

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI UDINE

DIPARTIMENTO DI SCIENZE AGRARIE E AMBIENTALI

**CORSO DI LAUREA
SCIENZE PER L'AMBIENTE E LA NATURA**

**Analisi dei livelli di ozono in aria ambiente
in un sito di fondo suburbano
e correlazione con i parametri meteorologici**

Studente: Daniel LIZZI

Relatore: Prof. Paolo CECCON

Correlatore: Dott. Edi BAIUTTI

Anno Accademico 2011-2012

Indice

Riassunto

Summary

1	Introduzione	4
1.1	Morfologia e struttura dell'atmosfera	4
1.2	Il clima del Friuli Venezia Giulia	5
1.2.1	Precipitazioni	6
1.2.2	Vento	8
1.2.3	Temperatura	10
1.2.4	Radiazione solare	10
1.2.5	Il clima della zona di S. Osvaldo (Udine)	11
1.2.6	La rete meteorologica regionale	13
1.3	L'ozono	14
1.3.1	L'ozonosfera	14
1.3.2	L'ozono troposferico	16
1.3.3	I precursori dell'ozono	17
1.3.4	La legislazione sull'ozono: aspetti normativi e limiti	19
1.3.5	L'ozono nell'area mediterraneo-europea	21
1.3.6	Un caso di studio: l'estate del 2012	25
1.3.7	Ozono e vegetazione	27
1.3.8	Ozono e salute umana	29
2	Scopo della tesi	31
3	Materiali e metodi	32
3.1	La stazione di rilevamento della qualità dell'aria	32
4	Risultati sperimentali	40
5	Conclusioni	54
6	Ringraziamenti	57
7	Bibliografia	58

Riassunto

L'obiettivo del presente elaborato è quello di esaminare come alcune variabili meteorologiche (radiazione solare, temperatura, umidità e velocità del vento) possono esercitare un'influenza sul profilo della concentrazione di ozono in aria ambiente a livello del suolo.

Le analisi sono state condotte su una stazione di fondo suburbano (S. Osvaldo - Udine) che non risente in modo particolare di influenze emissive locali che alterino i livelli di ozono; questa scelta è stata giustificata dal fatto che, oltre ai dati relativi all'inquinante secondario, sono accessibili anche quelli meteorologici, derivanti dalla limitrofa centralina di rilevamento dell'Osservatorio Meteorologico Regionale (OSMER).

Dalle analisi condotte su dati raccolti nell'arco temporale di dieci anni, nel periodo estivo, si evince che la climatologia svolge un ruolo fondamentale nel determinare l'incidenza e la concentrazione dell'inquinante ozono in aria ambiente. La formazione di ozono è un fenomeno complesso poiché questo inquinante non è direttamente emesso in atmosfera ma è prodotto dall'interazione tra determinati parametri meteorologici, ossidi di azoto (NO_x) e composti organici volatili (COV). Le elaborazioni condotte sono relative al giorno-tipo e all'analisi di distribuzione statistica dei livelli di ozono: attestate anche dalla letteratura scientifica a livello nazionale, europeo e mondiale, queste dimostrano che i valori di ozono tendono a seguire l'intensità della radiazione solare, confermando così l'esistenza di una chiara e diretta correlazione tra irraggiamento e temperatura dell'aria e tra radiazione e inquinante secondario.

Le indagini statistiche condotte dall'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente del Friuli-Venezia Giulia (ARPA FVG) hanno inoltre evidenziato come il livello di ozono sia inversamente correlato con il tasso di umidità relativa mentre la velocità del vento svolge un'azione diversa sulla concentrazione di ozono a seconda del periodo della giornata considerato e dell'intensità: nelle ore centrali, le brezze e i moti convettivi termici rimuovono l'ozono e gli eventuali precursori, a differenza della fase notturna quando il vento rende meno umida l'aria e pertanto la concentrazione di ozono residuo è maggiore rispetto a notti umide e con calma di vento.

Summary

The results of the investigation on the effects of meteorological conditions on the surface ozone time-series (from 2002 to 2011) in a site located near Udine (North-East Italy) are presented. The station (S. Osvaldo) is located away from strong pollutant sources thus it can be considered as a suburban background site. For this purpose we selected only the time series of spring and summer values because they are characterized by high ozone levels and variability. This is important for a better understanding of the processes that underlay the statistical relationships between surface ozone and meteorological parameters like solar radiation, air temperature, relative humidity and wind speed.

The present study is mainly focused on hourly and monthly values of ozone and its relationship with some meteorological parameters. Statistical distributions of ozone levels were investigated in order to determine the dependence by temperature, solar radiation, humidity and wind speed.

Temperature and solar radiation showed good positive correlation with ozone ($R^2=0.97$; $R^2=0.96$) and confirm the strong dependence of ozone by solar radiation intensity.

Relative humidity showed a negative correlation ($R^2=0.96$) with ozone; in fact, as demonstrated by other works, high relative humidity is typically associated with low ozone levels related to wet ozone deposition on the water droplets.

Wind speed can differently affect ozone concentration near to the surface during the diurnal cycle. In particular, strong winds (>2 m/s) are generally associated to a decrease of ozone around midday whereas during night wind is responsible of a decrease of humidity in atmosphere and so ozone concentration is higher than wet conditions. Winds removed ozone from the surface layer during the day, while during the night the reduction of water vapour (negative interfering agent) prevailed.

1. Introduzione

1.1 Morfologia e struttura dell'atmosfera

L'atmosfera è l'involucro gassoso che avvolge la Terra fino a un'altezza di 700-1000 km.

In generale, si parla di "aria" per indicare la composizione del miscuglio di gas che costituisce l'atmosfera, mentre con il termine "atmosfera" si fa solitamente riferimento alla sua struttura fisica e chimica.

Secondo le più recenti teorie, la formazione dell'atmosfera terrestre è contemporanea alla comparsa sulla scena dell'universo della Terra e risale a circa 4,6 miliardi di anni fa; sembra inoltre che il nostro pianeta sia nato dalla compressione gravitazionale di una nuvola cosmica di gas e di polveri e l'atmosfera primordiale si sia originata in seguito all'emissione, da parte di numerose bocche vulcaniche, di gas quali anidride carbonica, azoto, fosfuri, idrogeno, solfuri e vapore acqueo. (Giuliaci et al., 2010).

Tra i vari gas che costituiscono l'atmosfera, quelli quantitativamente più rilevanti e presenti in proporzioni più o meno costanti sono l'azoto, che corrisponde ai 4/5 e l'ossigeno per il restante quinto; argon, elio, idrogeno, kripton, neon e xenon si trovano in quantità trascurabili ma con ridotte variazioni percentuali entro i primi 90 km di altitudine.

Altri gas invece sono presenti in tracce di concentrazioni variabili in funzione dell'altitudine, del periodo dell'anno e delle condizioni climatiche; tra questi, oltre all'acido solfidrico, l'anidride solforosa, il metano ed il monossido di carbonio, troviamo:

- l'anidride carbonica, che deriva dalla combustione del carbonio e dall'organizzazione da parte dei vegetali, si trova soprattutto negli strati più bassi dell'atmosfera e la sua concentrazione varia notevolmente nello spazio e nel tempo, prevalentemente in relazione alle attività degli organismi vegetali e animali ed è in costante aumento;
- l'ozono, che presenta una concentrazione massima atmosferica di circa 7 ppm, la quale diminuisce fortemente verso la superficie della terra, dove potrebbe produrre effetti negativi per gli esseri viventi, poiché è un gas altamente tossico;
- il vapore acqueo, che varia fortemente nel tempo e nello spazio, è originato dall'evaporazione delle masse di acqua libera ma anche dai processi di respirazione e di evapotraspirazione a carico di organismi viventi.

Nell'atmosfera sono inoltre presenti sospensioni costituite da fumo, polveri e pulviscolo, le più piccole delle quali fungono da nuclei di condensazione per il vapore acqueo; complessivamente prendono il nome di aerosol.

L'atmosfera viene suddivisa in vari strati sovrapposti, che prendono nomi diversi sulla base delle caratteristiche del profilo verticale della temperatura, noto come gradiente termico verticale, oppure di particolari fenomeni fisici o di specifiche reazioni chimiche che avvengono a determinate quote; è così che si giunge all'individuazione di quattro strati fondamentali: la **troposfera** (inferiore a 15 km), la **stratosfera** (tra 15 km e 50 km), la **mesosfera** (tra 50 km ed 80 km) e la **termosfera** (tra 80km e 120 km), separate tra di loro da sottili fasce di transizione, denominate tropopausa, stratopausa e mesopausa.

La troposfera è lo strato di atmosfera a contatto con il suolo, nel quale la temperatura diminuisce mediamente di circa $6,5^{\circ}\text{C}/\text{km}$, ha uno spessore di una decina di chilometri ed è sede delle idrometeore.

L'estensione verticale di questa zona varia in relazione alla stagione, alla latitudine e all'andamento meteorico; contiene la quasi totalità del vapore acqueo atmosferico ed è questo uno dei motivi per cui nubi e precipitazioni interessano soltanto tale strato.

Nella troposfera è racchiuso circa il 75% della massa d'aria dell'atmosfera ed è anche la sede dove gran parte degli aerosol e delle impurità atmosferiche di origine naturale o antropica, come CO_2 , CH_4 , NO_x , SO_2 e polveri raggiungono la massima concentrazione.

La stratosfera è immediatamente sovrastante la troposfera ed è costituita da un primo strato di alcuni chilometri, nel quale la temperatura resta quasi costante con la quota e una successiva zona, denominata ozonosfera, dove la temperatura cresce notevolmente.

L'innalzamento termico nello strato tra 20 km e 50 km è dovuto alla presenza di forte radiazione ultravioletta (UV), che provoca la dissociazione delle molecole di ossigeno in atomi liberi, i quali, entrando in collisione con altre molecole di ossigeno, formano l'ozono, che raggiunge la massima concentrazione proprio in tale fascia di atmosfera.

Lo strato di ozono riveste un'importanza particolare dal punto di vista biologico, in quanto assorbe la radiazione UV, dannosa per gli organismi viventi.

La mesosfera è lo strato posto ad una quota superiore ai 50 km, caratterizzato da una forte diminuzione della temperatura; alla fine di questo strato ha inizio la termosfera, dove si verificano oscillazioni termiche di circa 1000°C tra giorno e notte e a seconda dell'attività solare.

1.2 Il clima del Friuli Venezia Giulia

Il Friuli Venezia Giulia è una regione relativamente piccola (7850 km^2) e geograficamente molto varie: in pochi chilometri infatti si passa dalla zona costiera, alla pianura, alle zone prealpine e alpine sino all'altezza di 2.780 m s.l.m. (Monte Coglians).

L'orografia particolarmente articolata incide notevolmente sul clima della regione: le Alpi Carniche, pur nella loro modesta altitudine, oppongono una barriera rispetto ai venti settentrionali, mentre le Alpi Giulie non sono in grado di ostacolare gli afflussi freddi in arrivo dall'area danubiana.

L'Adriatico è un'importante area di convergenza delle masse d'aria che provengono dall'Oceano Atlantico, dal Mar Mediterraneo e dall'Europa Centro-Orientale, con scambi che avvengono prevalentemente nel senso dei meridiani, determinando una continua alternanza di condizioni atmosferiche.

Le temperature variano a seconda delle località, dell'altitudine e dell'esposizione con escursioni annue abbastanza accentuate; complessivamente, gli inverni sono rigidi, le estati fresche in montagna e calde in pianura.

1.2.1 Precipitazioni

Da dati nazionali, il Friuli Venezia Giulia è una delle regioni più piovose dello Stivale.

Per spiegare il perché i quantitativi di pioggia siano così elevati, bisogna far riferimento alle principali situazioni responsabili delle ingenti precipitazioni in questa zona d'Italia:

- fronti e depressioni: il Friuli Venezia Giulia, situato nell'emisfero settentrionale alla latitudine di 46°Nord, è interessato da correnti occidentali, cioè da grandi masse di aria, guidate dal fronte polare, che si spostano da Ovest verso Est, in seno alle quali si muovono depressioni e fronti, principali responsabili di piogge e nevicate; a queste si sommano le depressioni che, specie nei mesi più freddi, hanno origine nel Mar Mediterraneo, molte delle quali sono centrate sul Golfo di Genova o sul Medio Adriatico;

- orografia e flussi umidi: per quanto riguarda la geografia e l'orografia, la Regione si trova tra il Mar Adriatico e le Alpi in direzione Sud-Nord. La catena principale delle Alpi Orientali è situata in Austria mentre le Alpi Carniche e le Alpi Giulie rappresentano gruppi montuosi di minore altezza ma nonostante ciò proteggono quasi completamente la Regione da flussi di aria fredda e spesso umida in arrivo da Nord-Ovest; viceversa tutti i flussi meridionali, provenienti dal Mar Mediterraneo e carichi di umidità, trovano la strada aperta vista la completa esposizione del territorio al Bacino Alto Adriatico. L'orografia friulana, con la cerchia delle Prealpi prima e delle Alpi poi, che si sviluppano lungo la direttrice Ovest-Est, amplifica gli effetti dei flussi umidi per il sollevamento che questi subiscono quando soffiano venti meridionali di una certa intensità (Stau).

- instabilità e temporali: in estate, le Alpi, non sufficientemente alte, permettono all'aria fredda di valicarle e il connubio con l'aria caldo-umida della pianura e dell'Adriatico porta allo sviluppo di imponenti celle temporalesche. Nella zona pianeggiante e costiera del Friuli Venezia Giulia, nel semestre più caldo dell'anno, da aprile a settembre, i temporali risultano frequenti e la numerosità aumenta ulteriormente avvicinandosi alla zona montana e in particolare nelle Prealpi. Le

manifestazioni temporalesche si verificano in particolare nel pomeriggio-sera; alcune di esse sono responsabili di fenomeni violenti: la distribuzione spaziale di questi ultimi non è uniforme ma essi si concentrano principalmente sull'Alto Pordenonese, sull'Alto Udinese e lungo la costa. Quasi tutti questi eventi violenti avvengono in concomitanza al passaggio di un fronte sulla regione.

L'altezza pluviometrica annua supera quasi ovunque i 1.000 mm e aumenta con una certa regolarità procedendo dal mare verso l'interno, raggiungendo i valori massimi sulle Prealpi Giulie (Fig. 1), in particolare tra le località di Musi e Ucea, dove si registrano picchi di piovosità superiori ai 3.000 mm/anno, che risultano tra i più alti d'Europa.

A dimostrazione di ciò, vengono riportati di seguito i valori medi di pioggia di alcune località in ordine decrescente:

- Tolmezzo: 1991 mm;
- Tarvisio: 1501 mm;
- Udine: 1473 mm;
- Gorizia: 1418 mm;
- Pordenone: 1291 mm;
- Trieste: 1016 mm.

In tutta la Regione, il mese meno piovoso è febbraio, mentre i maggiori accumuli di precipitazione avvengono solitamente in giugno e novembre.

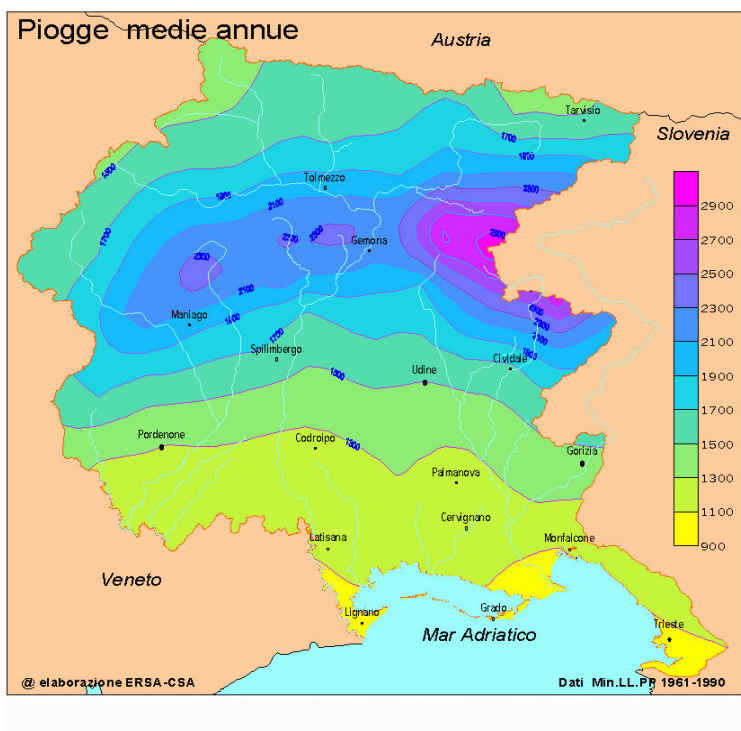


Fig. 1 – Pioggia media annua, calcolata sugli anni 1961-1990 (Fonte: Il clima del Friuli-Venezia Giulia, Stefanuto, 2003)

1.2.2 Vento

La Regione Friuli Venezia Giulia gode spesso della fama di regione ventosa soprattutto per effetto della Bora, che interessa gran parte del territorio, mostrando però maggior frequenza e intensità sulla costa e in modo particolare sulla città di Trieste.

Questo vento si genera dalla concomitanza di una situazione di alta pressione sull'Europa Centro-Orientale e di bassa pressione sull'Italia Centro-Meridionale che provoca un deflusso di aria fredda dall'entroterra verso il mare; ha come caratteristiche l'irregolarità e una notevole intensità delle raffiche, che possono raggiungere e talvolta anche superare i 150 Km/h, sia in condizioni di bel tempo (Bora chiara), che in presenza di pioggia o neve (Bora scura).

Questo vento, proveniente da Est-Nord/Est, si presenta in tutte le stagioni; nei mesi estivi talvolta è l'elemento che porta a un notevole aumento della temperatura, rendendo le giornate torride e caldissime; infatti, per effetto di compressione e riscaldamento, può spingere la colonnina di mercurio su valori molto elevati per la regione, con picchi di 37-38°C. In inverno, invece, in concomitanza con il rafforzamento degli anticicloni sull'Europa Orientale, risulta molto freddo, favorendo l'ingresso diretto di masse di aria gelida continentale.

Il contributo di questo vento alla climatologia regionale è decisamente importante, in quanto in genere apporta masse d'aria piuttosto secche che favoriscono l'essiccamento dei terreni ma nel contempo, in periodi di siccità, può essere un fattore peggiorativo degli incendi boschivi, specie nelle zone dove è più frequente e intensa la sua comparsa (Altopiano Carsico, Collio, Valli del Natisone e Valle del Torre).

Un altro vento caratteristico è lo Scirocco, caldo-umido e proveniente da Sud-Est, che si verifica durante il passaggio di perturbazioni che danno origine a depressioni sull'Alto Adriatico; la sua intensità può assumere valori rilevanti, specie sulla fascia costiera, con raffiche anche superiori a 70-80 Km/h; in alcune occasioni è responsabile di violente e dannose mareggiate sui litorali di Grado e Lignano. Lo Scirocco è quasi sempre accompagnato da precipitazioni, talvolta molto intense sull'alta pianura e sulla fascia prealpina, specialmente della Carnia e del Pordenonese: particolarmente colpite risultano le Valli del Cellina-Meduna e dell'Arzino, le Valli del Tagliamento e del But e la Val Aupa.

Il Libeccio, vento proveniente da Sud-Ovest, è presente anch'esso nelle situazioni di maltempo quando si originano depressioni in Austria e nell'Europa nordorientale; favorisce la formazione di nuvolosità sulla regione, particolarmente intensa su tutta la fascia orientale e lungo le Prealpi Giulie, dove provoca piogge anche molto intense per il forte sollevamento delle masse di aria umida. La velocità non è di solito molto elevata; solo occasionalmente si registrano raffiche più forti che possono provocare mareggiate sulla costa, specie sul litorale triestino, maggiormente esposto a tali

correnti. Nelle giornate estive, risulta difficile distinguere questo vento dalla brezza di mare che risale gran parte della pianura friulana.

La Tramontana, proveniente da Nord, è un vento secco e in origine freddo ma per effetto di caduta dalle Alpi può portare a forti e improvvisi aumenti di temperatura anche in pieno inverno. L'apporto di masse di aria fredda si fa sentire dopo che l'afflusso più forte è cessato, con valori di umidità relativa dell'aria estremamente bassi.

A differenza dei venti sinottici appena descritti, le brezze presentano caratteristiche peculiari da zona a zona e anche le loro intensità medie variano; per quanto concerne la fascia costiera, durante il periodo estivo, le intensità medie del vento sono comprese tra 2 m/s e 3 m/s, mentre per le brezze misurate allo sbocco delle valli alpine i valori medi oscillano tra 2 m/s e 4 m/s. Nelle zone centrali della pianura friulana, il regime di brezza ha una velocità media tra 1 m/s e 2 m/s. Tali intensità medie rappresentano una sintesi del fenomeno, in quanto le brezze seguono un ciclo che alterna periodi di calma a momenti con maggiore intensità di vento. Per quanto riguarda la direzione prevalente, lungo la costa i venti a regime di brezza soffiano generalmente da Sud-Ovest durante il giorno e da Nord-Est nelle ore notturne, mentre sulla pianura assumono provenienza meridionale nelle ore diurne, settentrionale di notte.

In Fig. 2, è rappresentata l'intensità media del vento, con i valori più elevati nelle zone interessate prevalentemente dai venti nord-orientali.



Fig. 2 – Intensità media del vento, calcolata sugli anni 1961-1990 (Fonte: Il clima del Friuli-Venezia Giulia, Stefanuto, 2003)

1.2.3 Temperatura

Si può affermare che la fascia pianeggiante e costiera della Regione rientrano, per quanto attiene alla temperatura media annua, fra i valori di 12°C e 14°C (Fig. 3).

Nel resto del territorio, la temperatura, oltre alla consueta diminuzione progressiva legata alla quota, è profondamente influenzata dall'esposizione e dall'orientamento delle catene montuose delle Prealpi e delle Alpi, Carniche e Giulie, dall'altopiano del Carso e dalla conformazione delle valli, che incrementano o smorzano l'azione dei flussi che apportano diverse condizioni meteorologiche, giocando un ruolo molto rilevante anche sul comportamento della temperatura nel lungo periodo.

