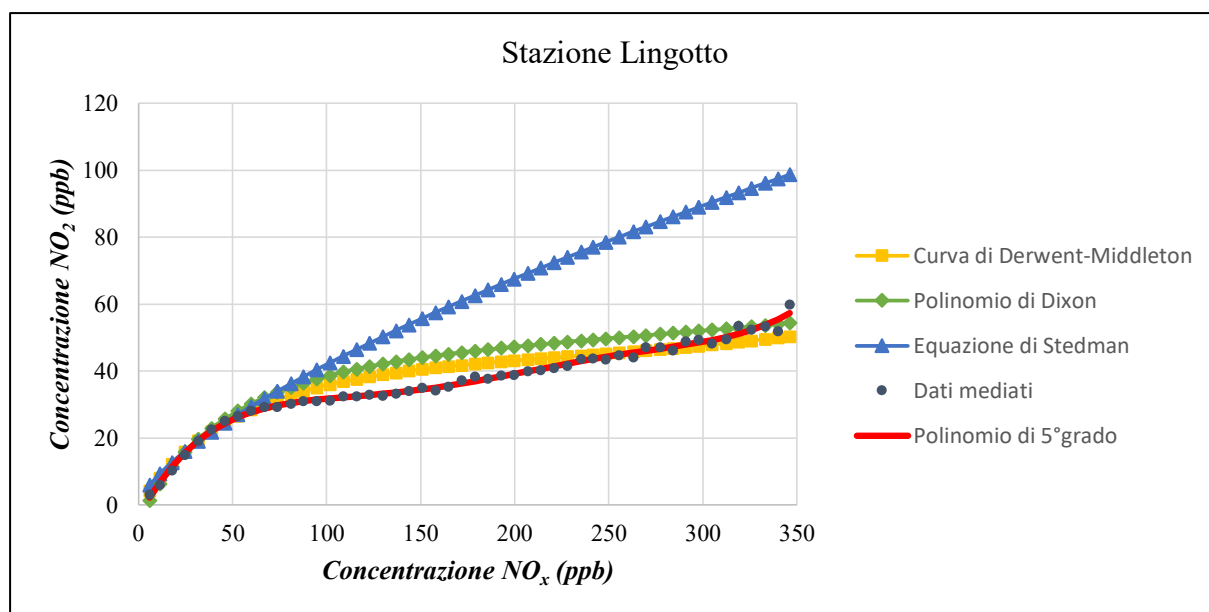


Figura 7. 6 - Confronto curve dati complessivi - Stazione Lingotto

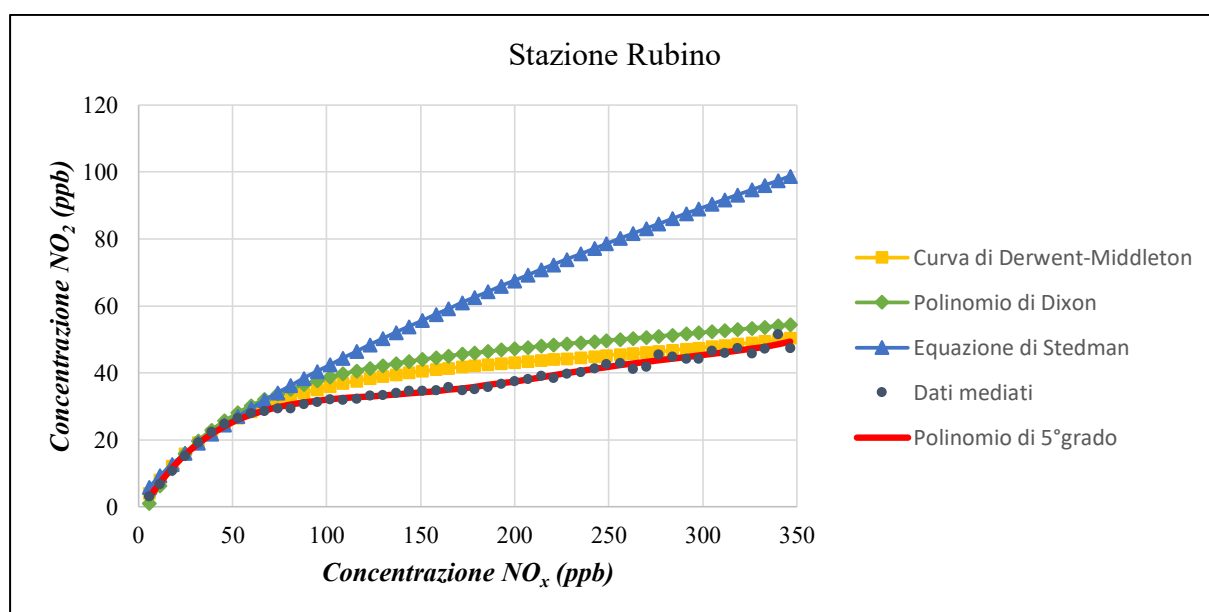


Figura 7. 7 - Confronto curve dati complessivi - Stazione Rubino

Le relazioni empiriche messe a confronto sono le seguenti:

- Curva di Derwent-Middleton $[NO_2] = 2.166 - [NO_x](1.236 - 3.348 A_{10} + 1.933 A_{10}^2 - 0.326 A_{10}^3)$
con $A_{10} = \log_{10}([NO_x])$
- Polinomio di Dixon $Y_2 = -3.08308 + 7.472477 A_{10} - 5.11636 A_{10}^2 + 1.381938 A_{10}^3 - 0.12919 A_{10}^4$
con $Y_2 = [NO_2]/[NO_x]$ e $A_{10} = \log_{10}([NO_x])$
- Equazione di Stedman $[NO_2] = \chi ([NO_x])^{0.6887}$
con χ scelto arbitrariamente pari a 1.76 tra i diversi valori indicati da Stedman

In entrambi i grafici riportati in Figura 7.6 e 7.7 si evidenzia un andamento paritetico perfettamente sovrapponibile delle curve fino ad un valore di concentrazione di NO_x pari 60 ppb. Superato tale valore, le curve iniziano a seguire sviluppi diversi, in particolare la curva relativa all'equazione di Stedman, tende verso l'alto distaccandosi completamente dalle altre, ampliando questo margine in correlazione all'aumento delle concentrazioni di NO_x .

La curva di Derwent-Middleton e la curva inerente il polinomio di Dixon seguono invece una tendenza simile contraddistinta da valori leggermente superiori in favore dell'equazione ricavata da Dixon. Per entrambe le curve si registra comunque un rapido aumento delle concentrazioni di NO_2 nell'intervallo $0 \div 50$ ppb per NO_x , a cui segue un incremento delle concentrazioni più leggero che continua però in maniera costante fino ai valori finali osservati. Le curve relative ai polinomi di 5° grado ottenute mediante il Software Matlab, si