

# IMPLEMENTAZIONE DI NUOVE PARAMETRIZZAZIONI PER LA SIMULAZIONE DELL'AEROSOL ORGANICO CON CAMx: CASO DI STUDIO IN PIANURA PADANA NEL PERIODO ESTIVO

Barbara Basla<sup>1</sup>, Valentina Agresti<sup>2</sup>, Alessandra Balzarini<sup>2</sup>, Paolo Giani<sup>2,3</sup>,  
Guido Pirovano<sup>2</sup>, Stefania Gilardoni<sup>4</sup>, Marco Paglione<sup>5</sup>, Cristina Colombi<sup>6</sup>,  
Claudio Belis<sup>7</sup>, Vanes Poluzzi<sup>8</sup>, Giovanni Lonati<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Politecnico di Milano, Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale, Milano.

<sup>2</sup> RSE S.p.A. Milano.

<sup>3</sup> Università di Notre Dame, South Bend, Indiana (USA).

<sup>4</sup> CNR, Istituto di Scienze Polari, Milano.

<sup>5</sup> CNR, Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima, Bologna.

<sup>6</sup> Arpa Lombardia, Settore Monitoraggi Ambientali, Milano.

<sup>7</sup> European Commission, Joint Research Centre (JRC), Ispra, Italy.

<sup>8</sup> Arpa Emilia-Romagna, Centro Tematico Regionale Qualità dell'Aria, Bologna.

**Sommario** – In questo lavoro si presentano i risultati di simulazioni condotte con il modello CAMx per la ricostruzione dell'aerosol organico in pianura padana utilizzando gli schemi chimici SOAP e VBS. Con quest'ultimo schema, sono anche state sviluppate simulazioni con l'introduzione di nuove parametrizzazioni per il calcolo delle emissioni dei composti organici a volatilità intermedia, e con la revisione delle emissioni di aerosol organico primario e delle relative distribuzioni di volatilità. Le simulazioni hanno riguardato il trimestre estivo da maggio a luglio 2013 ed hanno utilizzato per la validazione dei risultati la composizione dell'aerosol organico ottenuta dall'analisi PMF di dati di campagne di misura effettuate a San Pietro Capofiume (BO) e ad Ispra (VA). Con riferimento al complesso dell'aerosol organico, il confronto con i dati sperimentali ha evidenziato che il passaggio allo schema VBS e l'introduzione di revisioni e nuove parametrizzazioni delle emissioni non ha prodotto effetti evidenti nei risultati delle simulazioni estive, diversamente dal caso invernale discusso in precedenti studi, essenzialmente perché le modifiche introdotte riguardano le emissioni antropiche, in particolare quelle da combustione di biomassa, che in estate hanno una rilevanza molto minore rispetto al periodo invernale mentre, al contrario, le emissioni di origine biogenica aumentano. Inoltre, non si può escludere un'influenza della maggiore partizione dell'aerosol organico verso la fase gassosa nel periodo estivo.

**Parole chiave:** particolato atmosferico, aerosol organico, modellistica, Pianura padana.

## IMPLEMENTATION OF NEW PARAMETRIZATIONS FOR ORGANIC AEROSOL MODELLING BY CAMx: CASE STUDY FOR THE SUMMER PERIOD IN THE PO VALLEY

**Abstract** – This work presents the results of simulations conducted with the CAMx model for the reconstruction of

organic aerosol in the Po Valley using the chemical schemes SOAP and VBS. With this latter scheme, simulations have also been developed introducing new parameterizations for the calculation of emissions of organic compounds with intermediate volatility, and revising the emissions of primary organic aerosol and the related volatility distributions. The simulations concerned the period from May to July 2013. Composition data of the organic aerosol obtained from the PMF analysis of data from measurement campaigns carried out in San Pietro Capofiume (BO) and Ispra (VA) were used to validate the results. With reference to the overall organic aerosol, the comparison with the experimental data showed that the transition to the VBS scheme and the introduction of revisions and new emission parameters did not produce evident effects on the results of the summer simulations, unlike the winter case, discussed in previous studies. This essentially because the changes introduced concern anthropogenic emissions, in particular those from biomass combustion, which in summer are much less important than in winter while, on the contrary, emissions of biogenic origin increase. Furthermore, an influence of the greater partitioning of the organic aerosol towards the gaseous phase in the summer period cannot be excluded.

**Keywords:** particulate matter, organic aerosol, modelling, Po valley.

Ricevuto il 17-11-2021; Correzioni richieste il 20-12-2021; Accettazione finale il 14-1-2022.

## 1. INTRODUZIONE

I modelli euleriani di chimica e trasporto degli inquinanti atmosferici (CTM) incontrano delle difficoltà nella corretta ricostruzione delle concentrazioni di aerosol organico (OA), che allo stato attuale sono sottostimate (Bergström et al., 2012). In particolare, data la complessità e la numerosità delle reazioni chimiche e fotochimiche che coinvolgono le migliaia di composti organici presenti

\* Per contatti: P.zza L. da Vinci 32, 20133 Milano. Tel. 02.23996430; fax 02 23996499. giovanni.lonati@polimi.it

in atmosfera, gli schemi modellistici tradizionali, come lo schema SOAP (*Secondary Organic Aerosol Processor*) (Kouvidat and Sartelet, 2015), manifestano difficoltà soprattutto nella riproduzione dell'aerosol organico secondario (SOA, *secondary organic aerosol*) (Woody et al., 2016; Hodzic et al., 2010). Queste difficoltà sono state in parte superate con il recente sviluppo dello schema "volatility basis set" (VBS) (Donahue et al., 2012; Donahue et al., 2011), che tratta l'aerosol organico primario (POA, *primary organic aerosol*), direttamente emesso dalle sorgenti, come semi-volatile e reattivo. In questo schema il POA viene parzialmente trasferito in fase gassosa, dove può subire una successiva ossidazione tornando nuovamente in fase aerosol, ora secondario, a causa di una diminuzione della propria volatilità. Inoltre, lo schema VBS consente di ricostruire le trasformazioni che l'OA subisce in atmosfera attraverso lo stato di ossidazione (descritto come il valore medio del numero di ossidazione di ogni atomo di carbonio del composto organico) e la volatilità (espressa come concentrazione a saturazione); in questo modo i processi di ossidazione della frazione organica possono essere rappresentati con maggior precisione. Attraverso questi miglioramenti è possibile superare parte dei problemi modellistici dell'approccio tradizionale SOAP che, a differenza dello schema VBS, tratta il POA come non reattivo e il SOA come prodotto della sola reazione di partizione all'equilibrio con i precursori gassosi (generati dall'ossidazione in fase gassosa dei VOC a formare gas condensabili).

L'utilizzo dello schema VBS, insieme con l'introduzione di nuove parametrizzazioni, differenziate per tipologia di sorgente emissiva (Ciarelli et al., 2017, Zhao et al., 2015, Zhao et al., 2016) per il calcolo delle emissioni dei composti organici a volatilità intermedia (IVOC, *intermediate-volatile organic compounds*) che rivestono un ruolo fondamentale nei processi di formazione del SOA (Ots et al., 2016; Dunmore et al., 2015), e con la revisione delle emissioni di aerosol organico primario e delle relative distribuzioni di volatilità (Zhao et al., 2016; Denier van der Gon et al., 2015, Zhao et al., 2015), ha portato a significativi miglioramenti nella ricostruzione delle concentrazioni di OA, POA e SOA nella pianura padana, presentati nel lavoro di Giani et al., 2019. Tale lavoro, sviluppato con il modello di chimica e trasporto CAMx v.6.40 (ENVIRON, 2016) su due domini innestati comprendenti l'Italia, con una risoluzione di 15 km, e l'area della Pianura Padana, alla risoluzione

di 5 km, ha analizzato il bimestre invernale di febbraio e marzo 2013, utilizzando per la validazione dati di composizione dell'aerosol organico ottenuti dall'analisi PMF (*positive matrix factorization*) di dati sperimentali di campagne di misura effettuate con un *Aerosol Mass Spectrometer* (AMS) a San Pietro Capofiume (BO) e ad Ispra (VA).

Questo lavoro si sviluppa in maniera del tutto analoga, ma si riferisce al trimestre estivo 2013, in modo da analizzare le prestazioni del modello durante un periodo caratterizzato da attività fotochimica più rilevante e da valutare, in termini comparativi rispetto alla stagione invernale, la sua risposta all'introduzione di nuove parametrizzazioni per le emissioni di IVOC ed alla revisione delle emissioni di POA e delle relative distribuzioni di volatilità. Anche in questo caso per la validazione dei risultati è stato possibile avvalersi di dati derivanti dall'analisi PMF di misure sperimentali disponibili per l'intero periodo nel sito di Ispra (VA) e per il solo mese di maggio nel sito di San Pietro Capofiume (BO).

## 2. MATERIALI E METODI

La configurazione complessiva della catena di modellistica segue quella utilizzata nei lavori di Meroni et al., 2017 e di Giani et al., 2019 e comprende, oltre al modello CAMx, il modello meteorologico WRF (*Weather Research and Forecasting model*, Skamarock et al., 2008) ed i modelli MEGAN v2.03 (Guenther et al., 2006) e SEASALT (Gong, 2003) per le emissioni naturali di gas e aerosol. Le emissioni antropiche orarie sono state calcolate con il modello SMOKE v3.5 (*Sparse Matrix Operator for Kernel Emission*, UNC, 2013), elaborando i dati di inventario a tre diversi livelli di risoluzione spaziale (dati regionali, dati nazionali italiani, dati europei). Per le regioni del dominio esterne all'Italia è stato utilizzato l'inventario EMEP (*European Monitoring and Evaluation Programme*) con dati disponibili su una griglia regolare di 50x50 km<sup>2</sup>; all'interno dei confini italiani sono stati usati i dati dell'inventario nazionale italiano di ISPRA (Istituto per la protezione e la ricerca ambientale), che forniscono una disaggregazione per provincia; infine, per Lombardia, Piemonte e Veneto sono stati impiegati i dati di inventario regionali basati sulla metodologia INEMAR, che forniscono dati dettagliati sulle emissioni a livello comunale relativi all'anno 2010. A differenza dello studio precedente, relativo ad un periodo invernale, il presente lavoro è focalizzato sulla stagione estiva, in particolare sul trimestre maggio-luglio 2013.

Le simulazioni modellistiche sono state sviluppate, come caso base, sia con lo schema tradizionale SOAP (Strader et al., 1999) sia con lo schema VBS (Koo et al., 2014); per lo schema VBS sono state sviluppate due ulteriori simulazioni: la prima con la revisione delle stime delle emissioni di IVOC per le principali sorgenti emmissive (traffico veicolare e combustione di biomassa) con nuove parametrizzazioni, la seconda apportando anche una revisione delle distribuzioni di volatilità dell'aerosol organico primario, così da ricalcolare le emissioni di materiale organico a bassa volatilità OM<sub>SV</sub>, che include la frazione non volatile (POA) e quella semi-volatile (SVOC, *semi-volatile organic compounds*). Nel caso base queste emissioni vengono sottostimate poiché gli inventari ufficiali delle emissioni includono solo una parte delle emissioni complessive di OM<sub>SV</sub> (Ciarelli et al., 2017; Fountoukis et al., 2014), generalmente relativa alla sola frazione non volatile. Le nuove parametrizzazioni utilizzate per le emissioni da combustione di biomassa sono quelle proposte da Ciarelli et al., 2017 ottenute sulla base di uno studio condotto sull'Europa; per le emissioni da veicoli con motore a benzina e motore diesel si sono usate le parametrizzazioni ottenute da studi condotti in America (Zhao et al., 2016; Zhao et al., 2015), mentre le emissioni di IVOC da altre sorgenti sono state calcolate come 1,5xPOA (Giani et al., 2019). In Tabella 1 sono riassunte le principali caratteristiche e le etichette identificative delle simulazioni sviluppate.

L'utilizzo delle nuove parametrizzazioni sugli IVOC porta a risultati molto diversi in termini di emissioni complessive di IVOC, che nell'intero dominio di simulazione considerato triplicano rispetto al caso base, sia nel periodo invernale sia in quello estivo come mostrato a titolo di esempio in Tabella 2 con riferimento ai mesi di febbraio e maggio. Il confronto tra i contributi delle diverse sorgenti emmissive nella stagione estiva ed invernale

Tabella 1 – Principali caratteristiche delle simulazioni considerate

Etichetta	Schema	Caratteristiche simulazione
28_vbs_cb6	VBS	Caso base VBS
33_soap2_cb6	SOAP	Caso base SOAP
30_vbs_zc_base	VBS	Revisione emissioni di IVOC
30_vbs_zc_newvol	VBS	Revisione emissioni di IVOC e revisione volatilità aerosol primario

le evidenze che le emissioni da traffico veicolare e da altre sorgenti emmissive rimangono sostanzialmente dello stesso ordine di grandezza, seppur con un lieve incremento nella stagione calda, mentre le emissioni da combustione di biomassa risentono fortemente della maggiore attività di tale sorgente nella stagione fredda, con un'emissione 4 volte superiore rispetto all'estate.

