

IL TREND DELL'OZONO IN EMILIA-ROMAGNA

UNA DETTAGLIATA ANALISI DELL'ANDAMENTO DELLE CONCENTRAZIONI DI OZONO TROPOSFERICO IN EMILIA-ROMAGNA, CON UN CONFRONTO TRA IL 2022 E IL 2003, ANNI CON CRITICITÀ COMPARABILI. LA NON LINEARITÀ DEI FENOMENI ASSOCIATI ALLA PRODUZIONE E ALLA DISTRUZIONE DELLE MOLECOLE DI OZONO RENDE COMPLESSA L'ANALISI.

L'ozono troposferico, il principale *marker* dello smog fotochimico del periodo caldo, è uno degli inquinanti atmosferici più dannosi per quanto riguarda l'impatto sull'ambiente e sulla salute. Livelli elevati causano morti premature, riduzione dei raccolti agricoli e della crescita delle piante, cambiamenti nella composizione delle specie dell'ecosistema e danni a infrastrutture e al patrimonio culturale.

L'ozono non viene emesso direttamente nell'atmosfera, ma si forma grazie a complesse reazioni fotochimiche a partire da gas precursori. Il regime degli ossidi di azoto (NO_x) è il fattore principale che determina se l'ozono è prodotto o rimosso nella troposfera. I principali precursori per la formazione di ozono sono: NO_x, composti organici volatili (Voc) e monossido di carbonio (CO). La formazione di ozono dipende poi fortemente dalle condizioni meteorologiche (temperatura, irraggiamento solare, stabilità atmosferica). Dato che nelle aree urbane vengono emesse grandi quantità di ossidi di azoto e di idrocarburi, e l'ozono si forma in atmosfera durante il trasporto di masse d'aria che contengono questi inquinanti (precursori), le concentrazioni più elevate di ozono si ritrovano nelle zone suburbane e sottovento rispetto alle aree di emissione degli inquinanti primari. A partire dal 1990 le emissioni antropogeniche di precursori di ozono si sono fortemente ridotte nei paesi europei, ma in generale le aree urbane e rurali d'Europa non mostrano una decisa e reale tendenza alla diminuzione delle concentrazioni di ozono.

In questo articolo si effettuano un'analisi dell'andamento dell'ozono in Emilia-Romagna nell'estate 2022 e un suo raffronto con quanto accaduto nell'estate 2003, periodo quest'ultimo risultato molto critico sia per le temperature elevate sia per le concentrazioni osservate di ozono.

Nome stazione	Prov.	Zona	n. sup. mar.-mag.	n. sup. giugno	n. sup. luglio	n. sup. agosto	n. sup. sett.	n. sup. totali
Lugagnano	PC	Suburbana	12	11	27	15	2	67
Besenzone	PC	Rurale	9	15	27	17	1	69
Parco Montecucco	PC	Urbana	13	19	26	20	4	82
Corte Brugnatella	PC	Rurale	13	10	27	13	0	63
Cittadella	PR	Urbana	2	9	21	9	1	42
Badia	PR	Rurale	11	12	30	20	1	74
Saragat	PR	Suburbana	11	15	25	16	0	67
Castellarano	RE	Suburbana	9	14	29	21	4	77
S. Lazzaro	RE	Urbana	3	15	23	13	1	55
Febbio	RE	Rurale	5	1	12	3	0	21
S. Rocco	RE	Rurale	17	15	26	17	4	79
Remesina	MO	Suburbana	7	13	20	13	0	53
Parco Ferrari	MO	Urbana	23	14	21	15	1	74
Gavello	MO	Rurale	10	12	25	10	1	58
Parco Edilcarani	MO	Urbana	7	12	19	14	2	54
Giardini Margherita	BO	Urbana	2	11	25	16	2	56
S. Pietro Capofiume	BO	Rurale	15	13	24	17	2	71
Via Chiarini	BO	Suburbana	5	10	22	15	2	54
Castelluccio	BO	Rurale	0	0	0	0	0	0
Gherardi	FE	Rurale	10	10	20	11	2	53
Cento	FE	Suburbana	8	13	18	10	1	50
Villa Fulvia	FE	Urbana	4	11	22	14	0	51
Ostellato	FE	Rurale	15	7	23	14	0	59
Caorle	RA	Urbana	7	5	12	2	0	26
Ballirana	RA	Rurale	5	6	14	4	0	29
Delta Cervia	RA	Suburbana	15	15	18	4	0	52
Parco Bertozzi	RA	Urbana	2	7	13	5	0	27
Parco Resistenza	FC	Urbana	15	13	25	19	3	75
Savignano	FC	Suburbana	0	0	6	1	0	7
Savignano di Rigo	FC	Rurale	0	7	15	7	0	29
Marecchia	RN	Urbana	0	1	6	1	0	8
Verucchio	RN	Suburbana	6	11	19	6	0	42
San Clemente	RN	Rurale	1	5	17	4	0	27
San Leo	RN	Rurale	0	3	15	3	0	21

TAB. 1 SUPERAMENTI MASSIMA MEDIA MOBILE GIORNALIERA

Ozono, numero di superamenti della massima media mobile giornaliera su 8 ore (120 µg/m³) nei mesi marzo-maggio, giugno, luglio, agosto, settembre e totali dal 1 marzo al 30 settembre 2022 nelle stazioni di rilevamento in Emilia-Romagna (tipo stazioni: fondo).

Andamenti concentrazioni di ozono nel periodo aprile-settembre 2022

Superamenti dell'obiettivo a lungo termine per la salute umana (massima media mobile giornaliera su 8h - 120 µg/m³)

Nel 2022 i primi superamenti sono stati registrati il 15 marzo nella stazione di Gherardi/Jolanda di Savoia (FE).

Al 30 settembre il massimo numero di superamenti, 82, è stato registrato nelle stazioni di fondo urbana di Parco Montecucco/Piacenza. In generale i maggiori superamenti si sono avuti nella parte ovest della regione, con l'eccezione di Parco Resistenza/Forlì che ne ha mostrati 75.

Una sola stazione, Castelluccio/Alto Reno Terme (BO), non ha fatto registrare alcun superamento dell'obiettivo a lungo termine per la salute umana.

Superamenti della soglia di informazione (180 µg/m³)

I primi due superamenti della soglia di informazione sono stati registrati il 20 maggio nella stazione Parco Ferrari di Modena.

Nei mesi di giugno e luglio si sono verificati 4 episodi acuti di ozono: il primo dal 12 al 20 giugno, il secondo il 3-4 luglio, il terzo il 14-15 luglio, il quarto dal 21 al 25 luglio. Durante questi episodi le concentrazioni di ozono sono state superiori anche a 200 µg/m³ (13 giugno a Parco Montecucco/Piacenza, 16 giugno a Parco Montecucco/Piacenza, Besenzone e Castellarano, 4 luglio a Castellarano, il 22 luglio a Castellarano), senza però mai raggiungere i 240 (soglia di allarme che deve essere superata per almeno 3 ore consecutive). Il mese di agosto ha visto superare la soglia di informazione solamente per 3 giorni a inizio periodo.