avvicinano di molto alle curve appena citate, rivelando una discrepanza più o meno marcata dei valori nell'intervallo di concentrazione $80 \div 230$ ppb di NO_x per la stazione Lingotto, e $70 \div 280$ ppb di NO_x per la stazione Rubino. In ambedue i grafici, superato il valore di 300 ppb di NO_x , le curve tendono a ritornare in sintonia con l'andamento delle curve di Derwent-Middleton e di Dixon, riscontrando solo per la stazione Lingotto una tendenza verso l'alto sul finale che supera seppur di poco le due curve.

Le relazioni empiriche prodotte in questo lavoro di tesi sulla base dei valori di concentrazione osservati, si sono rivelate confrontabili con le relazioni empiriche di studi precedenti, in particolar modo con quelle ricavate da Derwent-Middleton e da Dixon. L'evidente differenza osservata nel confronto tra le curve polinomiali e l'equazione di Stedman, può essere imputata in prima analisi ad una relazione, quest'ultima, più "rigida", basata su un solo parametro che varia in funzione del contesto urbano a cui si fa riferimento.

Lo studio ha messo in evidenza una maggiore consonanza delle relazioni empiriche polinomiali con i dati di concentrazione rilevati, definendo un modello di valutazione per le concentrazioni di possibili scenari futuri più che adeguato ad essere impiegato dagli enti di protezione ambientale per una prima indagine al fine di delineare possibili interventi di mitigazione dell'eccesso di inquinanti.

Si lascia a futuri approfondimenti la valutazione di un possibile set di relazioni empiriche, ciascuna derivata in contesti urbani differenti, al fine di adottare in base alle caratteristiche del sito oggetto di studio, la relazione più adeguata a raffigurare lo scenario osservato.