La revisione sulle distribuzioni di volatilità dell'aerosol organico primario comporta un evidente aumento delle emissioni di sostanza organica semivolatile OM<sub>SV</sub> (Tabella 3). Nel caso base si assume che essa sia complessivamente pari al POA e si utilizzano le distribuzioni di volatilità di default del modello CAMx. Tuttavia, poiché diversi studi hanno dimostrato che questa ipotesi non è valida (Ciarelli et al., 2016, Tsimpidi et al., 2010), nell'ultima simulazione le emissioni di OM<sub>SV</sub> sono state stimate con diverse distribuzioni di volatilità. Per i veicoli a benzina e diesel sono state usate le distribuzioni di volatilità proposte da Zhao et al., 2016, Zhao et al., 2015 stimando l'OM<sub>SV</sub> a partire dalle emissioni di IVOC (già riviste con le nuove parametrizzazioni) come  $OM_{SV} = IVOC/R$  con il valore del coefficiente R rispettivamente pari a 2,54 e 4,62.

Per la combustione da biomassa, non disponendo di distribuzioni di volatilità aggiornate, l'emis-

Tabella 2 – Ripartizione delle emissioni ( $t\text{ mese}^{-1}$ ) di IVOC nei mesi di febbraio e maggio 2013 per l'intero dominio per le diverse sorgenti emmissive (GV: veicoli a benzina; DV: veicoli diesel; BB: combustione biomassa; OT: altre sorgenti) per il caso base e per il caso di revisione delle emissioni di IVOC con nuove parametrizzazioni (N.P.)

Periodo	Simulazione	GV	DV	BB	OT	TOTALE
Febbraio 2013	Caso base	119,9	556,3	9461,3	462,5	10600,1
	N.P. IVOC	276,1	3137,2	29960,8	462,5	33836,6
	Rapporto N.P. IVOC/Caso base	2,30	5,64	3,17	1,00	3,19
Maggio 2013	Caso Base	153,2	699,9	2241,9	515,9	3611,0
	N.P. IVOC	353,8	4011,0	7099,5	515,9	11980,1
	Rapporto N.P. IVOC/Caso base	2,31	5,73	3,17	1,00	3,32

**Tabella 3 – Ripartizione delle emissioni (t mese<sup>-1</sup>) di  $OM_{SV}$  nei mesi di febbraio e maggio 2013 per l'intero dominio per le diverse sorgenti emissive (GV: veicoli a benzina; DV: veicoli diesel; BB: combustione biomassa) per il caso base e per il caso con revisione della volatilità**

Periodo	Sorgente	Caso base	Revisione volatilità	Rapporto Revisione/Caso base
Febbraio 2013	GV	80,0	108,8	1,36
	DV	370,9	679,3	1,83
	BB	6307,5	8452,1	1,34
Maggio 2013	GV	102,2	139,5	1,37
	DV	466,6	868,6	1,86
	BB	1494,6	2002,8	1,34

sione di  $OM_{SV}$  del caso base è stata moltiplicata per un coefficiente correttivo (1,34) che rappresenta il rapporto, indicato nell'inventario di Denier van der Gon et al., 2015, per il contesto italiano, tra le emissioni di carbonio organico (OC) stimate con e senza la quota "condensabile". Tale approccio permette di includere nella stima delle emissioni di  $OM_{SV}$ , una frazione di sostanza organica a maggiore volatilità effettivamente emessa, ma generalmente non inclusa negli inventari di emissioni.

Così come per il periodo invernale, anche nel caso estivo la revisione della volatilità porta a stimare maggiori emissioni di  $OM_{SV}$ , con incrementi compresi tra il 35% per veicoli a benzina e combustione da biomassa e l'85% circa per i veicoli diesel, a conferma del fatto che gli attuali inventari delle emissioni non prendono in considerazione le emissioni di IVOC e di SVOC che contribuiscono all'emissione complessiva di  $OM_{SV}$ . Anche questa ulteriore revisione mette in evidenza l'importante ruolo stagionale della combustione della biomassa, già evidenziato per le emissioni di IVOC.

### 3. RISULTATI

La valutazione dei risultati è stata sviluppata in termini comparativi tra le simulazioni dei due casi base e quelle con la revisione delle stime delle emissioni di IVOC e con l'ulteriore revisione delle distribuzioni di volatilità dell'aerosol organico primario. Tale confronto si avvale della rappresentazione grafica dell'andamento temporale dei valori orari di OA osservati e calcolati, del diagramma a dispersione di tali valori e di una serie di parametri statistici, indicatori tanto dell'accordo temporale dei valori (*Index of agreement*, IOA; *Correlation*)

quanto delle loro differenze quantitative (*Fractional Error*, FE; *Fractional Bias*, FB). La definizione matematica di tali parametri è riportata nel materiale supplementare. La validazione dei risultati della simulazione meteorologica è riportata in dettaglio in Basla, 2019, con riferimento sia alle stazioni meteorologiche presenti nel dominio di calcolo, sia ai siti di effettuazione delle misure di aerosol organico. Per questi ultimi, nel materiale supplementare sono riportate in confronto le rose dei venti osservate e misurate nel trimestre estivo 2013. La validazione dei risultati di CAMx in relazione alla riproduzione della frazione organica è stata effettuata in corrispondenza dei siti di Ispra (VA) e San Pietro Capofiume (BO). Per il primo sito è disponibile una copertura sperimentale sull'intero trimestre, mentre per il secondo sito i dati osservati coprono solo il mese di maggio. Per questa ragione, le valutazioni che seguono sono state effettuate solo sui rispettivi periodi coperti da misure.

I risultati della simulazione con gli schemi SOAP e VBS nelle rispettive configurazioni base sono molto simili, sebbene con lo schema VBS si stimino concentrazioni leggermente più basse di OA per il parziale trasferimento in fase vapore di POA, così peggiorando lievemente, soprattutto in termini di *Fractional bias*, le prestazioni del modello ad Ispra (Figura 1 a pagina seguente) e, al contrario, migliorandole a San Pietro Capofiume (Figura 2 a pagina seguente). Nel seguito, i dati derivati dalle osservazioni con l'analisi PMF si confrontano con i risultati del modello, utilizzando come termine di paragone i risultati della simulazione con lo schema VBS base.

#### 3.1. Revisione emissioni di IVOC

In generale, l'introduzione nello schema VBS delle revisioni sulle parametrizzazioni degli IVOC non porta ad apprezzabili variazioni dei risultati per le concentrazioni di POA, perché le emissioni di IVOC hanno un impatto diretto sui SOA e non sui POA. Per il sito di Ispra (Figura 3, a pagina 313), le concentrazioni di POA, già simulate in modo soddisfacente nel caso base (IOA = 0,63), migliorano leggermente (da -1,8% a -0,7%) in termini di valore medio del *Fractional bias* (MFB) per effetto di piccole variazioni per le due frazioni che costituiscono il POA, ovvero BBOA (*Biomass Burning OA*) e HOA (*Hydrocarbon-like OA*). Per i BBOA, l'IOA si mantiene attorno a valori di circa 0,27 mentre l'MFB aumenta da 44,1% (caso base) a 44,9%; per gli HOA, l'IOA rimane attorno a 0,62



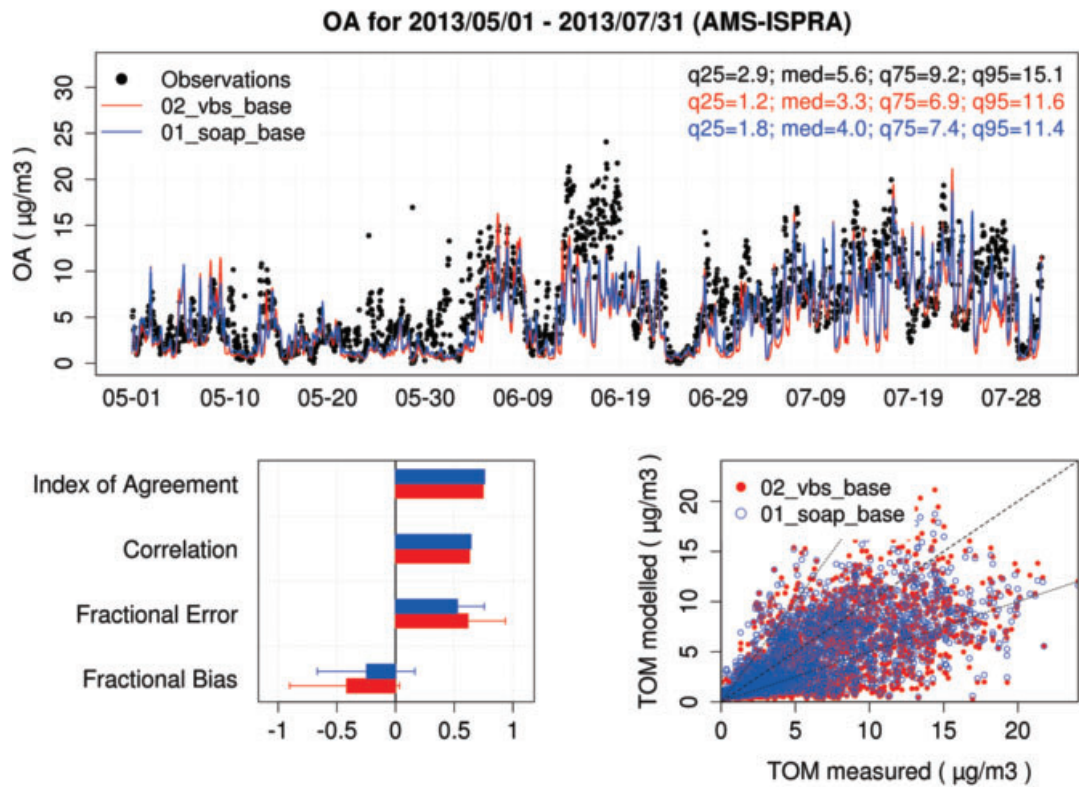


Figura 1 – Confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema SOAP (azzurro) e VBS (rosso) e le concentrazioni osservate di OA ad Ispra nel trimestre maggio-luglio 2013. (N.B.: 01\_soap\_base = 33\_soap2\_cb6; 02\_vbs\_base = 28\_vbs\_cb6)

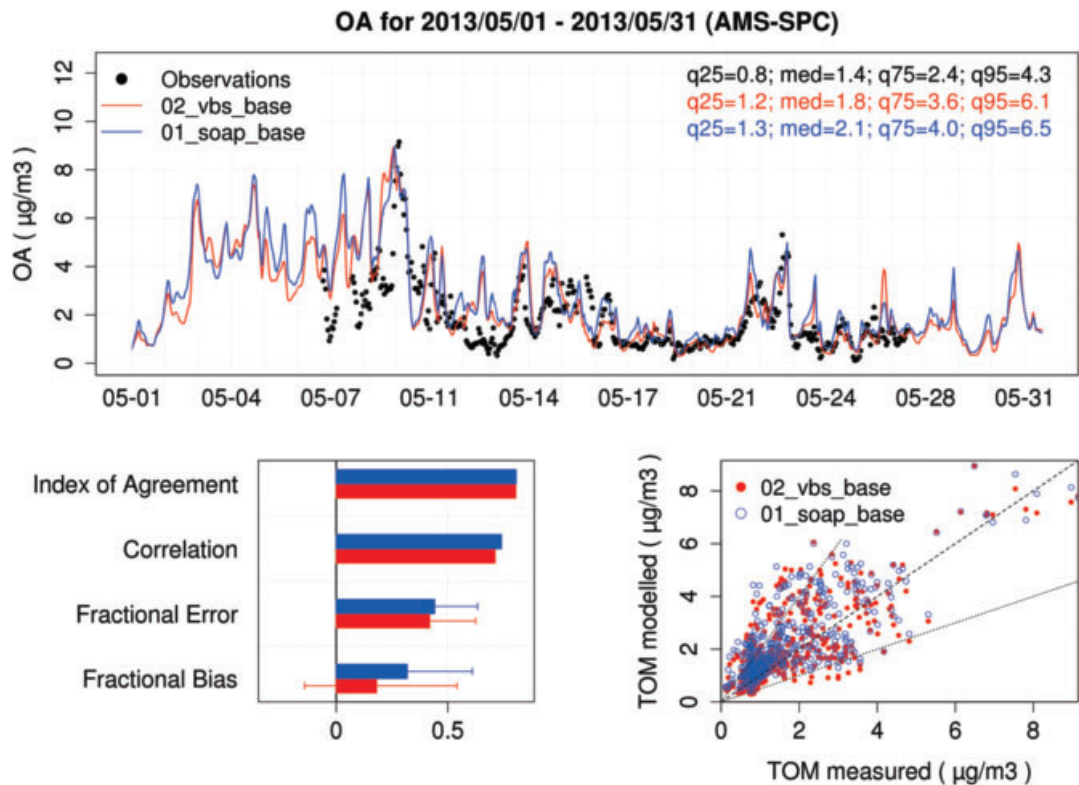


Figura 2 – Confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema SOAP (azzurro) e VBS (rosso) e le concentrazioni osservate di OA nel mese di maggio 2013 a San Pietro Capofiume. (N.B.: 01\_soap\_base = 33\_soap2\_cb6; 02\_vbs\_base = 28\_vbs\_cb6)