Situazione meteorologica dell'estate 2022

Dal punto di vista meteorologico l'estate 2022 si è contraddistinta per le intense e prolungate onde di calore, condizioni che sono seguite ad analoga situazione registrata da inizio anno, caratterizzata da un fine inverno e una primavera con temperature superiori alla norma. Nel complesso l'estate 2022 è stata la seconda più calda dal 1961, dopo il 2003 e simile all'estate 2012 con un'anomalia stagionale di temperatura media regionale di +1,8 °C rispetto al clima 1991-2020. Il mese di maggio del 2022 è stato il secondo più caldo dal 1961 insieme al 2003 e dopo il 2009.

Da un punto di vista meteorologico il mese di giugno ha fatto registrare

temperature elevate, notevolmente superiori al clima 1991-2020. Risulta inoltre il secondo più caldo dal 1961, dopo il 2003, con valore medio delle temperature massime di 29,8 °C, superiore di 3 °C al periodo climatico precedentemente definito. Il periodo dal 13 al 26 giugno è stato caratterizzato da tempo stabile, dovuto alla presenza quasi costante di un campo di alta pressione di matrice africana sul bacino del Mediterraneo, nonché di un centro di bassa pressione tra l'isola britannica e la penisola iberica. Tale configurazione costituisce una situazione sinottica di straordinaria persistenza che porta a

temperature elevate con diversi picchi prossimi ai massimi assoluti. La media delle massime giornaliere è stata superiore anche di 5 °C rispetto alle attese climatiche. In corrispondenza di questo quadro sinottico si è verificato il primo episodio critico di ozono.

Nel mese di luglio sono state registrate temperature di molto superiori al clima 1991-2020, tanto da risultare il secondo più caldo dal 1961, dopo il 2015, e da far registrare la temperatura media regionale più calda dal 1961. Ciò è stato reso possibile dal persistere di una configurazione sinottica che ha visto la

Nome stazione	Prov.	Zona	n. sup. mar.-mag.	n. sup. giugno	n. sup. luglio	n. sup. agosto	n. sup. sett.	n. sup. totali
Lugagnano	PC	Suburbana	0	0	10	5	0	14
Besenzone	PC	Rurale	0	8	2	1	0	11
Parco Montecucco	PC	Urbana	0	26	13	0	0	39
Corte Brugnatella	PC	Rurale	0	0	5	0	0	5
Cittadella	PR	Urbana	0	0	0	0	0	0
Badia	PR	Rurale	0	4	5	1	0	10
Saragat	PR	Suburbana	0	5	11	0	0	16
Castellarano	RE	Suburbana	0	4	15	0	0	19
S. Lazzaro	RE	Urbana	0	0	4	0	0	4
Febbio	RE	Rurale	0	0	0	0	0	0
S. Rocco	RE	Rurale	0	3	4	0	0	7
Remesina	MO	Suburbana	0	0	3	0	0	3
Parco Ferrari	MO	Urbana	2	0	1	0	0	3
Gavello	MO	Rurale	0	0	3	0	0	3
Parco Edilcarani	MO	Urbana	0	3	7	0	0	10
Giardini Margherita	BO	Urbana	0	2	5	0	0	7
S. Pietro Capofiume	BO	Rurale	0	0	0	0	0	0
Via Chiarini	BO	Suburbana	0	0	5	0	0	5
Castelluccio	BO	Rurale	0	0	0	0	0	0
Gherardi	FE	Rurale	0	0	0	0	0	0
Cento	FE	Suburbana	0	0	0	0	0	0
Villa Fulvia	FE	Urbana	0	0	1	0	0	1
Ostellato	FE	Rurale	0	0	1	0	0	1
Caorle	RA	Urbana	0	0	0	0	0	0
Ballirana	RA	Rurale	0	0	0	0	0	0
Delta Cervia	RA	Suburbana	0	0	1	0	0	1
Parco Bertozzi	RA	Urbana	0	0	0	0	0	0
Parco Resistenza	FC	Urbana	0	3	9	2	0	14
Savignano	FC	Suburbana	0	0	0	0	0	0
Savignano di Rigo	FC	Rurale	0	0	0	0	0	0
Marecchia	RN	Urbana	0	0	0	0	0	0
Verucchio	RN	Suburbana	0	0	0	0	0	0
San Clemente	RN	Rurale	0	0	0	0	0	0
San Leo	RN	Rurale	0	0	0	0	0	0

TAB. 2 SUPERAMENTI SOGLIA DI INFORMAZIONE

Ozono, numero di superamenti della soglia di informazione (180 µg/m³) nei mesi marzo-maggio, giugno, luglio, agosto, settembre e totali dal 1 marzo al 30 settembre 2022 nelle stazioni di rilevamento in Emilia-Romagna (tipo stazioni: fondo).

presenza quasi costante di un campo di alta pressione con caratteristiche subtropicali e di un flusso atlantico che è rimasto sempre a latitudini molto elevate (50° N o superiori). La prima decade ha visto sino al 4 condizioni stabili, avvezione di aria calda e temperature elevate con massimi assoluti domenica 3. È proprio in corrispondenza di questi primi giorni del mese che si è verificato il secondo episodio acuto di ozono. Il successivo periodo di temperature elevate è stato quello dal 14 al 25 luglio, quando le temperature sono risultate superiori alle attese climatiche mediamente di oltre 4 °C. In corrispondenza di questo periodo si sono verificati il terzo e il quarto episodi critici per l'ozono. I giorni dal 21 al 25 luglio sono stati i più caldi del mese (media giornaliera delle massime superiore a 35 °C sull'intero territorio regionale).

Questa prima parte del periodo estivo (aprile-settembre) – normalmente favorevole alla formazione di ozono troposferico – ha mostrato dunque condizioni critiche per questo inquinante.

Si noti infatti il superamento diffuso dell'obiettivo a lungo termine per la protezione della salute, con numero di superamenti che in 13 stazioni risulta essere già superiore al totale dei superamenti occorsi nel periodo aprile-

settembre 2021. Anche l'occorrenza degli episodi acuti (superamenti della soglia di informazione) è risultato in aumento rispetto al 2021 e 2020: nei mesi di giugno e luglio 2022, in 19 stazioni è stato osservato già un numero