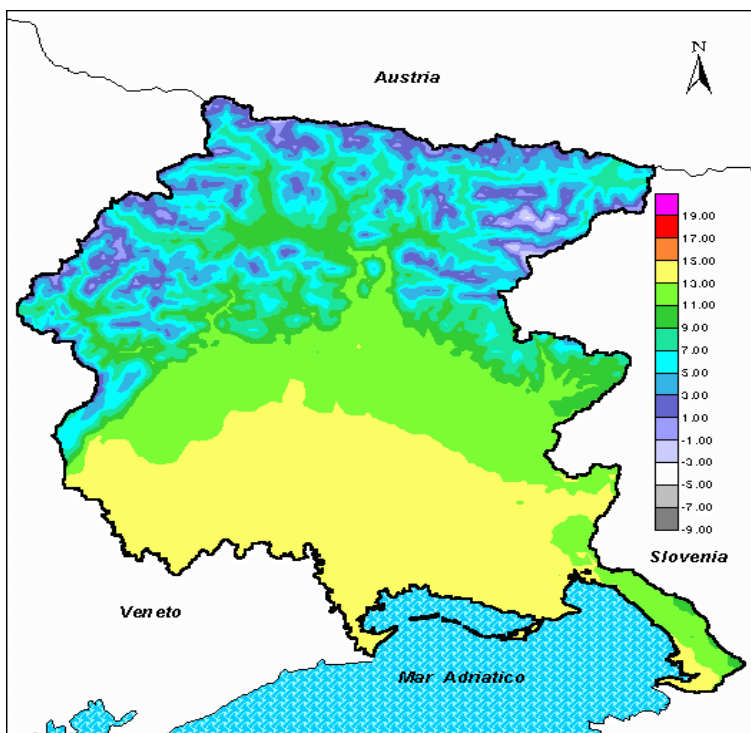


Fig. 3 – Temperatura media annua, calcolata sugli anni 1961-1990 (Fonte: Il clima del Friuli-Venezia Giulia, Stefanuto, 2003)

1.2.4 Radiazione solare

La radiazione solare è molto eterogenea e varia in media da meno di 5.000 kJ/m²/d del mese di dicembre (con circa 3 ore di insolazione) a oltre 20.000 kJ/m²/d del mese di luglio (con oltre 10 ore di media giornaliera di tempo soleggiato). Giugno, mese che teoricamente dovrebbe far rilevare il massimo di radiazione, fa registrare una leggera flessione dei valori, poiché spesso in Friuli Venezia Giulia risulta molto piovoso e quindi con molte nubi. Il massimo di radiazione media mensile si ha quindi a luglio, quando il sole è ancora prossimo alla massima elevazione e il tempo è più stabile per la frequente presenza dell'anticiclone estivo.

Per quanto riguarda le varie zone della regione, è ben evidente la maggiore insolazione della pianura e della costa rispetto alle zone pedemontane e alpine; tale situazione conferma la climatologia locale, secondo la quale il periodo estivo è caratterizzato da frequenti piogge ed annuvolamenti pomeridiani a ridosso dei rilievi, mentre, scendendo verso il mare, c'è una prevalenza di cielo sereno.

1.2.5 Il clima della zona di S. Osvaldo (Udine)

Geograficamente, il sito in analisi si colloca nella media pianura friulana; dal punto di vista pedologico, i terreni sono costituiti da depositi di ghiaie con matrice limosa passanti a ghiaie sabbiose.

Per quanto concerne l'aspetto microclimatico, il Friuli Venezia Giulia presenta molteplici peculiarità, variabili a seconda della località; negli ultimi anni, la zona di Udine, come del resto l'intero territorio regionale, è interessata con maggior frequenza, da eventi meteorologici intensi ed "estremi", che stanno causando una graduale modifica del clima locale.

Andando ad analizzare le diverse stagioni, i mesi invernali sono caratterizzati da periodi di tempo stabile e mite a seguito dell'espansione dell'alta pressione atlantica e di quella sub-tropicale, responsabili sia di giornate calde e soleggiate sui monti, sia di inversioni termiche in pianura con la formazione di foschie dense e locali nebbie.

In verità, i giorni nebbiosi nella zona in analisi sono estremamente rari, considerando che Udine è statisticamente interessata solo 5 giorni l'anno: generalmente si tratta di nebbie di advezione, provenienti dal Catino Padano.

Periodi stabili e miti si alternano periodi soleggiate ma freddi e secchi: non mancano infatti episodi in cui la disposizione delle correnti dai quadranti settentrionali è tale da dar vita a forti venti da Nord; mentre in quota il freddo si fa pungente, sulle zone di pianura i cieli si presentano sereni e tersi e la concomitante azione dell'aria secca e dei venti di caduta genera iniziali effetti di compressione, con temperature che in taluni casi raggiungono i 13/15°C, seguiti da un generale raffreddamento alla cessazione del vento, con temperature che scendono sottozero. Con queste correnti, non si registrano in zona precipitazioni degne di nota, stante la protezione offerta dalle Alpi.

Il freddo più intenso irrompe, come nel resto del Friuli Venezia Giulia, dalla cosiddetta "porta della Bora", sotto la spinta di masse di aria gelida di origine continentale, proveniente dalla Russia, dai Balcani e dai territori del Mar Nero. In queste occasioni, i venti di Bora interessano soprattutto Trieste e la costa e con minore intensità anche l'Udinese; con questo tipo di circolazione e in

concomitanza con calma di vento e cielo sereno, le temperature minime possono toccare anche i -10°C. Le temperature minime più basse si raggiungono mediamente a cavallo tra gennaio e febbraio; generalmente non si hanno giornate di ghiaccio (temperatura massima non superiore a 0°C). Mesi, quelli invernali, che vedono solitamente precipitazioni non particolarmente abbondanti, soprattutto in febbraio, che risulta essere storicamente uno dei più asciutti dell'anno.

Le precipitazioni nevose sono poco frequenti; le neviccate più consistenti sulla città di Udine si verificano quando una depressione dal Golfo Ligure trasla verso le regioni centrali italiane con conseguente richiamo di correnti da Sud-Ovest umide in quota ed afflusso di aria fredda da Nord-Est al suolo.

La primavera meteorologica vede, con una certa frequenza, l'alternanza tra irruzioni di aria fredda da latitudini settentrionali con episodi di stampo prettamente invernale e i primi tepori primaverili: il maggior irraggiamento infatti, è responsabile di notevoli escursioni termiche tra il giorno e la notte. Si verificano i primi contrasti tra masse d'aria di diversa origine, che danno origine a frequenti manifestazioni temporalesche; numerosi sono anche gli spunti piovosi che interessano la zona descritta con fronti perturbati, sospinti da correnti sud-occidentali umide e instabili: per questo motivo, la stagione primaverile risulta in grado di colmare molto spesso l'eventuale deficit idrico invernale. L'ultimo decennio sta registrando un notevole incremento del numero di precoci ondate di caldo, a causa di una maggiore spinta sul Bacino Mediterraneo dell'alta pressione africana, la quale fa salire la colonnina di mercurio fino a 32/33°C soprattutto verso fine stagione.

Venendo al trimestre estivo, giugno è in Regione uno dei mesi storicamente più piovosi dell'anno con una serie di giornate fresche, umide e con diversi spunti temporaleschi anche di forte intensità; non mancano però promontori altopressori sahariani che richiamano flussi di aria molto calda in quota, interrotti con una certa frequenza da passate temporalesche provenienti da Nord-Ovest. Gli altri mesi estivi, a partire soprattutto dagli anni 2000, hanno visto, come nel resto del Paese, una notevole predominanza degli anticicloni sub-tropicali a scapito dell'anticiclone delle Azzorre, con lunghi periodi caratterizzati da tempo stabile e molto caldo, tanto che valori di 33/34°C non sono più eccezioni come accadeva in passato e picchi di 35/36°C non sono eventi così rari e isolati durante le ondate più intense. Nella zona in analisi, mentre di giorno la concomitanza di alte temperature e forte sensazione di afa rendono l'atmosfera opprimente, di notte quasi sempre la colonnina del mercurio scende sotto i 20°C e le condizioni diventano più sopportabili, merito anche di una leggera brezza notturna. Questi lunghi periodi soleggiati vengono talvolta interrotti da flussi sud-occidentali umidi ed instabili, responsabili di celle temporalesche anche intense.

I temporali sulla pianura udinese derivano dal mix di umidità e calore, che fornisce una notevole quantità di energia soprattutto per i temporali prefrontali, particolarmente incisivi in zona; la maggior parte di questi giungono da Ovest, dopo aver colpito la pedemontana pordenonese.

Fenomeni intensi si verificano anche al passaggio di fronti freddi da Nord-Ovest; questi passaggi instabili hanno il merito, nonostante a volte arrechino danni, di smorzare la calura e interrompere l'eventuale stato siccitoso dei terreni.

La stagione autunnale presenta, soprattutto nella prima parte, alternanza tra spunti piovosi e periodi dalle caratteristiche simil-estive con fasi soleggiate e tiepide, senza il fastidio dell'afa. Nella pianura friulana, i mesi di questa stagione risultano generalmente miti, umidi e piovosi, con frequenti transiti di perturbazioni atlantiche; i peggioramenti più consistenti avvengono a opera di correnti sciroccali che, impattando contro le prime alture, lasciano al suolo ingenti quantitativi di pioggia, con accumuli mensili che a volte superano anche la soglia dei 150-200mm. Verso fine stagione, si assiste al passaggio dei primi impulsi freddi provenienti dal Nord Europa, che portano neviccate fino a quote relativamente basse sui monti, piogge copiose in pianura e un deciso calo delle temperature; transitati questi fronti, con condizioni di cielo sereno e calma di vento, si registrano le prime gelate fino al piano.

1.2.6 La rete meteorologica regionale

L'Osservatorio Meteorologico Regionale (OSMER) è l'Ente dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente (ARPA) preposto all'osservazione, alla comprensione, al monitoraggio e all'elaborazione di previsioni meteorologiche per il territorio del Friuli Venezia Giulia.

L'OSMER ha reso operativo un sistema osservativo costituito da:

- una rete di stazioni meteorologiche sinottiche alla mesoscala, che effettuano misurazioni ad alta rappresentatività, grazie alla struttura e al sito della stazione, rispettando gli standard internazionali stabiliti dall'Organizzazione Meteorologica Mondiale (WMO). La rete attualmente consta di 28 stazioni, uniformemente disposte sul territorio regionale, che rilevano le principali variabili meteorologiche (precipitazioni, temperatura, umidità, vento, pressione e radiazione solare) oltre, in certi siti, ad altri parametri più specifici, come quelli agrometeorologici e nivologici;
- un radar meteorologico sito in Fossalon di Grado, in grado di scansionare con grande dettaglio geografico l'atmosfera intorno in un raggio di circa 120 km e di monitorare le nubi che sono presenti, permettendo così di evidenziare la struttura e il movimento dei corpi nuvolosi con errori molto ridotti;
- una rete di oltre 300 pannelli rilevatori della grandine, che si estende su tutta la parte pianeggiante della Regione e permette di ottenere preziose informazioni sul comportamento e sulle caratteristiche di questo fenomeno, che in Friuli Venezia Giulia manifesta un'importanza superiore alla media;

- immagini da satellite, dati sui fulmini e stratificazione atmosferica sulla verticale del Friuli Venezia Giulia.

Le competenze specifiche dell'OSMER comprendono quindi la gestione di reti di stazioni meteo (installazione, manutenzione ed elaborazione dati), la gestione di radar meteorologici (manutenzione, programmazione e controllo del funzionamento ed elaborazione dei dati), la ricerca e lo sviluppo in materia meteo climatica e la previsione meteorologica a scala regionale e subregionale.

1.3 L'Ozono

L'ozono è una specie chimica allo stato gassoso dotata di capacità ossidante ed elevata reattività.

A livello atmosferico si distinguono due tipologie di ozono, che possiedono un diverso chimismo e pertanto svolgono un diverso ruolo a livello ambientale: ozono stratosferico e ozono troposferico, oggetto della nostra indagine.

In relazione al fatto che gli inquinanti atmosferici hanno una loro peculiare stabilità chimica e quindi possono reagire fra di loro formando nuove specie chimiche, si è soliti distinguere gli inquinanti cosiddetti **primari** da quelli **secondari**:

- per inquinanti **primari** si intendono quegli inquinanti che vengono immessi direttamente in atmosfera e in essa non subiscono ulteriori modifiche. Il monossido di carbonio (CO) è un esempio di inquinante primario, perché è un sotto prodotto della combustione e lo sono anche le polveri che si sviluppano da eventi naturali;
- per inquinanti **secondari** invece si intendono tutti gli inquinanti che si formano in atmosfera tramite reazioni chimiche tra varie sostanze presenti, siano esse inquinanti primari oppure no; la formazione di ozono nello smog è un esempio di inquinante secondario. Fra questi ultimi, si annovera anche il PM₁₀ di tipo secondario che è costituito da sali di ammonio solfato e nitrato, dovuto alla reazione fra specie chimiche acide (NO_x e SO₂) con NH₃.

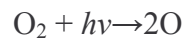
1.3.1 L'ozonofera

Come sopra accennato l'ozono (O₃) si distingue in: ozono stratosferico, che risiede tra 20 km e 60 km di altezza e ozono troposferico, presente a quote inferiori fino a livello del suolo.

La formazione naturale dovuta alla dissociazione della molecola di ossigeno per effetto della radiazione ultravioletta ($\lambda < 242$ nm) a ossigeno monoatomico che rapidamente reagisce con l'ossigeno (O₂) producendo O₃ è prevalente nell'alta stratosfera, perché l'aria comincia a essere

abbastanza densa da rendere significativamente numerosi gli urti con i fotoni UV, dopo che questi hanno attraversato quasi indenni l'aria molto rarefatta della mesosfera e della termosfera.

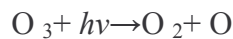
La foto-dissociazione dell'ossigeno molecolare avviene secondo la reazione:



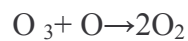
A loro volta, gli atomi di ossigeno (O) possono reagire con le molecole di O_2 non dissociate, dando così luogo alla formazione di ozono (O_3), secondo la reazione:



Anche le molecole di ozono vengono poi fotodissociate dagli UV:



L'atomo di ossigeno così liberato si unisce poi ad un'altra molecola di O_2 e il ciclo di formazione dell'ozono riparte; il gas continua a dissociarsi e a riformarsi numerose volte fin quando non entra in collisione con un atomo di ossigeno, dando così luogo a una molecola stabile di O_2 :



Le reazioni appena descritte sono note come Reazioni di Chapman (Giuliacci et al., 2010).

In condizioni normali, nell'ozonosfera il numero di molecole di ozono create nell'unità di tempo eguaglia quelle dissociate dai raggi UV, cosicché la concentrazione del gas dovrebbe restare costante (stato stazionario). Tuttavia, come noto, oggi il mantenimento di tale delicato e complesso equilibrio foto-chimico è messo a repentaglio da alcune particolari sostanze di origine antropica.

Lo strato dove l'ozono raggiunge la massima concentrazione è quello compreso tra i 15 km e i 35 km di altezza, perché in tale strato sono più numerose le reazioni del tipo $\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{O}$. Quasi il 90% dell'ozono atmosferico si trova concentrato in stratosfera, ma fin dagli anni '70 questo ha mostrato una tendenza marcata alla diminuzione.

L'effetto macroscopico più importante è il "buco" che si è formato sull'Antartide prima e sull'Artide poi, per effetto di reazioni di foto-dissociazione che coinvolgono composti alogenati come i clorofluorocarburi (CFC).

L'impoverimento dello strato di ozono stratosferico vede ancora protagonisti, su scala non solo continentale ma addirittura planetaria, gli ossidi di azoto e i radicali, in questo caso accomunati a composti del cloro e del bromo, come CFC e bromofluorocarburi, chimicamente molto stabili nelle condizioni esistenti in troposfera ma che, in stratosfera, possono essere decomposti dalla radiazione solare e partecipare alle reazioni di distruzione dell'ozono.

L'assottigliamento della fascia di ozono stratosferico ha come conseguenza il passaggio negli strati bassi dell'atmosfera di una maggiore quantità di radiazioni ultraviolette B (UV-B), calcolate in aumento del 10% nell'Emisfero Nord e del 13% nell'Emisfero Meridionale ogni dieci anni.

L'ozonosfera svolge quindi una funzione importante poiché costituisce un filtro fondamentale per la protezione della biosfera nei confronti dei raggi UV più energetici, le cui penetranti lunghezze d'onda risultano nocive per gli esseri viventi, perché danneggiano il DNA delle cellule, impedendo in tal modo la loro corretta riproduzione.

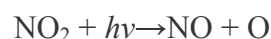
Le misure internazionali adottate, principalmente a partire dagli anni '80 con il Protocollo di Montreal, hanno determinato una drastica riduzione nella produzione annua delle sostanze responsabili della distruzione della fascia di ozono.

Le misurazioni effettuate mostrano che si è scongiurato un ulteriore peggioramento rispetto ai valori minimi registrati negli anni '80 e gran parte degli anni '90.

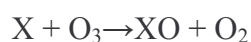
Ci si attende che la continua diminuzione nelle concentrazioni delle sostanze nocive permetta un recupero integrale della fascia di ozono, ma questo avverrà non prima della metà del XXI secolo (Giuliaci et al., 2010).

1.3.2 L'ozono troposferico

Nella troposfera l'ozono si forma dall'ossigeno dell'aria per effetto della radiazione solare ($h\nu$) in presenza di biossido di azoto secondo le seguenti reazioni:



L'ozono viene poi dissociato per reazione con altre molecole che vengono ossidate:



(dove con X si intende una molecola come NO e COV).

Questo processo necessita quindi della presenza della radiazione solare che rompe il legame N-O nella molecola di NO_2 producendo un atomo di ossigeno radicalico che si combina con una molecola di ossigeno a formare così l'ozono.

La sequenza di reazioni sopra illustrate porta al raggiungimento di un equilibrio della concentrazione delle diverse specie presenti.

In presenza però di composti organici volatili (metano, vapori di benzina, solventi) si innescano altri processi di ossidazione promossi dalla radiazione solare che portano alla produzione di NO₂ (per ossidazione dell'NO) e di conseguenza un aumento della concentrazione di ozono.

I livelli che esso può raggiungere in determinate località sono influenzati dalle emissioni di altri inquinanti (ossidi di azoto e COV), provenienti da aree più estese.

A livello troposferico, la formazione di ozono è in genere più modesta di quella stratosferica, eccetto che nelle grandi città, dove il gas raggiunge, soprattutto nel periodo estivo, valori considerevoli.

Infatti, nelle zone urbane, alla produzione naturale di O₃, in presenza di intensa radiazione solare, temperatura elevata, assenza di ricambio delle masse d'aria ed in un'atmosfera ricca di inquinanti, si aggiunge una significativa quantità dovuta alle reazioni di foto-ossidazione che coinvolgono ossidi di azoto e idrocarburi volatili; le punte massime estive di ozono rappresentano in genere una minaccia alla salute, specie in coloro che soffrono di problemi respiratori, oltre ad agire come potente gas ad effetto serra (Hansen et al., 1997).

Accurate campagne di misura hanno identificato come aree di maggior produzione oltre a quelle industrializzate delle medie latitudini anche quelle tropicali, dove la deforestazione mediante incendi è più aggressiva.

Le concentrazioni di ozono in troposfera variano tipicamente da meno di 0,01 ppm in siti remoti non direttamente soggetti a influenze locali, a circa 0,1 ppm nella parte superiore della troposfera, ma spesso superano la soglia di 0,1 ppm nelle zone metropolitane particolarmente inquinate (Giuliacci et al., 2010).

Alcuni modelli (es.: Lelieveld and Dentener, 2000) stimano che, in media, circa il 20-40% dell'ozono totale nella troposfera si produce per trasporto dalla stratosfera mentre il resto è prodotto fotochimicamente in situ, di cui circa la metà a causa delle emissioni di origine antropica.

1.3.3 I precursori dell'ozono

Ossidi di azoto (indicati come NO_x cioè la somma del monossido di azoto NO e del biossido di azoto NO₂) e composti organici volatili (indicati come COV), entrambi di origine prevalentemente antropica, sono considerati precursori dell'ozono troposferico.

Il monossido di azoto è un gas che si forma nei processi di combustione per ossidazione dell'azoto atmosferico mentre il biossido di azoto si ottiene per successiva ossidazione con l'ossigeno.

Le sorgenti di NO_x sono essenzialmente antropiche e sono rappresentate dalle emissioni del traffico veicolare e degli impianti di combustione, utilizzati per la produzione di energia e per il riscaldamento domestico, con una ripartizione variabile delle sorgenti a seconda del sito e della stagione. Per quanto riguarda il traffico autoveicolare, si evidenzia come al momento dell'emissione, la maggior parte degli ossidi di azoto si costituito da monossido di azoto NO (circa il 90-95%).

Con il termine COV si intendono invece i cosiddetti composti organici volatili: a livello internazionale sono stati individuati i principali COV considerati precursori dell'ozono e riportati nella seguente tabella (Tabella 1):

Tabella 1 – I principali precursori dell'ozono (Fonte: Allegato X del D. Lgs. 13 agosto 2010, n. 155)

	1-butene	isoprene	etilbenzene
etano	<i>trans</i> -2-butene	<i>n</i> -esano	<i>m</i> - + <i>p</i> -xilene
etilene	<i>cis</i> -2-butene	isoesano	<i>o</i> -xilene
acetilene	1,3-butadiene	<i>n</i> -eptano	1,2,4-trimetilbenzene
propano	<i>n</i> -pentano	<i>n</i> -ottano	1,2,3- trimetilbenzene
propene	isopentano	isottano	1,3,5- trimetilbenzene
<i>n</i> -butano	1-pentene	benzene	formaldeide
isobutano	2-pentene	toluene	

Va rilevato che i composti organici volatili sono caratterizzati da un diverso potenziale di formazione dell'ozono, in funzione della loro reattività che può essere enormemente diversa da specie a specie. Nelle aree urbane, i COV vengono emessi principalmente attraverso l'impiego di solventi e l'utilizzo di carburanti; su scala regionale, è stato riscontrato che, nel periodo estivo, un'ulteriore fonte emissiva di idrocarburi è la vegetazione: i composti ai quali si fa riferimento in particolare sono i terpeni.

I processi che causano i diversi quadri di concentrazione dell'ozono sono molto complessi; infatti, a differenza di quanto avviene con gli inquinanti primari, per i quali a una riduzione delle emissioni corrisponde una riduzione delle concentrazioni, la non linearità della relazione tra l'ozono e i suoi precursori aumenta la complessità e l'incertezza della risposta. Le misure tese a ridurre la loro incidenza e gravità possono avere l'effetto opposto a quello desiderato se non sono basate su un'adeguata comprensione dei processi fotochimici.

Negli ambienti urbani inquinati, ad esempio, NO appena emesso può combinarsi rapidamente con l'ozono e ridurre la concentrazione; a causa di questa e di altre reazioni chimiche, un calo delle emissioni di NO_x può provocare l'aumento delle concentrazioni di ozono nelle città (effetto weekend).

In questi casi, le concentrazioni di ozono dipendono dalla presenza dei COV, che diventano gli elementi da contenere allo scopo di ridurre i livelli di ozono, mentre nelle aree meno inquinate, è necessario contenere le emissioni di NO_x anziché i COV.

La situazione può diventare ancora più complessa, poiché il "miscuglio" fotochimico può passare dalla situazione di COV- dipendenza a quella di NO_x - dipendenza, a causa dei processi atmosferici, man mano che le masse di aria si allontanano da una conurbazione.

È evidente che limitarsi a contenere i COV o gli NO_x può risultare inefficace su scala regionale e transfrontaliera; per ridurre il problema in modo stabile, è necessario agire su entrambi e su vasta scala.

Diversi processi in presenza di ossidi di azoto e radiazione solare portano alla formazione di ossidanti, quali O₃ troposferico e radicale ossidrilico OH.

1.3.4 La legislazione sull'ozono: aspetti normativi e limiti

In attuazione alla Direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente è stato varato il D. Lgs. 13 agosto 2010, n. 155. Questo Decreto va ad abrogare le varie norme precedenti relativamente alle prescrizioni sull'ozono.

L'allegato VII, paragrafi 2 e 3 del D. Lgs. 155/2010 definisce i valori-obiettivo sulla base dei quali le regioni e le province autonome competenti potranno programmare le azioni di contenimento dell'inquinamento e di controllo della qualità dell'aria.