CONCLUSIONI

Questo lavoro di tesi, sulla base dello storico degli studi effettuati sulla formazione e reazione degli NO_x in atmosfera e sulla base delle relazioni empiriche prodotte in studi precedenti, ha analizzato le serie storiche delle concentrazioni di NO_x , NO_2 , NO e O_3 rilevate nel periodo 2015 – 2019 da due stazioni di monitoraggio del Sistema Regionale di Rilevamento della Qualità dell'Aria della Regione Piemonte, ubicate entrambe nella città di Torino.

Lo studio ha preso in esame la distribuzione delle concentrazioni di NO_x e NO_2 in diverse fasce temporali, evidenziando alcune differenze nella dispersione dei dati validati e ricavando in ultima analisi specifiche relazioni empiriche per la determinazione di valori di concentrazione di NO_2 in funzione delle concentrazioni di NO_x .

L'elaborazione delle suddette relazioni empiriche è stata condotta prendendo spunto dagli studi effettuati da Derwent e Middleton (1996) e da Dixon et al. (2001), derivando funzioni polinomiali adattate ai valori medi di concentrazione restituiti dalla suddivisione in classi di 10 in 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in funzione della specie NO_x . Mediante utilizzo del Software Matlab sono state ricavate tutte le funzioni polinomiali con approssimazione di grado 5 inerenti le diverse fasce temporali prese in esame. La scelta di una funzione polinomiale per descrivere l'andamento delle concentrazioni della specie NO_2 in funzione delle concentrazioni della specie NO_x è dovuta al fatto di poter ricavare rapidamente un valore di concentrazione, utile in prima analisi anche agli enti di protezione ambientale per delineare possibili interventi di mitigazione dell'eccesso di inquinanti.

Gli scatter plot relativi ai dati complessivi delle due stazioni monitoraggio, descrivono una differente disposizione dei punti, che può essere riconducibile ad un diverso contesto urbano in cui sono situate le stazioni. La dissonanza tra un contesto prettamente residenziale (stazione di Rubino) ed un altro caratterizzato dalla copresenza di edifici ad uso abitativo e industrie di varia natura (stazione di Lingotto), porta a dover considerare un apporto maggiore nel computo delle concentrazioni emesse in un ambito industriale/residenziale dovute ad una presenza maggiore di camini industriali ma anche ad un trasporto veicolare a motore più intenso. Tale teoria trova riscontro in diversi studi (Jenkin, 2004b; Carslaw, 2005; Carslaw and Beevers, 2004a, b, 2005a, b; Carslaw et al., 2007), che evidenziano l'incidenza del trasporto veicolare su gomma come una delle principali cause dell'incremento del rapporto di concentrazione NO_2/NO_x nelle aree urbane oggetto di studio. Questo viene confermato dai grafici prodotti, che mostrano un

rapporto NO_2/NO_x superiore nella stazione di Lingotto una volta superato il valore $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per NO_x .

Ulteriori differenze si ritrovano negli scatter plot inerenti la stagione calda e la stagione fredda, dove le distribuzioni risultano fortemente dissimili tra loro, inducendo a dedicare una parte delle riflessioni di questo elaborato sulla valutazione della relazione che insiste tra temperatura e concentrazioni di ossidi di azoto. L'approfondimento, svolto sui dati dell'anno 2018, e dedicato alle concentrazioni di NO_x e NO_2 correlate alla variazione di temperatura, ha rilevato per entrambe le stazioni di monitoraggio un forte aumento delle concentrazioni di NO_2 al diminuire della temperatura.

Alcune considerazioni vanno espresse anche sui risultati ottenuti dall'analisi del rapporto tra ossidi di azoto e ozono troposferico e riportati nei grafici che descrivono l'andamento delle concentrazioni di questi composti nell'arco delle 24 ore. È stato osservato come all'aumentare delle concentrazioni di O_3 si registra una conseguente riduzione delle concentrazioni di NO_x , dovuta sostanzialmente alle reazioni chimiche del ciclo fotostazionario che si instaura tra le due specie. In particolare vengono confermate le osservazioni già riportate in *Jenkin 2004a*, riguardanti le componenti principali dell'ossidante fotochimico *OX*, che risultano essere la frazione di O_3 in condizioni di basse concentrazioni di NO_x , e la frazione di NO_2 in condizioni di alte concentrazioni di NO_x .