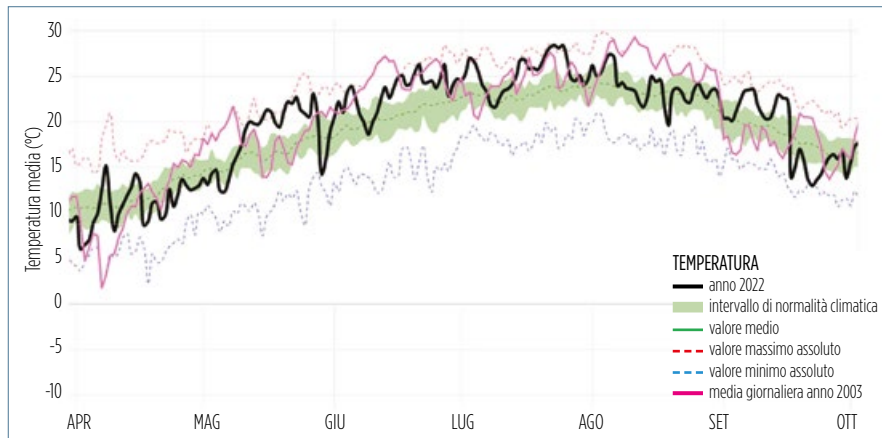


FIG. 1 TEMPERATURA MEDIA 2003 E 2022
Andamento della temperatura media giornaliera in Emilia-Romagna per gli anni 2003 e 2022. La linea rosa rappresenta l'andamento per l'anno 2003, la linea nera l'andamento per il 2022, le linee tratteggiate rossa e blu sono rispettivamente il valore massimo e minimo assoluto di temperatura media giornaliera regionale; l'intervallo verde rappresenta il clima 1991 - 2020

Fonte: Arpae Emilia Romagna, www.arpae.it/it/temi-ambientali/clima.

TAB. 3
CONFRONTO
2003-2022
(MAX GIORNALIERA
MEDIA MOBILE)

Confronto numero di superamenti mensile della massima giornaliera media mobile su 8 ore (120 µg/m³) negli anni 2003 e 2022 in alcune stazioni dell'Emilia-Romagna.

Anno	Mese	Gherardi (FE)	Caorle (RA)	Parco Resistenza (FC)	Giardini Margherita (BO)	S. Pietro Capofiume (BO)	Cittadella (PR)	Marecchia (RN)	S. Lazzaro (RE)
2003	apr	11	0	0	2	0	3	3	0
	mag	19	2	2	10	1	1	12	4
	giu	16	13	18	18	4	18	12	16
	lug	30	1	18	21	0	30	15	28
	ago	23	6	20	17	0	28	19	23
	sett	9	0	1	4	0	6	3	5
2022	apr	2	1	6	0	5	0	0	0
	mag	8	6	9	2	10	2	0	3
	giu	11	5	12	10	12	9	1	14
	lug	18	12	25	25	24	20	6	23
	ago	11	12	19	16	17	9	6	13
	sett	2	2	3	2	2	1	1	1

TAB. 4
CONFRONTO
2003-2022 (SOGLIA
DI INFORMAZIONE)

Confronto numero di superamenti mensile della soglia di informazione (180 µg/m³) negli anni 2003 e 2022 in alcune stazioni dell'Emilia-Romagna.

Anno	Mese	Gherardi (FE)	Caorle (RA)	Parco Resistenza (FC)	Giardini Margherita (BO)	S. Pietro Capofiume (BO)	Cittadella (PR)	Marecchia (RN)	S. Lazzaro (RE)
2003	apr	0	0	0	0	0	0	0	0
	mag	10	0	0	0	0	0	0	0
	giu	51	12	21	42	0	9	15	38
	lug	17	0	1	9	0	49	0	36
	ago	36	0	0	8	0	13	0	17
	sett	0	0	2	0	0	0	0	0
2022	apr	0	0	0	0	0	0	0	0
	mag	0	0	0	0	0	0	0	0
	giu	0	0	3	2	0	0	0	0
	lug	0	0	9	5	0	0	0	4
	ago	2	0	0	0	3	0	0	0
	sett	0	0	0	0	0	0	0	0

di superamenti maggiore rispetto al totale registrato nell'intero periodo aprile-settembre 2021, mentre sono 16 in più rispetto ad aprile-settembre 2020. Agosto ha visto una attenuazione delle anomalie termiche, facendo registrare valori prossimi alla variabilità climatica degli ultimi 30 anni, o tutt'al più di poco superiori alle attese. Tale situazione è stata dovuta all'attenuazione dell'anticiclone africano, che ha comportato una maggiore variabilità nelle condizioni sinottiche rispetto ai mesi precedenti con fenomeni temporaleschi anche intensi avvenuti il 6 agosto e all'inizio della seconda metà del mese. Il mese di settembre si è caratterizzato nella sua prima metà per una configurazione sinottica di tipo estivo; nella seconda metà invece l'ingresso di aria più fredda da nord Europa e una configurazione delle correnti occidentale e nord-occidentale hanno portato condizioni più tipicamente autunnali.

Confronto con il 2003

È interessante effettuare una comparazione con il 2003, anno più caldo dal 1961, mettendo a confronto i superamenti dell'obiettivo a lungo termine per la salute umana e i superamenti della soglia di informazione per quelle stazioni che in quell'anno avevano attive il misuratore di ozono.

Nel 2003 i primi mesi del periodo favorevole alla formazione di ozono sono stati contraddistinti da temperature particolarmente elevate. Il mese di maggio è stato caratterizzato da condizioni di tempo stabili con afflusso di masse d'aria provenienti dal Mediterraneo che hanno portato le temperature medie a valori superiori alla media stagionale di allora. Giugno ha visto la persistenza di un campo anticiclonico ben consolidato sul bacino del Mediterraneo, che ha comportato il mancato ricambio della massa d'aria presente nei bassi strati dell'atmosfera e fenomeni di compressione della massa d'aria, determinati dagli alti valori di pressioni presenti nella media troposfera. Tale quadro sinottico ha determinato l'occorrenza di forti anomalie positive di temperatura. Anche il mese di luglio è stato caratterizzato da temperature elevate con anomalie positive ovunque in tutta la regione. Differentemente dal 2022, il mese di agosto 2003 ha visto persistere le condizioni di stabilità del periodo precedente; le temperature si sono

mantenute elevate con forti anomalie nei valori massimi.

Nel mese di settembre questa persistente situazione sinottica si è interrotta per il transito di correnti instabili di provenienza atlantica che hanno portato all'abbassamento delle temperature, anche al di sotto della media stagionale. Nella *figura 1* si riporta l'andamento della temperatura media giornaliera del periodo aprile-settembre in Emilia-Romagna negli anni 2003 e 2022. Nella *tabella 3* vengono riportati il numero di superamenti dell'obiettivo a lungo termine per la salute umana e della soglia di informazione in alcune stazioni per i mesi di aprile, maggio, giugno, luglio, agosto e settembre degli anni 2003 e 2022.

Per alcune stazioni, come San Pietro Capofiume/Molinella, Caorle/Ravenna e Parco Resistenza/Forlì, complessivamente il periodo aprile-settembre 2022 risulta peggiore o simile rispetto a quello del 2003. Altre stazioni, come Gherardi/Jolanda di Savoia, Giardini Margherita/Bologna, Cittadella/Parma, Marecchia/Rimini mostrano un comportamento opposto, cioè un numero di superamenti dell'obiettivo a lungo termine per la protezione della salute umana maggiore nel 2003 rispetto al 2022. San Lazzaro/Reggio Emilia ha registrato nel 2022 un numero di superamenti inferiore, ma che non si discosta tanto da quelli avvenuti nel 2003, con l'eccezione del mese di agosto.