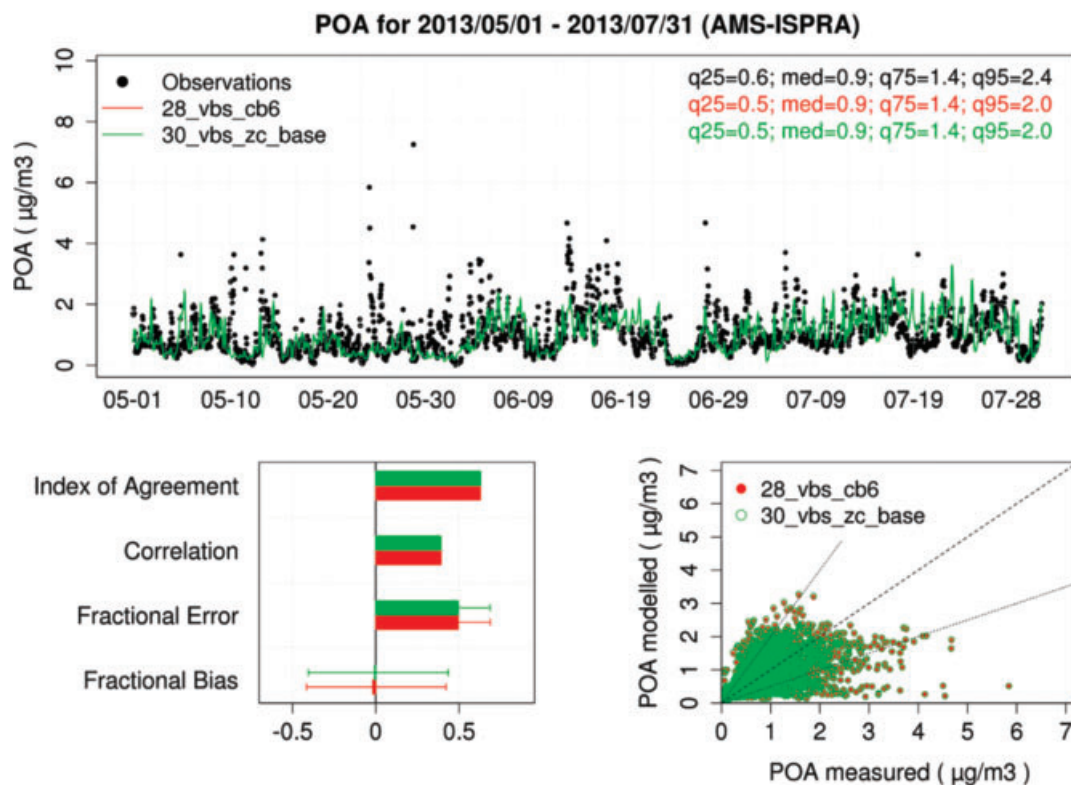


Figura 3 – POA: confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema VBS base (28\_vbs\_cb6, rosso) e VBS con nuove parametrizzazioni sugli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, verde) e le concentrazioni osservate ad Ispra

e l'MFB diminuisce da -41,8% a -40,6% (Figura 4, a pagina successiva). I BBOA rimangono così sovrastimati e gli HOA sottostimati e le variazioni estremamente contenute non incidono sull'accordo tra le concentrazioni osservate e simulate complessive di POA. Per quanto riguarda i BBOA la Figura 4 evidenzia che nei mesi di giugno e luglio le concentrazioni ottenute dall'analisi PMF sono costantemente nulle mentre la ricostruzione modellistica stima sempre delle concentrazioni di livello analogo a quello del precedente mese di maggio, mediamente attorno a  $0,5 \mu\text{g m}^{-3}$ . Nei mesi più caldi, l'analisi PMF, condotta separatamente per i mesi marzo-maggio e giugno-agosto (Bressi et al. 2016), non riesce ad individuare la presenza di BBOA nella massa dell'aerosol organico, probabilmente a causa di un loro contributo molto limitato per essere identificato.

Le prestazioni del modello migliorano leggermente, invece, per i SOA: già per il caso base si riscontra un buon accordo tra concentrazioni osservate e simulate (Figura 5 a pagina 315) e solamente nei giorni immediatamente successivi alla metà di giugno (15-18 giugno) il modello sottostima in modo abbastanza evidente i dati osservati. L'introduzione delle nuove parametrizzazioni determina l'aumento dell'IOA (da 0,72 del caso

base a 0,76) e la contestuale riduzione dell'MFB (da -60,0% a -46,1%), che rimane comunque negativo per la forte influenza delle sottostime durante l'evento del 15-18 giugno. Prestazioni analoghe si osservano anche per il complesso dell'OA, in quanto principalmente costituito (per oltre l'80%) dalla frazione secondaria, con aumento dell'IOA (da 0,75 a 0,77) e diminuzione dell'MFB (da -41,8% a -30,8%).

Risultati del tutto analoghi si ottengono anche nel sito di San Pietro Capofiume, dove la base di dati sperimentali è limitata al solo mese di maggio. Le concentrazioni di POA, così come quelle di BBOA e HOA, rimangono praticamente invariate rispetto al caso base (IOA = 0,46, MFB = 114%), mantenendo la tendenza alla sovrastima sia in termini complessivi sia, diversamente dai risultati di Ispra, per le due singole frazioni (Figura 6 a pagina 316 e Figura 7 a pagina 317). Anche in questo caso, con le nuove parametrizzazioni si osserva un leggero aumento delle concentrazioni di SOA (Figura 8, a pagina 318) che determina tuttavia un lieve peggioramento delle prestazioni del modello (IOA da 0,80 a 0,73, MFB da -0,6% a 11,0%). Infatti, l'evidente sovrastima dei valori osservati nella prima parte del mese, già presente nel caso base, aumenta ulteriormente con l'introduzione delle revisioni.

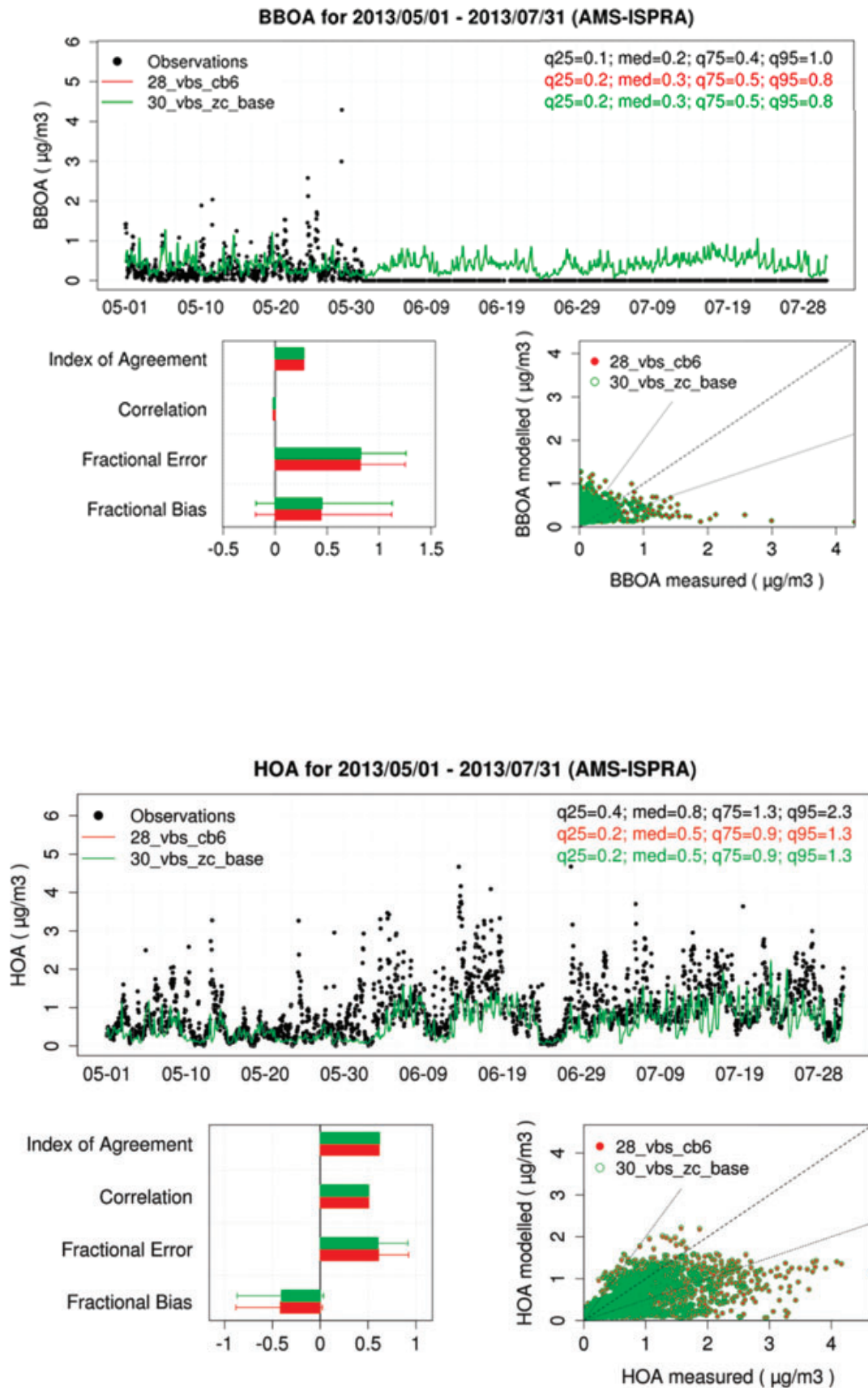


Figura 4 – BBOA e HOA: confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema VBS base (28\_vbs\_cb6, rosso) e VBS con nuove parametrizzazioni sugli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, verde) e le concentrazioni osservate ad Ispra. Per BBOA i parametri statistici sono relativi al solo mese di maggio, in quanto le concentrazioni ottenute dall'analisi PMF sono risultate costantemente nulle