Le relazioni empiriche prodotte in questo lavoro si sono rivelate confrontabili con le relazioni empiriche di studi precedenti, in particolar modo con quelle ricavate da Derwent-Middleton e da Dixon. Lo studio ha messo in evidenza una maggiore consonanza delle relazioni empiriche polinomiali con i dati di concentrazione rilevati, definendo un modello di valutazione per le concentrazioni di possibili scenari futuri.

Si lascia a future valutazioni la determinazione di un possibile set di relazioni empiriche, ciascuna derivata in contesti urbani differenti, al fine di adottare in base alle caratteristiche del sito oggetto di studio, la relazione più adeguata a raffigurare lo scenario osservato.

Necessita di un ulteriore approfondimento l'analisi della distribuzione delle concentrazioni di NO_x con valori superiori a $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$, che non è stato possibile trattare in questo elaborato per insufficienza di dati del campione preso in esame.

Bibliografia e sitografia

- [1] ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Report 302/2018, «*Analisi dei trend dei principali inquinanti atmosferici in Italia (2008-2017)*», 2018.
- [2] ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Rapporto 68/2016, «*Inquinamento atmosferico nelle aree urbane ed effetti sulla salute*», 2016.
- [3] European Environment Agency, «*Air quality in Europe - 2019 report*», 2019.
- [4] ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale, Report 319/2020, «*Italian Emission Inventory 1990-2018*», 2020.
- [5] Arpa Regione Emilia Romagna, «*L'aria in Emilia-Romagna. Normativa*» Trattato da: https://www.arpae.it/dettaglio_generale.asp?id=3885&idlivello=2078 [Online]
- [6] Università degli Studi di Napoli, «*Lezione Combustione 2*», Trattato da: <http://wpage.unina.it/ragucci/Lezione%2015%20NOx.pdf> [Online]
- [7] «Y.B. Zeldovich, Acta Physico-Chem. URSS, 21 (1986), 577».
- [8] Environment Agency, Science Report: SC030171/SR2, «*Review of methods for NO to NO₂ conversion in plume short ranges*», 2007.
- [9] Dixon J., Middleton D. R. e Derwent R. G. (2000), «*Using Measurements of Nitrogen Oxides to Estimate the Emission Controls Required to Meet the UK Nitrogen Dioxide Standard*».
- [10] Carslaw D.C., Beevers S.D., Fuller G. (2001), «*An Empirical Approach for the Prediction of Annual Mean Nitrogen Dioxide Concentrations in London*», Atmospheric Environment, Volume 35, 1505-1515.
- [11] Clapp L.J. and Jenkin, M.E. (2001), «*Analysis of the Relationship between Ambient Levels of O₃, NO₂ and NO as a Function of NO_x in the UK*», Atmospheric Environment, Volume 35, 6391-6405.
- [12] Michael E. Jenkin (2004), «*Analysis of sources and partitioning of oxidant in the UK—Part 1: the -dependence of annual mean concentrations of nitrogen dioxide and ozone*», Atmospheric Environment, Volume 38, 5117-5129.
- [13] Arpa Regione Piemonte, Portale Ariaweb - Sistema Regionale di Rilevamento della Qualità dell'aria della Regione Piemonte <http://www.regione.piemonte.it/ambiente/aria/rilev/ariaday/ariaweb-new/> [Online]

- [14] Arpa Regione Lazio, Centro Regionale della Qualità dell'Aria, «*Modello 200A – analizzatore di ossidi d'azoto*» Trattto da:
<http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/RQA/manuali/M200A.pdf> [Online]
- [15] Arpa Regione Lazio, Centro Regionale della Qualità dell'Aria, «*Modello 200E – analizzatore di ossidi d'azoto*» Trattto da:
<http://www.arpalazio.net/main/aria/doc/RQA/manuali/200E.pdf> [Online]
- [16] Mavroidis I., Chaloulakou A. (2011), «*Long-term trends of primary and secondary NO₂ production in the Athens area. Variation of the NO₂/NO_x ratio*», Atmospheric Environment, Volume 45, 6872-6879.
- [17] Markes International – Innovative Technology For Trace Organic Analysis,
<https://www.markes.com/Resources/Frequently-asked-questions/How-do-I-convert-units.aspx> [Online]