Il numero di superamenti della soglia di informazione è risultato di gran lunga maggiore nel 2003. I dati delle stazioni della rete di monitoraggio che erano attive nel 2003 mostrano, con l'eccezione di San Pietro Capofiume, una condizione generale di criticità, con episodi acuti occorsi sull'intero territorio regionale. Purtroppo nel 2003 non erano attive le stazioni della provincia di Piacenza, che nel 2022 sono parte della rete regionale di monitoraggio e che hanno rilevato importanti superamenti.

Discussione

L'andamento delle condizioni meteorologiche estive del 2022, a differenza delle due estati passate, sembra spiegare i valori elevati delle concentrazioni di ozono osservate da maggio a luglio. Tuttavia, viste le condizioni meteorologiche simili tra il 2003 e il 2022, sarebbe stato lecito aspettarsi – durante questi mesi del 2022 – concentrazioni ben più elevate durante

gli episodi acuti e un numero di giorni con superamenti maggiore di quelli che invece si sono rilevati.

Le motivazioni che potrebbero essere sottese a quanto osservato sono probabilmente legate alla fenomenologia complessa che caratterizza questo inquinante e, in generale, alla non linearità dei fenomeni associati alla produzione e alla distruzione della molecola di ozono.

In particolare, le cause di quanto misurato potrebbero essere ricercate sia nei quantitativi delle due grandi classi di composti precursori – gli ossidi di azoto e i composti organici volatili – emessi e presenti in atmosfera, nonché nei diversi rapporti tra questi, e come questi rapporti abbiano agito in presenza di temperature e radiazione solare come quelle monitorate. Anche la presenza di concentrazioni di vapor d'acqua (assolute e relative) potrebbero aver giocato un ruolo attualmente non completamente chiaro nelle reazioni chimiche coinvolte.

Risulta difficile studiare le emissioni dei composti precursori dell'ozono, per le lacune di dati a livello regionale per entrambi gli anni. Essendo tuttavia disponibili i dati dell'inventario annuale delle emissioni di inquinanti Corinair predisposto da Ispra su base nazionale e disaggregato a livello regionale e provinciale per gli anni più vicini a quelli di interesse, cioè il 2000, il 2005 e il 2019 (ultimo disponibile), si può da qui partire per tentare una prima analisi.

Come è evidente dal grafico di *figura 2*, dal 2000 si è avuta una drastica riduzione delle emissioni di ossidi di azoto in atmosfera, che risultano diminuite di quasi il 60%. Non altrettanto è accaduto ai composti organici volatili non metanici (NmVoc), che sono decresciuti in misura molto minore sino al 2015 (-27%), per poi risalire leggermente nel 2019 (-25% dal 2000).

Il rapporto fra NmVoc e NO_x (*figura 3*) risulta in aumento e questo è dovuto alla maggiore riduzione di NO_x rispetto a quelle di NmVoc.

Bisogna tenere ciò in attenta considerazione, a causa della non linearità dei fenomeni di produzione e distruzione di ozono.

Queste diminuzioni differenziate potrebbero essere in parte motivo della riduzione del numero di episodi acuti, anche in termini di riduzione delle concentrazioni e quindi di riduzione del numero di superamenti della soglia di informazione (ricordiamo che la soglia di allarme non è più superata dal 2004).

La relazione tra la concentrazione dei due principali gruppi di precursori e la produzione di ozono troposferico è molto complessa da valutare, data la natura altamente non lineare. La sua comprensione e corretta definizione è fondamentale in quanto alla base di una buona strategia di intervento per ridurre le concentrazioni di inquinanti fotochimici.

L'ozono viene prodotto nella troposfera a seguito di un complesso insieme di reazioni che coinvolgono i composti organici volatili e gli ossidi di azoto. Nella figura 4 si riporta lo schema delle reazioni dei processi fotochimici che portano alla formazione di ozono. La figura mostra una via possibile, basata sul radicale metilico (CH_3). Cicli di reazione simili sono possibili con radicali idrocarburici più lunghi e complessi (da Oke et al., 2017).

La parte dello schema su sfondo azzurro illustra il processo che porta alla formazione di ozono a partire dagli ossidi di azoto. Il rapporto tra diossido di azoto (NO_2) e monossido di azoto (o ossido nitrico, NO) stabilisce un limite alle concentrazioni di ozono ed è quindi un parametro chiave per valutare il potenziale di formazione di ozono. Tale processo potrebbe comportare la formazione e distruzione continua di ozono, con un bilancio netto pari a zero, se non ci fosse la simultanea presenza di Voc, che comporta un insieme di reazioni complementari, che convertono NO in NO_2 senza "consumare" ozono. I Voc reagiscono con i radicali ossidrilici OH (R4) per formare radicali perossidi (R5) i quali ossidano NO . Questo impedisce a NO di reagire con l'ozono e i livelli di ozono aumentano. I Voc ossidano quindi NO a NO_2 lasciando pertanto l'ozono formatosi dalle reazioni R1 e R2 descritte nella parte alta dello schema, su sfondo blu e riducendo la probabilità della reazione R3, che comporta il consumo di ozono. L'insieme di reazioni nella parte inferiore della figura 4 (in rosso) possono essere eseguite più volte e reintegrare il serbatoio di NO_2 senza distruggere una quantità equivalente di ozono.

Il ruolo svolto dalla radiazione solare nei meccanismi di formazione dell'ozono troposferico spiega l'andamento temporale della sua concentrazione al suolo, caratterizzato da una forte componente stagionale e da una componente giornaliera. I radicali ossidrilici giocano un ruolo fondamentale nei processi di formazione dell'ozono in quanto reagiscono sia

con Voc sia con NO_x e la regolazione della concentrazione di ozono è funzione sia delle concentrazioni di Voc sia di NO_x . Solitamente, con concentrazioni più elevate di Voc e NO_x , le concentrazioni di ozono aumentano. La concentrazione massima di ozono

che può essere raggiunta, tuttavia, dipende dal rapporto tra Voc e NO_x . Con un elevato rapporto Voc/ NO_x il radicale reagisce principalmente con i Voc, per valori bassi di tale rapporto può dominare la reazione con NO_x . Quando il rapporto di concentrazione

FIG. 2
NO_x E NMVOC

Andamento delle emissioni di ossidi di azoto e composti organici volatili non metanici dal 2000 al 2019, espressi come percentuale rispetto al 2000.

Fonte: dati Ispra, elaborazione Arpae.