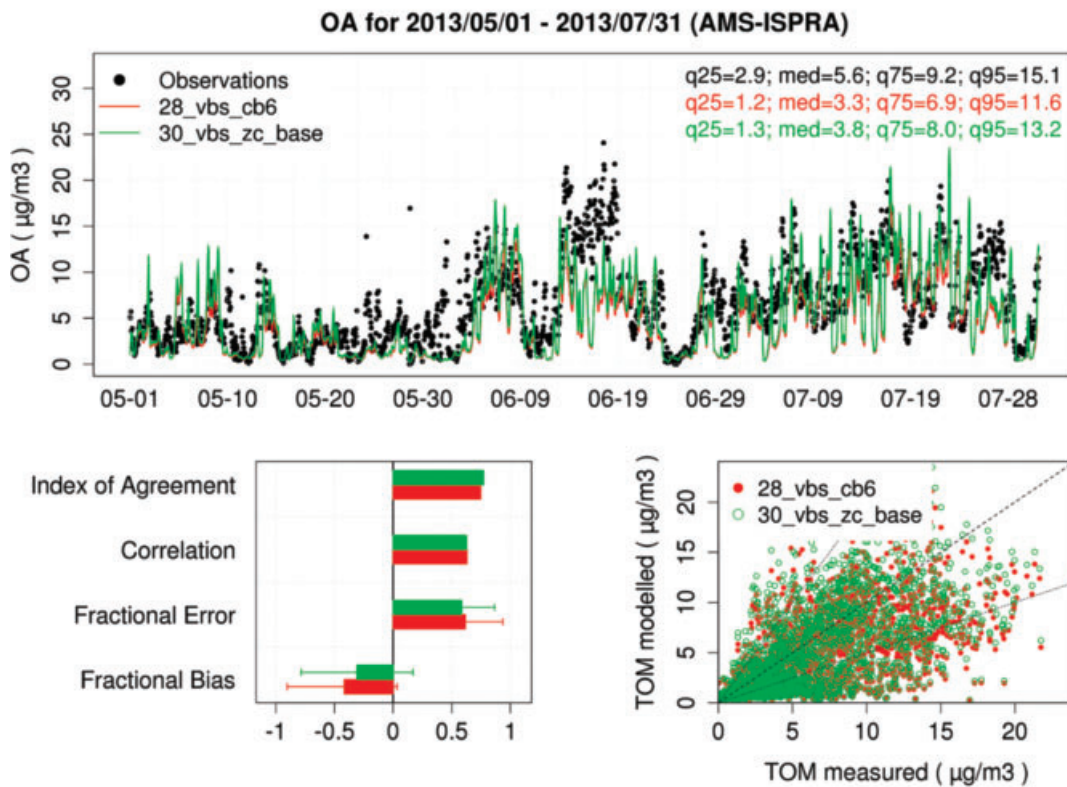
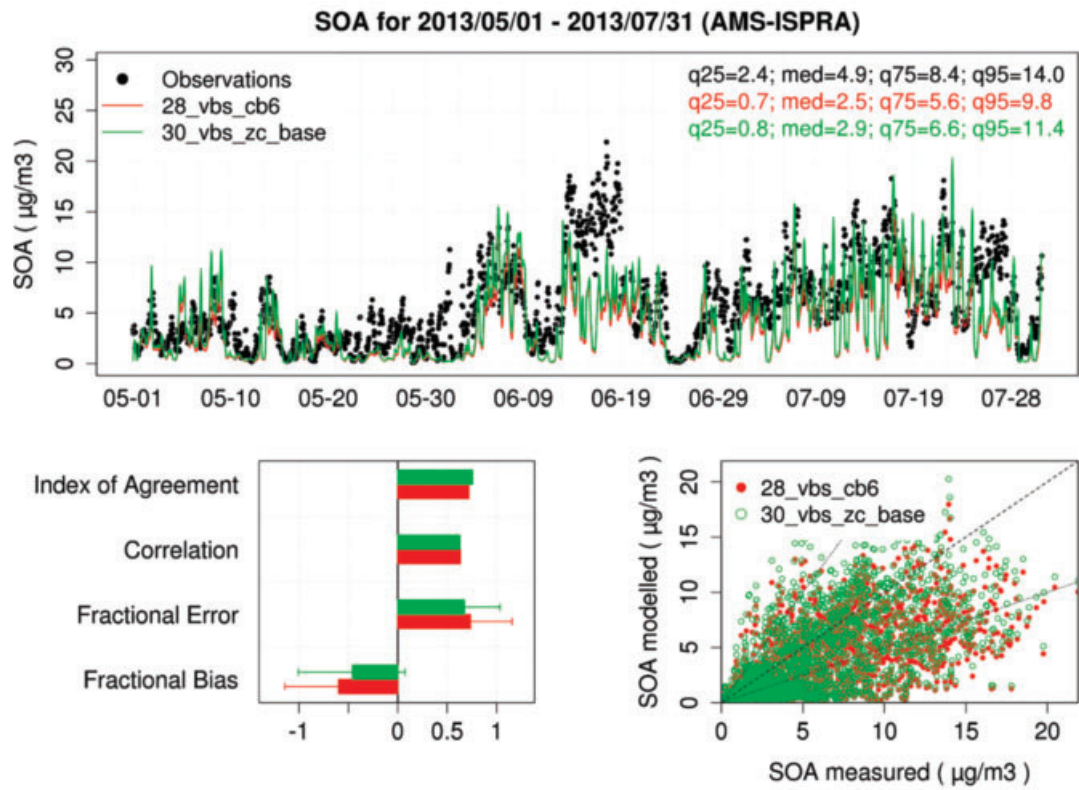


Figura 5 – SOA e OA: confronto tra le concentrazioni simulate lo schema VBS base (28\_vbs\_cb6, rosso) e VBS con nuove parametrizzazioni sugli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, verde) e le concentrazioni osservate ad Ispra



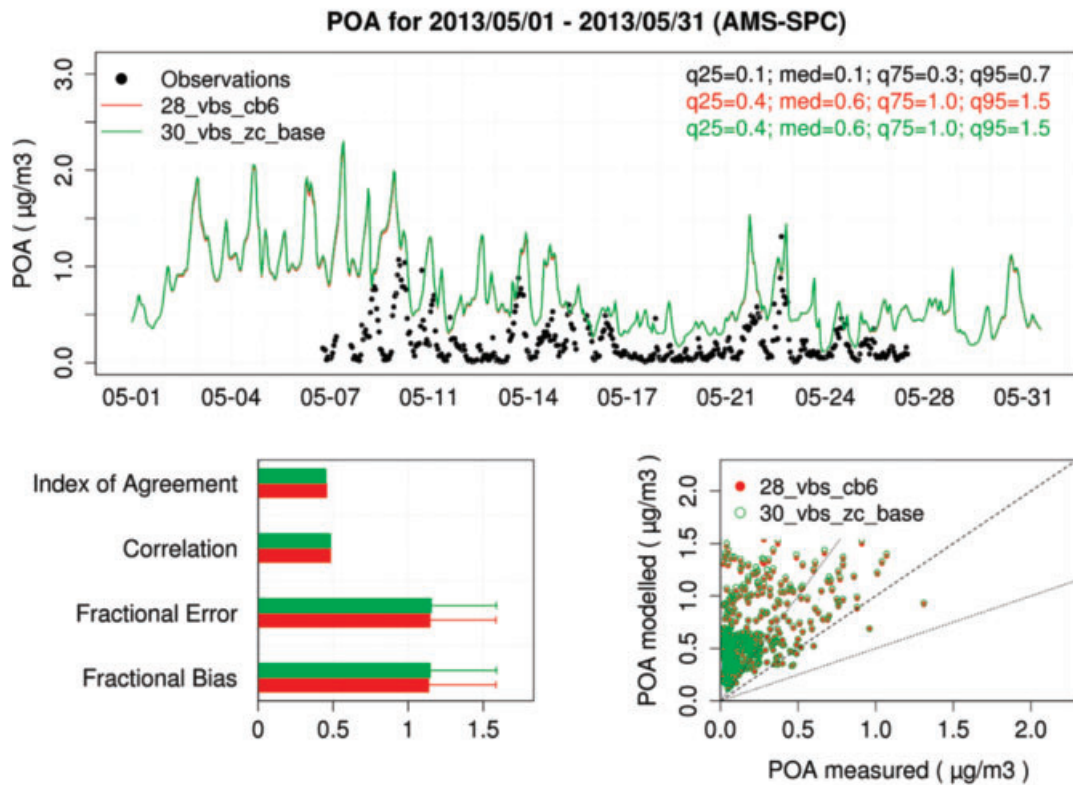


Figura 6 – POA: confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema VBS base (28\_vbs\_cb6, rosso) e VBS con nuove parametrizzazioni sugli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, verde) e le concentrazioni osservate a San Pietro Capofiume nel mese di maggio

Così come nel caso di Ispra, la variazione delle stime di SOA condiziona, questa volta in termini lievemente peggiorativi, la prestazione del modello sul complesso dell'OA, con valori di IOA in calo da 0,80 a 0,73 e di MFB in aumento da 18,1% a 30,2%, ma comunque ricostruendo con buona precisione la ripartizione relativa fra POA e SOA, che depone largamente a favore della frazione secondaria. Inoltre, visti i livelli di concentrazione osservati relativamente bassi, in particolare per i POA, gli scostamenti assoluti dei risultati del modello sono comunque estremamente contenuti. Il caso base presenta per POA, SOA e conseguentemente OA una sovrastima più evidente nella prima parte del mese che aumenta con l'introduzione delle revisioni.

In sintesi, i risultati ottenuti indicano pertanto che nel caso estivo l'introduzione delle modifiche sulle parametrizzazioni delle emissioni di IVOC porta a variazioni complessivamente meno rilevanti rispetto a quelle riscontrate nel caso invernale e sostanzialmente relative ai soli SOA. Ciò per tre possibili ragioni:

- le modifiche delle emissioni di IVOC riguardano esclusivamente le fonti antropiche, (traffico veicolare e combustione biomassa) ma gli effet-

ti di quelle relative alla combustione della biomassa sono bilanciate dalla sensibile riduzione di attività di tale sorgente;

- nel periodo estivo i composti secondari di origine biogenica contribuiscono in modo molto più rilevante alla massa complessiva di SOA, mascherando l'effetto delle variazioni determinate dalle sole emissioni antropiche;
- la stagione calda tende a favorire la ripartizione della massa organica nella fase vapore più che in quella particolata, contribuendo a limitare ulteriormente l'effetto dell'incremento delle emissioni di IVOC sulla produzione di aerosol.

### 3.2. Revisione volatilità aerosol organico primario

Introducendo nella simulazione anche le revisioni sulla volatilità per lo schema VBS si hanno ulteriori variazioni, peraltro di entità limitata, nelle prestazioni del modello. Nel sito di Ispra il nuovo schema determina un leggero peggioramento delle prestazioni complessive del modello per i POA (Figura 9 a pagina 319), senza variazione di IOA (sempre 0,63) ma con l'aumento dell'MFB che diviene ora positivo (13,3%). Ciò è determinato dai BBOA, già tendenzialmente sovrastimati nelle simulazioni pre-

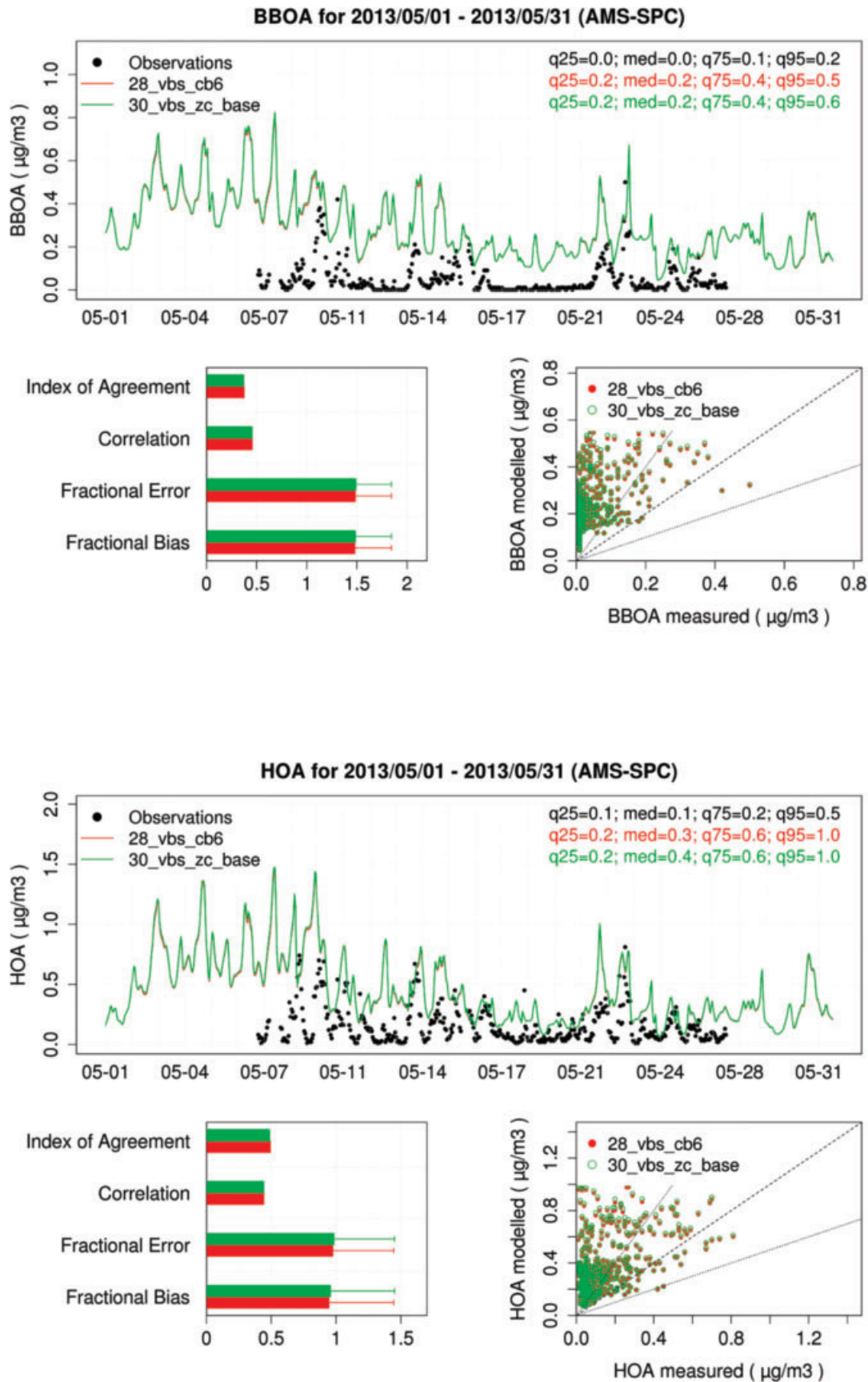


Figura 7 – BBOA e HOA: confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema VBS base (28\_vbs\_cb6, rosso) e VBS con nuove parametrizzazioni sugli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, verde) e le concentrazioni osservate a San Pietro Capofiume nel mese di maggio