Il decreto prevede che i valori-obiettivo per i livelli di ozono nell'aria ambiente siano conseguiti a partire dal 1/1/2010: questo significa che, da quella data, il valore di 120 µg/m³ non potrà essere superato per più di 25 volte per anno civile come media su tre anni.

L'obiettivo a lungo termine, invece, prevede che non ci siano mai valori medi su 8 ore che superino la stessa concentrazione, ma per il conseguimento di questo obiettivo non è ancora stato indicato alcun termine.

Nell'allegato XII, paragrafo 2, sono indicate la soglia di informazione (180 µg/m³) e la soglia di allarme (240 µg/m³): per l'applicazione dell'articolo 10, comma 1, deve essere misurato o previsto un superamento per tre ore consecutive.

Tabella 2 – Limiti normativi per l'ozono (Fonte: D. Lgs. 13 agosto 2010, n. 155)

Limiti	Periodo di mediazione	Valore limite	Termine previsto per il raggiungimento del limite
Soglia di informazione	Media massima oraria	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Non definito
Soglia di allarme.	Media massima oraria.	240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Non definito
Valore obiettivo per la protezione della salute umana	Media massima giornaliera calcolata su 8 ore.	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 25 giorni per anno civile come media su tre anni	In vigore dal 1/1/2010
Valore obiettivo per la protezione della vegetazione	AOT40 (Accumulated Exposure Over a Threshold of 40 ppb), calcolato sulla base dei valori di 1 ora da maggio a luglio	18000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ come media su 5 anni	In vigore dal 1/1/2010
Obiettivo a lungo termine per la protezione della salute umana	Media su 8 ore massima giornaliera	120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Non definito
Obiettivo a lungo termine per la protezione della vegetazione.	AOT40, calcolato sulla base dei valori di 1 ora da maggio a luglio	6000 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$	Non definito

Nella Tabella 2 sono riportate le concentrazioni di ozono individuate per perseguire un'adeguata gestione del rischio per la salute, insieme alle definizioni riportate dalla normativa.

In particolare, si fa riferimento al **valore-obiettivo** e all'**obiettivo a lungo termine** per quanto riguarda un'esposizione prolungata nel tempo, mentre la **soglia di informazione** e la **soglia di allarme** sono indicate per gli episodi acuti.

Valore obiettivo: livello fissato al fine di evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana o per ambiente nel suo complesso, da conseguire, ove possibile, entro una data prestabilita.

Soglia di informazione: livello oltre il quale sussiste un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per alcuni gruppi particolarmente sensibili della popolazione nel suo complesso e il cui raggiungimento impone di assicurare informazioni adeguate e tempestive.

Soglia di allarme: livello oltre il quale sussiste un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per la popolazione nel suo complesso e il cui raggiungimento impone di adottare provvedimenti immediati.

Obiettivo a lungo termine: livello da raggiungere nel lungo periodo mediante misure proporzionate, al fine di assicurare un'efficace protezione della salute umana e dell'ambiente.

L'articolo 19 del D. Lgs. 155/2010 definisce le casistiche riguardanti le modalità di comunicazione per il quale deve essere utilizzato il questionario sulla qualità dell'aria previsto dall'appendice VI del D. Lgs. 155/2010.

Per quanto attiene l'ozono, le comunicazioni si riferiscono a:

- le zone e gli agglomerati i cui livelli di ozono superano i valori obiettivo definiti dall'allegato VII;
- le zone e gli agglomerati i cui livelli di ozono superano gli obiettivi a lungo termine definiti dall'allegato VII;
- nell'ambito delle misure regionali, finalizzate a preservare la migliore qualità dell'aria ambiente compatibile con lo sviluppo sostenibile e a garantire un elevato livello di protezione dell'ambiente e della salute umana nelle aree in cui i livelli di ozono sono inferiori o uguali agli obiettivi a lungo termine.

1.3.5 L'ozono nell'area mediterraneo-europea

L'inquinamento da ozono è un fenomeno diffuso soprattutto nei paesi industrializzati, ma in espansione anche in quelli in via di sviluppo (Vingarzan 2004), per cui la percentuale di foreste mondiali esposte a concentrazioni potenzialmente dannose è andata continuamente crescendo negli ultimi 50 anni e si prevede raggiungerà il 50% durante il 2100 (Fowler et al. 1999).

Inoltre, recentemente è stato dimostrato il trasporto intercontinentale dell'O₃ dal Nord America e dall'Asia verso l'Europa (Volz-Thomas 2003), dove le concentrazioni di tale inquinante sono influenzate anche dalle emissioni di altre nazioni dell'Emisfero Settentrionale e da settori quali la navigazione internazionale e l'aviazione.

Questa è un'ulteriore conferma che i livelli di ozono in Europa non dipendono solo dalla nostra politica di emissioni ma anche da quella di altri continenti (Derwent et al., 2004), perciò questo tipo di inquinamento risulta un problema emisferico e globale.

In Fig. 4 è riportata la mappatura del numero di giorni in cui, nell'anno 2003, è stata superata la concentrazione di 180 µg/m³, prevista come soglia di informazione.

Le aree maggiormente coinvolte sono prevalentemente concentrate sull'asse Germania-Francia-Italia, sia per l'industrializzazione e la densità demografica, sia per le caratteristiche climatiche.

Le concentrazioni molto elevate di ozono superficiale riscontrate nel 2003, dovute a condizioni meteorologiche di forte stabilità e clima caldo e secco (Black et al., 2004), sono derivate anche da una fonte aggiuntiva di inquinamento: vasti incendi che hanno colpito l'Europa Meridionale (Pace et al., 2005), che hanno causato anche numerose perdite umane (Stedman, 2005).

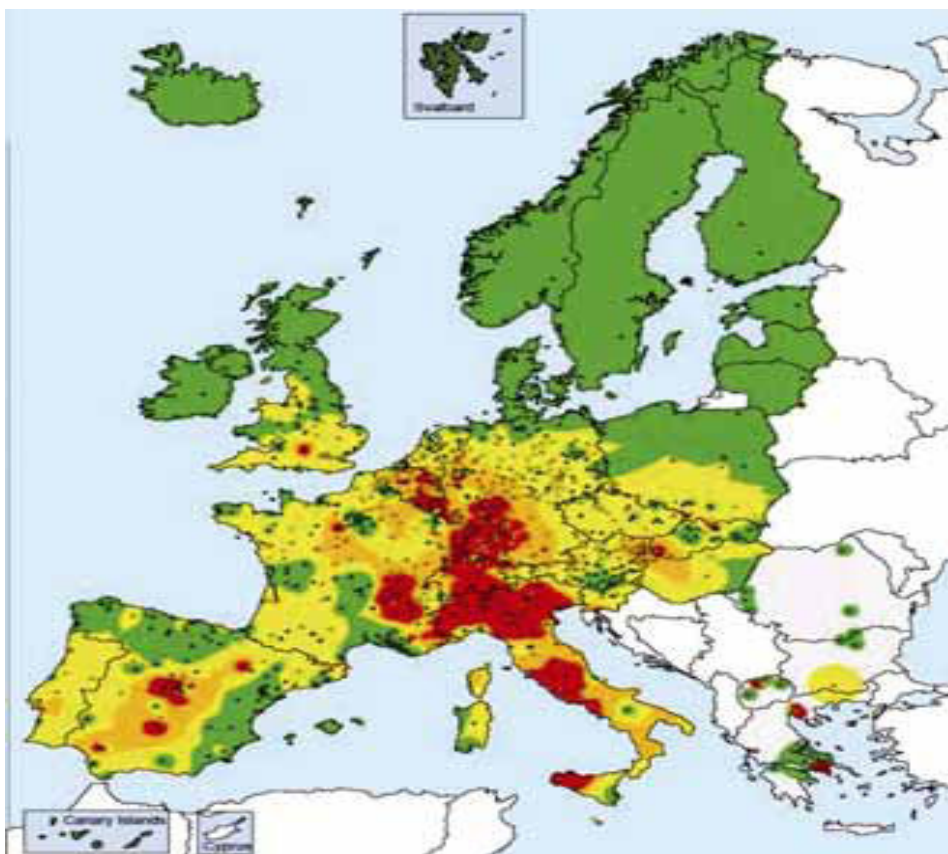


Fig. 4 – Numero di superamenti della soglia di informazione della popolazione, in aree urbane e rurali, durante l'estate 2003 (Fonte: Air Quality Guideline - Global Update 2005, World Health Organization, 2005)

In Europa, le diversità nella distribuzione delle fonti emissive dei precursori, la composizione chimica dell'aria e le condizioni climatiche lungo i gradienti Nord-Sud ed Est-Ovest risultano fattori determinanti per le differenti concentrazioni regionali di ozono estivo.

In base agli scenari di emissione dei suoi precursori (NO_x e COV) si prevede che la concentrazione media globale di O₃ aumenterà dello 0.5-2% ogni anno (Vingarzan 2004); a scala mondiale, si sta assistendo a una riduzione generalizzata dei picchi di concentrazione e a un aumento dei livelli medi (EEA 2003, Manning 2004).

In Europa, l'esposizione della popolazione urbana all'O₃ è aumentata costantemente nello scorso decennio (EEA 2002), per cui è stata varata una norma più restrittiva, la Direttiva 2008/50/CE, che fissa il valore da raggiungere per evitare effetti dannosi alla salute umana a 120 µg*m⁻³, come

media delle otto ore giornaliere, da non superare per più di 25 giorni l'anno, mentre la soglia di allarme prevista è definita come valore medio orario di $240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. L'Italia è l'unico Paese Europeo che nel 2004 ha superato questa soglia per quasi tutta la stagione vegetativa, da maggio a settembre inclusi (ETC/ACC 2004): infatti, l'inquinamento da O_3 è un fenomeno più grave nelle regioni con alta attività fotochimica, come appunto il Bacino del Mediterraneo (Lorenzini et al., 1994), area nella quale le concentrazioni di ozono sono superiori del 20-40% rispetto all'Europa Centrale (Kalabokas et al., 2007), mentre il più basso numero di sforamenti si registra spesso nel Nord Europa.

E' ben noto che l'inquinamento dell'aria nel Mediterraneo è parzialmente dovuto al trasporto su lungo raggio, che è influenzato dalle condizioni meteorologiche prevalenti a scala sinottica (Kallos et al., 2007).

Recenti studi sperimentali e modellistici (Lelieveld et al., 2002) hanno messo in evidenza che il Mediterraneo presenta una climatologia estiva del tutto particolare, con livelli di inquinanti fotochimici fra i più alti al mondo. Ad esempio, sono state misurate concentrazioni di diversi inquinanti (formaldeide, acetone e metanolo) da 2 a 10 volte superiori a quelle tipicamente misurate nel Pacifico Settentrionale, preso come riferimento perché uno degli ambienti, a parità di latitudine, meno inquinati dell'emisfero boreale.

Misurazioni compiute alla fine dello scorso decennio in Spagna e nel Mediterraneo Occidentale, oltre che nell'Italia centrale (Bonasoni et al., 1999) hanno dimostrato come tali inquinanti contribuiscano al raggiungimento di alti valori di concentrazione di ozono troposferico entro lo strato limite (Millan et al., 1992); una situazione simile si è riscontrata negli ultimi anni in Grecia e nel Mediterraneo Orientale (Ziomas, 1998; PAUR report, 1998), località queste che hanno dovuto affrontare anche seri problemi di inquinamento dell'aria, come alcuni grandi agglomerati urbani europei (Mantis et al., 1992; Viras and Siskos, 1992).

Su scala minore, le influenze locali possono essere importanti nel determinare i livelli totali di concentrazione di ozono: studi effettuati nel Sud Italia, in Calabria, hanno confermato che i livelli di inquinamento dell'aria sono influenzati sia dalle fonti di emissione locale, sia dal trasporto di precursori dal Mar Mediterraneo.

L'aumento dell'urbanizzazione dell'area ha portato ad un incremento del 4% del consumo di carburante tra il 2002 e il 2006 e il traffico è la principale fonte locale di inquinamento dell'aria.

La complessa orografia del territorio inoltre, contrasta l'attivazione di un regime di venti locali che rimuova l'inquinamento della regione (Federico et al., 2000); in aggiunta, da questi studi emerge che le emissioni su scala locale e su larga scala, unite ai fattori meteorologici, determinano la concentrazione di ozono in aria ambiente.

L'ozono è un inquinante presente non solo in prossimità dei grandi agglomerati urbani, dove la produzione di precursori è elevata ma, a causa del trasporto atmosferico, anche nelle aree rurali o remote, localizzate talvolta a notevole distanza dalle città.

A tal proposito, studi eseguiti su 25 stazioni di rilevamento (Scheel et al., 1997) in aree remote, distribuite su tutta l'Europa per un arco temporale di 4 anni, hanno dimostrato come la concentrazione di ozono nel Mediterraneo dipenda fortemente dalla stagionalità e dalla quota.

Per di più, andando a distinguere siti posti nelle zone continentali e luoghi situati in prossimità del mare, si è osservato che la concentrazione di ozono continentale è minore di quella costiera in inverno mentre la situazione si inverte nel periodo estivo, quando l'ozono è presente in maggior quantità nelle zone continentali rispetto a quelle costiere.

Generalmente però, le concentrazioni di ozono sono significativamente più alte in corrispondenza della superficie marina, poiché il tempo di residenza dell'O₃ sull'acqua è maggiore a causa della minore velocità di deposizione; per questo motivo, rispetto alle aree continentali, lungo le coste durante la notte viene distrutto molto meno ozono e di conseguenza proprio in queste località si osservano alti livelli notturni di inquinante. Questo riflette la predominanza del meccanismo di degradazione di ozono in inverno e di produzione fotochimica dello stesso in estate.

Negli ultimi decenni, le concentrazioni di ozono in troposfera sono state paragonate a quelle del periodo preindustriale; i valori odierni variano tra i 20 ppbv in inverno e i 60 ppbv della stagione estiva (Staehelin et al., 1994; Seinfeld and Pandis, 1998).

Questo incremento di ozono ha iniziato a manifestarsi a partire dagli anni '70 e nella libera troposfera delle medie latitudini settentrionali, si è registrato un aumento di circa il 10% per decennio (London and Liu, 1992).

La crescita delle attività antropogeniche, con le relative emissioni di NO_x e idrocarburi, può essere considerata la principale ragione delle elevate concentrazioni di inquinante; ozono e foto-ossidanti possono essere trasportati nella libera troposfera e dispersi su vasti territori da vari fenomeni atmosferici, che muovono le masse d'aria (Memmesheimer et al., 1997).

In Italia, per valutare il comportamento delle concentrazioni di fondo del parametro ozono in una troposfera non perturbata, ovvero evitando la diretta influenza della trasformazione e del trasporto dei precursori dalle regioni inquinate, è stato scelto il Monte Cimone (2165 m s.l.m), la più alta vetta dell'Appennino Settentrionale, considerato il sito di rilevamento più rappresentativo della libera atmosfera del Nord Mediterraneo.

I monitoraggi condotti hanno permesso di stimare oltre all'ozono, anche gli altri gas presenti in tracce; inoltre, si è giunti a comprendere che durante la notte, nelle stazioni montane, si registrano valori di ozono più elevati rispetto a quelli di metà giornata: questo è dovuto principalmente al regime delle brezze di monte notturne.

L'assenza del ciclo diurno nelle stazioni di alta quota suggerisce che gli effetti di superficie hanno scarsa importanza in questa regione dell'atmosfera e che altri meccanismi regolano la concentrazione di ozono (ad esempio, gli input stratosferici) mentre la presenza di tale inquinante in quota è spiegabile attraverso gli scambi tra la libera troposfera e la stratosfera, l'abbondanza di radiazione solare ultravioletta e la minore presenza di composti ossidanti emessi dalle attività antropiche.

Il ciclo stagionale dell'ozono presenta il massimo principale in primavera, seguito da uno secondario in estate; gli alti valori primaverili rappresentano il picco massimo nell'Emisfero Settentrionale (Logan, 1985; Penkett and Brice, 1986), dovuto soprattutto al contributo delle masse d'aria dalla stratosfera (Oltmans et al., 1996) e alla produzione fotochimica in situ in troposfera (Beekmann et al., 1994; Liu et al., 1987; Yienger et al., 1999).

Le variazioni di ozono in aree remote hanno mostrato, dopo un trend in continuo aumento tra il 1950 ed il 1980, una stabilizzazione tra la fine degli anni '80 e l'inizio del decennio successivo (Roemer and Bosschert, 1996; EUROTRAC report, 1997).

Il confronto dei livelli di concentrazione di fondo del parametro ozono con quelli misurati tra la fine del XIX e l'inizio del XX secolo, indicano che i valori attuali sono generalmente raddoppiati rispetto al passato (Stevenson, 2001; Bozo and Weidinger, 1995; Staehelin et al., 1994; Cartalis and Varotsos, 1994). Il fatto che questo aumento sia avvenuto in parallelo allo sviluppo industriale è un'ulteriore conferma che l'ozono presente oggi include anche componenti antropogeniche.

L'aumento delle emissioni è ritenuto responsabile della crescita dell'inquinante in analisi superiore al 10% l'anno in Canada, Europa e Giappone e addirittura del 20% in Europa e Giappone durante il periodo estivo; l'aumento dei livelli di metano dovuto alle industrie e all'agricoltura, è aumentato del 3-4%.

Modelli usati per studi condotti sulla chimica della troposfera e simulazioni sul cambiamento climatico indicano che le concentrazioni di ozono superficiale aumenteranno significativamente durante tutto il XXI secolo (IPCC, 2001), in aggiunta a estati più calde e più secche (Giorgi and Bi, 2005).

1.3.6 Un caso di studio: l'estate 2012

I livelli di ozono diventano particolarmente elevati nelle regioni dove considerevoli emissioni di precursori di ozono si combinano, durante l'estate, con condizioni caratterizzate da aria stagnante, in corrispondenza di lunghi periodi anticiclonici con elevata insolazione e alte temperature.

Questo è accaduto anche nell'estate 2012 (Fig. 5), quando i rilevamenti hanno ripetutamente superato gli obiettivi a lungo termine stabiliti dalla legislazione europea per la protezione della salute umana.

L'estensione spaziale dei superamenti, osservati nell'estate in analisi, è leggermente più alta di quella del 2011, nonostante gli sforzi per mitigare l'inquinamento da ozono. Il numero di superamenti del valore obiettivo per la protezione della salute umana (Direttiva 2008/50/CE) è rimasto a livelli preoccupanti durante l'estate 2012; il valore limite è stato superato per più di 25 giorni in gran parte d'Europa. Il superamento di tale soglia si è verificato in 17 Stati membri (Austria, Bulgaria, Cipro, Repubblica Ceca, Francia, Germania, Grecia, Ungheria, Italia, Lussemburgo, Malta, Polonia, Portogallo, Romania, Slovacchia, Slovenia e Spagna) e in cinque altri paesi (Albania, Croazia, ex Repubblica iugoslava di Macedonia, Serbia e Svizzera): la stazione con più alto numero di giorni dove questa soglia è stata superata è Lecco, in Italia.

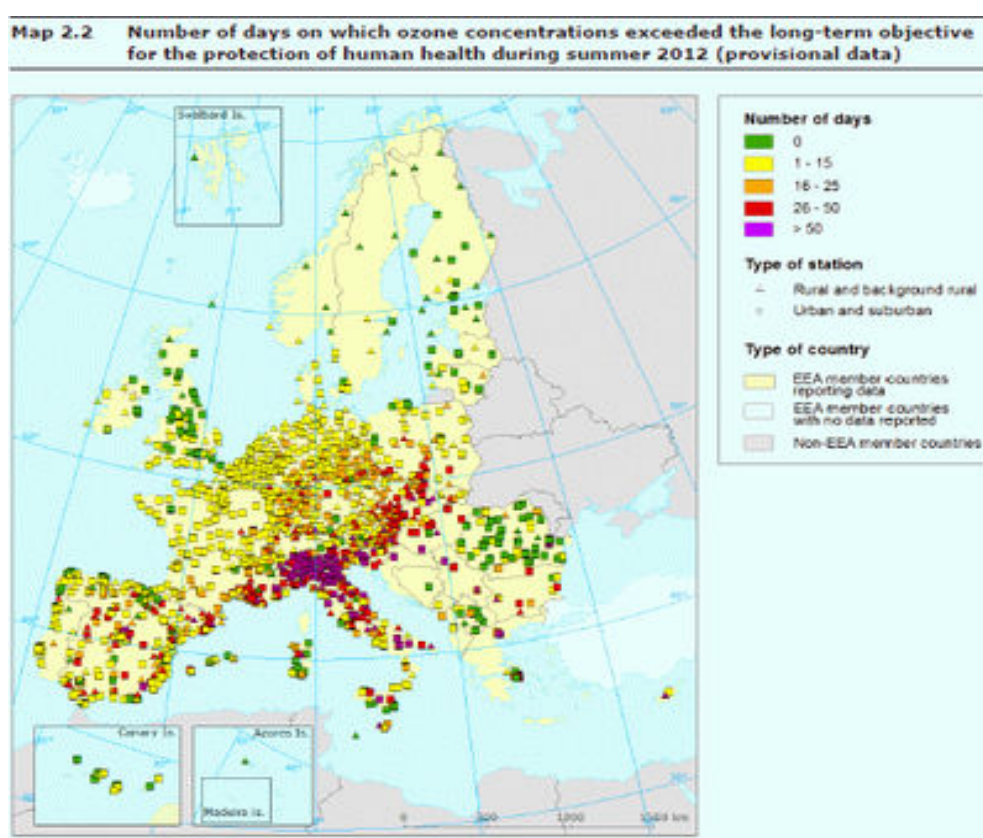


Fig. 5 – Numero di giorni nei quali la concentrazione di ozono ha superato l'obiettivo di lungo termine per la protezione della salute umana durante l'estate 2012 (Fonte: www.arpat.toscana.it)

Come nelle precedenti estati, l'Europa Settentrionale e Nord-Occidentale non è stata particolarmente interessata dall'evento mentre i picchi più alti e diffusi superamenti della soglia di informazione sono stati registrati nell'area Mediterranea, in particolare nell'Italia Settentrionale e nel Sud della Francia, ma anche nell'Europa Occidentale e Centrale.

I superamenti dell'obiettivo a lungo termine sono stati osservati in ogni Stato, eccetto l'Estonia, con più di 150 sforamenti in Spagna, Italia e Grecia.

Il più alto numero di superamenti si è registrato durante i mesi di luglio e agosto ma l'episodio più vasto in termini di area interessata si è verificato tra il 24 ed il 28 luglio, con approssimativamente il 33% del numero totale di superamenti della soglia di informazione, il 32% di quelli della soglia di allarme e circa il 12% di quelli dell'obiettivo a lungo termine.

Il basso numero di sforamenti della soglia di informazione nel mese di giugno è legato alle condizioni meteorologiche, in primo luogo dalle più basse temperature della prima metà del mese.

Tra le estati degli anni 2000, emerge quella estrema del 2003, che registrò un elevato numero di superamenti un po' in tutta Europa (EEA, 2003), mentre dal 2007, i livelli di ozono si riportarono su valori più bassi e usuali, trend che si è confermato anche nelle estati 2011 e 2012 (EEA, 2011a; EEA, 2012a).