— NO + NO₂
— NMVOC

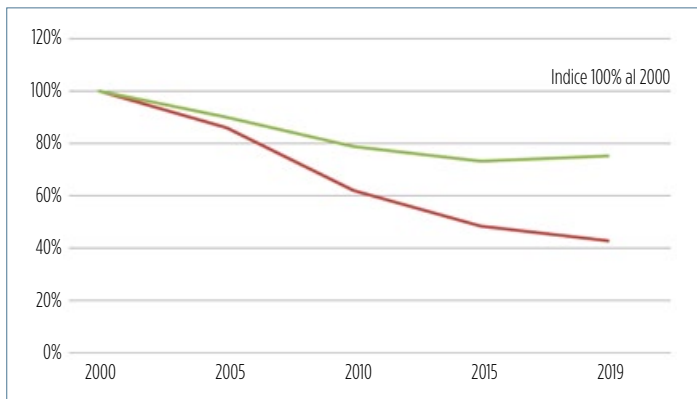


FIG. 3
RAPPORTO
NMVOC/NO_x

Andamento del rapporto delle emissioni di composti organici volatili non metanici e ossidi di azoto dal 2000 al 2019.

Fonte: dati Ispra, elaborazione Arpae.

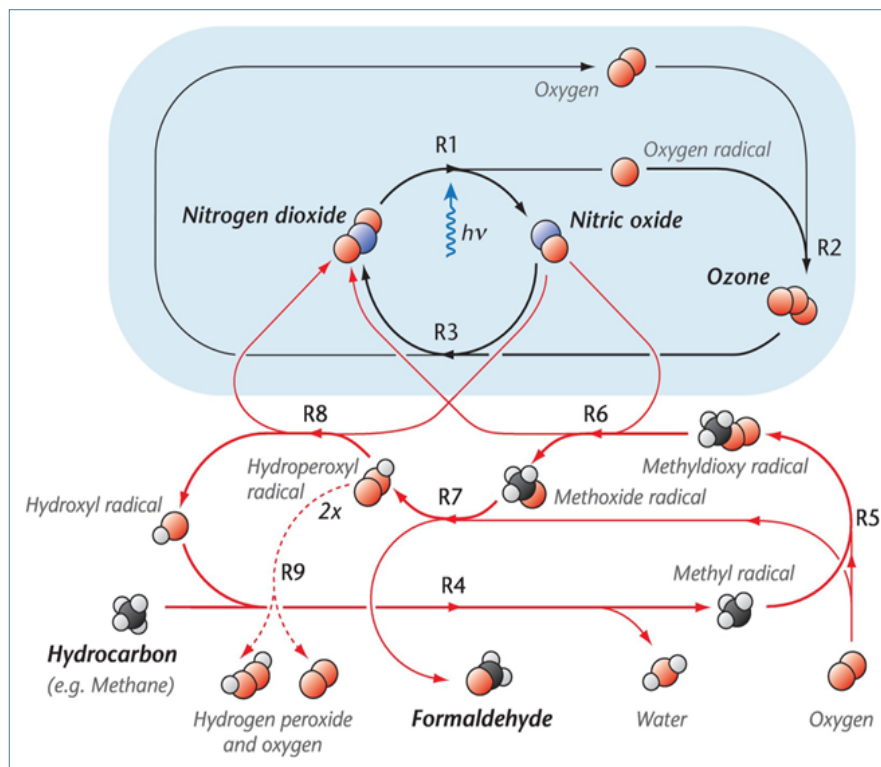
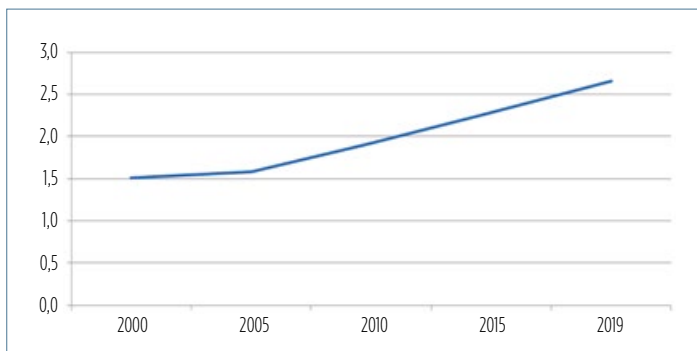


FIG. 4 POSSIBILE SET DI REAZIONI CHE PORTANO ALLA FORMAZIONE DI OZONO

Schema delle reazioni dei processi fotochimici che portano alla formazione di ozono. La figura mostra una via possibile, basata sul radicale metilico (CH_3). Cicli di reazione simili sono possibili con radicali idrocarburici più lunghi e complessi.

Fonte: Oke et al., 2017.

tra Voc e NO_x è approssimativamente di 5,5:1 il radicale ossidrilico reagisce in egual modo con entrambi i precursori. La reazione del radicale ossidrilico con NO_x rimuove il radicale dal ciclo di ossidazione dei Voc, ritardando la produzione di ozono. Quando il rapporto Voc/ NO_x è molto elevato il radicale reagisce prevalentemente con i Voc. In questo caso i prodotti intermedi della reazione dei Voc con il radicale generano nuovi radicali, aumentando quindi la produzione di ozono.

Ne consegue che le concentrazioni atmosferiche iniziali (e le relative emissioni) di Voc e NO_x non sono direttamente proporzionali alla concentrazione massima di ozono che si forma alla fine. La complessa serie di reazioni chimiche interessate alla produzione di ozono introduce pertanto quegli elementi di non linearità nella relazione sorgenti/precursori/ concentrazione di ozono in atmosfera; non è detto quindi che a una determinata riduzione delle emissioni di precursori corrisponda un'equivalente riduzione della concentrazione di ozono. Le strategie di contenimento dell'ozono trovano i maggiori ostacoli proprio nella mancata linearità della risposta tra riduzione della concentrazione dei precursori e riduzione della concentrazione dell'ozono stesso.

Un modo conveniente di illustrare la relazione esistente tra la concentrazione di ozono e quella dei suoi precursori è dato dalle funzioni isoplete, ovvero linee di uguale concentrazione di ozono in funzione di diverse concentrazioni di ossidi di azoto e di composti organici volatili. Nella figura 5 ne è riportato un esempio, ottenuto da numerose simulazioni modellistiche dei livelli massimi di ozono raggiunto per irraggiamento di una miscela di NO_x e Voc.

Se i livelli di NO_x sono alti ma i livelli di Voc sono bassi, l'ozono non si formerà o se ne formerà poco. Se i livelli di Voc sono alti e i livelli di NO_x sono bassi, le concentrazioni di ozono sono anch'esse basse. Quando i livelli di NO_x e Voc sono entrambi alti, l'ozono aumenta. Il punto nel diagramma rappresenta il valore 5,5:1 del rapporto di Voc/ NO_x in cui si ha egual reazione dei due precursori con il radicale ossidrilico. In queste condizioni, una diminuzione delle concentrazioni di NO_x favorisce la formazione di ozono sino a un certo punto. In condizioni di concentrazioni di NO_x sufficientemente basse, o di rapporto Voc/ NO_x sufficientemente alto, un ulteriore decremento di NO_x favorisce le reazioni che coinvolgono i radicali perossidici che

FIG. 5 FORMAZIONE OZONO

Diagramma isopleatico dell'ozono che mostra la dipendenza della formazione di concentrazioni di ozono urbano massimo (isolinee in ppb) dalla miscela dei Voc iniziali (asse x in ppb di carbonio) e degli NO_x totali iniziali ($\text{NO} + \text{NO}_2$ in ppb).