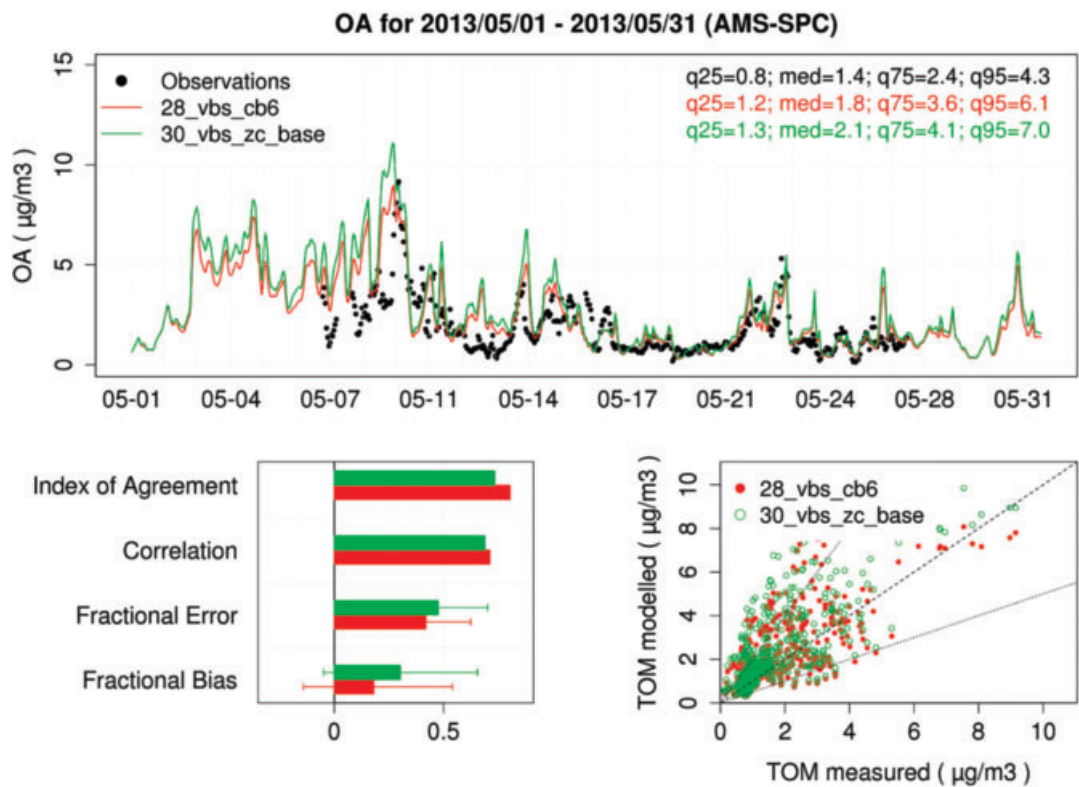
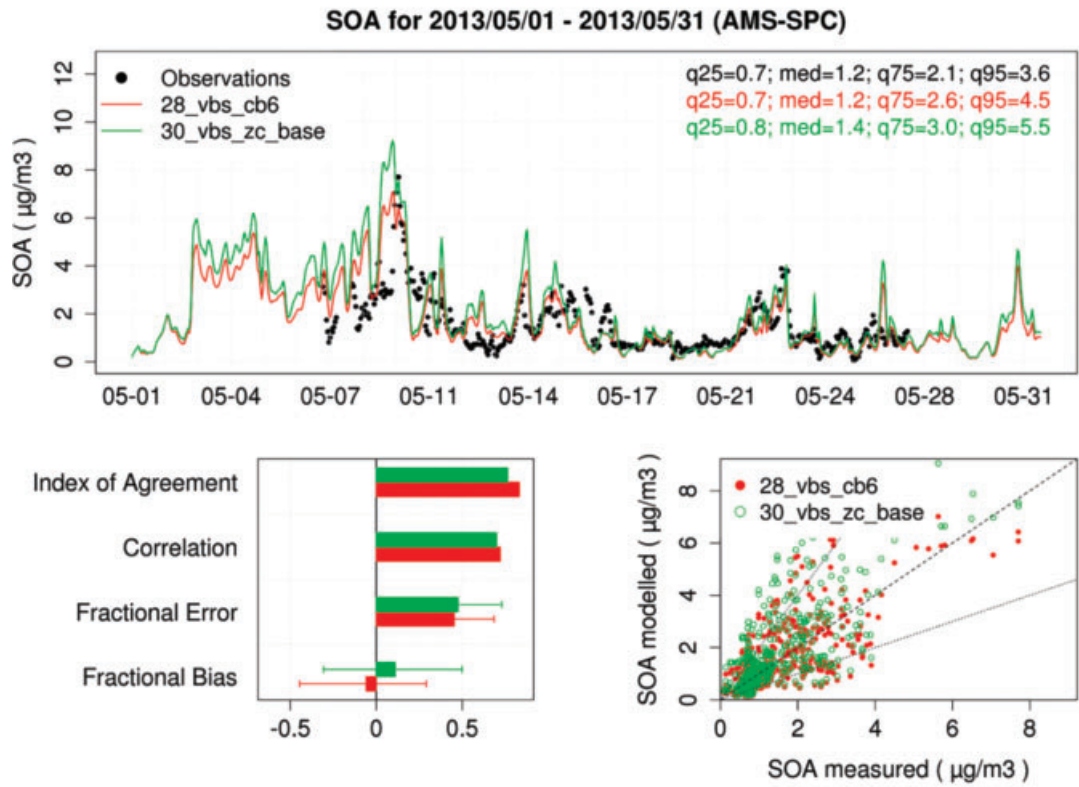


Figura 8 – SOA e OA: confronto tra le concentrazioni simulate lo schema VBS base (28\_vbs\_cb6, rosso) e VBS con nuove parametrizzazioni sugli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, verde) e le concentrazioni osservate a San Pietro Capofiume per il mese di maggio



cedenti: infatti, la loro sovrastima aumenta ulteriormente (MFB = 61,6%), anche se il modello riesce comunque bene a simularne le basse concentrazioni tipiche del periodo estivo (Figura 10 a pagina seguente); viceversa, la sottostima delle concentrazioni di HOA si riduce (MFB da -40,6% a -31,5%), determinando l'aumento del loro IOA (da 0,62 a 0,64). Per i SOA la prestazione del modello rimane in ottimo accordo con i valori osservati (IOA 0,76) e l'MFB diminuisce ancora un poco (da -46,1% a -43,0%), mantenendo comunque le difficoltà nella ricostruzione delle osservazioni nei giorni immediatamente successivi alla metà di giugno (Figura 11 a pagina 321). In termini complessivi di OA, nel quadro generale di una ottima prestazione (IOA = 0,78), prevale la miglior capacità di ricostruzione dei SOA, con una tendenza più contenuta alla sottostima dell'aerosol organico, evidenziata dalla diminuzione dell'MFB da -30,8% a -24,6% (Figura 11).

Anche per il sito di San Pietro Capofiume l'effetto della revisione della volatilità va nella direzione dell'aumento delle concentrazioni delle due componenti dei POA, dei SOA e dell'OA nel suo complesso. La sovrastima dei POA (MFB = 120,9%), che deriva tanto dalle sovrastime dei BBOA (MFB = 156,1%) quanto degli HOA (MFB = 98,4%) durante l'intero mese di maggio (Figura 12 a pagina 322 e Figura 13

a pagina 323), determina il peggioramento della prestazione del modello (IOA = 0,41). Al contrario, il piccolo aumento delle concentrazioni di SOA (MFB = 14,4%) incide in maniera limitata sull'andamento temporale dei valori, come indicato dal valore pressoché invariato di IOA (0,76). Il modello rimane comunque incapace di ricostruire correttamente i livelli di concentrazione osservati nella prima parte del mese (Figura 14 a pagina 324). In conseguenza degli aumenti di POA e SOA anche per l'OA (Figura 14) la tendenza alla sovrastima subisce un ulteriore piccolo incremento, dell'ordine del 3% in termini di MFB, che provoca un accordo meno elevato con i valori osservati (IOA da 0,73 a 0,71).

In generale, i risultati ottenuti mostrano che nella stagione estiva l'introduzione delle revisioni sulle classi di volatilità, così come quelle sulle parametrizzazioni degli IVOC, non comporta effetti particolarmente evidenti nei risultati delle simulazioni. Infatti, l'impatto delle variazioni apportate alle emissioni di IVOC e  $OM_{SV}$  da combustione di biomassa è attenuato dalla ridotta attività di questa sorgente nel periodo estivo. Per quanto di entità limitata, le revisioni sulle emissioni di IVOC agiscono maggiormente sulle concentrazioni di SOA e ne comportano un aumento, mentre le revisioni sulla

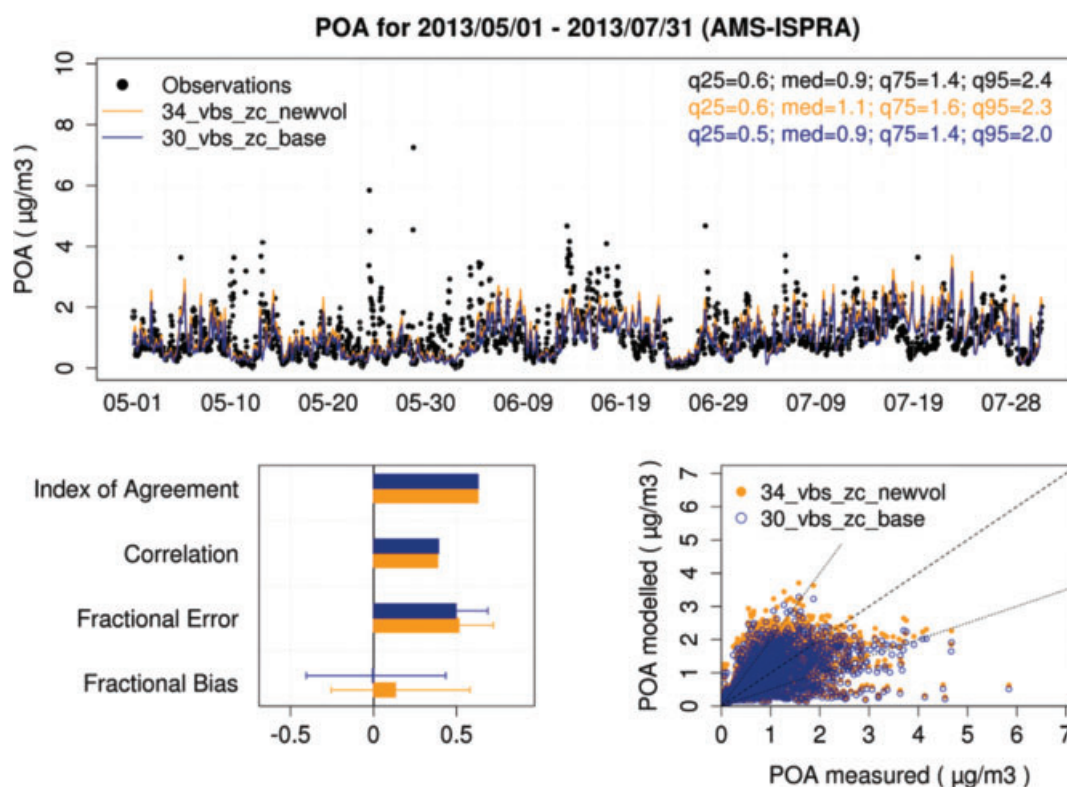


Figura 9 – POA: confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema VBS con nuove parametrizzazioni degli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, viola) e VBS con revisioni sulla volatilità (34\_vbs\_zc\_newvol, arancio) e le concentrazioni osservate ad Ispra