1.3.7 Ozono e vegetazione

L'ozono è considerato uno dei più potenti agenti ossidanti, in grado di interagire con un elevato numero di sistemi biologici; esso presenta caratteristiche particolari che lo rendono più tossico nei confronti della vegetazione rispetto ad altri inquinanti.

In genere, le concentrazioni di O₃ sono più basse in città che non in aree rurali, fenomeno che a New York è stato considerato il maggior responsabile della migliore crescita delle piante rispetto alle zone rurali limitrofe (Gregg et al., 2003).

Un simile effetto può sembrare paradossale, ma bisogna considerare che l'O₃ è un inquinante secondario (e quindi la sua formazione richiede un certo tempo dopo l'emissione dei precursori) e l'elevato inquinamento urbano favorisce le reazioni di ritorno che portano alla sua degradazione (Lorenzini, 1999).

Inoltre, le piante, in modo diverso a seconda delle specie, liberano composti organici volatili (soprattutto isoprenoidi) che stimolano la produzione di O₃ (Paoletti et al., 2004). Questi composti proteggono le membrane vegetali contro gli stress ossidativi, incluso l'O₃; tuttavia, per quanto le quantità emesse siano molto basse, queste sostanze entrano nella chimica troposferica dell'O₃ e ne favoriscono la produzione.

Gli effetti dell'O₃ sulle piante sono documentati da una vastissima letteratura (Reich, 1987; Krupa and Manning, 1998; Legge et al., 1991; Kolb and Matyssek, 2001) e consistono essenzialmente nella riduzione della crescita vegetale e quindi della biomassa, nell'espressione di sintomi fogliari in seguito ad alterazioni a livello molecolare, biochimico e fisiologico e nella diminuzione della resa economica e della qualità del raccolto (US EPA, 1986).

Per la protezione della vegetazione è stato elaborato in questi anni dalla Commissione Europea un indice: AOT40 (Accumulated Exposure Over a Threshold of 40 ppb). Si tratta di un valore che tiene

conto dell'esposizione cumulata al di sopra della soglia dei 40 ppb; il valore comunitario proposto non deve superare i 3 ppb*h nel periodo maggio-luglio.

A livello europeo è stato riscontrato come tale valore aumenti gradualmente spostandosi dalle regioni del Nord Europa a quelle più a Sud, raggiungendo i valori massimi nelle regioni mediterranee (Rapporto sullo Stato dell'Ambiente, 2001)

Le attività umane che favoriscono la produzione di O₃ determinano anche l'aumento della concentrazione atmosferica di anidride carbonica (CO₂); l'accumulo di gas serra (inclusi CO₂ e O₃) incrementa la temperatura globale media della Terra e le comunità vegetali del Mar Mediterraneo possono così trovarsi a fronteggiare condizioni di siccità più severe per il contemporaneo aumento delle temperature e decremento delle precipitazioni (Wigley et al., 1984).

Il cambiamento globale sta esponendo le foreste a una moltitudine di fattori interconnessi. Molti inquinanti tradizionali e “nuovi” gas serra contribuiscono al bilancio radiativo terrestre, interagiscono nell'atmosfera e influenzano congiuntamente gli ecosistemi (Bytnerowicz et al., 2007).

In Europa, la deposizione di sostanze azotate continua a superare i livelli critici in circa il 45% delle foreste (Fischer, 2008); nonostante il crollo nell'emissione di sostanze acidificanti, diminuite del 40% dal 1990 al 2000 (EEA, 2007), le deposizioni passate influenzano le condizioni forestali odierne; le concentrazioni di ozono sono aumentate tra le 2 e le 4,5 volte rispetto all'era pre-industriale (Paoletti, 2007b) e continuano a crescere dell'1-2% all'anno, apparentemente insensibili alla riduzione nelle emissioni dei precursori (EEA, 2007); grazie all'impegno per il rispetto del protocollo di Kyoto, le emissioni di gas serra sono diminuite del 7,7% dal 1990 (EEA, 2008).

Ozono (O₃) e cambiamento climatico sono gli aspetti del cambiamento globale più rilevanti per le foreste del Bacino Mediterraneo e inoltre si influenzano reciprocamente (Bytnerowicz et al., 2007).

I cambiamenti climatici, soprattutto l'aumento della temperatura e della radiazione, promuovono l'aumento delle concentrazioni atmosferiche di O₃.

A sua volta, un elevato livello di base di O₃ influenza il clima sia direttamente, in quanto l'O₃ è esso stesso un potente gas serra, sia indirettamente, in quanto l'O₃ va ad influenzare la concentrazione di altri gas serra come il metano.

In Europa, il Bacino del Mediterraneo e l'Italia in particolare, sono considerati a maggior rischio di O₃ a causa delle condizioni climatiche prevalenti (EEA, 2007). L'Italia è uno dei Paesi mediterranei più attivi nello studio degli effetti dell'O₃ sull'ambiente (Paoletti, 2009).

I risultati ottenuti recentemente suggeriscono che le foreste mediterranee, sebbene siano meno sensibili all'ozono di quanto ipotizzato in passato, non sono immuni da danni, come dimostrato dalla comparsa di danni fogliari visibili, dalle aberrazioni nel comportamento degli stomi

(l'aumentata traspirazione notturna e la ritardata chiusura in risposta a variazioni idriche e luminose) e dalla maggiore sensibilità ad altri stress, come siccità e parassiti (Paoletti, 2007a).

Inoltre, i livelli di base di O₃ in Italia superano ampiamente e regolarmente gli standard europei (Paoletti et al., 2007) e l'ozono si conferma come l'inquinante di maggior preoccupazione per le foreste italiane. I suoi livelli critici sono superati praticamente in tutte le aree (Gerosa et al., 2003); le concentrazioni più elevate però sono state riscontrate nelle aree del Centro e del Sud Italia (Campania, Calabria, Sicilia, Abruzzo e zone costiere della Toscana), mentre nel Nord Italia sono localizzate in prossimità del confine con il Canton Ticino, in Svizzera (Mangoni and Buffoni, 2006).

I livelli seguono un trend in crescita praticamente generalizzato; gli aumenti più significativi sono stati osservati in Puglia, Calabria, Campania, Lombardia, Piemonte e Trentino.

1.3.8 Ozono e salute umana

I principali effetti dell'ozono sulla salute si evidenziano a carico delle vie respiratorie, dove ha luogo il danno ossidativo che induce una risposta infiammatoria oltre ad alterazioni della funzionalità polmonare.

Tuttavia il danno derivante dall'esposizione dipende dalla durata e dalla concentrazione a cui si viene esposti, oltre che, in modo considerevole, da fattori individuali biologici e patologici, come dimostrato da molti studi.

Poiché per l'ozono non esiste una dose soglia al di sotto della quale vi sia totale assenza di effetti, l'Organizzazione Mondiale della Sanità ha indicato la concentrazione di 120 µg/m³ come valore-guida, al fine di evitare a lungo termine effetti nocivi sulla salute umana.

In termini di effetti acuti, esposizioni a breve termine a concentrazioni di ozono di 120 µg/m³ per 8 ore o di 240 µg/m³ per un'ora provocano una compromissione della funzionalità polmonare, che si traduce nella comparsa di sintomi respiratori (tosse, senso di irritazione in gola), nella insorgenza o nell'aggravamento della sintomatologia asmatica in soggetti suscettibili, con il conseguente aumento del consumo di farmaci e del numero dei ricoveri per patologie respiratorie.

Sulla base delle evidenze scientifiche più recenti, le linee guida dell'OMS del 2005 hanno ulteriormente abbassato da 120 a 100 il valore di concentrazione di ozono (media massima per 8 ore) ritenuto adeguato per proteggere la salute umana, pur evidenziando che non si possono escludere effetti anche al di sotto di detto limite. Per quanto riguarda invece gli effetti cronici, esposizioni a lungo termine a concentrazioni elevate causano alterazioni anatomiche dell'epitelio e dell'interstizio polmonare, fino a portare nel tempo alla fibrosi del tessuto polmonare stesso; tuttavia le evidenze non sono sufficienti per promuovere una nuova linea guida.

Alcuni studi epidemiologici hanno dimostrato una correlazione positiva tra le elevate concentrazioni di ozono nell'ambiente e l'incremento della mortalità giornaliera: in particolare, si stima che, nelle giornate in cui i livelli di ozono superano il valore guida raccomandato, la mortalità aumenti dell'1-2%. In tale contesto, si ritiene necessario che la popolazione venga adeguatamente informata su una serie di comportamenti e di misure che possono limitare l'esposizione dei singoli a questo inquinante. Il rischio da ozono aumenta quando si è impegnati in attività fisiche all'aperto (per lavoro, gioco o sport); infatti tali attività determinano nelle persone un aumento della frequenza respiratoria, che produce una penetrazione più profonda dell'ozono nelle parti dei polmoni che sono più vulnerabili.

I gruppi sensibili includono:

- bambini: il gruppo a più alto rischio per una esposizione all'ozono, perché trascorrono gran parte del periodo estivo all'aperto, sono spesso impegnati in attività fisiche intense e, a causa della maggior frequenza degli atti respiratori, inalano quantità maggiori di inquinanti. I bambini hanno anche maggiori probabilità di sviluppare l'asma o altre malattie respiratorie che possono essere aggravate dall'esposizione all'ozono;

- soggetti con malattie respiratorie (asma e broncopneumopatie croniche), che rendono i polmoni più vulnerabili agli effetti dell'ozono. Anche le persone con malattie cardiache hanno un'aumentata sensibilità all'ozono, pertanto gli individui che si trovano in queste condizioni manifestano gli effetti dell'ozono prima e a concentrazioni più basse rispetto a quelli meno sensibili; questo gruppo può includere molte persone anziane;

- soggetti con una particolare suscettibilità all'ozono. La reazione all'ozono è molto diversa da individuo ad individuo: vi sono individui in buona salute che semplicemente sono più suscettibili di altri all'ozono e manifestano danni da ozono in modo più marcato rispetto alla media della popolazione. In presenza quindi di elevate concentrazioni di ozono è opportuno per tutti ed in particolare per i gruppi a rischio, adottare una serie di comportamenti atti a ridurre il più possibile l'esposizione:

- ventilare gli ambienti domestici nelle ore più fresche della giornata, specialmente quelle del primo mattino, quando le concentrazioni di ozono sono più basse;

- svolgere i lavori pesanti o le attività sportive nelle prime ore della giornata o in serata;

- evitare un'attività fisica intensa all'aperto nelle ore più calde e di massima insolazione della giornata;

- i soggetti a rischio devono trascorrere le ore più calde della giornata all'interno delle abitazioni dove le concentrazioni dell'inquinante sono molto minori.

2. Scopo della tesi

Obiettivo del presente studio è stato di esaminare come alcune variabili meteorologiche (radiazione solare, temperatura, umidità e velocità del vento) possano esercitare un'influenza sul profilo della concentrazione di ozono in aria ambiente a livello del suolo.

A tale fine, è stata individuata la centralina di misurazione della qualità dell'aria sita a S. Osvaldo, nella periferia Sud di Udine, facente parte della rete di monitoraggio della qualità dell'aria (RRQA) di ARPA FVG, classificata per l'inquinante ozono come stazione di fondo suburbano.

Una stazione di tale tipo non dovrebbe risentire in modo isotropo di sorgenti locali emissive, che potrebbero alterare il livello di ozono rispetto ai livelli di fondo medio e mascherare gli effetti delle variabili meteo-climatiche su tale inquinante.

La scelta di questa stazione è motivata, inoltre, sia dalla disponibilità di una serie storica di oltre dieci anni di dati di ozono in aria ambiente sia dall'accesso degli indicatori meteorologici rilevati nello stesso sito dalla centralina dell'Osservatorio Meteorologico Regionale (OSMER).

3. Materiali e metodi

Il presente studio prende in considerazione una serie storica di concentrazione atmosferiche in aria ambiente di ozono di 10 anni (dal 2002 al 2011) rilevati presso la stazione di fondo extraurbano di S. Osvaldo (UD).

Il dataset comprende anche i rispettivi valori meteorologici misurati dalla centralina limitrofa dell'OSMER-ARPA. Tali parametri sono: temperatura, umidità relativa, radiazione solare, direzione e intensità del vento, precipitazioni e pressione rilevati da una stazione che rispetta le specifiche previste dalla WMO (World Meteorological Organization).

Ai fini dello studio, è stato selezionato e indagato il periodo compreso tra maggio e settembre di ciascun anno; tale periodo è contraddistinto da valori elevati di concentrazione, con frequenti superamenti della soglia di informazione stabilita dalla normativa e soprattutto da una elevata variabilità della concentrazione di ozono durante la giornata.

La scelta di questa finestra temporale è focalizzata ad ottenere un quadro più chiaro su come le variabili meteorologiche possano influire sul profilo della concentrazione di questo inquinante nel periodo più critico dell'anno.

Inizialmente sono stati analizzati gli andamenti del giorno-tipo dei livelli di ozono in funzione delle singole variabili meteorologiche, per valutare se vi siano influenze significative sulla concentrazione.

Contestualmente è stata studiata anche la distribuzione statistica della concentrazione di ozono, utilizzando una suddivisione per classi di vento, radiazione solare, temperatura e umidità relativa.

Si sottolinea comunque che l'ozono, oltre ad essere influenzato dall'andamento meteorologico della zona, dipende anche dallo scenario emissivo locale e quindi dalla variabilità dei livelli dei suoi precursori. La scelta di studiare una stazione di fondo extraurbano come quella di Sant'Osvaldo è stata compiuta per minimizzare eventuali contributi locali emissivi alla concentrazione media di ozono in modo che le fonti siano anisotrope.

3.1 La stazione di rilevamento della qualità dell'aria

Le centraline per il rilevamento della qualità dell'aria sono dotate di un'apposita linea di prelievo riscaldata che consente il corretto campionamento degli inquinanti in aria ambiente.

All'interno della stazione sono alloggiati in un rack gli strumenti che analizzano in continuo i livelli degli inquinanti normati; a intervalli di tempo prestabiliti, il computer di cabina legge i valori misurati dagli strumenti e li archivia sottoforma di dati medi orari.

Tali valori vengono poi trasmessi al server del dipartimento provinciale di ARPA FVG e successivamente sottoposti alla procedura di controllo e validazione.

L'ultima fase della procedura si conclude con la pubblicazione dei dati validati sul sito web dell'ARPA FVG.

Di seguito vengono riportate le immagini satellitari che identificano la localizzazione spaziale delle centraline di rilevamento della qualità dell'aria e dei dati meteorologici. La Fig. 6 rappresenta l'assetto della rete di rilevamento della qualità dell'aria della città di Udine nel decennio di indagine. Essa è composta dalle centraline di Piazzale Osoppo, Via Manzoni, Piazzale XXVI Luglio e Piazzale d'Annunzio catalogate come stazioni di traffico; la centralina di Via Cairoli invece rappresenta una stazione di fondo urbano mentre quella di S. Osvaldo è di fondo sub-urbano.

La Fig. 7 individua la stazione per il rilevamento della qualità dell'aria gestita dall'ARPA FVG e la stazione meteorologica sinottica dell'OSMER ARPA, site a S. Osvaldo; la Fig. 8 inquadra la centralina per la misurazione della concentrazione di ozono, mentre in Fig. 9 si può notare la stazione meteorologica dell'OSMER con i relativi strumenti di misura dei vari parametri meteorologici.

In Fig. 10 è rappresentata in maniera dettagliata una centralina per il rilevamento della qualità dell'aria con tutte le relative parti che la compongono.

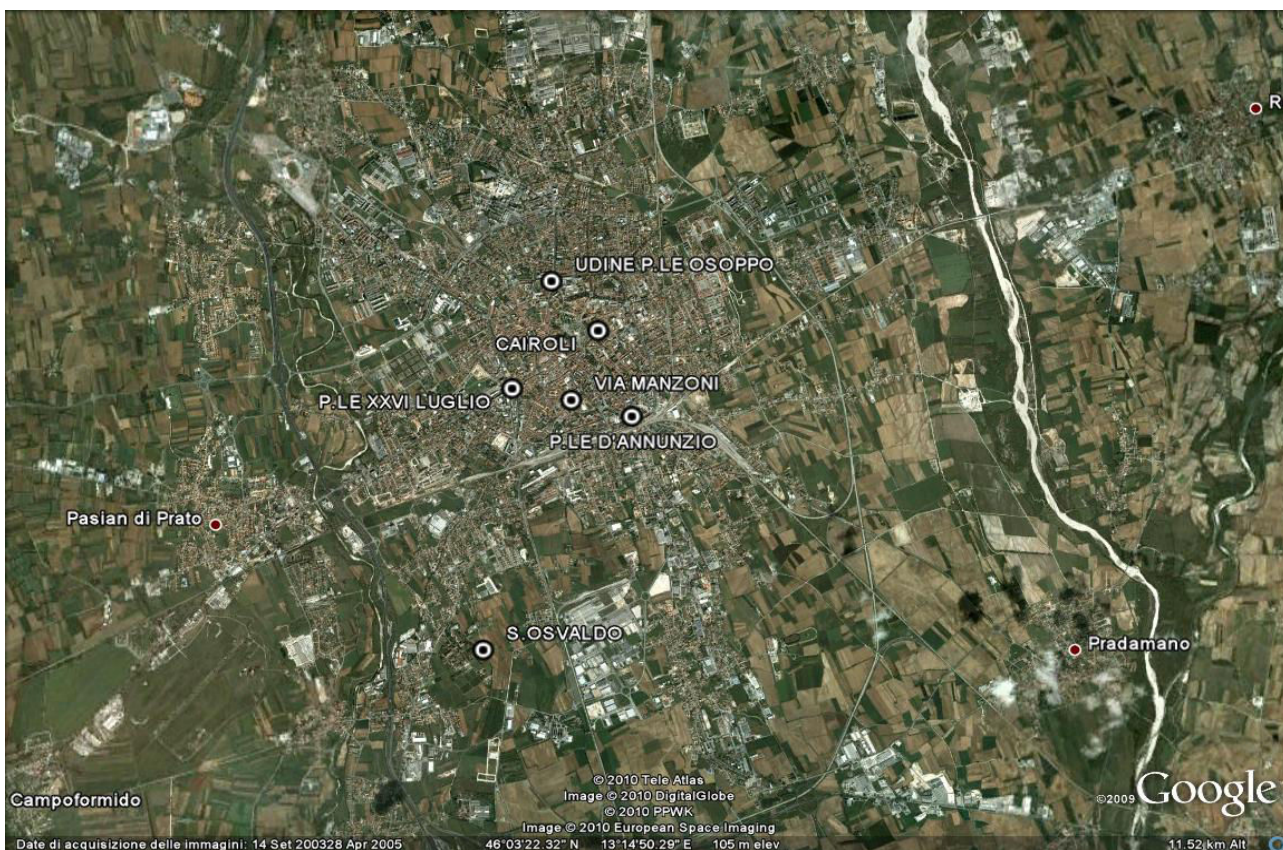


Fig. 6 - Rete di rilevamento della qualità dell'aria della città di Udine (Fonte: www.google.it)



Fig. 7 - Stazione di rilevamento della qualità dell'aria e stazione meteo di S. Osvaldo (UD) (Fonte: www.google.it)



Fig. 8 - Centralina per la misurazione della concentrazione di ozono di S. Osvaldo (UD) (Fonte: foto archivio ARPA FVG)



Fig. 9 - Stazione meteorologica dell'OSMER di S. Osvaldo (UD) con i relativi strumenti di misura dei vari parametri meteorologici (Fonte: foto archivio ARPA FVG)

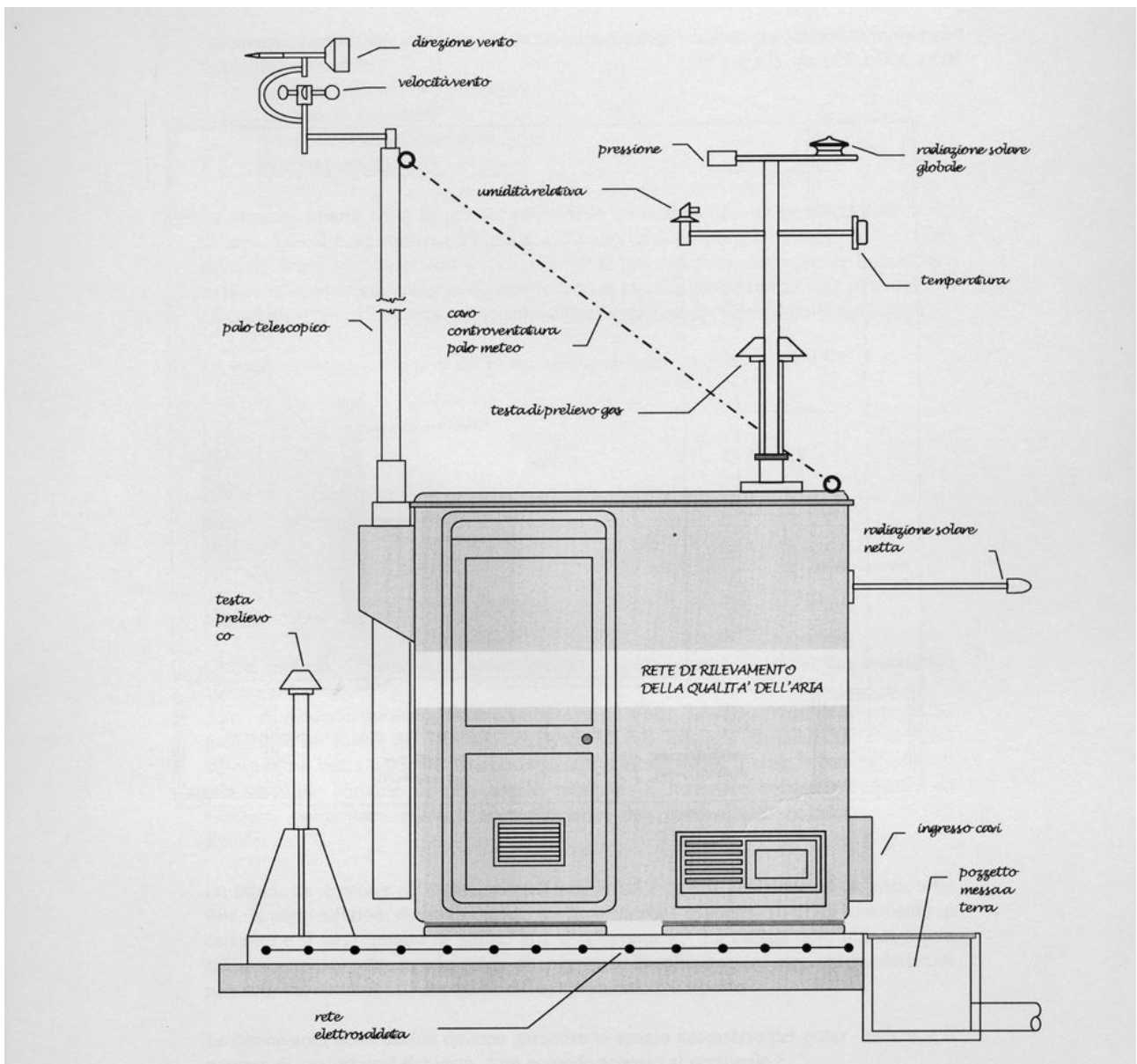


Fig. 10 - Centralina per il rilevamento della qualità dell'aria con le relative parti che la compongono (Fonte: foto archivio ARPA FVG)

Gli strumenti utilizzati per analizzare la concentrazione dell'ozono in continuo sono presenti in gran parte delle cabine ARPA per il monitoraggio dell'aria, insieme ad altri strumenti deputati all'analisi di inquinanti diversi (in Fig. 11, è rappresentato un esempio di analizzatore automatico di ozono).