Fonte: Seinfeld & Pandis, 2016.

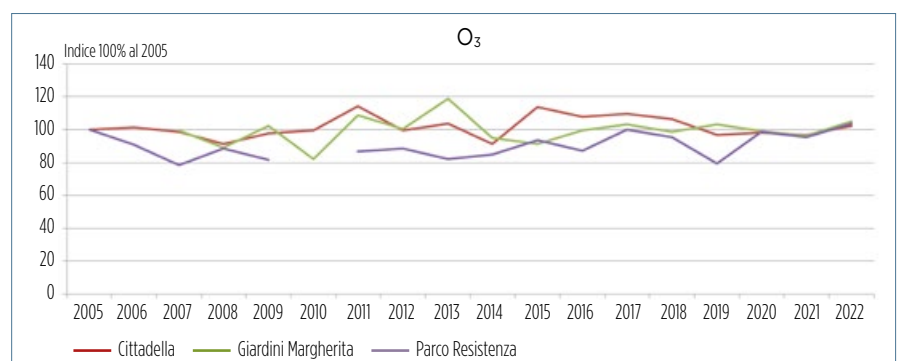
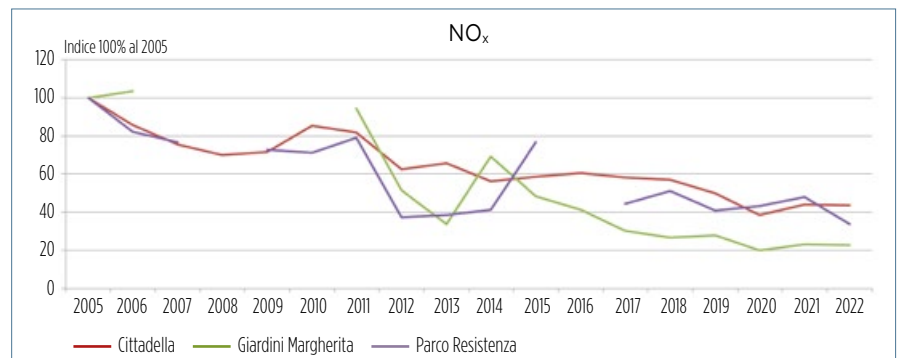
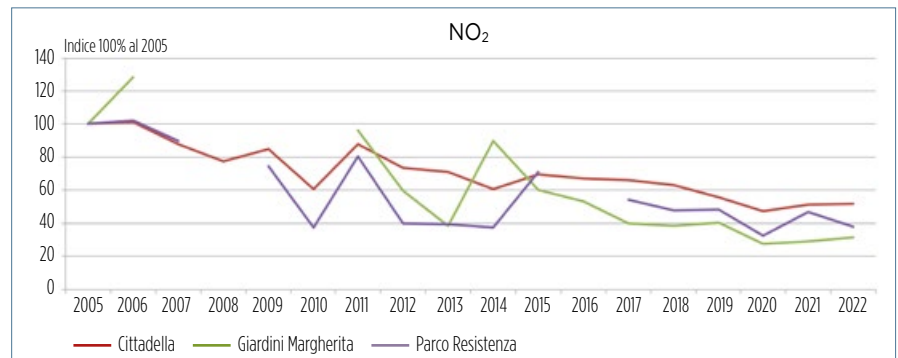
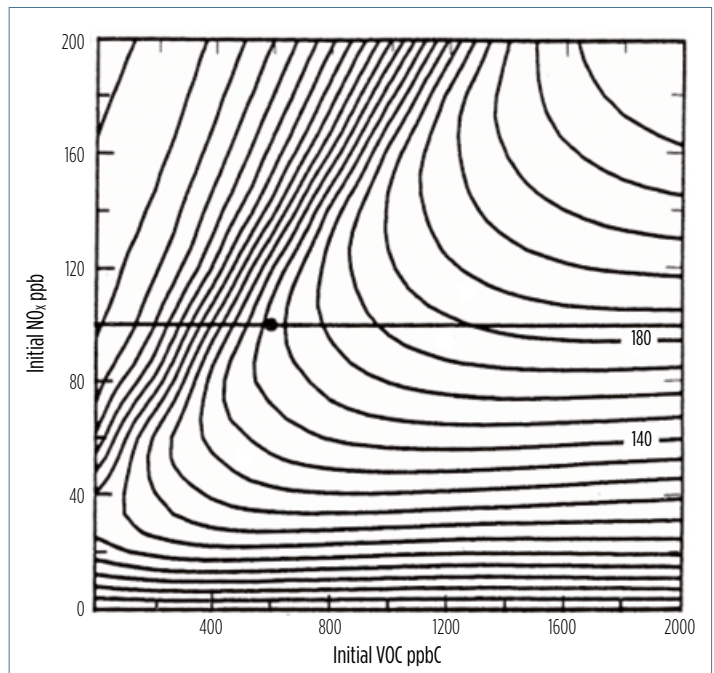


FIG. 6 MEDIE NO_2 , NO_x E OZONO

Andamento della variazione percentuale rispetto al 2005 delle medie di NO_2 , NO_x e ozono calcolate su dati osservati da aprile a settembre nelle stazioni di Cittadella/Parma, Giardini Margherita/Bologna e Parco Resistenza/Forlì.

ritardano invece la formazione di ozono. Pertanto la variazione di concentrazioni di NO_x può comportare un aumento o una riduzione delle concentrazioni di ozono a seconda del rapporto Voc/NO_x che risulta prevalere. Un aumento delle concentrazioni di Voc generalmente si traduce in maggiori concentrazioni di ozono.

Un rapporto Voc/NO_x sufficientemente basso tale da sfavorire la formazione di ozono è tipico delle aree urbane o delle immediate vicinanze di sorgenti puntuali di NO_x . In queste aree le concentrazioni di NO_x sono molto elevate, con prevalenza di NO che distrugge immediatamente l'ozono che si forma. Per contro, le aree rurali sono caratterizzate da tassi di Voc/NO_x abbastanza elevati, a causa della rapida rimozione di NO_x , derivanti da sorgenti lontane, rispetto a quella di Voc , unita alla consueta assenza di forti sorgenti locali dell' NO_x stesso. Qui l'indisponibilità di NO_x governa la produzione di ozono.