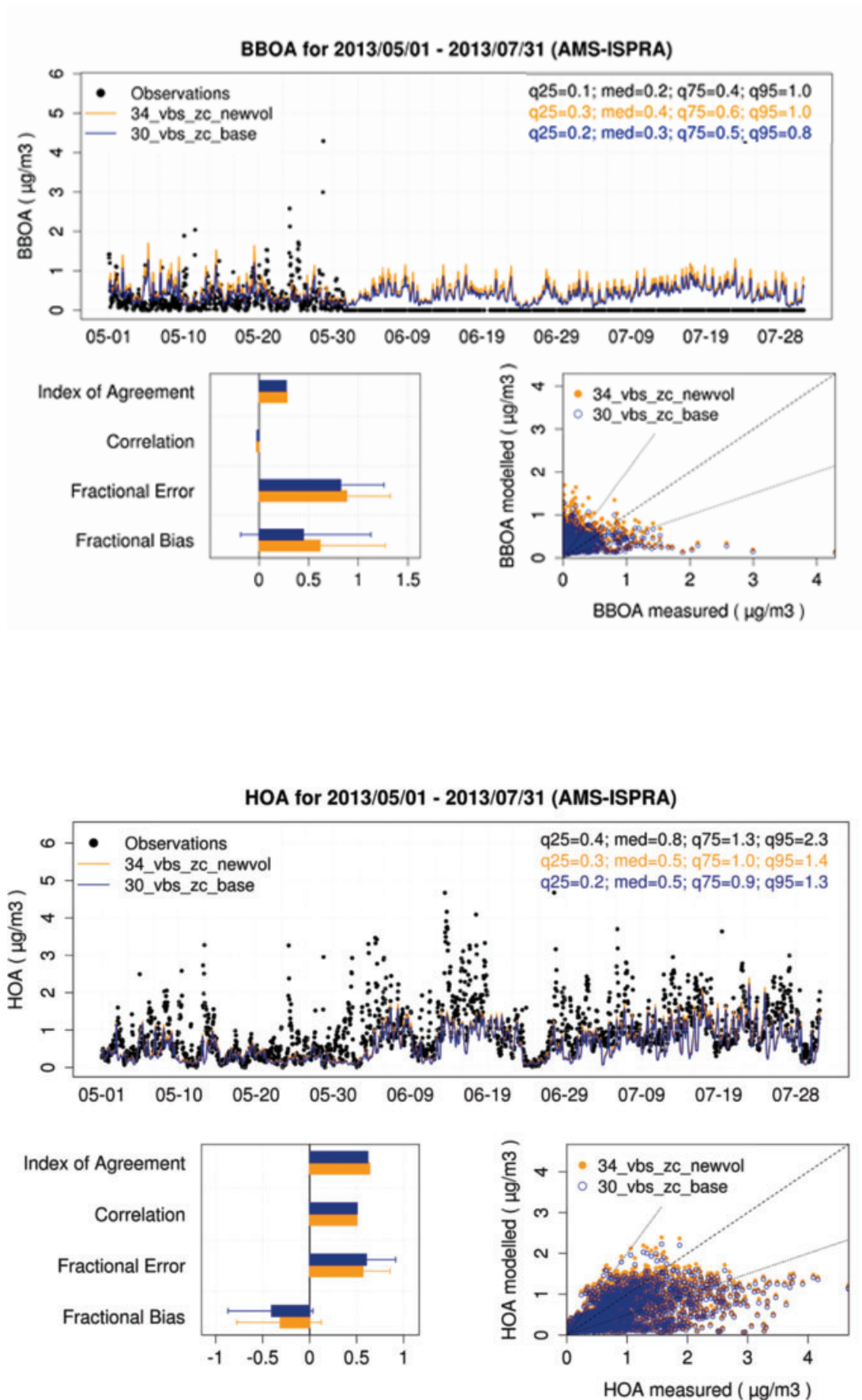


Figura 10 – BBOA e HOA: confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema VBS con nuove parametrizzazioni degli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, viola) e VBS con revisioni sulla volatilità (34\_vbs\_zc\_newvol, arancio) e le concentrazioni osservate ad Ispra. Per BBOA i parametri statistici sono relativi al solo mese di maggio, in assenza di misure a giugno e luglio

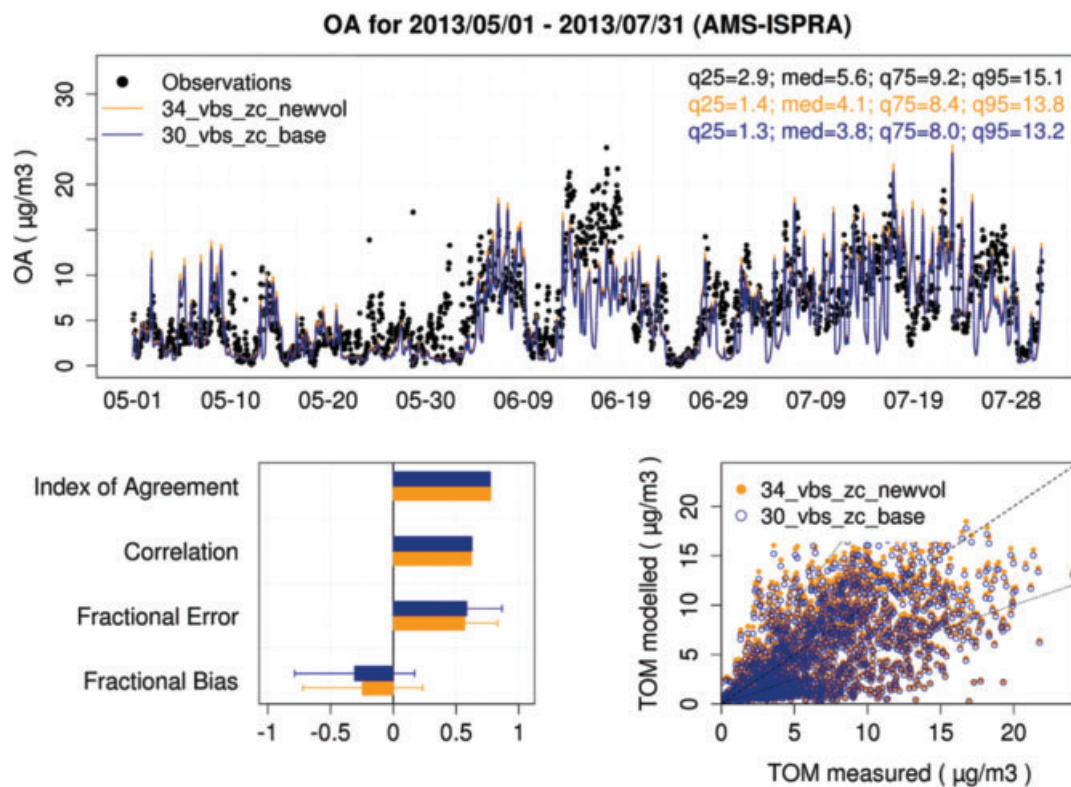
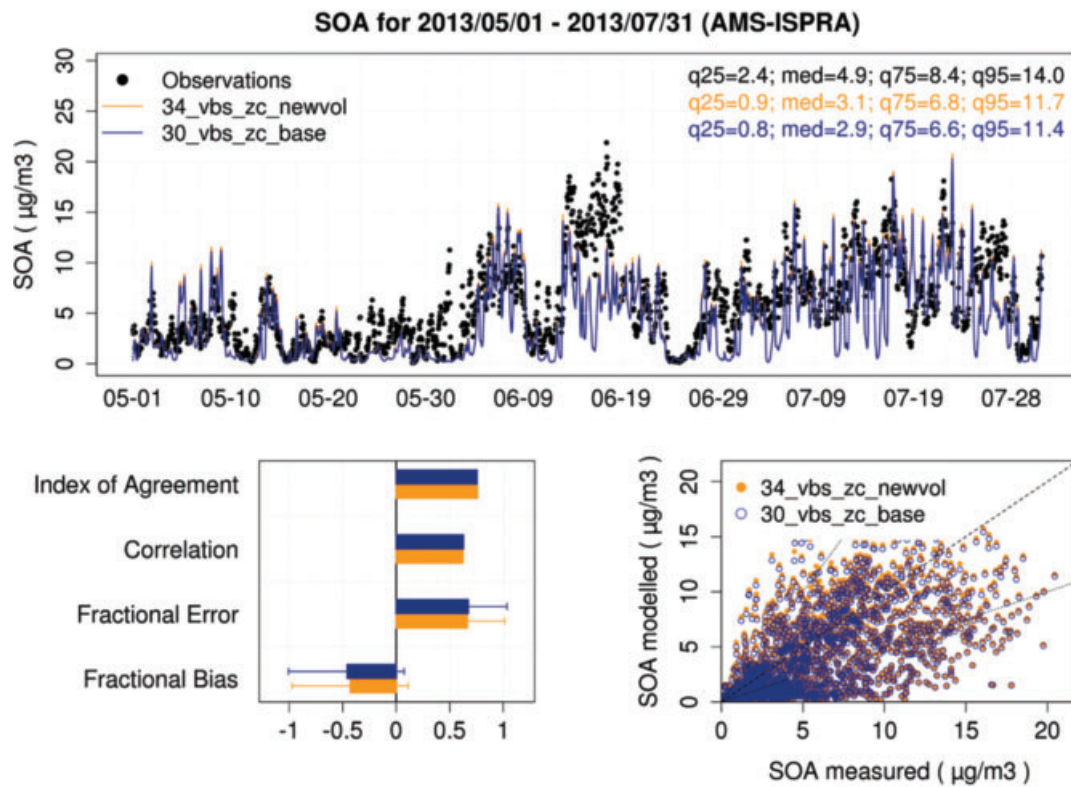


Figura 11 – SOA e OA: confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema VBS con nuove parametrizzazioni degli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, viola) e VBS con revisioni sulla volatilità (34\_vbs\_zc\_newvol, arancio) e le concentrazioni osservate ad Ispra



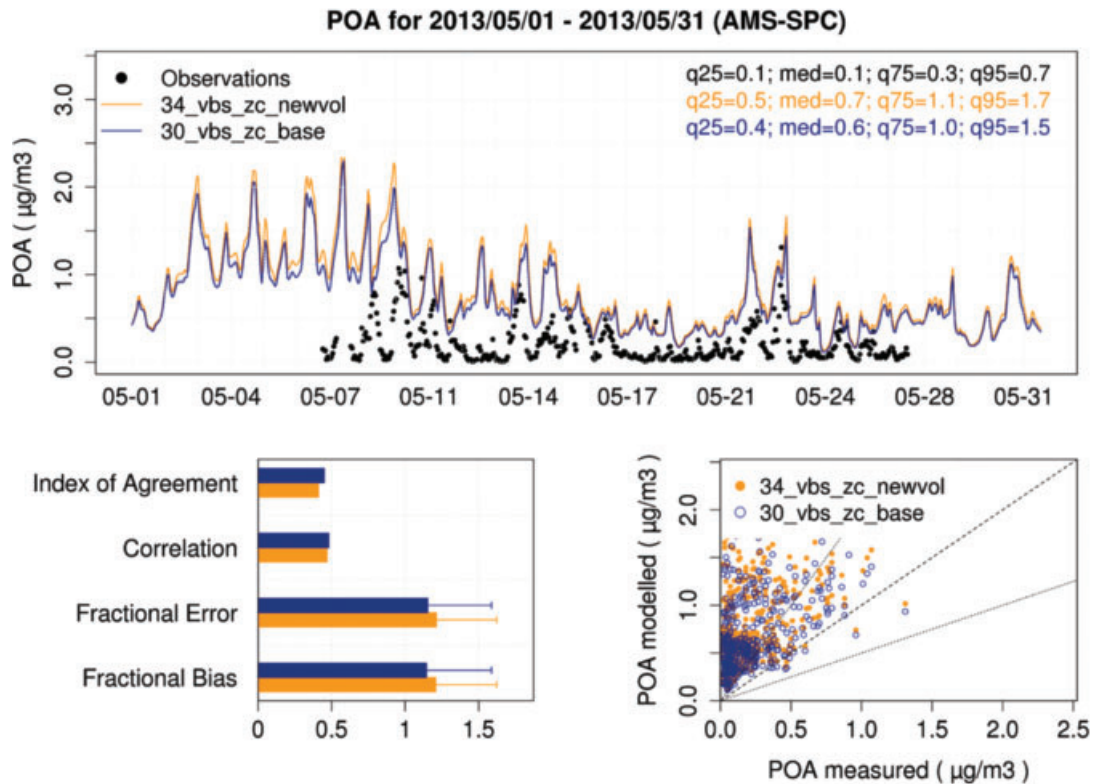


Figura 12 – POA: confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema VBS con nuove parametrizzazioni degli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, viola) e VBS con revisioni sulla volatilità (34\_vbs\_zc\_newvol, arancio) e le concentrazioni osservate a San Pietro Capofiume

volatilità portano soprattutto ad un aumento delle concentrazioni di POA. Ciò è chiaramente evidenziato in Figura 15 (a pagina 325) che mostra, in successione per l'intero bacino padano, la risposta del modello alle revisioni delle emissioni, in termini di variazione delle concentrazioni medie di POA e SOA nel trimestre estivo da maggio a luglio 2013. In particolare, le variazioni delle concentrazioni di POA sono localizzate nell'intorno delle principali aree di emissione mentre quelle di SOA, proprio per la natura secondaria di questa frazione dell'aerosol organico, sono invece distribuite in modo più uniforme nel bacino, pur mantenendo valori più elevati in corrispondenza delle aree più urbanizzate, dove sono maggiori le emissioni di precursori.