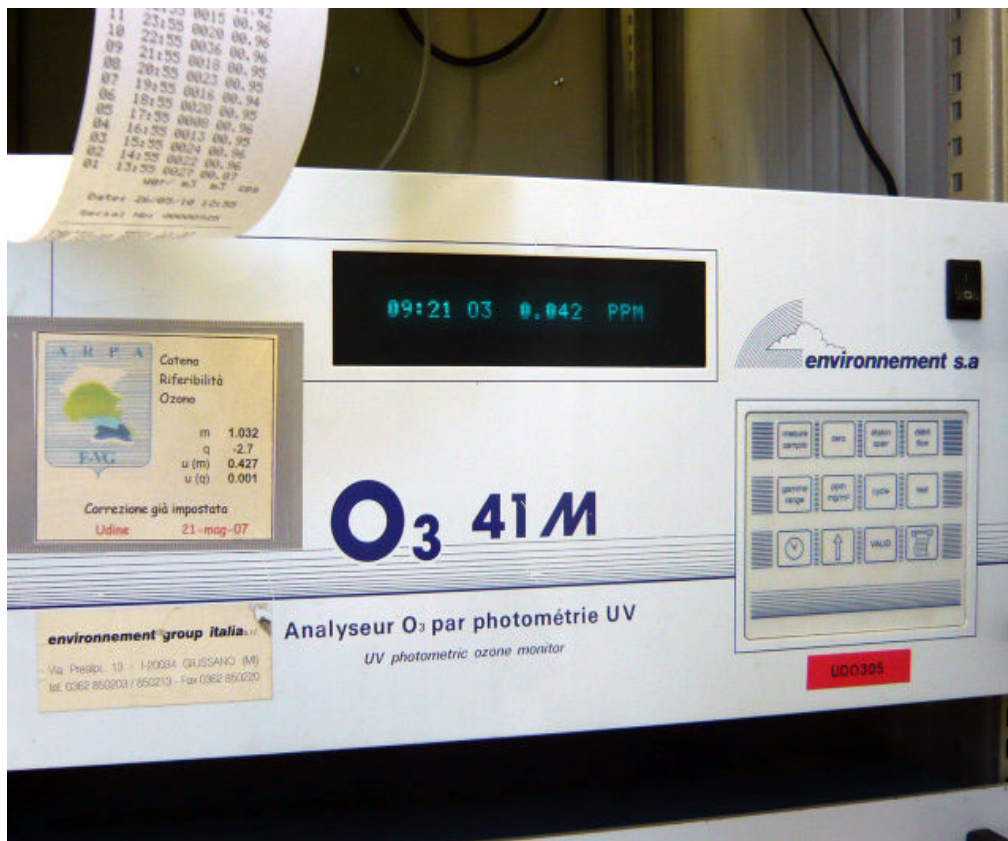


Fig. 11 – Lo strumento automatico per analizzare l’ozono (Fonte: foto archivio ARPA FVG)

La rilevazione si basa sul principio che le molecole di ozono assorbono i raggi UV a una lunghezza d’onda di 254 nm e il grado di assorbimento della radiazione UV è direttamente proporzionale alla concentrazione del gas, come descritto dalla legge di Lambert-Beer:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-KLC}$$

dove:

K = coefficiente di assorbimento molecolare (308 cm^{-1} a 0°C ; 1 atm);

L = lunghezza della cella (38 cm);

C = concentrazione dell’ozono (ppm);

I = intensità della radiazione UV nel campione con ozono (gas campionato);

I_0 = intensità della radiazione UV nel campione senza ozono (gas di riferimento).

Il campione è captato e trasportato all’interno dello strumento attraverso la linea di campionamento e successivamente diviso in due distinti flussi di gas, come mostrato in Fig. 12.

Uno di questi scorre attraverso uno scrubber (che serve a eliminare l'ozono) per diventare il gas di riferimento (I_0); l'aria tal quale costituisce invece il gas campionato (I).

Il flusso dei due campioni viene alternato ogni 10 secondi, tra la cella A e la cella B: quando la cella A contiene il gas campionato, la cella B contiene quello di riferimento, e viceversa.

L'intensità della radiazione UV di ogni cella è misurata attraverso i detector A e B.

Lo strumento calcola la quantità di ozono per ogni cella e fornisce infine la concentrazione media, visibile sia dal display dello stesso, che dal computer cui viene inviato il segnale analogico.

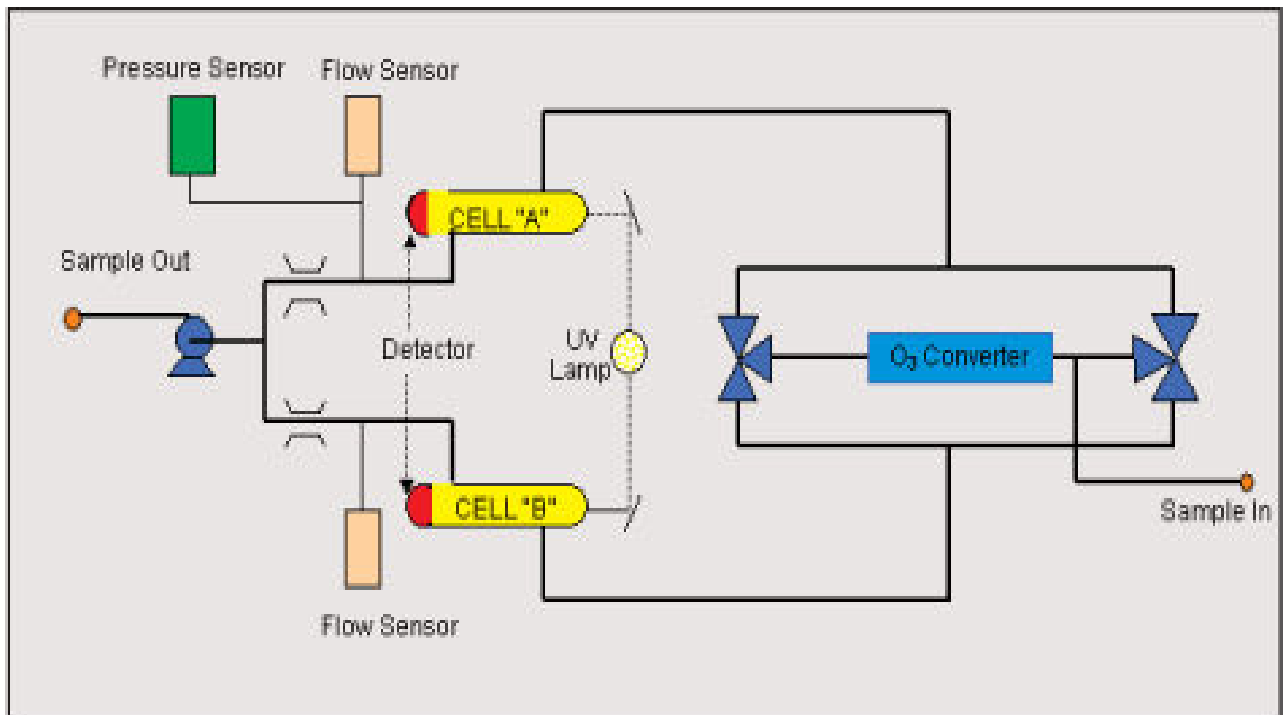


Fig. 12 - Schema dello strumento (Fonte: foto archivio ARPA FVG)

Nella Tabella 3 vengono riportate le caratteristiche tecniche di uno strumento utilizzato nella rete di monitoraggio (strumento Environment O341M).

Tabella 3 - Caratteristiche tecniche dello strumento Environment O341M (Fonte: manuale per il funzionamento della centralina dell'ozono)

Range di funzionamento	Da 0-0.5 a 200 ppm Da 0-0.1 a 400 mg/m ³
Rumore di fondo	0.5 ppb RMS
Limite inferiore di rilevabilità	1.0 ppb
Spostamento dallo zero	<1 ppb /24 ore < 2 ppb / 7 giorni
Spostamento dallo Span	Meno dell'1% al mese (incluso la variazione del trasduttore)
Tempo di risposta	20 secondi (10 secondi di lag time)
Precisione	1 ppb
Linearità	± 1% (fullscale)
Portata di campionamento	1 – 3 litri/minuto
Temperatura di operatività	20 – 30°C
Energia richiesta	90-110 VAC @ 50/60 Hz 105 – 125 VAC @ 50/60 Hz 210 – 250 VAC @ 50/60 Hz 150 Watt
Dimensioni	42.5 cm (W) X 21.9 cm (H) X 58.4 cm (D)
Peso	16 kg

La calibrazione dello strumento può essere fatta sia manualmente (con un generatore di ozono esterno), sia in modo automatico, poiché all'interno di esso è presente un generatore di ozono che provvede alla fornitura della concentrazione nota. Anche i risultati di questo processo, che viene eseguito automaticamente ogni 24 ore, vengono inviati al server e quindi agli operatori che ne valuteranno l'attendibilità.

4. Risultati sperimentali

L'elaborazione dei dati raccolti e le rispettive rappresentazioni grafiche sono principalmente di due tipi: analisi del giorno tipo e analisi di distribuzione statistica del livello di O₃.

Giorno tipo complessivo: questa analisi restituisce l'andamento giornaliero medio del misurando su base oraria. Ciascun valore orario è calcolato come media di tutti i valori orari corrispondenti di tutte le giornate del periodo in esame (2002-2011).

I grafici del giorno tipo non riportano il valore all'ora 01:00 in quanto corrisponde alla taratura notturna dell'analizzatore di ozono e come tale non può essere utilizzata.

Giorno tipo mensile: da questa analisi si ottiene l'andamento giornaliero medio del misurando su base oraria riferito a uno specifico mese per tutto il periodo considerato (2002-2011). Ciascun valore orario quindi è calcolato come media di tutti i valori orari corrispondenti di tutte le giornate del mese in esame.

Distribuzione statistica: questa analisi permette di ottenere la distribuzione delle concentrazioni di ozono in aria ambiente riferita alle diverse variabili meteo considerate e ritenute significative secondo un definito e appropriato numero di classi di distribuzione.

L'analisi della distribuzione statistica ha permesso di costruire dei grafici di correlazione fra l'inquinante considerato e il parametro meteo prescelto. Questa valutazione, seppur preliminare, fornisce delle evidenze significative utili all'interpretazione successiva dell'analisi multivariata dei dati.

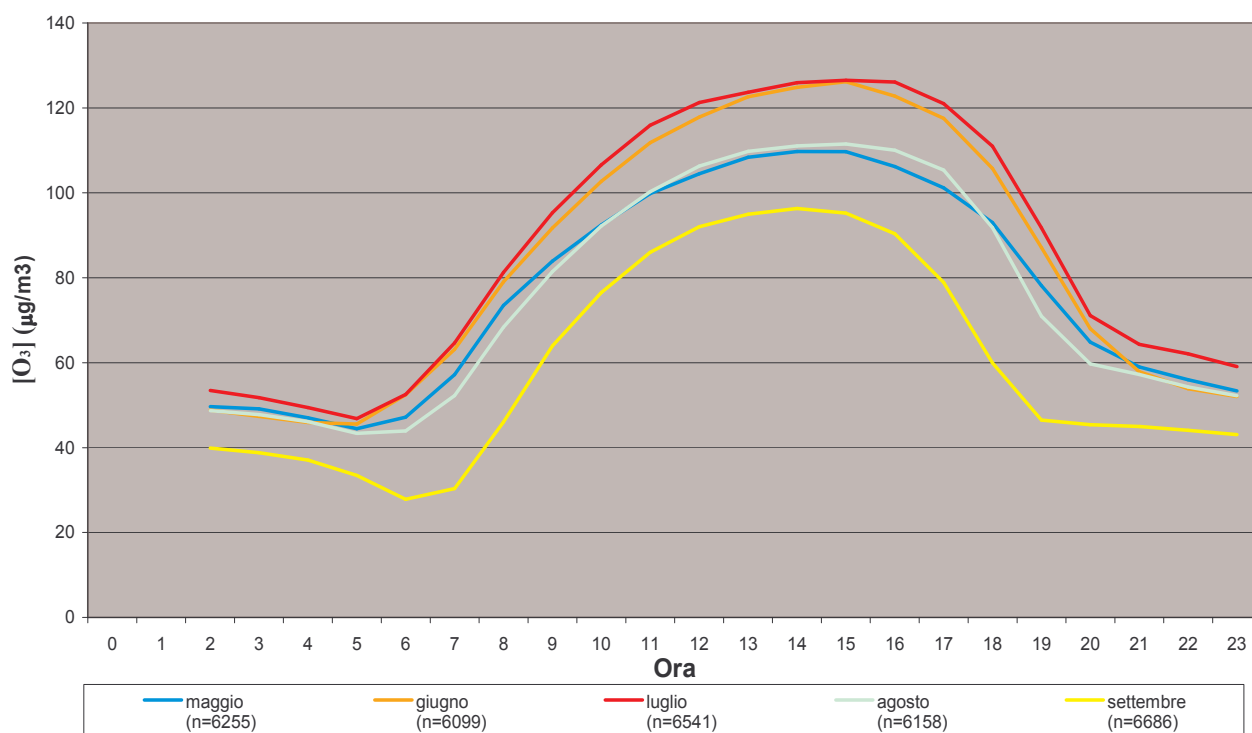


Fig. 13 - Andamento giorno tipo mensile della concentrazione di ozono (2002-2011) dove n indica la numerosità dei dati orari per ciascun mese

La Fig. 13 rappresenta il profilo medio orario dell'inquinante ozono riferito ai mesi sopra indicati. Ciascuna curva quindi corrisponde al valore medio del mese i-esimo di 10 anni di misurazioni. Tale rappresentazione permette di considerare una situazione media mensile che attenua sia il profilo di anni caratterizzati da elevati valori di ozono con numerosi superamenti che quelli con un numero di episodi minore.

Come è ben noto, la formazione dell'ozono è direttamente correlata alla radiazione solare e alla temperatura. La Fig. 13 infatti mostra un classico andamento a campana asimmetrica in cui i valori di ozono iniziano ad aumentare alle prime ore del mattino (7-8) per raggiungere un valore massimo fra le 16 e le 17. Durante la notte invece i livelli di ozono sono inferiori in quanto manca il catalizzatore fotolitico e quindi prevalgono le reazioni di decomposizione dell'inquinante.

Si osserva inoltre che le curve rispecchiano la stagionalità tipica della zona mediterranea, che vede i mesi di giugno e luglio con la concentrazione media più elevata. A seguire troviamo il mese di agosto e poi maggio. Infine settembre, che è un mese climaticamente più instabile e con giornate più brevi, presenta la campana più attenuata.

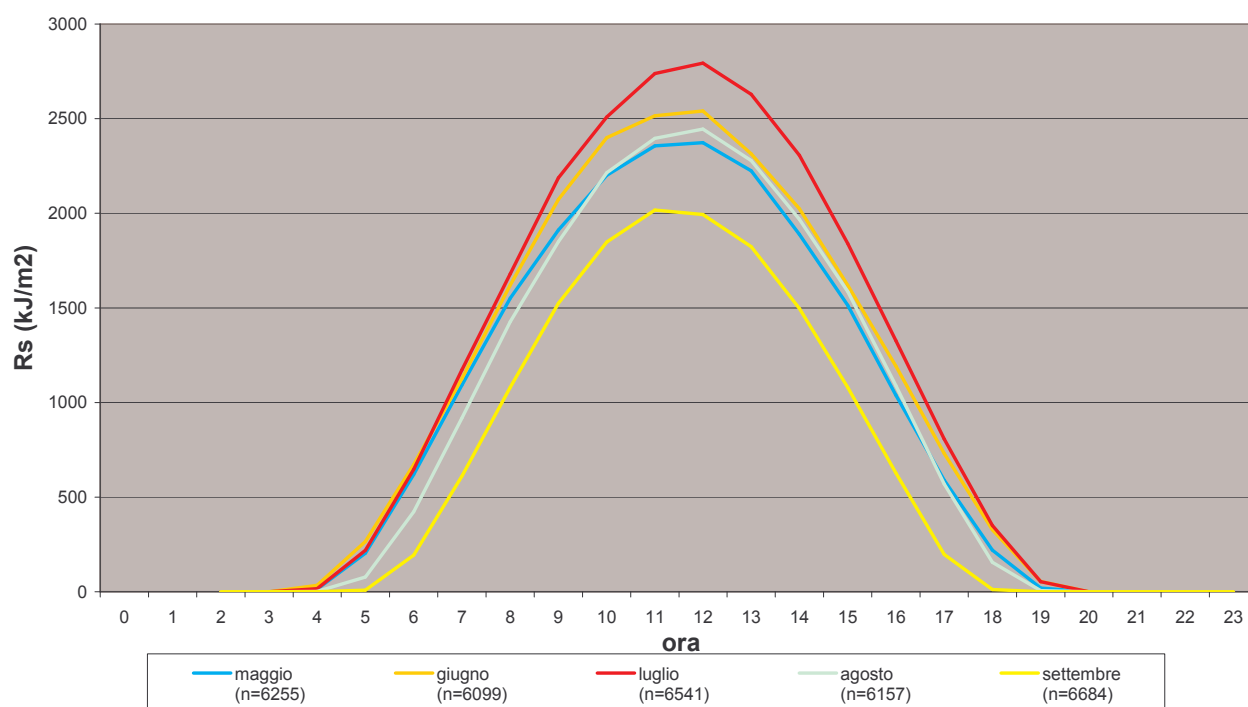


Fig. 14 - Andamento giorno tipo mensile della radiazione solare (2002-2011) dove n indica la numerosità dei dati orari per ciascun mese

Il grafico della Fig. 14 evidenzia il tipico andamento a campana della radiazione solare, dove il picco massimo corrisponde al valore dell'intervallo compreso fra le 12 e le 13. Si noti anche in questo caso la stagionalità di tale parametro e che l'ordine delle curve della radiazione è lo stesso già osservato per l'ozono, a testimonianza del fatto che i valori medi di tale inquinante dipendono dall'intensità della radiazione solare.

La massima intensità di radiazione solare si registra nel mese di luglio, caratterizzato da prolungati periodi anticiclonici, seguito da giugno mentre settembre presenta una campana più attenuata a causa della minor radiazione a seguito di giornate più brevi.

Si riporta di seguito un esempio di studio analogo effettuato in India, riferito al confronto tra i livelli di ozono e la radiazione solare in area urbana e rurale (Fig. 15).

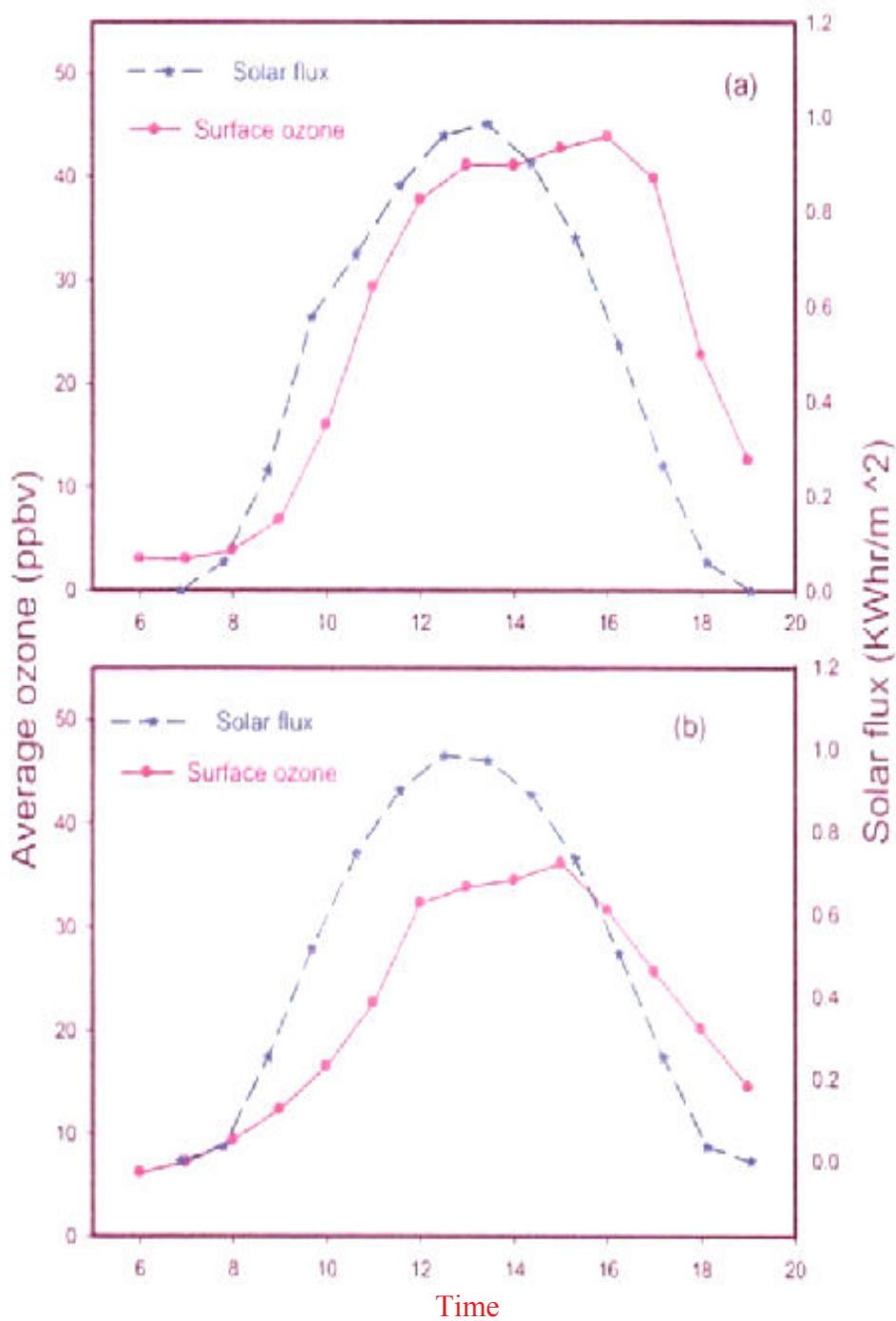


Fig. 15 – Variazione della radiazione solare e dell'ozono in una zona rurale (a) e in una zona urbana (b) (Fonte: Diurnal variation of Surface Ozone with Meteorological parameters at Kannur, India, 2011)

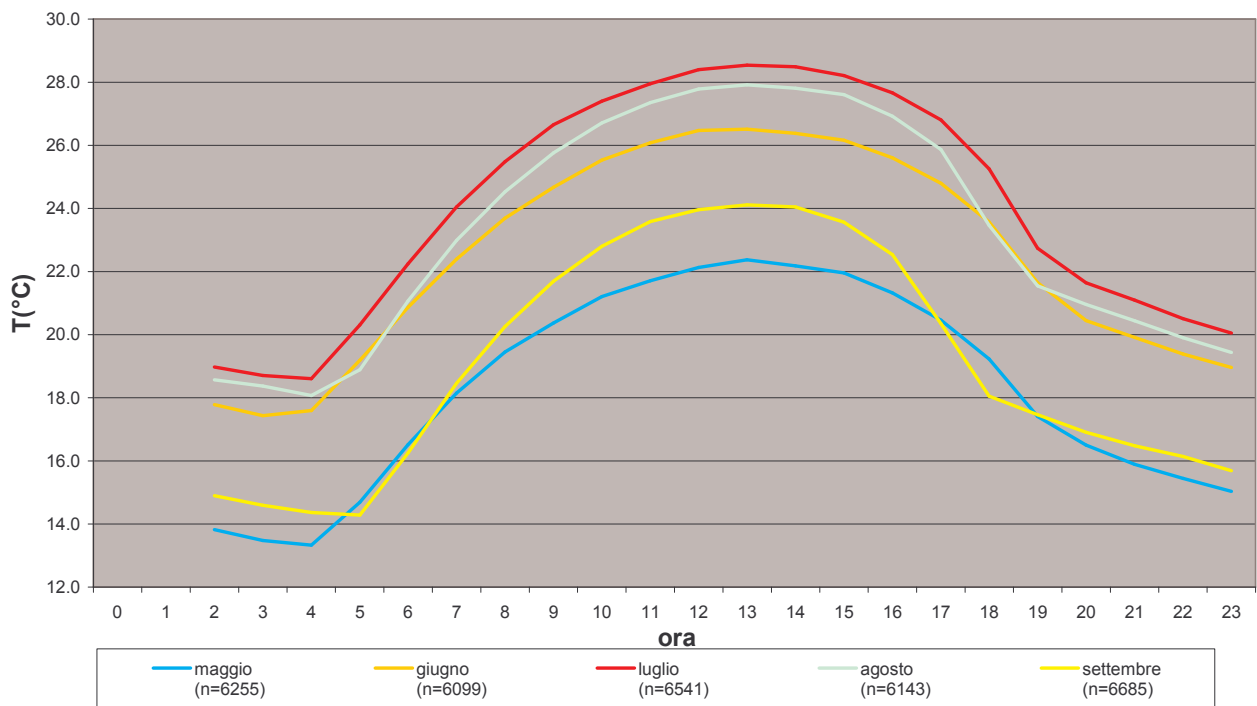


Fig. 16 - Andamento giorno tipo mensile della temperatura media (2002-2011) dove n indica la numerosità dei dati orari per ciascun mese

Il grafico della Fig. 16 descrive il profilo medio orario della temperatura riferito ai mesi in analisi. L'andamento a campana risulta molto simile a quello ottenuto in precedenza riguardo il giorno tipo mensile della concentrazione di ozono.