La complessità delle reazioni chimiche e la non linearità nella relazione sorgenti di precursori/concentrazione di ozono in atmosfera, rendono difficile comprendere ciò che è alla base del comportamento dell'ozono nel 2022, confrontato con l'andamento del 2003, avente caratteristiche meteorologiche simili sino a luglio, se cioè sia dovuto alla riduzione delle emissioni dei precursori o se vi siano altri fattori che giocano un ruolo predominante. Non aiuta in ciò la differenziazione nelle riduzioni delle emissioni dei due precursori avute nel periodo 2000-2019 (vedi figura 2). Sarebbe utile disporre di misure continue di Voc sul territorio regionale; questa lacuna conoscitiva rende ancor più complessa l'interpretazione della fenomenologia, anche nel capire se stia cambiando qualcosa nella dinamica dei processi. Da un punto di vista delle concentrazioni rilevate in aria si osserva come, nell'arco temporale 2005-2022, gli andamenti del valore medio di biossido di azoto e di ossidi di azoto nel periodo aprile-settembre, denotano una riduzione. Nella figura 6 l'andamento è espresso come variazione percentuale rispetto ai valori medi del 2005.

Per NO_2 l'evidenza delle riduzioni è in linea con l'andamento e il trend delle medie annuali riscontrate da tempo in Emilia-Romagna e anche a livello nazionale ed europeo (dati Arpae su https://bit.ly/NO2_ER; Snpa, 2020; Eea 2022) e anche con quello delle emissioni degli stessi inquinanti (vedi figura 2). A tale riduzioni non corrisponde però analogo andamento per la media di

ozono, calcolata sempre nel periodo aprile-settembre, ed espressa come variazione percentuale rispetto al 2005. Tale andamento è legato a quegli elementi di non linearità di cui sopra, che riguardano non solo le emissioni di precursori, ma anche le concentrazioni degli stessi, coinvolti nella formazione dell'ozono.

Analisi dei trend

L'osservazione e lo studio dell'andamento temporale delle concentrazioni degli inquinanti atmosferici forniscono importanti informazioni per stabilire se un inquinante è cresciuto o diminuito nel corso del tempo. L'analisi del trend della qualità dell'aria ha lo scopo di descrivere in modo sintetico e in forma aggregata la qualità dell'aria in regione, per valutarne la tendenza sul lungo periodo, attraverso un'analisi robusta dal punto di vista statistico. L'analisi è stata condotta utilizzando i dati delle stazioni della Rete regionale di qualità dell'aria (Rrqa) di Arpae durante il periodo 2013-2021. La scelta del periodo di analisi è dovuta alla necessità di utilizzare serie storiche di dati provenienti da una rete di monitoraggio stabile nel tempo. I dati rilevati dalle stazioni di misura vengono preventivamente preparati e sottoposti a controllo di qualità. Inoltre, poiché le concentrazioni degli inquinanti oggetto di studio mostrano tutte una spiccata stagionalità, i valori vengono destagionalizzati, sottraendo dai dati misurati il valore medio tra tutte le misure effettuate da quella stazione nella sua storia nello stesso mese.

I dati così elaborati sono poi stati analizzati mediante il metodo di Theil-Sen. Questo metodo stima un trend lineare nella serie e calcola il relativo intervallo di confidenza al 95% (limiti entro i quali si ha una confidenza al 95% che vi sia compreso il vero valore del

parametro nella popolazione). Il ricorso agli intervalli di confidenza fornisce oltre alla significatività statistica della stima, anche l'ampiezza della scala di valori al cui interno sicuramente si colloca quello reale, visualizzando così l'entità

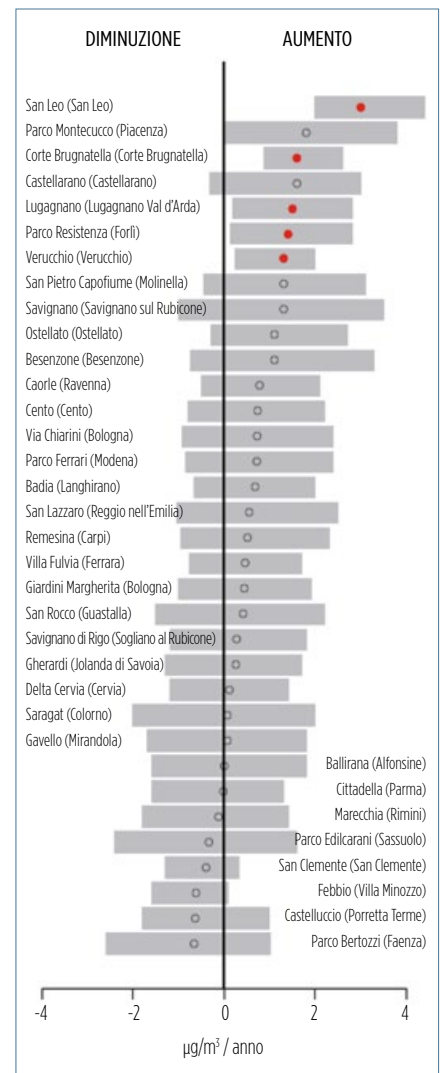
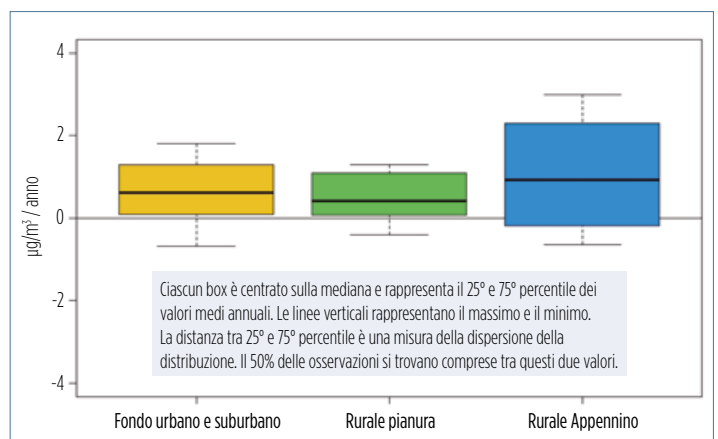


FIG. 7 TREND OZONO 2013-2021
Stima del trend delle concentrazioni orarie di ozono, calcolato per ciascuna stazione di misura sui dati delle stazioni di monitoraggio selezionate disponibili nel periodo 2013-2021. I cerchietti indicano il trend, il colore esprime la significatività statistica (blu=diminuzione significativa; rosso=aumento significativo; grigio=trend non significativo). La barra grigia identifica l'intervallo di confidenza del 95%.

FIG. 8 TREND OZONO

Distribuzione del tasso di variazione annuale (trend) delle concentrazioni medie giornaliere di ozono, calcolato sui dati disponibili nel periodo 2013-2021. I valori risultanti dallo studio del trend sui dati rilevati dalle stazioni di misura sono rappresentati come boxplot, suddivisi per tipologia di stazione.



dell'incertezza comunque connessa al carattere campionario dell'osservazione. Il metodo di Theil-Sen è uno dei più utilizzati per la stima di trend lineari e ha il vantaggio di produrre intervalli di confidenza accurati anche quando i dati non sono distribuiti normalmente e nel caso di eteroschedasticità (varianza dell'errore non costante). Infine, tiene conto del fatto che le serie storiche di dati di qualità dell'aria sono autocorrelate.

L'analisi, effettuata sull'intero anno, mostra una tendenza al rialzo nella maggior parte delle stazioni, ma gli intervalli di confidenza sono ampi e quasi tutti non significativi, con l'eccezione di 5 stazioni (con cerchietto rosso nella figura 7). Ulteriori analisi sono state poi condotte, suddividendo le stazioni disponibili in 3 classi in base al tipo: fondo urbano/suburbano, fondo rurale in pianura, fondo rurale in Appennino. I risultati sono presentati in forma aggregata per tipologia di stazione, mediante *boxplot* (figura 8).

Un'altra metrica utile ai fini di un'analisi del trend, utilizzata anche in ambito europeo (Jonson et al., 2006), è la media delle dieci più alte concentrazioni massime giornaliere di ozono (Mtdm), nel periodo aprile-settembre, corrispondente approssimativamente alla media dei dati $\geq 95^\circ$ percentile. È un indicatore dei processi fotochimici, utilizzato cioè come una *proxy* per la formazione dell'ozono fotochimico. L'indicatore Mtdm è stato calcolato per 3 stazioni di fondo urbano per il periodo 2001-2022 e per 3 stazioni di fondo rurale per il periodo 2005-2022. La scelta delle stazioni è da ricondursi alla disponibilità di dati per serie storiche così lunghe e alla loro qualità (figure 9 e 10). Dall'analisi non si evince un trend significativo per le stazioni di fondo urbano e rurale considerate e la variabilità interannuale sembra dovuta alle elevate fluttuazioni interannuali nelle concentrazioni, dovute alla meteorologia.

L'influenza dei cambiamenti climatici

I cambiamenti climatici avranno un'influenza sulla qualità dell'aria che respireremo in futuro. Il legame fra l'ozono e cambiamenti climatici si esplica, come già dibattuto, attraverso alcune forzanti meteorologiche. La forte dipendenza dei livelli di ozono dalla meteorologia suggerisce che i cambiamenti climatici previsti potrebbero anche portare all'aumento

delle concentrazioni di ozono: l'alterazione della frequenza, durata e gravità delle onde di calore, della stabilità atmosferica e le variazioni nella distribuzione delle precipitazioni, potrebbero favorire ulteriormente la produzione di ozono, comportando il prolungamento dei picchi e l'aumento delle loro concentrazioni.

Simona Maccaferri, Chiara Agostini, Vanes Poluzzi

Centro tematico regionale Qualità dell'aria, Arpa Emilia-Romagna

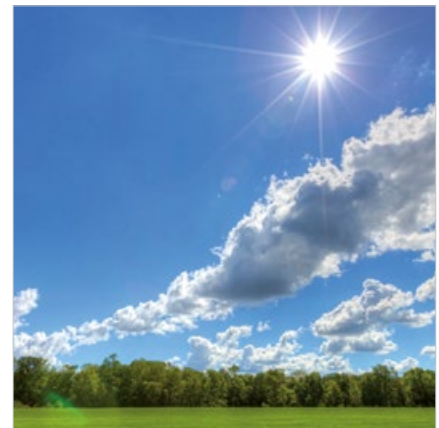


FIG. 9
MTDM FONDO URBANO

Mtdm nel periodo aprile-settembre delle stazioni di fondo urbano Cittadella/Parma, Giardini Margherita/Bologna e Parco Resistenza/Forlì.

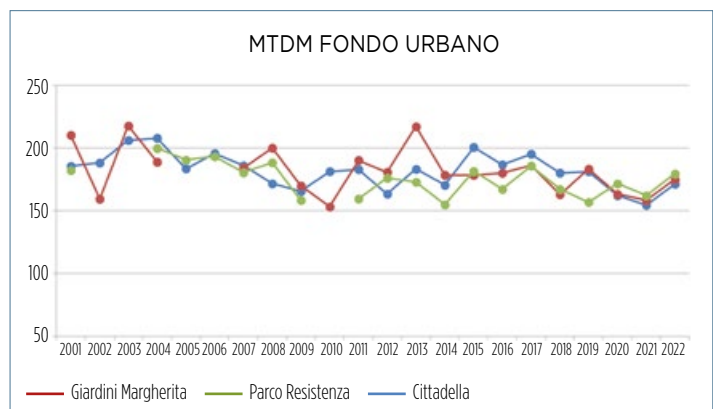
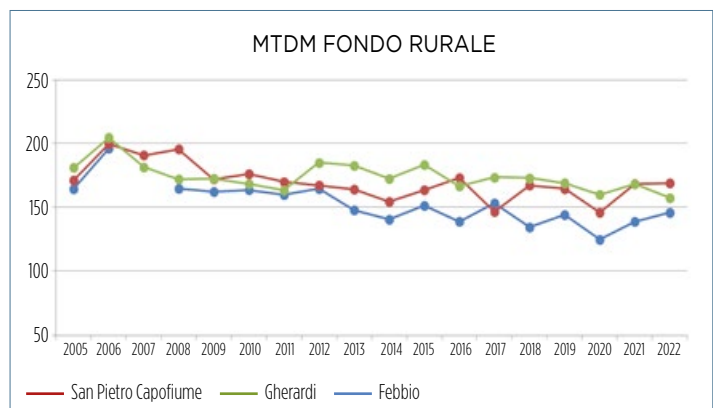


FIG. 10
MTDM FONDO RURALE

Mtdm nel periodo aprile-settembre delle stazioni di fondo rurale Febbio/Reggio Emilia, San Pietro Capofiume/Bologna e Gherardi/Ferrara.



RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Denman K., Brasseur G., Chidthaisong A., Ciais P., Cox P., Dickinson R., Hauglustaine D.A., Heinze C., Holland E., Jacobs D., Lohmann U., Ramachandran S., Leite da Silva Dias P., Wofsy S., Zhang X., 2007, "Coupling between changes in the climate system and biogeochemistry", in Solomon S., Quin D., Manning M., Chen Z., Maquis M., Averyt K., Tignor M., Miller H. (eds.), *Climate Change 2007: The physical science basis. Contribution of Working group I to the Fourth Assessment Report on the IPCC. International Panel on Climate Change*, Cambridge, UK: 500-588 pp.
- Eea, 2022, *Air quality in Europe 2022*, Report no. 05/2022, doi: 10.2800/488115, 164 pp.
- Jonson J., Simpson D., Fagerli H., Solberg H., 2006, "Can we explain the trends in European ozone levels?", *Atmos. Chem. and Phys.*, 6, 51-66.
- Oke T.R., Mills G., Christen A., Voogt J.A., 2017, *Urban climates*, Cambridge University Press, 519 pp., doi: <https://doi.org/10.1017/9781139016476>.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N., 2016, *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*, John Wiley & Sons Inc., 1152 pp.
- Snpa, 2020, *La qualità dell'aria in Italia. Edizione 2020*, Rapporti 17/2020, 590 pp.