#### 4. CONCLUSIONI

In questo lavoro sono stati presentati i risultati di analisi della sensitività del modello CAMx nella ricostruzione delle concentrazioni di aerosol organico in Pianura Padana con diversi schemi chimici. Le elaborazioni si riferiscono al trimestre estivo maggio-luglio 2013 ed includono i casi base con gli schemi SOAP e VBS, e a quelle con lo schema VBS con revisioni nelle stime delle emissioni dei composti organici a volatilità intermedia (IVOC) e

con anche nuove distribuzioni di volatilità per le emissioni organiche primarie. La validazione dei risultati è stata condotta con un insieme di dati di composizione dell'aerosol organico ottenuti dall'analisi PMF di dati sperimentali di campagne di misura effettuate a Ispra e a San Pietro Capofiume. In primo luogo, le analisi sviluppate hanno mostrato che, in generale, l'uso dello schema VBS rispetto allo schema SOAP porta a stime leggermente più contenute della concentrazione di aerosol organico per il parziale trasferimento in fase vapore dell'aerosol organico primario (POA), migliorando lievemente le prestazioni del modello. Le revisioni delle emissioni di IVOC e delle loro caratteristiche di volatilità delle emissioni primarie portano ad un aumento delle concentrazioni stimate sia del POA sia della componente secondaria (SOA) di aerosol organico per l'incremento complessivo della componente antropica delle emissioni. Infatti, le parametrizzazioni sugli IVOC e le revisioni della volatilità applicate in questo lavoro alle emissioni da traffico veicolare e da combustione di biomassa evidenziano che l'emissione di materia organica nell'intervallo semi-volatile è probabilmente sottostimata negli attuali inventari delle emissioni. Tuttavia, con riferimento al complesso dell'aerosol organico, l'introduzione di queste revisioni non ha prodotto effetti evi-

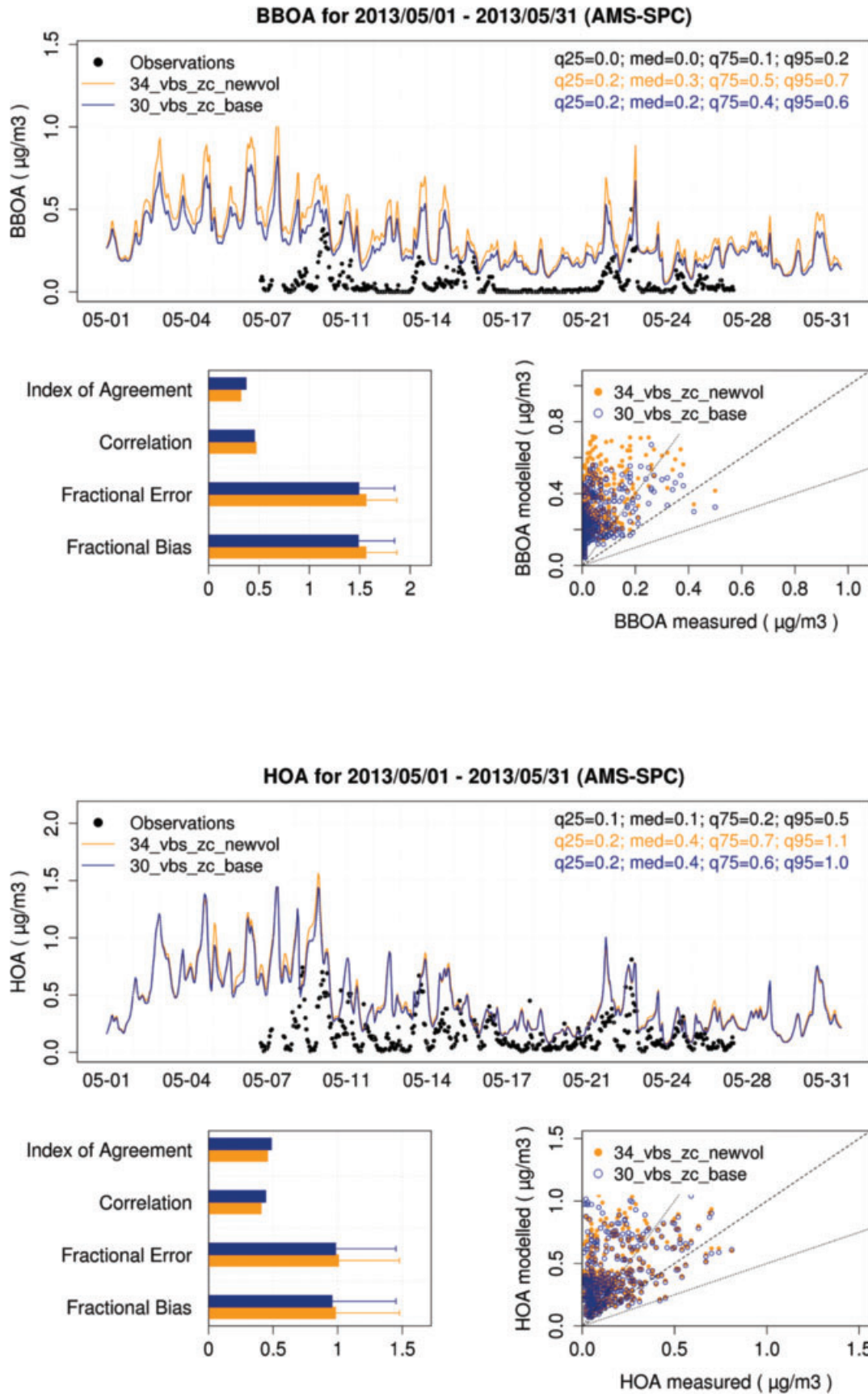


Figura 13 – BBOA e HOA: confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema VBS con nuove parametrizzazioni degli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, viola) e VBS con revisioni sulla volatilità (34\_vbs\_zc\_newvol, arancio) e le concentrazioni osservate a San Pietro Capofiume nel mese di maggio

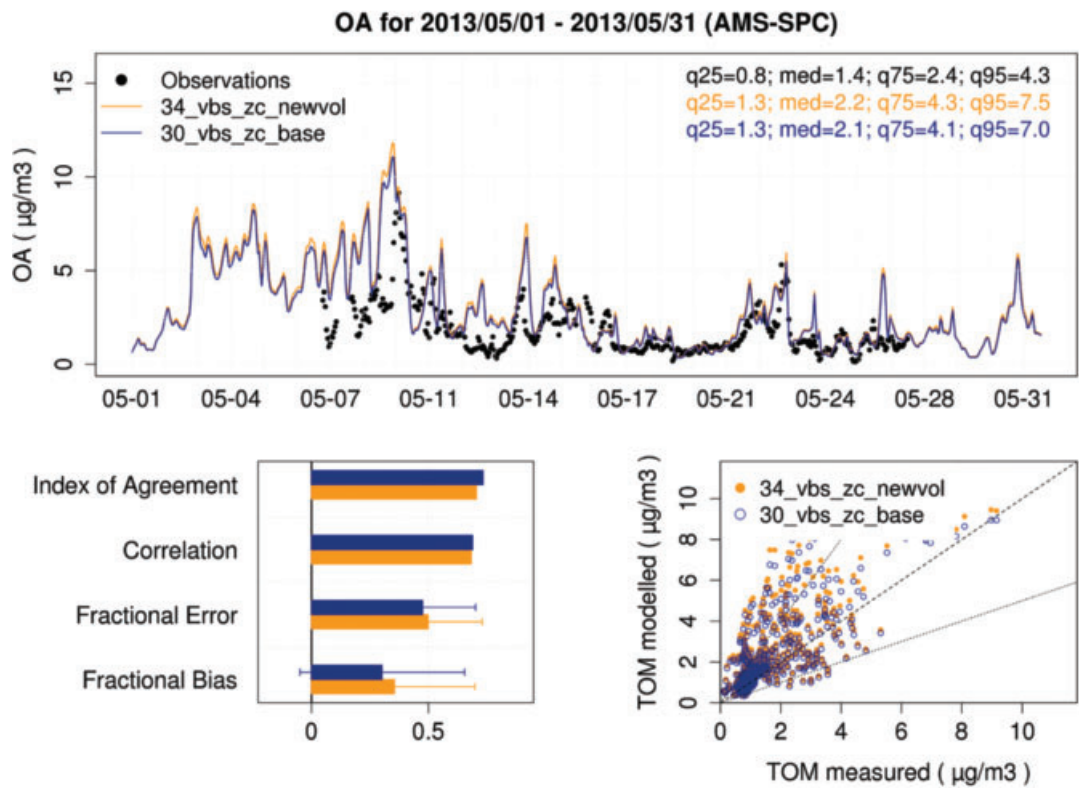
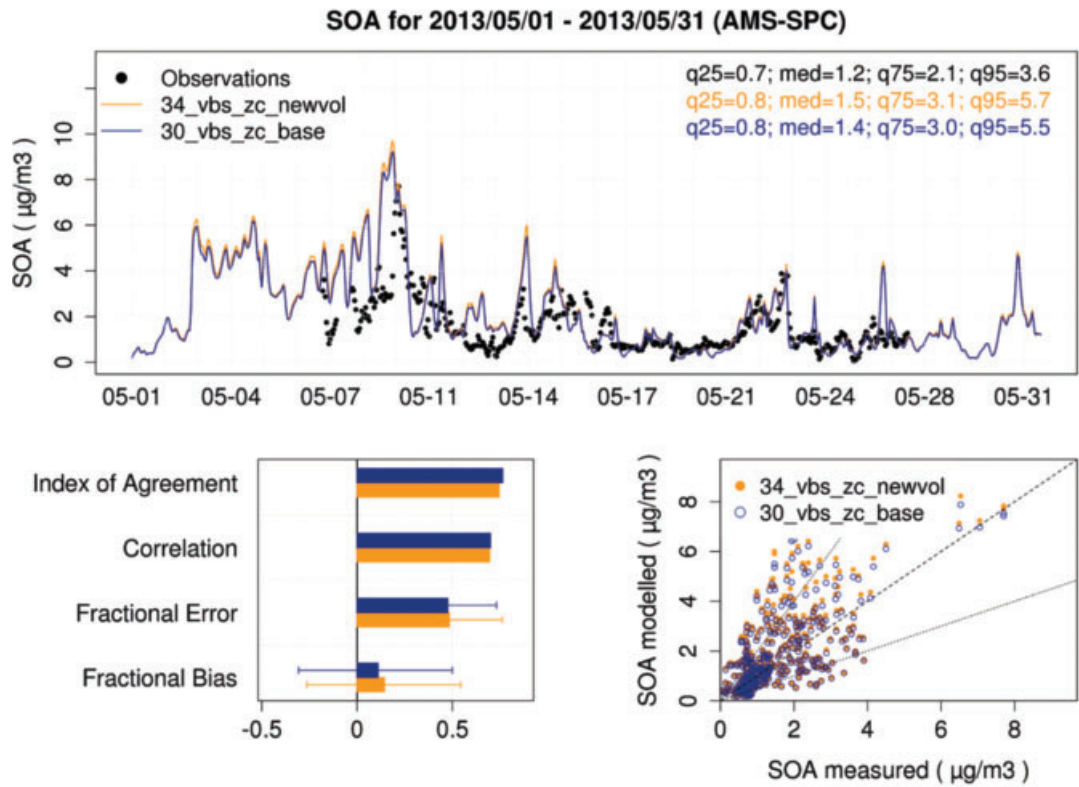


Figura 14 – SOA e OA: confronto tra le concentrazioni simulate con lo schema VBS con nuove parametrizzazioni degli IVOC (30\_vbs\_zc\_base, viola) e VBS con revisioni sulla volatilità (34\_vbs\_zc\_newvol, arancio) e le concentrazioni osservate a San Pietro Capofiume a maggio