Questo dimostra la stretta correlazione esistente tra la concentrazione dell'inquinante e il parametro meteorologico in studio. Il picco massimo di temperatura si registra nell'intervallo di tempo compreso fra le 12 e le 14. Si noti anche in questo caso la stagionalità di tale parametro: i valori più alti di temperatura si verificano in luglio mentre maggio, mese primaverile caratterizzato da frequenti annuvolamenti e passaggi instabili, mostra un andamento della curva più attenuato rispetto agli altri mesi considerati.

Come ci si poteva aspettare la temperatura, oltre ad influenzare la formazione dell'ozono, è strettamente correlata alla radiazione solare.

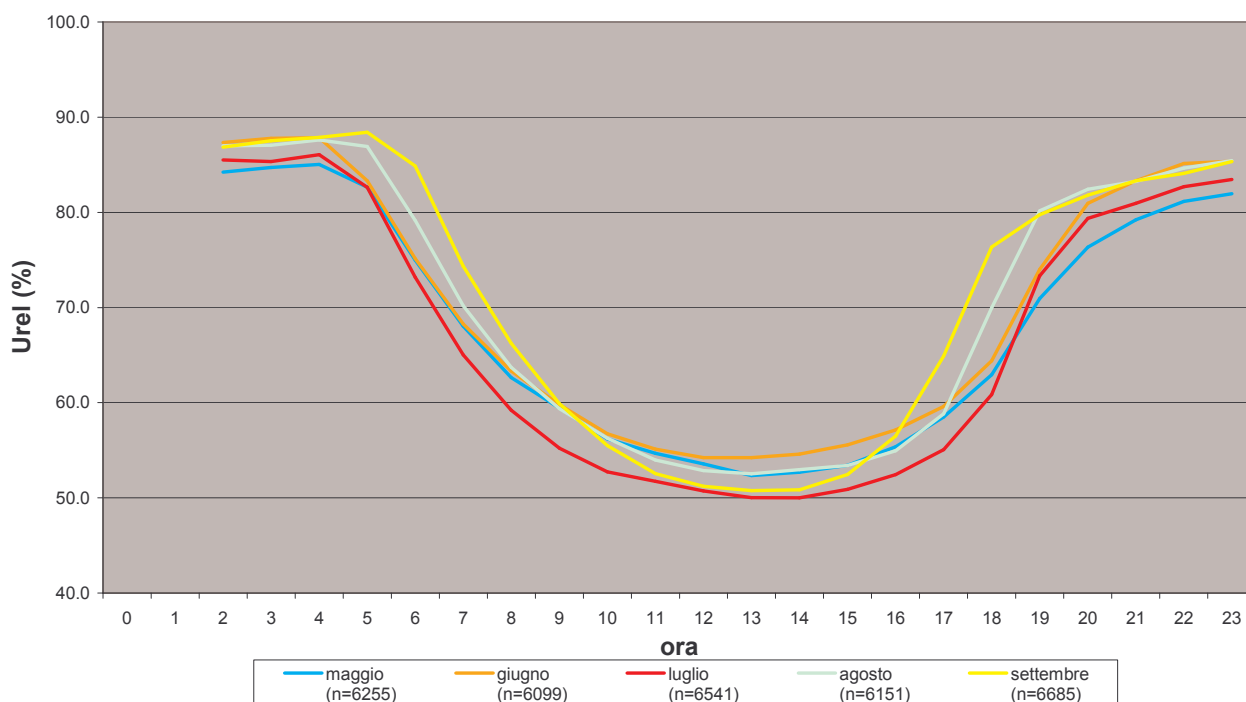


Fig. 17 - Andamento giorno tipo mensile dell'umidità relativa (2002-2011) dove n indica la numerosità dei dati orari per ciascun mese

La Fig. 17 riporta l'andamento dell'umidità relativa giornaliera dei mesi considerati. Si osserva che l'andamento è a campana rovesciata ovvero, come è noto, il valore minimo di umidità relativa viene raggiunto in corrispondenza del massimo orario di radiazione solare e di temperatura, quando si verifica anche l'aumento del rimescolamento delle masse d'aria. Da questa analisi osserviamo che luglio, mese più caldo e tendenzialmente più secco dell'anno, presenta i valori più bassi di umidità relativa mentre maggio e soprattutto giugno con i passaggi temporaleschi che li caratterizzano, hanno livelli maggiori di umidità.

Si sottolinea il fatto che in Friuli-Venezia Giulia le estati presentano un clima generalmente afoso e le giornate con bassa umidità relativa ($Ur < 45\%$) sono poco frequenti e legate a fenomeni di compressione o in seguito a un passaggio frontale. Le elaborazioni condotte mostrano che tutti i mesi considerati in questo studio hanno elevati livelli di umidità notturna, caratteristica tipica della pianura friulana, con valori compresi tra l'80% e il 90%.

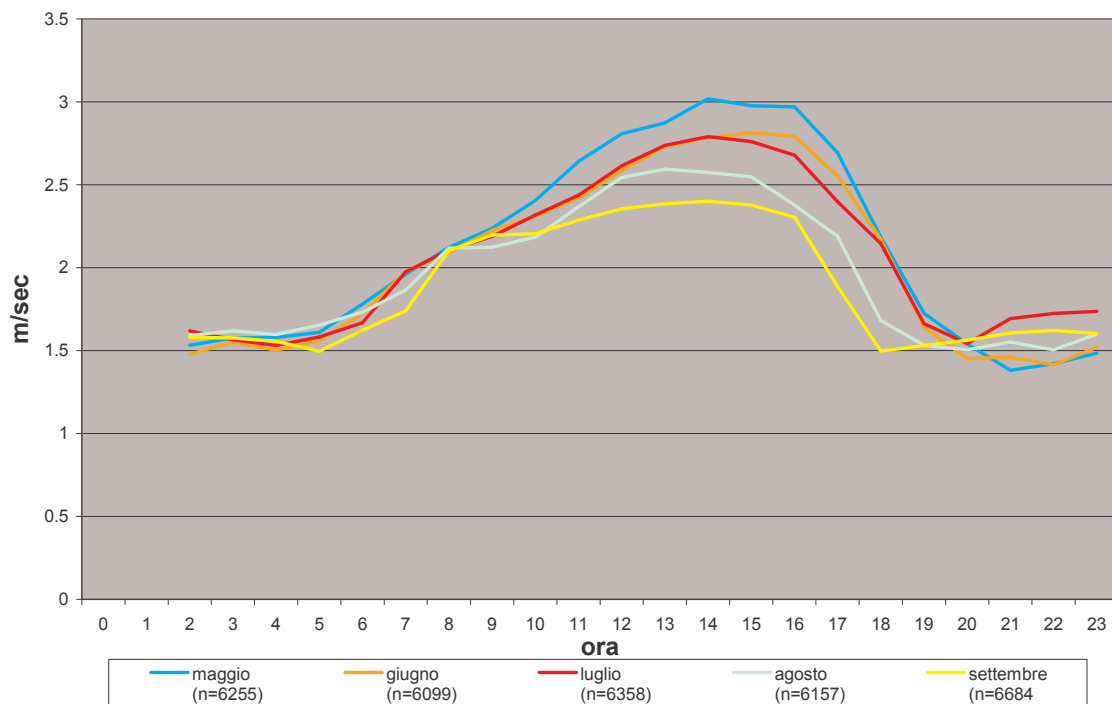


Fig. 18 - Andamento giorno tipo mensile della velocità media del vento (2002-2011) dove n indica la numerosità dei dati orari per ciascun mese

Il grafico della Fig. 18 rappresenta l'andamento della velocità del vento medio registrata presso la stazione di S. Osvaldo nel periodo dei 10 anni in esame. In considerazione del fatto che la velocità del vento è un parametro fisico di tipo vettoriale (modulo e direzione) questo grafico mira solamente a rappresentare la variabilità della componente scalare (modulo) per descrivere il grado di rimescolamento delle masse d'aria nei pressi della centralina e apprezzarne le differenze nel corso della giornata .

Possiamo affermare che mentre di notte la velocità media del vento si attesta attorno a 1.5 m/s, di giorno la velocità aumenta, specie nelle prime ore del pomeriggio, fino a raggiungere valori medi di 3 m/s. Il rimescolamento delle masse d'aria è dovuto anche al forte gradiente termico che è maggiore nei mesi più caldi di giugno e luglio e dà origine a brezze significative. Maggio ha un andamento più accentuato e tale variabilità è presumibilmente dovuta all'instabilità atmosferica tipica dei mesi primaverili. Il mese di settembre ha una curva più attenuata a causa di brezze meno significative.

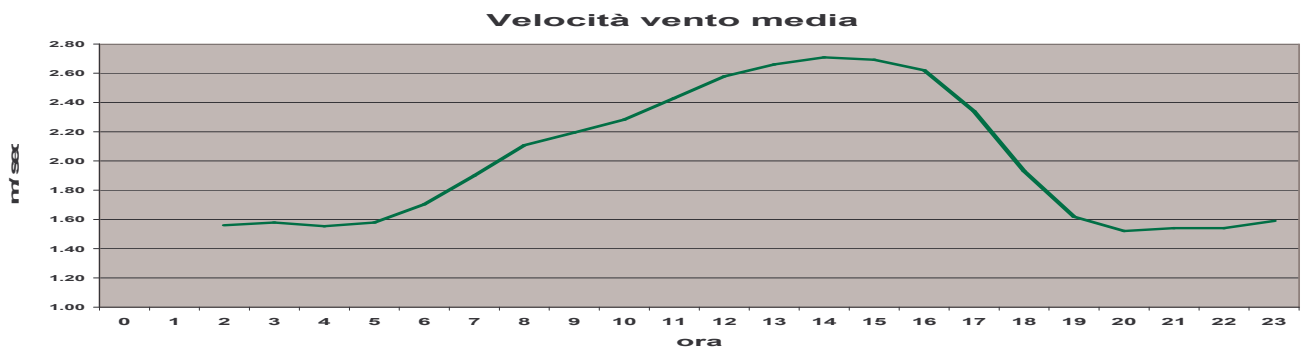
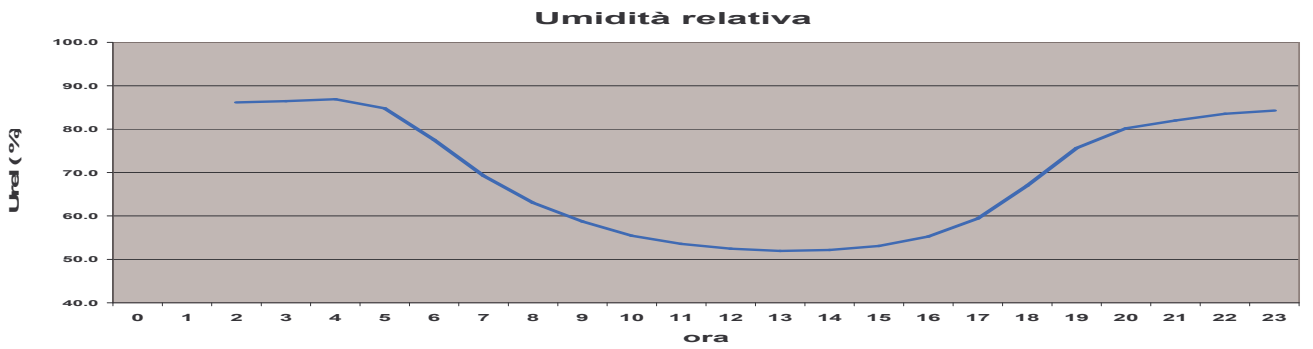
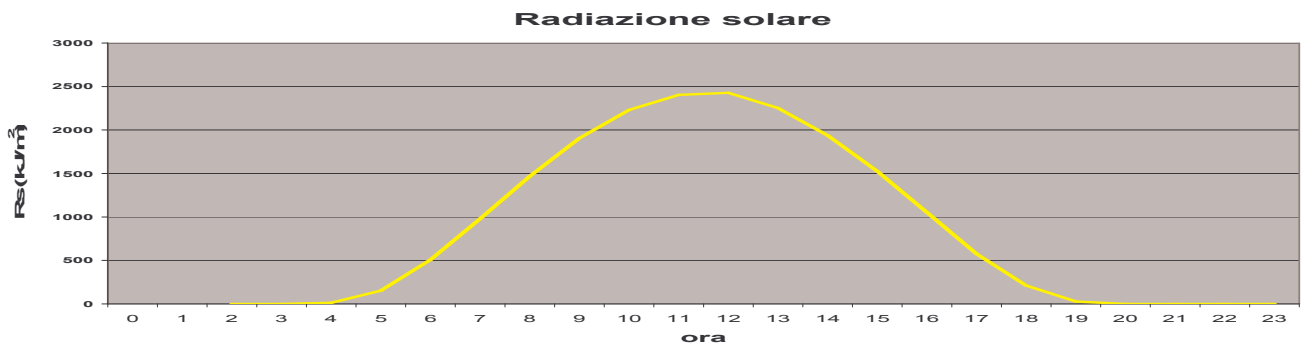
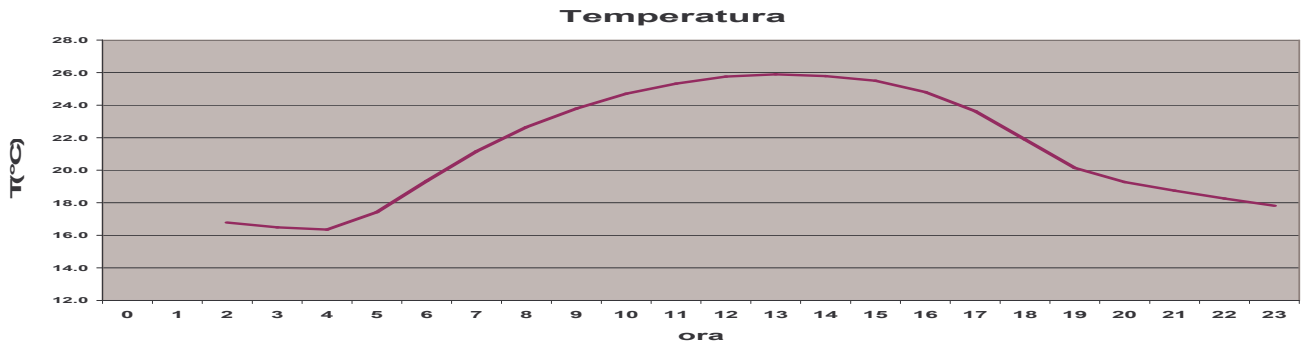
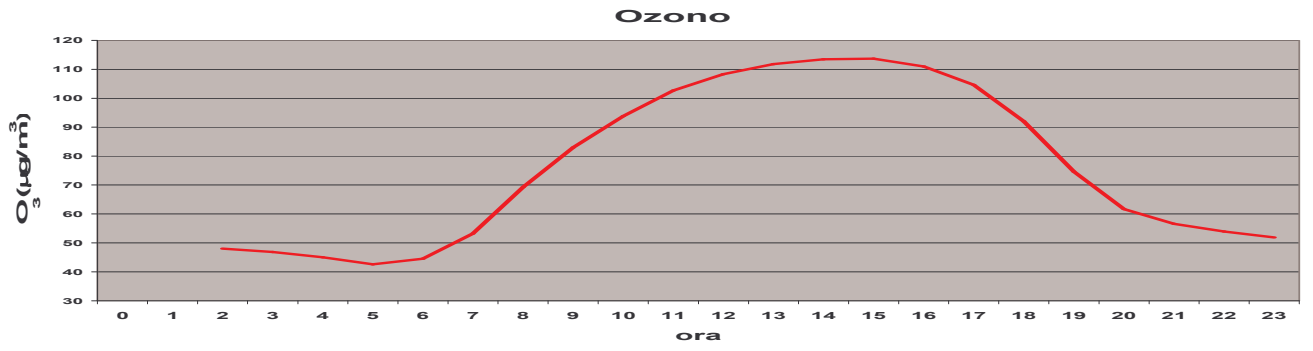


Fig. 19a - Andamento orario del giorno tipo complessivo ozono (2002-2011)

Fig. 19b - Andamento orario del giorno tipo complessivo temperatura (2002-2011)

Fig. 19c - Andamento orario del giorno tipo complessivo radiazione solare (2002-2011)

Fig. 19d - Andamento orario del giorno tipo complessivo umidità relativa (2002-2011)

Fig. 19e- Andamento orario del giorno tipo complessivo velocità vento medio (2002-2011)

I grafici delle Fig. 19 (a, b, c, d, e) riassumono e mettono a confronto gli andamenti giornalieri su base oraria dei misurandi considerati mediati su tutto il periodo di indagine (2002-2011).

Appare evidente che vi sia una robusta relazione fra il profilo della temperatura media e il livello di ozono. Osserviamo però che le due curve hanno i rispettivi massimi sfasati fra loro di 2-3 ore. Considerando invece la curva della radiazione solare lo sfasamento con la curva dell'ozono si attesta fra le 3-4 ore.

Questo significa che, a prescindere dalla presenza di eventuali precursori, l'ozono, inquinante secondario, necessita di un certo tempo per formarsi dalla reazione fra ossigeno biatomico e ossigeno radicalico O. Possiamo aggiungere anche che le curve si rifasano nelle ore notturne e serali quando la radiazione solare è nulla o molto ridotta. Questo comportamento suggerisce il fatto che, terminato l'irraggiamento solare, non si forma ulteriore ozono ma si degrada quello sintetizzato e accumulato nella fase diurna.

La curva dell'umidità relativa, che presenta un andamento antisimmetrico rispetto alla concentrazione dell'ozono, suggerisce quindi una certa correlazione lineare negativa.

Si ricorda a tal proposito che diversi lavori di ricerca hanno evidenziato che il vapore acqueo costituisce un agente che può combinarsi con l'ozono e ridurne la concentrazione (Duenas et al., 2002). Pertanto il livello di ozono in aria ambiente è influenzato in modo inversamente proporzionale dal tasso di umidità relativa.

L'influenza della velocità vento sulla concentrazione di ozono è più complessa in quanto dipendente sia da parametri meteo locali che a più ampia scala. Per capire meglio il ruolo di questo parametro abbiamo considerato due insiemi di dati relativi all'ozono misurato in giornate aventi analoga radiazione solare ma contraddistinti da velocità medie del vento diverse. La scelta è stata fatta considerando giornate con vento medio inferiore a 2 m/s e giornate con vento medio superiore a 2 m/s. La numerosità dei due insiemi è di 15 giornate per tipo.

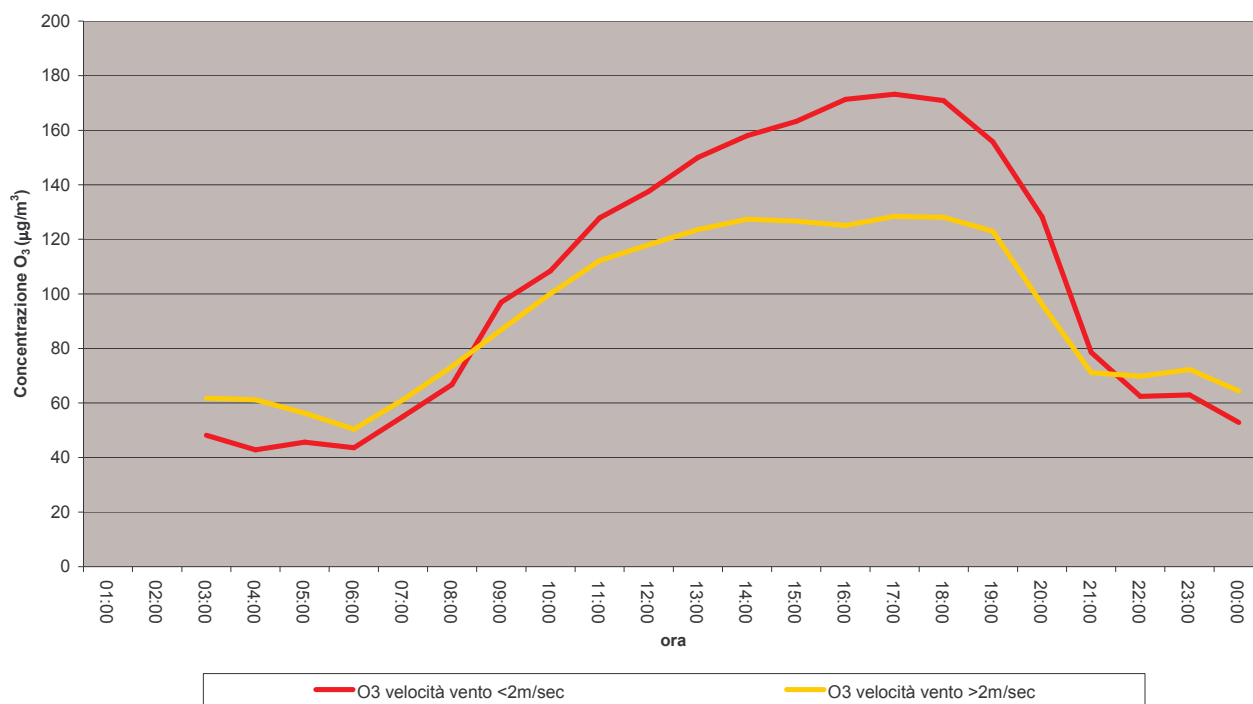


Fig. 20 - Confronto fra i trend giornalieri di ozono di giorni ventosi e giorni non ventosi (2002-2011) dove n indica la numerosità dei dati orari per ciascun mese

Il grafico di Fig. 20 indica che, a parità di radiazione solare (premesse catalitiche simili), in condizioni ventose si osserva un appiattimento della campana nelle ore centrali della giornata, mentre di notte le concentrazioni dell'inquinante sono mediamente superiori a quelle delle rispettive giornate non ventose.

Il diverso andamento dei due profili potrebbe essere spiegato ipotizzando che nelle ore centrali della giornata in condizioni di velocità del vento maggiore di 2 m/s, si verifica una diluizione/rimozione dell'inquinante ozono dovuto al maggiore rimescolamento dell'aria.

Di notte invece le condizioni di maggior ventilazione fanno sì che l'umidità relativa sia inferiore rispetto alle notti di calma e quindi la maggior rimozione del vapore acqueo (agente che riduce la concentrazione di ozono) permette che mediamente i valori notturni di ozono siano leggermente superiori rispetto alle condizioni non ventose.

Parallelamente all'analisi del giorno tipo è stato condotto uno studio sulla distribuzione statistica della concentrazione di ozono costruendo curve di distribuzione riportanti in ordinata la frequenza di misura di questo parametro mentre sull'asse delle ascisse viene indicato il valore centrale della classe di concentrazione di ozono relativo a quella frequenza.

Ciascuna curva di distribuzione dei valori di ozono è stata costruita scegliendo un numero di classi opportuno per ogni variabile meteo significativa.

I grafici seguenti riportano le curve di distribuzione relative alle diverse classi scelte per le variabili radiazione solare e umidità relativa.

Successivamente vengono presentati i rispettivi grafici di correlazione riportanti sull'asse delle ordinate i valori medi di concentrazione di ozono delle popolazioni ottenute dai raggruppamenti e sull'asse delle ascisse i valori centrali delle classi di distribuzione. La normalità delle popolazioni è stata verificata utilizzando i comuni test statistici.

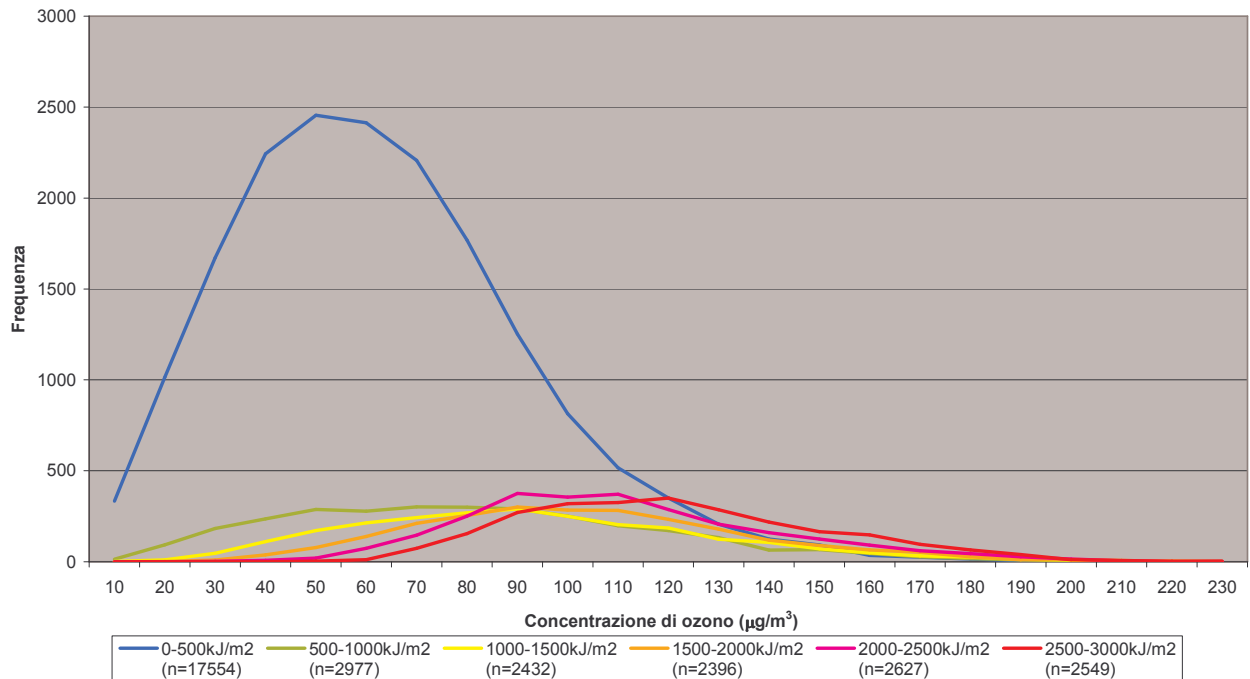


Fig. 21a - Curve di distribuzione statistica della concentrazione di ozono in funzione delle classi di radiazione solare (2002-2011) dove n indica la numerosità dei dati orari per ciascun mese

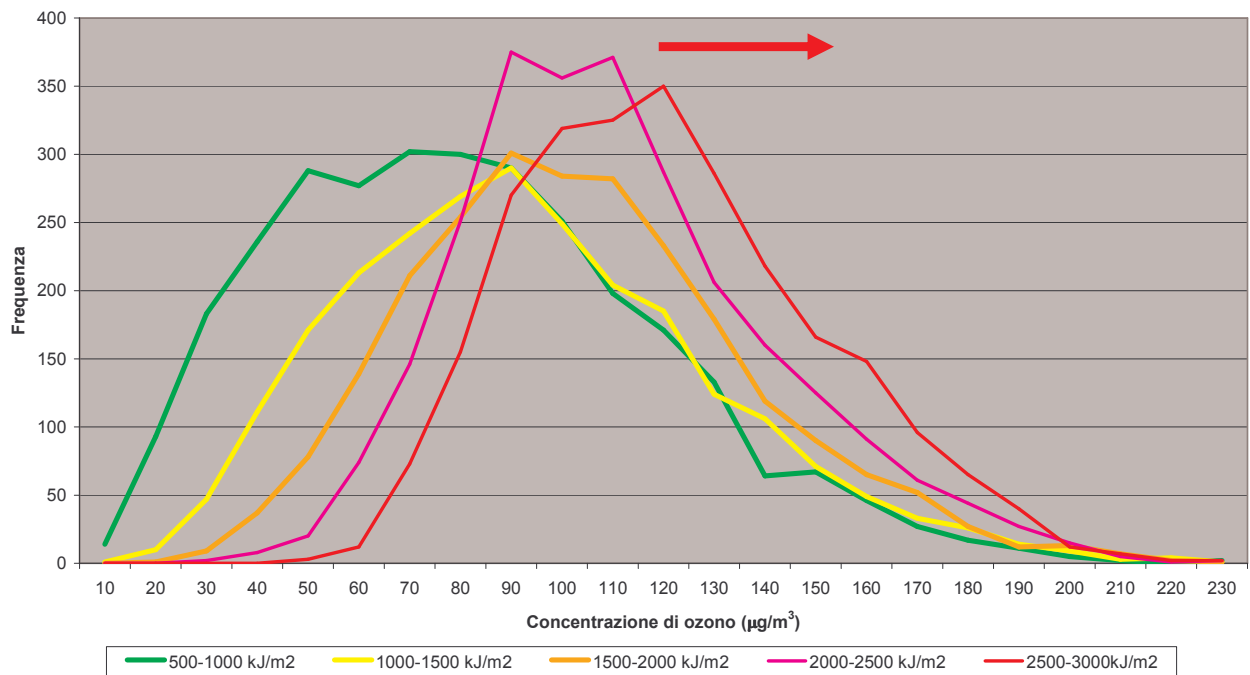


Fig. 21b - Curve di distribuzione statistica della concentrazione di ozono in funzione delle classi di radiazione solare (2002-2011)

I grafici delle Fig. 21 riportano le curve di distribuzione dei valori di inquinante in funzione di sei (a) e di cinque (b) classi di radiazione solare per valutare se vi siano differenze significative fra le popolazioni. Si rileva che, all'aumentare della radiazione, vi è un corrispondente aumento del valore medio della popolazione di concentrazione di ozono, come osservato anche dall'analisi del giorno tipo. Vi è quindi una relazione proporzionale fra intensità della radiazione solare e concentrazione di ozono.

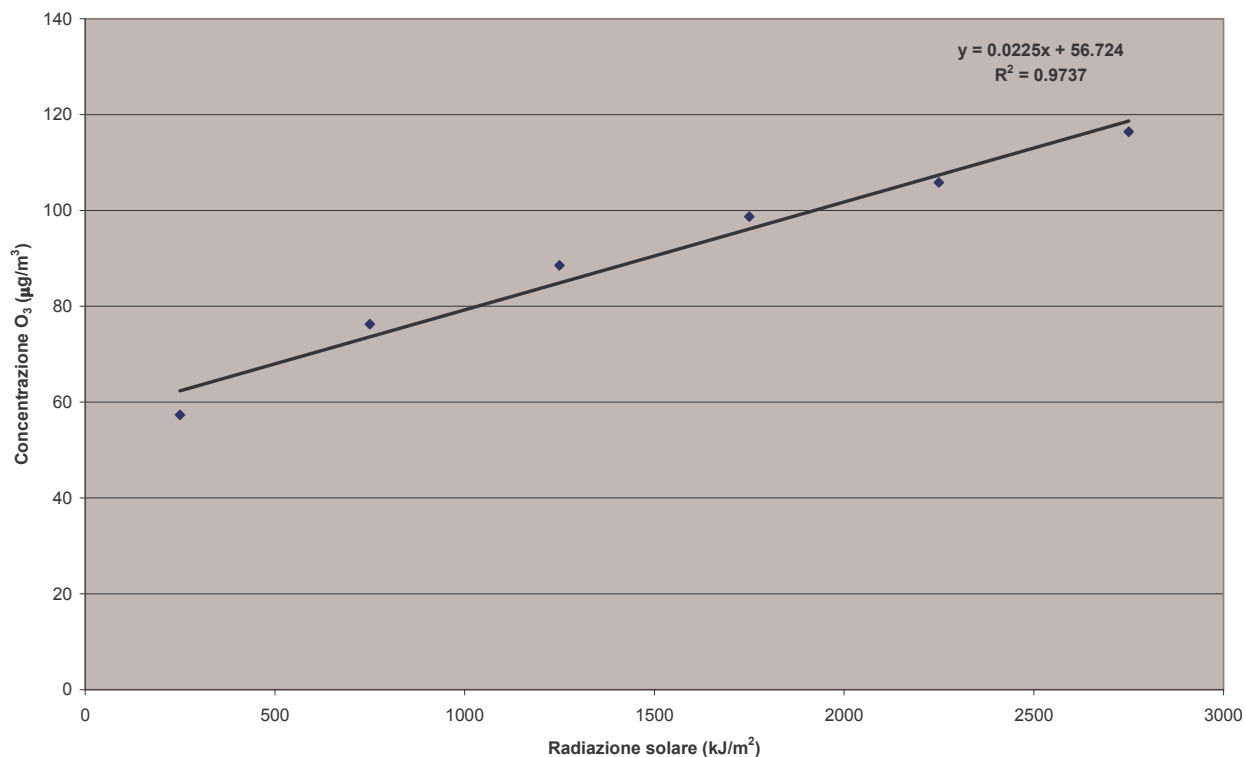


Fig. 22 - Correlazione fra la radiazione solare e la concentrazione di ozono

La Fig. 22 rappresenta in ordinata il valore medio di concentrazione di ozono delle rispettive popolazioni e in ascissa il valore centrale della classe di radiazione considerata. La correlazione osservata è di tipo lineare positiva e il coefficiente di determinazione R^2 è uguale a **0.974**.

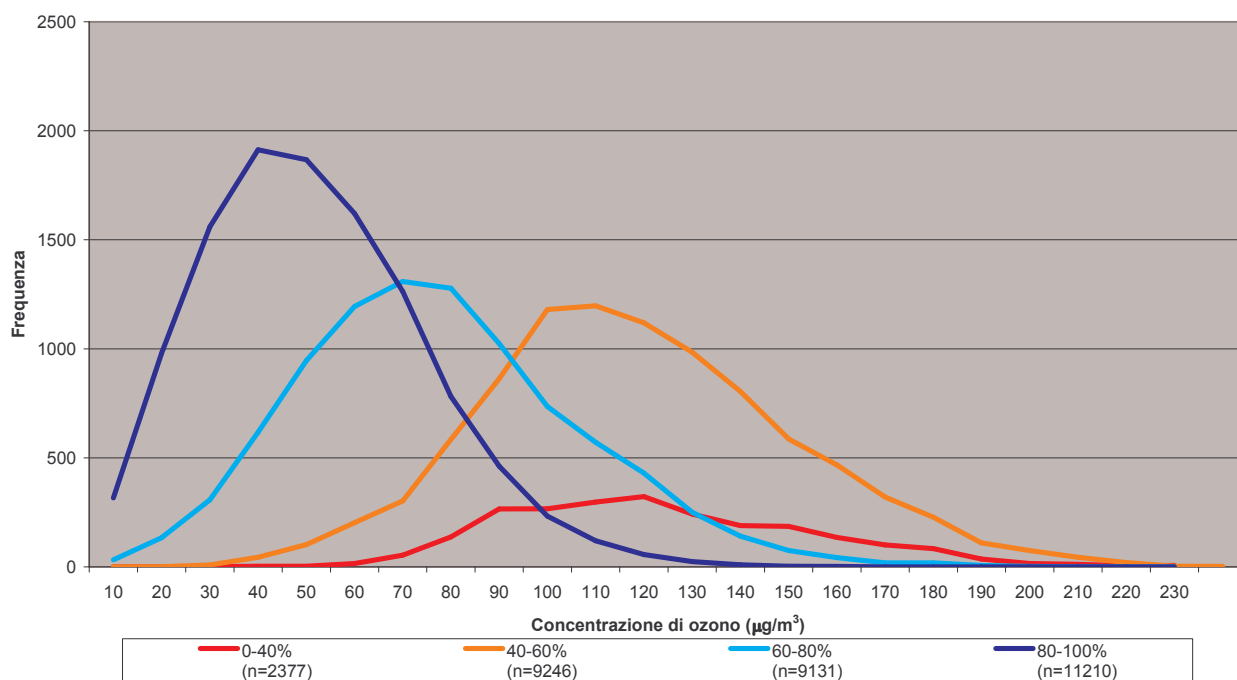


Fig. 23 – Grafico della concentrazione di ozono in funzione delle classi di umidità relativa

La Fig. 23 illustra il raggruppamento in quattro distinte popolazioni dei valori di ozono relativi alle classi di umidità relativa indicate . I valori medi delle popolazioni diminuiscono all'aumentare dell'umidità relativa, come si era già intuito dall'analisi del giorno tipo. Tale comportamento fa presumere che giornate più umide, a parità di radiazione solare, siano caratterizzate da valori di ozono inferiori rispetto a giornate secche.

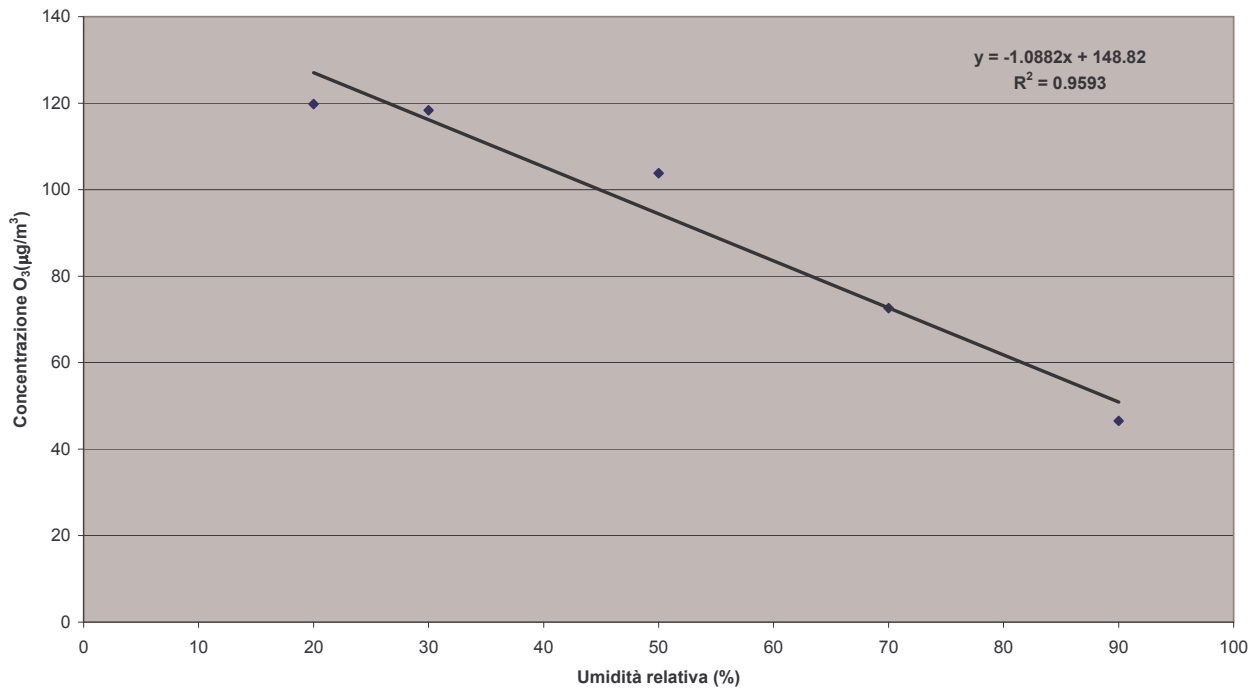


Fig. 24 - Correlazione fra l'umidità relativa e la concentrazione di ozono

Nella Fig. 24 è riportata la correlazione lineare il valore medio delle concentrazioni di ozono relativo alla specifica classe di umidità con, sull'asse delle ascisse, il valore centrale della classe di umidità. In questo grafico manca il punto riferito all'intervallo di umidità relativa compresa fra 0 e 20% in quanto presenta una scarsa numerosità di campioni rispetto alle altre classi.

La correlazione osservata è di tipo negativo con R^2 uguale a **0.96**.

5. Conclusioni

La climatologia svolge un ruolo fondamentale nel determinare l'incidenza e l'intensità degli episodi di accumulo di ozono troposferico, oltre alla variabilità dell'inquinante legata a altitudine, latitudine, ora e stagione (Vingarzan, 2004).

La formazione di ozono è un fenomeno complesso poiché questo inquinante non è direttamente emesso in atmosfera ma è prodotto dall'interazione tra determinati parametri meteorologici, ossidi di azoto (NO_x) e composti organici volatili (COV) (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986; Saunders et al., 1997).

Diversi studi hanno provato a valutare l'importanza che i fattori meteorologici hanno sui livelli di ozono in maniera tale da indagare le variazioni delle concentrazioni di questo inquinante e dei suoi precursori (Korsog and Wolff, 1991; Smith and Shively, 1995; Bloomfield et al., 1996; Cox and Chu, 1996; Pryor, 1998; Gardner and Dorling, 2000).

Con il presente studio si è posto l'obiettivo di valutare, a livello locale, come i parametri meteo influiscano sui valori di ozono di una serie storica di più di 10 anni raccolti presso una centralina di fondo suburbano dell'ARPA FVG ubicata nella periferia di Udine.

Le evidenze sperimentali hanno dimostrato in modo chiaro che la concentrazione di ozono in aria ambiente dipende direttamente dall'intensità della radiazione solare e dalla temperatura. Esiste peraltro un ritardo temporale di 2-3 ore fra il massimo di temperatura e il picco di concentrazione di ozono, a conferma del fatto che questa specie chimica richiede un determinato tempo per potersi formare; le conclusioni dello studio sono confermate da diverse pubblicazioni scientifiche (Duenas et al., 2002; Nishanth et Kumar, 2011) e questa correlazione è stata studiata anche da diversi autori a livello europeo (Serrano et al., 1985; Sanchez et al., 1991; Bloomfield et al., 1996): alcuni studi hanno infatti focalizzato l'attenzione sull'andamento dell'ozono in corrispondenza dei valori massimi diurni di temperatura (Cox and Chu, 1996) mentre altri hanno analizzato la correlazione tra ozono e temperatura nell'intervallo diurno e notturno; è emersa così una stretta correlazione tra i livelli di ozono e la temperatura nelle ore diurne.

Le elaborazioni condotte sui dati di ARPA FVG in merito al sito di fondo suburbano di S. Osvaldo hanno inoltre evidenziato come il livello di ozono sia inversamente correlato con il tasso di umidità relativa e conferma il fatto che il vapore acqueo presente in atmosfera reagisce con l'ozono degradandolo.

La velocità del vento svolge invece un'azione diversa sulla concentrazione di ozono a seconda del periodo della giornata considerato e dell'intensità: nelle ore centrali le brezze e i moti convettivi termici rimuovono l'ozono e gli eventuali precursori mentre nella fase notturna il vento rende meno umida l'aria e pertanto la concentrazione di ozono residuo è maggiore rispetto a notti umide e con

calma di vento. Sull'influenza della ventilazione sulle concentrazioni di ozono non sono state trovate pubblicazioni particolarmente significative.

Gli studi effettuati hanno evidenziato che i livelli di ozono tendono a seguire l'intensità della radiazione solare, risultando più elevati durante il giorno in concomitanza con l'instaurarsi dell'attività convettiva; i livelli notturni di ozono sono invece più bassi poiché attribuiti a meccanismi di distruzione in situ.

I risultati ottenuti sono confermati da studi condotti a livello europeo: da questi ultimi si evince che il valore minimo di ozono si verifica nelle prime ore del mattino, approssimativamente verso le ore 7 (Fig. 25); successivamente, con l'inizio della radiazione solare e l'attivazione dei processi fotochimici le concentrazioni tendono a aumentare, raggiungendo il picco massimo attorno alle ore 15. I livelli di ozono, a partire dalle ore 17 presentano una costante diminuzione, in accordo con il calo della radiazione solare e i meccanismi di distruzione in situ.

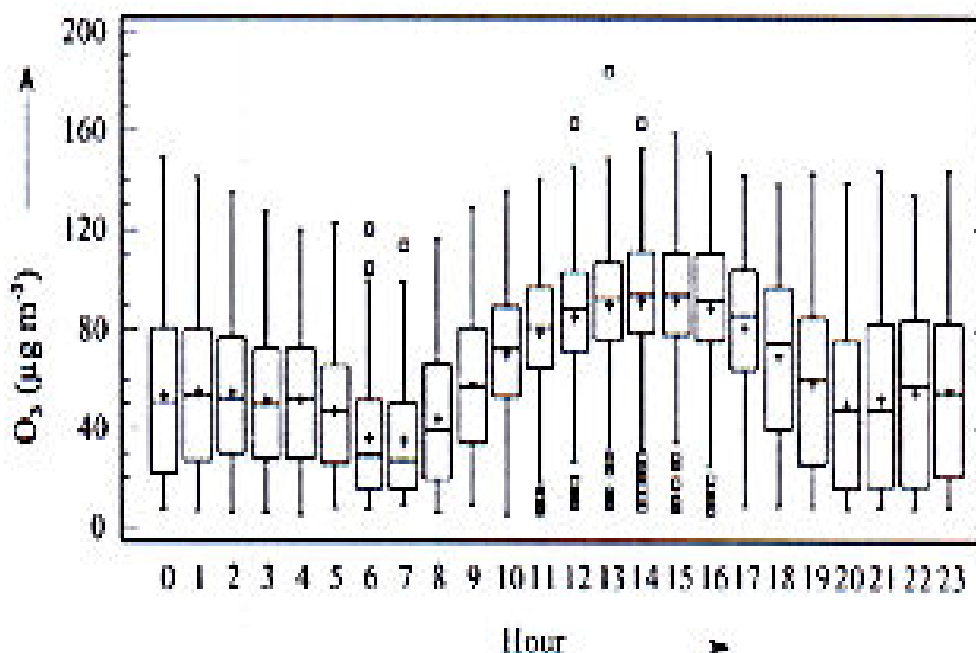


Fig. 25 - Andamento orario di concentrazione di ozono in un sito urbano (Fonte: Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast, 2002)

Inoltre, il confronto tra i valori mensili condotto in alcune località del Mediterraneo indica che le concentrazioni dell'inquinante secondario iniziano a incrementare lentamente da gennaio, raggiungendo il picco più alto in luglio (Fig. 26) per poi ridiscendere fino a fine anno; i mesi estivi (Fig. 27) però sono di maggiore interesse per lo studio del comportamento dell'inquinante (Zurita and Castro, 1983; Buhr et al., 1995), stante le favorevoli condizioni meteorologiche che causano le reazioni chimiche con i precursori e l'accumulo di ozono nei bassi strati.

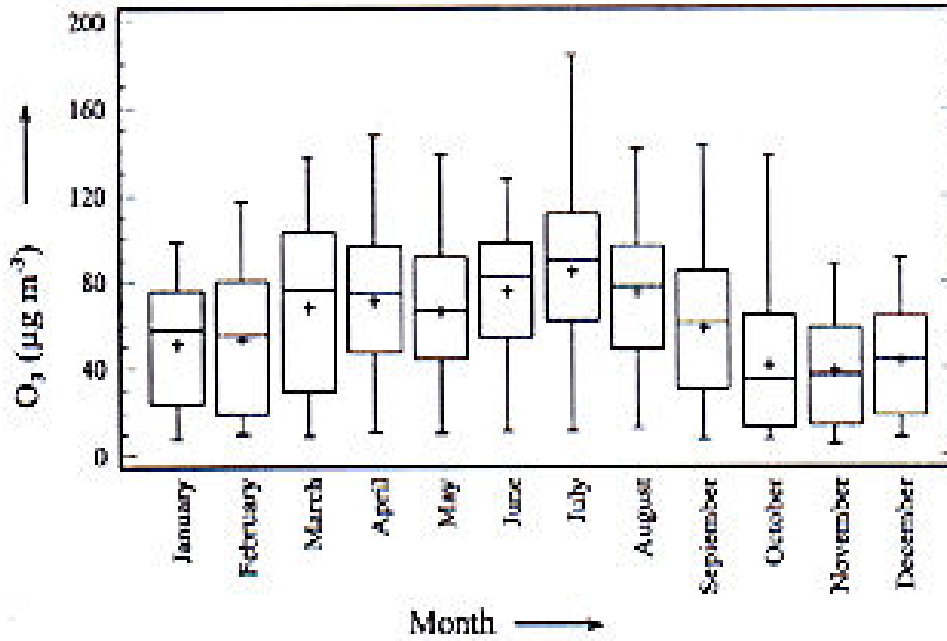


Fig. 26 – Andamento mensile della concentrazione di ozono in un sito urbano (Fonte: Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast, 2002)

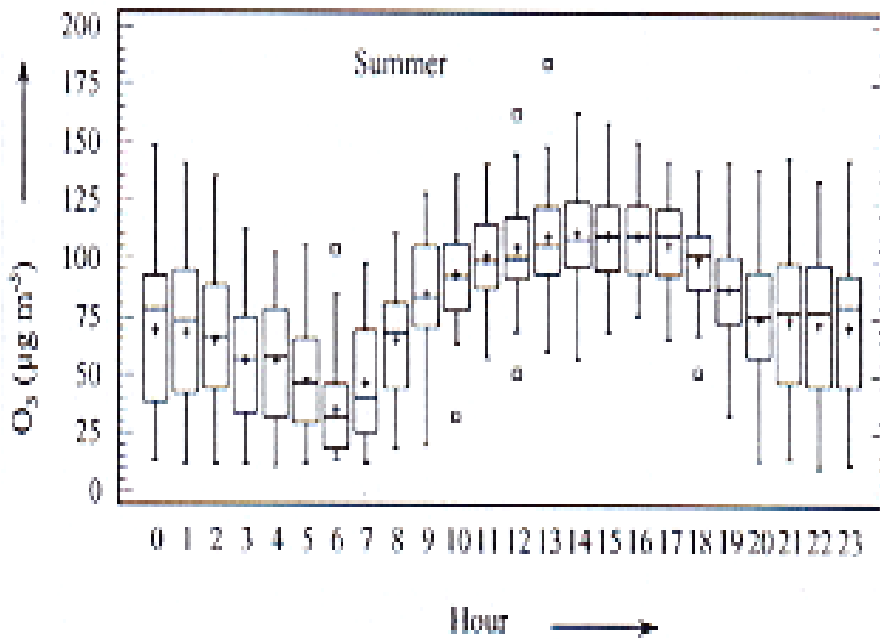


Fig. 27 - Andamento estivo della concentrazione di ozono (Fonte: Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast, 2002)

6. Ringraziamenti

Desidero ringraziare il Professor Ceccon per la disponibilità e le numerose ore dedicate alla mia tesi. Vorrei inoltre esprimere la mia sincera gratitudine al Dr. Moimas e al Dr. Baiutti per l'indispensabile aiuto datomi durante tutta la stesura della tesi e per avermi fornito i dati iniziali per le rielaborazioni.

Ringrazio anche i miei compagni di corso e, con tanto affetto, i miei genitori e mio fratello per il grande aiuto e sostegno che mi hanno dato durante tutta la mia carriera universitaria e soprattutto in questo ultimo periodo.

7. Bibliografia

Beekmann M., Ancellet G., Megie G., 1994 - *Climatology of tropospheric ozone in southern Europe and its relation to potential vorticity*. Journal of Geophysical Research, 99: 12841-12853.

Black E., Blackburn M., Harrison G., Hoskins B., Methven J., 2004 - *Factors contributing to the summer 2003 European Heatwave*. Weather, 59 (8): 217-223.

Bloomfield P., Royle J.A., Steinberg L.J., Yang Q., 1996 - *Accounting for meteorological effects in measuring urban ozone levels and trends*. Atmospheric Environment, 30: 3067-3077.

Bonasoni P., Evangelisti F., Stohl A., Bonafe U., Cristofanelli P., Colombo T., Deserti M., Calzolari F., 1999 - *Back-ground ozone variations at the Mt. Cimone station during the VOTALP project*. Sixth Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC), 13-17 September 1999, Bologna, Italy.

Bozo L., Weidinger T., 1995 - *Tropospheric ozone measurements over Hungary in the 19th century*. Abio, 23 (2): 129-130.

Buhr M.P., Hsu K.J., Liu C.M., Liu R., Wei L., Liu Y.C., Kuo S., 1995 - *Trace gas measurements and air mass classification from a ground station in Taiwan during the PEM-WEST experiment (1991)*. Journal of Geophysical Research, 101: 2025-2035.

Bytnerowicz A., Omasa K., Paoletti E., 2007 - *Integrated effects of air pollution and climate change on forests: A northern hemisphere perspective*. Environmental Pollution, 147: 438-445.

Cartalis C., Varotsos C., 1994 - *Surface ozone in Athens, Greece, at the beginning and end of the twentieth century*. Atmospheric Environment, 28 (1): 3-8.

Cox W.M., Chu S.-H., 1996 - *Assessment of interannual ozone variation in urban areas from a climatological perspective*. Atmospheric Environment, 30: 2615-2625.

Decreto Legislativo 13 agosto 2010, n. 155.

Derwent R.G., Stevenson D.S., Collins W.J., Johnson C.E., 2004 - *Intercontinental transport and the origins of the ozone observed at surface sites in Europe*. Atmospheric Environment, 38: 1891-1901.

Duenas C., Fernandez M.C., Canete S., Carretero J., Liger E., 2002 - *Assessment of ozone variations and meteorological effects in an urban area in the Mediterranean Coast*. The Science of the Total Environment, 299: 97-113.

European Environment Agency, 2002 - *Environmental signals 2002 - Benchmarking the millennium*. Environmental assessment report N. 9. EEA, Copenhagen.

European Environment Agency, 2003 - *Air pollution by ozone in Europe in summer 2003. Overview of exceedances of EC ozone threshold values during the summer season April-August 2003 and comparisons with previous years*. EEA Topic report N. 3/2003.

European Environment Agency, 2003 - *Air pollution by ozone in Europe in summer 2003*. EEA Topic report N. 3/2003.

European Environment Agency, 2007 - *Air pollution in Europe 1990-2004*. EEA Report N. 2/2007.

European Environment Agency, 2008 - *Annual European Community greenhouse gas inventory 1990-2006 and inventory report 2008*. EEA Technical report N. 6/2008.

European Environment Agency, 2011a - *Air pollution by ozone across Europe during summer 2010*. EEA Technical report N. 6/2011.

European Environment Agency, 2012a - *Air pollution by ozone across Europe during summer 2011*. EEA Technical report N. 1/2012.

European Topic Centre on Air and Climate Change, 2004 - *Summer ozone exceedances: Summer Season 2004*.

EUROTRAC report, 1997 - *Photo-oxidants, acidification and tools: policy application of EUROTRAC results*. In: Borrell P. et al. (Eds.), The Report of the EUROTRAC Application Project, Vol. 10. Springer, Berlin, 41-69.

Federico S., Dalu G., Bellucci C., Colacino M., 2000 - *Mesoscale energetics and flows induced by sea-land and mountain-valley contrasts*. *Annales Geophysicae*, 18 (2): 235-246.

Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N., 1986 - *Atmospheric Chemistry: Fundamental and Experimental Techniques*. New York: Wiley.

Fischer R., 2008 - *Forest ecosystems in a changing environment: identifying future monitoring and research needs*. COST Strategic Workshop, 11-13 March 2008, Istanbul, Turkey, 26.

Foto Archivio ARPA FVG.

Fowler D., Cape J.N., Coyle M., Flechard C., Kuulenstierna J., Hicks K., Derwent D., Johnson C., Stevenson D., 1999 - *The global exposure of forests to air pollutants*. *Water, Air and Soil Pollution* 116: 5-32.

Gardner M.W., Dorling S.R., 2000 - *Meteorologically adjusted trends in UK daily maximum surface ozone concentrations*. *Atmospheric Environment*, 34: 171-176.

Gerosa G., Ferretti M., Buffoni A., Spinazzi F., 2003 - *Vegetation exposure to ozone at the permanent monitoring plots of the CONECOFOR Programme in Italy: estimating AOT40 by means of passive samplers*. *Annali Istituto Sperimentale per la Selvicoltura, Special Issue*, 30 (Suppl. 1): 53-62.

Giorgi F., Bi X., 2005 - *Updated regional precipitation and temperature changes for the 21st century from ensembles of recent AOGCM simulations*. *Geophysical Research Letters*, 32, L21715.

Giuliacci et al., 2010 - *Manuale di Meteorologia*. Alpha Test, 29-88.

Gregg J.W., Jones C.G., Dawson T.E., 2003 - *Urbanization effects on tree growth in the vicinity of New York city*. *Nature*, 424: 183-187.

Hansen J., Sato M., Ruedy R., 1997 - *Radiative forcing and climate response*. *Journal of Geophysical Research*, vol. 102, N. D6, 6831-6864.

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2001 - *Climate change 2001: the scientific basis*. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, UK, 881 (ISBN 0521807670).

Kalabokas P.D., Volz-Thomas A., Brioude J., Thouret V., Cammas J.-P., Repapis C.C., 2007 - *Vertical ozone measurements in the troposphere over the Eastern Mediterranean and comparison with Central Europe*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 7 (14): 3783-3790.

Kallos G., Astitha M., Katsafados P., Spyrou C., 2007 - *Long-range transport of anthropogenically and naturally produced particulate matter in the Mediterranean and North Atlantic: current state of knowledge*. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46 (8): 1230-1251.

Kolb T.E., Matyssek R., 2001 - *Limitations and perspectives about scaling ozone impacts in trees*. *Environmental Pollution*, 115: 373-393.

Korsog P.E., Wolff G.T., 1991 - *An examination of ozone urban trends in the northeastern U.S. (1973–1983) using a robust statistical method*. *Atmospheric Environment*, 25: 47-57.

Krupa S.V., Manning W.J., 1998 - *Atmospheric ozone: formation and effects on vegetation*. *Environmental Pollution*, 50: 101-137.

Legge A.H., Nosal M., McVehil G.E., Krupa S.V., 1991 - *Ozone and the clean troposphere: ecological implications*. *Environmental Pollution*, 70: 157-175.

Lelieveld J., Dentener F.J., 2000 - *What controls tropospheric ozone?*. *Journal of Geophysical Research*, vol. 105, N. 3, 3531-3551.

Lelieveld J., Berresheim H., Borrmann S., Crutzen P., Dentener F., Fischer H., Feichter J., Flatau P., Heland J., Holzinger R., Kormann R., Lawrence M., Levin Z., Markowicz K., Mihalopoulos N., Minikin A., Ramanathan V., de Reus M., Roelofs G., Scheeren H., Sciare J., Schlager H., Schultz M., Siegmund P., Steil B., Stephanou E., Stier P., Traub M., Warnecke C., Williams J., Ziereis H., 2002 - *Global air pollution crossroads over the Mediterranean*. *Science*, 298 (5594): 794-799.

- Liu S.C., Trainer M., Fehsenfeld F.C., Parrish D.D., Williams E.J., Fahey D.W., Hubler G., Marphy P.C., 1987 - *Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions*. Journal of Geophysical Research, 92: 191-207.
- Logan J.A., 1985 - *Tropospheric ozone: seasonal behaviour, trends and anthropogenic influence*. Journal of Geophysical Research, 90: 10463-10482.
- London J., Liu S., 1992 - *Long-term tropospheric and lower stratospheric ozone variations from ozonosondes observations*. Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics, 5: 599-625.
- Lorenzini G., 1999 - *Le Piante e l'Inquinamento dell'Aria*. Edagricole, Bologna, 335.
- Lorenzini G., Nali C., Panicucci A., 1994 - *Surface ozone in Pisa (Italy): a six-year study*. Atmospheric Environment, 38 B: 51-59.
- Mangoni M., Buffoni A., 2006 - *Status and trend of ground-level ozone at the CONECOFOR plots, 1996-2005*. Annali C.R.A., Centro di Ricerca per la Selvicoltura, Special Issue, 34: 85-100.
- Manning W.J., 2004 - *Assessing plant response to ambient ozone: establishing a cause and effect relationship for forest and tree growth in the forest*. Abstract IUFRO 7.04.00 meeting: "Forests under changing climate, enhanced UV and air pollution", 25-30 August 2004, Oulu, Finland.
- Mantis H., Repapis C., Zerefos C., Ziomas J., 1992 - *Assessment of the potential for Photochemical air pollution in Athens: a comparison of emissions and air pollutant levels in Athens with those in Los Angeles*. Journal of Applied Meteorology, 31: 1467-1476.
- Memmesheimer M., Ebel A., Roemer M., 1997 - *Budget calculations for ozone and its precursors: seasonal and episodic features based on model simulations*. Journal of Atmospheric Chemistry, 28: 283-317.
- Millan M.M., Artinano B., Alonso L., Castro M., Fernandez-Patier R., Goberna J., 1992 - *Mesometeorological cycles of air pollution in the Iberian Peninsula*. CEC-DGXII Air Pollution Research Report 44, Contract EV4V-0097E.

Nishanth T., Satheesh Kumar M.K., 2011 - *Diurnal variation of Surface Ozone with Meteorological parameters at Kannur, India*. Advances in Applied Science Research, 2 (3): 407-417.

Oltmans S.J., Levy II.H., Harris J.M., Merrill J.T., Moody J.L., Lathrop J.S., Cuevas E., Trainer M., O'Neil M.S., Prospero J.M., Vomel H., Johnson B.J., 1996 - *Summer and spring ozone profiles over the North Atlantic from ozonesonde measurements*. Journal of Geophysical Research, 101: 29179-29200.

Pace G., Meloni D., di Sarra A., 2005 - *Forest fire aerosol over the Mediterranean basin during summer 2003*. Journal of Geophysical Research, 110: D21202.

Paoletti E., Karnosky D.F., Percy K.E., 2004 - *Urban trees and air pollution*. In: Forestry Serving Urbanised Societies (Konijnendijk C.C, Schipperijn J., Hoyer K.K. eds), IUFRO World Series, Vol. 14, 129-154.

Paoletti E. (ed.), 2009 - *Ozone and Mediterranean ecology: plants, people, problems*. Environmental Pollution.

Paoletti E., 2007a - *L'ozono ed i suoi effetti sulle foreste mediterranee*. Forest@, 4: 478-487.

Paoletti E., 2007b - *Ozone impacts on forests*. CAB Reviews: Perspectives in Agriculture, Veterinary Science, Nutrition and Natural Resources, 2 (N. 68): 13.

Paoletti E., De Marco A., Racalbuto S., 2007 - *Why should we calculate complex indices of ozone exposure? Results from Mediterranean background sites*. Environmental Monitoring and Assessment, 128: 19-30.

Paoletti E., Manning W.J., 2007 - *Toward a biologically significant and usable standard for ozone that will also protect plants*. Environmental Pollution, 150: 85-95.

PAUR report, 1998 - *Photochemical Activity and Solar Ultra-violet Radiation (PAUR)*. Environment Program, Contract N. ENV4-CT95-0048, EU-DGXII.

Penkett S.A., Brice K.A., 1986 - *The spring maximum in photo-oxidants in the Northern Hemisphere troposphere*. Nature, 319: 655-657.

Pryor S.C., 1998 - *A case study of emission changes and ozone responses*. Atmospheric Environment, 32: 123-131.

Rapporto sullo Stato dell'Ambiente in Lombardia, 2001.

Reich P.B., 1987 - *Quantifying plant response to ozone: a unifying theory*. Tree Physiology, 3: 63-91.

Roemer M., Bosschert M., 1996 - *Trends of ozone and oxidant over northwestern Europe since 1980. Seventh European Symposium on Physico-chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants: The Oxidizing Capacity of the Troposphere*. EUR 17482 EN, Venice, Italy, 227-235.

Sanchez M.L., Fernandez M.J., Sanz J., 1991 - *Concentraciones de ozono en la atmosfera de Valladolid*. Anales de la R.S.E.F., 48 :55-75.

Saunders S.M., Jenkin M.E., Derwent R.G., Pilling M.J., 1997 - *WWW site of a master chemical mechanism for use in tropospheric chemistry models*. Atmospheric Environment, 31: 1249.

Scheel H.E., Areskoug H., Geiss H., Gomischel B., Granby K., Haszpra L., Klasink L., Kley D., Laurila T., Lindskog T., Roemer M., Schmitt R., Simmonds P., Solberg S., Toupance G., 1997 - *On the spatial distribution and seasonal variation of lower-troposphere ozone over Europe*. Journal of Atmospheric Chemistry, 28: 11-28.

Seinfeld J.H., Pandis S.N., 1998 - *Atmospheric Chemistry and Physics from Air Pollution to Climate Change*. Wiley, New York.

Serrano E., Castro M., Zurita E., 1995 - *Factores que mas influyen en el nivel maximo diario de ozono junto al suelo en Madrid: un metodo de seleccion*. Revista de Geofisica, 41: 129-134.

Smith R.L., Shively T.S., 1995 - *Point process approach to modeling trends in tropospheric ozone based on exceedances of a high threshold*. Atmospheric Environment, 29: 3489-3499.

Staehelin J., Thudium J., Buehler R., Voltz-Thomas A., Graber W., 1994 - *Trends in Surface Ozone Concentrations at Arosa (Switzerland)*. Atmospheric Environment, 20 (1): 75-87.

Staehelin J., Thudium J., Buehler R., Volz-Thomas A., Graber W., 1994 - *Trends in surface zone concentrations at Arosa (Switzerland)*. Atmospheric Environment, 28: 75-87.

Stedman J.R., 2005 - *The predicted number of air pollution related deaths in the UK during the August 2003 heatwave*. Atmospheric Environment, 38 (8): 1087-1090.

Stefanuto L., 2003 - *Il clima del Friuli Venezia Giulia – Estratto B e C*. Osservatorio Meteorologico Regionale.

Stevenson D., 2001 - *Global Influences on Future European Tropospheric Ozone*. Proceedings from the Eighth European Symposium on the Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, 17-20 September 2001, Torino, Italy; <http://ies.jrc.cec.eu.int/Units/cc/events/torino2001/torinocd/Documents/Urban/UO7.htm>.

US EPA, 1986 - *Air quality criteria for ozone and other photo- chemical oxidants*. Office of Research and Development, Washington, DC, USA 20460, EPA 600-84/020dF.

Virgarzan R., 2004 - *A review of surface ozone background levels and trends*. Atmospheric Environment, 38: 3431-3442.

Vingarzan R., 2004 - *A review of surface ozone background levels and trends*. Atmospheric Environment, 38: 4383-4402.

Viras L., Siskos P., 1992 - *Air pollution by gaseous pollutants in Athens, Greece*. In: Nriagu J.O. (Ed.), *Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling*. Wiley, New York, 271-305.

Volz-Thomas A., 2003 - *Tropospheric ozone and its control*. In: *Towards Cleaner Air for Europe- Science, Tools and Applications* (Midgley P., Reuther M. eds), Margraf Publishers, Weikersheim, Germany, Chapter 3.

Wigley T.M., Briffa K.R., Jones P.D., 1984 - *Predicting plant productivity and water resources*. Nature, 312: 102-103.

World Health Organization, “*Air Quality Guideline – Global Update 2005*”, Copenhagen, 2005.

www.arpat.toscana.it

www.google.it

Yienger J.J., Klonecki Levy H., Moxin W.J., Carmichael G.R., 1999 - *An evaluation of chemistry's role in the winter-spring ozone maximum found in the Northern midlatitude free troposphere*. Journal of Geophysical Research, 104: 3655-3667.

Ziomas I.C., Tzoumaka P., Balis D., Melas D., Zerefos C.S., Klemm O., 1998 - *Ozone episodes in Athens, Greece. A modelling approach using data from the MEDCAPHOT- TRACE*. Atmospheric Environment, 32: 2313-2322.

Zurita E., Castro M., 1983 - *A statistical analysis of mean hourly concentrations of surface ozone at Madrid (Spain)*. Atmospheric Environment, 17: 2213–2220.