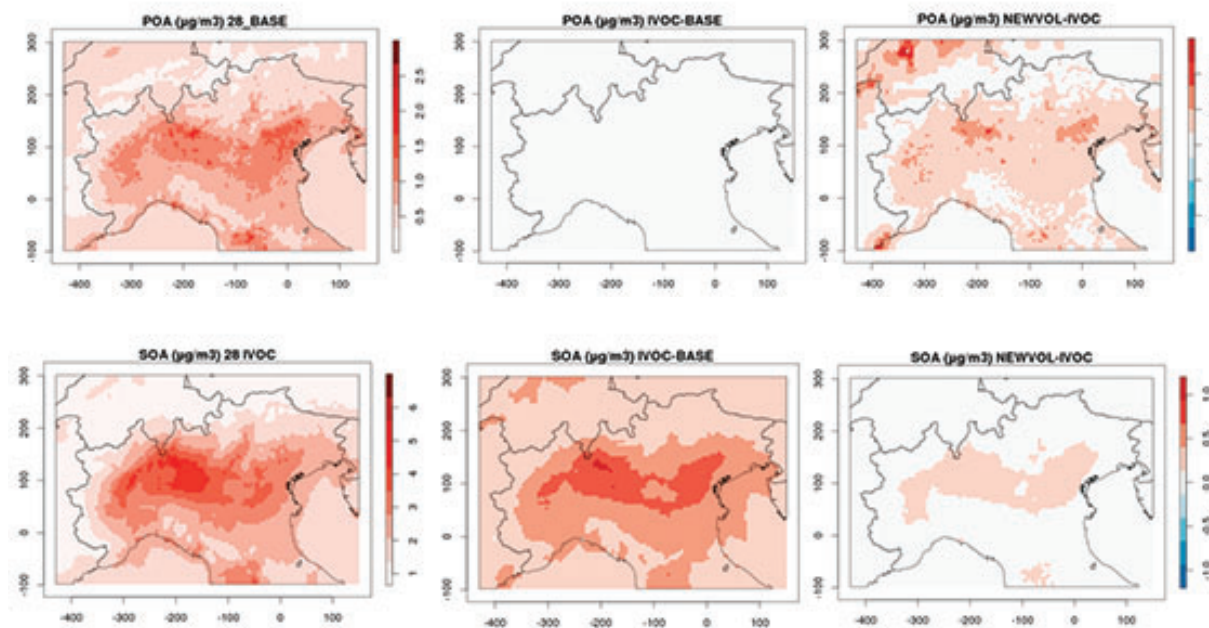


Figura 15 – Concentrazioni medie di POA e SOA nel trimestre maggio-luglio 2013: simulazione VBS base (figure a sinistra), contributo della revisione emissioni IVOC (figure al centro, differenze tra simulazione 30\_vbs\_zc\_base e 28\_vbs\_base) e contributo delle revisioni di volatilità (figure a destra, differenze tra simulazione 34\_vbs\_newvol e simulazione 30\_vbs\_zc\_base)

denti nei risultati delle simulazioni estive, diversamente dal caso invernale discusso in precedenti studi. Infatti, le modifiche introdotte riguardano le emissioni antropiche che in estate hanno una rilevanza minore rispetto al periodo invernale: il contributo delle emissioni da combustione di biomassa si riduce molto e, al contrario, le emissioni di origine biogenica aumentano. Inoltre, le revisioni agiscono sulla componente particolata che nella stagione calda diminuisce a seguito dell'aumento della temperatura atmosferica che implica una maggiore volatilità dei composti organici. Per quanto di entità limitata, le revisioni sulle emissioni di IVOC hanno comportato un aumento delle concentrazioni di SOA, mentre le revisioni sulla volatilità portano soprattutto ad un aumento delle concentrazioni di POA.

Le nuove parametrizzazioni sugli IVOC utilizzate in questo lavoro sembrano comunque fornire risultati soddisfacenti, ma sarebbero necessari ulteriori studi sperimentali (soprattutto in Europa) per valutare meglio le emissioni di composti organici a volatilità intermedia ed utilizzare così modalità di parametrizzazione meno generali e più adatte alle specifiche aree di studio. Inoltre, vista la sistematica sovrastima nel periodo estivo della componente dell'aerosol organico associata alle emissioni da combustione di biomassa (BBOA), sarebbe opportuno approfondire l'accuratezza dei dati di inventario per tale sorgente e il regime temporale di attività. Da ultimo, è evidente che una corretta simulazione me-

teorologica è fondamentale per riprodurre in modo accurato i diversi processi chimici e fisici di trasporto, dispersione e deposizione, e che quindi ha un'enorme influenza nella ricostruzione delle concentrazioni di aerosol organico osservate. Infatti, la maggior parte dei periodi caratterizzati da concentrazioni di aerosol organico totale sensibilmente diverse dai valori osservati sono probabilmente riconducibili ad una difficoltosa ed inesatta ricostruzione delle condizioni meteorologiche.

#### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Basla B., 2019. Analisi di sensitività della modellazione dell'aerosol organico in Pianura Padana nel periodo estivo. Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria per l'Ambiente ed il Territorio. Politecnico di Milano.
- Bergström R., Denier van der Gon H.A.C., Prévôt A.S.H., Yttri K.E., Simpson D., 2012. Modelling of organic aerosols over Europe (2002-2007) using a volatility basis set (VBS) framework: application of different assumptions regarding the formation of secondary organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 8499-8527.
- Bressi M., Cavalli F., Belis C. A., Putaud J.-P., Fröhlich R., Martins dos Santos S., Petralia E., Prévôt A. S. H., Berico M., Malaguti A., Canonaco F., 2016. Variations in the chemical composition of the submicron aerosol and in the sources of the organic fraction at a regional background site of the Po Valley (Italy). *Atmospheric Chemistry Physics*, 16, 12875-12896.
- Ciarelli G., El Haddad I., Bruns E., Aksoyoglu S., Möhler O., Baltensperger U., Prévôt A. S. H., 2017. Constraining a hybrid volatility basis set model for aging of wood-burning emissions using smog chamber experiments: a box model

- study based on the VBS scheme of the CAMx model (v5.40). *Geoscientific Model Development*, 10, 2303-2320.
- Denier van der Gon H.A.C., Bergström R., Fountoukis C., Johansson C., Pandis S.N., Simpson D., Visschedijk A.J.H., 2015. Particulate emissions from residential wood combustion in Europe – revised estimates and an evaluation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 6503-6519.
- Donahue N.M., Epstein S.A., Pandis S.N., Robinson A.L., 2011. A two-dimensional volatility basis set-part 1: organic-aerosol mixing thermodynamics. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 11, 3303-3318.
- Donahue N.M., Kroll J.H., Pandis S.N., Robinson A.L., 2012. A two-dimensional volatility basis set-part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12, 615-634.
- Dunmore R.E., Hopkins J.R., Lidster R.T., Lee J.D., Evans M.J., Rickard A.R., Lewis A.C., Hamilton J.F., 2015. Diesel-related hydrocarbons can dominate gas phase reactive carbon in megacities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15, 9983-9996.
- Fountoukis C., Megaritis A.G., Skyllakou K., Charalampidis P.E., Denier van der Gon H.A.C., Crippa M., Prévôt A.S.H., Fachinger F., Wiedensohler A., Pilinis C., Pandis S.N., 2016. Simulating the formation of carbonaceous aerosol in a European Megacity (Paris) during the MEGAPOLI summer and winter campaigns. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 3727-3741.
- Giani P., Balzarini A., Pirovano G., Gilardoni S., Paglione M., Colombi C., Gianelle V., Belis C., Poluzzi V., Lonati G., 2019. Influence of semi- and intermediate-volatile organic compounds (S/IVOC) parameterizations, volatility distributions and aging schemes on organic aerosol modelling in winter conditions. *Atmospheric Environment*, 213, 11-24.
- Koo B.E., Knipping G., Yarwood. 2014. 1.5-Dimensional volatility basis set approach for modeling organic aerosol in CAMx and CMAQ. *Atmospheric Environment*, 95, 158-164.
- Kouvidat F., Sartelet K., 2015. The Secondary Organic Aerosol Processor (SOAP v1.0) model: a unified model with different ranges of complexity based on the molecular surrogate approach. *Geoscientific Model Development*, 8, 1111-1138.
- Hodzic A., Jimenez J. L., Madronich S., Aiken A. C., Bessagnet B., Curci G., Fast J., Lamarque J.-F., Onasch T.B., Roux G., Schauer J.J., Stone E.A., Ulbrich I.M., 2009. Modeling organic aerosols during MILAGRO: importance of biogenic secondary organic aerosols. *Atmospheric Chemistry and Physics* 9, 6949-6981.
- Meroni A., Pirovano G., Gilardoni S., Lonati G., Colombi C., Gianelle V., Paglione M., Poluzzi V., Riva G.M., Toppetti A., 2017. Investigating the role of chemical and physical processes on organic aerosol modelling with CAMx in the Po Valley during a winter episode. *Atmospheric Environment* 171, 126-142.
- Ots R., Young D.E., Vieno M., Xu L., Dunmore R.E., Allan J.D., Coe H., Williams L.R., Herndon S.C., Ng N.L., Hamilton J.F., Bergström R., Di Marco C., Nemitz E., Mackenzie I.A., Kuenen J.J.P., Green D.C., Reis S., Heal M.R., 2016. Simulating secondary organic aerosol from missing diesel-related intermediate-volatility organic compound emissions during the Clean Air for London (ClearfLo) campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 6453-6473.
- Strader R. F., Lurmann, Pandis S.N., 1999. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter. *Atmospheric Environment*, 33, 4849-4863.
- Tsimpidi A.P., Karydis V.A., Zavala M., Lei W., Molina L., Ulbrich I.M., Jimenez J.L., Pandis S.N., 2010. Evaluation of the volatility basis-set approach for the simulation of organic aerosol formation in the Mexico City metropolitan area. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 525-546.
- UNC – University of North Carolina, Institute for the Environment, 2013. SMOKE v3.5 User's Manual. <https://www.emascenter.org/smoke/>, Chapel Hill, USA.
- Woody M.C., Baker K.R., Hayes P.L., Jimenez J.L., Koo B., Pye H.O.T., 2016. Understanding sources of organic aerosol during CalNex-2010 using the CMAQ-VBS. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 16, 4081-4100.
- Zhang Q.J., Beekmann M., Drewnick F., Freutel F., Schneider J., Crippa M., Prevot A.S.H., Baltensperger U., Poulain L., Wiedensohler A., Sciare J., Gros V., Borbon A., Colomb A., Michoud V., Doussin J.-F., Denier van der Gon H.A.C., Haffelin M., Dupont J.-C., Siour G., Petetin H., Bessagnet B., Pandis S.N., Hodzic A., Sanchez O., Honoré C., Perrussel O., 2013. Formation of organic aerosol in the Paris region during the MEGAPOLI summer campaign: evaluation of the volatility-basis-set approach within the CHIMERE model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 5767-5790.
- Zhao Y., Nguyen N.T., Presto A.A., Hennigan C.J., May A.A., Robinson A.L., 2015. Intermediate volatility organic compound emissions from on-road diesel vehicles: chemical composition, emission factors, and estimated secondary organic aerosol production. *Environmental Science & Technology* 49, 11516-11526.
- Zhao Y., Nguyen N.T., Presto A.A., Hennigan C.J., May A.A., Robinson A.L., 2016. Intermediate volatility organic compound emissions from on-road gasoline vehicles: chemical composition, emission factors, and estimated secondary organic aerosol production. *Environmental Science & Technology*, 50, 4554-4563.

## PRINCIPALI ACRONIMI UTILIZZATI

- BBOA (*Biomass Burning Organic Aerosol*): aerosol organico da combustione di biomassa
- HOA (*Hydrocarbon-like Organic Aerosol*): aerosol organico *Hydrocarbon-like*
- IVOC (*Intermediate-Volatile Organic Compounds*): composti organici a volatilità intermedia
- OA (*Organic Aerosol*): aerosol organico
- POA (*Primary Organic Aerosol*): aerosol organico primario
- SOA (*Secondary Organic Aerosol*): aerosol organico secondario
- SOAP (*Secondary Organic Aerosol Processor*)
- SVOC (*Semi-Volatile Organic Compounds*): composti organici semi-volatili
- VOC (*Volatile Organic Compounds*): composti organici volatili
- VBS (*Volatility Basis Set*)

## RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato finanziato dal Fondo di Ricerca per il Sistema Elettrico in ottemperanza al DM, 16 aprile 2018.

I dati del sito di San Pietro Capofiume derivano dal progetto Supersito, approvato e finanziato dalla Regione Emilia-Romagna con DGR 428/2010 e successiva DGR 1971/2013.

Materiale supplementare è disponibile gratuitamente all'indirizzo [www.ingegneriadellambiente.net](http://www.ingegneriadellambiente.net)



# INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2021 è sostenuta da:

