

TEORIA, MISURE E MODELLI DELLA TURBOLENZA E DELLA DISPERSIONE NELLO STRATO LIMITE ATMOSFERICO



Volume 3

Modelli di Dispersione degli Inquinanti in Aria

Roberto Sozzi

Laura Bennati

Giampietro Casasanta

Marzio Invernizzi

**TEORIA, MISURE E MODELLI
DELLA TURBOLENZA E DELLA DISPERSIONE
NELLO STRATO LIMITE ATMOSFERICO**

Volume 3

Modelli di Dispersione degli Inquinanti in Aria

*Roberto Sozzi
Laura Bennati
Giampietro Casasanta
Marzio Invernizzi*

**TEORIA, MISURE E MODELLI DELLA TURBOLENZA E DELLA DISPERSIONE NELLO
STRATO LIMITE ATMOSFERICO**

Volume n. 3 - Modelli di dispersione degli inquinanti in aria

Roberto Sozzi, Laura Bennati, Giampietro Casasanta, Marzio Invernizzi

ARPA Lazio – 2025

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Coordinamento editoriale: ARPA Lazio – Area sistemi operativi e gestione della conoscenza

Foto di copertina

Centrale Termoelettrica ENEL Tor Valdaliga Nord – Civitavecchia (Foto: ENEL)

Elaborazione della copertina e stampa: KREA L'Idea snc - Roma

PRESENTAZIONE

È con grande piacere che metto a disposizione delle istituzioni, della comunità scientifica e di tutti gli attori che operano nel settore ambientale, con particolare riguardo alla qualità dell'aria e alla meteorologia applicata, questa opera frutto di un intenso e prolungato impegno profuso negli anni dall'Agenzia con il contributo di prestigiose collaborazioni.

L'opera, articolata in tre volumi per un totale di oltre 2300 pagine, affronta in modo sistematico e approfondito le basi teoriche, le metodologie di misura e i modelli della turbolenza e della dispersione atmosferica nello strato limite, ambito di studio fondamentale per la comprensione e la gestione dei processi di trasporto e diffusione degli inquinanti in atmosfera.

Oltre al suo valore scientifico, il lavoro si configura come uno strumento tecnico-operativo utile per le attività istituzionali di controllo e monitoraggio ambientale, pianificazione territoriale e gestione delle emergenze, in linea con le funzioni attribuite dalla legge al Sistema Nazionale per la Protezione Ambientale (SNPA) e con gli obiettivi di tutela ambientale e protezione della salute pubblica.

Desidero ringraziare sentitamente tutti coloro che hanno contribuito alla realizzazione di questa pubblicazione: gli autori, i revisori scientifici, i tecnici e i funzionari dell'Agenzia che, con dedizione e competenza, hanno reso possibile la concretizzazione di un progetto editoriale così complesso e ambizioso.

Con l'auspicio che questa opera possa rappresentare un punto di riferimento duraturo, contribuendo alla crescita delle conoscenze, al rafforzamento delle competenze tecniche e scientifiche e al miglioramento delle attività di monitoraggio, valutazione e gestione della qualità dell'aria, auguro agli interessati una proficua lettura.

Tommaso Aureli
Direttore Generale ARPA Lazio

PREMESSA

VOLUME 3

Era alla dispersione degli inquinanti in aria che alcuni dei lettori probabilmente volevano arrivare fin dal principio e ora finalmente ci si sta arrivando. Forti di tutto quello che abbiamo appreso (con fatica) nei due volumi precedenti procediamo ora alla presentazione delle diverse metodologie, alcune semplici altre notevolmente complesse, con cui descrivere matematicamente come le diverse sostanze gassose e particellari, una volta emesse dalle diverse sorgenti attive, vengono trasportate in atmosfera dal moto medio delle masse d'aria e vengono disperse dalla turbolenza sempre attiva nel *PBL*. Durante la loro dispersione in aria, le varie sostanze subiscono reazioni chimiche e fotochimiche e di tutto ciò forniamo un quadro non eccessivamente approfondito, vista la complessità del problema e gli interrogativi che ancora ora sussistono in proposito. Per essa è preferibile affidarsi a fonti più autorevoli, come il ponderoso libro di Seinfeld e Pandis. Oltre a trasformarsi chimicamente durante il loro trasporto e dispersione nel *PBL*, le varie sostanze subiscono processi di impoverimento dovuti alla deposizione secca ed umida che tratteremo con un certo approfondimento soprattutto in funzione dal loro inserimento nei modelli.

A questo punto presenteremo formalmente la teoria Euleriana e Lagrangiana della dispersione delle sostanze in aria e, partendo da questa base teorica, presenteremo nel dettaglio i principali modelli attualmente utilizzati per descrivere la dispersione delle sostanze e quindi ottenere la distribuzione nello spazio e nel tempo della loro concentrazione media (che è la base conoscitiva principale per quantificare lo Stato della Qualità dell'Aria). La presentazione sarà bottom-up, cioè prima descriveremo nei dettagli i modelli più semplici, normalmente utilizzati per ottenere un quadro di prima approssimazione e successivamente i modelli di maggiore complessità.

I primi ad essere considerati sono inevitabilmente gli storici Modelli Gaussiani plume e la loro evoluzione naturale costituita dai Modelli Stazionari Ibridi. Formalmente derivabili come soluzione stazionaria dell'equazione Euleriana (ed anche Lagrangiana) del trasporto e della dispersione, ma profondamente semiempirici, ancor oggi essi costituiscono spesso il primo strumento operativo con cui trattare l'inquinamento atmosferico. Di essi presenteremo con un certo dettaglio anche le loro evoluzioni semiempiriche che li rendono capaci di trattare la dispersione delle emissioni prodotte da sorgenti non puntuali (lineari, areali e volumetriche), la deposizione secca ed umida delle diverse sostanze emesse e, in modo semplificato ma realistico, anche alcune trasformazioni chimiche.

Successivamente tratteremo i Modelli Euleriani a griglia. Essi attualmente costituiscono, utilizzati assieme ai modelli descrittivi dell'evoluzione del *PBL*, la base che, incorporando la chimica dell'atmosfera ed i processi di impoverimento, consente la costruzione di sistemi modellistici per il controllo e la previsione della qualità dell'aria di un territorio a grande scala, come il tipico territorio regionale.

Vengono poi presentati in maniera sintetica i Modelli Gaussiani a Puff, nati originariamente come sistemi modellistici non stazionari per gestire situazioni emergenziali, sono poi evoluti fino a diventare strumenti modellistici capaci di ricostruire (e prevedere se l'input meteorologico è una previsione) lo Stato della Qualità dell'Aria su territori di dimensioni ragguardevoli, come il tipico territorio regionale. Essi, storicamente, hanno operato quando la disponibilità effettiva dei Modelli Euleriani a griglia era ridotta e la loro importanza pratica è progressivamente diminuita col tempo anche se tuttora costituiscono un valido strumento modellistico in molte situazioni pratiche.

La rassegna di modelli capaci di ricostruire e/o prevedere la distribuzione spaziale e temporale della concentrazione media di sostanze gassose e particellari si conclude poi con una descrizione la più dettagliata possibile dei Modelli Lagrangiani a Particelle che a nostro avviso costituiscono lo strumento operativo migliore e più versatile per trattare le problematiche dell'inquinamento atmosferico. Abbiamo cercato di organizzare la descrizione di questa tipologia di modelli in modo da evidenziare innanzitutto le basi teoriche (poco usuali) su cui essi si fondano e, successivamente, mettendo in risalto le metodologie implementative in modo da rendere chiaro al lettore come tali modelli vengono di fatto realizzati, come essi trattano alcuni aspetti importanti del processo di dispersione (in particolare il *plume rise* e le condizioni iniziali ed al contorno) e come essi possono interiorizzare a vari livelli di complessità i processi di deposizione (secca ed umida) e la chimica dell'atmosfera.

Il libro si conclude con un argomento che nulla ha a che fare col concetto attuale di inquinamento atmosferico ed è quello della misura e della modellizzazione delle fluttuazioni di concentrazione. La motivazione che ci ha spinto ad affrontare con un certo dettaglio questo insolito argomento non sta in un inutile sfoggio culturale di conoscenze apparentemente esotiche, ma è legato al fatto che oltre all'inquinamento atmosferico consueto ci sono altri problemi di ampio impatto sociale che derivano dalla dispersione degli

inquinanti in aria. Sicuramente la molestia olfattiva è un problema attuale e vasto e, solo recentemente, anche la normativa vigente lo vede come un aspetto particolare di inquinamento atmosferico, ma ad essa si aggiungono i problemi tossicologici legati alla presenza in aria di sostanze altamente nocive all'organismo umano che derivano o da eventi incidentali o da possibili atti terroristici. Come ormai è ben chiaro, sia la molestia olfattiva che gli effetti tossicologici derivanti dalla presenza in aria di un numero rilevante di sostanze (normalmente gassose) non sono legate ad esposizioni di lunga/media durata (quindi alla *concentrazione media*), ma ai *picchi* pressoché istantanei di concentrazione. Dato che i modelli presentati per l'inquinamento atmosferico non sono capaci di trattare correttamente queste situazioni, purtroppo attuali, nell'ultimo capitolo del libro abbiamo affrontato il tema cercando di descrivere le peculiarità teoriche della statistica della *concentrazione istantanea* di una sostanza in aria (e quindi del suo valore di picco), indicando inoltre strategie modellistiche realistiche con cui modellizzare i picchi di concentrazione. Oltre a ciò, sono state poi illustrate possibili metodologie per la misura (diretta e indiretta) e per la stima di tali concentrazioni di picco anche impiegando strumentazione *non ideale*.

Gli Autori
Rieti, Roma, Milano - 2024

INDICE – VOLUME 3

16. INQUINAMENTO E INQUINANTI	1
16.1 L'INQUINAMENTO ATMOSFERICO	5
16.1.2 Un punto di vista per l'analisi dell'inquinamento atmosferico	6
16.1.3 Gli effetti dell'inquinamento atmosferico	6
16.1.4 Le cause dell'inquinamento atmosferico	12
16.1.5 Dalle cause agli effetti	17
16.2 LO STATO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA	18
16.2.1 Gli inquinanti	19
16.2.1.1 Il Monossido di Carbonio	20
16.2.1.2 Gli Ossidi di Zolfo	22
16.2.1.3 Gli Ossidi di Azoto	24
16.2.1.4 L'Ozono	26
16.2.1.5 Il Benzene	28
16.2.1.6 Il Particolato Atmosferico	29
16.2.1.7 Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	33
16.2.1.8 PCB, Diossine e Furani	34
16.2.2 La misura degli inquinanti e le reti di monitoraggio	35
16.3 IL RUOLO DEI MODELLI NEL MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA	39
16.3.1 Le caratteristiche generali di un modello di dispersione	40
16.3.2 Il Sistema di valutazione della Qualità dell'Aria	42
PROBLEMI	44
 17. LA CHIMICA DELL'ATMOSFERA E I PROCESSI DI DEPOSIZIONE	 47
17.1 CHIMICA DELL'ATMOSFERA IN FASE GASSOSA	48
17.1.1 Elementi di Cinetica Chimica	52
17.1.1.1 Le equazioni stechiometriche	52
17.1.1.2 Le equazioni di Cinetica Chimica	55
17.1.1.3 Costanti e tassi di reazione	58
17.1.1.4 Catene di reazioni	63
17.1.1.5 Approssimazione quasi stazionaria	64
17.1.2 Cenni alla Chimica della Stratosfera	66
17.1.2.1 Il meccanismo di Chapman per la formazione di Ozono	67
17.1.2.2 La distruzione catalitica di Ozono	70
17.1.2.3 Ruolo di Cloro e Bromo nella distruzione dell'Ozono	71
17.1.3 Introduzione alla Chimica della Troposfera	72
17.1.3.1 Trasformazioni fotochimiche diurne composti dell'Azoto	75
17.1.3.2 Ruolo dei VOC nella formazione fotochimica dell'ozono	80
17.1.3.3 I radicali liberi	81
17.1.3.4 La chimica notturna dei composti dell'Azoto	86
17.1.3.5 Formazione di Ozono e concentrazione dei precursori	87
17.1.3.6 La chimica troposferica dei composti dello Zolfo	88
17.1.3.7 La formazione di Ozono dal monossido di Carbonio	88
17.1.3.8 Alcune osservazioni	89
17.1.4 Gli Schemi Chimici	91
17.1.4.1 Il Meccanismo delle Specie Surrogate	91
17.1.4.2 Il Meccanismo Lumped Structure	92
17.1.4.3 Il Meccanismo Lumped Species	94
17.1.4.4 Il Meccanismo Generic Reaction Set	95
17.2 CHIMICA DELL'ATMOSFERA IN FASE ACQUOSA	99
17.2.1 Reazioni reversibili: chimica dell'equilibrio	100
17.2.2 Equilibri chimici in fase acquosa e la Legge di Henry	101
17.2.2.1 Equilibrio per l'Acqua pura e pH	102
17.2.2.2 Equilibrio CO ₂ – Acqua	102

17.2.2.3 Equilibrio SO ₂ – Acqua	103
17.2.2.4 Equilibrio Ammoniaca – Acqua	104
17.2.2.5 Equilibrio Acido Nitrico – Acqua	104
17.2.2.6 Altri Equilibri importanti in atmosfera	105
17.2. 3 Reazioni Chimiche Irreversibili in fase acquosa	105
17.2.3.1 Trasformazione da S(IV) a S(VI) e chimica dello zolfo	105
17.2.3.2 Chimica in fase acquosa degli ossidi di azoto	107
17.3 IL PARTICOLATO ATMOSFERICO	107
17.3.1 CARATTERISTICHE DIMENSIONALI DEL PARTICOLATO	110
17.3.1.1 Distribuzione dimensionale continua	110
17.3.1.2 Distribuzione dimensionale discreta	112
17.3.2 Composizione chimica del particolato	113
17.3.3 Cenni alla dinamica del particolato atmosferico	115
17.3.3.1 Processo di condensazione	116
17.3.3.2 Processo di coagulazione	117
17.3.3.3 Processo di nucleazione	118
17.4 LA SEDIMENTAZIONE GRAVITAZIONALE	119
17.4.1 Confronto dimensionale tra gas e particelle	119
17.4.2 La Teoria di Stokes	120
17.4.3 La Sedimentazione Gravitazionale della particella	121
17.5 LA DEPOSIZIONE SECCA	122
17.5.1 La velocità di deposizione secca per un gas	124
17.5.1.1 La Resistenza Aerodinamica	127
17.5.1.2 Resistenza dello strato quasi-laminare	127
16.2.1.3 Resistenza superficiale	128
17.5.2 La velocità di deposizione secca per il particolato	129
17.5.3 Misura della La velocità di deposizione secca	135
17.5.3.1 Il metodo dei gradienti e dei profili	135
17.5.3.2 Il metodo Eddy-Covariance	137
17.6 LA DEPOSIZIONE UMIDA	137
17.6.1 Il processo di Washout	139
17.6.1.1 Il processo di Washout per i gas	139
17.6.1.2 Il processo di Washout per il particolato	142
17.6.2 Il processo di Rainout	145
17.6.3 Il modello semplificato di Wesely	146
17.6.4 Osservazioni conclusive	148
PROBLEMI	150
 18. BASI TEORICHE DELLA DISPERSIONE DEGLI INQUINANTI IN ARIA	 151
18.1 DESCRIZIONE STATISTICA DELLA DISPERSIONE	154
18.1.1 Una visione semplificata one-particle	154
18.1.2 La teoria statistica di Taylor	161
18.1.3 Introduzione al problema two-particle	163
18.2 L'APPROCCIO EULERIANO	166
18.2.1 La formulazione istantanea	166
18.2.2 Gli effetti della turbolenza	171
18.2.3 L'equazione Euleriana per la concentrazione media	173
18.2.4 Le relazioni analitiche Gaussiane	177
18.2.4.1 La formulazione Gaussiana Puff	178
18.2.4.2 La formulazione Gaussiana Plume	180
18.2.4.3 La formulazione per una sorgente continua lineare	183
18.2.4.4 Altre soluzioni analitiche	184
18.2.5 L'equazione Euleriana per la concentrazione media di particolato	185
18.3 L'APPROCCIO LAGRANGIANO	187
18.3.1 La formulazione di base	188
18.3.1.1 L'Approccio Campionario: generalità	189
18.3.1.2 L'Approccio Campionario: un ragionamento naif	191
18.3.1.3 L'approccio di campo	197
18.4 LIMITAZIONI DI UN MODELLO EULERIANO CON CHIUSURA DEL PRIMO ORDINE	199

18.5 OSSERVAZIONI CONCLUSIVE	201
PROBLEMI	204
19. MODELLI STAZIONARI DI TIPO STAZIONARIO	205
19.1 STRUTTURA DEL MODELLO GAUSSIANO PLUME	208
19.1.1 Deduzione del modello plume	208
19.1.1.1 Deduzione dal modello Euleriano a chiusura K	208
19.1.1.2 Deduzione semiempirica	212
19.1.2 Struttura analitica base del modello Gaussiano plume	218
19.2 STIMA DEL PLUME RISE	224
19.2.1 La fenomenologia dell'entrainment	225
19.2.1.1 Generalità	225
19.2.1.2 Un possibile modello	228
19.2.2 Il modello integrale di plume rise	228
19.2.2.1 Il verticale plume	229
19.2.2.2 Il bent-over plume	233
19.2.2.3 Il caso generale	234
19.2.3 Semplificazioni operative	235
19.2.3.1 L'innalzamento progressivo	236
19.2.3.2 L'innalzamento finale	238
19.2.3.3 La penetrazione dell'inversione in quota	243
19.2.3.4 Lo stack-tip downwash	245
19.2.3.5 Un algoritmo di plume rise	247
19.2.3.6 Ulteriori considerazioni	249
19.3 STIMA DEI PARAMETRI DI DISPERSIONE	250
19.3.1 Il termine derivante dal galleggiamento	250
19.3.2 Il termine derivante dalla turbolenza atmosferica	251
19.3.2.1 Metodologia basata sui parametri di turbolenza atmosferica	251
19.3.2.2 Metodologia basata su relazioni semi-empiriche	258
19.4 PERTURBAZIONE INDOTTA DALLA SCIA DEGLI EDIFICI	265
19.4.1 La struttura del flusso attorno ad un ostacolo	265
19.4.2 Modello per le perturbazioni indotte sulle concentrazioni	268
19.5 STRUTTURA DI UN MODELLO GAUSSIANO PLUME	271
19.6 I PROCESSI DI DEPOSIZIONE NEI MODELLI GAUSSIANI	275
19.6.1 La deposizione secca nei modelli Gaussiani	275
19.6.1.1 Il modello Source Depletion	276
19.6.1.2 Il modello Surface Depletion	279
19.6.1.3 Il modello Partial Depletion	280
19.6.1.4 Il modello K-Theory	281
19.6.2 La deposizione umida nei modelli Gaussiani	284
19.7 CHIMICA SEMPLIFICATA NEI MODELLI PLUME	286
19.7.1 I Decadimenti radioattivi	286
19.7.2 La chimica semplificata degli Ossidi di Azoto	287
19.7.2.1 Il metodo Total Conversion	288
19.7.2.2 Il metodo Ozone Limited	288
19.7.2.3 Il metodo sperimentale	289
19.7.2.4 Il metodo semplificato di Janssen	289
19.7.2.5 Il metodo semplificato SAPPHO	292
19.7.2.6 Il metodo Discrete Parcel Method	293
19.7.2.7 Il metodo Plume Volume Molar Ratio (PVMRM)	295
19.7.2.8 Il metodo Danese	297
19.8 SORGENTI NON PUNTUALI	300
19.8.1 Sorgenti Lineari	301
19.8.1.1 Generalità	301
19.8.1.2 Il Modello CAR_FMI	302
19.8.1.3 Limiti del modello e considerazioni conclusive	306
19.8.2 Sorgenti Areali	307
19.8.2.1 Il Modello ATDL	307
19.8.2.2 Il Modello ISC3	310

19.8.3 Sorgenti Volume	312
19.9 MODELLI STAZIONARI IBRIDI	313
19.9.1 La concentrazione media	316
19.9.1.1 Considerazioni generali	316
19.9.1.2 Il PBL convettivo e le variabili di controllo	320
19.9.1.3 La densità di probabilità per la componente verticale del moto	321
19.9.2 Metodologia AERMOD per la dispersione nel PBL convettivo	329
19.9.2.1 Le variabili meteorologiche efficaci	325
19.9.2.2 Il fattore di penetrazione	327
19.9.2.3 La dispersione trasversale	328
19.9.2.4 Il contributo della sorgente diretta	328
19.9.2.5 Il contributo della sorgente indiretta	330
19.9.2.6 Il contributo della sorgente penetrata	330
19.9.2.7 Osservazioni e conclusioni	331
19.10 I MODELLI STAZIONARI E L'OROGRAFIA	332
19.10.1 Modello semplificato CTDMPPLUS	334
19.10.2 Modello semplificato AERMOD	336
19.10.2.1 Determinazione dell'altezza di scala per un ricettore	338
19.10.2.2 Determinazione della dividing streamline height	338
19.10.2.3 Determinazione frazione di plume sotto dividing streamline	339
19.10.2.4 Determinazione del peso dell'orografia	339
19.10.2.5 Verifica della bontà del modello semplificato	340
19.11 LA DISPERSIONE IN ZONE MARINE E COSTIERE	340
19.11.1 A grande distanza dalla costa	341
19.11.2 Vicino alla costa	341
19.11.3 Zone costiere	342
19.12 OSSERVAZIONI CONCLUSIVE	345
PROBLEMI	347
20. MODELLI EULERIANI DI DISPERSIONE DEGLI INQUINANTI IN ARIA	349
20.1 MODELLI PER LA QUALITÀ DELL'ARIA (AQM)	355
20.1.1 Le funzioni di un AQM	355
20.1.2 Anatomia di un AQM semplificato	357
20.1.2.1 Il dominio di calcolo e le coordinate	360
20.1.2.2 Le sostanze considerate nell'AQM ed il quadro emissivo	363
20.1.2.3 Le condizioni iniziali e al contorno	365
20.1.2.4 Risoluzione delle equazioni dell'AQM col Metodo Operator Splitting	367
20.1.2.5 L'Operatore del termine sorgente	371
20.1.2.6 L'Operatore dell'avvezione e della dispersione turbolenta	372
20.1.2.7 L'Operatore della cinetica chimica	378
20.1.2.8 L'Operatore della deposizione	385
20.2 MODELLI EULERIANI PER IL TRASPORTO A LUNGA DISTANZA DI POLVERI DESERTICHE	386
20.2.1 Previsioni del trasporto a lunga distanza delle polveri desertiche	387
20.2.1.1 Il modello di emissione di polvere desertica per erosione eolica	389
20.2.1.2 Il modello di trasporto e dispersione turbolenta della polvere desertica	393
20.2.2 Evoluzioni in atto	393
20.3 IL MODELLO EULERIANO A BOX	394
20.3.1 La matematica di un Modello Euleriano a box	394
20.3.2 Il Modello Euleriano a box come una smog chamber	397
20.3.2.1 Chimica del primo ordine	398
20.3.2.2 Schema chimico complesso	398
PROBLEMI	400
21. MODELLI LAGRANGIANI PUFF	401
21.1 UN'INTRODUZIONE FENOMENOLOGICA	404
21.2 IL MODELLO CLASSICO PER UN PUFF SINGOLO	408

21.1.1 Il movimento del baricentro di un singolo puff	409
21.1.1.1 Traiettorie cinematica di un singolo puff	410
21.1.1.2 Il plume-rise e la velocità ascensionale di un puff	411
21.1.2 La struttura di un puff	413
21.1.2.1 Modello semiempirico non stazionario di un puff	416
21.1.2.2 I parametri di dispersione	418
21.1.2.3 La perdita di massa di un puff	422
21.1.2.4 La presenza dell'orografia	423
21.1.2.5 Reazioni chimiche del primo ordine	424
21.3 ARCHITETTURA DI UN CLASSICO MODELLO PUFF	425
21.3.1 Dominio spaziale e temporale e lo scenario emissivo	425
21.3.2 La meteorologia e la micrometeorologia	426
21.3.3 L'entità astratta puff	427
21.3.4 Il meccanismo di emissione dalle sorgenti	429
21.3.5 Architettura di un semplice Modello Puff	430
21.4 PUFF SPLITTING E MERGING	432
21.5 MODELLI PUFF DI NUOVA GENERAZIONE	434
21.6 OSSERVAZIONI CONCLUSIVE	435
PROBLEMI	437
22. MODELLO LAGRANGIANO A PARTICELLE	439
22.1 PREMESSA	440
22.1.1 Concentrazione media e particelle Lagrangiane	440
22.1.2 Il moto di una particella in un campo turbolento	443
22.2 IL PROCESSO MARKOVIANO IN UNA DIMENSIONE	446
22.2.1 Definizione di un processo Markoviano	446
22.2.2 L'Equazione di Langevin	450
22.2.3 L'Equazione di Fokken-Planck	457
22.2.4 Processi Stocastici Stazionari	462
22.3 IL MOTO MONODIMENSIONALE DI UNA PARTICELLA LAGRANGIANA	463
22.3.1 La Well-Mixed Condition	464
22.3.2 Determinazione del coefficiente di diffusione	465
22.3.3 Determinazione del coefficiente di drift	466
22.3.3.1 Turbolenza Gaussiana	467
22.3.3.2 Turbolenza non Gaussiana stazionaria	472
22.3.3.3 Turbolenza non Gaussiana non stazionaria	481
22.3.3.4 Correzioni per la variabilità della densità dell'aria	482
22.4 IL MOTO TRIDIMENSIONALE DI UNA PARTICELLA	483
22.4.1 Le equazioni stocastiche di una particella	484
22.4.2 La determinazione del coefficiente di drift	486
22.4.2.1 La soluzione di Thomson	486
22.4.2.2 L'approssimazione quasi tridimensionale	491
22.4.2.3 Il modello di Rotach	494
22.5 PARAMETRIZZAZIONE DELLA TURBOLENZA	498
22.5.1 Parametrizzazioni per il profilo di varianza della componente verticale del moto	500
22.5.2 Parametrizzazioni per il profilo di varianza delle componenti orizzontali del moto	502
22.5.3 Parametrizzazione per il profilo dello stress turbolento	503
22.5.4 Parametrizzazione del profilo dei momenti di ordine superiore	504
22.5.5 Parametrizzazione del profilo del tasso medio di dissipazione di energia cinetica turbolenta	505
22.6 LE CONDIZIONI ALLA FRONTIERA	507
22.6.1 Le frontiere laterali	507
22.6.2 La frontiera inferiore	508
22.6.2.1 La riflessione perfetta	508
22.6.2.2 La riflessione in situazioni convettive	509
22.6.3 La frontiera superiore	510
22.7 IL CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE MEDIA ED IL PROBLEMA DEL KERNEL	512

23.7.1 Il Box-Counting Method	513
23.7.2 Il Physical Kernel Method	515
23.7.3 Lo Statistical Kernel Method	518
22.8 IL GALLEGGIAMENTO DELLE PARTICELLE	520
22.8.1 Il metodo di Briggs Modificato	520
22.8.2 Il metodo “macroscopico”	523
22.8.3 I metodi “microscopici”	526
22.5.3.1 Lo schema Lagrangiano microscopico di Van Dop	526
22.5.3.2 Lo schema Lagrangiano microscopico di Alessandrini	528
22.8.4 Lo Stack-tip Downwash	530
22.9 STABILITÀ E MEANDERING	530
22.9.1 La fenomenologia	530
22.9.2 Inserimento del Meandering nel modello Lagrangiano	533
22.10 DISPERSIONE LAGRANGIANA DI PARTICOLATO	534
22.10.1 Generalità	534
22.10.2 L’Inertial Particle Lagrangian Model	536
22.11 PROCESSI DI IMPOVERIMENTO	538
22.11.1 La Deposizione Secca	539
22.11.1.1 Metodo della perdita di massa delle particelle	539
22.11.1.2 Il metodo della riflessione parziale al suolo	540
22.11.2 La Deposizione Umida	543
22.11.2.1 Caratterizzazione delle nubi	543
22.11.2.2 Il coefficiente di scavenging delle celle	545
22.11.2.3 L’impoverimento delle particelle	546
22.11.3 Le Reazioni Chimiche	547
22.11.3.1 Metodi totalmente euristici	547
22.11.3.2 Metodi ibridi Lagrangiani-Euleriani	549
22.12 DISCRETIZZAZIONE TEMPORALE DELLE EQUAZIONI DI LANGEVIN	552
22.12.1 Metodo di integrazione e time-step	553
22.12.2 La costante C_0	555
22.12.3 Le velocità pazzе	556
22.12.4 Le coordinate	558
22.13 IL TERMINE DI SORGENTE	560
22.13.1 Sorgenti di tipo puntuale	560
22.13.2 Sorgenti di tipo area	560
22.13.3 Sorgenti di tipo volume	561
22.13.4 Sorgenti di tipo linea	562
22.14 REALISTICITÀ DI UN MODELLO A PARTICELLE	562
22.15 ARCHITETTURA TIPICA DEL MODELLO LAGRANGIANO A PARTICELLE	565
PROBLEMI	569
 23. LE FLUTTUAZIONI DI CONCENTRAZIONE	 571
23.1 PROLEGOMENA	573
23.1.1 La diffusione molecolare dei gas in aria	573
23.1.2 Le Implicazioni Fluidodinamiche	574
23.1.2.1 L’equazione della concentrazione media di un gas	575
23.1.2.2 L’equazione della varianza di concentrazione di un gas	576
23.1.2.3 L’intensità di concentrazione	578
23.1.3 Considerazioni riepilogative	579
23.2 LA CONCENTRAZIONE ISTANTANEA	580
23.2.1 Alcuni elementi fenomenologici	580
23.2.2 La natura stocastica della concentrazione istantanea	583
23.2.2.1 Esplorazione sperimentale del fenomeno	583
23.2.2.2 La congettura di una PDF Universale	591
23.2.2.3 Distribuzioni Log-Normale, Weibull e Gamma	594
23.3 PICCO DI CONCENTRAZIONE E ALTRI PARAMETRI STATISTICI RILEVANTI	603
23.3.1 Il picco come Valore Estremo	604
23.3.2 Il picco come Percentile della Funzione di Densità di probabilità	607
23.3.2.1 Il Percentile per una Distribuzione Log-Normale	608

23.3.2.2 Il Percentile per una Distribuzione di Weibull	610
23.3.2.3 Il Percentile per una Distribuzione Gamma	611
23.3.2.4 Aspetti pratici	613
23.3.4 Altre statistiche rilevanti	614
23.3.4.1 La Teoria di Rice e le sue estensioni	616
23.3.4.2 Metodi di simulazione stocastica della Statistica degli Estremi	621
23.4 MODELLI PER I PICCHI DI CONCENTRAZIONE	624
23.4.1 Architettura Generale di un Modello per i Picchi	625
23.4.2 Ipotesi di Lavoro e Congetture	628
23.4.2.1 La Sovrapposizione degli effetti	628
23.4.2.2 La Congettura della Persistenza della PDF	637
23.4.3 I Modelli Peak-to-Mean	637
23.4.3.1 Premessa	638
23.4.3.2 Il Peak-to-Mean costante	638
23.4.3.3 Il Peak-to-Mean variabile solo con la Stabilità Atmosferica	639
23.4.3.4 Il Peak-to-Mean variabile solo con la Distanza Sottovento	641
23.4.3.5 Il Peak-to-Mean variabile trasversalmente al baricentro del plume	645
23.4.3.6 Il modello semi-empirico di Best e al. 2001	646
23.4.3.7 Considerazioni implementative in un LPM	647
23.4.4 I Modelli Fluctuating Plume	650
23.4.4.1 Il Modello di Gifford (1959)	651
23.4.4.2 Il Modello Fluctuating Plume Gaussiano	655
23.4.4.3 Il Modello Fluctuating Plume Lagrangiano	666
23.4.5 Modelli di Dissipazione della Varianza	677
23.4.5.1 Modellizzazione Euleriana Classica	677
23.4.5.2 Il Modello Gaussiano Plume per la Varianza di Concentrazione	679
23.4.5.3 Il MLP per la Varianza della Concentrazione	683
23.4.6 Modelli Micromixing	692
23.4.6.1 Formulazione del Modello Micromixing	693
23.4.6.2 Implementazione tipica del modello	697
23.4.6.3 Il Volumetric Particle Approach (VPA)	699
23.4.7 Modelli a due particelle	702
23.4.7.1 Il Modello a Due Particelle di Thomson (1990)	702
23.4.7.2 Il caso Stazionario e Monodimensionale	704
23.4.7.3 Il Modello Euristico di Du	706
23.4.7.4 Alcune considerazioni	708
23.5 STIMA IN CAMPO DEI PICCHI DI CONCENTRAZIONE	708
23.5.1 Correzione delle misure prodotte da Analizzatori Lenti	709
23.5.1.1 Sintesi della teoria di correzione spettrale	709
23.5.1.2 Il metodo di Moore (1986)	712
23.5.1.3 Il metodo di Horst (1997)	713
23.5.2 Utilizzo di analizzatori che producono solo la concentrazione media	716
23.5.2.1 Postazione di misura "mista"	716
23.5.2.2 Postazione dotata di soli analizzatori orari	717
23.5.3 Considerazioni conclusive	718
PROBLEMI	719
APPENDICE 1: COSTANTI E PARAMETRI	721
APPENDICE 2: CALCOLO VETTORIALE	723
APPENDICE 3: INTEGRALI ED ALCUNE FUNZIONI SPECIALI	745
APPENDICE 4: TRASFORMATTA DI FOURIER	751
APPENDICE 5: I MODELLI LES	761
APPENDICE 6: INTRODUZIONE ALLA STIMA PARAMETRICA	765
BIBLIOGRAFIA	809
INDICE ANALITICO	913

16. INQUINAMENTO E INQUINANTI

I Capitoli precedenti sono stati dedicati allo studio della struttura, dello stato e della dinamica della parte bassa della Troposfera a diretto contatto con la superficie terrestre (cioè il *PBL*) in cui si sviluppa la vita animale e vegetale del pianeta. Il principale risultato ottenuto è sostanzialmente costituito da un modello numerico in grado di descriverlo e da un insieme di tecniche sperimentali capaci di misurare e di stimare i vari parametri che lo caratterizzano, in particolare i parametri che ne descrivono la turbolenza. Le applicazioni di tutto ciò sono numerosissime e tutte sono volte a dare risposta a numerose domande d'interesse pratico. Una di queste domande, per esempio, è: come interagisce la vegetazione presente sulla superficie terrestre (i prati, le foreste, le colture agricole) con l'atmosfera sovrastante? La vita della vegetazione è il risultato dei complessi scambi di energia e di massa (vapor d'acqua, acqua liquida, CO_2 ed altri gas) che hanno luogo all'interfaccia aria-suolo, la maggior parte dei quali è *pilotata* dalla turbolenza del *PBL*. Per potersi addentrare in questo mondo affascinante è necessario partire da ciò che abbiamo fin qui studiato e proseguire nello studio, concentrandosi prevalentemente sulla parte bassa del *PBL*. È così che si sviluppa l'Agrometeorologia! Ma sono tante le possibili domande che a questo punto ci potremmo porre, tutte dettate dalla vita di ogni giorno. Nel seguito ci concentreremo solo su un insieme particolare di domande che il mondo attuale, dominato da un irrefrenabile sviluppo industriale, ha portato alla ribalta e che ci fanno chiedere se per caso l'uomo, accecato dalla frenetica ricerca di profitto e di sviluppo, non stia inconsapevolmente distruggendo la *casa* in cui abita.

Come si distribuiscono nello spazio e nel tempo le sostanze emesse da una zona industriale? Quante di queste sostanze restano in atmosfera? In che misura esse restano in atmosfera ed in che misura esse lasciano l'aria e si depositano al suolo? È vivibile o meno una città a causa delle emissioni degli autoveicoli e degli impianti di riscaldamento che alterano la composizione originaria dell'atmosfera, determinando situazioni potenzialmente critiche per la salute umana? Le sostanze emesse durante un incendio o un incidente avvenuto in un impianto industriale produrranno o meno situazioni di pericolo alla salute umana ed agli ecosistemi? Possiamo prevedere tutto ciò in modo da intervenire tempestivamente prima che sia troppo tardi? Queste e tante altre domande simili sono purtroppo normali nella nostra vita quotidiana ed è ad esse che va data una risposta soddisfacente. Chiaramente la risposta non potrà che basarsi sulle caratteristiche del *PBL* che abbiamo pazientemente studiato nei Capitoli precedenti.

Per rispondere ad alcune di queste domande, almeno in teoria, sarebbe sufficiente misurare. Misurando sarebbe possibile, infatti, stabilire come si distribuiscono nello spazio e nel tempo le sostanze emesse da una zona industriale, ma se la domanda fosse:

inserendo un nuovo impianto in una data zona industriale, come verrebbe ad alterarsi la distribuzione nello spazio e nel tempo di alcune di queste sostanze (gassose o aerosol),

le misure sarebbero ben poco utili, visto che l'impianto cui siamo interessati per ora non c'è e quindi non possiamo misurare proprio nulla. E se ci chiedessimo:

quale sarà nei prossimi giorni la distribuzione nello spazio e nel tempo di queste sostanze in modo da prevenire le conseguenze negative per la salute umana e cosa devo fare per fronteggiare le previste situazioni di crisi,

anche in questo caso non potremmo confidare sulle misure. È quindi indispensabile essere in grado di conoscere quali sono i meccanismi ed i processi cui è soggetta una sostanza emessa in aria da un qualsiasi punto di emissione. Dobbiamo quindi essere in grado di sviluppare una teoria

convincente che descriva la realtà del trasporto delle sostanze emesse in aria, della loro dispersione causata dalla turbolenza presente nel *PBL*, delle reazioni chimiche che avvengono tra le diverse sostanze presenti contemporaneamente in atmosfera e dei meccanismi che determinano la loro deposizione al suolo e questo è lo scopo principale di quest'ultima parte del libro. Se vogliamo dare un titolo a tutto ciò, possiamo scegliere quello di *Teoria della Dispersione degli Inquinanti in Aria*.

Se viene introdotta una sostanza in un punto qualsiasi dell'atmosfera (per esempio dei fumi caldi dalla sommità di una ciminiera), inizialmente questa sostanza possiede una propria individualità fisica e chimica. Possiede, infatti, un'individualità chimica che le deriva dall'essere il risultato di un processo (termodinamico o chimico) operante a monte dell'emissione stessa. Per esempio, se la sostanza cui siamo interessati è uno dei prodotti della combustione realizzata all'interno di una caldaia di un impianto termoelettrico, essa sarà inevitabilmente figlia di quel processo di combustione che ha avuto luogo in quella caldaia particolare. Infatti, se la caldaia è alimentata da un ben determinato combustibile (per esempio carbone), allora nella camera di combustione avranno luogo ben precise reazioni chimiche che produrranno una quantità di ben definite sostanze differenti.

Questi fumi costituiti dalle sostanze derivanti dalla combustione, oltre a possedere una inequivocabile individualità chimica, hanno anche una propria individualità fisica. Essi, infatti, sono caratterizzati da una temperatura continuamente variabile lungo il percorso fatto dai fumi per abbandonare la camera di combustione e giungere alla sommità del camino, e la velocità che li caratterizza varia lungo il percorso che compiono sia a causa della variazione della temperatura e di pressione, sia a causa della geometria dei condotti. Arrivati alla sommità della ciminiera, questi fumi avranno quindi una propria temperatura (di norma superiore a quella dell'aria esterna) ed una propria velocità, normalmente diretta verso l'alto. E a questo punto abbandonano l'impianto che li ha prodotti ed entrano in contatto con l'atmosfera esterna che ha una propria identità fisica e chimica. La composizione chimica dell'aria è diversa da quella dei fumi e le caratteristiche fisiche dell'atmosfera spesso sono ben lontane da quelle dei fumi; in particolare, le particelle di fumo hanno una velocità prevalentemente verticale mentre quelle dell'aria una velocità prevalentemente orizzontale e spesso la differenza di temperatura tra fumi ed atmosfera è notevolmente elevata (per esempio tra la temperatura dei prodotti di combustione di una torcia in una raffineria e quella dell'atmosfera circostante c'è normalmente una differenza di circa 1000°C). Sia i fumi che l'atmosfera sono fluidi in moto turbolento ma le caratteristiche della turbolenza che caratterizza i fumi e quelle che caratterizzano l'aria esterna sono ben diverse. Come interagiscono tra loro queste due realtà diverse destinate, dopo un periodo più o meno breve, a dar luogo ad un'unica realtà: l'atmosfera che circonda la terra che ha avuto in eredità questo nuovo contributo? È proprio questo ciò che dobbiamo ora studiare. Dobbiamo quindi sviluppare una teoria rigorosa (per quanto possibile) della dispersione delle sostanze in aria, basata sulla fisica e la chimica classica e delineare da questa teoria metodologie matematiche (più o meno semplificate) che consentano di mettere a punto modelli matematici e numerici da tradurre in codici di calcolo con cui descrivere, ricostruire, prevedere e stimare come le sostanze emesse in atmosfera vengano da essa disperse e come, di conseguenza, viene ad alterarsi lo stato complessivo dell'atmosfera o meglio del *PBL* in cui tutti questi processi vengono prevalentemente confinati. Dato che spesso queste sostanze emesse, come si è visto, possono avere un effetto negativo sulla salute umana e sulla vita degli ecosistemi, per semplicità chiameremo le sostanze emesse *inquinanti* (la connotazione negativa è ben evidente) e l'alterazione chimica dell'atmosfera dovuta alla loro presenza è normalmente indicata col termine generico di *inquinamento atmosferico*.

La caratteristica principale del *PBL* è la sua turbolenza e ciò implica necessariamente che anche la concentrazione delle diverse sostanze (gassose o particellari) presenti in aria, come le altre variabili che caratterizzano il *PBL*, vari continuamente in modo più o meno rilevante nello spazio e nel tempo. Quindi un individuo che si viene a trovare in un punto, interagisce con l'aria circostante soprattutto attraverso l'atto respiratorio (della durata di alcuni secondi) inalando aria in cui la presenza delle diverse sostanze presenti varia da respiro a respiro. Per alcune sostanze, l'interazione è neutra o benevola, per altre, che indicheremo come sostanze inquinanti, può essere

tale da portare a patologie più o meno gravi e più o meno reversibili. Le conseguenze dell'interazione tra l'organismo umano e le sostanze presenti in aria non sono completamente deterministiche, variando da individuo ad individuo e da sostanza a sostanza, e sono l'oggetto di studio di discipline come la Tossicologia e l'Epidemiologia. Senza entrare nel dettaglio, possiamo dire che due sono i fattori determinanti per un'interazione negativa di una sostanza inquinante con un individuo: il valore nel tempo della concentrazione in aria della sostanza e la durata dell'esposizione dell'individuo ad essa.

Esistono numerose sostanze, che possiamo chiamare sostanze tossiche, che, al di sopra di una certa concentrazione, possono interagire in *tempi brevi* (dell'ordine dei secondi) con l'organismo umano generando patologie spesso fatali. In pratica ciò che conta in questo caso è la *concentrazione istantanea* della sostanza presente nell'aria inalata in ogni atto respiratorio. Per poter capire se a valle di un impianto o a seguito di un incidente o di un attacco terroristico la presenza di sostanze tossiche è tale da generare pericolo per la salute umana è necessario ricostruire o prevedere l'andamento nel tempo della loro concentrazione istantanea oppure misurare tale concentrazione con sensori a risposta veloce e ad elevata risoluzione. Di fatto, ciò che conta è la capacità di misurare, ricostruire o prevedere le caratteristiche principali della variabile stocastica cui assimiliamo come consueto in fluidodinamica la concentrazione di una sostanza tossica. Quindi non è sufficiente conoscere la sua concentrazione media, ma è necessario conoscere almeno la sua varianza per avere la speranza di caratterizzare in modo ragionevolmente realistico la situazione. Un caso molto comune ma, per fortuna, non fatale (almeno per quanto se ne sa ad oggi) è la molestia olfattiva prodotta da alcune tipologie di impianti (discariche, impianti di trattamento dei rifiuti e delle acque, industrie alimentari, impianti petroliferi, ecc.) sulla popolazione vicina. Tale molestia percepita dalla popolazione, spesso irregolarmente nello spazio e nel tempo, deriva dal fatto che alcune sostanze introdotte nell'organismo umano attraverso l'atto respiratorio (per esempio NH_4 , H_2S , composti ridotti dello zolfo, acidi grassi, ecc.) interagiscono quasi istantaneamente con l'apparato olfattivo umano generando una sensazione sgradevole di odore ed anche alcune patologie che però sembrano essere completamente reversibili. Il Cap. 23, con cui si conclude il libro, tratterà nel modo più dettagliato possibile queste problematiche, soprattutto dal punto di vista modellistico.

Una situazione ormai comune in ogni parte del mondo è, invece, la presenza nell'aria, soprattutto nelle aree urbane e industriali, di una serie di sostanze quali CO , NO_2 , SO_2 , C_6H_6 , O_3 e particolato di varia granulometria, la cui pericolosità potenziale per l'organismo umano è stata ormai ampiamente dimostrata da numerosi studi epidemiologici. Ciò che si sa in proposito è che le patologie che tali sostanze producono all'organismo umano (problemi respiratori, cardiovascolari, ecc.) possono essere letali, ma solo a fronte di esposizioni prolungate e non a fronte di eventi istantanei, per lo meno quando le concentrazioni sono quelle tipiche riscontrate nelle diverse aree urbane ed industriali del mondo. Questo è il ben noto problema *dell'Inquinamento Atmosferico*. Quindi in questo caso è la *concentrazione media* delle varie sostanze la variabile importante da considerare. Se i problemi tossicologici in generale sono eventi in qualche modo *straordinari* (un incidente in un impianto, un attacco terroristico, ecc.) l'Inquinamento Atmosferico deve essere considerato un *evento ordinario* visto che accompagna la vita quotidiana di milioni di individui che vivono e lavorano nelle grandi aree urbane e nelle zone industriali e ciò ha richiesto che si ottenessero dalle evidenze epidemiologiche accumulate delle *regole* da applicare, capaci di minimizzare i rischi alla salute della popolazione. In pratica in tutto il mondo per la *Qualità dell'Aria*, cioè per il valore della concentrazione media delle diverse sostanze inquinanti presenti in aria, sono stati stabiliti dei limiti da non superare (*Standard di Qualità dell'Aria*) basati sulla concentrazione media (in genere oraria) delle diverse sostanze inquinanti e definiti in modo da minimizzare i rischi sanitari per la popolazione. Dal punto di vista operativo, per definire la Qualità dell'Aria di una zona l'elemento base è la capacità di misurare, ricostruire e prevedere la concentrazione media delle diverse sostanze inquinanti.

T trattare i problemi tossicologici e la problematica dell'Inquinamento atmosferico non è la stessa cosa e le due problematiche richiedono strumenti differenti, sia quando si misura, sia quando si usano modelli per ricostruire o prevedere lo stato di qualità dell'aria.

Per prima cosa faremo la *conoscenza* delle principali sostanze inquinanti che vengono immesse nel *PBL*, prevalentemente per cause antropiche, cosa che verrà fatta nel seguito di questo Capitolo, ed introdurremo le problematiche relative all'Inquinamento atmosferico ed in particolare il significato di Qualità dell'Aria e di Standard di Qualità dell'aria e cercheremo di sistematizzare il concetto di sostanze inquinanti e di sorgenti di emissione.

Nel successivo Cap.17 introdurremo poi in maniera semplificata i processi di trasferimento di inquinanti dall'aria al suolo e viceversa e gli elementi di chimica dell'atmosfera. La chimica dell'atmosfera ed il *mondo* del particolato atmosferico sono due mondi enormemente complessi che, per certi versi, attendono ancora di essere esplorati. Vista la loro complessità, non potremo fare altro che avvicinarci ad essi con un certo *timore reverenziale*, presentandone una sintesi ragionata funzionale alla loro modellizzazione. Nel Cap. 18, poi, presenteremo con un certo dettaglio la Teoria della Dispersione degli Inquinanti in aria ancorandola strettamente alla Teoria del *PBL* fin qui sviluppata, cercando di mostrare come la prima sia di fatto una logica conseguenza della seconda e non limitando la discussione alla sola concentrazione media delle sostanze inquinanti. Questi due Capitoli, di fatto, sono il *fulcro* che ancora la dispersione degli inquinanti alla dinamica *generale* del *PBL*. La materia trattata al Cap. 18 e quella trattata nel precedente Cap. 17 (i processi di trasferimento di inquinanti dall'aria al suolo e viceversa e gli elementi di chimica dell'atmosfera) costituiscono di fatto tutto ciò che ci è dato sapere sull'argomento.

Col Cap. 19 inizieremo finalmente a parlare di modelli dedicati alle problematiche di *Inquinamento Atmosferico* (e non alle problematiche tossicologiche e olfattive). Come nel caso meteorologico, anche la Dispersione degli Inquinanti in aria vede i modelli come una *traduzione* delle leggi generali della chimica e della fisica in strutture matematiche di varia complessità (e di varia approssimazione) ed in codici di calcolo che ci consentono di descrivere, ricostruire e prevedere numericamente come gli inquinanti emessi si disperdono in atmosfera e come si trasformano e si trasferiscono al suolo. La presentazione delle principali classi di modelli di dispersione oggi in uso avrà una logica *bottom-up*.

Per primi verranno presentati i modelli di maggior semplicità (e quindi più approssimati), quelli destinati a fornire risposte di prima approssimazione e di tipo ingegneristico nelle problematiche dell'Inquinamento Atmosferico. In particolare, nel Cap. 19 viene presentata la *gloriosa* classe dei modelli stazionari di tipo Gaussiano suggeriti direttamente da una delle soluzioni analitiche dell'equazione Euleriana che descrive il bilancio di massa di una sostanza inquinante presente in atmosfera, ottenuta sulla base di una serie di drastiche (e ben poco realistiche) ipotesi semplificative. Alcune delle limitazioni intrinseche a questa classe di modelli sono state eliminate nel corso degli anni, consentendo una descrizione fisicamente più realistica della dispersione media nel *PBL*, soprattutto nelle situazioni convettive e ciò ha consentito la realizzazione di una nuova classe di modelli, i modelli stazionari ibridi, la cui descrizione conclude il Cap. 19.

Ma una delle meraviglie teoriche che si incontrano nella Teoria della Dispersione degli Inquinanti è la sua descrizione Lagrangiana. Finora questo modo di descrivere l'atmosfera è stato impiegato saltuariamente (quasi senza convinzione), ma nel contesto della descrizione della dispersione degli inquinanti essa appare in qualche modo *magica* e ci fa quasi pensare di poter seguire una per una le varie molecole di inquinanti emesse nel loro tortuoso cammino nel *PBL*. Naturalmente non si è giunti a ciò, ma a qualcosa di molto simile (ma reale) che è costituito dai *modelli di tipo puff* (Cap. 21) e soprattutto dai modelli Lagrangiani a particelle che sono l'argomento del Cap. 22. C'è ancora tanta strada da fare per poter inserire in questi modelli tutti i processi subiti da una sostanza inquinante nell'atmosfera, ma è probabile e sperabile che gli anni a seguire vedano un sostanziale potenziamento di questo tipo di modelli.

Ad oggi è solo l'approccio Euleriano, del tutto simile a quello adottato per costruire un modello numerico per il *PBL*, che è in grado di descrivere a vari livelli di dettaglio e con un notevole realismo i vari processi di trasporto, di dispersione, di deposizione e di trasformazione chimica subiti da un inquinante emesso da una sorgente su un'area vasta come una nazione e una megalopoli. Questi preziosi ed insostituibili strumenti di lavoro, soprattutto nel controllo e nella previsione della qualità dell'aria, sono i modelli Euleriani oggetto del Cap. 20.

Infine, nel Cap. 23 si considerano i problemi legati alle problematiche tossicologiche ed olfattive. Si cercherà di presentare le evidenze sperimentali disponibili e le loro stranezze, si cercherà di dare un significato convincente al termine *picco di concentrazione*, si ragionerà sulle metodologie che possono essere impiegate per misurare e stimare le caratteristiche statistiche della *concentrazione istantanea* e si presenteranno soluzioni modellistiche adeguate, sotto opportune ipotesi, a ricostruire e prevedere i *picchi di concentrazione istantanea*.

16.1 L'INQUINAMENTO ATMOSFERICO

Come abbiamo visto, l'Atmosfera è quell'involucro gassoso che circonda la Terra, in cui l'uomo nasce, cresce, vive, si muove e lavora. L'Atmosfera sovrintende anche alla vita animale e vegetale ed in essa sono *immersi* i manufatti e le opere d'arte che testimoniano in vario modo la storia umana passata ed il livello di civiltà attualmente raggiunto. Se vogliamo essere più precisi, la maggior parte delle attività umane si svolgono in uno strato di Atmosfera relativamente limitato, a diretto contatto col suolo e caratterizzato da connotazioni chimico-fisiche tali da renderlo facilmente distinguibile dal resto dell'Atmosfera e che prende il nome di *Planetary Boundary Layer*, alla cui descrizione è stato dedicato tutto quanto abbiamo finora presentato.

La lenta evoluzione del pianeta, durata milioni di anni, ha progressivamente trasformato l'Atmosfera, fino a renderla l'ambiente ideale per la vita umana, animale e vegetale. Tuttavia, la repentina rivoluzione industriale degli ultimi secoli, se da un lato ha prodotto un'accelerazione straordinaria nelle conoscenze scientifiche e tecnologiche e nelle attività industriali, dall'altro ha determinato profondi cambiamenti nello stato dell'Atmosfera, cambiamenti tuttora in atto che destano non poche preoccupazioni. Le attività umane, infatti, hanno fatto sì che venissero immesse in Atmosfera (più precisamente proprio in quello strato in cui si sviluppa la vita dell'uomo) sostanze non presenti nella sua costituzione originaria e che alcune sostanze, naturalmente presenti in essa, aumentassero pericolosamente la propria concentrazione. Tutto ciò sta determinando non solo un progressivo cambiamento dello stato dell'Atmosfera, ma sta mettendo in serio pericolo la vita stessa del pianeta. Questo fenomeno di *contaminazione* dell'ambiente atmosferico viene indicato generalmente col termine di *inquinamento atmosferico* e costituisce ovviamente il paradosso del mondo attuale: la civiltà e la tecnologia, nate per migliorare l'esistenza dell'uomo, stanno diventando un pericolo per l'uomo stesso e per l'intero pianeta. È evidente come l'orologio della civiltà non possa tornare indietro e che il processo di industrializzazione non possa essere arrestato. Ma si può cambiare, ci si può rendere conto dei danni prodotti all'ambiente, si può risanare le situazioni compromesse e, soprattutto, si può capire come si debba operare per conciliare lo sviluppo sociale, tecnologico ed economico con la sostenibilità ambientale. Per raggiungere questo obiettivo è necessario capire:

- cos'è effettivamente l'inquinamento atmosferico,
- perché ha luogo e quali ne sono le cause,
- quali sono i meccanismi che lo producono,
- quali sono gli effetti che ne derivano.

L'inquinamento atmosferico è quindi la situazione per cui in Atmosfera sono presenti delle sostanze (gas di vario genere, aerosol e particelle di varia granulometria) a concentrazioni tali da essere superiori a quelle *naturalmente* presenti in aria e tali da poter produrre potenziali effetti nocivi misurabili sulla salute umana, sulla qualità della vita, sulla flora, sulla fauna, sul paesaggio, sui materiali, sui manufatti, sulle opere d'arte e sulla struttura della stessa atmosfera.

La causa dell'inquinamento è ovvia. Se si escludono gli eventi naturali, come le eruzioni vulcaniche, le emissioni di idrocarburi ed altri gas dalla vegetazione ed il trasporto a grandi distanze di particolato di origine desertica, gli incendi spontanei, la maggior parte delle sostanze emesse (gli *inquinanti* appunto) sono il risultato delle attività umane ed in particolare del

riscaldamento invernale degli edifici, delle attività industriali (in cui i processi di combustione rivestono un ruolo molto importante) e dei mezzi di trasporto (autoveicoli, navi e aerei) usati dall'uomo durante la vita quotidiana. Ovviamente, se si azzerassero queste emissioni, si annullerebbe completamente la causa antropica di questo processo degenerativo che affligge l'Atmosfera, ma ciò è ben poco probabile visto che l'uomo non è certo disposto a rinunciare ai benefici di cui attualmente gode (almeno nel mondo industrializzato)! Non sarebbe comunque possibile eliminare le cause naturali dell'inquinamento atmosferico, in particolare quelle legate al trasporto a grande distanza delle sabbie desertiche ed ai fenomeni eruttivi esplosivi che si sono presentati durante la lunga vita del pianeta, anche in tempi molto recenti. Molto più realistico è pensare ad una *riduzione* delle emissioni derivanti dalle attività umane che consenta di raggiungere un compromesso tra lo sviluppo industriale ed un benessere ambientale (in sostanza raggiungere una sostenibilità ambientale).

Le sostanze emesse dall'uomo sono le più varie. I processi di combustione che hanno luogo nelle industrie e nei mezzi di trasporto sono i principali responsabili delle emissioni di ossidi di zolfo, di carbonio e di azoto. Le attività industriali, dal canto loro, si incaricano di far arrivare all'Atmosfera una schiera molto numerosa e molto varia di sostanze inorganiche (ossidi di zolfo, di azoto, di carbonio, polveri, ecc.) ed organiche. L'industria nucleare, poi, rilascia in aria radionuclidi di varia natura ed il trasporto aereo si incarica, infine, di far arrivare anche nelle parti di Atmosfera lontane dalle normali attività umane i prodotti della combustione.

16.1.1 UN PUNTO DI VISTA PER L'ANALISI DELL'INQUINAMENTO DELL'ARIA.

Prima di procedere nella discussione, è importante definire un *punto di vista*, cioè un *sistema di riferimento logico e culturale*, con cui quantificare, analizzare e studiare l'inquinamento atmosferico. Oggi il punto di vista più frequentemente adottato è un punto di vista *decisamente antropocentrico*, secondo cui è l'uomo l'unico soggetto di primaria importanza nell'universo (spesso, l'uomo cui si fa riferimento, in realtà, è l'uomo del mondo industrializzato). Da questo punto di vista diciamo che si ha inquinamento atmosferico se l'atmosfera viene a trovarsi in uno stato chimico-fisico tale da interferire direttamente o indirettamente con la vita dell'uomo: direttamente, se questo stato di cose può danneggiare la salute umana, indirettamente se tale stato di cose può disturbare le attività umane o danneggiare manufatti di interesse umano o modificare l'habitat in modo da peggiorare la qualità della vita dell'uomo. Più o meno esplicitamente, un danno alla flora, alla fauna ed al paesaggio lo riteniamo generalmente importante solo se può abbassare il grado di vivibilità del territorio in cui risiediamo. Ovviamente questo non è necessariamente il miglior punto di vista possibile (non ci vuol molto per rendersene conto), comunque costituisce pur sempre un importante punto di partenza. Seguendo questo punto di vista, possiamo definire chiaramente le *cause* e gli *effetti* dell'inquinamento atmosferico.

16.1.2 GLI EFFETTI DELL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO.

Seguendo questo punto di vista, gli *effetti* dell'inquinamento atmosferico sono i danni reali o potenziali, immediati o differiti nel tempo, che derivano agli organismi umani, alla flora, alla fauna ed alle superfici di interesse (manufatti, opere d'arte, ecc.) a causa dell'esposizione alle sostanze inquinanti (o meglio alla loro concentrazione in aria). Potenzialmente, le sostanze che potrebbero avere un impatto negativo sulla salute umana, sulla flora, sulla fauna e sui manufatti di vario tipo sono numerosissime, ma in questi studi è necessario che di esse si conosca la loro distribuzione nello spazio e nel tempo e quindi è necessario che esse siano realmente misurabili con una frequenza appropriata. Il lavoro di chi si dedica allo studio degli effetti dell'inquinamento atmosferico (epidemiologi, tossicologi, ecofisiologi, ecc.) si può sintetizzare nel determinare il risultato (negativo) derivante ai vari soggetti esaminati dovuto all'esposizione nel tempo ad una data concentrazione di un certo inquinante.

Se ci limitiamo alla sola salute umana, di fatto, ad oggi è possibile misurare in maniera

affidabile e continua (quindi non con tecniche di laboratorio che richiedono un prelievo ed una successiva analisi chimica) la concertazione di biossido di zolfo, di monossido ed biossido di azoto, di monossido di carbonio, di ozono e di alcune sostanze gassose organiche come il benzene, il toluene e lo xilene. Inoltre, è anche possibile misurare in maniera continua la concentrazione in massa del particolato atmosferico sottile sospeso in atmosfera anche ripartito a seconda della dimensione aerodinamica. In teoria, campionando ed analizzando successivamente in laboratorio l'aria campionata, sarebbe possibile anche ottenere la concentrazione in aria di un insieme molto vasto di sostanze. Tuttavia, oltre ad essere estremamente complesse e costose da ottenere, queste misure analitiche costituiscono di per sé un'informazione molto discontinua non facile da utilizzare in un contesto epidemiologico. Pertanto, il lavoro degli epidemiologi consiste nell'individuare un territorio su cui effettuare l'indagine e nel cercare un insieme eterogeneo di informazioni associate alla popolazione che ivi risiede ed opera tra cui:

- la distribuzione della popolazione, la sua suddivisione per fasce d'età, per occupazione, per scolarizzazione, per reddito, ecc.;
- le informazioni di carattere sanitario ad essa relative (ospedalizzazioni, consumo di farmaci, abitudini alimentari e comportamentali, patologie riscontrate, cause di mortalità e di morbidità, ecc.)
- le informazioni relative alla distribuzione della concentrazione delle diverse sostanze inquinanti di cui si desidera stabilire l'impatto sulla salute umana. Il tempo di mediazione per la concentrazione dei diversi inquinanti in un contesto di Stato della Qualità dell'Aria è normalmente su base oraria. Dalle concentrazioni medie orarie è sempre possibile poi dedurre la concentrazione media annua ed eventuali altri indicatori di interesse. Queste informazioni saranno scelte sulla base dello scenario emissivo caratteristico del territorio considerato. La distribuzione spaziale del campo di concentrazione delle diverse sostanze di interesse è di primaria importanza e non potrà essere totalmente strumentale, visto che la possibilità di misurare la concentrazione delle diverse sostanze inquinanti è inevitabilmente limitata ad un numero limitato di punti del territorio considerato. E quindi appare immediata l'importanza di un modello di dispersione degli inquinanti in aria che potrà di fatto spazializzare le misure e coprire interamente il territorio su cui si sta indagando.

Questo è il punto di partenza da cui gli epidemiologi iniziano il loro lavoro di indagine impiegando raffinati e delicati strumenti statistici che li portano ad individuare e a quantificare le associazioni tra livelli di inquinamento atmosferico e patologie. Se si desidera avere un'idea di questo raffinato e delicato lavoro di ricerca si faccia riferimento, per esempio, ai lavori di Gariazzo e al. (2011), Ancona e al. (2015), Cesaroni e al. (2013). Concettualmente molto simile è il lavoro effettuato dai ricercatori che si dedicano a quantificare il danno sulla flora e sulla fauna derivante dall'inquinamento atmosferico.

Il risultato *concettuale* del lavoro di tutti questi ricercatori è una serie di *modelli* (semi-empirici e derivanti dalle analisi statistiche) che richiedono in *input* l'evoluzione temporale della concentrazione media dei vari inquinanti in un punto e che forniscono come *output* il danno previsto sugli organismi umani, la flora, la fauna, ecc. presenti nel punto considerato. Il loro lavoro può avere anche una valenza *pianificatrice* se questi modelli, invece di essere applicati a situazioni realmente in atto, vengono impiegati per valutare scenari ipotetici conseguenti a differenti tipi di progetti di risanamento ambientale, dato che il loro *output* potrebbe contribuire alla scelta di quale *piano di risanamento* adottare in un'ottica di sostenibilità ambientale. In sintesi, se si è in grado di fornire a tali modelli l'andamento spazio-temporale della concentrazione media dei vari inquinanti di interesse, essi saranno poi in grado di stimarne le conseguenze, che saranno reali se l'*input* è reale, oppure saranno prevedibili se il loro *input* è il risultato di uno scenario di risanamento ambientale da valutare.

L'insieme di tutti gli studi di questo tipo, realizzati nel tempo e relativi a situazioni ambientali molto diverse tra loro, ha consentito di ottenere un quadro abbastanza realistico di quali

sostanze abbiano un significativo e probabile impatto negativo sulla salute dell'uomo, sulla flora, sulla fauna e sui manufatti, anche se il punto di vista antropocentrico privilegia evidentemente i rischi per la salute umana.

Di fatto questi studi hanno evidenziato come questi impatti possano, per prima cosa, essere distinti a seconda di quanto elevata è la presenza di una data sostanza in aria. Per un numero molto elevato di sostanze esiste una concentrazione al di sopra della quale le interazioni negative sulla salute umana sono certe ed immediate e ciò ha condotto ad individuare delle concentrazioni *limite di carattere tossicologico*. Se tali limiti vengono superati si hanno patologie certe e, di fatto, immediate. Al di sotto di essi, i danni alla salute sono probabili e dipendono dall'esposizione alla sostanza stessa. La definizione di esposizione è poco operativa ed è in qualche modo legata alla concentrazione in aria della sostanza considerata, alla modalità con cui essa entra in contatto con l'organismo umano ed alla durata di tale contatto. Di fatto, il rischio sanitario può dipendere da quanto è alta tale concentrazione, dal tempo per cui l'organismo umano è esposto ad essa e dall'integrale della massa di sostanza che è venuta a contatto con l'organismo umano, cioè dalla dose assorbita. La *strada* seguita dalla sostanza per passare dall'atmosfera all'organismo umano può essere schematizzata da questi quattro processi fisiologici seriali:

- **assorbimento:** è un modo con cui l'organismo umano acquisisce direttamente la sostanza presente in aria e ciò può avvenire per *ingestione* (di cibi o bevande), per *inalazione* (il mezzo più frequente nel caso dell'inquinamento atmosferico) o per *assorbimento diretto della pelle*;
- **distribuzione:** è il processo con cui la sostanza, acquisita per assorbimento, viene distribuita in tutto il corpo umano;
- **metabolismo:** è un processo in cui gli organi vitali del corpo umano convertono nel proprio interno la sostanza acquisita dall'atmosfera;
- **escrezione:** è il processo con cui l'organismo umano espelle la sostanza assorbita dall'atmosfera.

Gli organi normalmente coinvolti da questo complesso processo di trasferimento di una generica sostanza dall'atmosfera all'organismo umano sono vari e dipendono da sostanza a sostanza. Per esempio:

- la *pelle* è la parte dell'organismo umano più direttamente esposta all'aria ed è naturale che sia un veicolo di trasferimento ideale. Quando ciò avviene, si può notare un'irritazione cutanea di varia entità, allergie e anche patologie tumorali. Nonostante appaia la strada ideale di trasferimento, l'epidermide umana sembra essere la strada più importante di interiorizzazione delle sostanze presenti in atmosfera solo per gli acidi, la formaldeide e l'arsenico;
- dopo la pelle, i *polmoni* sono gli organi che più frequentemente vengono in contatto con le sostanze presenti nell'aria durante la respirazione. Le sostanze per cui c'è un'evidenza di interazione negativa sono alcune sostanze gassose (come l'ozono, la formaldeide, l'ammoniaca, gli ossidi di azoto, il biossido di zolfo ed alcuni solventi organici) e soprattutto il particolato atmosferico di piccola granulometria (quello con diametro aerodinamico inferiore ai 10 μm , ed in particolare quello inferiore ai 2.5 μm);
- anche il *fegato* è un luogo in cui vengono trasmesse, in maniera indiretta, alcune delle sostanze originariamente presenti in atmosfera e con cui esse hanno un'interazione negativa. C'è un'evidenza in tal senso soprattutto per quanto riguarda il cloroformio ed i solventi organici;
- oltre che nel fegato, le sostanze originariamente presenti in atmosfera possono giungere ai *reni* con conseguenze negative per il loro funzionamento. Le sostanze più critiche in questo senso sono i metalli pesanti come il mercurio, il piombo ed il cadmio spesso

contenuti nel particolato atmosferico;

- sono state evidenziate anche interazioni negative tra alcune sostanze inquinanti, come il monossido di carbonio e certi pesticidi, ed il *sistema nervoso centrale*;
- sono state poi evidenziate anche patologie importanti al *sistema riproduttivo* ed al *sistema immunitario* dovute principalmente ad una vasta categoria di sostanze organiche presenti in aria anche in tracce.

Gli effetti negativi per l'organismo umano quando entra in contatto in vario modo con alcune delle sostanze contenute nell'aria, come abbiamo visto, dipendono dall'*esposizione* che può essere *a breve* o *a lungo termine*. Se gli effetti negativi sono rilevabili a breve termine, normalmente è il valore della concentrazione della sostanza riferita ad un opportuno tempo di mediazione che è l'indicatore di rischio più importante. In questi casi, normalmente, sia per ragioni micrometeorologiche che per ragioni strumentali il tempo di mediazione preso a riferimento è l'ora. Se, invece, gli effetti negativi sono a lungo termine, l'indicatore da considerare è la dose su un periodo di riferimento opportuno. Il modo più comodo ed utilizzato è quello di considerare un intero anno come periodo su cui calcolare la dose e per questo essa può essere rappresentata efficacemente dalla concentrazione media annua.

Da tutte queste considerazioni è possibile ottenere una sintesi operativa costituita da un elenco di possibili sostanze inquinanti e da valori limite che rappresentano le soglie oltre le quali sussistono rischi concreti e probabili per la salute umana. L'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) da sempre è attenta all'interazione tra l'inquinamento atmosferico e la salute umana e predispone linee guida in cui riassume in maniera ragionata i risultati degli studi epidemiologici di settore e da essi cerca di individuare valori limite al di sotto dei quali, sulla base delle conoscenze attualmente disponibili, i rischi risulterebbero poco probabili. La sintesi più recente predisposta dal WHO è quella relativa al 2005 (WHO 2005, 2021) predisposta per il particolato sottile, l'Ozono, il Biossido di Azoto ed il Biossido di Zolfo. Il risultato più tangibile di tutto ciò è l'individuazione di appositi limiti per la salute umana che risultano estremamente restrittivi, proprio perché notevolmente prudenziali. Tuttavia, ciò che il WHO sottolinea con forza è l'estrema pericolosità del particolato sottile (PM₁₀ e PM_{2.5}), arrivando ad affermare che, sulla base delle conoscenze attuali, non dovrebbe essere possibile definire limiti per la frazione fine del particolato atmosferico (PM_{2.5}) visto che la sua presenza risulta sempre dannosa alla salute umana. Nonostante ciò, operativamente, il WHO fissa comunque dei valori limite per il particolato che risultano talmente bassi da evidenziare come nella maggior parte delle situazioni attualmente riscontrabili nelle aree urbane (soprattutto nelle megalopoli) e nelle aree industriali essi vengano abbondantemente superati e ciò è probabilmente uno dei problemi ambientali più critici dei nostri giorni. Oltre a limiti relativi alla salute umana, vengono poi individuati analoghi valori limite per gli ecosistemi e ciò costituisce la base per la regolamentazione dell'inquinamento atmosferico. Attualmente (2024) nell'Unione Europea, la Direttiva 2008/50/CE (*Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe*)¹ ha predisposto l'elenco delle sostanze ritenute inquinanti ed i relativi limiti da non superare. Essi devono naturalmente essere applicati a tutti i paesi che compongono l'Unione Europea. Nel caso in cui, in un dato territorio, tali sostanze fossero presenti in quantità e per durate superiori a tali limiti, il territorio dove ciò avviene dovrà essere risanato, bisognerà cioè operare sulle emissioni attive al suo interno in modo tale che la presenza in aria delle diverse sostanze non superi i limiti dati. Inoltre, bisognerà verificare se a tale situazione critica contribuiscono sorgenti emittenti esterne al territorio (inquinamento transfrontaliero). In tal caso anche queste emissioni dovranno essere ridotte in modo tale da far rientrare il territorio in situazione critica entro i limiti comunitari fissati. In **Tab. 16.1** sono riassunti i limiti previsti attualmente nell'Unione Europea. Come si vede, sulla base delle conoscenze attuali, le sostanze inquinanti considerate dalla direttiva

¹ Va segnalato che al momento della scrittura del nostro libro (2024) è in atto in sede europea una profonda revisione della Direttiva 2008/50 che comporterà inevitabili modifiche a quanto sopra esposto.

Comunitaria sono i sei principali inquinanti gassosi presenti in atmosfera (SO_2 , CO , NO_2 , O_3 , C_6H_6) cui si aggiungono il particolato atmosferico fine di granulometria inferiore a $10\text{ }\mu\text{m}$ (PM_{10}) ed il particolato a granulometria inferiore a $2.5\text{ }\mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$). La scelta di queste sostanze è sicuramente dettata da conclamate evidenze epidemiologiche, ma anche dal fatto che esse possono essere agevolmente misurate in continuo in postazioni automatiche. È prevedibile che con la disponibilità sempre maggiore di analizzatori automatici per il rilevamento di altre sostanze inquinanti, queste ultime possano anch'esse, nell'immediato futuro, essere considerate dalla normativa.

Inquinante	Indicatore normativo	Periodo mediazione	Valore stabilito	Numero superi consentiti
SO_2	Valore limite protezione salute umana	1 ora	$350\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	24
	Valore limite protezione salute umana	24 ore	$125\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	3
	Soglia di allarme	3 ore consecutive in una stazione con rappresentatività $> 100\text{ km}^2$	$500\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
	Livelli critici per la vegetazione	anno civile e inverno	$20\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
NO_2	Valore limite protezione salute umana	1 ora	$200\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	18
	Valore limite protezione salute umana	anno civile	$40\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
	Soglia di allarme	3 ore consecutive in una stazione con rappresentatività $> 100\text{ km}^2$	$400\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
NO_x	Livelli critici per la vegetazione	anno civile	$30\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
PM_{10}	Valore limite protezione salute umana	24 ore	$50\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	35
	Valore limite protezione salute umana	anno civile	$40\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
$\text{PM}_{2.5}$	Valore obiettivo	anno civile	$25\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
	Valore limite protezione salute umana	anno civile	$25\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Benzene	Valore limite protezione salute umana	anno civile	$5\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
CO	Valore limite protezione salute umana	massima media su 8 ore consecutive	$10\text{ mg}/\text{m}^3$	-
O_3	Valore obiettivo protezione della salute umana	massima media su 8 ore consecutive nell'anno	$120\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	25
	AOT40-Valore obiettivo protezione della vegetazione	Maggio-luglio tra le 8:00 e le 20:00	$18000\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ come media su 5 anni	-
	Obiettivo a lungo termine protezione della salute umana	massima media su 8h consecutive nell'anno	$120\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
	AOT40-Obiettivo a lungo termine protezione della vegetazione	Maggio-luglio tra le 8:00 e le 20:00	$6000\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
	Soglia di informazione	1 ora	$180\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
	Soglia di allarme	1 ora	$240\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$	-
Arsenico	Valore obiettivo	anno civile	$6\text{ ng}/\text{m}^3$	-
Cadmio	Valore obiettivo	anno civile	$5\text{ ng}/\text{m}^3$	-
Nichel	Valore obiettivo	anno civile	$20\text{ ng}/\text{m}^3$	-

Inquinante	Indicatore normativo	Periodo mediazione	Valore stabilito	Numero superi consentiti
Benzo(a)pirene	Valore obiettivo	anno civile	1 ng/m³	-
Piombo	Valore limite protezione salute umana	anno civile	0,5 µg/m³	-

Tab. 16.1: limiti di qualità dell'aria secondo la Direttiva 2008/50/CE

La maggior parte di queste sostanze presentano due tipi diversi di limite: un valore medio annuo ed un numero massimo di superamenti di un limite orario. Se, come ben evidenziato dalle misure disponibili, la distribuzione annuale della concentrazione media oraria di una sostanza gassosa presenta una densità di probabilità simile ad una log-normale (e comunque una distribuzione a due parametri), il fatto che siano stati stabiliti due valori limite equivale in pratica al prescrivere una ben precisa densità di probabilità limite e quindi anche una dose annua.

Per quanto riguarda invece il particolato atmosferico, la norma comunitaria focalizza l'attenzione su due intervalli granulometrici ben precisi di cui è nota la pericolosità e sulla loro concentrazione in peso. E dalla concentrazione in peso del particolato, soprattutto della frazione più fine, è risultato un reale pericolo alla salute umana ben evidenziato dagli studi epidemiologici. Anche per il particolato PM₁₀ la norma comunitaria prescrive due limiti (un valore medio annuale ed un numero massimo di superi della concentrazione media giornaliera) e quindi una densità di probabilità. Ci si potrebbe domandare se la scelta della concentrazione media giornaliera come valore limite da cui desumere il numero di eventi di superamento abbia, a differenza della scelta fatta per gli inquinanti gassosi, un fondamento sanitario o fisico. Quasi certamente la vera ragione di questa scelta sta nel fatto che il metodo di misura prescritto per rilevare la concentrazione media di particolato è il metodo gravimetrico che consiste nel far transitare su di un filtro di materiale opportuno (quarzo, teflon, ecc.) l'aria esterna, raccogliendo sullo stesso il particolato. Dalla differenza di peso mostrata dal filtro dopo l'esposizione e prima dell'esposizione e dalla portata di aria che l'ha attraversato si deduce la concentrazione in aria di particolato. Se il tempo di esposizione del filtro fosse troppo breve, la differenza di peso individuata risulterebbe troppo piccola per poter stimare con accettabile confidenza la concentrazione in aria di particolato.

Ma gli studi epidemiologici hanno però evidenziato come la pericolosità del particolato dipenda anche dalle sostanze chimiche da esso inglobate durante la sua vita entro l'atmosfera e queste sostanze, pericolose per la salute umana, sono i metalli pesanti e moltissime sostanze organiche. Vista la loro difficile determinazione con la attuale tecnologia disponibile, la normativa comunitaria prescrive che venga rilevata nel PM₁₀ raccolto la presenza di alcuni metalli pesanti (Arsenico, Cadmio, Nichel e Piombo) e del Benzo(a)pirene che è il principale Idrocarburo Policiclico Aromatico (IPA). Inoltre, anche se per ora non se ne specifica i limiti, la direttiva comunitaria prescrive di monitorare la presenza di mercurio in aria e del carbonio elementare (EC) e del carbonio organico (OC).

È evidente come attualmente la Direttiva Comunitaria prenda in considerazione solo alcuni dei risultati ottenuti dagli studi epidemiologici e sanitari, privilegiando quegli inquinanti per cui ne risulta relativamente agevole la determinazione con una frequenza temporale abbastanza elevata. Tuttavia, essa stessa afferma che le sostanze inquinanti considerate inevitabilmente aumenteranno nel futuro a seconda del progredire delle tecniche di rilevamento in continuo e delle conoscenze sanitarie. Infatti, è ragionevole che a breve si unisca agli inquinanti gassosi considerati anche l'Ammoniaca ed alle sostanze presenti nel particolato si aggiungano anche PCB, Diossine e Furani, tutte sostanze particolarmente nocive alla salute umana.

Va infine sottolineato come siano previsti dalla normativa comunitaria anche due limiti specifici per gli ecosistemi. Il primo limite si riferisce alla concentrazione media annua degli ossidi di azoto (la somma del monossido e del biossido) mentre il secondo alla presenza cumulata di Ozono. Questo limite, indicato col termine AOT, è la somma della concentrazione media oraria

di Ozono nelle ore diurne (dalle 8:00 alle 20:00) nei mesi dell'anno a maggior insolazione (da maggio a luglio) in cui la concentrazione supera un valore critico.

Le osservazioni che abbiamo fatto si riferiscono alla normativa sull'inquinamento atmosferico vigente entro l'Unione Europea; va rilevato, però, che altre normative ambientali vigenti in altre parti del mondo non differiscono significativamente da essa.

16.1.3 LE CAUSE DELL'INQUINAMENTO ATMOSFERICO.

Le cause dell'inquinamento atmosferico sono sicuramente le emissioni derivanti da alcuni eventi naturali quali le eruzioni vulcaniche, la generazione ed il trasporto a lunga distanza di spray marino e di polveri desertiche e le emissioni di sostanze gassose, inorganiche ed organiche, da parte della vegetazione. Tuttavia, le emissioni che prendiamo in considerazione con la speranza di poter agire attivamente su di esse sono le emissioni prodotte dalle attività umane. Chi si occupa di tale tematica è interessato a determinare le emissioni dalle varie sorgenti esistenti sul territorio, a quantificarle e a contabilizzarle, in modo da definire qualitativamente e quantitativamente il *ne-mico* con cui si sta combattendo. Ciò, tuttavia, non esaurisce l'attività di questi professionisti. Ad essi si affida anche un compito *progettuale-pianificatorio*. Infatti dal loro lavoro, almeno concettualmente, devono generarsi anche in questo caso *modelli* in grado di associare ad una situazione ben definita di sorgenti emittenti (*scenario*) le emissioni dei vari inquinanti da esse dovute. Se lo scenario è quello attuale, il risultato dovrà coincidere con la contabilizzazione delle emissioni attuali, se lo scenario è una realtà ipotetica derivante dall'introduzione di variazioni nella distribuzione e nella consistenza delle sorgenti di emissione (cambio di combustibile, cambio di tecnologia, eliminazione di sorgenti, ecc.) il risultato sarà una nuova contabilizzazione delle emissioni che ci porterà a dire se il piano di intervento in studio è effettivamente un piano di risanamento o meno. Come si opera in pratica per determinare le emissioni che sono poi una delle cause dell'inquinamento atmosferico? Le situazioni reali sono le più varie e non è possibile proporre metodologie generali. Di fatto, la stima delle emissioni attive in un territorio, soprattutto se finalizzata all'uso di modelli di dispersione degli inquinanti in aria, è un'attività parecchio complessa che non possiamo descrivere nel dettaglio in questa sede. Ci limiteremo quindi solo a qualche breve cenno in proposito finalizzato all'impiego della modellistica della dispersione degli inquinanti in aria.

La tipologia delle emissioni

L'introduzione in atmosfera delle varie sostanze inquinanti ha luogo in una miriade di forme differenti che, però, possono essere ricondotte, dal punto di vista geometrico, a quattro tipologie di base:

- **Sorgente Puntuale.** Questo è il modo con cui normalmente si schematizza l'emissione dei fumi di una ciminiera industriale o comunque di un camino individuale. In questo caso, le sostanze che risultano dall'attività umana (per esempio la combustione nella caldaia di un impianto termoelettrico o i fumi di combustione derivanti dall'incenerimento dei rifiuti solidi urbani) vengono convogliati in un condotto generalmente verticale (ciminiera) e quindi espulsi in aria. Se idealmente trascuriamo le dimensioni fisiche della ciminiera, un'emissione di questo tipo può essere schematizzata come l'introduzione delle sostanze inquinanti in un punto P dello spazio avente coordinate geografiche (x_p, y_p) posto alla quota z rispetto al piano di campagna. Dal punto di vista modellistico, una sorgente puntuale risulta quindi caratterizzata dalle variabili seguenti:
 - le coordinate geografiche (x_p, y_p) e la quota orografica locale z_p ;
 - l'altezza fisica della ciminiera H (m),
 - il suo diametro interno D (m),

- la *temperatura dei fumi* all'emissione T (K),
- la *velocità dei fumi* all'emissione ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$),
- il *tasso di emissione* Q_i ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) di ogni sostanza inquinante i cui si è interessati.

Mentre le coordinate geografiche e le caratteristiche fisiche della ciminiera (H e D) sono delle caratteristiche della sorgente invariabili nel tempo, la temperatura e la velocità di emissione dei fumi e soprattutto il tasso di emissione delle diverse specie inquinanti normalmente variano col tempo in funzione delle modalità di funzionamento dell'impianto a cui è asservita la ciminiera e, per poter simulare accuratamente con un modello la dispersione in aria delle varie specie chimiche, è necessario che in qualche modo questa variabilità temporale sia nota.

- **Sorgente linea.** Una sorgente linea è la naturale schematizzazione ed astrazione di un'emissione prodotta da una sorgente che presenta una forma geometrica polarizzata lungo una ben precisa direzione. Un esempio concreto di ciò è un nastro trasportatore in un impianto industriale o un segmento stradale che, pur avendo una dimensione trasversale (le corsie che lo contraddistinguono), comunque evidenzia una naturale polarizzazione geometrica nella direzione di marcia degli autoveicoli che lo percorrono. In realtà, ogni autoveicolo è di fatto una sorgente puntuale in movimento, ma le emissioni degli autoveicoli che si muovono in un tronco stradale sono del tutto equivalenti, dal punto di vista modellistico, ad una sorgente lineare che emette le varie specie inquinanti con uniformità lineare. In pratica, una sorgente linea è schematizzata come un segmento comunque orientato. Dal punto di vista modellistico, una sorgente linea risulta quindi caratterizzata dalle variabili seguenti:

- le *coordinate geografiche* (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2) degli estremi del segmento. In questo modo risulta immediatamente noto l'angolo esistente tra il segmento e gli assi del sistema di riferimento impiegato che normalmente è quello geografico (asse x in direzione Est, asse y in direzione Nord),
- la *quota media* z_1 del segmento rispetto al piano campagna (si pensi, per esempio, ad un tratto di strada sopraelevata rispetto al piano campagna),
- il *tasso di emissione* Q_i ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\text{m}^{-1}$) di ogni sostanza inquinante i cui si è interessati.

Anche in questo caso, il tasso di emissione delle diverse specie emesse varierà nel tempo e l'impiego di un modello di simulazione richiederà inevitabilmente la conoscenza della modulazione temporale del quadro emissivo.

- **Sorgente area.** Se consideriamo una città nel periodo invernale, notiamo come da essa vengono emesse molte specie inquinanti dovute ai processi di combustione necessari al riscaldamento degli edifici ed alla produzione di acqua per usi igienico-sanitari. È vero che ogni edificio emetterà da uno specifico camino (o da più camini), ma se la risoluzione spaziale che adottiamo per descrivere il fenomeno è dell'ordine delle centinaia di metri, la città può essere assimilata ad un'area che emette inquinanti in maniera spazialmente continua. La forma di questa sorgente areale diffusa può essere qualsiasi, ma è sempre possibile decomporla con buona approssimazione in celle di forma parallelepipedica caratterizzate da un'elevata omogeneità emissiva che costituiscono le nostre sorgenti area elementari. Esse possono essere caratterizzate dalle variabili seguenti:
- le *coordinate geografiche* dell'angolo SW del parallelepipedo $(x_{\text{SW}}, y_{\text{SW}}, z_{\text{SW}})$ e del relativo lato NE $(x_{\text{NE}}, y_{\text{NE}}, z_{\text{NE}})$,

- il *tasso di emissione* Q_i ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\text{m}^{-2}$) di ogni sostanza inquinante i cui si è interessati.

Anche in questo caso, il tasso di emissione delle diverse specie emesse varierà nel tempo (in particolare le emissioni dovute al riscaldamento degli edifici saranno direttamente proporzionali alla differenza tra la temperatura esterna e quella interna agli edifici, oltre che ridursi nelle ore notturne) e l'impiego di un modello di simulazione richiederà inevitabilmente la conoscenza della modulazione temporale del quadro emissivo.

- **Sorgente Volume.** Se prendiamo in considerazione un impianto siderurgico o una raffineria, pur escludendo le ciminiere sicuramente presenti notiamo che nell'impianto sono presenti una miriade di punti di emissione che, a microscala, sono sicuramente puntiformi, ma che in pratica sono diffusi per tutto l'impianto. Un modo pratico per caratterizzare una sorgente di questo tipo è quella di racchiudere virtualmente l'intero impianto (o una sua porzione significativa) in un *box* ed ipotizzare che dall'intero suo volume vengano emesse in maniera spazialmente uniforme tutte le emissioni prodotte dall'impianto. Pertanto, le variabili che caratterizzano una generica sorgente volume sono le seguenti:
 - le coordinate geografiche dell'angolo SW del parallelepipedo ($x_{\text{SW}}, y_{\text{SW}}, z_{\text{SW}}$) e del relativo lato NE ($x_{\text{NE}}, y_{\text{NE}}, z_{\text{NE}}$),
 - l'*estensione verticale* z_v del *box*,
 - il *tasso di emissione* Q_i ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\text{m}^{-3}$) di ogni sostanza inquinante i cui si è interessati.

L'introduzione di questa classificazione logica delle possibili sorgenti emittenti faciliterà enormemente, come vedremo, l'impiego dei modelli di simulazione della dispersione delle specie inquinanti da essi emesse. In pratica, le varie sorgenti di emissione presenti in un dato territorio verranno censite etichettandole come sorgenti punto, linea, area o volume a seconda delle caratteristiche predominanti ed individuandone una volta per tutte la posizione geografica. Ad ognuna di esse, poi, dovranno essere attribuiti i tassi di emissione delle diverse specie emesse che dipendono dal tipo di impianto considerato e dal suo regime di funzionamento.

Misura o stima delle emissioni

Una volta localizzate nel territorio le diverse sorgenti, è necessario determinare per ciascuna di esse il tasso di emissione delle diverse specie inquinanti e la loro modulazione temporale. L'insieme di tutte le sorgenti, dei relativi tassi di emissione e della modulazione temporale delle stesse costituisce lo *scenario emissivo* del territorio considerato. Una volta noto lo scenario emissivo e la variabilità temporale dei campi meteorologici e micrometeorologici, è possibile stimare la distribuzione spaziale e temporale della concentrazione media (oraria) al suolo dei diversi inquinanti di interesse. Inoltre, se lo scenario emissivo e la relativa variabilità temporale non muta, è possibile anche realizzare delle previsioni a breve e medio termine dell'inquinamento atmosferico se si è in grado di determinare le relative previsioni per le variabili meteorologiche e micrometeorologiche.

La stima delle emissioni e della relativa modulazione temporale è ormai diventata una scienza a sé stante, piuttosto complessa e basata sia su una conoscenza approfondita delle caratteristiche impiantistiche delle singole categorie di sorgenti emissive che su una massa sempre più abbondante di dati sperimentali. Qui di seguito ci limiteremo a presentare solo alcune considerazioni in merito.

Alcune delle emissioni possono essere misurate direttamente e questo è possibile solo per le emissioni da sorgenti punto come, per esempio, è il caso dei fumi emessi dalle grandi centrali termoelettriche e da alcune tipologie di camini industriali (come per esempio quelli asserviti agli impianti di incenerimento dei rifiuti). In questi casi, i fumi prodotti dalle attività industriali, prima di essere emessi, vengono intercettati da appositi analizzatori che determinano la concentrazione delle sostanze inquinanti più importanti presenti negli stessi. Nota la portata dei fumi, il tasso di

emissione delle diverse sostanze inquinanti cui siamo interessati è immediatamente nota. Questi sistemi, sempre più presenti nelle ciminiere industriali, prendono il nome di Sistemi di Monitoraggio Continuo delle Emissioni (SME) e rappresentano il modo ideale di determinare le emissioni, anche se è possibile misurare in continuo solo alcune delle sostanze inquinanti di interesse, come i prodotti di combustione ed il particolato. Ma purtroppo non sono generalizzabili. Non sempre è possibile, per ragioni tecniche, il loro impiego generalizzato per il controllo delle emissioni industriali convogliate nei camini, non sempre esistono analizzatori in continuo per le diverse specie chimiche di interesse e non sempre le emissioni sono convogliabili. A questo proposito si pensi alle emissioni prodotte da una discarica di rifiuti urbani o quelle prodotte dal traffico auto veicolare. Quindi, la maggioranza delle emissioni non sono direttamente misurabili ed è necessaria una loro stima.

Senza entrare nei dettagli, le possibili emissioni di sostanze inquinanti sono state classificate in opportuni *macrosettori* e per ciascuno di essi sono state individuate delle *regole* che associano alcune variabili caratteristiche del settore alle possibili emissioni prodotte. Per esempio, se consideriamo un tronco stradale, le variabili che logicamente lo caratterizzano sono la tipologia della strada (es. strada urbana, extraurbana, autostradale), il numero complessivo di autoveicoli che lo transitano in un determinato intervallo temporale (per esempio un anno), la ripartizione di questi autoveicoli in tipologie differenti (per esempio autovetture, automezzi pesanti, ciclomotori, ecc.), il tipo di combustibile impiegato, la velocità media di percorrenza ed altre variabili ancora. Sulla base di un numero statisticamente rilevante di osservazioni sono state messi a punto dei modelli semi-empirici (delle regole, quindi) che consentono di stimare le emissioni del tronco stradale considerato. Ovviamente non sono state considerate solo le emissioni stradali ma sono stati messi a punto modelli semi-empirici per tutti i settori (industriali e non) di interesse pratico. In ambito europeo, sono disponibili modelli semi-empirici per la stima delle emissioni realizzati dalla Agenzia Europea per l'Ambiente (EEA, 2019) relativamente ai seguenti macrosettori:

- Produzione di energia e di trasformazione dei combustibili
- Combustione non industriale
- Combustione nell'industria
- Processi produttivi
- Estrazione e distribuzione di combustibili fossili e geotermia
- Uso di solventi e altri prodotti
- Trasporto su strada
- Altre sorgenti mobili e macchinari
- Trattamento e smaltimento rifiuti
- Agricoltura
- Natura e altre sorgenti e assorbimenti

ognuno dei quali è ulteriormente dettagliato consentendo una stima realistica della maggior parte delle emissioni di interesse. Per ulteriori dettagli si faccia riferimento a EEA (2019) e, per quanto attiene alle emissioni derivanti dal traffico auto veicolare, a EEA (2012).

Per illustrare questa metodologia, consideriamo il semplice caso dei processi di combustione industriali. Un modo estremamente semplice per caratterizzare un processo di combustione, indipendentemente dalla tipologia di impianto specifica, è la quantità di combustibile che complessivamente viene coinvolta nella combustione stessa. Da essa è possibile ottenere l'energia ottenuta dalla combustione impiegando il concetto di *potere calorifico inferiore* che rappresenta la quantità di energia termica che si ottiene effettivamente con la combustione di un chilogrammo di combustibile solido (o da un metro cubo di combustibile gassoso). Nella **Tab. 16.2** viene riportato il potere calorifico inferiore relativo ai tre principali combustibili normalmente considerati (carbone, gas metano e biomasse).

Combustibile	Potere calorifico Inferiore
Carbone	27.6 (MJ/kg)
Metano	34.3 (MJ/m ³)
Biomassa	14.4 (MJ/kg)

Tab. 16.2: potere calorifico inferiore per alcuni tipici combustibili

Durante il processo di combustione si generano emissioni di sostanze gassose e di particolato fine che verranno introdotte nell'ambiente. Nella **Tab. 16.3** sono riportati gli *emission factors* relativi ai processi di combustione, cioè le quantità di sostanze inquinanti che vengono emesse quando un combustibile produce in un processo di combustione una quantità prefissata (per es. 1 GJ) di energia termica. Quindi, se di un impianto di combustione si conosce l'energia termica prodotta in un dato periodo temporale, allora attraverso gli *emissions factors* si ottiene immediatamente la stima delle emissioni relative.

Inquinante	Carbone	Metano	Biomassa
NOX (g/GJ)	209	89	81
CO (g/GJ)	8.7	39	90
SOX (g/GJ)	820	0.281	10.8
PM10 (g/GJ)	7.7	0.89	155
Benzo(a)Pirene (µg/GJ)	0.7	0.26	1.12

Tab. 16.3: emission factors per la combustione

Il concetto di *emission factor* è l'elemento fondamentale nella stima pratica delle emissioni di una sorgente quando non è possibile misurarle direttamente. La metodologia di stima prevede che, per ogni tipo di sorgente emittente sia possibile definire una *activity rate* A , cioè un parametro che caratterizza nel suo complesso l'attività che si sta considerando in un ben preciso intervallo temporale. Alcuni esempi di *activity rate* sono la potenza elettrica media di una centrale termoelettrica, la quantità di rifiuti conferiti in un anno ad una discarica, la quantità di rifiuti media annua bruciata in un termovalorizzatore, ecc. La metodologia prevede che per ogni attività siano noti i relativi *Emission Factors* EF_i che rappresentano la quantità della sostanza i -esima emessa a seguito di un'attività unitaria. Quindi, le emissioni complessive della sostanza i -esima E_i nel periodo temporale di riferimento (normalmente un anno) in generale sono calcolabili secondo la generica relazione seguente:

$$E_i = A \cdot EF_i \quad [16.1]$$

L'esempio seguente dovrebbe chiarire come si ottengono i tassi di emissione con questa metodologia.

Esercizio 16.1

Si consideri una centrale termoelettrica a carbone con potenza elettrica massima di $P = 1000$ MW ed un rendimento elettrico η del 45%. Stabilire il tasso di emissione (in g/s) per gli ossidi di azoto NO_x e per il PM_{10} .

Se la centrale funziona a pieno regime, in un secondo produce $P = 1000$ MJ di energia elettrica. Perché ciò avvenga è necessario che venga prodotta per combustione la seguente quantità di energia termica:

$$E = P/\eta = 1000/0.45 = 2222 \text{ MJ}$$

Se consideriamo gli *emission factor* riportati nella Tab. 16.2, allora:

$$Q_{NOX} = E \cdot EF_{NOX} = 2.222 \text{ GJ} \cdot 209 = 464 \text{ (g/s)}$$

$$Q_{PM10} = E \cdot EF_{PM10} = 2.222 \text{ GJ} \cdot 7.7 = 17 \text{ (g/s)}$$

16.1.4 DALLE CAUSE AGLI EFFETTI.

Per comprendere quanto un piano di risanamento è veramente efficace bisogna che sia possibile stabilire quale sia la distribuzione nello spazio e nel tempo della concentrazione dei vari inquinanti emessi. Se si riesce ad ottenere ciò, sarà possibile valutare il danno che in un tale scenario può essere atteso per l'uomo, la flora, la fauna e gli altri elementi di interesse umano. Se, rispetto alla situazione attuale, tali danni risultassero inferiori, il piano di risanamento in esame sarebbe effettivamente tale e si riuscirebbe anche a determinarne il peso. Il passaggio logico tra emissioni e concentrazioni non è banale, come spesso si vorrebbe far credere. Lo sarebbe se l'atmosfera fosse un contenitore ideale in cui fosse possibile un rimescolamento istantaneo ed omogeneo delle differenti specie inquinanti. In effetti, in una tale atmosfera irreale, detta E ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) l'emissione di un generico inquinante, C ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) la sua concentrazione media in aria e V (m^3) il volume dell'atmosfera, tra E e C esisterebbe la semplicissima relazione di proporzionalità diretta $C=E/V$. Nulla di più lontano dalla realtà! Le emissioni vengono affidate alle masse d'aria in movimento rapido e turbolento e ne seguono le evoluzioni nello spazio e nel tempo. Vengono da esse trasportate e disperse ed in esse spesso hanno luogo complesse reazioni chimiche e fotochimiche, nonché passaggi di fase, capaci di alterare profondamente le caratteristiche chimiche dell'atmosfera nello spazio e nel tempo. Tutto ciò, che è poi la realtà che quotidianamente si osserva, porta a distruggere la proporzionalità diretta e semplice tra emissioni e concentrazioni che ci si era illusi di considerare, facendoci cogliere immediatamente la complessità del problema. Ed è proprio a questa problematica che dedichiamo il resto della nostra esposizione, con l'intenzione dichiarata di presentare ordinatamente, pazientemente (e non pedantemente) ed anche operativamente questa realtà complessa e per tanti versi affascinante.

Risulta evidente come la capacità di stimare le concentrazioni derivanti da un dato scenario emissivo sia un elemento chiave nella comprensione dell'inquinamento atmosferico e nella messa a punto di qualsiasi politica di risanamento. Questa capacità è quindi il collegamento essenziale tra il lavoro di chi si occupa di emissioni ed il lavoro di chi studia i danni (in ultima analisi l'unico elemento importante per quantificare l'inquinamento dell'aria, almeno seguendo il punto di vista antropocentrico). L'esperienza maturata in questi ultimi decenni nella modellizzazione della dispersione degli inquinanti in aria ha evidenziato una realtà affascinante e complessa che ha resistito ad ogni forma di semplificazione e di banalizzazione. Il problema che ci accingiamo ad affrontare è complesso e non semplificabile oltre un certo limite e dal saperlo affrontare dipende la possibilità di essere in grado di simulare realisticamente scenari differenti di risanamento ambientale e quindi di supportare attivamente gli interventi miranti alla sostenibilità ambientale. Inoltre, la conoscenza di questi meccanismi, unita alla conoscenza dei meccanismi che concorrono alla descrizione dello stato e dell'evoluzione del *PBL*, consente di mettere a punto sistemi di previsione della qualità dell'aria su un territorio che, di fatto, possono essere visti come la naturale estensione della *normale* previsione meteorologica. La conoscenza delle previsioni a breve-medio termine della distribuzione spaziale e temporale delle diverse sostanze inquinanti consente di predisporre preventivamente misure atte a contenere le emissioni in modo da ridurre le criticità previste.

I Capitoli che abbiamo fin qui presentato sono stati totalmente dedicati allo studio dell'ambiente atmosferico in cui ha luogo l'emissione, il trasporto e la dispersione degli inquinanti. Come sottolineato, ciò capita normalmente nei pressi della superficie terrestre ed interessa una porzione relativamente limitata di atmosfera nota come *Planetary Boundary Layer*, *PBL*. La difficoltà insita nello studio del *PBL* deriva dal fatto che l'elemento che sovrintende al suo comportamento dinamico è la *turbolenza* dell'aria, concetto molto sfuggente, ma essenziale per comprendere perché e come gli inquinanti si diffondano nell'aria e perché la loro distribuzione spaziale e temporale sia tanto *bizzarra* e per certi versi imprevedibile. Abbiamo presentato nei Capitoli precedenti con un buon grado di dettaglio:

- la descrizione fenomenologica del *PBL*,
- il suo modello matematico concettuale,

- i modelli reali in grado di descriverlo operativamente e di fornire allo studio della dispersione degli inquinanti in aria le informazioni fondamentali per la determinazione della distribuzione spazio-temporale degli inquinanti emessi,
- i metodi di misura e di stima delle variabili di interesse meteorologico e micrometeorologico.

I prossimi Capitoli saranno invece totalmente dedicati alla presentazione dei differenti modelli con cui si può stimare la dispersione degli inquinanti entro il *PBL*. I modelli più realistici sono anche i più complessi, in generale, e ciò potrebbe scoraggiare; tuttavia, l'esperienza maturata in questi ultimi decenni ha consentito di definire alcune classi di modelli di dispersione di varia complessità adatti ad analizzare con differenti gradi di dettaglio la realtà. Cercheremo di fornire per ogni classe di modelli tutte le informazioni necessarie affinché sia possibile capire quali siano le loro basi fisiche, quali le approssimazioni fatte e quali le limitazioni d'uso. In pratica ogni modello di simulazione della dispersione degli inquinanti in aria, di qualsiasi tipo si tratti, concettualmente è un *algoritmo matematico* che, presi come *input*:

- la struttura geografica del territorio,
- le emissioni proprie dello scenario emissivo,
- le caratteristiche fisiche del *PBL*,

fornisce in *output* la distribuzione spazio-temporale della concentrazione dei vari inquinanti oggetto dello studio. Per ora riteniamo che la concentrazione stimata dal modello sia la concentrazione media, come normale nei problemi di Inquinamento Atmosferico. Al Cap. 23 affronteremo le problematiche connesse con la necessità di conoscere della concentrazione altri dettagli statistici come percentili o valori di picco. Dato che le caratteristiche fisiche del *PBL* (in pratica le caratteristiche micrometeorologiche) sono un *ingrediente essenziale* per ogni modello di simulazione di questo tipo, sfrutteremo in questa esposizione tutte le conoscenze acquisite nella prima parte di questo libro, in modo da essere in grado di alimentarli con informazioni micrometeorologiche adeguate, pena la non realistica dei loro risultati. Dato che il *PBL* è un enorme reattore chimico, non sarà possibile tralasciare di descrivere i processi chimici e chimico-fisici che ivi hanno luogo, evidenziando con maggior attenzione tutti gli aspetti di tipo modellistico. Questa area di indagine è enorme e si complica costantemente col progredire delle attività di ricerca. Ci acosteremo ad essa *timidamente* con l'intento di coglierne solo gli aspetti essenziali, rimandando alla letteratura specializzata (frequentemente, purtroppo, di difficile comprensione) per i necessari approfondimenti.

16.2 LO STATO DI QUALITÀ DELL'ARIA.

La tutela dell'ambiente nel suo complesso ed in particolare la corretta gestione della qualità dell'aria, che ne rappresenta uno degli aspetti principali, sono problematiche che hanno visto crescere il loro interesse in maniera sensibilmente tangibile in questi ultimi tempi. Se dapprima erano, infatti, argomento di discussione per un ristretto gruppo di esperti della materia, con il tempo hanno coinvolto sempre più l'opinione pubblica, le autorità competenti e gli operatori industriali. La corretta gestione di tali problematiche, divenuta una realtà non ulteriormente procrastinabile, ha richiesto la predisposizione di adeguati strumenti di intervento in diversi settori, che vanno dalla normativa, alla strumentazione, alla modellistica.

Prima di qualsiasi altra considerazione, è necessario tentare, se possibile, di definire in maniera più precisa alcuni concetti di base, come il concetto di *inquinata*, di *inquinamento* e di *qualità dell'aria*. Facendosi aiutare dalle definizioni presenti nella normativa di settore, si può definire col termine **inquinamento dell'aria**

“ogni modificazione della normale composizione o stato fisico dell'aria atmosferica, dovuta alla presenza nella stessa di una o più sostanze in quantità e con caratteristiche tali da alterare le normali condizioni ambientali e di salubrità dell'aria; da costituire pericolo ovvero pregiudizio diretto o indiretto per la salute dell'uomo; da compromettere le attività ricreative e gli altri usi legittimi dell'ambiente; alterare le risorse biologiche e gli ecosistemi ed i beni pubblici e privati”.

Questa definizione è inevitabilmente basata sugli effetti che la concentrazione in aria delle varie sostanze chimiche ha nei confronti della salute, delle attività umane, della vita degli altri esseri viventi e della conservazione dei monumenti e delle bellezze naturali. Il *pregio* di una tale definizione è la sua *non polarizzazione* su di un particolare effetto (non prevale infatti l'aspetto sanitario come nel passato). Il *lato negativo* è la sua *genericità* che rende tale definizione di per sé non operativa. Se la si prende comunque come riferimento, si deduce immediatamente che gli **inquinanti** altro non sono che quelle sostanze che concorrono a questa opera di alterazione del normale stato chimico-fisico dell'aria, anche se è molto vago l'aggettivo *normale*. Viene in soccorso a questo insieme di concetti difficilmente applicabili nella pratica corrente, il concetto di **stato di qualità dell'aria**. In pratica con questo termine si indica la *quantizzazione del concetto di inquinamento*. È proprio lo stato di qualità dell'aria il tema delle leggi che si riferiscono al controllo dell'inquinamento atmosferico ed al suo risanamento e per la sua definizione si parte da una serie di ipotesi *a priori* che l'edificio legislativo, tipico di ogni nazione, pone all'inizio di tutto. Nel caso dell'Unione Europea, il punto di riferimento normativo su cui si fonda il monitoraggio e la gestione dell'inquinamento atmosferico è la Direttiva 2008/50/CE.

16.2.1 GLI INQUINANTI

Come si è visto, per inquinamento atmosferico s'intende l'alterazione chimico-fisica dell'aria nelle sue condizioni di purezza naturale. Bisognerebbe, a questo punto, che fosse definibile in modo preciso ed univoco il concetto di *aria pura*, ma ciò non è possibile perché la composizione dell'aria viene spesso alterata dagli stessi fenomeni naturali, non solo da quelli di una certa entità (come le attività vulcaniche, gli incendi dei boschi, ecc.), ma anche dal semplice metabolismo e dalla decomposizione vegetale e animale, localizzati in maniera disomogenea sulla terra. Per fissare le idee, abbiamo visto al Cap. 1 che la *tipica* aria secca a livello del mare è costituita per circa 78% da Azoto, per il 21% da Ossigeno ed il restante 1% è ripartito in una miriade di sostanze chimiche presenti sostanzialmente in tracce. Tra tutte queste miriadi di sostanze presenti in aria, o naturalmente o a causa delle attività umane, individueremo come sostanze *inquinanti* quelle che gli studi epidemiologici hanno mostrato avere una ripercussione negativa a breve o a medio termine sulla salute umana e quelle che hanno evidenziato un impatto negativo sulla vita degli ecosistemi e come *valori limite* il livello di concentrazione e la durata dell'esposizione per cui questi effetti negativi iniziano ad aver luogo. Queste sostanze, se uniformemente distribuite, non porterebbero particolari modifiche della composizione dell'aria, ma il problema dell'inquinamento di origine antropica deriva proprio dal fatto di essere altamente concentrato in piccole aree (soprattutto nelle aree urbane e nelle zone industriali) e di non essere in grado di diffondersi nell'intera atmosfera per la presenza o di barriere geomorfologiche naturali o create dall'uomo che ne limitano la diffusione spaziale. Si assiste, quindi, ad un vero e proprio accumulo, accentuato in alcuni giorni anche da particolari condizioni meteorologiche.

Le sostanze chimiche presenti in atmosfera o perché emesse dalle attività antropiche o perché dovute ad emissioni naturali sono numerosissime e non tutte della stessa importanza pratica. Alcune di esse sono specifiche di zone in cui sussistono emissioni particolari e quindi costituiscono un problema locale e non generalizzabile, mentre altre sono una presenza costante nell'atmosfera per vaste porzioni di territorio. Sulla base di queste e di altre considerazioni, è stato possibile evidenziare un sottoinsieme di sostanze che costituiscono gli inquinanti atmosferici per cui le varie normative prescrivono il monitoraggio ed il rispetto di appositi limiti. La **Tab. 16.1** ha mostrato l'elenco delle sostanze ritenute nocive sulla base delle conoscenze attuali e

considerate tali dalla Normativa Europea che definisce, come abbiamo detto, appositi limiti da non superare. Con poche variazioni, anche le normative statunitensi e di altre parti del mondo considerano lo stesso insieme di inquinanti e valori limite simili. È noto che le evidenze sperimentali attualmente disponibili suggerirebbero che in questo elenco venissero introdotte anche altre sostanze, tuttavia la loro difficoltà di misura e la necessità di ulteriori approfondimenti per definirne le concentrazioni limite fanno sì che per ora esse non vengano introdotte nell'elenco ufficiale. Perciò considereremo inquinanti, cioè sostanze che possono produrre effetti nocivi per la salute umana e per la vita degli ecosistemi, tutte le sostanze presenti nella **Tab. 16.1** a cui aggiungeremo altri composti di nota tossicità e per i quali ancora non sono stati definiti dei limiti.

Dal punto di vista della loro *origine* le varie sostanze inquinanti possono essere classificate in due gruppi principali: gli inquinanti primari e gli inquinanti secondari.

Gli inquinanti primari sono quelle sostanze che vengono emesse direttamente in aria a causa delle attività antropiche o derivano da fenomeni naturali quali le eruzioni vulcaniche, gli incendi, ecc. In sostanza, un inquinante primario è una sostanza che troveremmo direttamente nelle emissioni se fossimo in grado di misurarla. L'elenco di tali sostanze è enorme, ma gli inquinanti primari più noti sono sicuramente il Monossido di Carbonio CO, il Monossido di Azoto NO, il Biossido di Zolfo SO₂, l'Idrogeno Solforato H₂S, il Benzene C₆H₆, l'Ammoniaca NH₃, una porzione rilevante del particolato atmosferico fine, alcuni metalli pesanti come il Piombo, l'Arsenico, il Nichel, il Cadmio, alcune sostanze organiche persistenti come vari tipi di Idrocarburi (HC), gli IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) di cui il Benzo(a)Pirene è la sostanza più rappresentativa, i PCB (Policlorobifenili), le Diossine (PCDD) ed i Furani (PCDF).

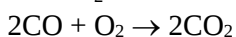
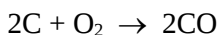
Gli inquinanti secondari, invece, sono delle sostanze che non sono presenti nelle emissioni naturali ed antropiche, ma che si formano in atmosfera a causa di reazioni chimiche tra i differenti costituenti atmosferici, spesso attivate e sostenute dalla presenza della radiazione solare e dell'acqua nelle idrometeore. Esse sono numerosissime e spesso poco note, vista la complessità formidabile che caratterizza la chimica dell'atmosfera sia in fase gassosa che in fase liquida. L'inquinante secondario più noto è sicuramente l'Ozono O₃, anche se una porzione non trascurabile di particolato fine si origina da reazioni chimiche che coinvolgono sia composti inorganici che composti organici.

Senza alcuna pretesa di completezza, nei punti che seguono verranno fornite alcune informazioni sulle caratteristiche peculiari dei principali inquinanti primari e secondari normalmente considerati nel monitoraggio della qualità dell'aria.

16.2.1.1 Il Monossido di Carbonio

Il monossido di carbonio CO è un componente inodore, incolore, insapore, gassoso a temperature superiori a -192°C, infiammabile, non apprezzabilmente solubile in acqua e con peso pari al 96.5% del peso dell'aria. La sua formazione può avvenire secondo tre processi:

- combustione incompleta di Carbonio o di composti contenenti Carbonio. Durante la combustione le reazioni coinvolte sono essenzialmente le seguenti:



La prima reazione è molto più veloce (circa 10 volte) della seconda e per questo il CO è presente o come prodotto intermedio o come prodotto finale, qualora l'O₂ non sia sufficiente o sufficientemente miscelato con il combustibile.

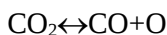
- reazione a elevata temperatura tra CO₂ e composti contenenti Carbonio. In questo caso si ha che:



Negli altoforni viene prodotto, secondo questa reazione, il CO necessario come agente

riducente dei minerali contenenti ferro per la produzione della ghisa. Parte del CO così prodotto può sfuggire in atmosfera e agire da inquinante.

- dissociazione ad elevate temperature di CO₂ in CO e O. Nelle combustioni ad alta temperatura l'equilibrio:



si sposta a destra, ad esempio a 1745°C l'1% della CO₂ prodotta dalla combustione si dissocia in CO e O, mentre a 1940°C se ne dissocia il 5%. Se i fumi vengono poi bruscamente raffreddati, l'equilibrio non riesce a spostarsi verso sinistra tanto rapidamente, così la CO₂ rimane dissociata.

È ormai noto che la sorgente più importante di CO è costituita dai mezzi di trasporto (91.4%) in generale e dagli autoveicoli a benzina in particolare, dato che le emissioni di CO dai motori dipendono:

- dal rapporto aria-combustibile (più è ricca la miscela, più CO viene emesso. Si spiega così perché il diesel, che utilizza miscele molto povere, ha emissioni di CO molto ridotte);
- dalla temperatura dell'acqua di raffreddamento del motore;
- dalle caratteristiche tecniche della camera di combustione;
- dallo stato di usura del motore;
- dalle condizioni di marcia (al diminuire della velocità di marcia le emissioni di CO aumentano raggiungendo valori massimi con il motore al minimo).

Le emissioni industriali di CO sono dovute essenzialmente ai processi siderurgici (che consistono nell'arricchimento dei minerali in impianti di sinterizzazione, nella produzione della ghisa in altoforno e nell'attività di fonderia) ed in parte alle raffinerie di prodotti petroliferi soprattutto a causa della rigenerazione dei catalizzatori usati nei processi di trasformazione del petrolio. Si hanno poi le emissioni di CO dovute alla combustione in impianti fissi con l'impiego di carbone, olio combustibile, legno, mentre la combustione di gas naturale produce delle emissioni di CO in quantitativi pressoché trascurabili.

Fin qui le emissioni di CO di origine antropica. Per completare il quadro emissivo bisognerebbe considerare anche le emissioni dovute a processi geofisici e biologici come le attività vulcaniche, le emissioni naturali di gas, le scariche elettriche nel corso di temporali, il metabolismo delle meduse nei mari, la germinazione dei semi e lo sviluppo delle piante, la produzione di metano, ma tali quantitativi sono del tutto trascurabili nelle zone urbane, se confrontate con l'apporto di CO dalle attività umane.

Le emissioni complessive di CO ed il lungo tempo di persistenza nell'aria, sarebbero sufficienti a raddoppiare ogni 4-5 anni la concentrazione atmosferica mondiale. Ma poiché ciò non si verifica, si è ipotizzata la capacità di alcuni microorganismi, comunemente presenti nel suolo, di rimuovere molto rapidamente l'ossido di carbonio presente nell'atmosfera; pare che tale tipo di rimozione sia preponderante rispetto all'adsorbimento da parte delle piante e all'ossidazione del CO in atmosfera in presenza di ossigeno.

Purtroppo, il CO viene soprattutto prodotto dai motori delle autovetture in zone urbane, dove il terreno è asfaltato e quindi inadatto all'adsorbimento. Ciò porta all'impossibilità da parte dei microorganismi di procedere all'opera di rimozione del CO. L'inquinamento di ossido di carbonio è quindi un inquinamento tipicamente urbano e la sua concentrazione in aria è determinata soprattutto dal grado di emissione del gas in atmosfera da parte delle autovetture, dal grado di rimozione del terreno (nella città molto basso) e, come per ogni inquinamento atmosferico, dal grado di dispersione nell'atmosfera.

La presenza di CO in atmosfera porta alla diminuzione della capacità dei batteri di fissare l'azoto nelle radici delle piante. Perché il CO possa danneggiare però le piante deve raggiungere

concentrazioni superiori ai 100 ppm per lunghi periodi (mesi), ma le condizioni attuali sono ben lontane da questi livelli. Non si sono riscontrati particolari effetti del CO sui materiali. Per quanto riguarda, invece, l'effetto sugli uomini, è noto che inalazioni d'aria ad alta concentrazione (superiori a 100 ppm) possono portare alla morte, ma l'inquinamento normalmente presente nelle aree abitate non giunge a concentrazioni così elevate. Per le sue caratteristiche, il CO è un inquinante molto insidioso, soprattutto nei luoghi chiusi dove può accumularsi in concentrazioni letali. Essendo il CO incolore, insapore ed inodore e non irritante, può causare morti accidentali senza che le vittime se ne rendano conto. La pericolosità del CO è dovuta alla formazione con l'emoglobina del sangue di un composto fisiologicamente attivo, la carbossiemoglobina (COHb), incapace di svolgere la funzione di trasportatore di ossigeno nei tessuti.

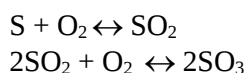
A basse concentrazioni provoca emicranie, debolezza diffusa, giramenti di testa, mentre a concentrazioni maggiori può provocare esiti letali per asfissia. Inoltre, l'effetto del CO risulta maggiore in altitudine per la ridotta percentuale di ossigeno nell'aria. In caso di intossicazione bisogna immediatamente portare all'aria aperta il soggetto colpito, perché la respirazione di aria arricchita di ossigeno aiuta l'eliminazione del CO dalla COHb. I primi sintomi dell'avvelenamento sono l'emicrania e un senso di vertigine. Purtroppo, però, il gas provoca sonnolenza e ciò impedisce alle vittime di avvertire il pericolo e di aerare il locale.

A causa del traffico automobilistico la popolazione urbana è spesso soggetta a lunghe esposizioni a basse concentrazioni. La lenta intossicazione da CO prende il nome di *ossicarbonismo* e si manifesta con sintomi nervosi e respiratori. Nel sangue è presente una percentuale di carbossiemoglobina che dipende dalla concentrazione di CO alla quale una persona è esposta: per ogni ppm di CO presente in aria, lo 0.16 % di emoglobina viene trasformata in COHb. Quando nell'aria la concentrazione di CO è di 12-31 ppm si arriva al 2-5% di COHb e si manifestano i primi sintomi con aumento delle pulsazioni cardiache, aumento della frequenza respiratoria e disturbi psicomotori (negli automobilisti si allungano in modo pericoloso i tempi di reazione). Ovviamente, gli effetti sono legati alla durata dell'esposizione, ai livelli di CO nell'aria, alla pressione parziale dell'ossigeno nell'aria inspirata, alla temperatura, all'attività fisica dell'individuo e al suo stato di salute generale.

16.2.1.2 Gli Ossidi di Zolfo

Dalla combustione di ogni materiale contenente zolfo si producono particolari tipi di ossidi di questo elemento i principali dei quali sono l'anidride solforosa (SO₂) e l'anidride solforica (SO₃). Lo zolfo può inoltre essere immesso in atmosfera come H₂S, H₂SO₃ e H₂SO₄ (oltre a diversi altri solfati). I due composti SO₂ e SO₃ (indicati con il termine generale di SO_x) sono i principali imputati dell'inquinamento atmosferico da ossidi di zolfo e le loro caratteristiche più importanti sono l'assenza di colore, l'odore pungente, il fatto che l'SO₂ non brucia nell'aria e l'elevata reattività dell'SO₃. La presenza di queste sostanze inquinanti è stata elevatissima nelle aree urbane e nelle aree industriali agli inizi dell'era industriale a causa della massiccia e generalizzata combustione di ogni tipo di carbone, anche di quello contenente elevate percentuali di Zolfo. Gli ossidi di zolfo hanno continuato ad essere un inquinante presente ad elevate concentrazioni nelle aree urbane ed industriali per la gran parte del XX secolo anche quando la combustione industriale ha privilegiato l'impiego di olio combustibile pesante ad alto tenore di zolfo. La pericolosità di questo inquinante e le sue ripercussioni negative sulla salute umana e sugli ecosistemi hanno indotto negli ultimi decenni ad una drastica limitazione nel contenuto di zolfo nel carbone e nei combustibili liquidi, abbassando con ciò i livelli di SO₂ presenti in aria sia nelle aree urbane che in quelle industriali.

Il meccanismo semplificato della formazione degli SO_x è rappresentato dalle due equazioni di equilibrio in cui è presente la molecola ossigeno:



La quantità di SO₃ prodotta secondo questo meccanismo è generalmente determinata da due

fattori: il primo è la velocità della reazione ed il secondo è la concentrazione di SO_3 nella miscela in equilibrio risultante dalla reazione. Poiché alle elevate temperature la velocità è alta, si ha che l'equilibrio viene raggiunto rapidamente e quindi che la concentrazione di SO_3 nella miscela è bassa; viceversa, alle basse temperature la reazione è più lenta e la quantità prodotta nella miscela in equilibrio è maggiore. Si ha però che in realtà la reazione è così lenta che le condizioni di equilibrio non vengono mai raggiunte per cui la concentrazione di SO_3 tende comunque a rimanere bassa. Inoltre, l' SO_3 gassosa può essere presente nell'aria solo se la concentrazione di vapore è bassa. In caso contrario infatti accade che l' SO_3 , combinandosi con il vapore dell'acqua, porta alla formazione di goccioline di acido solforico, secondo la seguente reazione:



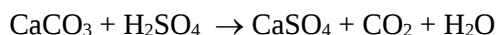
È questo il motivo per cui in atmosfera è più facile trovare H_2SO_4 che SO_3 . La quantità di acido solforico nell'atmosfera non è dovuta unicamente alla produzione primaria di SO_3 ; infatti, una volta in atmosfera, l' SO_2 è parzialmente convertita in SO_3 e quindi in H_2SO_4 da processi fotolitici e catalitici. Questa conversione è influenzata da numerosi fattori, tra cui l'umidità dell'aria, l'intensità, la durata e la distribuzione spettrale della luce solare, la presenza in maggiori o minori quantità di materie catalizzatrici, assorbenti e alcaline. È questo il motivo per cui alla luce del giorno e a bassa umidità sono molto importanti per l'ossidazione le reazioni fotochimiche che coinvolgono SO_2 , NO_2 ed idrocarburi (dato l'effetto catalitico degli ossidi di azoto sull'ossidazione dell' SO_2). Di notte invece, in condizioni di umidità, nebbia o pioggia, l' SO_2 viene assorbita dalle goccioline di acqua alcalina presenti in atmosfera e reagisce con essa con conseguente formazione, a velocità apprezzabili, di solfati come l'ammonio e il solfato di calcio.

Lo zolfo presente nell'atmosfera proviene per circa due terzi da fonti naturali (tipicamente i vulcani) e per la restante parte dall'attività dell'uomo. Il problema principale però è legato al fatto che il secondo tipo di emissioni, è concentrato in aree urbane ed industriali abbastanza ristrette. È ormai evidente che le maggiori fonti di inquinamento da SO_x presenti in tali aree sono gli impianti di combustione fissi; una parte infatti proviene dalla combustione di carbone e la restante dall'uso di oli combustibili (lo zolfo è infatti presente come impurità nei combustibili fossili, carbone e petrolio, data la sua resistenza al processo di fossilizzazione dei materiali originali). Il traffico auto veicolare non è quindi la fonte principale in questo caso. Le fonti che emettono ossidi di zolfo sono le centrali elettriche, in primo luogo, seguite dagli impianti industriali, tra i quali i più importanti sono le fonderie, le raffinerie di petrolio, gli impianti di produzione di acido solforico e gli impianti per la conversione del carbon fossile in coke. Il contributo delle fonderie è poi doppio essendo molti dei metalli utili (rame, zinco, piombo, mercurio, ecc.) presenti in natura sotto forma di solfuri nei minerali. L' SO_2 è infatti un sottoprodotto abituale nelle normali operazioni metallurgiche dato che, essendo lo zolfo un'impurità non desiderata nei metalli, è più facile ed economico eliminarlo dai minerali piuttosto che dal metallo finito. Per questo la maggior parte dei minerali di zolfo viene concentrata e quindi arrostita in presenza di aria con conseguente passaggio di SO_2 in atmosfera in una certa quantità.

La gravità dei danni arrecati alle piante dipende dalle concentrazioni di SO_2 e dalla durata di esposizione. Per brevi esposizioni ad alte concentrazioni si sono rilevati danni acuti, caratterizzati da zone di necrosi delle foglie, le quali scoloriscono e si seccano assumendo una tinta avio-marrone. Questa fenomenologia è in relazione alla capacità delle piante di trasformare l' SO_2 assorbita in H_2SO_4 e quindi in solfati, depositati sulle regioni apicali o ai margini delle foglie. I solfati depositati si uniscono a quelli assorbiti dalle radici per cui, a concentrazioni sufficientemente alte, si manifestano sintomi cronici con caduta di foglie. A causa di esposizioni prolungate ma a concentrazioni più basse, si hanno invece danni cronici, caratterizzati dal graduale ingiallimento delle foglie, dovuto ad un blocco nel meccanismo di formazione della clorofilla. Un'altra causa di formazione di macchie sulle foglie è la presenza di vapori di acido solforico, che si posano sulle foglie già bagnate da bruma o rugiada. L' SO_2 sembra inoltre interferire negativamente anche sullo sviluppo e sulla produttività delle piante. Si può notare infine che, a seconda delle specie, la reattività delle piante varia grandemente e che in alcune aree urbane si raggiungono concentrazioni di SO_2 abbastanza alte da provocare danneggiamento alle piante più sensibili per

durate di esposizione di circa 8-10 ore.

I materiali che sono maggiormente danneggiati dall' SO_2 sono le vernici, i metalli e i materiali da costruzione. Per le vernici si ha che il loro tempo di essiccazione ed indurimento aumenta dopo esposizione a SO_2 , per cui alcune pellicole di vernici diventano più molli ed altre più fragili se essiccate in presenza di SO_2 , fatto questo che influisce sulla loro durata. Nei metalli invece la velocità di corrosione viene accelerata notevolmente in ambienti inquinati da SO_2 quali sono le zone industriali e quelle con emissioni dovute all'uso di combustibili per il riscaldamento. Conferma di questo è che la velocità di corrosione si presenta più alta in autunno e in inverno, quando appunto gli inquinanti sotto forma di particelle e di anidride solforosa sono più concentrati. I metalli più attaccati sono il ferro, l'acciaio e lo zinco. Ma i danni maggiori causati dagli SO_x sono quelli dovuti all'acido solforico prodotto dalla reazione dell' SO_3 con il vapor d'acqua atmosferico. I materiali da costruzione (e specialmente quelli contenenti carbonati come il calcare, il marmo, l'ardesia e la malta) vengono attaccati dalle alte concentrazioni di acido solforico con conseguente conversione dei carbonati in solfati. Poiché questi sono solubili in acqua e quindi asportabili dalla pioggia ne consegue una diminuzione della resistenza meccanica del materiale. La reazione che avviene è la seguente:



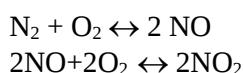
Sulla superficie dei muri si formano poi macchie di solfato di calcio due volte più voluminose di quelle del carbonato del materiale dal quale esso fu formato, per cui tale materiale appare alterato. Anche alcune fibre tessili, quali le fibre vegetali, perdono resistenza mentre il cuoio, avendo una forte affinità per l' SO_2 , si altera e si disintegra. La carta infine assorbe SO_2 , si ossida a H_2SO_4 e si scolorisce, diventando rigida e fragile.

Per l'elevata solubilità in acqua il biossido di zolfo viene facilmente assorbito dalle mucose del naso e del tratto superiore dell'apparato respiratorio e ciò rappresenta una fortuna dato che solo quantità molto ridotte possono raggiungere gli alveoli polmonari. L'elevata reattività lo rende un composto estremamente irritante. È stato comunque notato un effetto sinergico con le polveri sospese per la capacità che queste hanno di veicolare gli inquinanti nelle zone più profonde dell'apparato respiratorio. A basse concentrazioni gli effetti del biossido di zolfo sono principalmente legati a patologie dell'apparato respiratorio come bronchiti, asma e tracheiti ed irritazioni alla pelle, degli occhi e delle mucose. Analisi epidemiologiche hanno inoltre evidenziato un aumento dei ricoveri ospedalieri, specie di anziani e bambini, a concentrazioni superiori a 0.3 mg/m^3 . Il caratteristico odore pungente del biossido di zolfo viene percepito dal naso alla concentrazione di $0.8\div 2.6 \text{ mg/m}^3$. Brevi esposizioni di 10' a concentrazione di 3 mg/m^3 provocano un aumento del ritmo respiratorio e del battito cardiaco; concentrazioni di 25 mg/m^3 provocano irritazione agli occhi, al naso ed alla gola, oltre ad un aumento della frequenza cardiaca.

16.2.1.3 Gli Ossidi di Azoto

In atmosfera sono presenti diversi ossi di azoto, tuttavia i più importanti ai fini dell'inquinamento atmosferico sono il Monossido NO ed il Biossido NO_2 provenienti dalla reazione tra due gas (N_2 e O_2) comunemente presenti nell'aria nelle percentuali di circa 80% e 20% rispettivamente. Col termine NO_x si intende la somma pesata di NO e NO_2 . Il monossido di azoto è un gas incolore, inodore e insapore, mentre il biossido di azoto è un gas di colore giallo-rosso, dall'odore forte e pungente, con grande potere irritante e con un elevato potere ossidante. Il colore rossastro dei fumi è chiaro indice della presenza in esso di NO_2 . Il ben noto colore giallognolo delle foschie che ricoprono le città ad elevato traffico è dovuto per l'appunto al biossido di azoto.

Il gas NO_2 reagisce con la molecola di ossigeno, però, solo ad elevate temperature (più di 1210°C) formando monossido di azoto, il quale ossidandosi a sua volta, forma biossido di azoto secondo le seguenti reazioni:



La quantità di NO prodotta dipende dalla temperatura di combustione, dal tempo di permanenza a tale temperatura dei gas e dalla quantità di ossigeno libero contenuto nella fiamma. La produzione di NO₂ invece, aumentando col diminuire della temperatura, avviene durante il raffreddamento. Essa inoltre è direttamente proporzionale alla concentrazione di O₂ ed al quadrato della concentrazione di NO. Così, poiché durante il raffreddamento la concentrazione di O₂ aumenta mentre quella di NO diminuisce, l'effetto globale porta ad una limitata produzione di NO₂, stimata pari al 5÷10% dell'NO presente nei fumi.

Alti quantitativi di NO si convertono in NO₂ una volta giunti nell'atmosfera, per il verificarsi del ciclo fotolitico, conseguenza diretta della interazione tra la luce solare e l'NO₂. In pratica:

- l'NO₂ assorbe energia dal sole sotto forma di luce ultravioletta;
- l'energia assorbita scinde le molecole di NO₂ in molecole di NO ed atomi di ossigeno O; l'ossigeno atomico prodotto è molto reattivo;
- gli atomi di ossigeno atomico reagiscono con l'ossigeno atmosferico (O₂) per produrre ozono (O₃), che è un inquinante secondario;
- l'ozono reagisce con l'NO per dare NO₂ e O₂ e così il ciclo si chiude.

Se il ciclo avvenisse effettivamente così, l'NO₂ si convertirebbe in NO per poi convertirsi nuovamente in NO₂ senza modifiche nelle concentrazioni dei due composti. Ma gli idrocarburi presenti nell'atmosfera interferiscono nel ciclo permettendo che l'NO si converta in NO₂ più rapidamente di quanto l'NO₂ venga dissociato in NO e O, con un conseguente accumulo di NO₂ e di ozono. Di ciò parleremo nel Capitolo successivo.

La fonte naturale principale di ossidi di Azoto (NO_x) è l'azione batterica che ne produce un quantitativo di un ordine superiore a quello di origine antropica. Quest'ultimo però ha la caratteristica di essere presente in alte concentrazioni in aree limitate. Infatti, si è riscontrato che nelle città la concentrazione di NO_x è 10-100 volte maggiore che al di fuori di queste dove influisce soprattutto l'azione batterica e ciò è dovuto principalmente al traffico degli autoveicoli. Si è riscontrato in particolare che i motori diesel producono più ossidi di azoto dei motori a benzina, questo perché utilizzano miscele molto povere.

Oltre alle emissioni dovute al traffico auto veicolare, molto elevata è anche l'emissione dalla combustione in impianti industriali fissi, di cui più della metà è dovuta a impianti termoelettrici. Infine, si nota come alcuni processi industriali che non contemplano combustioni, come le fabbriche di acido nitrico, producano quantità relativamente piccole di NO_x ma che influiscono molto sull'ambiente in quanto sono altamente concentrate e localizzate.

Il tempo medio di permanenza degli ossidi di azoto nell'atmosfera è di circa tre giorni per l'NO₂, e di circa quattro per l'NO; ciò fa pensare che possano intervenire meccanismi di rimozione naturali tali da eliminare gli ossidi di Azoto dall'atmosfera trasformandoli in acido nitrico (HNO₃), il quale poi precipita sotto forma di nitrati o con la pioggia o con la polvere.

L'NO₂ pare essere circa quattro volte più tossico dell'NO, ma entrambi rappresentano potenziali pericoli per la salute umana in quanto l'NO è in grado di ossidarsi facilmente in NO₂ una volta nell'atmosfera. Gli effetti degli ossidi di Azoto sui materiali sono dovuti essenzialmente alla loro acidificazione una volta giunti nell'atmosfera (formazione di HNO₃), che ha portato a casi di sbiadimento di tessuti colorati, perdita di resistenza delle fibre tessili e corrosione di leghe al nichel e ottone.

Il biossido di azoto è un gas irritante per le mucose e può contribuire all'insorgere di varie alterazioni delle funzioni polmonari, bronchiti croniche, asma ed enfisema polmonare. Lunghe esposizioni anche a basse concentrazioni provocano una drastica diminuzione delle difese polmonari con conseguente aumento di rischio di affezioni alle vie respiratorie.

Gli effetti del biossido di azoto si manifestano generalmente parecchie ore dopo l'esposizione e le persone non si rendono conto che il loro malessere è dovuto all'aria inquinata. Per il biossido di azoto l'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO) raccomanda il limite guida orario di 200 µg/m³, il limite per la media annuale è invece 40 µg/m³. Brevi esposizioni a 50-150

mg/m³ comportano risentimenti polmonari; 100 µg/m³, inalati per 1 minuto, provocano notevoli danni al tratto respiratorio; concentrazioni di 300-400 mg/m³ portano alla morte per fibrosi polmonare.

16.2.1.4 L'Ozono

L'ozono O₃ è un gas tossico di colore bluastrò, costituito da molecole instabili formate da tre atomi di ossigeno e, data la loro intrinseca instabilità, queste molecole si scindono facilmente liberando ossigeno molecolare O₂ e un atomo di ossigeno estremamente reattivo. Per queste sue caratteristiche, l'ozono è un energico ossidante, capace di reagire sia con materiali organici che inorganici.

L'ozono è presente per più del 90% nella stratosfera (la fascia di atmosfera che va da 10 a 50 km di altezza), dove viene prodotto dall'ossigeno molecolare per azione della radiazione ultravioletta solare. In stratosfera costituisce una fascia protettiva nei confronti della radiazione UV. Per effetto della circolazione atmosferica, viene in piccola parte trasportato anche negli strati più bassi dell'atmosfera (troposfera) nei quali si forma anche per effetto di scariche elettriche durante i temporali. Nella troposfera di norma è presente a basse concentrazioni e rappresenta un inquinante secondario piuttosto insidioso. Viene prodotto nel corso di varie reazioni chimiche in presenza della radiazione solare a partire dagli inquinanti primari, in modo particolare dal biossido di azoto.

La formazione dell'ozono stratosferico ha luogo per la maggior parte a più di 30 km di quota. Qui le radiazioni UV con lunghezza d'onda inferiore ai 242 nm dissociano l'ossigeno molecolare in ossigeno atomico che, per la sua reattività, si combina rapidamente con una molecola di ossigeno originando l'ozono. A loro volta, le molecole di ozono assorbono la radiazione solare a lunghezza d'onda compresa tra 240 e 340 nm, con conseguente liberazione di un atomo e di una molecola di ossigeno. In definitiva, questi processi sono in equilibrio dinamico. Questo fa sì che la concentrazione di ozono rimanga pressoché costante, permettendo di schermare più del 90% delle pericolose radiazioni UV provenienti dal sole. L'abbattimento della radiazione UV ad elevata energia spiega come nella troposfera inferiore il meccanismo della formazione di ozono non sia attivo. L'ozono troposferico presente deriva quindi esclusivamente dal ridotto scambio fra la stratosfera e la troposfera e dalla formazione di ozono a partire da inquinanti atmosferici primari.

Nella troposfera la sorgente principale di ozono è rappresentata dal biossido di azoto che, in presenza della luce solare, origina per fotolisi ossigeno atomico che, a sua volta, produce ozono per reazione con l'ossigeno molecolare. Una notevole quantità di ozono viene anche prodotta nel corso dell'ossidazione degli idrocarburi presenti in aria. La produzione di ozono da parte dell'uomo è, quindi, indiretta, dato che questo gas si origina a partire dagli inquinanti primari. Per estensione, si può affermare che le principali sorgenti antropiche coincidono con quelle che liberano gli inquinanti precursori e quindi il traffico auto veicolare, i processi di combustione, l'evaporazione dei carburanti, i solventi, ecc.

Nella Troposfera, a quote relativamente basse, la concentrazione di ozono è estremamente ridotta e tale rimane, salvo che in particolari condizioni sia climatiche che di esposizione a irradiazione solare di particolare intensità ed in presenza di particolari inquinanti. La combinazione di tali eventi ne permette la sintesi in loco. Infatti, in prossimità della superficie terrestre, la radiazione UV necessaria alla sintesi dell'ozono è assente perché schermata dalla stratosfera. Pertanto, i livelli di ozono naturalmente rilevabili sono da attribuire prevalentemente agli scambi esistenti tra stratosfera e troposfera. In alcune condizioni, l'equilibrio naturale viene compromesso permettendo la rilevazione di ingenti quantità di ozono atmosferico. In condizioni di intensa produzione di smog fotochimico i livelli di ozono possono raggiungere concentrazioni tali da renderlo dannoso per la salute umana e per l'ambiente. L'ozono, in tali condizioni, viene considerato un inquinante secondario.

Per quanto riguarda l'ozono troposferico, bisogna ricordare che la concentrazione del gas varia anche di molto a seconda della zona geografica considerata, dell'ora, del periodo dell'anno,

delle condizioni climatiche, della direzione e della velocità del vento, del grado di inquinamento primario, ecc. La concentrazione di fondo alle nostre latitudini varia tra 0.03 a 0.07 ppm. Nelle aree urbane i picchi massimi di concentrazione si verificano in genere verso mezzogiorno e sono preceduti, nelle prime ore del mattino, da concentrazioni massime di ossidi di azoto e di idrocarburi rilasciati dall'intenso traffico dei veicoli all'inizio della giornata (composti che ne costituiscono i precursori). Nel tardo pomeriggio di solito questi valori scendono e raggiungono i minimi durante la notte, a testimonianza dell'importanza della radiazione solare nella produzione di ozono. Le più elevate concentrazioni di ozono si rilevano nei mesi più caldi dell'anno, per la forte insolazione. Le condizioni di alta pressione e di scarsa ventilazione favoriscono, inoltre, il ristagno degli inquinanti ed il loro accumulo. Va sottolineato, poi, il fatto che l'ozono urbano si può diffondere anche in aree più periferiche o in campagna; nelle aree rurali può essere convogliato dal movimento delle masse d'aria sotto l'azione dei venti e la sua permanenza risulta maggiore che a livello urbano poiché mancano gli agenti neutralizzanti che poi sono alla base della sua stessa sintesi; la concentrazione può quindi rimanere alta per lunghi periodi e raggiungere anche dei picchi in aree impensabili come, per esempio, i parchi cittadini.

L'esposizione a basse dosi determina l'insorgere di patologie a livello respiratorio anche di notevole entità e a livello oculare determina forti irritazioni. La molecola dell'ozono è estremamente reattiva ed è in grado di ossidare numerosi componenti cellulari, fra i quali amminoacidi, proteine e lipidi.

L'ozono è presente, anche in elevate concentrazioni, nel caso di inquinamento fotochimico e risulta responsabile di molti degli effetti più marcati ed evidenti. Più sensibili appaiono i bambini ed i soggetti asmatici o coloro che svolgono durante l'esposizione intensa attività fisica. È evidente una notevole reattività individuale, tanto che la determinazione di una soglia capace di indurre effetto non è facilmente identificabile. Alla concentrazione di 0.008-0.02 ppm (15-40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) è possibile già rilevarne l'odore; a 0.1 ppm provoca un'irritazione agli occhi e alla gola per la sua azione sulle mucose. Concentrazioni più elevate causano irritazioni all'apparato respiratorio, tosse ed un senso di oppressione al torace che rende difficoltosa la respirazione. Le categorie più sensibili, come gli asmatici e gli anziani, possono essere soggette ad attacchi di asma anche a basse concentrazioni. Alla concentrazione di 1 ppm provoca mal di testa e a 1.7 ppm può causare edema polmonare. In presenza di altri ossidanti fotochimici, di biossido di zolfo e di biossido di azoto, l'azione dell'ozono viene sempre potenziata per effetto sinergico. Concentrazioni ancora più elevate possono provocare la morte. Studi effettuati su animali dimostrano che l'ozono può ridurre la capacità del sistema immunitario di combattere le infezioni batteriche. Tutte queste patologie si riferiscono ad esposizioni relativamente brevi, mentre le conseguenze derivanti da un'esposizione per vari anni a concentrazioni non elevate sono ancora poco note. Gli eventuali disturbi correlati alla presenza dell'ozono in genere terminano se i soggetti colpiti soggiornano in ambienti salubri.

Per quanto riguarda la vegetazione, i danni provocati dall'ozono sono talmente ingenti da far ritenere questo gas, assieme al biossido di zolfo, una delle principali cause del declino delle foreste. L'ozono (e gli ossidanti fotochimici in genere) provoca una riduzione nella crescita delle piante e, a maggior concentrazione, clorosi e necrosi delle foglie; i cloroplasti assumono una colorazione verde chiara e si rompono facilmente, disperdendo clorofilla nel citoplasma cellulare. Le piante risultano sensibili al gas che penetra nel loro interno attraverso gli stomi, specialmente se in presenza di ampie quantità di vapor d'acqua che ne aumenta l'apertura. Le piante risultano così sensibili da poter essere utilizzate come spia biologica. Compaiono prima danni a livello fogliare fino alla necrosi con gravi ripercussioni sul metabolismo, specie fotosintetico. I danni alle foglie appaiono caratteristici poiché ne coinvolgono la pagina superiore; ciò permette la differenziazione da altri tipi di attacco come quelli operati da virus e funghi. L'ozono causa clorosi con colorazione giallo pallido delle foglie, particolarmente evidente negli aghi di pino e provoca un prematuro invecchiamento della pianta. Molti studi hanno dimostrato che è l'esposizione ad elevate concentrazioni per breve tempo che provoca i danni maggiori; le esposizioni a livelli costanti risultano invece meno dannose. Le specie più sensibili all'ozono sono: il tabacco, gli spinaci, l'erba medica, l'avena, la segale, i fagioli, l'orzo e il noce. Su queste piante, sempre meno

frequenti in prossimità delle aree urbane, è possibile notare la comparsa dei primi sintomi di sofferenza già a concentrazioni di 0.05-0.12 ppm di ozono.

L'ozono causa ingenti danni a materiali e monumenti. Per la sua reattività attacca anche le gomme naturali ed artificiali. I tessuti vengono indeboliti e i colori perdono la loro brillantezza. Le fibre di cellulosa sono molto sensibili all'ossidazione. L'ozono produce anche danni alle vernici, specialmente per l'azione sinergica con il biossido di zolfo. Si deve comunque osservare che parecchi danni attribuiti all'ozono sono in realtà provocati dall'insieme degli ossidanti fotochimici, dei quali l'ozono è solo un rappresentante.

16.2.1.5 Il Benzene

Il Benzene è un idrocarburo aromatico strutturato ad anello esagonale, costituito da 6 atomi di carbonio e 6 atomi di idrogeno (C_6H_6). Rappresenta, dunque, la sostanza aromatica a struttura molecolare più semplice e per questo lo si può definire il composto base della classe degli idrocarburi aromatici. Il benzene a temperatura ambiente si presenta come un liquido incolore che evapora all'aria velocemente ed è caratterizzato da un odore pungente e dolciastro che la maggior parte delle persone può già percepire alla concentrazione di 1.5-4.7 ppm.

Il benzene è una sostanza altamente infiammabile, ma la sua pericolosità è dovuta principalmente al fatto che è un cancerogeno riconosciuto per l'uomo. Pur essendo la pericolosità del benzene ampiamente dimostrata da numerose ricerche mediche, per il suo ampio utilizzo questa sostanza è praticamente insostituibile. Molte industrie lo utilizzano per produrre altri composti chimici come lo stirene, il cumene (per realizzare varie resine) e il cicloesano (per produrre il nylon e molte fibre sintetiche). Il benzene viene anche utilizzato per ottenere alcuni tipi di gomme, lubrificanti, coloranti, inchiostri, collanti, detergenti, solventi e pesticidi. Il Benzene è anche uno dei componenti delle benzine, delle quali costituisce fino all'1% in volume.

Il benzene presente in aria deriva sia da processi naturali (emissioni vulcaniche e incendi di foreste) che da attività umane. Le fonti naturali forniscono un contributo relativamente esiguo rispetto a quelle antropiche.

Le principali cause dell'esposizione al benzene sono il fumo di tabacco, la combustione incompleta del carbone e del petrolio (dei quali è un costituente naturale), i gas esausti dei veicoli a motore e le emissioni industriali (gli usi industriali del benzene, inclusa la produzione di plastiche e resine sintetiche, causano spesso il rilascio di vapori contenenti questo inquinante). Anche i vapori liberati dai prodotti che contengono benzene, come colle, vernici, cere per mobili e detergenti, possono a loro volta essere fonte di esposizione.

L'inquinamento urbano da benzene è da attribuirsi quasi esclusivamente al traffico di veicoli alimentati a benzina. La maggior parte di questo inquinante (circa l'85%) ha origine dallo scarico dei veicoli. Nei gas esausti il benzene è presente sia incombusto, essendo un componente della benzina, che come prodotto di riarrangiamento di idrocarburi aromatici presenti nella benzina stessa. Una parte (circa il 15%) deriva invece dalle emissioni evaporative, dovute sia ai ripetuti trasferimenti di carburante dalla produzione al serbatoio del singolo veicolo, che all'evaporazione dal serbatoio, anche durante la sosta.

Le persone che vivono nelle città o nelle aree industriali sono generalmente esposte a concentrazioni maggiori rispetto alle persone residenti nelle aree rurali. Brevi esposizioni di 5-10 minuti a livelli molto alti di benzene nell'aria (10000-20000 ppm) possono condurre alla morte. Livelli di concentrazione inferiori (700-3000 ppm) usualmente causano capogiri, sonnolenza, aumento del battito cardiaco, tremori, confusione e perdita di coscienza. Concentrazioni minori, ma associate ad esposizioni più prolungate nel tempo, possono alterare la memoria e talune capacità psichiche. Il benzene è anche un irritante della pelle e delle mucose oculare e respiratoria. Il benzene si è rilevato per l'uomo molto tossico per il midollo osseo. Diversi studi hanno messo in evidenza il pericolo di contrarre la leucemia mieloide o altre forme di cancro. L'insorgere di queste malattie si manifesta più frequentemente in seguito ad esposizioni basse e continuate piuttosto che elevate ed intermittenti.

14.2.1.6 Il particolato atmosferico

Il particolato atmosferico è in un insieme di particelle solide e liquide di diametro variabile fra i 100 e 0.1 μm . Dato che la *forma geometrica* delle particelle che costituiscono il particolato atmosferico è la più varia e non necessariamente sferica (**Fig. 16.1**), quando si parla di diametro in realtà si considera una sorta di diametro equivalente, cosa che definiremo più precisamente nel seguito.

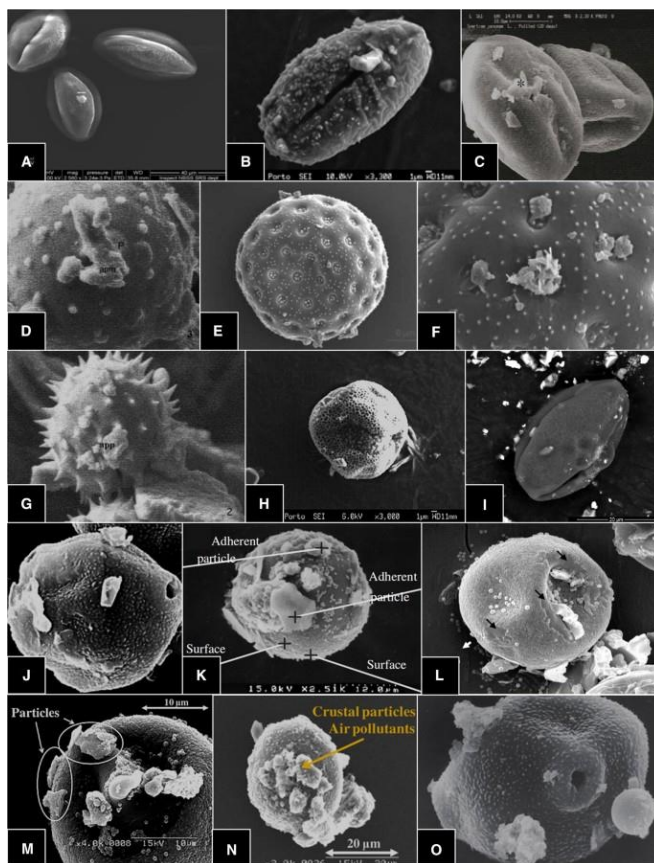


Fig. 16.1: visione al microscopio del particolato atmosferico

<i>Componenti</i>	<i>Percentuale di ceneri volatili</i>
Carbonio	0.37-36.2
Ferro	2.0-26.8
Magnesio	0.06-4.77
Calcio	0.12-14.73
Alluminio	9.81-58.4
Zolfo	0.12-24.33
Titanio	0-2.8
Carbonati	0-2.6
Silice	17.3-63.6
Fosforo	0.07-47.2
Potassio	2.8-3.0
Sodio	0.2-0.9
Indeterminati	0.08-18.9

Tab. 16.4 - Composizione delle ceneri volatili (combustione di carbone)

Le particelle più grandi di 10 μm sono in genere polveri o ceneri volatili derivanti da processi industriali ed erosivi. Attorno a tale dimensione si hanno particolati che restano più a lungo sospesi in aria, mentre attorno ai 5 μm si hanno particelle che costituiscono quell'insieme denominato comunemente come *fumi e nebbie*. Questo insieme di particelle solide e di goccioline liquide volatili costituisce, il più delle volte, un serio problema di inquinamento atmosferico. Le sostanze chimiche che possono essere presenti in atmosfera come particolati sono molto numerose ed anche per prodotti provenienti da una sola fonte di emissione la variabilità è elevata. In **Tab. 16.4** si è ad esempio presa in considerazione la combustione di carbone e la conseguente emissione di ceneri volatili. Le proprietà del particolato atmosferico di interesse predominante sono:

- la dimensione delle particelle,
- la capacità delle particelle di agire da centro di addensamento o di assorbimento di sostanze chimiche tossiche,
- le proprietà ottiche.

In base alla natura e alle dimensioni delle particelle possiamo distinguere:

- gli *aerosol*, che sono particelle formate da aggregati molecolari o da minutissimi frammenti di materiale solido di varia natura, fissati insieme per adesione. In altri casi, come nelle foschie e nelle nebbie, le particelle di aerosol sono piccole goccioline di acqua liquida, entro le quali il materiale insolubile rimane in sospensione e le sostanze solubili, come sali marini o solfati, sono disciolte. Queste particelle possono essere originate da processi naturali o da attività industriali, agricole e minerarie. La forma di una particella di aerosol è solitamente irregolare e le dimensioni possono variare da pochi millesimi di millimetro (come negli aggregati molecolari che si formano nelle aree urbane congestionate dall'intenso traffico veicolare) a decine di millimetri (come nel caso di particelle di origine marina o di particelle di combustione oppure particelle desertiche);
- le *foschie*, che sono costituite da goccioline di diametro inferiore a 2 μm ;
- le *esalazioni*, che sono costituite da particelle solide di diametro inferiore a 1 μm , rilasciate solitamente da processi chimici e metallurgici;
- il *fumo*, che è dato da particelle solide di diametro inferiore a 2 μm trasportate da miscele di gas;
- le *polveri* (vere e proprie), che sono costituite da particelle solide con diametro tra 0.25 e 500 μm ;
- le *sabbie*, che sono date da particelle solide con diametro superiore ai 500 μm .

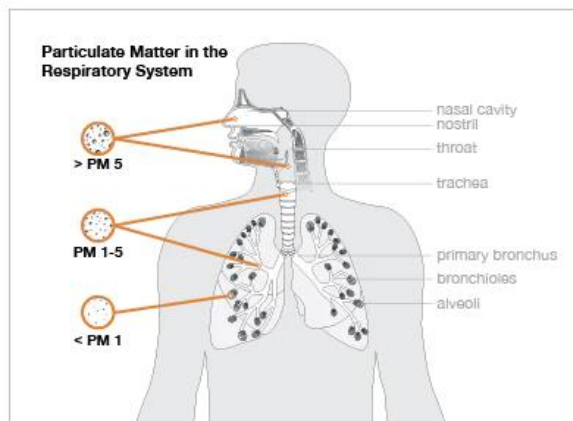


Fig. 16.2: destino del particolato fine nell'apparato respiratorio (gbu-taganskij.ru)

Le particelle primarie sono quelle che vengono rilasciate come tali dalle sorgenti naturali ed antropiche, mentre le secondarie si originano da una serie di reazioni chimiche e fisiche in atmosfera. Le *polveri fini* sono quelle che hanno un diametro inferiore a $2.5\ \mu\text{m}$, mentre le altre sono dette *grossolane* e sono costituite esclusivamente da particelle primarie.

Le polveri PM_{10} rappresentano il particolato che ha un diametro inferiore a $10\ \mu\text{m}$ e vengono anche dette polveri inalabili perché sono in grado di penetrare nel tratto superiore dell'apparato respiratorio (dal naso alla laringe) come si può vedere dalla **Fig. 16.2**. Le polveri $\text{PM}_{2.5}$ costituiscono circa il 60% del PM_{10} e rappresentano il particolato di diametro inferiore a $2.5\ \mu\text{m}$ e sono anche dette polveri respirabili perché possono penetrare nell'intero apparato respiratorio, dalla trachea fino agli alveoli polmonari.

Il periodo in cui le particelle rimangono in sospensione varia da pochi secondi a molti mesi (il tempo di permanenza in troposfera è di solo pochi giorni mentre, in stratosfera, possono girare attorno al globo terrestre anche per parecchi anni ed avere così un consistente impatto sul clima). La capacità delle particelle di agire da centro di addensamento o di assorbimento di sostanze chimiche tossiche è invece da mettere in relazione all'area superficiale, grande in generale per la maggior parte delle molecole (**Fig. 16.3**). Con il termine assorbimento si indica il fenomeno per cui una molecola, urtandone un'altra, si incorpora con essa. Ciò può avvenire in tre modi differenti:

1. la molecola incidente viene fisicamente attratta, aderendo alla particella (*adsorbimento*);
2. avviene un'interazione chimica tra le due molecole (*assorbimento chimico*);
3. la molecola incidente si dissolve nella particella senza che avvengano reazioni chimiche (*assorbimento*).

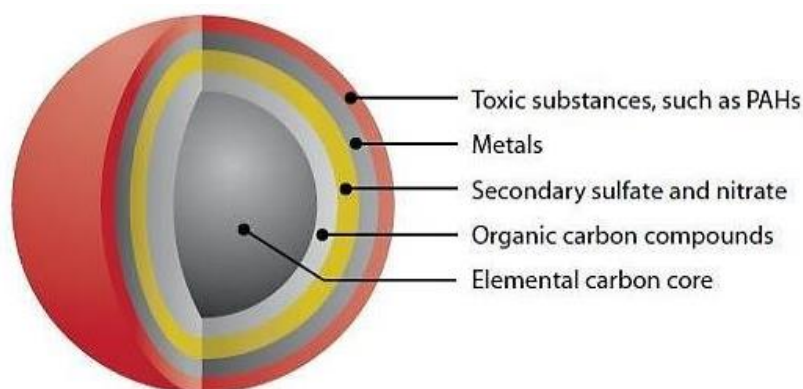


Fig. 16.3: presenza nel particolato atmosferico di sostanze assorbite

Le proprietà ottiche, infine, sono legate agli effetti delle particelle volatili sulla radiazione solare e sulla visibilità. In particolare, se il diametro è inferiore a $0.1\ \mu\text{m}$, le particelle sono così piccole rispetto alla lunghezza d'onda della luce visibile da reagire in maniera simile alle molecole (con effetto di rifrazione della luce). Se invece il diametro è molto maggiore di $1\ \mu\text{m}$ le particelle obbediscono alle stesse leggi degli oggetti macroscopici, intercettando o disperdendo la luce approssimativamente in proporzione alla loro sezione trasversale.

I particolati presenti in atmosfera provengono in buona parte anche da processi naturali, quali le eruzioni vulcaniche e l'azione del vento sulla polvere e sul terreno, processi che non sono comunque la causa dell'inquinamento da particolato (a meno di fenomeni di concentrazione locale elevata). La causa dell'inquinamento da particolato che attualmente si riscontra in tante parti del mondo, è invece da ricercarsi nelle ceneri volatili e nei processi di combustione incompleta (fumi). In particolare, sia la combustione in impianti fissi che i processi industriali sono responsabili ciascuno di quasi un terzo del totale del particolato emesso. Per quanto riguarda gli impianti fissi, il maggior contributo è fornito dalle centrali termoelettriche, mentre tra i processi industriali

quelli metallurgici occupano il primo posto nella emissione di polveri inquinanti, seguiti dalle industrie di lavorazione delle pietre e del cemento e al terzo posto si ha l'industria della lavorazione e stoccaggio del grano. Un fatto curioso da notare è che il traffico urbano contribuisce all'inquinamento dell'aria da particolato attraverso la lenta polverizzazione della gomma degli pneumatici. È stato infatti dimostrato, ad esempio, che ogni giorno a Los Angeles si logorano 50 tonnellate di gomma, la maggior parte sotto forma di particolati.

Durante la combustione, soprattutto della biomassa e di carburanti fossili, il particolato presente nei fumi di combustione emessi contiene due diverse tipologie di aerosol carbonaceo:

- il carbonio elementare (EC) o *black carbon* che è costituito da particelle di carbonio grafite in cui sono assenti componenti organici,
- il carbonio organico (OC) costituito da composti in cui sono presenti componenti organici come idrocarburi alifatici, idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e piccole quantità di ossigeno e di azoto.

Il rapporto tra EC e OC prodotto durante la combustione dipende dalla temperatura a cui essa ha luogo: se la combustione ha luogo ad alta temperatura prevale l'EC rispetto all'OC, se invece la temperatura è bassa si ha il viceversa.

Il diametro delle particelle in sospensione è indicativamente così correlato alla fonte di provenienza:

- di diametro > 10 μm : processi meccanici (es. erosione del vento, macinazione e diffusione) e da polverizzazione di materiali da parte di veicoli;
- 1 μm < diametro < 10 μm : provenienza da particolari tipi di terreno, da polveri e prodotti di combustione di determinate industrie e da sali marini in determinate località;
- 0.1 μm < diametro < 1 μm : combustione e aerosol fotochimici,
- di diametro < 0.1 μm : particelle non sempre identificabili chimicamente, originate apparentemente quasi del tutto da processi di combustione.

Infine, è importante notare che, sempre in relazione alle dimensioni delle particelle, sono stati effettuati studi sui tempi di permanenza nell'aria e sul meccanismo di rimozione dei particolati da parte delle piogge. Questo meccanismo, noto con il termine *washout*, è efficace per le particelle di dimensioni non inferiori a circa 2 μm . Esso consiste nel fatto che le piogge possono avere un effetto ripulente dell'atmosfera poiché le nubi negli alti livelli della troposfera si formano più facilmente per la presenza di piccole particelle che agiscono da nuclei di condensazione. Le goccioline così formatesi cadendo inglobano anche altre particelle, ingrandendosi man mano che scendono nei livelli più bassi.

Le ricerche finora effettuate riguardano solo effetti da polveri specifiche. È stato comunque possibile rilevare da studi riguardanti le polveri di forni per cemento che tali polveri, mescolandosi con nebbia leggera o pioggia, formano una spessa crosta sulla superficie superiore delle foglie che può essere rimossa solo con forza, non essendo sufficiente il lavaggio con acqua. Tale incrostazione, facendo da scudo alla luce solare, interferisce con la fotosintesi e sconvolge il processo di scambio della CO_2 con l'atmosfera, oltre a inibire lo sviluppo della pianta. Inoltre, il danneggiamento della foglia per abrasione meccanica rende le piante più suscettibili agli attacchi da parte di insetti. Non ultimo è da rilevare il danno indiretto recato agli animali che usano le piante come alimento, poiché i particolati depositatisi sulle piante possono contenere componenti chimici dannosi.

Relativamente agli effetti sull'uomo, il sistema maggiormente attaccato dai diversi tipi di particolato è l'apparato respiratorio e il fattore di maggior rilievo è probabilmente la dimensione delle particelle, in quanto da esse dipende l'estensione della penetrazione nelle vie respiratorie. Prima di raggiungere i polmoni, i diversi tipi di particolato devono oltrepassare delle barriere

naturali predisposte dall'apparato respiratorio stesso. Tali barriere sono innanzitutto costituite dai peli delle narici, che agiscono da filtro per le particelle più grosse; quelle più piccole sono invece fermate dalle mucose (a cui le particelle aderiscono) che rivestono l'apparato respiratorio. In alcune parti si hanno inoltre dei minuti peli (ciglia) che ondeggiano avanti e indietro fra le mucose in una corrente che convoglia le particelle intrappolandole verso la gola (dove vengono inghiottite). Alcuni particolati sono efficacemente bloccati dalle dimensioni e dalla forma dei passaggi dell'aria. Si può ritenere che le particelle con dimensione superiore a 5 μm siano fermate e depositate nel naso e nella gola. Il pericolo è invece rappresentato dalla parte che raggiunge gli alveoli, dai quali viene eliminata in modo meno rapido e completo, dando luogo ad un possibile assorbimento nel sangue con conseguente intossicazione. Il materiale che permane nei polmoni può o avere intrinseca tossicità, a causa delle sue caratteristiche fisiche o chimiche, o interferire con l'eliminazione di altri materiali più pericolosi o causare fenomeni di assorbimento oppure adsorbimento sulle particelle (per cui possono essere convogliate molecole di gas irritante nei polmoni, ad esempio, il carbone sotto forma di fuliggine può incorporare per adsorbimento molte molecole di gas sulla sua superficie). Di fatto, il particolato sottile sembra costituire un veicolo preferenziale per l'introduzione nell'organismo umano di sostanze particolarmente nocive come i metalli pesanti ed alcuni composti organici come PCB (Policlorobifenili), Diossine e Furani presenti sia direttamente in aria che assorbite nel particolato.

I danni sui materiali sono legati soprattutto alla composizione chimica e allo stato fisico dell'inquinante. Un primo tipo di danno indiretto è causato dall'annerimento dei materiali, dovuto alla sedimentazione dei particolati; la pulitura necessaria indebolisce poi il materiale (sempre che ancor prima le particelle non siano anche di per sé corrosive, veicolando sostanze corrosive adsorbite o assorbite). Gli edifici (case, monumenti, strutture, ecc.) vengono sporcati e danneggiati da particelle solitamente catramose, collose ed acide, le quali aderiscono alle superfici fungendo da serbatoi di acidi per la corrosione (fatto questo che si verifica soprattutto nelle città dove vengono usate grandi quantità di carbone ed oli a base di zolfo). Anche le superfici con verniciature fresche o già asciutte subiscono l'attacco dei particolati; ne sono un esempio le condizioni delle auto parcheggiate nei pressi di impianti industriali o in aree urbane fortemente inquinate.

16.2.1.7 Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) costituiscono una classe di composti organici estremamente ricca ed eterogenea dei quali risultano note da tempo le proprietà cancerogene. Il più importante rappresentante di questa classe è sicuramente il Benzo(a)pirene (BaP) di cui è nota la pericolosità per la salute umana e che rientra tra le sostanze inquinanti considerate dalla Normativa Europea (**Tab. 16.1**).

Gli IPA sono una classe di inquinanti organici atmosferici a struttura piana contenenti due o più anelli aromatici condensati. Dal punto di vista strutturale, sono molecole molto stabili e relativamente poco volatili, condensano facilmente e si trovano spesso adsorbite sul particolato. Nell'aria esterna urbana si riscontra una concentrazione di IPA equivalente ad alcuni nanogrammi per metro cubo e tale concentrazione può raggiungere valori dieci volte superiori negli ambienti molto inquinati.

In natura sono emessi da sorgenti come alghe, microorganismi, piante e incendi.

Come spesso accade, durante la combustione incompleta dei combustibili fossili e della biomassa si assiste alla formazione di un rilevante numero di composti organici di varia complessità e gli IPA sono tra di essi. Le sorgenti di emissione sono numerose: gli scarichi dei veicoli a motore, il catrame, il fumo delle sigarette, la combustione della biomassa e la combustione del carbone.

Gli IPA immessi in atmosfera hanno un destino diverso a seconda delle loro dimensioni e della loro tensione di vapore. Quelli fino a quattro anelli benzenici in genere restano in forma gassosa e, dopo aver stazionato meno di 24 ore nell'aria, di solito vengono degradati attraverso una sequenza di reazioni. Gli IPA a cinque o più anelli benzenici vengono rapidamente adsorbiti sulle particelle di particolato atmosferico, anche se nel periodo invernale la stessa sorte capita

pure agli IPA con due-quattro anelli benzenici. Il fatto che nel particolato fine siano presenti gli IPA comporta che queste sostanze particolarmente dannose alla salute umana giungano facilmente entro i polmoni.

Il gas ed il particolato emessi dagli scarichi degli autoveicoli a motore diesel contengono non solo IPA, ma anche altri composti derivati che presentano come costituente il nitro gruppo e che risultano ancora più cancerogeni degli IPA corrispondenti. Tra questi i più importanti in virtù delle loro proprietà mutagene sono le molecole di nitropirene e di dinitropirene. Per gli impianti di produzione di calore domestici, le emissioni sono correlate al tipo di combustibile impiegato ed all'efficienza dell'impianto di combustione. Le emissioni prodotte dalla combustione del carbone hanno evidenziato un'ampia presenza di pirene e di BaP. Quando invece si utilizza combustibile liquido, la quantità di polinucleati è nettamente inferiore, anche se risulta comunque presente il pirene.

La maggior parte degli IPA sono cancerogeni e tra tutti il BaP è considerato il più pericoloso per la salute umana, ritenendolo responsabile del cancro polmonare. L'Organizzazione Mondiale della Sanità stima che l'esposizione per tutta la vita (da 0 a 75 anni) ad una concentrazione di un nanogrammo per metro cubo di BaP provochi un caso aggiuntivo di cancro polmonare ogni centomila individui esposti. Un altro IPA di cui si conosce il potere cancerogeno è il benzo(a)antracene.

16.2.1.8 PCB, Diossine e Furani

I composti noti come Policlorobifenili (PCB) sono una classe di composti organici la cui struttura è assimilabile a quella del bifenile dove gli atomi di idrogeno sono sostituiti da uno fino a dieci atomi di cloro. Questi composti sono considerati inquinanti persistenti ad elevata tossicità.

La maggior parte dei PCB si presenta in forma di solidi cristallini incolori, mentre le miscele di uso industriale sono liquidi viscosi, la cui viscosità è generalmente proporzionale al tenore di cloro presente. Benché le loro proprietà fisiche varino all'interno della classe, tutti i PCB sono caratterizzati da bassa solubilità in acqua e da bassa volatilità. Sono inoltre tutti molto solubili in sostanze idrofobe come oli e grassi. Sono sostanze molto stabili che possono essere distrutte solo per incenerimento o attraverso processi catalitici.

Le miscele di PCB erano usate in un'ampia gamma di applicazioni. Il loro ampio uso commerciale nasceva principalmente dalla loro elevata stabilità chimica, che comporta una sostanziale non infiammabilità, e da utili proprietà fisiche quali l'essere degli isolanti termici ed elettrici. Gli oli da essi derivati venivano usati come fluidi dielettrici per grandi condensatori e grandi trasformatori, fluidi per scambio termico, fluidi per circuiti idraulici e lubrificanti. Erano inoltre usati anche come additivi in vernici, pesticidi, adesivi, sigillanti, ritardanti di fiamma e per molti altri scopi. La loro stabilità è tuttavia anche responsabile della loro persistenza nell'ambiente. L'uso dei PCB è andato declinando dagli anni settanta, a causa dell'allarme ambientale sorto attorno ad essi che ha portato al bando della loro produzione in numerose nazioni.

Questi composti clorurati, sia durante il processo produttivo che in seguito a combustione, liberano alcuni sottoprodotti indesiderati tra i quali:

- la classe delle *dibenzo-p-diossine* (PCDD), note normalmente come diossine, che è costituita da 75 molecole che differiscono tra loro nel numero e nella posizione degli atomi di cloro;
- la classe dei *dibenzofurani* (PCDF), noti come furani, che è costituita da 135 molecole diverse.

Nella terminologia corrente il termine diossina è spesso usato come sinonimo del TCDD o 2,3,7,8-tetracloro-dibenzo-p-diossina, anche se normalmente col termine diossina si fa riferimento a 210 tipi diversi di diossine e furani, strettamente correlati per caratteristiche e tossicità. Queste sostanze sono caratterizzate da una distribuzione pressoché ubiquitaria come contaminanti ambientali persistenti.

Le diossine di per sé non rivestono alcuna utilità pratica e non sono mai state un prodotto industriale. Sono tuttavia reperibili pressoché ovunque nell'ambiente: possono essere isolate nel tessuto adiposo di un animale dell'Antartide come nel terriccio di una foresta. Ciò è dovuto alla elevata stabilità chimica e all'uso indiscriminato fatto nel recente passato di elevatissime quantità di prodotti chimici contaminati. In pochi decenni, centinaia di migliaia di tonnellate di PCB contaminate da quantità variabili di diossine sono state impiegate nell'industria e di conseguenza disperse nell'ambiente. Il problema della presenza delle diossine nell'ambiente è molto più complesso di quello che potrebbe sembrare ad un primo esame. Due dati sono particolarmente significativi:

- alcuni autori sostengono che, sommando tutte le fonti conosciute di diossina, si riesce a giustificare non più del 10% della quantità totale stimata presente nell'ambiente;
- le diossine possono essere rinvenute anche in strati geologici risalenti ad epoche preindustriali, anche se in minima quantità. È probabile quindi che una parte delle diossine rinvenibili nell'ambiente possa aver avuto origine da fonti non ancora chiaramente individuate, sia di origine antropica che naturale. In effetti è stato dimostrato che le diossine si possono formare in molti processi di combustione con presenza molto bassa, anche se non nulla, di precursori clorurati (motori a combustione interna di auto, navi e aerei, stufe, caminetti domestici, incendi forestali). È comunque da sottolineare che la discussione scientifica sull'argomento dell'origine naturale delle diossine è vivissima e ancora molto aperta. Comunque sia, l'incuria e la superficialità dell'uomo sono le sole cause della elevata concentrazione di diossina riscontrabile nelle vicinanze di inceneritori tecnicamente obsoleti o mal funzionanti, come pure in presenza di complessi industriali che non abbiano adottato severi mezzi di prevenzione e di trattamento dei reflui (inceneritori, cartiere, fonderie, raffinerie, impianti per la sintesi di materie plastiche).

Attualmente bandito l'utilizzo dei più pericolosi organoclorurati dai processi industriali e dalle tecniche agronomiche, la fonte accertata maggiormente significativa di diossine consiste nei processi inefficienti di combustione, specialmente durante transitori in cui si ha un abbassamento significativo della temperatura di combustione ed in presenza di elevate sostanze clorate. Basti pensare all'incenerimento dei rifiuti urbani e dei rifiuti ospedalieri, caratterizzati dall'elevatissima percentuale di imballi e prodotti usa e getta in gran parte realizzati in PVC (polivinile cloruro). È stato dimostrato come l'emissione di diossina da parte di un inceneritore possa dipendere in gran parte da inadeguati parametri di funzionamento e solo in seconda battuta dalla concentrazione di cloro nei materiali combusti.

I PCB, le diossine ed i furani si possono trovare sia in aria sia soprattutto nel particolato atmosferico fine da cui vengono assorbite. La loro presenza nel particolato consente una loro relativamente semplice rilevazione una volta campionato il particolato e ciò è quanto prescrive la Normativa Europea.

Tra le diossine, la TCDD è la molecola dotata di più spiccata tossicità, esplicando un'ampia gamma di effetti patologici come, ad esempio, induzione a trasformazione neoplastica, tossicità a carico del sistema immunitario, del fegato, della pelle, azione mutagena ed embriotossica. Le conoscenze più recenti sul meccanismo di azione della diossina hanno chiarito il ruolo di perturbatore ormonale di questa sostanza con tutte le gravissime implicazioni che ne conseguono.

16.2.2 LA MISURA DEGLI INQUINANTI E LE RETI DI MONITORAGGIO

La prima e prevedibile risposta all'acuirsi del fenomeno dell'inquinamento atmosferico (o comunque della sua percezione da parte dell'opinione pubblica) è stata un'accresciuta spinta alla misura delle sostanze presenti nel *PBL*. In pratica, di fronte all'allarme ambientale che iniziava a manifestarsi, si è ritenuto che la prima azione da fare fosse conoscere l'entità e l'estensione del problema (come era ovvio) e lo strumento scelto per questa indagine è stato la *misura* (cosa decisamente

meno ovvia).

Attualmente, entro l'Unione Europea, l'interesse predominante è quello di misurare in maniera sistematica e continua le sostanze inquinanti per cui sono stati stabiliti dei limiti dalla Normativa vigente e, sulla base delle serie storiche annuali acquisite, verificare se tali limiti siano rispettati o meno. In maniera sostanzialmente analoga si opera in altre parti del mondo, come per esempio negli Stati Uniti dove valgono le prescrizioni in materia dettate dall'Environmental Protection Agency (EPA). Rimanendo alla normativa Europea, costituita dalla Direttiva 2008/50/CE, le misurazioni continue e sistematiche devono essere realizzate in postazioni fisse di misura collocate nel territorio seguendo opportuni criteri di localizzazione in modo tale che esse siano *representative* di vaste realtà territoriali. Come vedremo, questo concetto di rappresentatività di una postazione di misura è estremamente vago e poco operativo, specialmente all'interno delle città e dei centri abitati.

Le sostanze inquinanti da misurare sono quelle per cui sono stati prescritti dei valori limite dalla Normativa ed i metodi da adottare per la loro misura in continuo sono anch'essi prescritti e descritti in apposite Norme Tecniche. In particolare, devono essere misurate le sostanze seguenti:

- il Biossido di Zolfo (SO_2) utilizzando come metodo di riferimento la fluorescenza ultravioletta come prescritto dalla norma UNI EN 14212: 2012 *“Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di zolfo mediante fluorescenza ultravioletta”*.
- il Biossido di Azoto (NO_2) e gli Ossidi di Azoto (NO_x) utilizzando come metodo di riferimento la chemiluminescenza secondo quanto prescritto dalla norma UNI EN 14211: 2012 *“Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di diossido di azoto e monossido di azoto mediante chemiluminescenza”*.
- il monossido di carbonio (CO), utilizzando come metodo di riferimento per la misurazione la spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva come prescritto dalla norma UNI EN 14626: 2012 *“Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di monossido di carbonio mediante spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva”*.
- l'Ozono (O_3), utilizzando come metodo di riferimento per la misurazione la fotometria ultravioletta come prescritto dalla norma UNI EN 14625:2012 *“Qualità dell'aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di ozono mediante fotometria ultravioletta”*.
- il PM_{10} e il $\text{PM}_{2,5}$, utilizzando come metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione il metodo gravimetrico secondo quanto prescritto dalla norma UNI EN 12341:2014 *“Aria ambiente. Metodo gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione in massa di particolato sospeso PM_{10} o $\text{PM}_{2,5}$ ”*. Il metodo gravimetrico consiste sostanzialmente nel prelevare dall'esterno, con una portata nota, dell'aria, nel farla attraversare un apparato (testa di prelievo) che impedisce la presenza nella stessa di particolato con diametro superiore a 10 o a 2.5 μm e nel convogliarla ad un filtro di materiale opportuno dove il particolato così selezionato viene depositato. Il campionamento tipicamente ha una durata giornaliera e la massa di particolato risulterà pari alla differenza tra il peso del filtro dopo l'esposizione ed il peso dello stesso prima dell'esposizione. Ovviamente questo metodo non è completamente automatico visto che la misura richiede una pesata che è un'operazione manuale. La Norma consente però di sostituire questo metodo di misura (che rimane comunque il metodo di riferimento) con metodi automatici. Una possibilità in tal senso è costituita da analizzatori in cui il filtro, una volta totalizzate le 24 ore di campionamento prescritte, viene posto tra una sorgente radioattiva ed un rivelatore e l'assorbimento di radiazione prodotta dal filtro risulta proporzionale alla quantità in peso del particolato raccolto. Ovviamente questo metodo è effettivamente automatico e se il filtro viene sostituito da un nastro in lenta rotazione su

cui si deposita progressivamente il particolato campionato, la misurazione può anche essere oraria.

- il Benzene (C_6H_6), utilizzando come metodo di riferimento per il campionamento e la misurazione quanto prescritto dalla norma UNI EN 14662: 2005, parti 1 e 2, e 14662:2015, parte 3 “*Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di benzene*”,

Oltre a queste sostanze, è possibile misurare in continuo con opportuni analizzatori anche l’Ammoniaca (NH_3), l’idrogeno solforato (H_2S) e gli idrocarburi non metanici.

Il particolato raccolto su filtro costituisce la base essenziale per la determinazione della presenza in esso di una serie importante di sostanze di cui la Norma richiede la misura. Infatti, dall’analisi in laboratorio del materiale raccolto giornalmente dal filtro si ottiene la concentrazione di:

- piombo, cadmio, arsenico e nichel seguendo la norma UNI EN 14902:2005 “*Qualità dell’aria ambiente. Metodo normalizzato per la misurazione di Pb, Cd, As e Ni nella frazione PM₁₀ del particolato in sospensione*”.
- benzo(a)pirene e gli altri idrocarburi policiclici aromatici.

Ovviamente, per queste sostanze non si può parlare di misurazioni in continuo visto che esse vengono determinate analizzando in un laboratorio chimico il particolato PM₁₀ raccolto giornalmente su filtro.



Fig. 16.4: tipica centralina fissa di una rete di monitoraggio

Ci sono alcuni punti critici nella maniera attuale di misurare la concentrazione in aria delle sostanze inquinanti:

- in primo luogo, sono disponibili analizzatori automatici per una misurazione in continuo solo per un numero ristretto di sostanze inquinanti e ciò costituisce una grossa limitazione allo studio sistematico della qualità dell’aria di un territorio. È vero che è sempre possibile effettuare un campionamento dell’aria e analizzarla successivamente in laboratorio, tuttavia le informazioni così ottenute, seppur preziose, perdono la continuità temporale intrinseca ad un reale monitoraggio della qualità dell’aria;

- gli analizzatori richiesti dalle norme, per le loro caratteristiche costruttive, devono essere posti all'interno di *box* di dimensioni non trascurabili (di alcuni metri cubi) come si vede nella **Fig. 16.4**, in cui è mostrata la tipica postazione fissa di monitoraggio della qualità dell'aria, e ciò costituisce una notevole limitazione nel loro collocamento sul territorio, soprattutto nei centri urbani ed in aree d'interesse storico ed artistico. Queste misure fisse possono anche essere integrate efficacemente da centraline collocate su mezzi mobili (**Fig. 16.5**) comunque piuttosto ingombranti e quindi utilizzabili solo in campagne sperimentali di durata limitata finalizzate a sorvegliare particolari punti critici del territorio;



Fig. 16.5: mezzo mobile per il monitoraggio della qualità dell'aria

- le caratteristiche tecniche degli analizzatori di cui sono dotate le centraline fisse della rete di monitoraggio ed i mezzi mobili sono tali per cui è realistico ottenere al massimo la concentrazione oraria delle varie sostanze misurate;
- per ragioni logistiche, economiche ed organizzative è realisticamente possibile collocare su un territorio un numero limitato di postazioni di misura, ciascuna fisicamente costituita da un *box* contenente uno o più analizzatori dedicati alla misura delle diverse sostanze inquinanti. L'insieme di tutte queste postazioni di misura, dei sistemi di acquisizione locale delle misure, di trasmissione delle stesse ad un centro e della loro elaborazione costituisce una rete di monitoraggio della qualità dell'aria che, di fatto, ad oggi è l'unico strumento realmente utilizzabile per poter acquisire informazioni strumentali sulla concentrazione delle diverse sostanze inquinanti presenti nei pressi del suolo. Tuttavia, tali reti controllano un numero definito e limitato di punti del territorio e non è sempre garantito che questi rappresentino effettivamente la realtà, soprattutto quando questo territorio è una città di grandi dimensioni o una zona ad orografia complessa. Frequentemente, infatti, la localizzazione delle poche e costose centraline ha dovuto necessariamente seguire criteri di tipo *sanitario* (le si mette dove abita più gente), in pratica privilegiando cioè il monitoraggio della *dose* di inquinanti assorbita dalla popolazione, cosa non sempre coincidente con la lettera e lo spirito della normativa vigente. Il tema della localizzazione ottimale dei punti di misura di una rete di monitoraggio della qualità dell'aria ha affascinato la ricerca degli anni Ottanta del secolo scorso che ha prodotto a tal proposito numerosi lavori quali quelli di Nakamori e al. (1979), Nakamori e Sawaragi (1984), Noll e Mitsutomi (1983), Langstaff e al. (1987) ed il libro di Munn (1981). Inoltre, Negri e Sozzi (1988) hanno presentato una sintesi ragionata di alcuni degli algoritmi proposti. Nonostante lo sforzo profuso nell'individuare algoritmi di ottimizzazione in grado di definire il numero ottimale delle postazioni di misura di una rete di monitoraggio della qualità dell'aria e la loro localizzazione sul territorio, i risultati ottenuti non sembrano proporzionali alle aspettative, dato che tutti i metodi proposti presentano debolezze intrinseche. La prima debolezza deriva dal fatto che, in un modo o in un altro, tutti i metodi cercavano di ottimizzare una *opportuna funzione obiettivo* la cui definizione era ed è intrinsecamente ambigua. Essa potrebbe privilegiare il monitoraggio delle zone più soggette ad

inquinamento atmosferico, oppure quelle a maggior densità di popolazione oppure potrebbe essere tale da consentire di individuare dei punti di misura da cui risulterebbe possibile ottenere i campi di concentrazione con un'incertezza predefinita (naturalmente una volta definito un opportuno metodo di interpolazione spaziale delle misure) oppure, infine, un'opportuna combinazione pesata di tutti questi criteri. Ovviamente, a seconda dalla funzione obiettivo scelta i vari algoritmi proposti ottenevano soluzioni diverse, tutte ragionevoli ma nessuna veramente ottimale. Questo è tipico di tutti i problemi di Ottimizzazione a Molti Obiettivi. Il secondo problema era costituito dal fatto che in qualche modo il problema posto era *circolare*. Infatti, per ottenere il numero e la localizzazione ottimale dei punti di misura di una rete di monitoraggio era indispensabile conoscere a priori i campi di concentrazione che tale rete doveva *vedere*, ma la rete la si costruiva proprio per conoscere questi campi non noti fino a che la rete non era operativa. Questa circolarità poteva essere interrotta solo impiegando i modelli di simulazione della dispersione degli inquinanti in aria.

Come si vede, c'è ancora molto da fare nello sviluppo dei sistemi di misura della concentrazione in aria delle sostanze inquinanti. In primo luogo, è necessario sviluppare analizzatori che coprano uno spettro più ampio di sostanze in modo da poter monitorare anche le numerose specie organiche presenti in atmosfera di notevole importanza per lo studio e la comprensione della complessa chimica dell'atmosfera. Inoltre, è necessario che la misura del particolato atmosferico, soprattutto delle frazioni granulometriche più fini, sia supportato da analizzatori affidabili e tarabili che determinino sia la massa che il numero delle particelle e ne caratterizzino la composizione chimica senza dover passare attraverso un'analisi di laboratorio.

La ricerca e lo sviluppo tecnologico devono inoltre indirizzarsi verso la messa a punto di metodi di analisi in continuo che consentano lo sviluppo di analizzatori caratterizzati da tempo di risposta sufficientemente brevi (dell'ordine del secondo) in modo da poter indagare fenomeni di sempre maggior importanza come le molestie olfattive che richiedono misure estremamente rapide capaci di apprezzare picchi di concentrazione in periodi di osservazione dell'ordine di pochi decine di secondi.

Un'altra esigenza importante che la ricerca e lo sviluppo tecnologico dovranno soddisfare è quella della miniaturizzazione degli analizzatori e dell'abbattimento dei loro costi. Solo così le reti di monitoraggio potranno effettivamente espandersi coprendo porzioni di territorio sempre più vaste senza con questo aumentare significativamente gli investimenti necessari alla loro realizzazione e gli sforzi organizzativi per la loro gestione e manutenzione.

Infine, sarà necessario approfondire e rendere effettivamente disponibili metodiche che vedano una reale sinergia operativa tra misure al suolo e misure *remote-sensing*, soprattutto di quelle prodotte dai satelliti.

Il criterio degli Standard di Qualità dell'Aria richiede un ulteriore passo di valorizzazione dei dati rilevati dalle reti di monitoraggio: le postazioni di misura dovranno essere considerate anche come punti di "campionamento" di un fenomeno fisico complesso che si vuole studiare e iniziare a controllare nella sua globalità. L'inventario delle sorgenti inquinanti, l'impiego di modelli matematici di simulazione della diffusione degli inquinanti e la conoscenza precisa della meteorologia locale diventano strumenti essenziali a questo scopo. La stessa localizzazione iniziale delle postazioni della rete di monitoraggio potrebbe essere rimessa in discussione in un processo di *feed-back* alimentato dal confronto tra dati misurati ed elaborazioni modellistiche che punta a massimizzare il contenuto informativo della strumentazione installata sul territorio.

16.2.3 RUOLO DEI MODELLI NEL MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA

La norma prevede che gli standard di qualità dell'aria non vengano superati in alcun punto del territorio. Tuttavia, se si ipotizza che l'unico mezzo conoscitivo sia la misura diretta delle concentrazioni, in pratica il controllo della qualità dell'aria può essere effettuato solo in un numero finito

di punti coincidenti con le postazioni di misura delle varie reti di rilevamento presenti. Tale numero, estremamente esiguo, non consente certo di ottenere una fotografia, anche se approssimata, della distribuzione spazio-temporale della concentrazione dei vari inquinanti di interesse. Per poter fare un passo in avanti nello spirito della Normativa Europea è necessario l'impiego di modelli matematici di simulazione della dispersione degli inquinanti in atmosfera.

In generale, un modello di dispersione degli inquinanti in aria è uno strumento matematico/informatico che cerca di ricostruire il più fedelmente possibile lo stato della concentrazione dei vari inquinanti in un dominio di calcolo spazio-temporale di interesse. Nel caso dell'Inquinamento Atmosferico propriamente detto, cui si riferisce la Norma Europea, la concentrazione da ricostruire è la concentrazione media. Di per sé un modello non ha limitazioni nel fornire indicazioni in ogni punto del territorio, tuttavia il problema è quanto la previsione del modello sia realistica. È evidente che il modello, in quanto tale, sarà sempre una approssimazione della realtà e quindi le sue previsioni saranno sempre in disaccordo con quanto misurato. Questo disaccordo può essere quantificato in termini statistici e tali indicatori statistici possono essere utili per confrontare le *performances* di modelli differenti applicati alla stessa realtà. Va comunque rilevato che praticamente ogni modello presenta un maggiore o minore grado di calibrabilità (*tuning*) che gli consente in qualche modo di adattarsi alle misure. Da ciò deriva una possibile strategia di impiego dei modelli:

- si applichi ad una data realtà il modello che si intende esaminare senza alcun tipo di *tuning*;
- si confrontino i risultati ottenuti con le misure effettuate da una rete di rilevamento presente nel territorio o con i risultati di opportune campagne sperimentali;
- si effettui la taratura del modello in modo tale che le discrepanze tra modello e misure per il dominio spazio-temporale considerato scenda al di sotto di un livello prestabilito.

A questo punto il modello può considerarsi tarato per quella realtà e può essere realistico vedere le sue previsioni come una rappresentazione abbastanza fedele della realtà stessa.

Va rilevato, inoltre, che le operazioni di pianificazione richiedono la stima preventiva dell'impatto ambientale di nuove installazioni energetiche ed industriali. È evidente che non si possono effettuare questi studi *a posteriori*, pertanto è giocoforza effettuare simulazioni modellistiche che consentano di ottenere una base conoscitiva oggettiva per un confronto tra differenti strategie operative con l'obiettivo di individuare la strategia che può essere considerata a minimo impatto.

16.2.3.1 Caratteristiche generali di un modello di dispersione

Una sostanza (inquinante o meno), una volta immessa nell'atmosfera, per effetto dei numerosi fenomeni quali il trasporto dovuto all'azione del vento, la dispersione per effetto dei moti turbolenti dei bassi strati dell'atmosfera, la deposizione ecc., si distribuisce nell'ambiente circostante, diluendosi in un volume di aria di dimensioni più o meno grandi e di forma più o meno regolare, in funzione delle particolari condizioni atmosferiche presenti. Ciò significa, in altri termini, che se una sostanza viene immessa nell'atmosfera in un determinato punto del territorio (*sorgente*) ad un dato istante e con determinate caratteristiche di emissione (termine di *sorgente*), è possibile ritrovarla in altri punti del territorio dopo un tempo più o meno lungo, con un diverso valore di concentrazione in funzione della diluizione che ha subito lungo il suo tragitto. La valutazione dei valori assunti dalla concentrazione in tutti i punti dello spazio ed in ogni istante o, in altri termini, la previsione dell'evoluzione nel tempo del campo di concentrazione media $C(x,y,z;t)$ di una determinata sostanza costituisce l'obiettivo dei modelli di simulazione della dispersione degli inquinanti in atmosfera.

Per valutare con un adeguato grado di approssimazione tale campo di concentrazione, è necessario prendere in considerazione e schematizzare un considerevole numero di fenomeni

specifici, che hanno luogo durante il trasporto della sostanza in atmosfera. Detti fenomeni specifici, che si prestano ad essere modellizzati con maggiore o minore grado di difficoltà, sono di diversa natura:

- fisici (trasporto, diffusione, innalzamento del pennacchio, ecc.),
- chimico-atomici (reazioni chimiche di trasformazione, decadimento radioattivo, ecc.)
- fisico-chimici (deposizione, ecc.).

Con queste premesse è facile intuire come le attività di ricerca e sviluppo in questo settore non siano state orientate verso la progettazione di un modello in grado di soddisfare le differenti esigenze di accuratezza e completezza, ma siano state bensì articolate in diversi filoni che hanno condotto alla realizzazione di altrettante classi e/o categorie di modelli. Questo stato di fatto comporta in molti casi un attento vaglio dei modelli suggeriti dalla Letteratura, prima dell'adozione di uno di essi per soddisfare una specifica esigenza. Per agevolare questo compito sono stati condotti numerosi tentativi di rassegna ragionata e di razionale categorizzazione. Presupposto essenziale di tali attività è l'individuazione degli elementi caratteristici che sono alla base dei vari modelli, mediante i quali è possibile suddividere i modelli stessi in classi, categorie, tipologie, ecc. Detti elementi, peraltro, possono essere spesso sintetizzati in altrettante parole chiave (*Keyword*) che sono di grande utilità nelle attività di ricerca bibliografica, specialmente se si ha la possibilità di consultare banche dati informatizzate.

Un primo elemento utile a tal fine è l'approccio analitico di base impiegato, mediante il quale i modelli si possono suddividere in:

- *modelli statistici*
- *modelli deterministici*

Nonostante entrambi siano indicati col termine modello, le differenze che contraddistinguono queste due categorie di modelli sono abissali.

Per quanto riguarda i *modelli statistici* (o meglio *stocastici*), essi non prevedono la concentrazione di inquinanti sulla base di relazioni fisiche di causa-effetto, ma sulla base dei dati misurati dalla rete nel passato. Essi sono in grado di fornire il valore futuro della concentrazione di inquinante nei soli punti di misura della rete. La loro possibilità di utilizzo è quindi circoscritta alla previsione dei valori che le stazioni della rete registreranno nel futuro, ma, limitatamente a tale obiettivo, forniscono in genere risultati migliori dei modelli deterministici. Tuttavia, da quanto detto, risulta che essi sono del tutto inadeguati a studiare i fenomeni in atto o a prevedere situazioni che non siano controllate da una rete di rilevamento. Vista la loro particolarità e la loro limitazione d'uso, non verranno più presi in considerazione nel seguito.

Per quanto riguarda, invece, i *modelli deterministici*, va detto che tale categoria è composta da un numero enorme di modelli differenti, tutti accomunati dal fatto di avere come base delle relazioni di causa-effetto tra le emissioni delle sorgenti e la meteorologia da un lato (cause) e le concentrazioni degli inquinanti nel dominio di calcolo (effetti). È di essi che ci si occuperà nei capitoli che seguono.

Il primo elemento che consente di discriminare tra i vari modelli deterministici è il metodo con cui si descrive l'evoluzione nel tempo del fenomeno dell'inquinamento. Da questo punto di vista i modelli possono essere stazionari o dinamici. Nei primi, l'evoluzione temporale di un fenomeno di inquinamento è trattata come una sequenza di stati quasi-stazionari, cosa che semplifica notevolmente il modello, diminuendone però la generalità e l'applicabilità. I secondi, viceversa, trattano l'evoluzione del fenomeno in modo dinamico. Va rilevato che i modelli stazionari sono molto utilizzati per la loro semplicità e per l'economicità d'impiego ed in genere costituiscono un valido strumento per un'analisi di primo tentativo di realtà non particolarmente complesse.

Un altro importante elemento di distinzione dei modelli è costituito dalla *scala spaziale*, ovvero dalla distanza dalla sorgente entro cui il modello è in grado di descrivere il fenomeno. In

relazione a questo parametro si distinguono le seguenti classi di modelli:

- *a scala locale (short range)* modelli, cioè, che descrivono la dispersione degli inquinanti fino a distanze dell'ordine della decina di chilometri;
- *a mesoscala*, cioè modelli che lavorano su un dominio spaziale dell'ordine dei cento chilometri;
- a grande distanza o sinottici (*long range*) per descrivere fenomeni che possono interessare aree molto vaste fino a migliaia di chilometri dalla sorgente.

I modelli possono essere distinti anche in funzione del loro livello di complessità o, in altri termini, del numero di fenomeni di cui tengono conto nel determinare il campo di concentrazione. Usualmente si fa riferimento alle seguenti tre tipologie:

- modelli complessi
- modelli di media complessità
- modelli semplici

L'elenco degli elementi di distinzione dei diversi modelli deterministici è ben più ampio di quello sin qui enunciato; si ritiene comunque che questi siano sufficienti a fornire un'idea abbastanza adeguata della complessità della materia e che costituiscano quelli più comunemente impiegati per enunciare le caratteristiche di ciascun modello. Altri elementi impiegati a tal fine quando la descrizione del modello scende in un dettaglio maggiore sono:

- l'algoritmo matematico impiegato per valutare un determinato fenomeno (differenze finite, metodo Montecarlo, metodo Gaussiano, ecc.)
- la modalità di descrizione spaziale del fenomeno (Euleriano, Lagrangiano, bidimensionale, tridimensionale, ecc.)
- la trattazione di aspetti di particolare importanza (orografia, chimica, fotochimica, ecc.)

16.2.3.2 Il Sistema di valutazione della Qualità dell'Aria

Una volta stabilite le sostanze inquinanti da monitorare sulla base delle evidenze sanitarie, epidemiologiche e sulla base delle conosciute interferenze negative con gli ecosistemi ed una volta stabiliti i rispettivi limiti, la logica e lo spirito della Normativa Europea richiedono che:

- si conosca la reale distribuzione spaziale della concentrazione media (almeno oraria) delle diverse specie di interesse in ogni punto di un dato territorio di indagine e ad ogni istante di interesse;
- quindi, per ogni punto di interesse del territorio deve essere disponibile una serie storica $C_k(x,y,z;t)$ delle concentrazioni medie di ogni sostanza k in modo tale che da essa possono essere calcolati gli indicatori statistici previsti dagli standard di qualità dell'aria. Per esempio, se consideriamo il Biossido di Azoto NO_2 , dalla sua serie storica si dovrà ottenere il valore medio annuo ed il numero di eventi per cui la concentrazione media oraria supera il valore limite indicato alla **Tab. 16.1**;
- a questo punto si dovrà verificare che gli indicatori statistici ricavati dalle serie storiche in ogni punto del territorio rispettino o meno gli standard di legge;
- sulla base di tutto ciò, risultano individuabili le porzioni di territorio che rispettano gli standard di qualità dell'aria e quelli che non li rispettano e che devono essere risanati con adeguate misure di riduzione dello scenario emissivo.

L'insieme di tutte queste azioni costituisce nel suo complesso ciò che viene indicato come

Valutazione della Qualità dell'Aria. Questo è lo spirito che pervade la Normativa Europea e che deve essere realizzato con gli strumenti a disposizione.

In pratica, dal punto di vista strumentale è possibile misurare alcune delle sostanze inquinanti di interesse con le reti di monitoraggio della qualità dell'aria e ciò è quanto normalmente si fa in pratica, ma ci sono evidenti limiti. In primo luogo, il numero di punti di misura è necessariamente limitato e la rappresentatività della misura è un concetto molto vago. In pratica la misura realizzata in un dato punto del territorio di una determinata specie inquinante dovrebbe rappresentare la distribuzione spaziale di quella sostanza in una porzione di territorio circostante, ma come si può definire questa rappresentatività spaziale? Potremmo ipotizzare che una postazione rappresenta una porzione di territorio circostante in cui la concentrazione di quell'inquinante non varia più di una predefinita percentuale rispetto a quanto rilevato nel punto di misura, ma con che criterio definisco questa percentuale e come posso essere sicuro che ciò sia sempre vero? Ovviamente a questa domanda non c'è risposta se non si introducono informazioni aggiuntive che non possono che essere di tipo modellistico. Inoltre, è inevitabile che le postazioni di misura abbiano, durante il loro funzionamento, avarie di vario genere e ciò fa sì che inevitabilmente le serie storiche da esse raccolte presentino dati mancanti che richiedono un adeguato *gap-filling*.

Se però ipotizziamo di mettere in campo modelli complessi che ricostruiscono la distribuzione nello spazio e nel tempo delle diverse specie inquinanti tenendo conto dello scenario emissivo, continuamente variabile nel tempo, e delle caratteristiche meteorologiche e micrometeorologiche, idealmente saremmo in grado di avere serie storiche per ogni specie inquinante in ogni punto del territorio. Se il modello considerato è capace di tener conto del trasporto, della dispersione turbolenta, della deposizione e della trasformazione chimica delle varie specie inquinanti, la ricostruzione dei campi di concentrazione dovrebbe essere decisamente realistica. Realistica sì, ma non perfetta perché le informazioni di *input* fornite al modello inevitabilmente sono affette da errori che si propagano inevitabilmente nei campi ricostruiti.

L'unica maniera operativa per mettere in pratica in modo corretto il processo di Valutazione della Qualità dell'Aria è quello di impiegare in maniera combinata sia le rilevazioni strumentali che le ricostruzioni modellistiche, mettendo in atto un *processo di assimilazione continua* tra misure e risultati modellistici, esattamente come si fa normalmente per i modelli meteorologici di tipo prognostico. In questo modo per ogni punto del territorio risulterà disponibile una serie storica realistica per ogni specie inquinante di interesse e quindi sarà effettivamente possibile effettuare la Valutazione della Qualità dell'Aria di un intero territorio superando le limitazioni intrinseche ad una rete di monitoraggio puramente strumentale. Le tecniche di *data assimilation*, come si nota, sono un elemento fondamentale per ogni tipo di modello (meteorologico o di dispersione degli inquinanti in aria) ma la loro complessità matematica è talmente elevata da costituire un mondo a sé, non facilmente avvicinabile se non da specialisti. Il libro di Kalnay (2003) offre l'occasione per introdursi meno traumaticamente nella materia e nella complessa ed abbondante bibliografia dedicata a questo argomento.

PROBLEMI

- P16.01 Consideriamo una ciminiera con diametro interno pari a 1 metro. Se i fumi da essa emessi alla velocità di 10 m/s contengono una data sostanza alla concentrazione di 10 mg/m^3 , stimare il tasso di emissione di questa sorgente.
- P16.02 Un sistema SME operativo in un sistema di combustione industriale misura un'emissione di NO_x pari a 22.5 g/ora . Facendo riferimento alla Tab. 16.3 che elenca gli *emission factors* per la combustione, determinare la potenza termica lorda dell'impianto.
- P16.03 Un impianto di combustione industriale avente una potenza termica lorda di 300 MW emette 67 g/ora di una sostanza. Di che sostanza si tratta (si faccia riferimento sempre alla Tab. 16.3)?
- P16.04 Consideriamo un termovalorizzatore costituito da un forno che incenerisce i rifiuti conferiti producendo vapore ad alta temperatura e pressione e da una turbina a vapore che impiega il vapore prodotto per ottenere energia elettrica con un rendimento elettrico complessivo del 30%. Se il tasso di emissione di PM_{10} rilevato da un sistema di monitoraggio in continuo al camino risulta pari a 10 g/s , determinare la potenza elettrica nominale dell'impianto sempre facendo riferimento alla Tab. 16.3 degli *emission factors* per la combustione.
- P16.05 Ciò che produce una rete di monitoraggio della qualità dell'aria di un'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente è un insieme discreto di misure di concentrazione media oraria degli inquinanti gassosi o di concentrazione media giornaliera per il particolato sottile prodotte da un numero molto limitato (spesso dell'ordine della decina) di postazioni fisse di misura. Per avere una visione d'insieme, seppur approssimata, del quadro orario (o giornaliero) delle misure di concentrazione di un dato inquinante (es. NO_2 o PM_{10}) conviene realizzarne una *spazializzazione* basata solo sulle misure chimiche disponibili, senza alcun ausilio da parte di strumenti modellistici in senso stretto. A tal fine si richiede di realizzare un applicativo scritto in un linguaggio di programmazione (Fortran, Python, MatLab, R) che sia in grado di spazializzare le misure di concentrazione media date. Per la sua realizzazione si consideri:
- un'approssimazione comoda del dominio spaziale di competenza dell'Agenzia, costituito da un rettangolo con i lati L_x e L_y (normalmente dell'ordine di alcune centinaia di chilometri) orientati secondo il sistema meteorologico, cioè con l'asse x positivo nella direzione Est, l'asse y positivo nella direzione Nord e con l'origine degli assi collocata in corrispondenza dell'angolo SW del dominio rettangolare. A tale dominio sia sovrapposta una griglia regolare di nodi distanziati di $\Delta x = L_x/N_x$ in direzione x e di $\Delta y = L_y/N_y$ in direzione y . In questo modo ogni nodo del dominio è univocamente individuato dalla coppia di indici (i,j) , con $i = 1, \dots, N_x + 1$ e $j = 1, \dots, N_y + 1$, la cui localizzazione rispetto all'origine degli assi è data da $x = (i - 1) \cdot \Delta x$ e $y = (j - 1) \cdot \Delta y$;
 - le misure $C^m(x_k, y_k)$ dell'inquinante considerato nell'ora in esame (o nel giorno in esame se l'inquinante è il particolato sottile PM_{10}). Tali misure siano quelle prodotte dalle K postazioni della Rete di Monitoraggio della Qualità dell'Aria. Le coordinate delle postazioni sono ovviamente grandezze note e le misure sono tutte misure valide. Dai valori di concentrazione misurati nelle K postazioni della rete è immediato ottenere il valor medio $\bar{C}_b$ che rappresenta la *concentrazione di background*, cioè il valore caratteristico della concentrazione media dell'inquinante considerato su tutto il territorio, e la relativa varianza σ_b^2 che rappresenta l'errore intrinseco al campo di background, cioè la sua variabilità entro il dominio di interesse;
 - l'errore intrinseco alle misure σ_m^2 che si può ritenere, almeno in prima approssimazione, indipendente dalla postazione di rete considerata e dipende solo dall'analizzatore con cui si è realizzata la misura dell'inquinante considerato. In generale si può ipotizzare che σ_m sia dell'ordine del $\mu\text{g/m}^3$. A questo punto è noto il rapporto $\varepsilon^2 = \sigma_m^2/\sigma_b^2$.

Con queste informazioni è possibile stabilire una volta per tutte la distanza $d_k(i,j)$ tra il generico nodo (i,j) e la postazione k -esima. Inoltre, è possibile anche stabilire la distanza massima $R_{\max}$ e la distanza minima $R_{\min}$ tra le K postazioni di misura della rete. Sia $\Delta R = (R_{\max} - R_{\min})/(N_T - 1)$ una variabile che useremo nell'algoritmo di Interpolazione con correzioni successive dove N_T per

esempio può essere posto pari a 4. L'Algoritmo che consideriamo è l'Algoritmo di Cressman che è un algoritmo di interpolazione che corregge progressivamente un campo di concentrazione di background iniziale introducendo progressivamente le informazioni relative alle singole postazioni di misura. Esso è descritto dai Passi operativi seguenti:

Passo 0: rappresenta l'iterazione $it = 0$. La concentrazione media dell'inquinante iniziale in ogni nodo è posta pari alla concentrazione di background, cioè:

$$C^{it=0}(i, j) = \bar{C} \quad \text{per ogni } i = 1, \dots, N_x + 1, j = 1, \dots, N_y + 1$$

Si pone come *raggio d'influenza* (cioè come rappresentatività spaziale) di ogni postazione di misura k -esima $R = R_{max}$. In pratica, si suppone che tutte le postazioni della rete sicuramente contengono una porzione di informazione significativa. Si incrementa l'indice di iterazione: $it := it + 1$;

Passo 1: la concentrazione media dell'inquinante considerato nei vari nodi della griglia è data dalla relazione seguente:

$$C^{it}(i, j) = C^{it-1}(i, j) + \frac{\sum_{k=1}^k W(i, j, k) \cdot (C^m(x_k, y_k) - C_b^m(x_k, y_k))}{\sum_{k=1}^k W(i, j, k) + \varepsilon^2} \quad (*)$$

dove $C_b^m(x_k, y_k)$ è il valore della concentrazione background in corrispondenza del punto di misura k -esimo, valore ottenuto, per esempio, mediante un'interpolazione bi-lineare della concentrazione di background dei nodi che circondano la posizione in cui si colloca la postazione k -esima, e $W(i, j, k)$ sono dei pesi che dipendono dalla distanza tra postazione di misura k -esima e punto di griglia (i, j) . Essi sono definiti come:

$$W(i, j, k) = \frac{R^2 - d_k^2(i, j)}{R^2 + d_k^2(i, j)}$$

La relazione (*) rappresenta il valore della concentrazione media dell'inquinante considerato nei vari nodi della griglia all'iterazione it .

Passo 2: si incrementa l'indice di iterazione $it := it + 1$. Se $it = N_T$ allora si è giunti alla determinazione della concentrazione media dell'inquinante spazializzata in ogni nodo del dominio. Altrimenti si restringe il raggio di influenza delle stazioni di misura secondo la legge $R = R_{max} - (it - 1) \cdot \Delta R$ e si ritorna al Passo 1.

Se il linguaggio utilizzato possiede capacità grafiche, predisporre per graficare le curve di isoconcentrazione spaziale del campo di concentrazione media finale ottenuto dall'Algoritmo. Si ricordi che è sempre possibile ottenere il campo di concentrazione utilizzando pacchetti grafici come Grapher e Surfer della Golden Software.

- P16.06 Si considerino le misure medie orarie di NO_2 e di O_3 e le concentrazioni medie giornaliere di PM_{10} realizzate dalle postazioni fisse della rete di monitoraggio della qualità dell'aria di un'Agenzia per la Protezione dell'Ambiente contenute nella tabella seguente in cui sono riportate le coordinate geografiche delle 7 postazioni considerate riferite all'angolo SW del dominio spaziale rettangolare, che contiene completamente il territorio di competenza dell'Agenzia, di lato L_x e L_y pari entrambi a 20 km. Sia poi $\Delta x = \Delta y = 500 \text{ m}$.

Stazione	X (km)	Y (km)	NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	O_3 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	PM_{10} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
S1	10	10	150	80	40
S2	15	10	120	70	45
S3	12	15	210	60	70
S4	5	5	70	100	25
S5	15	6	110	80	40
S6	18	4	60	90	25
S7	4	18	50	120	20

Utilizzando il metodo di *spazializzazione* descritto al problema precedente, determinare la distribuzione spaziale approssimata della concentrazione delle diverse sostanze inquinanti e discutere i risultati ottenuti.

- P16.07 Si consideri una generica specie inquinante di cui si misura con un analizzatore continuo la

concentrazione media oraria in aria. Se per tale sostanza le norme ambientali hanno posto come valore limite una concentrazione media annuale di $35 \mu\text{g}/\text{m}^3$, determinare quale deve essere il valore di concentrazione da non superare per più di 45 volte in un anno, se la concentrazione media oraria può essere considerata una variabile stocastica di tipo log-normale.

P16.08 Per sintetizzare in modo semplice la Qualità dell'Aria misurata da una rete di monitoraggio spesso viene adottato un indice sintetico Indice di Qualità dell'Aria (IQA). Per ottenerlo, uno dei modi è il seguente:

1. si prende in considerazione in una postazione fissa o in un punto del territorio di cui si abbia una stima la concentrazione oraria massima giornaliera di NO_2 e di O_3 e la concentrazione media giornaliera di PM_{10} ;
2. si individuano 3 sottoindici, uno per ciascuna delle specie considerate, definito come il rapporto moltiplicato per 100 del valore di concentrazione misurato (o previsto) per ciascun inquinante e del relativo limite di legge che per le tre sostanze vale rispettivamente (200, 120 e $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$);
3. si definisce IQA il valore massimo dei 3 sottoindici determinati;
4. in base al valore IQA ottenuto, si può dare un giudizio qualitativo complessivo dello Stato di Qualità dell'aria del giorno considerate utilizzando la tabella seguente.

IQA	Giudizio Qualitativo
< 50	Qualità Aria Buona
50 -99	Qualità Aria Accettabile
100-149	Qualità Aria Mediocre
150-199	Qualità Aria Scadente
>200	Qualità Aria Pessima

Facendo riferimento alla tabella riportata al Problema P16.07, stimare l'indice IQA per ognuna delle postazioni della rete.

P16.09 Al Problema 16.07 è stata ottenuta la spazializzazione della concentrazione media oraria di NO_2 e O_3 e della concentrazione media giornaliera di PM_{10} . Ipotizzando che i valori che sono serviti alla spazializzazione siano di fatto la concentrazione media oraria di NO_2 e di O_3 massime giornaliere, si determini in ogni nodo della griglia l'indice IQA e si disegnino tante curve di isolivello quanto sono i giudizi qualitativi introdotti al Problema precedente.

P16.10 Si ipotizzi che un'Agenzia Ambientale realizzi con un mezzo mobile una serie di campagne sperimentali distribuite uniformemente durante l'anno (per es. una in ogni stagione) e che ogni campagna abbia una durata significativa (diciamo almeno 20 giorni). Il mezzo mobile sia dotato di un analizzatore di PM_{10} da cui vengono ottenute complessivamente durante le campagne M misure medie giornaliere di PM_{10} (es. 4×20) $C_{\text{PM}_{10}}^{(m)}(k)$, $k = 1, \dots, M$, e sia dotato anche di un analizzatore di NO_2 da cui si ottengono $24 \cdot M$ misure medie orarie $C_{\text{NO}_2}^{(m)}(k)$, $k = 1, \dots, 24 \cdot M$. L'Agenzia abbia, inoltre, individuato K postazioni della rete fissa che, a suo giudizio, presentano caratteristiche di *possibile parentela* con il sito in cui è stato posto il mezzo mobile e per tali postazioni siano disponibili misure medie giornaliere di PM_{10} $C_{\text{PM}_{10}}^p(k)$ e misure medie orarie di NO_2 $C_{\text{NO}_2}^p(k)$ contemporanee a quelle realizzate dal mezzo mobile. Individuare un possibile modello statistico lineare ai minimi quadrati che metta in relazione, ogni ora per l' NO_2 e ogni giorno per il PM_{10} , la concentrazione misurata dal mezzo mobile con le contemporanee misure realizzate dalle K postazioni fisse della rete di monitoraggio individuate dall'Agenzia. Facendo riferimento ai testi di Statistica, individuare l'errore intrinseco ai parametri presenti nel modello e l'errore di predizione del modello stesso. Spiegare perché questo modello può essere usato dall'Agenzia per predire la concentrazione di NO_2 e di PM_{10} anche nei periodi in cui è assente il mezzo mobile e quindi perché questo modello costruisce di fatto una *postazione virtuale* della rete fissa di monitoraggio della qualità dell'aria. È consigliabile prendere visione del lavoro di Sozzi et al. (2017) in cui viene descritto un modello statistico più sofisticato, ma comunque simile, e meditare sui suoi possibili impieghi pratici.

17. CHIMICA DELL'ATMOSFERA E PROCESSI DI DEPOSIZIONE

La Troposfera (e quindi il *PBL*) è l'ambiente gassoso che sovrasta la superficie terrestre, costituito prevalentemente da Azoto ed Ossigeno ed in cui sono presenti in traccia altre sostanze gassose emesse naturalmente o derivanti dalle attività umane. La Troposfera è, quindi, un enorme reattore chimico naturale in cui hanno luogo reazioni di ogni tipo sostenute dall'ambiente ossidante dovuto dalla presenza dell'ossigeno e dall'abbondante disponibilità di radiazione solare, ovviamente nelle ore diurne. Ciò comporta che le sostanze emesse dalle varie sorgenti (naturali o antropiche) non solo vengano trasportate e diffuse dalle masse d'aria atmosferiche, ma reagiscano anche tra loro. Si assiste, quindi, ad una continua trasformazione da una specie chimica ad un'altra e le sostanze emesse, alla fine, spesso perdono completamente la propria identità originaria. Tutto ciò costituisce la *Chimica dell'Atmosfera in Fase Gassosa* che cercheremo di presentare sinteticamente nella prima parte di questo Capitolo. Questo argomento è di una complessità formidabile e, per certi versi, è ancora poco conosciuto anche per la difficoltà insita nelle verifiche sperimentali delle varie teorie proposte. La Letteratura in proposito è vastissima e decisamente complessa soprattutto per chi non è un chimico dell'atmosfera di professione. Qui presenteremo una trattazione molto elementare dell'argomento finalizzata prevalentemente agli aspetti modellistici del problema, rimandando ai libri di Seinfeld e Pandis (1998) e a Jacobson (2000) e all'immensa Letteratura di settore per ulteriori approfondimenti.

Oltre all'Ossigeno, nella Troposfera (a differenza della Stratosfera) la presenza di vapore d'acqua in fase solida, liquida e gassosa è decisamente rilevante e ciò inevitabilmente determina l'attivazione di tutta una serie di reazioni chimiche in fase eterogenea di estrema importanza e di notevole complessità. Questa è la *Chimica dell'Atmosfera in Fase Eterogenea*. Di questo argomento di una complessità estrema daremo solo pochi cenni utili ai fini modellistici, rimandando per gli approfondimenti del caso come sempre ai libri fondamentali di Seinfeld e Pandis (1998) e di Jacobson (2000).

Un altro elemento di fondamentale importanza è la presenza nella Troposfera degli aerosol. Essi costituiscono un complesso *mondo parallelo* costituito da aggregati molecolari, idrome-teore di diverse dimensioni e stati di aggregazione, particelle solide di vario tipo in continua trasformazione. L'evoluzione che contraddistingue il mondo degli aerosol è, per prima cosa, un'evoluzione dimensionale. In effetti negli aerosol si innescano vari fenomeni chimico-fisici che, alla fine, determinano un continuo variare delle dimensioni caratteristiche delle varie particelle che costituiscono l'aerosol e quindi un continuo variare delle relative proprietà fisiche. Ma l'evoluzione nel tempo della popolazione di particelle non è solo dimensionale. Infatti, la superficie esterna delle diverse particelle, spesso in concomitanza con la presenza di acqua, rappresenta un luogo ideale per l'innescare di ulteriori reazioni che portano, alla fine, al trasferimento di alcune specie chimiche dall'atmosfera alle particelle stesse. Come abbiamo visto, la pericolosità del particolato per la salute umana deriva non solo dalle dimensioni che lo caratterizzano, ma anche e soprattutto dal carico di sostanze tossiche in esso contenuto e quindi lo studio approfondito della dispersione in aria del particolato atmosferico e la relativa modellizzazione non possono ignorare questi fenomeni. Anche questo è un argomento complesso ed in continua evoluzione che cercheremo di descrivere molto sommariamente.

Le reazioni chimiche in fase gassosa, le reazioni in fase eterogenea e l'evoluzione del particolato descrivono come nella Troposfera ciò che viene emesso si trasforma in continuazione senza però essere veramente rimosso dall'atmosfera. Se fossero attivi solo questi fenomeni, la Troposfera continuerebbe ad accumulare specie inquinanti che aumenterebbero sempre di più la propria concentrazione. Tuttavia, questa non è la realtà dei fatti. In effetti, oltre ai fenomeni di

trasformazione chimica e chimico-fisica attivi nella Troposfera, sono pure attivi processi di rimozione che fanno sì che le specie inquinanti presenti in essa l'abbandonino, trasferendosi al suolo. La rimozione degli inquinanti e la sua conseguente deposizione al suolo è in pratica uno dei più importanti meccanismi di *autodepurazione* naturale di cui dispone il *PBL*.

Non si deve pensare che *veramente* gli inquinanti presenti in aria letteralmente si depositino al suolo. Se questo è effettivamente vero per il particolato, così non è per gli inquinanti gassosi. Se il processo di deposizione ha luogo in assenza di precipitazioni (pioggia, neve, nebbia, ecc.), l'inquinante, venendo a contatto con gli elementi presenti al suolo (suolo nudo, vegetazione, specchi d'acqua, ecc.), innesca una complessa serie di fenomeni di tipo chimico, chimico-fisico e biochimico che, da un lato, impoveriscono l'aria e dall'altro alterano la vegetazione, la composizione dei suoli e la composizione delle acque superficiali. In pratica il fenomeno di deposizione produce un *flusso verticale negativo* (rivolto verso il basso) di inquinante in corrispondenza dell'interfaccia aria-suolo con un conseguente *impoverimento* di inquinante in aria ed un'alterazione del suolo e di ciò che gli sta sopra. Quando siamo in presenza delle precipitazioni tutto si fa più complesso. L'inquinante viene catturato anche dalle acque meteoriche, con esse può reagire chimicamente e da esse viene convogliato al suolo, interagendo con tutto ciò che si viene a trovare sopra la superficie terrestre. Nel caso in cui siano assenti le precipitazioni, il processo di impoverimento dell'atmosfera viene chiamato *deposizione secca*. Anche se in termini assoluti il flusso di inquinante al suolo derivante da questo processo è relativamente limitato in termini assoluti, il fatto che tale processo sia costantemente attivo ne fa un elemento estremamente efficace per l'autodepurazione dell'atmosfera, anche se ciò ha come contropartita un conseguente inquinamento del suolo, del sottosuolo e delle acque superficiali e sotterranee. La presenza delle precipitazioni meteoriche esalta quindi i processi di deposizione (il flusso di inquinante in questo caso è di circa due ordini di grandezza superiore a quello che si avrebbe in assenza di precipitazioni) ed è la causa principale delle piogge acide. L'importanza di questo tipo di deposizione, che indichiamo con il termine di *deposizione umida*, è tanto maggiore quanto più frequenti sono le precipitazioni.

Come è intuibile, la descrizione dettagliata dei processi di deposizione è di una difficoltà formidabile e per approfondimenti sul tema si rimanda ai libri di Seinfeld e Pandis (1998) e di Jacobson (2000). Nel seguito del Capitolo presenteremo una trattazione molto sintetica dei processi di deposizione secca ed umida, finalizzandola prevalentemente alle applicazioni modellistiche pratiche.

Vista la tremenda complessità che caratterizza tutti gli aspetti della chimica dell'atmosfera, non possiamo fare altro che presentarli brevemente e sinteticamente, cercando di evidenziare gli aspetti più importanti ai fini modellistici senza alcuna pretesa di completezza.

17.1 CHIMICA DELL'ATMOSFERA IN FASE GASSOSA

Come abbiamo visto al Cap. 1, la Troposfera (e quindi anche il *PBL*) è costituita prevalentemente da Azoto ed Ossigeno a cui si aggiungono una moltitudine di altre specie gassose presenti in traccia, oltre naturalmente agli aerosol. Per il momento trascureremo la presenza di questi ultimi e ci concentreremo solo sulle specie gassose presenti. Esse hanno origine, come abbiamo visto, sia da alcuni processi naturali, come le eruzioni vulcaniche e le emissioni dalla vegetazione, che dalle attività umane, come le emissioni degli autoveicoli e delle attività industriali. Tutte queste sostanze di varia provenienza e di vario tipo, vengono a trovarsi in un ambiente altamente ossidante a causa degli elevati valori di ossigeno presenti in Troposfera, ed in cui c'è una elevata disponibilità di radiazione elettromagnetica di origine solare. Tutto ciò favorisce lo svilupparsi di un'intensa reattività chimica per cui le sostanze inquinanti emesse, oltre che essere trasportate dal moto medio delle masse d'aria e disperse dalla turbolenza presente nel *PBL*, interagiscono tra loro creando spesso sostanze originariamente non emesse (gli *inquinanti secondari*). A fronte della complessità estrema presentata dalla chimica dell'atmosfera, per molti versi ancora ben poco nota, in questo paragrafo non possiamo fare altro che presentare un quadro estremamente sintetico della

Chimica dell'Atmosfera in fase gassosa, cui seguiranno cenni sulla Chimica dell'Atmosfera in fase eterogenea. Tale quadro non ha alcuna pretesa di essere esaustivo, ma è solo finalizzato ad introdurre quegli aspetti necessari alla modellizzazione della dispersione degli inquinanti in aria. Maggiori dettagli si possono trovare in Atkinson (1990) e Jemkin e Clemitshaw (2000) e nei libri di Seinfeld e Pandis (1998) e di Jacobson (2000), mentre in Hobbs (1995 e 2000) sono raccolte le principali nozioni di Chimica e di Chimica-Fisica utili alla comprensione della materia per chi chimico non è.

Prima, però, di iniziare questo difficile percorso nella Chimica della Troposfera, va fatta una precisazione importante. La presenza di una generica specie chimica in aria è quantificata dalla relativa *concentrazione* che, come abbiamo visto al Cap. 1, può essere definita in modi diversi. Il modo più intuitivo e più utilizzato nel monitoraggio strumentale della qualità dell'aria è quello di identificare la presenza di una generica specie *A* impiegando la relativa densità C_A normalmente espressa in ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), che rappresenta la quantità in peso presente nell'unità di volume di aria. Un modo differente e molto utilizzato per quantificare la presenza di *A* in aria è specificarne il rapporto di mescolanza χ_A , normalmente espresso in (ppm) o (ppb). Tuttavia, le considerazioni chimiche consigliano di rappresentare la presenza della specie *A* in aria con la densità di molecole cioè con il *Concentration Number* $[A]$. È quindi evidente che l'unità di misura preferita nelle considerazioni di Chimica dell'Atmosfera è proprio il *Concentration Number* espresso come ($\text{molecole}\cdot\text{cm}^{-3}$). Naturalmente esistono ben precise leggi che legano tra loro le diverse definizioni di concentrazione, rendendo semplice il passaggio da una definizione ad un'altra. Esse sono state presentate nel dettaglio al punto 1.1.6 cui si rimanda. Per comodità pratica, si ricorda che:

$$[A] = \chi_A \cdot N_a \quad [17.1a]$$

$$C_A = M_A \cdot [A] \quad [17.1b]$$

dove M_A è il peso molecolare della sostanza *A* e N_a è il numero di molecole di aria per unità di volume. Questa grandezza, sulla base della Legge di Stato dei Gas, risulta pari a:

$$N_a = \frac{A_v P}{RT} \quad [17.1c]$$

dove P è la pressione atmosferica (in Pa), T la temperatura dell'aria (in K), R è la costante dei gas (pari a $8.31 \text{ J}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ed A_v è il Numero di Avogadro che rappresenta il numero di molecole di gas per mole ed è pari a $6.023\cdot 10^{23}$. N_a varia, quindi con la pressione atmosferica e con la temperatura dell'aria. In questo capitolo, salvo eccezioni opportunamente evidenziate, quando si parlerà di concentrazione si intenderà sempre il *Concentration Number*.

Le specie chimiche coinvolte nella chimica della Troposfera in fase gassosa sono davvero numerosissime e comprendono sia sostanze trattate dalla Chimica Inorganica che sostanze trattate dalla Chimica Organica. Ad esse si aggiungono anche molecole che possiedono un numero dispari di elettroni e che presentano come caratteristica principale quella di avere un elettrone spaiato. Tali sostanze prendono il nome di radicali liberi e sono fondamentali nel complesso sistema di reazioni chimiche che ha luogo in aria. A titolo di esempio, citiamo il *radicale ossidrilico* $\text{OH}^\bullet$, il *radicale perossidrilico* $\text{HO}_2^\bullet$ ed il *radicale nitrato* $\text{NO}_3^\bullet$. Queste specie hanno una vita propria brevissima ma sono anche estremamente reattive e quindi indispensabili nello spiegare molte delle complesse reazioni in atmosfera. Elencare tutte le diverse specie chimiche che in qualche modo compaiono nelle numerosissime reazioni che si attivano nella Troposfera è un compito pressoché impossibile, anche perché non tutto è ancora noto. Per comodità, qui di seguito cercheremo di elencare le specie principali e più note coinvolte nella Chimica della Troposfera in Fase Gassosa, sia inorganiche che organiche, sia in forma molecolare che in forma radicalica ed atomica.

Specie gassose inorganiche

Le principali specie inorganiche che intervengono nella Chimica dell'Atmosfera in fase gassosa sono quelle che contengono gli atomi di Ossigeno, Azoto, Zolfo, Cloro, Bromo e Idrogeno o

Carbonio. Non appartengono a questa classe le molecole in cui è presente contemporaneamente Carbonio ed Idrogeno e tra gli atomi di Carbonio sono presenti legami particolari, sostanze trattate dalla Chimica Organica. Senza la pretesa di essere esaustivi, in **Tab. 17.1** sono elencate le principali sostanze gassose che sono importanti nella Chimica dell'atmosfera in fase gassosa. In essa, per comodità, sono stati inseriti anche i composti organici di Zolfo, Cloro e Bromo.

Composti Inorganici			
Ossigeno			
O(1P)	Ossigeno atomico eccitato	O ₂	Ossigeno molecolare
O(3P)	Ossigeno atomico	O ₃	Ozono
Idrogeno			
H	Idrogeno atomico	H ₂	Idrogeno molecolare
Ossigeno/Idrogeno			
OH	Radicale ossidrilico	HO ₂	Radicale perossidrilico
H ₂ O	Vapor d'acqua	H ₂ O ₂	Perossido di idrogeno
Azoto/Ossigeno/Idrogeno			
N ₂	Azoto molecolare	NO ₃	Radicale nitrato
NO	Monossido di azoto	N ₂ O ₅	Pentossido di azoto
NO ₂	Biossido di azoto	N ₂ O	Ossido nitroso
HNO ₂	Acido nitroso	HO ₂ NO ₂	Acido perossinitrico
HNO ₃	Acido nitrico		
Zolfo/Ossigeno/Idrogeno/Carbonio			
S	Zolfo atomico	OCS	Carbonyl sulfide
SO	Monossido di zolfo	CS	Carbon monosulfide
SO ₂	Biossido di zolfo	CS ₂	Carbon disulfide
SO ₃	Triossido di zolfo	CH ₃ SH	Methyl sulfide
HSO ₃	Acido solforoso	CH ₃ S	Radicale methyl sulfide
HS	Radicale idrogeno solfito	CH ₃ SCH ₃	Dimethyl sulfide (DMS)
H ₂ S	Idrogeno solforato	CH ₃ SCCH ₃	Radicale DMS
H ₂ SO ₄	Acido solforico	CH ₃ SSCH ₃	Methyl disulfide
Cloro/Ossigeno/Idrogeno/Azoto/Fluoro/Carbonio			
Cl	Cloro Atomico	Cl ₂ O ₂	Biossido di cloro
Cl ₂	Cloro molecolare	CH ₃ Cl	Methyl chloride
HCl	Acido cloridrico	CH ₃ CCl ₃	Metil cloroformio
ClO	Monossido di cloro	CCl ₄	Tetracloruro di carbonio
OCIO	Radicale perossido di cloro	CFCl ₃	Tricloro fluoro metano (CFC-11)
HOCl	Acido ipocloroso	CF ₂ Cl ₂	Dicloro fluoro metano (CFC-12)
ClNO ₃	Nitrato di cloro		
ClNO ₂	Nitrito di cloro	CF ₂ ClH	Cloro difluoro metano (HCF-22)
Bromo/Ossigeno/Idrogeno/Carbonio			
HBr	Acido bromidrico	BrONO ₂	Bromine mononitrate
Br	Bromo atomico	CH ₂ Br	Methyl bromide
BrO	Monossido di bromo	Br ₂	Bromo molecolare
HOBr	Acido ipobromoso	BrCl	Cloruro di bromo
Carbonio/Ossigeno			
CO	Monossido di carbonio	CO ₂	Biossido di carbonio

Tab. 17.1: le principali specie gassose inorganiche attive in Troposfera ed alcune specie organiche associate

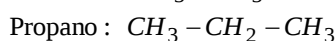
Specie gassose organiche

Le sostanze organiche interessate dalla Chimica dell'Atmosfera, sia di origine naturale che di origine antropica, sono numerosissime ed hanno come elemento comune quello di contenere contemporaneamente Carbonio ed Idrogeno oltre, eventualmente, ad altri atomi. Rimandando ai testi

di Chimica Organica per approfondimenti, qui di seguito riassumiamo brevemente alcune nozioni delle principali classi di composti organici, evidenziando quali sostanze sono di maggiore importanza nella Chimica dell'Atmosfera in Fase Gassosa.

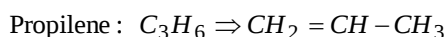
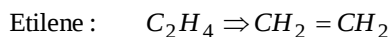
La prima classe di sostanze organiche è la classe degli *idrocarburi alifatici* le cui molecole sono interamente costituite da atomi di Carbonio e di Idrogeno strutturate in catene lineari (*alifatici aciclici*) o in catene chiuse ad anello (*alifatici ciclici*) in cui però non è presente la classica struttura benzenica (di cui parleremo in seguito). Gli idrocarburi alifatici aciclici possono essere ulteriormente suddivisi nelle classi seguenti:

- **Alcani:** sono composti a struttura lineare in cui gli atomi di Carbonio sono legati tra loro esclusivamente da un legame singolo. La formula generale che li rappresenta è C_nH_{2n+2} e gli alcani più interessanti per la Chimica dell'Atmosfera sono il Metano CH_4 , l'Etano C_2H_6 ed il Propano C_3H_8 . Essi possono essere rappresentati anche dalle seguenti formule razionali:



Se la molecola di un alcano qualsiasi perde un atomo di Idrogeno, ciò che si ottiene è un radicale libero, altamente reattivo e a vita breve, indicato genericamente col simbolo $R^\bullet$ e denominato *radicale alchile*. Di notevole importanza sono il *radicale metile* $CH_3^\bullet$ ed il *radicale etile* $CH_3-CH_2^\bullet$. Oltre agli alcani aciclici, sono di una certa importanza anche alcuni alcani ciclici come, per esempio, il ciclopropano ($CH_2-CH_2-CH_2$).

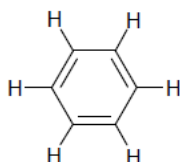
- **Alcheni:** sono composti aciclici a struttura lineare in cui è presente un legame doppio tra due atomi adiacenti di Carbonio. La formula generale che rappresenta questi idrocarburi è C_nH_{2n} e due dei principali esponenti di questa classe sono l'Etene (o Etilene) e il Propene (o Propilene) rappresentati dalle formule seguenti:



Sono di una certa importanza anche alcuni alcheni ciclici come il ciclopentene C_5H_8 .

- **Alchini:** sono composti aciclici a struttura lineare in cui è presente un triplo legame tra due atomi contigui di Carbonio. La formula generale che li rappresenta è: C_nH_{2n-2} ed il rappresentante principale di questa classe è l'Etino, meglio noto come Acetilene, la cui formula è $CH \equiv CH$, cioè C_2H_2 .

La seconda importantissima classe è quella degli *idrocarburi aromatici* in cui è presente una catena benzenica. Senza entrare nei dettagli, questi composti sono una trasformazione di una ben precisa struttura molecolare che è la struttura benzenica in cui sei atomi di carbonio sono legati tra loro e con sei atomi di idrogeno in modo da costituire complessivamente un anello. Il legame tra atomi di Carbonio adiacenti è alternativamente semplice e doppio come riportato nella struttura seguente:



La sostanza organica la cui molecola è rappresentata esattamente da questa struttura è il Benzene la cui formula bruta è C_6H_6 . Da essa si possono derivare altri idrocarburi aromatici di notevole importanza per la Chimica dell'Atmosfera sostituendo uno a più atomi di Idrogeno con gruppi alcanici. Esempi di ciò sono il Toluene (metilbenzene) in cui un gruppo CH_3 sostituisce un gruppo

H ottenendo $C_6H_5CH_3$ e lo Xilene in cui sono presenti due gruppi CH_3 che sostituiscono altrettanti atomi di Idrogeno, portando alla formula $C_6H_4(CH_3)_2$.

Nella Chimica dell'Atmosfera sono di notevole importanza due ulteriori classi di composti, le *Aldeidi* ed i *Chetoni*. In entrambe le classi è presente il gruppo *carbonile* $=C=O$. Nelle Aldeidi il carbonile è legato ad un atomo di Idrogeno ed al carbonio di un radicale alchilico R^* . Esempi importanti di Aldeidi nella Chimica dell'Atmosfera sono la Formaldeide CH_2O e l'Acetaldeide CH_3CHO . Nel caso dei Chetoni, invece, il carbonile è legato a due atomi di carbonio di altrettanti gruppi alchilici ed un esempio particolarmente importante di questa classe è l'Acetone rappresentato dalla formula $CH_3C(O)CH_3$.

Queste classi di sostanze non esauriscono le molecole di interesse per la Chimica dell'Atmosfera in fase gassosa. Oltre ad esse, possiamo citare le sostanze seguenti:

- gli alcool come il Metanolo (CH_3OH), l'Etanolo (CH_3CH_2OH) ed il Fenolo (C_6H_5OH)
- gli acidi carbossilici come l'Acido Formico $HC(O)OH$ e l'Acido Acetico $CH_3C(O)OH$
- i terpeni come l'Isoprene C_5H_8 e l' α -Pinene $C_{10}H_{16}$. Le specie di questa classe che presentano la maggiore importanza pratica sono sicuramente quelle originate dalla vegetazione e ad esse si sta indirizzando una sempre maggiore attenzione teorica e sperimentale (Fuentes e al., 2000)
- i nitrati, i nitriti e gli acidi nitrici come il Metilnitrato CH_3ONO_2 , il Benzilnitrato $C_6H_5CH_2ONO_2$ e soprattutto il Perossiacetil Nitrato (PAN) $CH_3C(O)OONO_2$.

Normalmente col termine Idrocarburi Non Metanici (NMHC) si intende l'insieme di tutti gli idrocarburi (ad esclusione del metano), cui si aggiungono le sostanze ossigenate come le aldeidi, i chetoni, gli alcool, gli acidi ed i nitrati organici. Per Gas Organici Reattivi (ROG) o Composti Organici Volatili (VOC) si intende, invece, l'insieme degli idrocarburi cui si aggiungono gli idrocarburi ossigenati. Inoltre, col termine Carbonio Organico Non Metanico (NMOC) si intende l'insieme degli idrocarburi non metanici più le aldeidi ed i chetoni e col termine Gas Organici Totali (TOG) si fa riferimento al metano cui si aggiungono i ROG o i VOC.

Dobbiamo ricordare che le sostanze inorganiche ed organiche che abbiamo qui ricordato sono un piccolissimo insieme delle varie specie gassose che interagiscono in atmosfera, probabilmente le più importanti, anche se esse non esauriscono lo sterminato panorama chimico che contraddistingue l'atmosfera.

17.1.1 ELEMENTI DI CINETICA CHIMICA

17.1.1.1 Le equazioni stechiometriche

Una reazione chimica è un evento, sostanzialmente di tipo stocastico, in cui una molecola A di una data sostanza interagisce (collide) con una molecola B (ed eventualmente con altre molecole presenti). Da questa interazione si ha che le molecole originarie (i *reagenti*) scompaiono come tali e al loro posto compaiono specie diverse (i *prodotti di reazione*). In realtà, all'atto della collisione, si verrà a formare un aggregato molecolare intermedio altamente instabile che, in tempi brevissimi, si separerà nei prodotti di reazione. Questa fase intermedia della reazione, di durata brevissima, ai fini pratici la possiamo ignorare. Per esempio la reazione generica



indica che le molecole reagenti A e B collidono tra loro scomparendo come tali e formando i prodotti di reazione C e D . Questa è un esempio di *Equazione Stechiometrica*. Naturalmente il numero totale di elettroni e nucleoni delle specie reagenti dovrà essere pari al numero totale di elettroni e di nucleoni dei prodotti di reazione, ovviamente se non hanno luogo reazioni di tipo nucleare o emissione di radiazioni. Inoltre, sempre in assenza di reazioni nucleari, il numero complessivo di atomi delle diverse specie chimiche presenti nella reazione si dovrà conservare. Quindi

una reazione stechiometrica indica come gli atomi e gli elettroni, originariamente aggregati in modo da formare le molecole A e B , vengono riorganizzati in maniera diversa a seguito dell'urto tra le due specie reagenti dando luogo alle specie C e D . Consideriamo, ora, alcuni esempi concreti. Per prima cosa consideriamo la reazione seguente:



secondo cui una molecola di monossido di azoto NO reagisce con una molecola di ozono O_3 formando una molecola di biossido di azoto NO_2 ed una molecola di ossigeno O_2 . È immediato vedere che complessivamente i reagenti mettono in gioco quattro atomi di ossigeno ed un atomo di azoto che si conservano nei prodotti di reazione. Consideriamo, ora, la reazione:



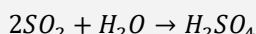
In questo caso questa reazione potrà aver luogo (con una ben precisa probabilità) solo se due molecole di monossido di azoto si scontrano con una molecola di ossigeno e ciò darà luogo alla loro scomparsa ed alla comparsa di due molecole di biossido di azoto. Anche in questo caso è evidente come il numero complessivo di atomi delle varie specie chimiche si conserva. In generale, una generica equazione stechiometrica sarà del tipo:



in cui i coefficienti stechiometrici a, b, c, d rappresentano il numero di molecole rispettivamente delle specie chimiche A, B, C, D coinvolte dalla reazione chimica considerata.

Esercizio 17.1

Verificare se la reazione seguente è corretta dal punto di vista stechiometrico:



Come abbiamo visto, è necessario che il numero complessivo di atomi coinvolti dalla reazione si conservi. Le specie reagenti presenti in questa equazione stechiometrica coinvolgono:

- 2 atomi di zolfo (S),
- 5 atomi di ossigeno (O)
- 2 atomi di idrogeno (H)

mentre i prodotti di reazione coinvolgono:

- 1 atomo di zolfo (S)
- 4 atomi di ossigeno (O)
- 2 atomi di idrogeno (H)

Quindi l'equazione stechiometrica proposta non ha alcun fondamento fisico.

Le reazioni chimiche, rappresentate quantitativamente dalla corrispondente equazione stechiometrica, possono essere di due tipi differenti:

- reazioni termiche: sono quelle reazioni chimiche che hanno luogo quando le molecole reagenti (per esempio le molecole A e B) collidono tra loro. Questa collisione comporta che, dopo aver costituito un aggregato molecolare temporaneo, si formino molecole diverse come prodotti finali (per esempio C e D). Il tipo di meccanismo che porta alla reazione chimica è principalmente costituito dall'energia cinetica posseduta dai reagenti e quindi, per la Teoria Cinetica dei Gas, dalla temperatura e pressione dell'ambiente in cui ha luogo la reazione. Una tipica reazione termica può essere schematizzata come:



Frequentemente perché una reazione tra sostanze reagenti (per esempio tra la sostanza A e la sostanza B) possa avvenire producendo C e D è necessario che i reagenti si trovino in un ambiente in cui è presente una ulteriore specie M che in qualche modo fornisce o

assorbe energia in modo tale da consentire la reazione stessa. In generale, la specie M è Ossigeno o l'Azoto. In questo caso la reazione può essere scritta nel modo seguente:



Come si vede, la sostanza M è determinante perché abbia luogo la reazione, ma non viene da essa né prodotta né consumata.

- reazioni fotochimiche: sono reazioni dovute alla collisione tra una molecola di gas ed un fotone. Se il fotone possiede un'energia opportuna $h\nu$, l'energia acquisita dalla molecola risulta tale da frammentarla in prodotti di reazione. Una tipica reazione fotochimica può essere schematicamente indicata come:



Nella realtà, l'impatto del fotone fa sì che inizialmente l'entità A si venga a trovare in uno stato eccitato A^* che può condurre, diseccitandosi, ai prodotti di dissociazione B e C come indicato sopra. Può anche capitare che A^* si disecciti per collisione con le molecole circostanti M nel modo seguente:



Ci sono, poi, ancora due possibilità di diseccitazione per A^* . Può, per esempio, capitare che A^* si disecciti con l'emissione di un nuovo fotone e in questo caso siamo di fronte alla *fluorescenza*:



oppure che si disecciti emettendo un elettrone ed in tal caso siamo di fronte ad un processo di *ionizzazione*:



In generale, un'equazione stechiometrica descrive come le sostanze reagenti, presenti nella parte sinistra dell'equazione, si trasformano nei prodotti di reazione, presenti nella parte destra della stessa. Il numero di sostanze reagenti coinvolte dalla reazione chimica prende il nome di molecolarità. Una reazione chimica che coinvolge un solo reagente è *unimolecolare*, quando ne coinvolge due è *bimolecolare* e quando tre *termolecolare*.

Tutte le reazioni chimiche fin qui esaminate sono di tipo irreversibile, nel senso che *procedono da sinistra a destra*. In questo caso c'è una netta distinzione tra sostanze reagenti e prodotti di reazione. E queste sono le reazioni che più frequentemente incontreremo nello studio della Chimica dell'Atmosfera. Esistono però anche reazioni del tipo:



Esse indicano che è possibile che le specie A e B , collidendo tra loro, diano luogo ai prodotti di reazione C e D , ma è anche possibile, con probabilità in genere differente, che le specie C e D , venendo in collisione tra loro, si comportino come reagenti dando luogo alle specie A e B . In sostanza, la reazione reversibile (17.4a) è equivalente alle due distinte reazioni:



Un'equazione stechiometrica descrive qualitativamente come può avvenire una data reazione chimica. In particolare, descrive, in maniera fisicamente corretta quante molecole di specie reagenti possono interagire tra loro e quante molecole di sostanze differenti producono come conseguenza. Tuttavia, una reazione stechiometrica non può dire se questa reazione, fisicamente corretta, ha luogo e con che velocità essa procede, tutte informazioni necessarie per modellizzare la continua trasformazione delle diverse specie chimiche nella Troposfera (e non solo). A questo proposito dobbiamo ricorrere ad una descrizione diversa e complementare della reattività chimica

che tenga esplicitamente conto di tutto ciò. In particolare, bisogna ricordare che le diverse molecole reagenti si muovono nell'aria seguendo le leggi della Teoria Cinetica dei Gas, quindi in maniera sostanzialmente stocastica, e la reazione avrà luogo o meno a seconda della probabilità che queste molecole hanno di scontrarsi tra loro. Quindi, la (17.2c) rappresenta solo la *possibilità* che hanno le due molecole *A* e *B* di interagire tra loro, ma non la *certezza* di ciò. D'altro canto, ai fini pratici, è indispensabile sapere quanti prodotti di reazione si otterranno facendo interagire quantità note di sostanze reagenti e quindi la (17.2c) non potrà da sola essere utilizzata allo scopo. La Cinetica Chimica si incarica di risolvere questo problema.

17.1.1.2 Le equazioni di Cinetica Chimica

Consideriamo prima alcune situazioni tipiche, relativamente semplici, e successivamente cerchiamo di generalizzare quanto ottenuto.

Transizione di una singola specie

La situazione più elementare nello studio dei processi di reazione è quella di una trasformazione di una specie chimica *A* in una specie diversa *B*. L'esempio classico di ciò è un decadimento radioattivo. Anche se non è un esempio interessante nell'ambito della chimica dell'atmosfera, comunque questo esempio ci consente di comprendere immediatamente la logica che sta alla base di tutti i ragionamenti che faremo. Nel seguito indichiamo con *A* e *B* sia le due specie che il numero di elementi di cui esse sono composte. Qui, col termine *specie* si possono intendere oggetti di tipo diverso come, per esempio, atomi, molecole, ioni e radicali liberi.

Per una descrizione statistica di un gran numero di particelle di tipo *A*, occorre conoscere la *probabilità* di passaggio dallo stato *A* allo stato *B* nell'unità di tempo. La reazione che trasforma un'entità della specie *A* nella specie *B* viene allora indicata tramite lo schema:



dove il parametro λ viene detto *costante cinetica* della transizione (o della reazione).

Supponendo che tutte le particelle siano uguali e che la probabilità λ sia costante nel tempo, il numero di particelle che nell'intervallo di tempo Δt sono passate da *A* a *B* è dato, a meno di fluttuazioni, dal valore $\lambda \cdot A \cdot \Delta t$. Quindi:

$$\Delta A \cong -\lambda \cdot A \cdot \Delta t \quad [17.6a]$$

dove con *A* si è indicato il numero di molecole della specie *A* e con ΔA la relativa variazione nell'intervallo temporale Δt . Il segno negativo deriva dal fatto che la transizione da *A* a *B* corrisponde ad una perdita di elementi di tipo *A*. La costante λ ha le dimensioni dell'inverso di un tempo ed esprime la probabilità statistica di trasformazione nell'unità di tempo. Per esempio, se $\lambda = 0,01 \text{ s}^{-1}$ per una particolare specie, allora ogni atomo di tale specie ha una probabilità di 0,01 (cioè dell'1%) di decadere e una probabilità 0,99 (cioè del 99%) di non decadere in un qualsiasi intervallo temporale della durata di 1 secondo.

Nel caso di un gran numero di particelle di tipo *A*, grazie alla legge dei grandi numeri, le fluttuazioni attorno al valore descritto dalla distribuzione di probabilità tendono a zero e la precedente espressione approssimata può essere considerata esatta. In altre parole, è lecito, per lo meno euristicamente, *confondere* la distribuzione di probabilità con il numero effettivo delle particelle, ottenendo al limite, le equazioni differenziali:

$$\frac{dA}{dt} = -\lambda \cdot A \quad \frac{dB}{dt} = \lambda \cdot A \quad [17.6b]$$

che vengono indicate come *equazioni cinetiche della reazione*. Le soluzioni di queste equazioni differenziali alle derivate totali, con condizione iniziale $A(0) = A_0$ e $B(0) = 0$, sono:

$$A(t) = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad B(t) = A_0 \cdot [1 - e^{-\lambda t}] \quad [17.6c]$$

Dato che la transizione da A a B è puramente casuale, la vita effettiva di un elemento della specie A può variare tra zero e infinito. La vita media τ , cioè il tempo necessario affinché A si riduca ad un valore prefissato normalmente posto pari a $1/e$ la si ottiene facilmente dalla (17.6c). Infatti, si ha che:

$$\frac{A(\tau)}{A_0} = \frac{1}{e} = e^{-\lambda\tau} \quad [17.7a]$$

Quindi, la vita media τ della specie A è data da:

$$\tau = \frac{1}{\lambda} \quad [17.7b]$$

La costante λ è, quindi, pari all'inverso del tempo di vita medio nello stato A . Come vedremo, la costante di reazione λ , oltre che dipendere dalla reazione stessa, è funzione dalla temperatura e della pressione caratteristici dell'ambiente in cui essa ha luogo.

Dissociazione

Un'altra situazione tipica nell'ambito delle reazioni chimiche è quella di una specie A che, spontaneamente, si dissocia producendo le due specie differenti B e C . Supponendo che la dissociazione sia governata dal parametro cinetico λ (proporzionale alla probabilità che avvenga la dissociazione), essa può essere schematizzata dall'equazione stechiometrica:



È del tutto immediato estendere i ragionamenti appena fatti e con ciò si giunge ad un sistema di equazioni differenziali che rappresentano la cinetica della reazione e che descrivono quantitativamente la variazione nel tempo delle tre specie coinvolte dalla relazione stechiometrica (17.8a):

$$\frac{dA}{dt} = -\lambda \cdot A \quad \frac{dB}{dt} = \lambda \cdot A \quad \frac{dC}{dt} = \lambda \cdot A \quad [17.8b]$$

La situazione è sostanzialmente la stessa del caso considerato in precedenza. Si noti che dalle equazioni del sistema si può dedurre che si conservano le quantità $A+B$ e $A+C$, separatamente, questo perché una frazione della specie A si dissocia in B e tutta la parte restante passa in C , da cui segue una sorta di principio di conservazione.

La legge di azione di massa

In molti contesti, la transizione da uno stato ad un altro è causata dall'incontro tra elementi di tipo diverso. Nell'ambito delle reazioni chimiche, ad esempio, la formazione di due molecole di acqua H_2O può avvenire a partire dalla reazione tra due molecole di idrogeno H_2 ed una di ossigeno O_2 secondo la reazione:



Per tradurre in termini matematici una reazione del tipo:



si ricorre alla Legge di Azione di Massa (Guldberg e Waage, 1864) secondo cui:

Il tasso di reazione di un reagente chimico è direttamente proporzionale al prodotto delle concentrazioni effettive delle molecole in gioco.

Il nome *azione di massa* esprime l'idea che un gran numero di unità elementari piccole (ad esempio, atomi o molecole) che, individualmente, agiscono in maniera casuale, possono generare strutture coordinate quando vengano considerate nel loro insieme, seguendo le regole di un comportamento collettivo. La legge di azione di massa chiede che, per una reazione stechiometrica del

tipo $A + B \rightarrow C$, indicando con a , b e c le concentrazioni delle quantità A , B e C , rispettivamente, la velocità della formazione di C sia data da:

$$\frac{dc}{dt} = \lambda ab \quad [17.9d]$$

dove λ è una costante caratteristica della reazione che, come nei casi visti in precedenza, può dipendere da altre variabili (temperatura, pressione, ...).

Esercizio 17.2

Presentiamo, ora, una deduzione euristica della Legge di Azione di Massa.

La legge di azione di massa si basa sull'ipotesi che la probabilità di trovare una molecola di reagente in una piccola regione dello spazio considerato sia indipendente dalla probabilità di trovare nello stesso volume una molecola dell'altro reagente. Di conseguenza, la probabilità di trovare entrambe le molecole nella stessa regione è data dal prodotto delle due probabilità.

Supponiamo di avere N caselle a disposizione e di avere n_A particelle della classe A e n_B particelle della classe B . Supponiamo inoltre che in ogni casella, possa trovarsi al più una particella A e al più una particella B e che l'interazione tra le due sostanze possa avvenire se e solo se sia A che B si trovano contemporaneamente in una stessa casella.

La probabilità $p(A)$ di trovare una particella A in una casella a caso è data da $p(A) = n_A/N$ e, analogamente, la probabilità $p(B)$ di trovare una particella B in una casella a caso è data da $p(B) = n_B/N$. Se si suppone che la distribuzione di A e di B sia indipendente, la probabilità di trovare nella stessa casella sia A che B è $p(A) \cdot p(B)$.

Il fatto che, nell'unità di tempo, A e B interagiscano tra loro dando luogo alla formazione di C , è anch'esso dato da un'opportuna probabilità λ (che, ad esempio, descrive la probabilità che le particelle si *incontrino* nella posizione geometrica corretta che permette l'interazione). La probabilità di generare una singola particella di tipo C nella singola casella nell'unità tempo è $\lambda \cdot p(A) \cdot p(B)$ e, quindi, il numero di particelle di tipo C generate in un intervallo di tempo Δt , fluttuerà attorno al valore $\lambda \cdot p(A) \cdot p(B) \Delta t \cdot N$ e quindi:

$$\frac{1}{N} \Delta n_C \approx \lambda \cdot p(A) p(B) \Delta t$$

Dato che $p(C) = n_C/N$ è la probabilità di trovare nella singola casella un elemento di tipo C , passando al limite per $\Delta t \rightarrow 0$ si trova la relazione:

$$\frac{dp(C)}{dt} \approx \lambda \cdot p(A) p(B)$$

Quando il numero di elementi in gioco è sufficientemente grande (ma sempre piccolo rispetto al numero di caselle N), per la legge dei grandi numeri, è possibile *confondere* le probabilità $p(A)$, $p(B)$ e $p(C)$ delle singole specie con le effettive concentrazioni a , b e c delle stesse, ottenendo in questo modo l'equazione (17.8b). Il passaggio è quindi lecito nel caso in cui il numero degli elementi in gioco sia estremamente grande. Nel caso delle reazioni chimiche, ad esempio, ci si trova a lavorare con un numero di moli dell'ordine di 1 delle date molecole. Ogni mole corrisponde a un numero di molecole pari al numero di Avogadro, che è approssimativamente pari a $6 \cdot 10^{23}$. In questo caso, quindi, l'approssimazione è lecita.

Applicando la Legge di Azione di Massa, l'equazione stechiometrica seguente che coinvolge come reagenti le specie A e B (con concentrazioni a e b) ed il prodotto di reazione C (con concentrazione c):



viene tradotta nel sistema di equazioni differenziali per le corrispondenti concentrazioni:

$$\frac{da}{dt} = -\lambda ab \quad \frac{db}{dt} = -\lambda ab \quad \frac{dc}{dt} = \lambda ab \quad [17.10b]$$

che rappresentano le leggi di cinetica chimica per la reazione (17.10a). Questo sistema, a differenza dei casi esplorati in precedenza, non è lineare.

Nel caso in cui due o più degli elementi in gioco a sinistra della reazione coincidano, nelle equazioni differenziali compaiono delle potenze. Ad esempio, la reazione tra 2 molecole di idrogeno H_2 (specie A) con una di ossigeno O_2 (specie B) che genera due molecole d'acqua H_2O (specie C) si può rappresentare tramite lo schema:



e, interpretando $2A + B$ come $A + A + B$, e $2C$ come $C + C$, si ottiene, grazie alla legge di azione di massa, il sistema:

$$\frac{da}{dt} = -2\lambda a^2 b \quad \frac{db}{dt} = -\lambda a^2 b \quad \frac{dc}{dt} = 2\lambda a^2 b \quad [17.10d]$$

Il coefficiente 2 presente nella prima equazione esprime il fatto che la specie A è stata considerata come se rappresentasse due specie differenti e la stessa considerazione vale per la terza equazione.

A questo punto è possibile generalizzare tutto ciò che è stato fin qui presentato. In particolare, ipotizziamo che valga l'equazione stechiometrica seguente:



il relativo sistema non lineare delle equazioni cinetiche (che sono tutte equazioni differenziali ordinarie) risulta essere il seguente:

$$\begin{aligned} \frac{da}{dt} &= -m\lambda a^m b^n & \frac{db}{dt} &= -n\lambda a^m b^n \\ \frac{dc}{dt} &= +p\lambda a^m b^n & \frac{de}{dt} &= +q\lambda a^m b^n \end{aligned} \quad [17.11b]$$

17.1.1.3 Costanti e tassi di reazione

Le equazioni della Cinetica Chimica descrivono nel dettaglio come una generica reazione, espressa da una ben precisa equazione stechiometrica, procede nel tempo. In esse compaiono le concentrazioni delle diverse specie reagenti e dei relativi prodotti di reazione, normalmente espresse in *Concentration Number*. Riassumendo schematicamente quanto abbiamo fin qui presentato, la situazione risulta essere la seguente.

Reazioni fotochimiche

Una reazione fotochimica vede la collisione di molecole di una generica specie A con un fotone di energia $h\nu$ con la conseguente produzione di molecole di specie diverse, cioè:



Questa reazione è caratterizzata da una costante di reazione J (*costante di fotodissociazione*) che dipende sia dalla specie A che dalla disponibilità di energia elettromagnetica alla frequenza ν di origine solare. Il calcolo di J è decisamente complesso e richiede che venga utilizzato un modello radiativo di atmosfera con cui ricostruire all'interno delle diverse parti dell'atmosfera i flussi radiativi alle diverse frequenze. Dettagli specifici al riguardo possono essere trovati in Seinfeld e Pandis (1998, pag. 140).

Il tasso di reazione, cioè il consumo della specie A nell'unità di tempo, come abbiamo visto, è direttamente proporzionale alla concentrazione $[A]$ ed è pari a:

$$Rate_F = -\frac{d[A]}{dt} = J \cdot [A] \quad [17.12b]$$

Come si vede, l'unità di misura della costante di fotodissociazione J è s^{-1} . Se consideriamo, per esempio, il caso tipico della fotodissociazione di NO_2 :



si riscontra che presso la superficie J_{NO_2} risulta dell'ordine di $8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, mentre nell'alta atmosfera, a quote dell'ordine di 30 km, essa aumenta al valore di 10^{-2} s^{-1} .

Reazioni unimolecolari

Una reazione unimolecolare è una reazione termica in cui un reagente A si frammenta in due o più prodotti di reazione secondo la relazione stechiometrica:



Questa reazione è caratterizzata da una costante di reazione k_1 ed il tasso di distruzione del reagente A risulta pari a:

$$\text{Rate}_1 = -\frac{d[A]}{dt} = k_1 \cdot [A] \quad [17.13b]$$

Se i prodotti di reazione sono le generiche specie C e D , allora:

$$\text{Rate}_1 = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k_1 \cdot [A] \quad [17.13c]$$

Come si vede, anche in questo caso l'unità di misura della costante di reazione k_1 è s^{-1} .

Reazioni bimolecolari

Una reazione bimolecolare rappresenta una collisione tra le molecole di due reagenti A e B che, dopo aver prodotto un aggregato molecolare intermedio a vita breve, formano due o più prodotti di reazione. Se, senza perdere di generalità, consideriamo che i prodotti di reazione siano le specie C e D , allora la tipica equazione stechiometrica di una reazione bimolecolare è del tipo:



La cinetica di questa reazione è completamente definita dalla costante di reazione k_2 ed il tasso di consumo dei reagenti risulta pari a:

$$\text{Rate}_2 = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_2[A] \cdot [B] \quad [17.14b]$$

Naturalmente, il tasso di consumo dei reagenti sarà identico al tasso di produzione delle specie C e D , quindi:

$$\text{Rate}_2 = \frac{d[C]}{dt} = \frac{d[D]}{dt} = k_2[A] \cdot [B] \quad [17.14c]$$

È immediato rendersi conto che l'unità di misura di k_2 è l'inverso del prodotto di una concentrazione per un tempo e quindi, se si usa il *Concentration Number* come definizione di concentrazione del reagente e dei prodotti di reazione, l'unità di misura della costante di reazione k_2 risulta pari a $\text{cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Esercizio 17.3

Spesso nelle applicazioni pratiche è più comodo esprimere la concentrazione dei reagenti e dei prodotti di reazione in termini di rapporto di mescolanza, in particolare in *ppm*, piuttosto che in termini di molecole per unità di volume, in particolare in *molecole cm⁻³*. Se è noto il valore della costante di reazione k_2 in $\text{cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$, si pone il problema di convertire questo valore in $\text{ppm}^{-1} \text{ minuto}^{-1}$.

Alla pressione e temperatura standard ($T_s = 273 \text{ K}$, $P_s = 1 \text{ atm}$) il numero di molecole che occupa un volume V_s di 22.4 L è pari al numero di Avogadro, cioè è pari a $6.022 \cdot 10^{23}$. Alla generica temperatura T e pressione P lo stesso gas occuperà un volume V che, per la legge di stato dei gas, risulta pari a:

$$V = V_s \left(\frac{P_s}{P} \right) \cdot \left(\frac{T}{T_s} \right)$$

Così il numero di molecole per cm^3 risulta pari a:

$$\frac{\text{molecole}}{\text{cm}^3} = \frac{6.022 \cdot 10^{23}}{22.4 \cdot 10^3} \cdot \left(\frac{P}{1 \text{ atm}}\right) \cdot \left(\frac{273 \text{ K}}{T}\right) = 7.34 \cdot 10^{21} \left(\frac{P}{T}\right)$$

Sulla base di tutto ciò, la conversione tra le due unità di misura è data da:

$$\frac{\text{cm}^3}{\text{molecole} \cdot \text{s}} = \frac{60 \text{ s}}{\text{min}} \cdot 7.34 \cdot 10^{21} \cdot \left(\frac{P}{T}\right) \cdot \frac{\text{molecole}}{\text{cm}^3} \cdot \frac{1}{10^6 \text{ ppm}} = \left(\frac{P}{T}\right) \cdot 4.40 \cdot 10^{17} \frac{1}{\text{ppm} \cdot \text{min}}$$

Alla fine, quindi:

$$k_2(\text{ppm}^{-1} \text{min}^{-1}) = 4.40 \cdot 10^{17} \left(\frac{P}{T}\right) \cdot k_2(\text{cm}^3 \text{molecole}^{-1} \text{s}^{-1})$$

Consideriamo ora una reazione bimolecolare particolare, che all'apparenza sembrerebbe una reazione unimolecolare e che può essere rappresentata dall'equazione stechiometrica:



In questo caso, il tasso di consumo di A, per quanto abbiamo visto finora, risulta pari a:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\text{Rate}_2 = -2k_2[A]^2 \quad [17.14e]$$

Nella chimica dell'atmosfera si incontrano spesso anche delle reazioni che sono bimolecolari ma in cui un reagente è talmente abbondante che la reazione non riesce a variarne apprezzabilmente la concentrazione. Queste reazioni bimolecolari vengono chiamate *reazione di pseudo-primo ordine*. Un esempio concreto è la reazione di formazione dell'acido nitrico in aria per la reazione del biossido di Azoto NO₂ e del radicale idrossile OH•:



Indicato con *k* la costante di reazione, da quanto abbiamo visto, il tasso di formazione dell'acido nitrico è quindi pari a:

$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = k[\text{NO}_2] \cdot [\text{OH}^\bullet] \quad [17.14g]$$

Dato che la concentrazione del radicale OH• può essere considerata costante per certi intervalli temporali (per esempio sulla scala oraria, ma non sulla scala giornaliera), allora l'equazione cinetica precedente si può ridurre alla forma:

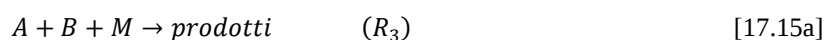
$$\frac{d[\text{HNO}_3]}{dt} = k[\text{NO}_2] \cdot [\text{OH}^\bullet] = k_*[\text{NO}_2] \quad [17.14h]$$

dove *k** è la *pseudo-costante di reazione* definita come:

$$k_* = k[\text{OH}_\bullet] \quad [17.14i]$$

Reazioni termolecolari

Una reazione di questo tipo coinvolge tre specie reagenti A, B e M che, collidendo, danno luogo a vari prodotti di reazione secondo l'equazione stechiometrica:



Le reazioni più frequenti di questo tipo vedono la presenza della specie M come il *mezzo* con cui questa reazione avviene, cioè la presenza di M fa sì che la reazione avvenga anche se nella realtà la specie M non viene né prodotta né consumata.

La cinetica di una reazione di questo tipo è caratterizzata completamente da una costante di reazione *k*₃ che, anche in questo caso, risulta proporzionale alla concentrazione dei reagenti. Quindi:

$$\text{Rate}_3 = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[M]}{dt} = k_3[A] \cdot [B] \cdot [M] \quad [17.15b]$$

Si vede subito come le unità di misura della costante di reazione k_3 , nel caso in cui per i reagenti e per i prodotti di reazione si adotti il *Concentration Number*, sia pari a $\text{cm}^6 \text{molecole}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Esercizio 17.4

Poniamoci il problema di operare con concentrazioni espresse in ppm e quindi di voler trasformare il valore di k_3 , noto in termini di $\text{cm}^6 \text{molecole}^{-2} \text{s}^{-1}$, nelle unità $\text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}$.

Ricordando quanto presentato all'Esercizio 17.3, si ha che:

$$\begin{aligned} \frac{\text{cm}^6}{\text{molecole}^2 \text{s}} &= \frac{60 \text{s}}{\text{min}} \left[7.34 \cdot 10^{21} \left(\frac{P}{T} \right)^2 \frac{\text{molecole}^2}{\text{cm}^6} \cdot \frac{1}{(10^6 \text{ppm})^2} \right] \\ &= 3.23 \cdot 10^{33} \left(\frac{P}{T} \right)^2 \frac{1}{\text{ppm}^2 \text{min}} \end{aligned}$$

Alla fine, quindi:

$$k_2(\text{ppm}^{-2} \text{min}^{-1}) = 3.23 \cdot 10^{33} \left(\frac{P}{T} \right)^2 \cdot k_2(\text{cm}^6 \text{molecole}^{-2} \text{s}^{-1})$$

Quando la specie M (normalmente N_2 o O_2 nella chimica dell'atmosfera) compare sia come reagente che come prodotto di reazione in una reazione termolecolare, è evidente che la sua produzione è pari al suo consumo; quindi la sua produzione netta è nulla e perciò la sua concentrazione è costante nel tempo. Se indichiamo con χ_{N_2} e χ_{O_2} il rapporto di mescolanza rispettivamente delle specie N_2 e O_2 in aria (valori tipici sono rispettivamente 0.7808 e 0.2095) e se indichiamo con N_d il *Concentration Number* dell'aria, allora la concentrazione di M risulterà data da una delle due relazioni seguenti a seconda che M sia N_2 o O_2 :

$$[M] = \chi_{\text{N}_2} N_d \quad [M] = \chi_{\text{O}_2} N_d \quad [17.15c]$$

Come abbiamo visto, il *Concentration Number* N_d lo si ottiene dalla legge dei gas perfetti ed in pratica risulta pari a:

$$N_d = \frac{P_d}{k_B T} \quad [17.15d]$$

dove P_d è la pressione parziale dell'aria secca e k_B è la costante di Boltzmann ($1.3807 \cdot 10^{-19} \text{cm}^3 \text{mbar K}^{-1}$).

Reazioni Generali

Consideriamo ora una reazione descritta dall'equazione stechiometrica seguente che coinvolge come specie reagenti A e B :



Se k è la relativa costante di reazione, in questo caso il tasso di reazione, per la legge di Azione di Massa risulta inevitabilmente data dalla relazione seguente:

$$\text{Rate} = k[A]^a[B]^b \quad [17.16b]$$

Queste relazioni consentono di trattare la cinetica di reazioni in cui sono presenti due distinti reagenti A e B che però compaiono nella relazione stechiometrica con più di un'entità.

Se, poi, il numero di reagenti fosse superiore a due, queste relazioni possono essere facilmente generalizzate. Come esempio concreto, consideriamo la relazione stechiometrica:



In questo caso, il tasso di reazione risulta pari a:

$$\text{Rate} = k[A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c \quad [17.16d]$$

Normalmente si indica come *ordine della reazione* il valore N pari a $N = a + b + c$.

Dipendenza delle costanti di reazione dalla temperatura e dalla pressione

Le costanti di reazione caratteristiche delle diverse reazioni chimiche vengono determinate sperimentalmente, variano generalmente con la temperatura T dell'aria e spesso seguono la Legge di Arrhenius:

$$k = A_r \cdot \exp \left[-\frac{E_r}{RT} \right] \quad [17.17a]$$

dove A_r è il *collisional prefactor* (in genere anch'esso dipendente dalla temperatura), E_r è l'energia di attivazione e R è la costante universale dei gas. Nella *Tabella B.4* dell'*Appendice B* di Jacobson (2000) sono raccolte le costanti di reazione per un gran numero di reazioni chimiche che hanno luogo in atmosfera con le rispettive variazioni con la temperatura.

Se consideriamo delle reazioni in cui compare una specie terza M , sia come reagente che come prodotto di reazione, come nel caso delle reazioni:



il coefficiente di reazione k che ne caratterizza la cinetica varia anche con la pressione barometrica. Questa variazione è piuttosto complessa e per i dettagli si rimanda a Jacobson (2000).

Vita media di una specie

Se consideriamo una specie A presente in una reazione chimica, definiamo vita media (*lifetime* o *residence time*) τ_A della specie il tempo necessario perché la concentrazione della stessa si riduca al valore $1/e = 0.367$ del suo valore iniziale. Consideriamo inizialmente una reazione unimolecolare del primo ordine del tipo:



cui corrisponde il tasso di reazione:

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad [17.18b]$$

È facile verificare, integrando l'equazione cinetica precedente, che la vita media della specie A risulta pari a:

$$\tau_A = \frac{1}{k} = \frac{[A]}{\text{Rate}} \quad [17.18c]$$

Quindi, in questo caso, la vita media della specie A dipende solo dalla costante di reazione.

Se consideriamo, ora, una reazione del secondo ordine in cui compaiono due specie reagenti A e B del tipo:



cui corrisponde il tasso di reazione:

$$\text{Rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A] \cdot [B] \quad [17.19b]$$

non è difficile verificare che la vita media τ_A risulta data da:

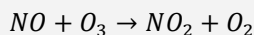
$$\tau_A = \frac{1}{k[B]} = \frac{[A]}{\text{Rate}} \quad [17.19c]$$

Come vediamo immediatamente, esiste un elemento comune che unisce l'espressione per τ_A sia quando la specie A è l'unico reagente in una reazione del primo ordine, che quando A è uno dei due reagenti in una reazione del secondo ordine. Si può dimostrare facilmente che questo elemento comune lo si ritrova anche per reazioni di ordine superiore e perciò, generalizzando, si può dire che la vita media per una specie A presente in una reazione chimica di ordine qualsiasi è data dalla semplice relazione seguente:

$$\tau_A = \frac{[A]}{\text{Rate}} \quad [17.20]$$

Esercizio 17.5

Consideriamo la sola reazione di ossidazione del monossido di Azoto in biossido di Azoto operata dall'Ozono atmosferico:



Se consideriamo il monossido di Azoto, la relativa equazione cinetica è:

$$\text{Rate} = -\frac{d[NO]}{dt} = k[NO] \cdot [O_3]$$

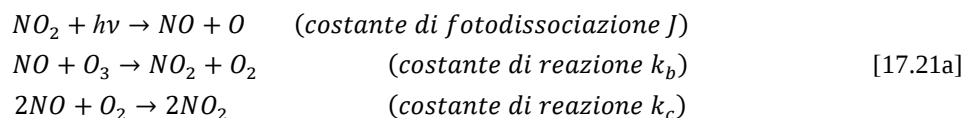
Se la costante di reazione è $k = 1.8 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (valore tipico a 300 K in zone rurali) e la concentrazione iniziale di O_3 è pari a $7.8 \cdot 10^{11} \text{ molecole cm}^{-3}$, allora in base della (17.19c) otteniamo:

$$\tau_A = \frac{1}{k[O_3]} = \frac{1}{1.8 \cdot 10^{-14} \times 7.8 \cdot 10^{11}} \approx 71 \text{ s}$$

17.1.1.4 Catene di reazioni

Le reazioni chimiche in fase gassosa che hanno luogo in atmosfera normalmente sono tra loro connesse, col risultato che il prodotto di una reazione diventa il reagente per un'altra reazione che si viene ad instaurare a valle della precedente. Il risultato è che la chimica dell'atmosfera può essere rappresentata da un insieme molto numeroso di reazioni chimiche, una conseguente all'altra, cioè da catene di reazioni chimiche. Per illustrare tutto ciò, conviene considerare un esempio concreto.

Consideriamo, ora, la catena di reazioni che coinvolgono il biossido di Azoto NO_2 , l'ossigeno molecolare O_2 e l'Ozono O_3 in presenza di radiazione elettromagnetica di provenienza solare di frequenza opportuna:



La prima reazione è la dissociazione fotochimica del biossido di Azoto, mentre le altre due reazioni sono reazioni termiche. Il tasso di reazione per le tre reazioni della catena risulta pari a:

$$\begin{aligned} \text{Rate}_a &= J[NO_2] \\ \text{Rate}_b &= k_b[NO] \cdot [O_3] \\ \text{Rate}_c &= k_c \cdot [NO] \cdot [NO] \cdot [O_2] \end{aligned} \quad [17.21b]$$

Consideriamo, ora, una delle specie presenti nella catena di reazioni ed in particolare il biossido di Azoto NO_2 . Dalle reazioni della catena risulta che la produzione complessiva di NO_2 è un prodotto di reazione delle ultime due reazioni (17.21) e quindi, tenendo conto delle equazioni cinetiche precedenti, la produzione complessiva risulta pari a:

$$P_{NO_2} = \text{Rate}_b + \text{Rate}_c = k_b[NO] \cdot [O_3] + 2k_c[NO] \cdot [NO] \cdot [O_2] \quad [17.22a]$$

Viceversa, il consumo di NO_2 che si ha a causa delle reazioni della catena risulta pari a:

$$R_{NO_2} = \text{Rate}_a = J[NO_2] \quad [17.22b]$$

Da queste due equazioni cinetiche risulta che il tasso di variazione della concentrazione di NO_2 può essere scritto come la somma della sua produzione meno il relativo consumo:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = P_{NO_2} - R_{NO_2} \quad [17.22c]$$

e quindi:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_b[NO] \cdot [O_3] + 2k_c[NO] \cdot [NO] \cdot [O_2] - J[NO_2] \quad [17.22d]$$

Se considerassimo, ora le altre specie coinvolte nelle reazioni della catena, otterremo equazioni cinetiche simili e tutte possono essere generalizzate impiegando la metodologia composta dai passi seguenti:

- si esplicitino le equazioni stechiometriche che rappresentano la catena di reazioni considerata,
- per ognuna delle equazioni si determini, in base alle leggi di Cinetica Chimica presentate, il tasso di reazione relativo,
- per ogni specie considerata A sarà ora possibile scrivere il termine di produzione P_A ed il termine di consumo R_A ,
- l'equazione cinetica che rappresenta la variazione nel tempo della concentrazione $[A]$ risulterà sempre della forma:

$$\frac{d[A]}{dt} = P_A - R_A \quad [17.22e]$$

17.1.1.5 Approssimazione quasi stazionaria

Numerose reazioni chimiche coinvolgono diverse specie intermedie, come per esempio i radicali liberi che, come risultato della loro elevata reattività, vengono virtualmente consumati con la stessa rapidità con cui vengono formati e, di conseguenza, la loro concentrazione effettiva è veramente bassa. In queste condizioni si adotta l'approssimazione che la concentrazione di queste specie intermedie sia *quasi-stazionaria*. Il modo migliore per presentare questa approssimazione è utilizzare un esempio.

Consideriamo una specie A che, in presenza di una specie terza M , forma una specie intermedia A^* secondo la reazione:



e sia k_{1f} la relativa costante di reazione. È anche possibile che la reazione precedente proceda in senso inverso a causa della collisione di A^* con M in cui trasferisce a quest'ultimo l'energia in eccesso, con una costante di reazione k_{1b} , cioè che:



Comunque, l'intermedio A^* produrrà poi le specie B e C secondo la reazione:



con una costante di reazione k_2 . Viste le equazioni stechiometriche precedenti, le equazioni cinetiche per A e A^* risultano pari a:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{1f}[A] \cdot [M] + k_{1b}[A^*] \cdot [M] \quad [17.23d]$$

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_{1f}[A] \cdot [M] - k_{1b}[A^*] \cdot [M] - k_2[A^*] \quad [17.23e]$$

L'*approssimazione quasi-stazionaria* (PSSA) ipotizza che il tasso di generazione di A^* sia pari al relativo tasso di consumo: in pratica non appena una molecola dell'intermedio A^* viene formata, essa reagisce immediatamente. Ciò significa che la (17.23e) si riduce a:

$$0 = k_{1f}[A] \cdot [M] - k_{1b}[A^*] \cdot [M] - k_2[A^*] \quad [17.24a]$$

e da essa otteniamo immediatamente la concentrazione dell'intermedio in funzione della concentrazione degli elementi stabili A e M :

$$[A^*] = \frac{k_{1f}[A] \cdot [M]}{k_{1b}[M] + k_2} \quad [17.24b]$$

Questa equazione può essere introdotta nella relazione (17.23d), ottenendo l'equazione che descrive la variazione nel tempo della concentrazione della specie stabile A:

$$\frac{d[A]}{dt} = -\frac{k_{1f}k_2[A] \cdot [M]}{k_{1b}[M] + k_2} \quad [17.25a]$$

In questo modo è come se trattassimo l'unica reazione:



cui corrisponde l'equazione cinetica (17.25a) che dipende dalla concentrazione della specie terza M. Se la sua concentrazione di background resta sostanzialmente costante, allora:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad [17.25c]$$

dove:

$$k = -\frac{k_{1f}k_2[M]}{k_{1b}[M] + k_2} \quad [17.25d]$$

è costante.

Si può ulteriormente approssimare il risultato ottenuto. Ipotizziamo in un primo caso che $k_{1b}[M] \gg k_2$. In questo caso:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad k = \frac{k_{1f}k_2}{k_{1b}} \quad [17.26a]$$

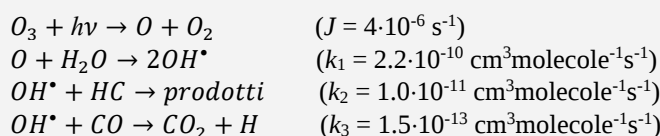
Viceversa, se $k_{1b}[M] \ll k_2$, allora:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{1f}[A] \cdot [M] \quad [17.26b]$$

ed il tasso di consumo del reagente dipende dalla concentrazione della specie terza.

Esercizio 17.6

Consideriamo una situazione in cui $[O_3] = 2 \cdot 10^{12}$ molecole cm^{-3} , $[CO] = 3 \cdot 10^{12}$ molecole cm^{-3} e $[HC] = 4 \cdot 10^{10}$ molecole cm^{-3} . Ipotizziamo, poi, che abbia luogo la seguente catena di reazioni:



Calcolare la vita media di CO.

Sulla base di quanto detto, la vita media di CO è pari a:

$$\tau_{CO} = 1/k_3[OH^\bullet]$$

e sarebbe calcolabile se si conoscesse $[OH^\bullet]$. Una possibile soluzione la si ottiene invocando l'approssimazione PSSA e quindi ipotizzando che:

$$\frac{d[OH^\bullet]}{dt} = 0$$

Quindi:

$$2k_1[O] \cdot [H_2O] - k_2[OH^\bullet] \cdot [HC] - k_3[OH^\bullet] \cdot [CO] = 0$$

cioè:

$$[OH^\bullet] = \frac{2k_1[O] \cdot [H_2O]}{k_2[HC] + k_3[CO]}$$

A questo punto, invochiamo l'approssimazione PSSA anche per l'ossigeno atomico O, ottenendo:

$$\frac{d[O]}{dt} = 0$$

cioè:

$$J[O_3] - k_1[O] \cdot [H_2O] = 0$$

Perciò:

$$[O] = J[O_3]/k_1[H_2O]$$

Sulla base di tutto ciò, abbiamo che:

$$[OH^*] = \frac{2k_1[O] \cdot [H_2O]}{k_2[HC] + k_3[CO]} = 2 \frac{J[O_3]}{k_2[HC] + k_3[CO]} = 1.9 \cdot 10^7 \text{ molecole} \cdot \text{cm}^{-3}$$

A questo punto è finalmente possibile calcolare la vita media di CO, ottenendo:

$$\tau_{CO} = 1/k_3[OH^*] = 3.5 \cdot 10^5 \text{ s} \approx 4 \text{ giorni}$$

17.1.2 CENNI ALLA CHIMICA DELLA STRATOSFERA

Una volta introdotte le principali e necessarie informazioni sulla Cinetica Chimica, è venuto ora il momento di esplorare le complesse catene di reazioni chimiche che si instaurano nell'atmosfera che, come abbiamo visto al Cap. 1, può essere suddivisa idealmente in vari strati sovrapposti, ciascuno dei quali con ben precise caratteristiche fisiche. La prima considerazione da fare, preliminare ad ogni altra, è che la radiazione elettromagnetica di origine solare, propagandosi verso il suolo, attraversa tutti questi strati d'aria, rendendo disponibile abbondante energia elettromagnetica a varie lunghezze d'onda per eventuali reazioni di tipo fotochimico. Anche se l'atmosfera può essere suddivisa idealmente in diversi strati sovrapposti, i due strati di atmosfera più interessanti ed importanti dal punto di vista chimico sono sicuramente la Stratosfera e la Troposfera e, come abbiamo visto, tra di essi c'è una distinzione marcata di tipo fisico. Anche se il nostro interesse è polarizzato allo studio della modellizzazione del PBL, quindi della porzione inferiore della Troposfera, per completezza conviene presentare un cenno brevissimo alla chimica della Stratosfera e la ragione, come vedremo subito dopo, è il fatto che l'Ozono è la specie chimica più importante che caratterizza la Stratosfera e che le sue intrusioni verso il basso sono estremamente importanti per la Chimica della Troposfera.

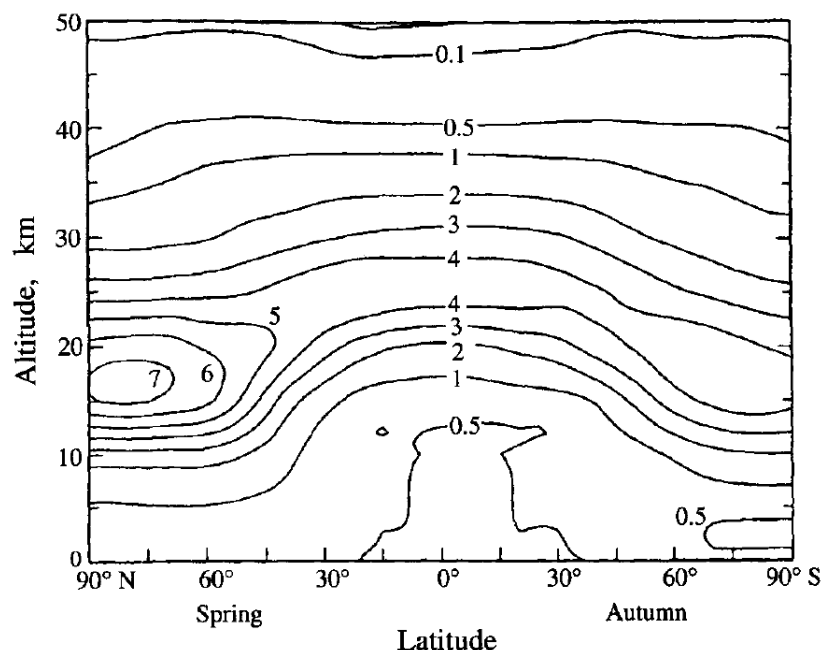


Fig. 17.1: esempio di concentrazione media di Ozono alle diverse latitudini (in unità di 10^{12} molecole cm^{-3}). (Seinfeld e Pandis, 1998)

Come abbiamo visto al Cap. 6, l'interazione tra la radiazione elettromagnetica di origine solare e l'aria aumenta d'intensità proprio nella Stratosfera dove l'ossigeno molecolare interagisce con la parte Ultravioletta della radiazione solare sviluppando catene di reazioni chimiche che producono Ozono. Questo è l'*Ozono Buono* e lo denominiamo così perché in corrispondenza alla sua formazione si assiste ad un marcato assorbimento di radiazione UV, decisamente dannosa alla vita umana. In pratica, possiamo vedere nella Stratosfera una barriera chimica nei confronti della radiazione UV, protettiva nei confronti della vita che si sviluppa nella parte bassa della Troposfera. Questa protezione esercitata dall'Ozono stratosferico nei confronti della Troposfera è tanto maggiore quanto maggiore è la concentrazione di Ozono in quota. La sua distruzione (il *Buco dell'Ozono*) è quindi una calamità per la vita dell'uomo e per l'ambiente in generale che risulta più esposto agli effetti negativi della radiazione UV.

La Concentrazione di Ozono in atmosfera varia con la quota e con la latitudine, come si può vedere nella **Fig. 17.1**. Quest'ultima variazione risulta immediatamente spiegabile considerando che la maggiore disponibilità di radiazione solare (e quindi anche di radiazione UV) la si ha alle basse latitudini piuttosto che alle alte, per la geometria che caratterizza l'orbita della Terra attorno al Sole. Come si vede dalla figura, il profilo verticale della concentrazione media di Ozono presenta un massimo che all'equatore è localizzato ad una quota di circa 25 km, mentre ai poli tale massimo è localizzato ad una quota tra i 15 e i 20 km.

Tradizionalmente, soprattutto quando si considerano misure realizzate con sistemi *remote sensing*, si è interessati alla concentrazione di Ozono integrata su una colonna d'aria e da ciò deriva l'introduzione dell'Unità Dobson (*DU*). Si consideri una colonna d'aria avente una base di 1 cm^2 che va dal suolo alla sommità dell'atmosfera e le molecole di Ozono in essa presenti. Un'unità Dobson (1 *DU*) è l'altezza di una colonna 1 cm^2 di base che, alle condizioni standard di temperatura e di pressione ($T = 273\text{K}$, $P = 1 \text{ atm}$), contiene tutte molecole di ozono della colonna d'aria considerata. La Chimica della Stratosfera, dedicata prevalentemente alla formazione ed alla distruzione di Ozono, non manca di complessità che ignoreremo in questa breve trattazione, rimandando chi fosse interessato all'argomento a Seinfeld e Pandis (1998) e a Jacobson (2000).

17.1.2.1 Il meccanismo di Chapman per la formazione di Ozono

Nel 1930 S. Chapman, uno scienziato britannico, ha proposto la prima teoria sulla formazione dell'Ozono nella Stratosfera. I capisaldi del meccanismo sono costituiti dalla disponibilità di Ossigeno molecolare e di radiazione UV. Semplificando, secondo il meccanismo di Chapman, l'Ozono si viene a formare nella Stratosfera (in pratica sopra una quota di 30 km dalla superficie terrestre) sulla base della catena di reazioni seguenti:

1. (reazione 1) i fotoni di radiazione UV, aventi energia $h\nu$ e di lunghezza d'onda inferiore ai 242 nm, innescano la fotodissociazione dell'ossigeno molecolare secondo la reazione:



a seguito della quale risulta disponibile dell'ossigeno atomico notevolmente reattivo.

2. (reazione 2) in questo ambiente, prevalentemente costituito da Ossigeno molecolare O_2 ed Azoto molecolare N_2 che indicheremo genericamente come specie terza M , la presenza di atomi di Ossigeno altamente reattivi innescano la reazione termica seguente:



il cui risultato è proprio la produzione di Ozono. Va sottolineato che questa è l'unica reazione in atmosfera che ha come prodotto di reazione l'Ozono.

3. (reazione 3a) a questo punto, le molecole di Ozono che si sono formate collidono con un fotone di lunghezza d'onda compresa tra 400 e 600 nm (banda spettrale di Chappuis) rigenerando ossigeno molecolare ed ossigeno atomico secondo la reazione:



4. (reazione 3b) additionally, le molecole di Ozono possono collidere con un fotone di lunghezza d'onda compresa tra 240 e 320 nm (banda spettrale di Hartley) fotodissociandosi secondo la reazione:



rigenerando Ossigeno molecolare ed Ossigeno atomico eccitato O^* che ritorna al suo livello energetico di base collidendo con N_2 o O_2 :



Questa reazione è caratterizzata da una costante di reazione pari a:

$$k_{O^*+M} = \begin{cases} 3.2 \cdot 10^{-11} \exp(70/T) & M = O_2 \\ 1.8 \cdot 10^{-11} \exp(100/T) & M = N_2 \end{cases} \quad [17.27f]$$

e quindi, per quanto abbiamo detto, la vita media dell'Ossigeno atomico eccitato è:

$$\tau_{O^*} = \frac{1}{k_{O^*+M}[M]} \quad [17.27g]$$

Se, per esempio, consideriamo quote dell'ordine dei 30 km ($T = 227$ K) e ricordando che M consiste di $0.21 O_2 + 0.79 N_2$, è facile vedere che $[M] = 3.1 \cdot 10^{17}$ molecole·cm⁻³ e quindi che τ_{O^*} è dell'ordine di 10^{-7} s. Quindi, ai fini pratici, si può ritenere che la diseccitazione dell'Ossigeno atomico avvenga istantaneamente.

5. (reazione 4) additionally, l'Ozono può reagire con l'Ossigeno atomico per rigenerare l'Ossigeno molecolare secondo la reazione:



Se indichiamo con J_{O_2} e J_{O_3} rispettivamente la costante di fotodissociazione per la reazione 1 e 3 e con k_2 e k_4 le costanti di reazione caratteristiche delle reazioni 2 e 4, la cinetica chimica di questa catena di reazioni comporta che i vari tassi di reazione siano così espressi:

$$\begin{aligned} Rate_1 &= J_{O_2}[O_2] \\ Rate_2 &= k_2[O] \cdot [O_2] \cdot [M] \\ Rate_3 &= J_{O_3}[O_3] \\ Rate_4 &= k_4[O] \cdot [O_3] \end{aligned} \quad [17.28]$$

Sulla base di ciò, i tassi di formazione dell'Ozono e dell'Ossigeno atomico risultano rispettivamente pari a:

$$\begin{aligned} \frac{d[O_3]}{dt} &= k_2[O] \cdot [O_2] \cdot [M] - J_{O_3}[O_3] - k_4[O] \cdot [O_3] \\ \frac{d[O]}{dt} &= 2J_{O_2}[O_2] - k_2[O] \cdot [O_2] \cdot [M] + J_{O_3}[O_3] - k_4[O] \cdot [O_3] \end{aligned} \quad [17.29]$$

Questo risultato è del tutto generale, ma sperimentalmente ed analiticamente si vede come nella Stratosfera $Rate_2$ e $Rate_3$ siano molto maggiori di $Rate_1$ e $Rate_4$. Per renderci conto di ciò, consideriamo la vita media τ_2 dell'Ossigeno nella Reazione 2 che è dato da:

$$\tau_2 = \frac{1}{k_2[O_2] \cdot [M]} \quad [17.30a]$$

dove k_2 (cm⁶ molecole⁻² s⁻¹) risulta pari a:

$$k_2 = 6.0 \cdot 10^{-34} (T/300)^{-2.4} \quad [17.30b]$$

Se, per esempio, consideriamo una quota tipica di 30 km e se ricordiamo che $[O_2] = 0.21 [M]$, otteniamo:

$$\tau_2 = \frac{1}{0.21k_2[M]^2} \quad [17.30c]$$

ed è facile vedere che a questa quota τ_2 è dell'ordine di 0.04 s. In pratica, quindi, le Reazioni 2 e 3 risultano molto rapide e realizzano una continua riconversione tra O e O₃. La rapida interconversione tra O e O₃ porta ad una situazione pseudo-stazionaria (PSSA) e quindi la relazione tra le concentrazioni di O e O₃ è pari a:

$$\frac{[O]}{[O_3]} = \frac{J_{O_3}}{k_2[O_2] \cdot [M]} = \frac{J_{O_3}}{0.21k_2 \cdot [M]^2} \quad [17.30d]$$

Così, O e O₃ possono essere considerate come un'unica specie, generalmente indicata col simbolo O_x = O + O₃ e denominato *Ossigeno dispari* (*Odd Oxygen*).

Sommando le (17.29), otteniamo la relazione che governa la variazione di O_x così espressa:

$$\frac{d[O_x]}{dt} = 2J_{O_2}[O_2] - 2k_4[O] \cdot [O_3] \quad [17.31a]$$

Dato che l'O₃ costituisce la maggior parte dell'O_x totale, di fatto una variazione di O_x corrisponde ad una variazione di O₃. Due molecole di O_x sono formate nella fotolisi di O₂ ed altrettante molecole di O_x vengono consumate dalla Reazione 4. Usando la relazione precedente e la (17.30d), l'equazione cinetica per O_x prende la forma seguente:

$$\frac{d[O_x]}{dt} = 2J_{O_2}[O_2] - 2k_4[O_3] \cdot \left(\frac{J_{O_3}[O_3]}{k_2[O_2] \cdot [M]} \right) \quad [17.31b]$$

che descrive la variazione di O_x nel tempo. Ricordando, però, che la maggior parte di O_x è costituita da O₃ è naturale ritenere che $d[O_x]/dt \approx d[O_3]/dt$. D'altro canto, nella Stratosfera $[O] \ll [O_3]$, quindi la relazione precedente può essere riscritta per il solo O₃:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = 2J_{O_2}[O_2] - \frac{2k_4[O_3]^2}{k_2[O_2] \cdot [M]} \quad [17.31c]$$

L'analisi di questa relazione cinetica evidenzia che, dopo un tempo sufficientemente lungo, si viene ad instaurare una situazione stazionaria in cui le Reazioni 1 e 4 si bilanciano e ciò comporta che all'equilibrio, la concentrazione di O₃ sia pari a:

$$[O_3]_{ss} = [O_2] \cdot \left(\frac{k_2[M]J_{O_2}}{k_4J_{O_3}} \right)^{1/2} \quad [17.32a]$$

Ma, dato che $[O_2] = 0.21[M]$:

$$[O_3]_{ss} = 0.21 \cdot \left(\frac{k_2J_{O_2}}{k_4J_{O_3}} \right)^{1/2} [M]^{3/2} \quad [17.32b]$$

Quanto tempo ci si impiega per raggiungere lo stato stazionario? Per rispondere a questa domanda, consideriamo l'equazione differenziale (17.31c) che è della forma:

$$\frac{dy}{dt} = b - ay^2 \quad [17.33a]$$

Se $y(0) = 0$, allora, la soluzione generale è:

$$y(t) = \left(\frac{b}{a} \right)^{1/2} \frac{1 - \exp[-2(ab)^{1/2}t]}{1 + \exp[-2(ab)^{1/2}t]} \quad [17.33b]$$

da cui si nota che si avrà il raggiungimento delle condizioni di stazionarietà quando l'argomento

dell'esponenziale tende all'unità. Sulla base di ciò, introducendo al posto delle costanti a e b i valori desunti dalla (17.31c), si giunge facilmente a determinare la vita media dell' O_3 in condizioni di stazionarietà che risulta pari a:

$$\tau_{O_3}^{ss} = \frac{1}{4} \left(\frac{k_2[M]}{k_4 \cdot J_{O_2} \cdot J_{O_3}} \right)^{1/2} \quad [17.33c]$$

Entrambe le costanti fotolitiche decrescono con la quota così come la concentrazione $[M]$. Visto l'effetto dominante di $[M]$, ci si può aspettare che la vita media di O_3 cresca col diminuire della quota. In effetti, si può mostrare che alla quota di 40 km, τ_{O_3} è di circa 12 ore, mentre alle quote di 30 e 20 km la vita media di O_3 risulta rispettivamente dell'ordine di 160 e 1400 ore. Questo, in essenza, è il meccanismo di formazione dell'Ozono stratosferico secondo il modello di Chapman, visto che il 99% di O_x è di fatto O_3 .

Nel periodo intercorso tra la proposta del modello di Chapman ed oggi sono state accumulate una massa notevole di misure che evidenziano un fatto importante: l'ammontare effettivo di ozono presente nella Stratosfera risulta di un fattore due inferiore a quanto previsto dal modello di Chapman e ciò indica senza ombra di dubbio che, accanto alle reazioni evidenziate, se ne aggiungono altre che determinano una distruzione ulteriore dell'Ozono stratosferico. Nel 1950, Bates e Nicolet hanno proposto, a questo scopo, l'idea che i radicali $HO_x^\bullet$ ($HO_x^\bullet = H^\bullet + OH^\bullet + HO_2^\bullet$) con presente l'Idrogeno fossero responsabili di una parte di questa distruzione di Ozono non prevista dal Modello di Chapman. Inoltre, nel periodo 1970-1971, Crutzen e Johnson hanno evidenziato il ruolo degli ossidi di azoto in questa opera di distruzione ed, infine, Stolarski, Ciceroni, Molina e Rowland (insigniti del premio Nobel proprio per questi studi) hanno evidenziato come a questo processo partecipano anche alcuni composti del Bromo e del Cloro. Nei punti che seguono cercheremo di introdurre in maniera semplice anche questi meccanismi.

17.1.2.2 La distruzione catalitica di Ozono

Perché una specie atmosferica possa contribuire alla distruzione dell'Ozono, è necessario o che sia presente in Stratosfera ad una concentrazione molto elevata o, se è presente in tracce, che essa sia costantemente rigenerata in un processo catalitico. In sostanza, essa deve intervenire in reazioni che distruggono l' O_3 , ma devono poi essere immediatamente rigenerate in modo che la loro concentrazione risulti sostanzialmente costante.

Sinteticamente, la distruzione dell'Ozono causata dall'interazione con un generico radicale libero $X^\bullet$ come $H^\bullet$, $OH^\bullet$, $NO^\bullet$, Cloro e Bromo può essere rappresentata dalla seguente catena di reazioni:



Come si vede, il radicale libero è conservato, ma, ogni volta che la catena si attiva, si ha una perdita di una molecola di Ozono e quindi questa catena è un processo che lo distrugge in continuazione. In pratica essa può essere sintetizzata nella reazione:



Come si è visto, i possibili radicali liberi che intervengono nella distruzione catalitica dell'Ozono sono vari e sono stati rilevati quattro diversi cicli catalitici:

- Ciclo 1: in questo ciclo sono direttamente coinvolti gli atomi di Idrogeno ed è costituito dalle reazioni:



Questo ciclo che richiede atomi di Idrogeno è importante solo alle quote dell'ordine dei 40 km.

- Ciclo 2: in questo ciclo sono direttamente coinvolti il radicale libero ossidrile ed è costituito dalle reazioni:



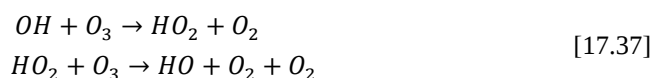
Il ciclo richiede il radicale libero $OH^\bullet$ ed è importante solo alle quote inferiori ai 40 km.

- Ciclo 3: questo ciclo è più complesso ed è costituito dalle reazioni:



Questo ciclo è importante solo nella parte alta della Stratosfera.

- Ciclo 4: questo ciclo non richiede la presenza di Ossigeno atomico ed è costituito da:



Questo ciclo, che non richiede l'Ossigeno atomico, ma una concentrazione elevata di O_3 è importante nella bassa Stratosfera, a quote inferiori ai 30 km.

Nella Stratosfera giunge la specie N_2O proveniente dalla Troposfera ed emessa al suolo dove viene distrutta per il 99 % dal processo fotolitico:



producendo un atomo eccitato di Ossigeno che, a sua volta, reagisce con la parte restante di N_2O dando luogo al radicale $NO^\bullet$:



Questo è in sintesi il meccanismo con cui risulta disponibile il radicale $NO^\bullet$ che distrugge l'Ozono mediante il processo catalitico:



17.1.2.3 Ruolo di Cloro e Bromo nella distruzione dell'Ozono

Il Cloro ed il Bromo hanno un ruolo chiave nella rimozione dell'Ozono dalla stratosfera. Se consideriamo il Cloro, la sua azione di rimozione dell'Ozono è descritta dal ciclo catalitico:

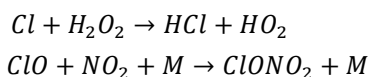


che complessivamente equivale alla reazione

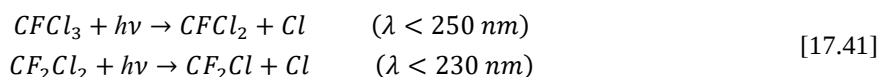


Questo meccanismo è estremamente efficace perché, prima che una molecola di Cloro o di ClO venga rimossa dalla stratosfera, vengono distrutte mediante questo meccanismo da $30 \cdot 10^3$ a $100 \cdot 10^3$ molecole di Ozono. I processi principali di rimozione del cloro e di ClO dal ciclo catalitico portano alla produzione di HCl e di $ClONO_2$ secondo le reazioni:





La disponibilità di Cloro in Stratosfera è assicurata dall'immissione in essa di Clorofluorocarburi (CFC) derivanti da attività antropiche e che vengono frammentati dalla radiazione elettromagnetica per fotolisi. In particolare, considerando il Diclorodifluorometano (CF_2Cl_2) ed il Triclorodifluorometano ($CFCl_3$), si ha che:



Oltre al Cloro, anche il Bromo ed i suoi composti sono un'importante causa di distruzione dell'Ozono Stratosferico. Infatti, pur essendo cento volte meno abbandonate del Cl in Stratosfera, il Bromo ed alcuni suoi composti sono dieci volte più efficaci nel rimuovere l'Ozono stratosferico. Attraverso la fotolisi di CH_3Br , presente in Stratosfera, prodotta da fotoni con lunghezza d'onda inferiore a 260 nm, si ottiene il Bromo atmosferico:



Una volta disponibile, il Bromo entra nella seguente catena catalitica, distruggendo l'Ozono:



17.1.3 INTRODUZIONE ALLA CHIMICA DELLA TROPOSFERA

La Troposfera è lo strato di atmosfera a diretto contatto con la superficie terrestre e le sue proprietà fisiche sono state studiate nel dettaglio nei primi quindici capitoli di questo libro. Essa ha caratteristiche fisiche distinte dagli strati atmosferici sovrastanti (si pensi, per esempio al profilo verticale della temperatura) ed in essa è individuabile, soprattutto nelle ore diurne, un ulteriore strato d'aria nelle immediate prossimità del suolo (il *PBL*), in cui sono praticamente confinate quasi tutte le emissioni degli inquinanti emesse dalle attività antropiche e dalla vegetazione e quelle derivanti da un gran numero di fenomeni naturali. Il trasferimento di sostanze inquinanti dal *PBL* alla parte sovrastante di Troposfera e da quest'ultima alla Stratosfera è estremamente ridotto, anche se non assente, e ciò comporta che la Chimica della Troposfera sia distinta dalla Chimica della Stratosfera soprattutto per le specie inquinanti coinvolte dalle varie reazioni chimiche. Inoltre, l'effetto protettivo esercitato dall'Ozono presente in Stratosfera, fa sì che sia molto ridotta la disponibilità di radiazione UV di origine solare che era poi la forza motrice dell'intera Chimica della Stratosfera. La disponibilità di radiazione solare non manca certo nella Troposfera, ma la banda spettrale che caratterizza i fotoni che concorrono alle reazioni fotochimiche troposferiche è spostata verso il visibile e l'infrarosso. In particolare, i fotoni disponibili in Troposfera hanno una lunghezza d'onda non inferiore a 290 nm.

Dal punto di vista chimico, la Troposfera non è certo un ambiente omogeneo. In primo luogo, la Troposfera è la zona di atmosfera dove è più abbondante la presenza dell'acqua sotto forma di vapore, acqua liquida e cristalli solidi, cosa che la distingue dalla Stratosfera. Questa disponibilità sarà la ragione dell'esistenza di una nutrita serie di reazioni chimiche che vedono l'acqua come specie privilegiata. In secondo luogo, la presenza in essa di un *PBL* continuamente variabile nella sua estensione verticale a seconda delle ore del giorno e dei giorni dell'anno, fa sì che l'alta Troposfera ed il *PBL* abbiano caratteristiche chimiche differenti. Inoltre, la distribuzione disomogenea delle emissioni al suolo rende chimicamente molto differente le aree urbane, dalle zone rurali, da quelle marine e da quelle desertiche. La disponibilità poi di radiazione elettromagnetica di origine solare durante le ore diurne attiva catene di reazioni chimiche diverse da quelle che si attivano nelle ore notturne, quando questa disponibilità cessa di esistere.

Al di là di tutte queste differenze che fanno della Troposfera uno strato atmosferico altamente disomogeneo, l'elemento comune che caratterizza ogni sua parte è il fatto di essere un

ambiente altamente ossidante e ciò fa sì che le varie specie chimiche presenti in essa tendano ad assumere uno stato più ossidato. Gli idrocarburi presenti, sia perché emessi dalla attività umane che perché emessi dalla vegetazione, tendono ad ossigenarsi, fino a formare acidi e alla fine CO_2 . Infatti, i composti dello Zolfo, per esempio H_2S , tendono a trasformarsi in SO_2 e successivamente in acido solforico, così come il biossido di Azoto che tende a trasformarsi in acido nitrico. In entrambi i casi, le specie chimiche finali vengono rimosse facilmente e naturalmente dall'atmosfera dai processi di deposizione.

L'interesse alla Chimica della Troposfera, e soprattutto alla Chimica che caratterizza le aree urbane, deriva dall'evidenza passata ed attuale dell'inquinamento atmosferico che normalmente le caratterizza. Agli inizi dell'era industriale le emissioni di fumi prodotti dalla combustione del carbone e di ogni sorta di sostanze prodotte dalle attività industriali hanno creato situazioni ambientali molto critiche in molte zone europee ed americane continentali mai notate in precedenza. La ridotta visibilità nelle aree urbane durante i mesi invernali freddi ed umidi ed i problemi respiratori anche molto gravi riscontrati nella popolazione residente durante questi periodi hanno indotto, da un lato, ad interrogarsi su come gestire le attività industriali riducendo al minimo i rischi per la popolazione, e dall'altro a studiare le cause chimiche derivanti dalle emissioni industriali nell'aria ambiente. Nasce quindi la Chimica della Troposfera, nascita indotta più da necessità pratica che da un bisogno di conoscenza e si concentra su quel tipo di inquinamento atmosferico noto come *smog di Londra*. La specie inquinante che caratterizza le reazioni chimiche alla base di questo tipo di *smog* sono lo Zolfo ed i suoi composti ed il loro studio ha consentito di operare praticamente nelle strutture industriali e nell'uso dei combustibili per ridurre questo tipo di inquinamento.

Quando, però, sembrava che il problema dell'inquinamento atmosferico fosse solo un ricordo del passato, una volta messe in pratica drastiche misure di riduzione delle emissioni derivanti dalla combustione del carbone, è venuto alla ribalta un nuovo tipo di inquinamento, lo *smog fotochimico* o *smog di Los Angeles*. La ragione di questo nuovo tipo di inquinamento atmosferico sta nelle emissioni di ossidi di Azoto prodotte dalle attività industriali e dalle esigenze varie della popolazione (riscaldamento domestico, traffico auto veicolare, ecc.). Esse, in una maniera o nell'altra, derivavano e derivano dalla combustione di combustibili all'apparenza privi di pericoli come i derivati del petrolio ed il metano. Le emissioni di ossidi di Azoto e di idrocarburi vari assieme alla notevole disponibilità di radiazione solare induce numerose catene di reazioni chimiche e fotochimiche il cui risultato più notevole è la produzione di Ozono. Questo Ozono, che è l'*Ozono cattivo*, è il responsabile di un gran numero di danni ambientali. Rispetto allo *smog di Londra* l'inquinamento fotochimico è notevolmente più complesso e coinvolge reazioni chimiche in Troposfera che sono, nelle ore diurne, per lo più guidate dalla presenza di radiazione solare. Esse producono prodotti di ossidazione comunemente denominati *inquinanti fotochimici secondari* e il rappresentante principale di questa classe è l'Ozono. Pur non essendo emessi direttamente, gli inquinanti secondari rappresentano un elemento essenziale e problematico nell'inquinamento della parte bassa delle Troposfera e soprattutto nelle aree urbane.

Oggi lo stato delle conoscenze di Chimica della Troposfera è notevolmente elevato ed in continua evoluzione ed il quadro che emerge è di una complessità stupefacente. Tuttavia, è sempre più chiaro che si è ben lontani dall'avere una conoscenza completa e generale dei processi chimici che hanno luogo in Troposfera e dei meccanismi che li governano. I lavori di ricerca pubblicati sulle riviste scientifiche sull'argomento sono tuttora numerosissimi e coinvolgono sempre nuove specie chimiche. Seinfeld e Pandis (1998) hanno raccolto ed organizzato in maniera organica nel loro celebre e bellissimo libro le conoscenze attuali sull'argomento e questo resta il riferimento per eccellenza per chi volesse studiare approfonditamente l'argomento. Pur con uno scopo dichiaratamente modellistico, anche il libro di Jacobson (2005) è un altrettanto valido punto di riferimento. È impressionante constatare nella sua Appendice B4 che l'Autore considera per la sola chimica in fase gassosa ben 350 reazioni differenti e non sono neppure tutte quelle note! Un altro riferimento interessante è costituito dal libro di Restelli e Zanderighi (2001). Non è certo uno studio facile e l'intersecarsi continuo delle varie catene di reazione sgomenta non poco. Un aiuto alla comprensione di questo difficile tema scientifico è costituito dalle monografie di Atkinson

(1990), di Seinfeld (1989) e di Jenkin e Clemitshaw (2000) cui faremo riferimento nel seguito. Non potremo in questa sede fornire un quadro completo e dettagliato della Chimica della Troposfera e ci limiteremo a fornire al riguardo alcuni cenni all'argomento e un'esposizione la più semplice possibile.

Il filo conduttore da seguire nella descrizione e nella comprensione della Chimica della Troposfera in fase gassosa è costituito dal considerare le emissioni che in essa hanno luogo ed il loro *destino*. In primo luogo, l'Ozono prodotto nella Stratosfera secondo i meccanismi che abbiamo appena studiato, viene trasportato costantemente entro la Troposfera sottostante e ciò costituisce di fatto l'unica emissione di Ozono troposferico. Ma è la superficie terrestre il sito privilegiato in cui hanno luogo le emissioni che possiamo distinguere in emissioni derivanti da attività antropiche ed emissioni derivanti da fenomeni naturali.

Sicuramente le principali emissioni antropiche che influenzano la Chimica della Troposfera sono quelle che derivano dai processi di combustione. In essa, dato che l'aria è una miscela gassosa di N_2 e O_2 , si ha l'ossidazione del carbonio presente nel materiale combustibile secondo le due reazioni seguenti:



Il monossido ed il biossido di Carbonio così generati, interagiscono con gli altri elementi presenti in aria attraverso complesse catene chimiche che alla fine portano alla formazione di specie derivate che verranno rimosse dalla Troposfera mediante i meccanismi di deposizione secca ed umida. In pratica, le reazioni chimiche che coinvolgono questi composti rappresentano la vita che tali emissioni vivono in atmosfera prima della loro rimozione.

Ma in presenza di combustione e quindi in presenza di una notevole disponibilità di energia termica, i due principali costituenti atmosferici, l'Ossigeno molecolare O_2 e l'Azoto molecolare N_2 , interagiscono tra loro ad alta temperatura dando vita a NO e NO_2 (indicati collettivamente col termine NO_x) che costituiscono i due principali composti chimici cui si dedica la Chimica della Troposfera. Le reazioni con cui ciò avviene sono:



Una volta generate, queste sostanze partecipano ad una numerosa serie di reazioni chimiche con i componenti atmosferici fino a giungere alla formazione di acido nitrico e nitrati che vengono eliminati dalla Troposfera ancora una volta mediante i processi di deposizione.

Nella combustione dei combustibili fossili solidi e liquidi è inevitabilmente sempre presente dello Zolfo come impurità. L'enorme disponibilità energetica rappresentata dalla combustione consente allo Zolfo presente di reagire con l'Ossigeno Molecolare O_2 dando vita alle principali emissioni di SO_2 e SO_3 (chiamati collettivamente SO_x). Ciò avviene secondo le reazioni:



Una volta emesse, queste sostanze, durante il loro trasporto e la loro diffusione turbolenta nell'aria, vengono coinvolte da numerose reazioni chimiche fino a trasformarsi in acido solforico e solfati, preda dei processi di deposizione.

Ma oltre allo Zolfo, come emissioni derivanti dai processi di combustione troviamo anche una nutrita e variegata moltitudine di composti organici che parteciperanno anch'essi alle varie reazioni chimiche attive in Troposfera sino a trasformarsi in composti capaci di essere rimossi efficientemente dai processi di deposizione. Va rilevato, però, che le emissioni di sostanze organiche non derivano solo dai processi di combustione, ma possono derivare anche dalle perdite di serbatoi e da emissioni dirette derivanti dagli impianti chimici e farmaceutici.

Ma le emissioni possono essere anche naturali e sono rappresentate da specie inorganiche, come gli ossidi di Azoto, l'Ammoniaca, gli ossidi di Carbonio ed in primo luogo la CO_2 , alcuni ossidi di Zolfo, ma anche e soprattutto da specie organiche. In un modo o in un altro queste

emissioni sono il risultato dalla vita della vegetazione e rappresentano un contributo sostanziale per le emissioni nella Troposfera. Tutte queste specie, una volta emesse, vengono coinvolte in una miriade di reazioni chimiche fino a trasformarsi in composti che vengono efficacemente rimossi dai soliti processi di deposizione.

Quindi, la Chimica della Troposfera, che cercheremo di delineare nei suoi elementi essenziali qui di seguito, rappresenta la vita e le trasformazioni delle varie specie chimiche dal momento della loro emissione al momento della loro rimozione da parte dei processi di deposizione. La cosa importante da non dimenticare studiando la Chimica dell'Atmosfera è che queste continue trasformazioni chimiche avvengono mentre le varie sostanze vengono trasportate e diffuse entro la Troposfera dal movimento medio delle masse d'aria e dalla turbolenza del *PBL* e quindi ben raramente le trasformazioni chimiche che descriveremo avranno luogo là dove le diverse specie sono state emesse e nemmeno là dove esse verranno rimosse per deposizione.

17.1.3.1 Trasformazioni fotochimiche diurne dei composti ossidati dell'Azoto

Sicuramente i composti ossidati dell'Azoto, ed in particolare NO e NO_2 , sono, assieme agli idrocarburi, le specie chimiche di maggiore interesse per la Chimica della Troposfera e ad essi dedicheremo un'attenzione particolare. Nelle ore diurne e soleggiate la disponibilità di fotoni di lunghezza d'onda superiore ai 290 nm consente l'attivazione di reazioni fotochimiche di fondamentale importanza pratica, mentre nelle ore notturne la loro evidente mancanza induce l'attivazione di reazioni chimiche totalmente differenti. È quindi curioso, ma non inaspettato, il fatto che la presenza o l'assenza di radiazione solare determini non solo variazioni drammatiche e periodiche nella turbolenza della parte bassa della Troposfera con ripercussioni altrettanto drammatiche nella capacità disperdente dell'atmosfera, ma anche una variazione ciclica della chimica a cui sono sottoposti le varie specie presenti in Troposfera e quindi anche i composti ossidati dell'Azoto.

Conversione diurna di NO in NO_2

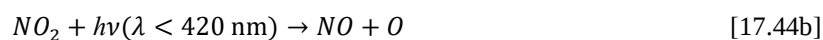
Gli ossidi Azoto rilasciati nelle varie parti della Troposfera (e soprattutto entro il *PBL*) sono sia di origine biogenica che di origine antropica. In particolare, circa il 40% delle emissioni globali derivano dalla combustione di combustibili fossili che porta ad emettere ossidi di Azoto NO_x per la maggior parte (circa 90%) costituiti da NO , mentre circa il 10% è costituito da NO_2 .

Nei pressi della sorgente dei fumi di combustione viene emesso soprattutto NO , mentre la normale presenza di NO_2 è ridotta ad una percentuale dell'ordine del 5%. Tuttavia, si ha una rapida conversione di NO in NO_2 in presenza di O_2 (normale costituente dell'atmosfera) secondo la reazione di ossidazione (17.43b). Questa reazione di conversione è particolarmente efficace nei pressi del punto di emissione dove la concentrazione di NO è elevata e lo diventa sempre meno a distanze maggiori dal punto di emissione dove la concentrazione di NO è decisamente minore. Infatti, il tasso di conversione di NO in NO_2 risulta pari a circa $0.5\% \text{ s}^{-1}$ quando la concentrazione di NO è dell'ordine di 1000 ppm, ma si riduce a $5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ad 1 ppm di NO . Quindi, salvo nelle immediate vicinanze del punto di emissione, la reazione (17.43b) è del tutto insignificante.

Nei punti della troposfera lontano dalle emissioni, la conversione di NO in NO_2 avviene secondo la reazione seguente che coinvolge l' O_3 presente in aria:



Se si considera una concentrazione tipica di O_3 dell'ordine di 30 ppb, il tempo di scala di questa reazione è dell'ordine di 1 minuto. Tuttavia, nelle ore diurne l' NO_2 è riconvertito in NO come risultato della seguente reazione di fotolisi che rigenera l' O_3 consumato dalla (17.44a):



dove con M al solito si è indicata la concentrazione di una sostanza (terzo corpo) che favorisce la reazione e che normalmente è l' N_2 . Queste reazioni sono evidenziate nella **Fig. 17.2** assieme alle

altre reazioni che tratteremo qui di seguito.

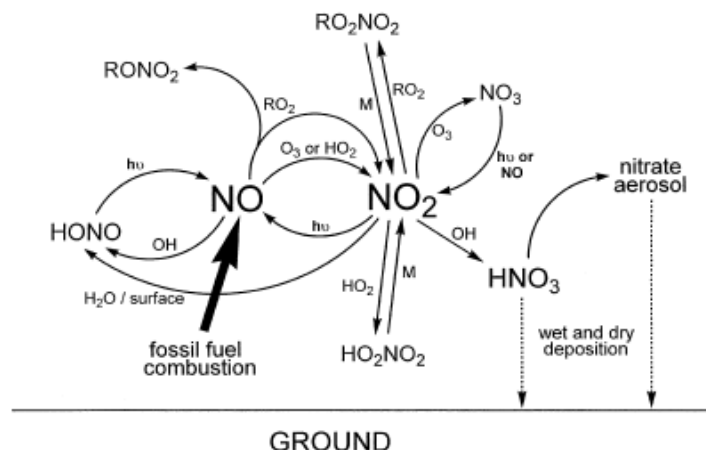


Fig. 17.2: interconversione diurna dei composti ossigenati di azoto nella Troposfera (Jenkin e Clemitshaw, 2000)

Le reazioni (17.44a) - (17.44c) costituiscono il ciclo:



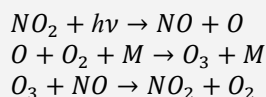
in cui non c'è una produzione o un consumo netto di sostanze chimiche. Infatti, se non ci fossero altre reazioni chimiche attive, una molecola di NO_2 si convertirebbe in NO per poi riconvertirsi nuovamente in NO_2 senza modifica nella concentrazione dei due composti. Come vedremo subito dopo, ciò non è completamente vero. Quindi, in assenza di reazioni di conversione in competizione a queste, si instaura uno stato foto-stazionario in cui la concentrazione di NO e di NO_2 sono legate alla concentrazione di O_3 dall'espressione:

$$[\text{O}_3] = \frac{J_1[\text{NO}_2]}{k_3[\text{NO}]} \tag{17.45b}$$

dove J_1 è il coefficiente di fotolisi per l' NO_2 e k_3 è la costante cinetica della reazione che converte NO in NO_2 in presenza di O_3 . Per conoscere quantitativamente il valore della costante di reazione k_2 (e delle altre costanti di reazioni che incontreremo nel seguito) si faccia riferimento all'*Appendice B* del libro di Seinfeld e Pandis (1998) e nello stesso libro sono pure dati gli elementi necessari al calcolo della costante di foto-dissociazione J_1 . Come risultato di questa rapida interconversione, i comportamenti di NO e NO_2 sono altamente accoppiati e per questo essi vengono indicati collettivamente col termine NO_x . Nella reazione di fotolisi di NO_2 e nella reazione di produzione di O_3 da O_2 viene coinvolto O , ossigeno atomico. Come sottolineato da Seinfeld e Pandis (1998), O è così reattivo che scompare dalla seconda reazione con la stessa velocità con cui viene prodotto dalla reazione di fotolisi. In sostanza nello stato foto-stazionario le varie sostanze coinvolte in esso raggiungono tutte una situazione di stazionarietà. Ciò sta a significare che la variazione temporale di NO , NO_2 , O_3 e O risultano sostanzialmente nulle.

Esercizio 17.7

La catena di reazioni che costituiscono il ciclo fotochimico base, come abbiamo visto, sono:



Le equazioni cinetiche per le sostanze NO_2 , O e O_3 presentano la forma seguente:

$$\begin{aligned}\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= -J_1[\text{NO}_2] + k_3[\text{O}_3][\text{NO}] \\ \frac{d[\text{O}]}{dt} &= J_1[\text{NO}_2] - k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}] \\ \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -k_3[\text{O}_3][\text{NO}] + k_2[\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]\end{aligned}$$

e in situazioni foto-stazionarie sono tutte nulle. Quindi è immediato verificare che la concentrazione foto-stazionaria di O_3 è legata a quella di NO e NO_2 dalla relazione (17.45b).

$$[\text{O}_3]_{ss} = \frac{J_1[\text{NO}_2]}{k_3[\text{NO}]}$$

Immaginiamo, ora che ad un generico tempo $t = 0$ le concentrazioni di NO_2 , NO e O_3 siano rispettivamente $[\text{NO}_2]_0$, $[\text{NO}]_0$ e $[\text{O}_3]_0$. Seguendo (Seinfeld e Pandis, 1998), consideriamo, ora, la conservazione dell'azoto espressa come:

$$[\text{NO}] + [\text{NO}_2] = [\text{NO}]_0 + [\text{NO}_2]_0$$

e la reazione stechiometrica di O_3 con NO

$$[\text{O}_3]_0 - [\text{O}_3] = [\text{NO}]_0 - [\text{NO}]$$

Da queste due relazioni e dalla relazione che esprime $[\text{O}_3]_{ss}$, si ottiene facilmente una equazione algebrica di secondo grado per $[\text{O}_3]_{ss}$ in cui compaiono solo le concentrazioni iniziali di NO , NO_2 e O_3 e la cui soluzione fisicamente ammissibile presenta la forma seguente:

$$\begin{aligned}[\text{O}_3]_{ss} = & -\frac{1}{2} \left([\text{NO}]_0 - [\text{O}_3]_0 + \frac{J_1}{k_3} \right) \\ & + \frac{1}{2} \left\{ \left([\text{NO}]_0 - [\text{O}_3]_0 + \frac{J_1}{k_3} \right)^2 + 4 \frac{J_1}{k_3} ([\text{NO}_2]_0 + [\text{O}_3]_0) \right\}^{1/2}\end{aligned}$$

dove un valore tipico di J_1/k_3 è di 10 ppb.

Esercizio 17.8

Trovare la concentrazione di Ozono in condizioni foto-stazionarie (espressa in ppb) quando la temperatura dell'aria è di 298 K, J_1 è circa 0.01 s^{-1} , la concentrazione $\chi_{\text{NO}} = 5 \text{ ppt}$ e quella di NO_2 è $\chi_{\text{NO}_2} = 10 \text{ ppt}$.

La relazione che fornisce il valore della concentrazione di Ozono in condizioni PSSA è:

$$[\text{O}_3]_{ss} = \frac{J_1[\text{NO}_2]}{k_3[\text{NO}]}$$

Dalla tabella B4 di Jacobson (2000) si ha che:

$$k_3 = \exp(-1370/T) \cong 1.8 \cdot 10^{-14} (\text{cm}^3 \text{s}^{-1} \text{molecole}^{-1})$$

Ricordando che, detto N_d la concentrazione di *molecole* di aria, si ha che:

$$[\text{NO}_2] = N_d \cdot \chi_{\text{NO}_2} \quad [\text{NO}] = N_d \cdot \chi_{\text{NO}}$$

$$[\text{O}_3]_{ss} = \frac{J_1 N_d \chi_{\text{NO}_2}}{k_3 N_d \chi_{\text{NO}}} = 1.1 \cdot 10^{12} (\text{molecole} \cdot \text{cm}^{-3}) = 44.7 \text{ ppb}$$

Come detto, il ciclo fotolitico viene perturbato dalla presenza degli idrocarburi che interferiscono con le reazioni del ciclo permettendo che l' NO si converta più rapidamente in NO_2 di quanto l' NO_2 venga dissociato in NO e O , con conseguente accumulo di NO_2 e O_3 . Ci sono infatti altre reazioni che interconvertono gli ossidi di azoto, ma esse coinvolgono i radicali liberi presenti in troposfera, in particolare il *radicale ossidrile* ($\text{OH}^\bullet$), *radicale perossido* ($\text{HO}_2^\bullet$), i *radicali organici alcossi* ($\text{RO}^\bullet$) e i *radicali organici alchilperossidi* ($\text{RO}_2^\bullet$) che in troposfera sono composti intermedi nell'ossidazione fotochimica del CO e dei VOC, come vedremo più avanti. Sia $\text{HO}_2^\bullet$

che $RO_2^\bullet$ producono un'ulteriore conversione di NO in NO_2 sulla base delle reazioni seguenti:



Tuttavia, dato che la conversione di NO in NO_2 realizzata attraverso queste reazioni non consuma O_3 , la successiva fotolisi dell' NO_2 (reazione 17.44b) seguita dalla reazione (17.44c) rappresenta una sorgente netta di O_3 . Queste reazioni formano il nucleo principale della produzione fotochimica di O_3 in Troposfera di cui gli ossidi di azoto, i composti organici e, soprattutto, la radiazione solare costituiscono gli ingredienti essenziali.

La produzione netta di O_3 da questa fotochimica veloce è data dall'espressione:

$$\frac{d[O_3]}{dt} = (k_5[HO_2] + k_6[RO_2]) \cdot [NO] \quad [17.47]$$

dove k_5 e k_6 sono rispettivamente le costanti delle reazioni (17.46a) e (17.46b). Il tasso di produzione di questa catena di reazioni è molto variabile, dato che la concentrazione dei radicali alchilperossidi è fortemente influenzata da fattori come la località, la stagione, l'ora del giorno e la copertura nuvolosa, in pratica dalla disponibilità di fotoni di energia opportuna. Tuttavia, per una concentrazione ambientale di NO dell'ordine di 1-2 ppb, tipica delle zone rurali alle medie latitudini, e di una concentrazione totale di radicali alchilperossidi di circa 10 ppt (osservati alle medie latitudini in condizioni estive), i tassi di produzione di O_3 risultano dell'ordine di 5-10 ppb h^{-1} .

Le reazioni che caratterizzano la fotochimica veloce perturbano anche lo stato foto-stazionario e perciò le deviazioni osservate dall'equazione (16.45) sono spesso interpretate in termini di presenza di una significativa concentrazione di radicali alchilperossidi. Per questo l'equazione (17.45) viene frequentemente riscritta come:

$$[O_3] + \Psi_{ox} = \frac{J_3[NO_2]}{k_2[NO]} \quad [17.48a]$$

dove Ψ_{ox} rappresenta in maniera compatta la deviazione osservata dall'equilibrio foto-stazionario che spesso viene indicata col termine *missing oxidant* ed è in effetti il livello nell'ambiente di radicali liberi ossidanti espressi in termini di concentrazione equivalente di O_3 . Essa è data da:

$$\Psi_{ox} = \frac{k_5[HO_2]}{k_2} + \frac{\sum k_6[RO_2]}{k_2} \quad [17.48b]$$

e la produzione netta di O_3 è $k_2[NO] \cdot \Psi_{ox}$.

Numerose altre reazioni chimiche che coinvolgono gli ossidi di azoto portano alla formazione di una varietà di composti ossigenati di azoto, sia inorganici che organici. Complessivamente i composti ossigenati di azoto significativi in atmosfera vengono indicati collettivamente come " NO_y " e comprendono NO, NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , gli ossiacidi HNO_3 , $HONO_2$ e $HONO$, i perossidi organici nitrati (RO_2NO_2) o i nitrati organici ($RONO_2$) e i nitrati presenti nell'aerosol atmosferico. Se da questa lista si escludono NO e NO_2 , l'insieme di tutti i composti rimasti vengono collettivamente denominati " NO_z ". La maggior parte di queste specie vengono generate durante le ore diurne e la loro generazione e rimozione è descritta qui di seguito. Il significato della formazione di NO_3 e N_2O_5 è maggiore durante le ore notturne e di questo parleremo nel seguito.

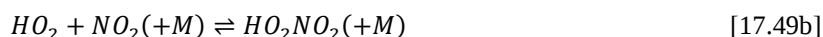
La formazione e la rimozione degli ossiacidi di azoto

La reazione tra gli NO_x ed i radicali $HO_x^\bullet$ ($OH^\bullet$ e $HO_2^\bullet$) porta alla formazione di alcuni ossiacidi come l'acido nitrico (HNO_3), l'acido perossinitrico (HO_2NO_2) e l'acido nitroso ($HONO$). In questo contesto, di particolare importanza è la reazione tra NO_2 e $OH^\bullet$ per formare l'acido nitrico perché rappresenta la strada principale di rimozione degli ossidi di azoto durante le ore diurne, controllandone la concentrazione in aria. Infatti, in presenza di un terzo mezzo M (in generale N_2) si ha che:



Nel *PBL* la vita media dell' NO_2 relativa a questa reazione è di circa 1 giorno per tipiche concentrazioni di fondo di $\text{OH}^\bullet$ di 0.04 ppt (10^6 molecole cm^{-3}), che diminuisce però a 2 ore quando la concentrazione di radicale $\text{OH}^\bullet$ aumenta e risulta dell'ordine di 0.4 ppt (10^7 molecole cm^{-3}) caratteristiche degli episodi fotochimici. L' HNO_3 è normalmente una porzione significativa degli NO_x e viene rimossa in maniera significativa dalla deposizione secca ed umida e per reazione con l'aerosol troposferico.

Un'ulteriore reazione tra il radicale $\text{HO}_2^\bullet$ e NO_2 porta alla formazione di HO_2NO_2 secondo la reazione bidirezionale seguente:



La vita caratteristica dell' NO_2 relativa a questa reazione in condizioni soleggiate è tipicamente di 2 ore ($[\text{HO}_2] = 10$ ppt; $2.5 \cdot 10^8$ molecole cm^{-3}). Tuttavia, HO_2NO_2 prodotto è termicamente instabile ed ha una vita caratteristica dell'ordine dei 30. Di conseguenza, l' NO_2 è prontamente rigenerato ed il contributo di HO_2NO_2 all' NO_x si crede sia limitato.

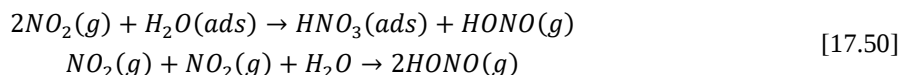
Fin qui abbiamo considerato le reazioni possibili tra il biossido di Azoto ed i radicali liberi. Ora consideriamo le analoghe reazioni che coinvolgono il monossido di Azoto. In particolare, la reazione tra il radicale $\text{OH}^\bullet$ e NO porta alla produzione di HONO . Questa reazione è caratterizzata da una vita media per NO di circa 2 giorni quando $[\text{OH}] = 0.04$ ppt (10^6 molecole cm^{-3}) e di circa 5 ore quando $[\text{OH}] = 0.4$ ppt:



Una volta ancora l' HONO agisce come riserva temporanea di NO_x nelle ore diurne perché è rapidamente fotolizzato dalla radiazione ultravioletta con una vita caratteristica di fotolisi tipica di 1 ora:



Per questo l' HONO non riesce ad accumularsi significativamente nelle ore diurne. Nelle ore notturne, invece, si è riscontrato un certo accumulo di HONO , probabilmente dovuto a reazioni di tipo eterogeneo tra NO e NO_2 e l'acqua:



e all'interazione col particolato carbonaceo. Tuttavia, all'alba l' HONO accumulato nelle ore notturne viene distrutto dalla fotolisi secondo la reazione (17.49d).

La formazione e la rimozione dei nitrati organici

Le reazioni tra i radicali alchilperossidi $\text{RO}_2^\bullet$ e l' NO , oltre a convertire NO in NO_2 (17.46b), possono anche produrre, anche se in quantità minori, i nitrati organici (RONO_2) secondo la reazione:



Va però detto che le informazioni sperimentali disponibili su queste reazioni sono molto limitate, anche se da esse risulta evidente come esse siano sostanzialmente trascurabili quando i radicali coinvolti derivano da catene organiche piccole come per esempio CH_3O_2 e $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$, mentre diventano più significative per radicali con catene più complesse come il radicale $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_2$.

La formazione e la rimozione dei perossinitrati organici

La reazione tra il radicale libero $\text{RO}_2^\bullet$ e NO_2 , porta alla produzione di composti noti come perossinitrati organici RO_2NO_2 secondo la reazione:



che ha un'importanza di un ordine di grandezza inferiore alla reazione di fotolisi dell' NO_2 (17.44b). La stabilità termica dei perossinitrati è fortemente dipendente dalla struttura del gruppo organico "R". Nel caso di derivati alchilici, come per esempio $\text{CH}_3\text{O}_2\text{NO}_2$, l'instabilità è elevata e tali derivati si decompongono con un tempo di scala dell'ordine del secondo. Di conseguenza, si raggiunge rapidamente l'equilibrio descritto dalla reazione (17.51b) e la quantità di NO_x sequestrata nella forma di perossinitrato è molto limitata. Viceversa, per altri composti più complessi che contengono, per esempio, un gruppo carbonile ($\text{C}=\text{O}$) adiacente al centro del radicale perossi, si ha la formazione di composti decisamente più stabili. Un esempio di ciò è il *perossi acetil nitrato* PAN ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$). In questo caso il tempo caratteristico della reazione verso sinistra è piuttosto elevato, soprattutto ad alta quota.

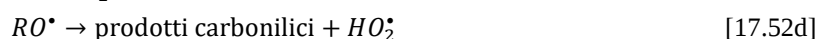
17.1.3.2 Ruolo dei composti organici volatili nella formazione fotochimica dell'ozono

Assieme agli ossidi di Azoto, i composti organici volatili VOC costituiscono un'importante frazione delle emissioni, antropiche e naturali, nella Troposfera e la loro presenza è uno degli elementi fondamentali nella comprensione della Chimica della Troposfera, soprattutto nelle situazioni diurne in cui sono disponibili fotoni con lunghezza d'onda superiore ai 290 nm.

Considerazioni generali

È ormai noto che la formazione di O_3 nella Troposfera è favorita dalla presenza contemporanea di composti organici volatili (VOC), di NO_x e di radiazione solare. La radiazione UV di origine solare dissocia certe molecole stabili portando alla formazione di radicali liberi contenenti idrogeno ($\text{HO}_x^\bullet$). In presenza di NO_x , questi radicali liberi catalizzano l'ossidazione dei VOC trasformandoli alla fine in CO_2 e H_2O . La quantità di VOC emessi dalle attività umane e dalla vegetazione è enorme e quindi gli effetti dovuti alla presenza dei VOC in Troposfera lo è di conseguenza.

Consideriamo un idrocarburo saturato generico RH (per esempio un alcano). La sua ossidazione è iniziata dal radicale idrossile $\text{OH}^\bullet$ portando alla rapida sequenza delle reazioni:



La catena di reazioni precedenti è complessivamente schematizzata nella Fig. 17.3. Dato che il radicale $\text{OH}^\bullet$ viene rigenerato, questo meccanismo è un ciclo catalitico.

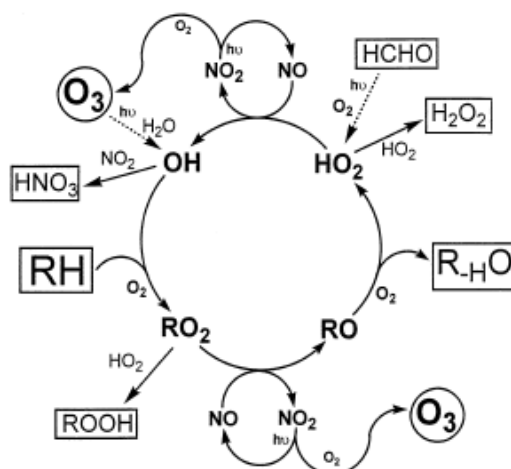
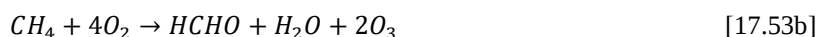


Fig. 17.3: rappresentazione schematica del processo di ossidazione di un generico idrocarburo RH catalizzata dai radicali liberi (Jenkin e Clemitshaw 2000)

Consideriamo ora la reazione (17.52d) che è stata scritta in maniera generica. Essa dipende strettamente da quale radicale $RO^\bullet$ viene coinvolto dalla reazione. Se consideriamo per esempio il radicale alcossi $CH_3O^\bullet$, questa reazione porta direttamente alla creazione della formaldeide $HCHO$, cioè:



Nel caso, invece, in cui consideriamo l'alcano CH_4 , mediante le relazioni precedenti e ricordando quelle che riguardavano NO e NO_2 , si ottiene alla fine la reazione:



Così l'ossidazione di una molecola di RH ad aldeide o chetone (catalizzata dal radicale $HO_x^\bullet$ e da NO_x) è accompagnata dalla generazione di due molecole di ozono. Ciò è vero anche per altri tipi di alcani.

Un altro meccanismo di produzione del radicale $HO_2^\bullet$ parte dal CO , emesso abbondantemente durante i normali processi di combustione, e segue le reazioni seguenti:



Il fatto che si produca il radicale $HO_2^\bullet$ comporta di conseguenza anche una certa produzione di O_3 che questa volta deriva non dagli ossidi di azoto ma dal CO .

La chimica descritta si riferisce specificatamente all'ossidazione degli alcani, ma gli altri VOC presentano meccanismi molto simili.

17.1.3.3 I radicali liberi

Vista la loro importanza evidenziata dalle reazioni in Troposfera fin qui illustrate, è opportuno considerare più nel dettaglio i radicali liberi.

Il radicale Ossidrile OH

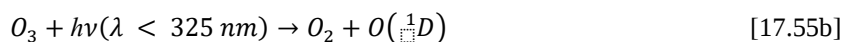
L'esistenza in Troposfera di un ambiente ossidante, dovuto alla presenza di O_2 (21%) e di O_3 (decine e raramente centinaia di ppb) non giustifica la rapida ossidazione in aria di specie come CO , HC , SO_2 ecc. Sebbene, infatti, i processi di ossidazione termica implicati siano favoriti dal punto di vista termodinamico, le cinetiche delle reazioni con O_2 e O_3 sono troppo lente per giustificare le velocità misurate in atmosfera. Oggi è chiaro che la quasi totalità delle specie chimiche in Troposfera è ossidata in fase gassosa da reazioni iniziate dal radicale ossidrile $OH^\bullet$ presente in troposfera a livelli di $0.2-1 \cdot 10^6$ radicali cm^{-3} , con massimi fino a 10^7 radicali cm^{-3} .

Il radicale $OH^\bullet$ è inerte rispetto ai componenti principali dell'atmosfera (N_2 , O_2 , H_2O , CO_2), ma reagisce con pressoché tutti i gas presenti in tracce, con reazioni che prevedono l'estrazione di un atomo di idrogeno (dagli idrocarburi) o l'addizione del radicale a legami insaturi (in idrocarburi ed in composti organici). Ne consegue una rapida ulteriore ossidazione dei prodotti con meccanismi che utilizzano l' O_2 atmosferico e che conducono, eventualmente attraverso intermedi a vita media lunga, a composti più solubili e/o dotati di più bassa tensione di vapore rispetto alla specie primaria. Queste trasformazioni favoriscono la rimozione dei prodotti, per trasferimento all'aerosol acquoso, eventualmente dopo la condensazione a particelle, ed il ritorno alla superficie terrestre attraverso fenomeni di deposizione.

Del quadro chimico complessivo è parte integrante la rigenerazione del radicale $OH^\bullet$ consumato nell'attacco iniziale; in assenza di questo stadio, la concentrazione di radicale cadrebbe rapidamente a livelli trascurabili, incapaci di sostenere ulteriormente il processo di ossidazione. Il radicale $OH^\bullet$ agisce come *il detergente dell'atmosfera* giacché senza la sua azione la troposfera

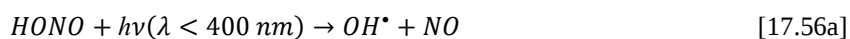
vedrebbe rapidamente accumularsi a livelli proibitivi molti dei gas che vi vengono immessi dalle sorgenti naturali e dalle attività antropiche.

La sorgente primaria del radicale $\text{OH}^\bullet$ è la fotolisi dell' O_3 che subisce una reazione fotochimica a causa di fotoni al di sotto della soglia energetica equivalente a 1140 nm, con formazione di una molecola di ossigeno O_2 e di un atomo di ossigeno O nello stato fondamentale, mentre se $\lambda < 310 \text{ nm}$ l'atomo di O è nello stato eccitato $\text{O}(^1\text{D})$. Il risultato complessivo è che:



Ancora una volta con M si è indicato un terzo corpo (una molecola di N_2 o di O_2) necessaria a stabilizzare i prodotti di reazione, rimuovendo per collisione l'energia liberata. A 298 K e 50% umidità relativa, la resa di radicali $\text{OH}^\bullet$ per molecola di O_3 fotolizzata è dell'ordine del 50%.

Oltre all' O_3 , in Troposfera sono sorgenti dirette del radicale ossidrilico $\text{OH}^\bullet$ la fotolisi dell'acido nitroso HONO e del perossido di idrogeno H_2O_2 :



Queste specie sono presenti in atmosfera a concentrazioni molto basse (tipicamente dell'ordine di 1 ppb) e ciò limita il loro peso nel bilancio globale di $\text{OH}^\bullet$. Comunque, in particolari condizioni ambientali, come nelle aree urbane inquinate dove l'acido nitroso può avere concentrazioni elevate, esse possano rappresentare sorgenti locali significative del radicale $\text{OH}^\bullet$.

Il radicale $\text{HO}_2^\bullet$ e la rigenerazione del radicale $\text{OH}^\bullet$

Il solo processo di generazione fotolitica dall' O_3 non sarebbe in grado di assicurare gli $\text{OH}^\bullet$, rapidamente consumati dalla loro alta reattività, neppure i bassissimi livelli indicati in precedenza e misurati in atmosfera, se il radicale perossidrilico $\text{HO}_2^\bullet$ non desse luogo a meccanismi di rigenerazione di $\text{OH}^\bullet$. È questo che avviene sia nell'ossidazione di CO e CH_4 (le due specie dominanti nel bilancio dei composti del carbonio nella Troposfera libera), che nelle reazioni del radicale ossidrilico con la vastissima famiglia degli idrocarburi non metanici. Infatti, il processo di ossidazione di tutte queste specie porta alla generazione di radicali perossidrilici $\text{HO}_2^\bullet$ o di radicali perossialchilici $\text{RO}_2^\bullet$ (R indicato un generico gruppo alchilico) che nella loro degradazione successiva formano radicali $\text{HO}_2^\bullet$ ed O_3 proprio le due specie direttamente convertibili nei radicali $\text{OH}^\bullet$.

L'importanza del radicale $\text{HO}_2^\bullet$ è essenzialmente legata al riciclo del radicale $\text{OH}^\bullet$ e al ruolo di precursore dell'acqua ossigenata H_2O_2 , principale ossidante della fase acquosa dell'atmosfera. La sua concentrazione in atmosfera è dell'ordine di 10^7 - 10^9 radicali cm^{-3} , 1-2 ordini di grandezza superiore alla concentrazione di $\text{OH}^\bullet$.

Le reazioni radicaliche ed il ruolo degli ossidi di Azoto

Nel riciclo dei radicali $\text{OH}^\bullet$ e nel bilancio di questi con l' O_3 in Troposfera è essenziale il ruolo degli ossidi di azoto reattivi NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) attraverso l'oscillazione che si stabilisce tra NO e NO_2 col ciclo fotolitico, oscillazione regolata dagli ossidanti atmosferici in un verso e dalla fotolisi nell'altro. La concentrazione degli NO_x generati prevalentemente dai processi di combustione differenzia le aree inquinate, solitamente designate come *ricche* di NO_x , dalle aree remote continentali e marine e dalla Troposfera libera, aree considerate *povere* di NO_x . Queste distinzioni servono per caratterizzare i cammini di reazione prevalenti nella chimica dell'atmosfera e la linea di demarcazione tra i due tipi di aree è stabilita da un livello di NO_x tra 4 e 20 ppb. Consideriamo ora separatamente le reazioni di propagazione radicalica e le reazioni di terminazione radicalica.

⇒ *Reazioni di propagazione radicalica: Aree ricche di NO_x*

I meccanismi che regolano il bilancio dei radicali HO_x• (cioè OH• e HO₂•) e dell'O₃ in Troposfera possono essere esemplificati utilizzando i casi più semplici dell'ossidazione del CO e del metano CH₄ sia nelle aree ricche di NO_x che in quelle povere di NO_x.

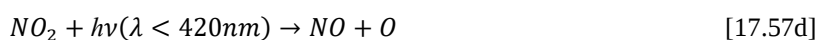
Quando consideriamo la situazione delle **aree ricche di NO_x**, le reazioni di propagazione radicalica che hanno luogo a partire dal CO possono essere rappresentate dalla catena seguente:



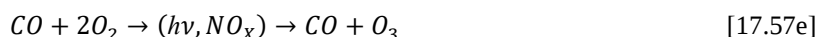
Oltre a ciò, in un'atmosfera ricca di NO_x prevale la reazione:



che porta all'ossidazione di NO in NO₂ ed alla rigenerazione del radicale OH•. Durante le ore diurne l'NO è soggetto a riciclo attraverso la fotolisi di NO₂ secondo la reazione:

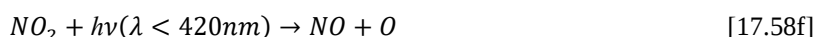


Dato che alla generazione, nella reazione precedente, dell'atomo di ossigeno si accompagna l'immediata formazione di O₃, il risultato complessivo del processo di ossidazione del CO può essere espresso come:

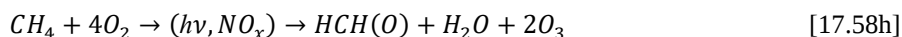


In pratica, l'O₂ atmosferico costituisce l'ossidante del CO, anche se in maniera mediata dal ruolo catalitico esercitato dalle coppie HO•/HO₂• ed NO/NO₂ e pilotato dalla radiazione solare. In altri termini, il lento ciclo di ossidazione del CO ad opera del radicale OH• è sostenuto dal ciclo veloce degli NO_x, con la rigenerazione del radicale OH• (disponibile per l'attacco di una nuova molecola di CO) e la contemporanea formazione di O₃.

Se ora consideriamo il metano CH₄, la propagazione radicalica si sviluppa secondo la catena di reazioni:



Il risultato globale dei processi di propagazione radicalica che hanno luogo attraverso la formazione dei radicali organici, metilico, metilperossido e metossilico, può essere espresso come:



da cui si vede come l'ossidazione del metano porti alla formazione di formaldeide HCHO e di O₃. È ragionevole arrestare l'analisi del processo di ossidazione del metano alla formazione della formaldeide, anch'essa soggetta a degradazione fotochimica, dato che la vita media atmosferica di questo composto è dell'ordine di qualche ora, rispetto ai secondi o frazione di secondi che caratterizzano le vite medie degli intermedi che si generano negli stadi precedenti.

Nel PBL delle aree continentali ricche di NO_x, i sistemi di reazione che hanno come risultato il riciclo del radicale OH• e la formazione di O₃ regolano l'ossidazione della vastissima gamma di idrocarburi di origine naturale ed antropica emessi. Dopo la riduzione dei perossiradicali RO₂• a ossiradicali RO• ad opera dell'NO, il decadimento dei radicali ossialchilici, in processi nei quali la (17.58d) è solo uno dei cammini possibili in schemi complessi che dipendono dalle

caratteristiche dell'idrocarburo, porta alla generazione dei radicali $\text{HO}_2^\bullet$ e di nuovi radicali perossialchilici che a loro volta seguono analoghi schemi di degradazione ossidativa.

$\Rightarrow$ *Reazioni di propagazione radicalica: Aree povere di NO_x*

Nella Troposfera libera e nei siti remoti l'ossidazione del CO ha luogo dopo l'attacco iniziale e la formazione di radicale $\text{HO}_2^\bullet$ e la reazione di propagazione del radicale $\text{OH}^\bullet$ avviene a spese di O_3 secondo la reazione:



A completamento del quadro complessivo va ricordata anche la trasformazione inversa:



e perciò si vede facilmente come nell'ossidazione del CO il bilancio del ciclo vada in questo caso descritto invece che dalla reazione (17.57e), da:



All'ossidazione di CO si accompagna quindi la distruzione di O_3 .

In alternativa alla reazione (17.59a) è possibile che abbia luogo la reazione tra due radicali $\text{HO}_2^\bullet$ che porta ad acqua ossigenata:



Quando ad essa segue la fotolisi dell'acqua ossigenata, il bilancio del processo è dato dalla reazione seguente con ciclo nullo per O_3 :



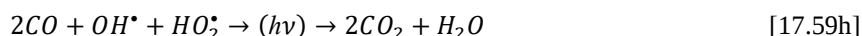
Alla reazione (17.59d) può tuttavia seguire la reazione seguente:



nel qual caso l'ossidazione del CO ha luogo attraverso le reazioni (17.59d) e (17.59f), il cui bilancio netto può essere espresso come:



e si configura come un processo di distruzione di radicali $\text{HO}_x^\bullet$:

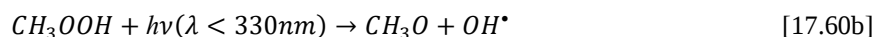


Alla sottrazione di radicali dalla fase gassosa contribuisce anche la dissoluzione dell' H_2O_2 nell'aerosol atmosferico acquoso, processo favorito dall'altissima solubilità di questo composto.

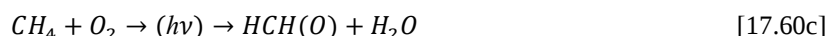
Nel caso, invece, del CH_4 , alle reazioni (17.58a), (17.58b) e (17.58c) segue la reazione radicalica seguente:



La degradazione ossidativa può poi procedere secondo cammini e con bilanci diversi legati al destino dell'idroperossido. Infatti, se è fotolizzato:



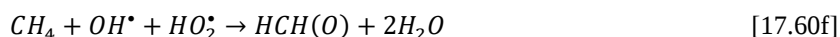
Alla fotolisi segue poi la veloce reazione (17.58d) ed il bilancio dell'ossidazione del CH_4 è:



Il CH_3OOH può tuttavia reagire con $\text{OH}^\bullet$ con due cammini alternativi (ripartizione 1/3 – 2/3):



L'insieme delle reazioni (17.60a) ÷ (17.60d) si configura nuovamente come un ciclo catalitico di distruzione dei radicali OH_x analogo a quello discusso per il CO:



⇒ *Reazioni terminale radicalica*

Le coppie di radicali $\text{OH}^\bullet/\text{HO}_2^\bullet$ e NO/NO_2 sono catalizzatori imperfetti dato che dopo le reazioni fotolitiche di inizializzazione radicalica e in alternativa alle reazioni di propagazione, portano a prodotti che ne determinano la rimozione dall'atmosfera, o temporanea o definitiva. Limitiamo la discussione ad un'atmosfera ricca di NO_x .

Durante il giorno, la più importante reazione di terminazione radicalica porta alla formazione di acido nitrico secondo la reazione:



che viene rapidamente rimosso per deposizione secca ed umida nella parte bassa del *PBL*. Una seconda via di rimozione degli NO_x importante si ha quando è scarsa la disponibilità di radiazione solare; essa procede attraverso il radicale nitrato NO_3 e si vedrà nel seguito.

Nei processi di rimozione temporanea sono di notevole importanza delle sostanze serbatoi che coinvolgono tutti i radicali. Si comportano come serbatoi di radicali l'acido nitroso HONO e i nitriti organici RONO :



stabili in assenza di luce, ma rapidamente fotolizzati dai fotoni di $\lambda < 400 \text{ nm}$. Queste sostanze serbatoi si spostano con le masse d'aria e diventano veri vettori, trasportando radicali da una parte all'altra del territorio. La produzione massima dei radicali generati da fotolisi si ha in corrispondenza del massimo soleggiamento e nelle zone con maggiore radiazione solare.

Anche se la vita media dei radicali è stimata inferiore ad un secondo, nel sistema troposferico, però, i radicali $\text{OH}^\bullet$ sono presenti ad una concentrazione stazionaria che deriva dall'equilibrio che si stabilisce fra meccanismi di produzione e di conversione. La concentrazione media di $\text{OH}^\bullet$ in Troposfera mediata sulle 24 ore e sull'arco dell'anno è stimata con incertezza 10-20% pari a $8 \cdot 10^5$ radicali cm^{-3} .

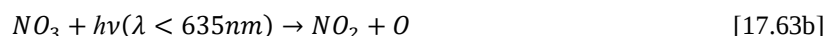
Altre specie radicaliche

Con la scomparsa della radiazione solare, la concentrazione di $\text{OH}^\bullet$ in Troposfera scende in maniera drammatica (a livelli inferiori a $2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$) rispetto ai valori diurni, ma la reattività chimica non si riduce in proporzione, essenzialmente per la presenza del radicale nitrato NO_3 e dell' O_3 .

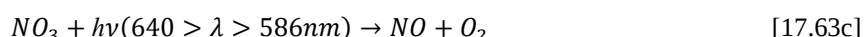
L' NO_3 viene normalmente generato, nella condizione di simultanea presenza in aria di NO_2 e di O_3 dalla reazione:



Questa, di fatto, rappresenta la sola sorgente di NO_3 nella Troposfera. In presenza di radiazione solare, l' NO_3 si fotolizza rapidamente (con una vita media dell'ordine dei secondi) attraverso due percorsi alternativi. Il primo è:



che non altera il bilancio di O_3 , visto che O si ricombina formando O_3 . Il secondo, invece, è:



che invece conduce alla perdita di O_3 attraverso la reazione (17.63a) e la successiva reazione di O_3 con NO . Così la rapida fotolisi mantiene durante le ore diurne con disponibilità di radiazione solare la concentrazione di NO_3 a livello inferiore a 10^4 radicali cm^{-3} , con peso trascurabile sulla

reattività atmosferica.

Con la scomparsa della radiazione solare, alla discesa della concentrazione del radicale $\text{OH}^\bullet$ corrisponde un accumulo del radicale NO_3 . Ciò comporta che nelle ore notturne nel *PBL* la concentrazione di radicali sia dell'ordine di 10^9 radicali cm^{-3} .

La concentrazione di NO_3 dipende da quella degli NO_x e di O_3 e dal rapporto $[\text{NO}]/[\text{NO}_2]$. L' NO_3 è infatti rapidamente distrutto da NO secondo la reazione:



Di conseguenza i massimi di concentrazione di NO_3 si trovano nelle aree sub-urbane o rurali sottovento al *plume* di aree urbane e industriali. Con l' NO_2 , la specie predominante in aree sub-urbane e rurali nelle ore diurne e pre-notturne, l' NO_3 stabilisce un rapido equilibrio secondo la reazione:



con la formazione di pentossido di azoto che si comporta come un serbatoio di radicale nitrato. Questa reazione si sposta verso destra al diminuire della temperatura dell'aria.

17.1.3.4 La chimica notturna dei composti dell'Azoto

La differenza principale tra la chimica diurna e quella notturna sta sicuramente nella indisponibilità notturna di fotoni di origine solare per le reazioni fotochimiche, ma soprattutto nell'accumularsi alla notte del radicale libero nitrato NO_3 che, all'alba, viene fotolizzato facendo sì che la sua concentrazione diurna in troposfera sia trascurabile. In pratica, nelle ore notturne la produzione di NO_3 ha luogo attraverso la reazione:



che è seguita dalla produzione di pentossido di Azoto N_2O_5 secondo la reazione:



Quindi, in questo ciclo di reazioni la produzione di una molecola di pentossido di Azoto comporta la distruzione di due molecole di NO_2 e di una molecola di O_3 .

L'Ozono può essere rimosso dalla Troposfera notturna anche attraverso l'interazione con NO secondo la reazione:



mentre il radicale libero NO_3 può essere riconvertito rapidamente in NO_2 da:



o decomposto termicamente:



Anche questo ciclo prevede la scomparsa di una molecola di Ozono. Come si vede, durante le ore notturne non sono attive reazioni chimiche di produzione di Ozono che viene solo distrutto.

Comunque, la reazione notturna più importante è sicuramente la (17.66b) in cui si ha la formazione di pentossido di Azoto a spese del radicale NO_3 che ha una vita media molto breve (di circa 2 secondi) quando $[\text{NO}_2] \approx 10$ ppb. Tuttavia, il pentossido di Azoto è termicamente molto instabile e alla temperatura di circa 298 K si decompone in circa 15 secondi ripercorrendo la reazione da destra verso sinistra. In pratica, si giunge ad un equilibrio cui corrispondono concentrazioni di NO_3 e di N_2O_5 comparabili. All'alba, con la rinnovata disponibilità di fotoni, entrambe queste specie si decomporranno con elevata efficienza attraverso reazioni fotochimiche, raggiungendo concentrazioni estremamente basse.

Durante le ore notturne in presenza di vapor d'acqua facilmente disponibile in Troposfera soprattutto nelle nubi, il pentossido di Azoto subisce la reazione irreversibile seguente:



che lo trasforma in acido nitrico. Quest'ultimo è preda dei processi di deposizione secca ed umida e ciò porta al definitivo allontanamento dall'atmosfera del pentossido di Azoto e, grazie all'equilibrio notturno che si viene a stabilire tra pentossido di Azoto e NO_3 , anche alla rimozione del radicale libero NO_3 .

Per concludere, anche i VOC contribuiscono alla formazione di acido nitrico a spese del radicale libero NO_3 . Infatti, se indichiamo con RH in generico VOC, per esempio un alchene, la generazione di acido nitrico la si può avere attraverso la reazione:



17.1.3.5 Formazione di Ozono e concentrazione dei precursori

La relazione tra la concentrazione dei precursori (NO_x e COV) e la produzione di Ozono troposferico la si può ottenere tenendo conto di tutte le reazioni fin qui introdotte ed è evidente che risulta essere molto complessa da valutare ed altamente non lineare. Idealmente, nel caso di inquinanti primari non soggetti a reazioni chimiche, ad una data riduzione percentuale delle emissioni deve corrispondere un'analoga riduzione dello specifico inquinante in atmosfera. Nel caso dell'Ozono prodotto per via fotochimica, la complessa serie di reazioni chimiche interessate introduce elementi di non linearità nella relazione tra le emissioni dei precursori e la concentrazione di Ozono. Non è detto, cioè, che ad una determinata riduzione delle emissioni dei precursori (NO_x e COV) corrisponda un'equivalente riduzione della concentrazione di Ozono. È possibile, anzi, che una riduzione non opportunamente valutata di uno solo dei precursori si traduca addirittura in un aumento della concentrazione di Ozono.

A tal proposito si consideri la **Fig. 17.4**. Essa è stata ottenuta risolvendo le equazioni cinetiche relative alle reazioni presentate in precedenza e presenta le isolinee della concentrazione massima giornaliera di Ozono (ppm) in determinate condizioni meteorologiche e con determinate concentrazioni di NO_x e di COV.

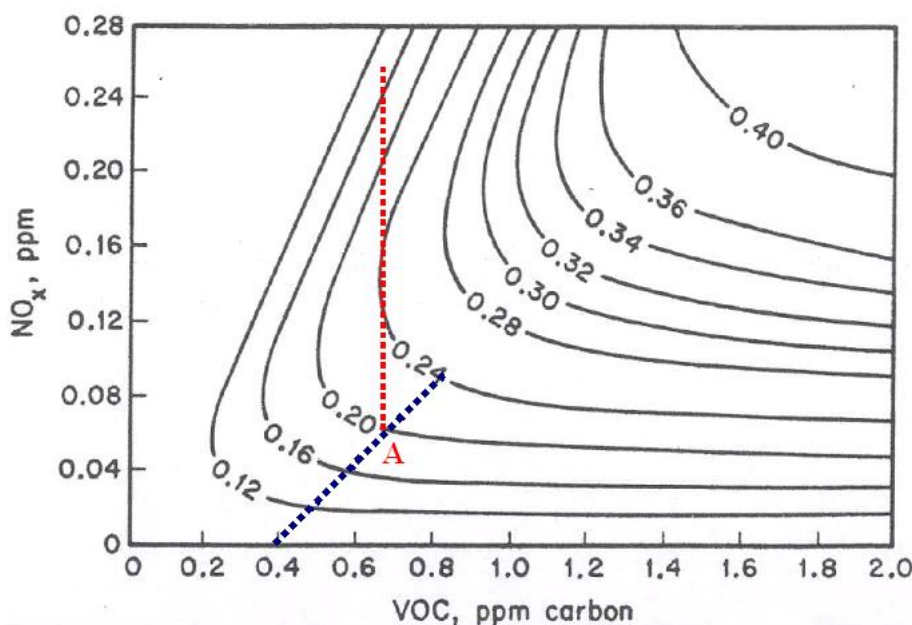


Fig. 17.4: isolinee della concentrazione massima di Ozono calcolate in funzione della concentrazione dei precursori NO_x e COV per definite condizioni meteorologiche.

Consideriamo il punto A nella figura che rappresenta una situazione in cui la concentrazione di Ozono è di circa 200 ppb quando la concentrazione di NO_x e di COV è pari rispettivamente a circa 70 e 700 ppb. Immaginiamo ora che lo scenario emissivo locale comporti un aumento delle emissioni dei due precursori e per questa crescita la concentrazione di NO_x e COV

risultino rispettivamente circa 85 e 900 ppb. Come si vede, anche la concentrazione di Ozono crescerà fino a raggiungere il valore di 240 ppb. Ugualmente, se la concentrazione di NO_x e COV diminuisce (con una politica di riduzione delle emissioni di entrambi i precursori) fino ai valori rispettivamente di 40 e 600 ppb anche la concentrazione di Ozono diminuirà a circa 160 ppb.

Supponiamo, invece, che a partire dalla condizione indicata dal punto A la concentrazione di NO_x aumenti gradualmente a parità di concentrazione dei COV. Inizialmente la concentrazione di Ozono aumenterà fino a raggiungere il valore di circa 250 ppb in corrispondenza di una concentrazione di NO_x di circa 160 ppb. Aumentando ulteriormente la concentrazione degli NO_x la concentrazione di ozono sorprendentemente diminuirà e potrà anche scendere sotto il valore iniziale se l'incremento di concentrazione degli ossidi di Azoto sarà sufficientemente elevato. Considerazioni del tutto analoghe possono essere fatte variando la concentrazione in aria dei VOC a concentrazione costante dei NO_x . Appare quindi chiara la complessità della valutazione delle misure da perseguire nel controllo delle emissioni di NO_x e di COV necessarie per ottenere significative riduzioni della concentrazione di Ozono nelle aree urbane.

17.1.3.6 La chimica troposferica dei composti dello Zolfo

Oltre ai composti dell'Azoto, anche i composti dello Zolfo, ed in particolare il biossido di Zolfo SO_2 e il Dimetilsolfuro (DMS, CH_3SCH_3), partecipano ad una serie di reazioni chimiche in Troposfera. Limitandosi alle reazioni che avvengono in fase gassosa, alle tipiche condizioni della Troposfera il biossido di Zolfo reagisce con il radicale libero $\text{OH}^\bullet$ secondo la catena di reazioni:



Come si vede, a fronte del consumo del radicale $\text{OH}^\bullet$ si ha la produzione del radicale $\text{HO}_2^\bullet$. In presenza di vapor d'acqua, si ha produzione di acido solforico:



In conclusione, il biossido di Zolfo viene trasformato in SO_3 e successivamente in acido solforico. È un'evidenza sperimentale come il biossido di Zolfo venga rimosso dalla Troposfera dai processi di deposizione in un tempo dell'ordine della settimana sia direttamente sia indirettamente attraverso la rimozione dell'acido solforico.

Uno dei composti dello zolfo di una certa importanza è l'Idrogeno Solforato H_2S che reagisce con il radicale ossidrilico secondo la reazione:



che prevede la sua conversione nel radicale $\text{SH}^\bullet$ e in acqua. A sua volta, il radicale $\text{SH}^\bullet$ subisce una lunga serie di reazioni che lo portano a trasformarsi in SO_2 .

Gli oceani producono costantemente in modo naturale il DMS che quindi viene introdotto in Troposfera costantemente. Qui esso subisce una catena costituita da numerose reazioni radicali non tutte completamente note e per i cui dettagli si rimanda a Seinfeld e Pandis (1998).

17.1.3.7 La formazione di Ozono dal monossido di Carbonio

Anche se la produzione di Ozono in Troposfera è prevalentemente pilotata dalle reazioni che coinvolgono i composti dell'Azoto e gli Idrocarburi, comunque esiste anche una catena di reazioni in cui si ha la distruzione del monossido di carbonio CO e la conseguente creazione di ozono. In primo luogo, si ha l'ossidazione del CO con conseguente produzione di CO_2 e di Idrogeno atomico:



L'atomo di Idrogeno reagisce poi con le molecole di Ossigeno e col monossido di Azoto generando NO_2 e il radicale ossidrilico



La formazione di NO_2 per questa via è lenta (la vita media caratteristica è di 10 giorni) e quindi non altera significativamente il ciclo foto stazionario. Una volta disponibile, la molecola di NO_2 in presenza di fotoni con lunghezza d'onda inferiore a 420 nm si fotolizza e si ossida portando alla formazione di Ozono secondo la catena:



17.1.3.8 Alcune osservazioni

Quanto fin qui presentato è solo una parziale presentazione delle reazioni chimiche in fase gassosa che si stabiliscono nell'atmosfera e, comunque, da tutto ciò emerge come la chimica dell'atmosfera e soprattutto della Troposfera presenti una complessità impressionante. Le reazioni sono molte, concatenate tra loro, con percorsi alternativi determinati dalle condizioni fisiche locali dell'atmosfera e soprattutto dalla presenza o dall'assenza di radiazione elettromagnetica di lunghezza d'onda opportuna. Allo stato attuale, le conoscenze sono molte ma sono molti anche i punti oscuri e ciò crea notevoli problemi nella sua modellizzazione perché, non dimentichiamolo, il fine ultimo della nostra discussione è essere in grado di descrivere matematicamente l'atmosfera per poterla simulare o per poterne prevedere le condizioni impiegando modelli matematici.



Fig. 17.5: fotografia della Indoor Smog Chamber al Paul Scherrer Institute (Copyright Paul Scherrer Institute).

Sicuramente ci si può chiedere come sia possibile indagare con mezzi sperimentali la chimica dell'atmosfera. Al Cap. 11 abbiamo studiato come misurare i parametri *fisici* del *PBL*, soprattutto le variabili meteorologiche, e ci siamo resi conto che, se nei pressi della superficie terrestre (diciamo entro i primi 10-100 metri sopra al suolo) tutto è ragionevolmente semplice, studiare la parte alta del *PBL* è un'impresa tuttora ardua pur essendo oggi disponibili sistemi *remote-sensing*. Ma studiare le diverse reazioni in cui sono coinvolte centinaia se non migliaia di specie chimiche diverse, specialmente organiche, e radicali liberi, che spesso presentano una vita media brevissima, non è impresa da poco. Se è possibile ipotizzare uno studio diretto della parte di *PBL* prossima al suolo, così non può essere per la media e alta troposfera. Non ci addentreremo nell'argomento ma ciò che brevemente possiamo dire è che la maggior parte delle informazioni che ora sono disponibili sulle diverse reazioni chimiche in fase gassosa (e non solo) non

provengono direttamente da osservazioni realizzate nell'atmosfera reale, ma derivano da studi di laboratorio. Di fatto, si è percorsa la stessa idea seguita dai fluidodinamici per l'esplorazione fisica di porzioni di *PBL* difficilmente avvicinabili e strumentabili (*Water Tank*, *Gallerie del vento*, ecc.). In pratica, non potendo fisicamente portare là dove serve (magari alla sommità del *PBL*) la delicata e complessa strumentazione di laboratorio per indagare reazioni in cui compaiono specie chimiche e radicali con vita media brevissima che reagiscono tra loro magari in presenza di una radiazione elettromagnetica ad una ben precisa lunghezza d'onda, l'idea è stata quella di riprodurre al suolo le caratteristiche fisiche (pressione, temperatura, umidità, flussi radiativi) e chimiche (presenza di diverse specie chimiche in aria a ben precise concentrazioni) della porzione di atmosfera di interesse. Collettivamente, queste strutture sperimentali prendono il nome di *Smog Chamber*. Per alcune informazioni di maggior dettaglio sulle Smog Chamber si rimanda a Lee e al. (2009), Urb e al. (2012) e Hidy (2019).

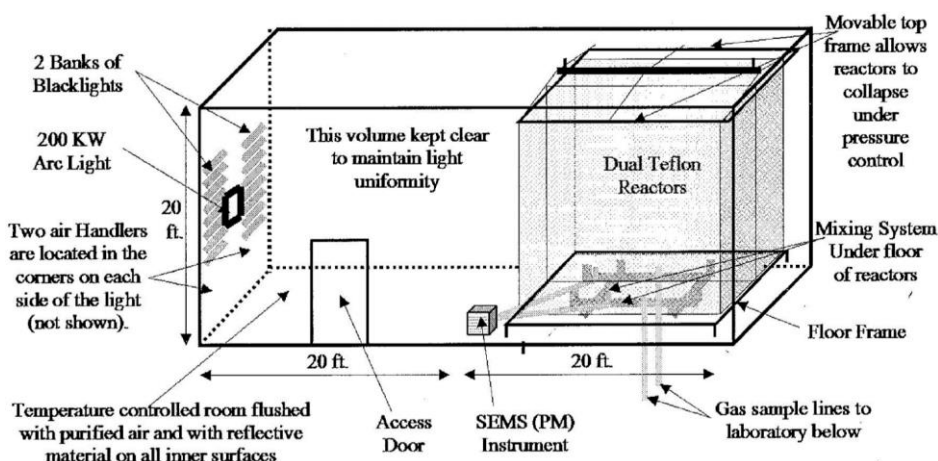


Fig. 17.6: struttura tipica di una indoor smog chamber (Hidy, 2019)

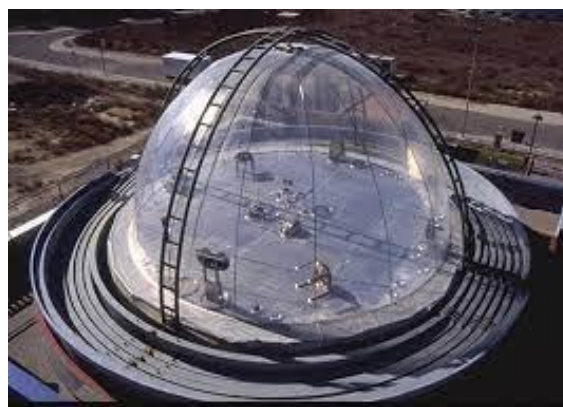


Fig. 17.7: due esempi di outdoor smog chamber (Urb e al, 2012; Lee e al. 2009)

Spesso questi ambienti controllati possono essere di dimensioni ragionevolmente limitate da poter essere contenute all'interno di laboratori (*Indoor Smog Chamber*) per garantire la possibilità di creare nei dettagli gli ambienti chimici, fisici e radiativi voluti e di realizzare misure chimiche e fisiche anche molto sofisticate e complesse. Nella Fig. 17.5 viene mostrata una *indoor smog chamber* collocata all'interno di una struttura di laboratorio che, come si vede, è capannone di tipo industriale. Come si nota, nonostante sia una struttura *indoor*, le sue dimensioni sono comunque ragguardevoli. Nella Fig. 17.6 viene invece mostrata schematicamente la sua architettura. In essa, variando la temperatura, la pressione, il flusso di radiazioni a diverse lunghezze d'onda, la concentrazione delle diverse specie gassose è possibile studiare molti aspetti della chimica

dell'atmosfera in fase gassosa e della fotochimica.

Non sempre le *Smog Chamber* sono di dimensioni limitate e poste all'interno di strutture laboratoriali, ma sono delle vere e proprie costruzioni di dimensioni ragguardevoli poste direttamente nell'ambiente esterno (*Outdoor Smog Chamber*). Due esempi di *outdoor smog chamber* sono mostrati nella **Fig. 17.7**.

17.1.4 GLI SCHEMI CHIMICI

Da quanto presentato ai punti precedenti emerge solo una piccola parte dell'enorme complessità che caratterizza la Chimica della Troposfera in fase gassosa e non c'è da stupirsi se la sua conoscenza non è ancora completa. Di fatto sono centinaia, forse migliaia, le specie chimiche coinvolte in migliaia di reazioni differenti concatenate tra loro formando un quadro piuttosto sconcertante per un modellista il cui obiettivo è la modellizzazione dei fenomeni atmosferici. In pratica, se ci si pone in un'ottica modellistica in cui lo spazio considerato è suddiviso in celle tridimensionali e se si considera all'istante t una di queste celle, al suo interno in teoria potrebbero coesistere centinaia di specie differenti che interagiscono tra loro in centinaia di reazioni concatenate tra loro. Il risultato è che, nota la concentrazione di queste sostanze nella cella al tempo t , per poterne conoscere la concentrazione al *time step* successivo $t + \Delta t$ è necessario risolvere un enorme sistema di equazioni differenziali ordinarie di cinetica chimica, ciascuna delle quali è costituita dall'equazione di cinetica chimica associata ad ogni reazione chimica che ha luogo nella cella nell'intervallo temporale considerato. Tutto ciò deve poi essere ripetuto per ogni cella del dominio di calcolo affinché effettivamente al tempo $t + \Delta t$ si possa arrivare alla conoscenza dei nuovi campi di concentrazione. È chiaramente un'impresa disperata se non si trova un modo per *semplificare operativamente* la Chimica della Troposfera. Infatti, Kerr e Calvert (1984) hanno sviluppato un meccanismo chimico (cioè un insieme di reazioni chimiche) che include più di 1000 reazioni differenti, Mandronich e Calvert (1990) poi hanno prodotto il *NCAR Master Mechanism* che include circa 800 specie chimiche organiche diverse ed infine è stato messo a punto anche un *Master Chemical Mechanism* che considera 2400 specie coinvolte in 7100 reazioni chimiche differenti. La necessità di individuare criteri e metodi per semplificare la Chimica della Troposfera è dunque vitale ai fini modellistici e questa necessità ha condotto allo sviluppo di *Schemi Chimici Condensati* di cui faremo brevemente cenno qui di seguito. Va subito detto che tutti questi schemi semplificati hanno in comune il fatto di trattare esplicitamente le specie inorganiche coinvolte nella chimica della troposfera in fase gassosa che sono tipicamente NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, O₃, O(¹D), O(³P), OH, HO₂, HONO, HNO₃, HNO₄, H₂O₂ e CO. A tali specie devono essere obbligatoriamente aggiunti ammoniaca e biossido di zolfo quando il meccanismo chimico in fase gassosa viene introdotto in un modello per la formazione di aerosol. La differenza profonda tra i diversi schemi chimici sta nel come vengono semplificate le specie organiche e le reazioni che le coinvolgono. Anche se la ricerca in proposito è in continua evoluzione, si possono individuare quattro Schemi chimici condensati, il primo per la sua importanza storica, i due successivi perché effettivamente sono quelli più utilizzati nei modelli fotochimici attualmente in uso ed il quarto per la sua importanza *pedagogica* e che utilizzeremo al Cap. 20 per illustrare come la chimica dell'atmosfera possa essere introdotta effettivamente in un modello Euleriano.

17.1.4.1 Il Meccanismo delle Specie Surrogate

Il meccanismo delle Specie Surrogate è una via di mezzo tra un meccanismo esplicito e un meccanismo aggregato (*lumped*). In pratica, oltre a considerare direttamente le reazioni che coinvolgono le specie inorganiche, cosa comune con tutti gli altri schemi chimici, seleziona un numero ridotto di specie organiche e con esse rappresenta l'intera chimica dei VOC. Il primo meccanismo di questo tipo, noto come *Empirical Kinetics Modeling Approach* (EKMA), è stato sviluppato da Dimitriadis e Dodge (1983) e prevedeva di rappresentare l'intera chimica organica usando il butano (C₄H₁₀) ed il Propene (C₃H₆) come specie surrogate. Opportunamente combinati tra loro,

questi gas organici potevano rappresentare, in termini di reattività complessiva, numerose miscele differenti di VOC. Questo schema chimico condensato è stato impiegato principalmente in un modello a box realizzato per consentire una miglior comprensione della fotochimica e per valutare preventivamente politiche di riduzione delle emissioni di ossidi di azoto e di VOC. Questo è sicuramente il più semplice esempio di Meccanismo delle Specie Surrogate. Esempi molto più complessi sono quelli riportati in Atkinson e al. (1982) e Lurmann e al. (1987) cui si rimanda per i dettagli.

17.1.4.2 Il Meccanismo delle Strutture Aggregate (Lumped Structure)

Un meccanismo chimico di questo tipo è il meccanismo noto come Carbon Bond IV (CB-IV). Dal suo apparire (Gery et al., 1989, 1990; Whitten e al., 1980) anche il CB-IV, come tutti i meccanismi chimici proposti, ha subito delle modifiche nel corso del tempo. Nel Carbon Bond IV vengono considerate 14 specie inorganiche (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , O_3 , $\text{O}(^1\text{D})$, $\text{O}(^3\text{P})$, OH , HO_2 , HONO , HNO_3 , HNO_4 , H_2O_2 , CO). Va notato che anche qui, come in tutti gli altri meccanismi finora sviluppati, la chimica in fase acquosa venga trascurata.

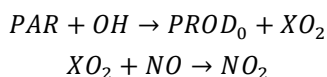
Nella trattazione della chimica organica, invece, il Carbon Bond si differenzia da tutti gli altri meccanismi; infatti, il CB-IV è un meccanismo che segue il cosiddetto *lumped structure approach*, secondo cui le specie organiche vengono raggruppate secondo il tipo di legame tra gli atomi di carbonio. Per esempio, la maggior parte di atomi a singolo legame carbonio (senza riferimento alla molecola in cui essi appaiono) sono rappresentati usando una sola specie condensata di alcani (chiamata PAR) e i doppi legami carbonio-carbonio sono rappresentati usando la specie condensata denominata OLE. Seguendo questo approccio, una molecola come il propene, che contiene un gruppo alchilico e un gruppo a doppio legame carbonio, viene rappresentata come 1 PAR + 1 OLE, mentre una specie come l'*n*-pentano, che contiene 5 gruppi alchilici, è rappresentata come 5 PAR.

Nel CB-IV i reagenti organici e i loro prodotti di reazione sono rappresentati usando 12 specie (tra reali e condensate). Gli alcani e gran parte degli atomi a singolo legame carbonio sono trattati usando la specie condensata PAR. L'etilene viene trattato esplicitamente, dato che reagisce molto più lentamente degli altri alcheni e rappresenta una gran parte delle emissioni di idrocarburi. Al contrario, il doppio legame carbonio negli altri 1-alcheni è rappresentato usando la specie condensata OLE. Gli idrocarburi aromatici sono simulati usando due specie; il toluene è rappresentato esplicitamente (come TOL), mentre la specie condensata XYL viene usata per rappresentare i dialchil-benzeni. Combinazioni tra TOL, PAR e XYL sono ovviamente possibili. La formaldeide invece viene trattata esplicitamente. La componente carbonilica di altre aldeidi è rappresentata usando il surrogato ALD2, la cui chimica è simile all'acetaldeide. La propionaldeide, che contiene un atomo di carbonio in più rispetto all'acetaldeide, viene rappresentata come 1 ALD2 + 1 PAR. ALD2 viene anche usata per simulare gli alcheni interni. L'isoprene è rappresentato esplicitamente, anche a causa della duplice evidenza che le sue reazioni con i radicali liberi sono molto più veloci rispetto a quelle degli altri alcheni e che esso costituisce una parte preponderante delle emissioni biogeniche in zone rurali. Tuttavia, al fine di limitare il numero di specie, alcuni prodotti di reazione dell'isoprene sono simulati usando specie surrogate già incluse nel meccanismo. I terpeni vengono rappresentati come combinazioni di PAR, OLE e ALD2. Nel CB-IV vengono inoltre incluse due specie dicarboniliche: una per rappresentare il metilgliossale e un'altra per rappresentare i composti dicarbonilici insaturi prodotti durante l'ossidazione dei VOC aromatici. Tra i composti carbonilici, gli unici altri prodotti organici di reazione inclusi nel meccanismo sono il PAN per rappresentare i perossiacetilnitrati e il CRES per rappresentare il cresolo e altri prodotti aromatici fenolici.

Al fine di limitare il numero di intermedi organici inclusi nel meccanismo, nel CB-IV viene considerato un radicale perossido universale XO_2 . Ciò che realmente succede in atmosfera è che i VOC reagiscono con OH per produrre radicali perossido RO_2 , che a loro volta reagiscono con NO per produrre NO_2 e radicali alcossidi RO. I radicali RO allora reagiscono con O_2 , decomponendosi o subendo isomerizzazione, dando vita ad una varietà di prodotti organici. Una volta

trattata esplicitamente, una simile catena di reazioni dovrebbe essere inclusa per ognuna delle specie condensate presenti, richiedendo l'inclusione di almeno una decina di specie RO e RO₂ anche solo per questo semplice meccanismo. All'interno del CB-IV si è deciso allora di ignorare le reazioni di decomposizione e isomerizzazione di RO, assumendo che esso reagisca unicamente con O₂. Ciò consente di eliminare RO dal formalismo e di considerare unicamente l'ossidazione del radicale RO₂.

Infine, per evitare anche di dover inserire RO₂ separati per ogni specie organica condensata, molti di tali radicali sono stati eliminati sostituendo gli specifici prodotti organici che si formano durante la conversione NO → NO₂ e aggiungendo un operatore che converte appunto NO a NO₂. In tal modo la sequenza di reazione per le specie PAR diviene:



Quindi il radicale perossido universale XO₂ è semplicemente una specie-contatore che tiene conto delle conversioni NO → NO₂. In aggiunta a XO₂, viene usata anche una seconda specie-contatore (XO₂N) per tenere conto della formazione dei nitrati nelle reazioni di ossidazione dei VOC. In **Tab. 17.2** vengono presentate le specie chimiche contemplate nel meccanismo CB-IV.

	<i>Nome</i>	<i>Descrizione</i>
1	NO	Ossido di azoto
2	NO ₂	Biossido di azoto
3	NO ₃	Radicali N=3
4	N ₂ O ₅	Pentossido di azoto
5	HNO ₃	Acido nitrico
6	HONO	Acido Nitroso
7	PNA	Acido perossinitrico
8	O ₁ D	Atomo di ossigeno (singoletto)
9	O	Atomo di ossigeno (tripletto)
10	OH	Radicale idrossile
11	H ₂ O	Acqua
12	O ₃	Ozono
13	HO ₂	Radicale perossido
14	H ₂ O ₂	Perossido di idrogeno
15	CO	Monossido di carbonio
16	FORM	Formaldeide
17	ALD ₂	Aldeidi con alto peso molecolare
18	C ₂ O ₃	Radicale perossiacilico
19	PAN	Perossiacetilnitrato
20	PAR	Legame carbonio della paraffina
21	ROR	Radicale organico secondario ossi-
22	OLE	Legame carbonio olefinico
23	ETH	Etilene
24	TOL	Toluene
25	CRES	Cresoli e altri fenoli di alto peso molecolare
26	TO ₂	Radicale toluene-idrossile addotto
27	CRO	Radicale metilfenossile
28	OPEN	Frammenti di ossidazione di aromatici superiori
29	XYL	Xilene
30	MGLY	Metilgliossale
31	ISOP	Isoprene
32	XO ₂	Radicale universale per NO → NO ₂
33	XO ₂ N	Radicale universale per NO → nitrati

Tab. 17.2: le specie considerate dalla Schema Chimico Carbon Bond IV

Per tentare di chiarire almeno un po' questo modo di procedere piuttosto criptico, si consideri (Stockwell e al. 2012) una miscela composta da 1.0 ppmV di butano ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$) e di 1 ppmV di Propene ($\text{CH}_3\text{-HC=CH}_2$). Secondo il meccanismo CB-IV il butano presente nella miscela ammonterebbe in realtà a 4.0 ppmC PAR (visto che nella sostanza sono presenti 4 legami singoli di carbonio) mentre il Propene sarebbe equivalente alla somma di 1 ppmC PAR e di 1.0 ppmC OLE. In totale, secondo il CB-IV, questa miscela sarebbe costituita da 5.0 ppmC PAR e di 1.0 ppmC OLE. È quindi evidente che questo tipo di *lumping* perde le informazioni sulla lunghezza originale della catena carboniosa nella specie organica di interesse.

17.1.4.3 Il Meccanismo Lumped Species

Nel *lumped species approach* una specie organica o una specie generalizzata viene utilizzata per rappresentare molecole organiche simili. La similitudine viene spesso determinata dal fatto di reagire in modo analogo con il gruppo ossidrilico OH. Esempi di meccanismi chimici di questo tipo sono SAPRC (Carter 1990), ma anche RADM (Stockwell et al., 1990) e RACM (Stockwell et al., 1997). Qui di seguito verranno fatti alcuni cenni solo al Meccanismo Chimico SAPRC (Statewide Air Pollution Research Center, Università della California, Riverside). Le considerazioni che faremo sul modulo chimico SAPRC si riferiscono al meccanismo dettagliato nella versione del 1990 (Carter, 1990, 2010), discutendo anche il meccanismo condensato e dando rapidi cenni ai mutamenti apportati negli ultimi anni alla struttura del SAPRC.

Nel meccanismo dettagliato di Carter si considerano 60 specie chimiche e circa 160 reazioni (si veda la Tab. 1 e Tab. 2 in Carter 1990). Si hanno specie attive (organiche ed inorganiche) per le quali le equazioni cinetiche vengono risolte esplicitamente, specie prodotto che appaiono solo come prodotti di reazioni e non come reagenti, specie (inorganiche e organiche) stazionarie o all'equilibrio ed infine specie costanti, la cui concentrazione molto elevata non viene praticamente influenzata dalle reazioni.

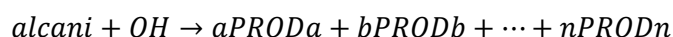
Le reazioni della chimica inorganica sono abbastanza standard e accomunano tutti i moduli chimici oggi disponibili, per la semplice ragione che tale chimica è ben compresa e le costanti cinetiche e i prodotti di reazione sono stabiliti con accuratezza negli studi di laboratorio. Converrà comunque notare che, mentre la chimica inorganica in fase gassosa viene trattata in maniera piuttosto esaustiva, quella in fase acquosa viene completamente rimossa dal modello. Ciò ha ovviamente conseguenze gravi per la chimica dello zolfo e per alcune reazioni della chimica dell'azoto, relative in particolare ad acido nitrico, acido nitroso e radicale nitrato.

Per quanto riguarda la chimica organica, le specie chimiche coinvolte sono molte di più e in SAPRC, come in altri moduli chimici, si è costretti a raggruppare composti simili per meccanismi e velocità di reazione, creando aggregati non realmente esistenti in natura, le cosiddette *specie-gruppo*, che poi vengono fatte reagire come se fossero uniche specie reali. In SAPRC, in particolare, queste *specie-gruppo* vengono dall'applicazione di un *lumped molecule mechanism*, che consiste nel raggruppare le molecole con reattività simili. Ovviamente, nella realtà non esistono reazioni di questo tipo, per cui il problema vero quando si fanno queste semplificazioni è come aggregare prima e come disaggregare alla fine del processo. Prima di tutto, dato che queste reazioni non esistono in natura, è impossibile ricavare sperimentalmente la loro velocità di reazione e i loro prodotti di reazione. Solitamente si aggrega dotando la specie gruppo di costanti cinetiche e prodotti di reazione che vengono da medie pesate di quelle dei suoi componenti. In questo iter è essenziale conoscere la composizione in atmosfera del gruppo stesso e pertanto è necessaria una conoscenza dello stato dell'atmosfera in un dato luogo. Il trasferimento applicativo di un modello viene pertanto inficiato da questo aspetto di regionalità e specificità del meccanismo di aggregazione.

Altro aspetto del meccanismo chimico che non simula la realtà in maniera esatta è l'introduzione di operatori, cioè specie chimiche fittizie, che rappresentano gli effetti delle reazioni delle specie organiche con i radicali presenti nell'atmosfera e che, a loro volta, vengono fatti reagire per ottenere, ad esempio, nitrati organici o NO_2 . Questa strategia consente di non dover descrivere nel modello complesse reazioni a catena.

Nonostante le approssimazioni ora descritte nel meccanismo dettagliato di Carter, questo rimane troppo oneroso dal punto di vista dei tempi di calcolo per un uso applicativo e perciò deve essere ulteriormente semplificato prima di inserirlo in un modello fotochimico. Ciò viene fatto creandone una versione *condensata*, in cui si trascurano alcune reazioni che si ritiene non rilevanti per il problema di studio e si aggregano più specie nelle specie-gruppo. Lo stesso Carter (Carter, 1988) ha predisposto un programma, chiamato PREPPGM, che struttura il meccanismo chimico condensato a partire da quello dettagliato e per il livello di condensazione desiderato. In una *condensazione standard*, dopo questa operazione rimangono nel modulo chimico 54 tra specie chimiche (anche specie-gruppo) e operatori, di cui 37 trattate esplicitamente. In particolare, tra queste ultime si notano 2 aggregati di alcani, 2 di aromatici e 3 di alcheni, raggruppati a seconda delle diverse velocità di reazione, ad eccezione degli alcheni biogenici, il cui gruppo è costituito in funzione della natura del composto organico.

Una caratteristica di SAPRC che vale la pena menzionare è la sua flessibilità nel trattare la chimica organica. Infatti, le reazioni di alcani, alcheni (diversi dall'etilene che viene trattato esplicitamente), aromatici e organici biogenici sono rappresentate usando una cinetica generalizzata e parametri che possono essere specificati dall'utente. Per esempio, le reazioni degli alcani con OH vengono rappresentate da una reazione generalizzata del tipo:



dove $a, b, \dots, n$ sono i coefficienti stechiometrici dei vari prodotti. Nel meccanismo sono incluse delle *look-up tables* che comprendono parametri e costanti di reazione per una sessantina di diversi alcani in modo tale che, a seconda del sistema modellato, l'utente/sperimentatore possa specificare quali specie aggregare insieme. Tali parametri vanno fissati all'inizio della simulazione, possibilmente in base ad inventari delle emissioni o dati relativi alla presenza di idrocarburi nel sistema ad un determinato istante (ad esempio al primo mattino).

I prodotti di reazioni organiche sono trattati in SAPRC in considerevole dettaglio rispetto ad altri meccanismi in uso nei modelli fotochimici. In particolare, sono incluse 10 specie differenti per rappresentare i prodotti carbonilici che vengono dall'ossidazione dei VOC. Formaldeide, acetaldeide, acetone, gliossale e metilgliossale sono trattati esplicitamente. Le aldeidi C3+ sono rappresentate come propionaldeide, i chetoni (escluso l'acetone) sono rappresentati dal metil-etilchetone. Le aldeidi aromatiche sono simulate come benzaldeide e due specie aggiuntive sono usate per rappresentare i carbonilici non saturi prodotti durante la frammentazione degli idrocarburi aromatici. Sono ulteriormente incluse 5 specie separate per i nitrati organici e un'unica specie condensata per i perossidi organici. Infine, 3 ulteriori specie sono incluse per rappresentare fenoli, cresoli e nitrofenoli prodotti durante reazioni di idrocarburi aromatici.

Nel 1993 è stata portata a termine una revisione del meccanismo SAPRC, ora nota come SAPRC-93. In questa revisione è stata rivista la chimica di formaldeide, acetone e PAN; inoltre, le reazioni dell'ozono con gli alcheni sono state modificate, portando all'aggiunta al meccanismo di 6 nuove specie e 6 nuove reazioni. In confronto alla versione precedente, il SAPRC-93 è più reattivo nella propria abilità di generare ozono. Recentemente è stata sviluppata una versione del SAPRC nota come SAPRC-99, dove, sia nel meccanismo dettagliato (Carter, 2000a) che nei meccanismi condensati (Carter, 2000b), viene posta particolare enfasi ad una trattazione più accurata della chimica dei VOC. In particolare, si è ritenuta non più prolungabile la situazione in cui tutti gli aromatici (ad eccezione del benzene) venissero rappresentati da sole 3 specie condensate e si è data più importanza alla chimica dell'isoprene.

17.1.4.4 Il Meccanismo Generic Reaction Set

A differenza degli schemi chimici introdotti in precedenza, il Meccanismo di cinetica chimica *Generic Reaction Set* (GRS) è stato sviluppato in maniera estremamente pragmatica e semiempirica presso il centro di ricerca australiano CSIRO ed è presentato in maniera sintetica in Azzi e Johnson (1991) e Azzi e al. (1992). Il meccanismo di cinetica chimica, a differenza degli altri sopra presentati, parte prevalentemente dalle misure realizzate entro *smog chamber* e si sviluppa

in maniera prevalentemente empirica. Venkatram e al. (1994) l'hanno analizzato nel dettaglio e l'hanno incorporato nel sistema modellistico RODM, verificando che il suo comportamento nella simulazione dell'inquinamento fotochimico standard era del tutto paragonabile a quello previsto dai più corposi schemi chimici CB-IV e SAPRC.

Potremmo dire che questo schema chimico è *minimalista* visto che nella sua versione originale consta di sole sette equazioni di cinetica chimica per sette specie, alcune delle quali reali, altre condensate. In particolare, le specie reali considerate sono solo monossido di azoto NO, il biossido di azoto NO₂, l'ozono O₃, mentre le *specie condensate* considerate sono i ROC (composti organici reattivi), i RP (pool di radicali), i SGN (prodotti gassosi stabili dell'azoto) e i SNGN (prodotti non gassosi stabili dell'azoto). Le reazioni di cui si compone questo *minimale* schema chimico sono raccolte nella **Tab. 17.3**. Come si vede, solo le reazioni 3 e 4 rappresentano reazioni chimiche reali. Le restanti reazioni sono del tutto semi-empiriche e direttamente ottenute dalle numerose misure realizzate in *smog chamber*. In particolare, la Reazione 1 rappresenta in modo totalmente semi-empirico tutti i processi che portano alla produzione di radicali liberi a partire dalla fotodissociazione dei diversi VOC. Va rilevato che la cosa è meno astratta di quel che sembri, dato che sperimentalmente (per lo meno in Australia) tra la concentrazione dei VOC e quella *fittizia* di ROC sembra valere la relazione (in ppm): [ROC] = 0.0067·[VOC]. La Reazione 2 rappresenta poi la conversione del monossido a biossido di azoto causata dai radicali liberi. Come si nota, in questa reazione c'è un netto consumo di radicali liberi e un'analogia perdita di radicali liberi. Infine, le Relazioni 6 e 7 descrivono in maniera sintetica e semiempirica la formazione di nitrati organici e inorganici. Infine, la presenza della sostanza fittizia SNGN (prodotti non gassosi stabili dell'azoto) fa sì che questo schema, a differenza dei precedenti, consenta una stima ancorché grossolana ed approssimata, di una porzione del *particolato secondario* di cui tratteremo brevemente nel seguito.

	Reazione chimica
Reazione 1	$ROC + h\nu \xrightarrow{O_2} RP + ROC$
Reazione 2	$RP + NO \rightarrow NO_2$
Reazione 3	$NO_2 + h\nu \xrightarrow{O_2} NO + O_3$
Reazione 4	$NO + O_3 \rightarrow NO_2$
Reazione 5	$RP + RP \rightarrow RP$
Reazione 6	$RP + NO_2 \rightarrow SGN$
Reazione 7	$RP + NO_2 \rightarrow SNGN$

Tab. 17.3: versione base dello schema chimico GRS

Come detto, il confronto effettuato da Venkatram e al. (1994) tra lo schema GRS e altri schemi più *blasonati* come CB-IV e SAPRC ha condotto ad ottimi risultati per quanto attiene alla produzione di ozono.

Questo schema è stato successivamente esteso ed incorporato nel modello Euleriano TAPM (Hurley, 2008) dedicato non solo alla ricostruzione/simulazione/previsione dello stato fisico della bassa troposfera ma anche alla ricostruzione/simulazione/previsione dei campi di concentrazione sul territorio australiano, sia urbano che rurale. Questo schema, che chiameremo *GRS Esteso*, è documentato direttamente nel manuale d'uso del modello TAPM da cui traiamo tutte le informazioni. Essendo comunque di complessità ridotta, in questa sede è possibile fornire tutti i dettagli che lo caratterizzano.

In primo luogo, le specie considerate (tra reali e fittizie) sono salite a 13; in particolare le specie reali sono il monossido di azoto NO, il biossido di azoto NO₂, l'ozono O₃, il perossido di idrogeno H₂O₂, il biossido di zolfo SO₂, mentre le *specie condensate* considerate sono i ROC (composti organici reattivi), i RP (pool di radicali), i SGN (prodotti gassosi stabili dell'azoto) e i SNGN (prodotti non gassosi stabili dell'azoto), i SNGS (prodotti stabili non gassosi dello zolfo) e

i SNGOC (i prodotti stabili non gassosi del carbonio). Lo schema *GRS Esteso* prevede che le 13 specie (reali e fittizie) compaiano in 10 reazioni di cinetica chimica. Nella **Tab. 17.4** viene mostrato l'elenco delle 10 relazioni di cinetica chimica prevista dallo schema ed i rispettivi tassi di reazione. Preliminare a tutto va detto che le concentrazioni delle diverse specie coinvolte sono espresse in *ppb*.

	Reazione chimica	Tasso di reazione
Reazione 1	$ROC + h\nu \xrightarrow{O_2} RP + ROC + \eta \cdot SNGOC$	$R_1 = k_1[ROC]$
Reazione 2	$RP + NO \rightarrow NO_2$	$R_2 = k_2[RP] \cdot [NO]$
Reazione 3	$NO_2 + h\nu \xrightarrow{O_2} NO + O_3$	$R_3 = k_3[NO_2]$
Reazione 4	$NO + O_3 \rightarrow NO_2$	$R_4 = k_4[NO] \cdot [O_3]$
Reazione 5	$RP + RP \rightarrow RP + \alpha H_2O_2$	$R_5 = k_5[RP] \cdot [RP]$
Reazione 6	$RP + NO_2 \rightarrow SGN$	$R_6 = k_6[RP] \cdot [NO_2]$
Reazione 7	$RP + NO_2 \rightarrow SNGN$	$R_7 = k_7[RP] \cdot [NO_2]$
Reazione 8	$RP + SO_2 \rightarrow SNGS$	$R_8 = k_8[RP] \cdot [SO_2]$
Reazione 9	$H_2O_2 + SO_2 \rightarrow SNGS$	$R_9 = k_9[H_2O_2] \cdot [SO_2]$
Reazione 10	$O_3 + SO_2 \rightarrow SNGS$	$R_{10} = k_{10}[O_3] \cdot [SO_2]$

Tab. 17.4: versione estesa dello schema chimico *GRS* usato nel modello *TAPM* (Hurley 2008)

Alcune delle 10 costanti di reazione sono considerate dallo schema delle costanti numeriche ed in particolare:

$$k_5 = 10/60 \quad k_6 = k_7 = 0.12/60 \quad k_8 = 0.003/60 \quad [17.72a]$$

È interessante notare come le 4 costanti di reazione assumano valori molto diversi tra loro. In effetti il rapporto tra k_5 e k_8 è dell'ordine di 10^4 . Mostrano, invece, una dipendenza dalla temperatura locale T (K) le costanti di reazione k_2 e k_4 ed in particolare risultano espresse come:

$$k_2 = 358/(60 \cdot T) \quad k_4 = \frac{924}{60 \cdot T} \exp\left[-\frac{1450}{T}\right] \quad [17.72b]$$

Le reazioni 1 e 3 sono reazioni fotochimiche e le due rispettive costanti di reazione sono espresse in termini di temperatura T , di radiazione solare globale R_g ($W \cdot m^{-2}$) e di angolo di zenit Z ($^\circ$) nella maniera seguente:

$$k_3 = 0.0001 \cdot \delta \cdot T \cdot \frac{R_g}{60} \quad k_1 = f \cdot k_3 \quad [17.72c]$$

dove:

$$\delta = \begin{cases} 4.23 + 1.09/\cos Z & \text{se } 0 \leq Z < 47 \\ 5.82 & \text{se } 47 \leq Z < 64 \\ -0.997 + 12(1 - \cos Z) & \text{se } 64 \leq Z \leq 90 \end{cases} \quad [17.72d]$$

$$f = \exp\left[-4700 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{316}\right)\right] \quad [17.72e]$$

Le costanti di reazione k_9 e k_{10} si riferiscono a reazioni in fase acquosa (che tratteremo al punto successivo). Per la loro determinazione lo schema per prima cosa quantifica la presenza di acqua liquida in aria. Se ρ e ρ_w sono rispettivamente la densità dell'aria e dell'acqua e se la presenza di acqua liquida in aria è quantificata dall'umidità specifica q_L , allora la frazione di acqua liquida in aria espressa in termini volumetrici è L , pari a:

$$L = q_L \rho / \rho_w \quad [17.73a]$$

Inoltre, sia noto il pH dell'acqua liquida. In questo caso la concentrazione di ioni H^+ sarà per

definizione pari a:

$$[H^+] = 10^{-pH} \quad [17.73b]$$

Se R è la costante dei gas ($0.082 \text{ L} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), le espressioni analitiche di k_9 e k_{10} sono:

$$k_9 = \frac{7.45 \cdot 10^7 [H^+] \cdot \alpha_1}{1 + 13 \cdot [H^+]} \cdot K_{H_S(IV)} \cdot K_{H_H_2O_2} \cdot L \cdot R \cdot T \cdot 10^{-9} \quad [17.73c]$$

$$k_9 = (2.4 \cdot 10^4 \alpha_0 + 3.7 \cdot 10^5 \alpha_1 + 1.5 \cdot 10^9 \alpha_2) \cdot K_{H_S(IV)} \cdot K_{H_O_3} \cdot L \cdot R \cdot T \cdot 10^{-9} \quad [17.73d]$$

dove:

$$\alpha_0 = \frac{K_{H_0_SO_2}}{K_{H_S(IV)}} \quad \alpha_1 = \alpha_0 \frac{K_{H_1_SO_2}}{[H^+]} \quad \alpha_2 = \alpha_1 \frac{K_{H_2_SO_2}}{[H^+]} \quad [17.73e]$$

In queste relazioni sono presenti i 6 coefficienti seguenti, tutti che non devono avere valori superiori $(L \cdot R \cdot T)^{-1}$:

$$K_{H_S(IV)} = K_{H_0_SO_2} \cdot \left[1 + \frac{K_{H_1_SO_2}}{[H^+]} \cdot \left(1 + \frac{K_{H_2_SO_2}}{[H^+]} \right) \right] \quad [17.73f]$$

$$K_{H_0_SO_2} = 1.24 \cdot \exp \left[-3120 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad [17.73g]$$

$$K_{H_1_SO_2} = 1.29 \cdot 10^{-2} \cdot \exp \left[-2080 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad [17.73h]$$

$$K_{H_2_SO_2} = 6.014 \cdot 10^{-8} \cdot \exp \left[-1120 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad [17.73i]$$

$$K_{H_H_2O_2} = 7.1 \cdot 10^4 \cdot \exp \left[-7250 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad [17.73j]$$

$$K_{H_O_3} = 9.4 \cdot 10^{-3} \cdot \exp \left[-2520 \cdot \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad [17.73k]$$

Per completare la presentazione dello schema chimico è necessario specificare i due *coefficienti di rendimento (yield coefficients)* α e η che risultano espressi come:

$$\alpha = \text{MAX} \left[0.03; \exp \left(-0.0261 \cdot \frac{[ROC]}{[NO_x]} \right) \right] \quad [17.73l]$$

$$\eta = 0.1$$

Nella implementazione pratica di questo schema chimico nel modello TAPM, vengono apportati alcuni raggruppamenti utili:

1. si definiscono la specie NO_x e la specie SP_x come:

$$[NO_x] = [NO] + [NO_2] \quad [SP_x] = [O_3] + [NO_2] \quad [17.74]$$

che sostituiscono NO e O_3 nello schema;

2. infine, si ricombinano in maniera opportuna i diversi prodotti di reazione solidi ($SNGOC$, $SNGN$, $SNGS$) in modo da ottenere la specie AMP (*Airborne Particulate Matter*) e FPM (*Fine Particulate Matter*) le cui concentrazioni, a differenza delle specie gassose, risultano espresse in $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.

Il risultato finale dello schema chimico è il seguente insieme di tassi di reazione per ciascuna delle specie (gassosa o particellare) considerata:

$$R_{[APM]} = F_{CH_2} \cdot \eta \cdot R_1 + F_{HNO_3} R_7 + F_{H_2SO_4} (R_8 + R_9 + R_{10}) \quad [17.75a]$$

$$R_{[FPM]} = F_{CH_2} \cdot \eta \cdot R_1 + 0.5 \cdot F_{HNO_3} R_7 + F_{H_2SO_4} (R_8 + R_9 + R_{10}) \quad [17.75b]$$

$$R_{[SO_2]} = -R_8 - R_9 - R_{10} \quad [17.75c]$$

$$R_{[NO_X]} = -R_6 - R_7 \quad [17.75d]$$

$$R_{[ROC]} = 0 \quad [17.75e]$$

$$R_{[SP_X]} = R_2 - R_6 - R_7 - R_{10} \quad [17.75f]$$

$$R_{[NO_2]} = R_2 - R_3 + R_4 - R_6 - R_7 \quad [17.75g]$$

$$R_{[RP]} = R_1 - R_2 - R_5 - R_6 - R_7 - R_8 \quad [17.75h]$$

$$R_{[H_2O_2]} = \alpha R_5 - R_9 \quad [17.75i]$$

dove $F_{CH_2} = 0.57$, $F_{HNO_3} = 2.6$ e $F_{H_2SO_4} = 4.0$.

Lo schema chimico GRS Esteso è stato presentato in tutti i suoi dettagli così come è implementato nel codice numerico TAMP. La sua relativa semplicità ci sarà utile nel Cap. 20 per mostrare come trattare le reazioni chimiche in un modello Euleriano di Qualità dell'Aria.

17.2 CHIMICA DELL'ATMOSFERA IN FASE ACQUOSA

Le diverse specie gassose, sia quelle primarie emesse direttamente dalle sorgenti naturali e antropiche che quelle secondarie originate dalle reazioni chimiche in fase gassosa, vengono trasportate nell'atmosfera dal moto medio dell'aria e disperse dalla turbolenza in essa presente. Tra esse va annoverata anche l'acqua in fase vapore, più concentrata nella parte bassa del *PBL* in prossimità del suolo. In questo loro percorso caotico nello spazio, le molecole di tutte queste specie possono molto spesso incontrare dell'acqua in fase liquida prevalentemente concentrata nelle nuvole.

Senza entrare nei dettagli sulla fisica, la dinamica e la microfisica delle nubi (Jacobson, 2005) e in estrema sintesi, in certe porzioni dell'atmosfera, spesso alla sommità del *PBL*, in condizioni favorevoli di temperatura e pressione, quando l'umidità relativa dell'aria è superiore alla saturazione e sono presenti particelle solide di piccolissime dimensioni (*nuclei di condensazione*), si vengono a formare gocce d'acqua liquida o cristalli di ghiaccio attorno ai nuclei di condensazione che si aggregano tra loro formando le nubi. Teniamo presente che la copertura nuvolosa di vario tipo (stratocumuli, strati, nimbostrati, altocumuli, altostrati, cirri, cirrostrati, cirrocumuli, cumuli, cumulonembi) sovrasta costantemente circa il 60% della superficie terrestre. Le nubi, in sostanza, sono un raggruppamento di idrometeore, cioè di particelle di acqua in fase liquida o solida, e se ci limitiamo a considerare solo la componente liquida, nelle nubi la concentrazione di gocce d'acqua liquida varia da 10 a 1000 gocce·cm⁻³, mentre il loro diametro si colloca nell'intervallo tra 1 e 100 μm, con un diametro medio di 10÷20 μm.

Consideriamo ora un qualsiasi gas che incontra lungo il suo cammino una goccia d'acqua liquida (o una particella solida con superficie completamente coperta da acqua liquida) e cerchiamo di capire che cosa succede nella loro interazione. L'incontro del gas con la goccia d'acqua comporta che si vengano ad attivare sequenzialmente i seguenti processi elementari:

- in primo luogo, le molecole del gas vengono a contatto con la superficie esterna della goccia e ciò favorisce un loro trasferimento parziale attraverso l'interfaccia aria-superficie esterna del liquido. A questo punto, le molecole del gas hanno iniziato il loro percorso all'interno della goccia d'acqua. Ovviamente non tutte le molecole di gas che vengono in contatto con la superficie esterna della goccia penetrano al suo interno;
- le molecole di gas che sono riuscite ad attraversare l'interfaccia aria-superficie esterna della goccia, si diffondono nell'ambiente acquoso dissociandosi in ioni. Ciò avviene attraverso una serie di *reazioni chimiche reversibili* che raggiungono l'*equilibrio*. Il fenomeno di diffusione è praticamente istantaneo. Infatti (Jacobson 2005) il *tempo caratteristico* $\tau_{ad,q}$ per la diffusione di una specie gassosa q caratterizzata da un coefficiente di diffusività in acqua $D_{aq,q}$ entro una goccia supposta sferica di raggio r_i è data da:

$$\tau_{ad,q} = \frac{r_i^2}{\pi^2 D_{aq,q}} \quad [17.76]$$

Se, per esempio, consideriamo una goccia d'acqua di diametro 10 μm e se un valore tipico per il coefficiente di diffusività di un gas in acqua è di $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, allora è facile vedere che $\tau_{ad,q} = 0.0041 \text{ s}$. In pratica la diffusione del gas nella goccia è immediata;

- successivamente in termini logici e contemporaneamente in termini temporali, le specie dissolte penetrano all'interno della goccia e ciò può dar luogo a reazioni chimiche irreversibili con la formazione di nuove specie che restano intrappolate nella goccia d'acqua. Il tempo caratteristico che contraddistingue la reattività chimica in fase gassosa è dello stesso ordine di $\tau_{ad,q}$, quindi praticamente immediata.

Quindi l'interporsi lungo il cammino di un gas di una serie di gocce d'acqua fornisce l'ambiente adatto ed ideale perché si sviluppino alla fine una serie di reazioni chimiche in fase acquosa molto rilevanti per l'inquinamento atmosferico.

Senza intrare in dettagli complessi, qui cercheremo di presentare in maniera sintetica i processi principali che intervengono nell'interazione tra gas atmosferici, primari e secondari, con le idrometeore in fase liquida. Tutto ciò varrà anche per le particelle solide quando la loro superficie è completamente ricoperta da acqua liquida.

17.2.1 REAZIONI REVERSIBILI: CHIMICA DELL'EQUILIBRIO

Per il momento non è importante considerare reazioni in fase liquida, visto che l'obiettivo che ci si prefigge è lo studio delle reazioni reversibili in equilibrio. Per questo, ipotizziamo che tra le quattro generiche specie gassose A, B, C, D intervenga la reazione reversibile seguente:



Essa, nella realtà, è la scrittura sintetica di due distinte reazioni che hanno luogo contemporaneamente. La prima, la reazione forward, è:



caratterizzata da una costante di reazione k_f e da un tasso di reazione $Rate_f = k_f[A]^a[B]^b$ ed è attiva contemporaneamente alla reazione reverse:



caratterizzata da una costante di reazione k_r e da un tasso di reazione $Rate_r = k_r[C]^c[D]^d$. Dato che ad una data temperatura una reazione reversibile esprime nella realtà un equilibrio tra la reazione forward e la reazione reverse:

$$Rate_f = Rate_r \quad [17.77d]$$

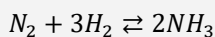
allora, per la reazione (17.77a) si definisce la *Costante di Equilibrio* K_{eq} come il rapporto:

$$K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = \frac{k_f}{k_r} \quad [17.77e]$$

Le costanti di equilibrio sono note sperimentalmente per molte reazioni reversibili di interesse.

Esercizio 17.9

Consideriamo la reazione reversibile in fase gassosa:



La Costante di Equilibrio per questa reazione reversibile è quindi pari a:

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

Il Principio di Le Chatelier asserisce che se si perturba un sistema fisico in equilibrio, tale sistema reagisce mutando il proprio stato in maniera tale da compensare la perturbazione e ritornare all'equilibrio. Applicando questo principio si possono fare le seguenti asserzioni:

- Se aumenta la concentrazione di N_2 o di H_2 ci sarà inevitabilmente uno spostamento verso destra dell'equilibrio con conseguente aumento della produzione di ammoniaca.
- Un aumento di pressione favorirà la reazione *forward* perché questa reazione riduce il numero di molecole e causa una diminuzione di pressione.
- Un aumento di temperatura favorisce il processo che assorbe il calore aggiunto all'ambiente in cui si ha la reazione (reazioni endotermiche) mentre una diminuzione di calore favorisce un processo che rilascia calore (processo esotermico).

Queste considerazioni sulle reazioni chimiche reversibili hanno validità del tutto generale e nel seguito le applichiamo alle reazioni in fase acquosa.

17.2.2 EQUILIBRI CHIMICI IN FASE ACQUOSA E LA LEGGE DI HENRY

Una volta dissolti in acqua, numerose specie chimiche gassose si dissociano in ioni. Questa dissociazione è un processo reversibile che raggiunge l'equilibrio. Consideriamo un generico gas A che si dissolve entro uno straterello di acqua che, per semplicità, supponiamo orizzontale. Quindi dal punto di vista fisico esisterà un ambiente gassoso (sopra l'acqua), in cui il gas A presenta una pressione parziale p_A , in equilibrio con la soluzione acquosa sottostante in cui il gas è presente alla concentrazione $[A]$.

La Legge di Henry asserisce che, all'equilibrio, la pressione parziale del gas A sopra la soluzione è proporzionale alla concentrazione del gas nella soluzione, quindi:

$$[A(aq)] = H_A \cdot p_A \quad [17.78]$$

dove H_A è la *Costante della Legge di Henry* normalmente espressa in ($\text{moli} \cdot \text{litro}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$). È invalso l'uso di abbreviare la scrittura dell'unità di concentrazione molare ($\text{moli} \cdot \text{litro}^{-1}$) con la semplice scritta (M), quindi l'unità di misura della Costante della Legge di Henry è ($M \cdot \text{atm}^{-1}$). Si ricordi poi che $1 \text{ atm} = 1013.25 \text{ mbar}$. Nella **Tab. 17.5** sono stati raccolti i valori, relativi alla temperatura di 298 K, della Costante della legge di Henry per alcuni gas di atmosferici.

Specie	Costante legge di Henry H_A ($M \cdot \text{atm}^{-1}$)
O_2	$1.3 \cdot 10^{-3}$
NO	$1.9 \cdot 10^{-3}$
NO_2	$1.0 \cdot 10^{-2}$
SO_2	1.23
OH	25.0
NH_3	62.0
HCl	727.0
H_2O_2	$7.45 \cdot 10^4$
HNO_3	$2.1 \cdot 10^5$
NO_3	$2.1 \cdot 10^5$

Tab. 17.5: valori della Costante della Legge di Henry per alcuni gas atmosferici (a 298 K)

Per definizione, i gas più solubili sono quelli per cui H_A è elevato. In pratica:

- una specie è praticamente insolubile se $H_A < 10^3 M \cdot \text{atm}^{-1}$,

- è moderatamente solubile se $10^3 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1} < H_A < 10^5 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$
- è molto solubile se $H_A > 10^5 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$

Su queste basi possiamo studiare sinteticamente gli equilibri in fase acquosa che rivestono un importante ruolo in atmosfera, basandoci prevalentemente su Seinfeld e Pandis (1998).

17.2.2.1 Equilibrio per l'Acqua pura e pH

L'acqua stessa si dissocia in ioni formando l'ione idrogeno H^+ e l'ione idrossile OH^- secondo la reazione reversibile:



e la costante di equilibrio è data da:

$$K'_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad [17.79b]$$

che è pari a $1.82 \cdot 10^{-16} \text{ M}$ alla temperatura di 298 K. Tuttavia, la concentrazione di molecole di acqua è così elevata (circa 55.5 M) e gli ioni formati sono così poco numerosi che la concentrazione $[H_2O]$ resta virtualmente costante. Perciò la concentrazione molare dell'acqua pura può essere incorporata nella costante di equilibrio per dare:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad [17.79c]$$

che a 298 K risulta pari a $1.0 \cdot 10^{-14} \text{ M}^2$. Dato che ogni molecola di acqua pura dissociandosi produce esattamente uno ione idrogeno e uno ione idrossile, allora $[H^+] = [OH^-]$. Così a 298 K:

$$[H^+] = [OH^-] = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ M} \quad [17.79d]$$

Introducendo la definizione di *pH* dell'acqua come:

$$pH = -\log_{10}[H^+] \quad [17.79e]$$

si vede che il *pH* per l'acqua pura vale esattamente 7.

17.2.2.2 Equilibrio CO_2 – Acqua

Al momento della dissoluzione in acqua, la CO_2 idrolizza, cioè una molecola di CO_2 si combina con una molecola di H_2O per formare una molecola idratata $CO_2 \cdot H_2O$. Per brevità, spesso alla notazione $CO_2 \cdot H_2O$ si sostituisce la notazione $CO_2(aq)$. A sua volta, la molecola idratata $CO_2 \cdot H_2O$ si dissocia due volte in modo reversibile formando ioni carbonato e bicarbonato, quindi:



Ricordando la Legge di Henry, se p_{CO_2} è la pressione parziale della CO_2 sopra la soluzione acquosa, le costanti di equilibrio per queste reazioni sono rispettivamente pari a:

$$H_{CO_2} = \frac{[CO_2 \cdot H_2O]}{p_{CO_2}} \quad [17.81a]$$

$$K_{c1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2 \cdot H_2O]} \quad [17.81b]$$

$$K_{c2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad [17.81c]$$

dove H_{CO_2} è la costante di equilibrio per la CO_2 idrolizzata (cioè la Costante della Legge di Henry)

e K_{c1} e K_{c2} sono le due costanti di equilibrio per la CO_2 dissolta in acqua. Da queste relazioni è facile ottenere la concentrazione di ognuna delle specie in soluzione che sono date da:

$$[CO_2 \cdot H_2O] = H_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \quad [17.81d]$$

$$[HCO_3^-] = \frac{K_{c1}[CO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]} = \frac{H_{CO_2} \cdot K_{c1} \cdot p_{CO_2}}{[H^+]} \quad [17.81e]$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_{c2}[HCO_3^-]}{[H^+]} = \frac{H_{CO_2} \cdot K_{c1} \cdot K_{c2} \cdot p_{CO_2}}{[H^+]^2} \quad [17.81f]$$

Quindi la concentrazione totale della CO_2 dissolta in acqua risulta pari a:

$$[CO_2^T] = [CO_2 \cdot H_2O] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = H_{CO_2} \cdot p_{CO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_{c1}}{[H^+]} + \frac{K_{c2}}{[H^+]^2}\right) \quad [17.81g]$$

Notando la similitudine di questa relazione con la Legge di Henry, possiamo ora definire un valore effettivo della costante di Henry per la CO_2 come:

$$H_{CO_2}^* = H_{CO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_{c1}}{[H^+]} + \frac{K_{c2}}{[H^+]^2}\right) \quad [17.81h]$$

quindi:

$$[CO_2^T] = H_{CO_2}^* \cdot p_{CO_2} \quad [17.81i]$$

17.2.2.3 Equilibrio SO_2 – Acqua

Il comportamento della SO_2 in soluzione acquosa è qualitativamente simile a quello della CO_2 . Pertanto, se la pressione parziale della SO_2 è p_{SO_2} , la sua dissoluzione in una soluzione acquosa determina l'instaurarsi delle seguenti relazioni di equilibrio:



con:

$$H_{SO_2} = \frac{[SO_2 \cdot H_2O]}{p_{SO_2}} \quad [17.82d]$$

$$K_{s1} = \frac{[H^+][HSO_3^-]}{[SO_2 \cdot H_2O]} \quad [17.82e]$$

$$K_{s2} = \frac{[H^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]} \quad [17.82f]$$

Alla temperatura di 298 K, le costanti di equilibrio delle (17.82b-c) valgono $K_{s1} = 1.3 \cdot 10^{-2}$ M e $K_{s2} = 6.6 \cdot 10^{-8}$ M. La concentrazione delle specie dissolte risulta poi pari a:

$$[SO_2 \cdot H_2O] = H_{SO_2} \cdot p_{SO_2} \quad [17.82g]$$

$$[HSO_3^-] = \frac{K_{s1}[SO_2 \cdot H_2O]}{[H^+]} = \frac{H_{SO_2} \cdot K_{s1} \cdot p_{SO_2}}{[H^+]} \quad [17.82h]$$

$$[SO_3^{2-}] = \frac{K_{s2}[HSO_3^-]}{[H^+]} = \frac{H_{SO_2} \cdot K_{s1} \cdot K_{s2} \cdot p_{SO_2}}{[H^+]^2} \quad [17.82i]$$

Alla fine, la concentrazione totale dello zolfo in stato di ossidazione 4 dissolto in acqua, indicato sinteticamente come $S(IV)$, è dato da:

$$[S(IV)] = [SO_2 \cdot H_2O] + [HSO_3^-] + [SO_3^{2-}] \quad [17.83a]$$

cioè:

$$[S(IV)] = H_{SO_2} \cdot p_{SO_2} \cdot \left(1 + \frac{K_{s1}}{[H^+]} + \frac{K_{s2}}{[H^+]^2}\right) \quad [17.83b]$$

17.2.2.4 Equilibrio Ammoniacale – Acqua

L'ammoniaca è uno dei gas atmosferici più importanti. La sua dissoluzione in acqua porta alle relazioni reversibili:



con:

$$H_{NH_3} = \frac{[NH_3 \cdot H_2O]}{p_{NH_3}} \quad [17.84c]$$

$$K_{a1} = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]} \quad [17.84d]$$

Alla temperatura di 298 K, $K_{NH_3} = 62$ M e $K_{a1} = 1.7 \cdot 10^{-5}$ M.

La concentrazione di NH_4^+ è pari a:

$$[NH_4^+] = \frac{K_{a1}[NH_3 \cdot H_2O]}{[OH^-]} = \frac{H_{NH_3}K_{a1}}{K_w} p_{NH_3} [H^+] \quad [17.84e]$$

dove K_w è la costante di dissociazione dell'acqua (17.79c). La concentrazione totale dell'ammoniaca complessivamente dissolta in acqua è quindi pari a:

$$[NH_3^T] = [NH_3 \cdot H_2O] + [NH_4^+] = H_{NH_3} \cdot p_{NH_3} \cdot \left(1 + \frac{K_{a1}[H^+]}{K_w}\right) \quad [17.83a]$$

e la frazione della concentrazione dell'ione ammonio rispetto a quella dell'ammoniaca è

$$\frac{[NH_4^+]}{[NH_3^T]} = \frac{K_{a1}[H^+]}{K_w + K_{a1}[H^+]} \quad [17.83b]$$

Per valori di pH inferiori a 8, $K_{a1}[H^+] \gg K_w$ e quindi

$$[NH_3^T] \cong [NH_4^+] \quad [17.83c]$$

Perciò, nelle condizioni tipiche dell'atmosfera praticamente tutta l'ammoniaca dissolta nelle nubi è nella forma di ione ammonio.

17.2.2.5 Equilibrio Acido Nitrico – Acqua

L'acido nitrico è uno dei gas atmosferici più solubili in acqua e possiede una costante di Henry $H_{HNO_3} = 2.1 \cdot 10^5 \text{ M} \cdot \text{atm}^{-1}$. Dopo la sua dissociazione descritta dalla reazione reversibile:



l'acido nitrico si dissocia in ione nitrato incrementando ulteriormente la propria solubilità:



La costante di dissociazione per il nitrato è:

$$K_{n1} = \frac{[NO_3^-][H^+]}{[HNO_3(aq)]} \quad [17.84c]$$

che alla temperatura di 298 K vale 15.4 M.

La concentrazione nella soluzione acquosa dell'acido nitrico totale dissolto ammonta quindi a:

$$[HNO_3^T] = [HNO_3(aq)] + [NO_3^-] \quad [17.85a]$$

ed usando la legge di Henry

$$[HNO_3(aq)] = H_{HNO_3} p_{HNO_3} \quad [17.85b]$$

Sostituendo il tutto nella relazione della costante di dissociazione all'equilibrio, si ha che la concentrazione dell'ione nitrato è pari a:

$$[NO_3^-] = \frac{H_{HNO_3} K_{n1}}{[H^+]} p_{HNO_3} \quad [17.85c]$$

Quindi l'ammontare totale di acido nitrico dissolto in acqua e in equilibrio risulta pari a:

$$[HNO_3^T] = H_{HNO_3} \left(1 + \frac{K_{n1}}{[H^+]} \right) p_{HNO_3} \quad [17.85d]$$

Dato che $K_{n1}/[H^+] \gg 1$, $[NO_3^-] \gg [HNO_3(aq)]$, quindi l'acido nitrico dissolto nelle nubi si trova solo come ione nitrato.

17.2.2.6 Altri Equilibri importanti in atmosfera

Oltre agli equilibri in fase acquosa presentati ai punti precedenti se ne possono considerare altri, probabilmente di importanza inferiore. In particolare, vanno menzionati:

- l'equilibrio perossido di idrogeno-acqua
- l'equilibrio ozono-acqua
- l'equilibrio ossidi di azoto-acqua
- l'equilibrio acido formico-acqua
- l'equilibrio radicali OH e HO₂ - acqua

Informazioni dettagliate in proposito vengono fornite da Seinfeld e Pandis (1998).

17.2.3 REAZIONI CHIMICHE IRREVERSIBILI IN FASE ACQUOSA

Una volta che le molecole di gas che sono riuscite a superare la barriera costituita dall'interfaccia aria-superficie liquida si dissolvono in maniera praticamente istantanea in ioni, come mostrato nei punti precedenti, e contemporaneamente si possono attivare delle reazioni chimiche, questa volta irreversibili, con cui effettivamente ha luogo il trasferimento definitivo dall'ambiente gassoso alle idrometeore di alcune specie chimiche importanti.

17.2.3.1 Trasformazione da S(IV) a S(VI) e chimica dello zolfo

La conversione in fase acquosa della SO₂ a generico solfato, indicato anche come S(VI) poiché lo zolfo si trova nello stato di ossidazione 6, è considerata la più importante trasformazione chimica in fase acquosa che ha luogo nelle gocce d'acqua delle nuvole. Per S(VI) si intende normalmente l'insieme delle tre specie seguenti: l'acido solforico H₂SO₄, l'ione bisolfato HSO₄⁻ e l'ione solfato SO₄²⁻. Come si è visto, la dissoluzione dell'SO₂ in acqua porta alla formazione di tre specie chimiche: SO₂ idratata (SO₂ · H₂O), lo ione bisolfito (HSO₃⁻) e lo ione solfito (SO₃²⁻). Nell'intervallo di pH di interesse atmosferico (in pratica compreso tra 2 e 7) la maggior parte di S(IV) si presenta sotto forma di HSO₃⁻, mentre a bassi valori di pH (pH < 2), tutto lo S(IV) si presenta come SO₂ · H₂O. A valori di pH più elevati (pH > 7), invece, SO₃²⁻ è lo stato di S(IV) preferito. Poiché le singole dissociazioni sono rapide e avvengono in tempi di millisecondi o meno, durante una reazione che consuma una delle tre specie, SO₂ · H₂O, HSO₃⁻ o SO₃²⁻, gli equilibri in fase acquosa corrispondenti vengono ristabiliti istantaneamente.

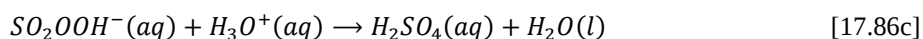
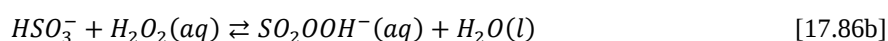
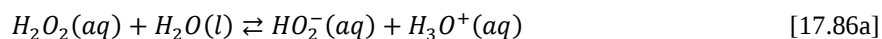
Sono state identificate diverse vie per la trasformazione di S(IV) in S(VI) che coinvolgono reazioni di S(IV) con O₃, H₂O₂, O₂ (catalizzato da Mn(II) e Fe(III)), OH, SO₅⁻, HSO₅⁻, SO₄⁻, PAN,

CH_3OOH , $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OOH}$, HO_2 , NO_3 , NO_2 , HCHO e $\text{Cl}_2^- \text{Cl}^-$ 2. Qui presentiamo solo alcune delle più importanti reazioni di trasformazione.

Ossidazione di S(IV) per mezzo dell'perossido di idrogeno

Probabilmente questa è la strada più importante con cui S(IV) si ossida a S(VI), praticamente non influenzata dal valore di pH della soluzione acquosa.

Il perossido di idrogeno H_2O_2 è uno dei più efficienti ossidanti del S(IV) nelle nubi e nella nebbia. La sua diffusione in una goccia d'acqua, la sua dissoluzione in ioni e la reazione irreversibile che lo coinvolge nella trasformazione di S(IV) in S(VI) è descritta dalle reazioni chimiche seguenti:



Per la reazione irreversibile di trasformazione S(IV) – S(VI) empiricamente si è giunti alla definizione del relativo *tasso di reazione*:

$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = \frac{k[\text{H}_3\text{O}^+][\text{H}_2\text{O}_2][\text{HSO}_3^-]}{1 + K[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad [17.86\text{d}]$$

in cui $k = (7.5 \pm 1.16) \cdot 10^7 \text{ M}^{-2}$ e $K = 13 \text{ M}^{-1}$ alla temperatura di 298 K. Come si è detto, il tasso di reazione della (17.86d) è praticamente insensibile al pH della soluzione acquosa.

Ossidazione di S(IV) per mezzo dell'ozono

Una strada alternativa per l'ossidazione S(IV) – S(VI) nelle gocce d'acqua è l'ossidazione operata dall'ozono che diventa importante e competitiva con la precedente quando il pH della soluzione acquosa è maggiore di 5.5. La reazione irreversibile in fase acquosa tra S(IV) e O_3 è la seguente:



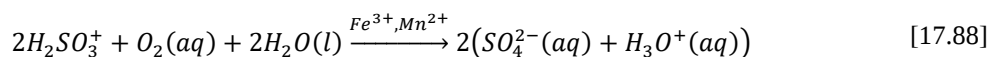
che è piuttosto rapida. Sulla base delle conoscenze attuali (Seinfeld e Pandis, 1998), il tasso di questa reazione può essere espresso come:

$$-\frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = [\text{O}_3] \cdot (k_0[\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}] + k_1[\text{HSO}_3^-] + k_2[\text{SO}_3^{2-}]) \quad [17.87\text{b}]$$

con $k_0 = (2.4 \pm 1.1) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $k_1 = (3.7 \pm 0.7) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $k_2 = (1.5 \pm 0.6) \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Ossidazione di S(IV) per mezzo dell'ossigeno

L'ossidazione di S(IV) da parte di O_2 è generalmente lenta in acqua pura. Se, però, nella soluzione acquosa caratterizzata da un pH tipico delle nubi, sono presenti in traccia gli ioni di Fe^{3+} e di Mn^{2+} , l'ossidazione di S(IV) viene accelerata notevolmente sino ad essere paragonabile all'ossidazione dovuta a H_2O_2 . Dato che, ai valori di pH tipico delle gocce delle nubi, l' SO_2 è presente quasi totalmente come HSO_3^- , la reazione irreversibile di ossidazione risulta data da:



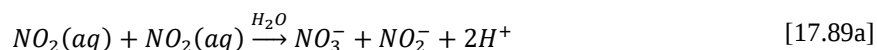
Questa via di ossidazione di S(IV) ha ancora molti punti oscuri (Seinfeld e Pandis, 1998).

Altri tipi di Ossidazione di S(IV)

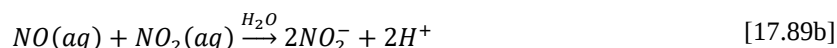
Seinfeld e Pandis (1998) mostrano come i meccanismi di ossidazione di S(IV) a S(VI) discussi sopra siano sicuramente i più importanti, anche se sembra ne esistano altri. Senza entrare nei dettagli, S(IV) può essere ossidato a S(VI) anche dai radicali OH, dagli ossidi di azoto e dalla formaldeide (HCHO).

17.2.3.2 Chimica in fase acquosa degli ossidi di azoto

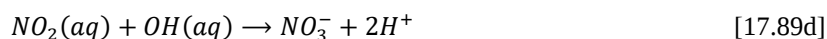
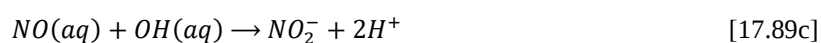
In fase acquosa sono attive reazioni irreversibili che coinvolgono anche gli ossidi di azoto e che contribuiscono alla loro rimozione dall'atmosfera e all'acidificazione delle acque meteoriche. Senza entrare nei dettagli e rifacendosi a Seinfeld e Pandis (1998), la seguente reazione irreversibile procede all'ossidazione di NO_2 :



con un tasso di reazione costante pari a $1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. In fase acquosa, poi, NO e NO_2 reagiscono nel modo seguente con un tasso di reazione di $2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$:



Infine, entrambi gli ossidi di azoto sono coinvolti dalle due reazioni irreversibili seguenti con l'ossidrile:



con tassi di reazione rispettivamente di $2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $1.3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

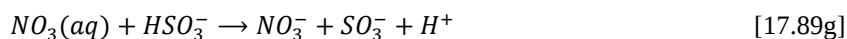
I radicali NO_3 e N_2O_5 sono probabilmente le specie più reattive in fase acquosa durante le ore notturne (mentre sono del tutto trascurabili nelle ore diurne). Entrambi sono molto solubili in acqua e sono una fonte potenziale di nitrati. In particolare, è attiva in fase acquosa la reazione seguente:



In presenza di ioni di Cloro si ha poi:



mentre in assenza di Cloro



17.3 IL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Oltre alle idrometeore, cioè gocce di acqua in fase liquida o solida prevalentemente concentrate nelle nubi, nell'atmosfera ed in particolare nel *PBL* è presente ovunque del materiale particolato (*Particulate Matter*) che indicheremo come *aerosol atmosferico* o più semplicemente come particolato atmosferico. Il particolato atmosferico è costituito da un insieme di particelle completamente o parzialmente solide di varia provenienza e di varia forma, densità e dimensione. Una parte di esse è il risultato delle emissioni di origine naturale o dovute alle attività dell'uomo (particolato primario), mentre un'altra parte deriva dalla condensazione di sostanze poco volatili che passano dalla fase gassosa alla fase solida.

Una delle difficoltà nel trattare quantitativamente il particolato atmosferico è la sua disomogeneità morfologica. Un esempio è rappresentato nella **Fig. 17.8**. Come si vede, la classica forma sferica che ci augureremmo di trovare è piuttosto rara e ciò complica, come vedremo, la definizione e la classificazione dimensionale del particolato. Nella particelle reali presenti in atmosfera e che possono essere raccolte ed analizzate, si nota non solo che la loro forma è varia e complessa, ma anche che esse spesso sono costituite da *aggregati* in cui non mancano parti vuote e la cui superficie spesso è una pellicola di acqua liquida o solida.

Prima di procedere è indispensabile trovare un metodo che attribuisca ad ogni particella atmosferica una *dimensione caratteristica*. In pratica, ciò che si cerca di fare è ricondurre ogni

singola particella reale ad una particella sferica ideale che sia *equivalente* alla particella considerata sotto alcuni aspetti particolari. Come sottolineato da De Carlo e al. (2004), di diametri equivalenti ne sono stati definiti molti, soprattutto legati alle proprietà aerodinamiche delle particelle considerate ed al metodo strumentale utilizzato per la loro rivelazione. Comunque, nel seguito adotteremo come descrizione dimensionale di una particella il *diametro aerodinamico equivalente* che, sinteticamente, può essere descritto come il diametro di una particella perfettamente sferica di densità pari a $1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ che presenta le medesime proprietà aerodinamiche della particella considerata ed in particolare presenta la medesima velocità di sedimentazione gravitazionale. Nel seguito, quando parleremo di *diametro di una particella* in realtà considereremo sempre e solo il suo diametro aerodinamico equivalente.

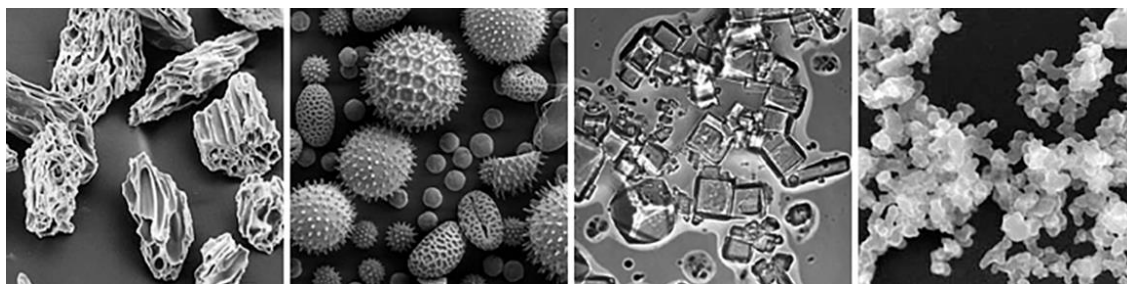


Fig. 17.8: immagini ottenute col microscopio elettronico che mostrano una grande varietà nella forma dell'aerosol atmosferico. Da sinistra a destra: polvere da eruzioni vulcaniche, pollini, particelle di sale marino composti carboniosi di combustione (soot). (NASA, C. Petty; Arizona State University, P. Buseck)

Da quanto si è riusciti a misurare, il particolato atmosferico è costituito da particelle di dimensioni che vanno dai nanometri (10^{-9} m) ai μm (10^{-6} m) e quindi le dimensioni lineari del particolato atmosferico variano di oltre un fattore 1000. Questa variazione nelle sue dimensioni lineari si traduce poi in una variazione di un fattore 10^9 nel volume delle particelle tra i due estremi della distribuzione granulometrica tipica del particolato atmosferico.

Una prima distinzione dell'aerosol atmosferico in funzione delle sue dimensioni è quella in *fine mode* (particelle fini) e *coarse mode* (particelle grandi). La soglia che separa le due tipologie di particelle non è ben definita, ma è compresa tra 1 e $3 \mu\text{m}$. Una classificazione forse più utilizzata è la seguente. Il particolato costituito da particelle con diametro inferiore a $0.1 \mu\text{m}$ viene normalmente indicato col termine *particolato ultrafine*, mentre le particelle di diametro inferiore a $2.5 \mu\text{m}$ sono generalmente definite come *particolato fine* e quelle di diametro superiore a $2.5 \mu\text{m}$ *particolato grossolano* (*coarse*). Queste classi di particolato si differenziano per come si originano, per come si trasformano, per come vengono rimosse dall'atmosfera e per la loro composizione chimica. Inoltre, anche la loro pericolosità per l'organismo umano dipende dalla loro dimensione. Da questo punto di vista è consuetudine indicare come PM_{10} l'insieme delle particelle con diametro aerodinamico non superiore a $10 \mu\text{m}$ e questa è la *frazione inalabile*, cioè quella frazione di particolato che può penetrare nelle vie respiratorie. Il particolato con diametro aerodinamico inferiore a $2.5 \mu\text{m}$, indicato anche come $\text{PM}_{2.5}$ o *frazione toracica*, è più pericoloso per l'organismo umano potendo raggiungere, attraverso le vie respiratorie, i polmoni. Infine quel particolato con diametro aerodinamico inferiore a $0.1 \mu\text{m}$ è il $\text{PM}_{0.1}$ e viene detto *frazione respirabile* visto che raggiunge gli alveoli polmonari.

I meccanismi che influenzano le dimensioni delle particelle sono mostrati in un modo idealizzato nella Fig. 17.9, che descrive la tipica distribuzione dell'area superficiale di un aerosol atmosferico. Le particelle possono spesso essere suddivise in *due modalità*. La modalità di *nucleazione* (o nuclei) comprende particelle con diametri fino a circa 10 nm . La *modalità Aitken* copre l'intervallo di dimensioni da circa 10 nm a 100 nm ($0.1 \mu\text{m}$) di diametro. Queste due modalità rappresentano la preponderanza delle particelle in termini di numero; tuttavia, a causa delle loro piccole dimensioni, queste particelle raramente rappresentano più di qualche punto

percentuale della massa totale delle particelle trasportate dall'aria. Le particelle in modalità *nuclei* si formano dalla condensazione di vapori caldi durante i processi di combustione e dalla nucleazione di specie atmosferiche per formare particelle fresche. Esse vengono perse principalmente per coagulazione con particelle più grandi.

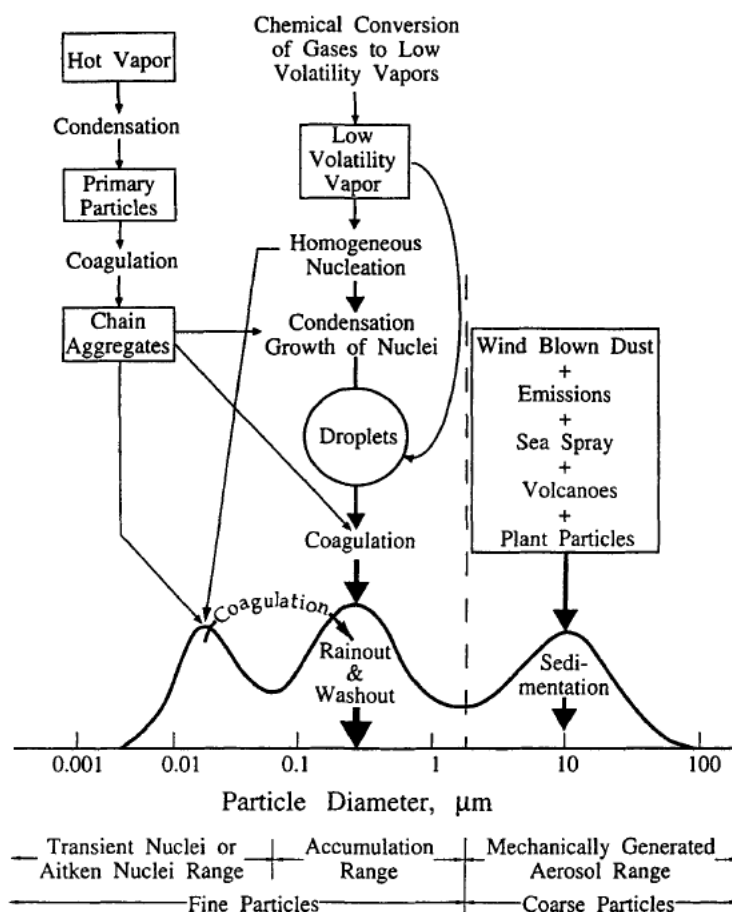


Fig. 17.9: distribuzione ideale e schematica della distribuzione della superficie del particolato atmosferico ed indicazione dei modi principali e dei meccanismi di formazione e di rimozione (Seinfeld e Pandis, 1998)

La modalità di *accumulazione*, che si estende da 0,1 a circa 2,5 μm di diametro, di solito rappresenta la maggior parte della superficie dell'aerosol e una parte sostanziale della massa dell'aerosol. La fonte delle particelle nella modalità di accumulo è la coagulazione delle particelle nella modalità dei nuclei e dalla condensazione dei vapori sulle particelle esistenti, che le fa crescere di dimensioni. La modalità di accumulo è così chiamata perché i meccanismi di rimozione delle particelle sono meno efficienti in questo regime, causando l'accumulo delle particelle. La *modalità grossolana*, con diametro superiore a 2,5 μm si forma per processi meccanici e di solito consiste in particelle di polvere di origine antropica e naturale. Le particelle grossolane hanno una velocità di sedimentazione sufficientemente grande da essere eliminate dall'atmosfera in un tempo ragionevolmente breve. Poiché i meccanismi di rimozione che sono efficienti agli estremi dello spettro dimensionale delle particelle piccole e grandi sono inefficienti nell'intervallo di accumulo, le particelle in modalità di accumulo tendono ad avere tempi di permanenza in atmosfera notevolmente più lunghi rispetto a quelle in modalità nuclei o grossolane.

Per concludere queste brevi note introduttive, può essere utile considerare la **Fig. 17.10** in cui viene mostrato come la massa del particolato atmosferico si distribuisce, in termini relativi,

col diametro che lo caratterizza. Come si nota, la maggior parte della massa di particolato è concentrata nella modalità fine e grossolana.

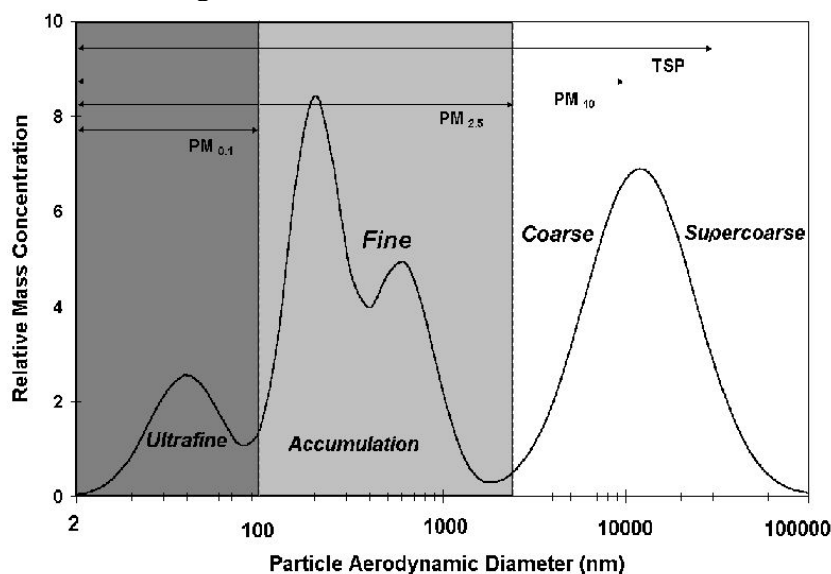


Fig. 17.10: distribuzione della massa di particolato atmosferico in funzione del diametro equivalente. Nella figura viene pure indicata la corrispondenza tra PM01, PM2.5, PM10 e PST (particolato totale) ed il diametro equivalente.

17.3.1 CARATTERISTICHE DIMENSIONALI DEL PARTICOLATO

Il comportamento chimico e fisico del particolato atmosferico dipende in maniera determinante dalle sue dimensioni e ciò ha una notevole importanza modellistica. Diventa, quindi, indispensabile classificare dimensionalmente il particolato in maniera razionale. Per fare ciò è possibile impiegare essenzialmente due tecniche per descrivere la sua distribuzione granulometrica: il *metodo continuo* e il *metodo discreto*.

17.3.1.1 Distribuzione dimensionale continua

Iniziamo considerando particelle con un generico diametro D_p . Un modo per descrivere in maniera continua la distribuzione granulometrica del particolato atmosferico è utilizzare la funzione $n_N(D_p)$ che è la *densità di particelle* (quindi il numero di particelle in un volume di aria dato, per es. 1 cm^3) caratterizzate da un diametro che cade nell'intervallo infinitesimo $D_p \div D_p + dD_p$:

$$n_N(D_p) \cdot dD_p \quad [17.90a]$$

L'unità di misura di $n_N(D_p)$ è $\mu^{-1}\text{cm}^{-3}$. Naturalmente, il numero totale di particelle di ogni diametro presenti nel volume unitario di aria è quindi pari a:

$$N = \int_0^{\infty} n_N(D_p) \cdot dD_p \quad [17.90b]$$

Perciò la *frazione* di particelle in un volume di aria dato (1 cm^3) con diametro nell'intervallo infinitesimo $D_p \div D_p + dD_p$ è pari a:

$$\frac{n_N(D_p)}{N} \cdot dD_p = \frac{n_N}{N} \cdot dD_p \quad (\mu\text{m}^{-1}) \quad [17.90c]$$

e può essere vista come la probabilità che una particella scelta a caso nel volume unitario di aria abbia un diametro nell'intervallo $D_p \div D_p + dD_p$.

Se $dN = n_N(D_p)dD_p$ rappresenta in numero di particelle per cm^3 nell'intervallo granulometrico $D_p \div D_p + dD_p$, allora $n_N(D_p)$ può essere anche definito come:

$$n_N(D_p) = \frac{dN}{dD_p} \quad [17.90d]$$

Fin qui abbiamo considerato il diametro della particella come l'elemento di classificazione dimensionale, ma non è l'unica proprietà importante. Infatti, il trasferimento di specie chimiche dalla fase gassosa alla particella avviene alla sua superficie e perciò la superficie esterna della particella è un ulteriore elemento caratteristico del particolato. Consideriamo ora la superficie esterna di una particella che supponiamo di forma sferica. In questo caso definiamo $n_S(D_p)$ come l'area superficiale delle particelle in 1 cm^3 di aria che hanno il diametro nell'intervallo $D_p \div D_p + dD_p$. È immediato verificare che:

$$n_S(D_p) = \pi D_p^2 n_N(D_p) \cdot dD_p \quad (\mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}^{-3}) \quad [17.91a]$$

oltre al fatto che la superficie esterna complessiva di tutto il particolato di diametro D_p nel volume unitario risulta complessivamente pari a:

$$S = \int_0^\infty n_S(D_p) \cdot dD_p = \pi \int_0^\infty D_p^2 n_N(D_p) \cdot dD_p \quad (\mu\text{m}^2 \text{cm}^{-3}) \quad [17.91b]$$

Oltre a tutto ciò, possiamo considerare anche il volume della particella come sua caratteristica dimensionale importante. In questo caso se $n_V(D_p) \cdot dD_p$ è il volume delle particelle che in 1 cm^3 hanno un diametro $D_p \div D_p + dD_p$, allora:

$$n_V(D_p) = \frac{\pi}{6} D_p^3 n_N(D_p) \cdot dD_p \quad (\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}) \quad [17.92a]$$

ed il volume complessivo di tutte le particelle nel volume unitario sarà pari a:

$$V = \int_0^\infty n_V(D_p) \cdot dD_p = \frac{\pi}{6} \int_0^\infty D_p^3 n_N(D_p) \cdot dD_p \quad (\mu\text{m}^3 \text{cm}^{-3}) \quad [17.92b]$$

Infine, se tutte le particelle hanno una densità ρ_p allora è possibile individuare la distribuzione in massa delle particelle $n_M(D_p)$ che è legata alle altre distribuzioni dalla relazione:

$$n_M(D_p) = \left(\frac{\rho_p}{10^6}\right) n_V(D_p) = \left(\frac{\rho_p}{10^6}\right) \left(\frac{\pi}{6}\right) D_p^3 n_N(D_p) \cdot dD_p \quad (\mu\text{g} \mu\text{m}^{-1} \text{cm}^{-3}) \quad [17.93]$$

Dato che il diametro in una popolazione di particelle varia tipicamente di diversi ordini di grandezza, conviene che le funzioni di distribuzioni $n_N(D_p)$, $n_S(D_p)$, $n_V(D_p)$ e $n_M(D_p)$ siano graficate usando una scala delle ascisse logaritmica, come mostrato in **Fig. 17.11**. Da questa figura sembra emergere che la distribuzione dimensionale delle particelle sia rappresentabile come la sovrapposizione di un numero ridotto (tipicamente tre) di distribuzioni regolari (modi) che normalmente si ritiene siano Log-Normali.

Se si adotta l'ipotesi Log-Normale, ciascun modo della distribuzione dimensionale delle particelle, per esempio la distribuzione rispetto al diametro, può essere descritto analiticamente da un'equazione del tipo:

$$n_N(D_p) = \frac{dN}{dD_p} = \frac{N}{(2\pi)^{1/2} D_p \cdot \ln \sigma_g} \cdot \exp \left[-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pg})^2}{2 \ln^2 \sigma_g} \right] \quad [17.94a]$$

dove $\bar{D}_{pg}$ e σ_g sono i due parametri della distribuzione che corrispondono alla media geometrica ed alla deviazione standard geometrica della popolazione di particelle descritta dalla distribuzione. La mediana della distribuzione è naturalmente $\bar{D}_{pg}$ ed una distribuzione monodispersa, cioè costituita da particelle aventi tutte la medesima dimensione, presenta una deviazione standard

geometrica unitaria. Il Diametro medio di una popolazione di particelle distribuite in maniera Log-Normale $\bar{D}_p$ risulta pari a: $\bar{D}_p = \bar{D}_{pg} \exp[0.5 \cdot \ln^2 \sigma_g]$.

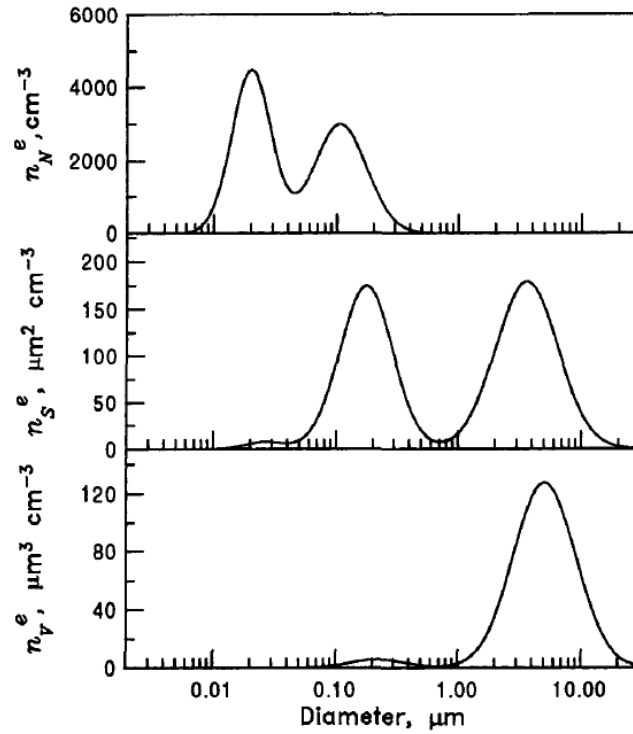


Fig. 17.11: tipica distribuzione dimensionale delle particelle (per numero, per superficie e per volume)

Come si vede chiaramente dalla **Fig. 17.11**, normalmente la distribuzione dimensionale del particolato atmosferico può essere vista come la sovrapposizione di K (tipicamente tre) distribuzioni Log-Normali è perciò:

$$n_N(D_p) = \frac{dN}{dD_p} = \sum_{i=1}^K \frac{N}{(2\pi)^{1/2} D_p \cdot \ln \sigma_i} \cdot \exp \left[-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pi})^2}{2 \ln^2 \sigma_i} \right] \quad [17.94b]$$

Se invece della distribuzione del diametro delle particelle, si considerasse la distribuzione della superficie delle particelle e del volume delle particelle si otterrebbero relazioni analoghe:

$$n_S(D_p) = \sum_{i=1}^K \frac{\pi D_p^2 N}{(2\pi)^{1/2} D_p \cdot \ln \sigma_i} \cdot \exp \left[-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pi})^2}{2 \ln^2 \sigma_i} \right] \quad [17.94c]$$

$$n_V(D_p) = \sum_{i=1}^K \frac{\pi D_p^3 N}{6 \cdot (2\pi)^{1/2} D_p \cdot \ln \sigma_i} \cdot \exp \left[-\frac{(\ln D_p - \ln \bar{D}_{pi})^2}{2 \ln^2 \sigma_i} \right] \quad [17.94d]$$

17.3.1.2 Distribuzione dimensionale discreta

Una seconda metodologia adottata per la classificazione dimensionale del particolato atmosferico è quella di dividere l'intero spettro dimensionale (che, in linea di principio si estende per molte decadi) in un *numero discreto di intervalli (bin)*. Ogni *bin* è caratterizzato da un diametro minimo e massimo e ad esso appartengono tutte quelle particelle il cui diametro cade entro l'intervallo dimensionale di un dato bin, ma dal punto di vista pratico tutte le particelle appartenenti al *bin i-esimo* hanno tutte il medesimo diametro d_i . Quindi, ogni *bin* rappresenta una popolazione ben precisa di particelle da modellizzare separatamente e quindi il numero di *bin* N_B deve essere il più

ridotto possibile. Un modo per coprire con un numero di bin ridotto l'intera popolazione di particelle è utilizzare una *distribuzione geometrica* chiamata *volume-ratio size distribution*. Seguendo questa logica, il *volume* delle particelle appartenenti al *bin* i -esimo è uguale al volume che caratterizza il *bin* successivo $i + 1$ moltiplicato per un rapporto volumetrico costante. In pratica:

$$v_{i+1} = V_{rat} \cdot v_i \quad i = 1, \dots, N_B \quad [17.95a]$$

Dato che la distribuzione è geometrica, se v_1 è il volume caratteristico del bin $i = 1$, allora:

$$v_i = v_1 \cdot V_{rat}^{i-1} \quad [17.95b]$$

Anche in questo caso si ipotizza che le particelle siano sferiche e quindi

$$v_i = \frac{\pi}{6} d_i^3 \quad [17.95c]$$

È chiaro che il rapporto V_{rat} deve essere scelto in modo razionale e quindi precalcolato sfruttando alcune informazioni importanti. Se v_1 e d_1 è il volume ed il diametro che si vuole attribuire al *bin* $i = 1$ e v_{NB} e d_{NB} sono il volume ed il diametro che si vuole attribuire al *bin* $i = N_B$, allora se N_B è il numero di *bin* che si vuole considerare:

$$V_{rat} = \left(\frac{v_{NB}}{v_1} \right)^{1/(N_B-1)} = \left(\frac{d_{NB}^3}{d_1^3} \right)^{1/(N_B-1)} \quad [17.95d]$$

Se, invece, si specifica d_1 , d_{NB} e V_{rat} , ma non N_B , allora:

$$N_B = 1 + \frac{\ln \left[(d_{NB}/d_1)^3 \right]}{\ln V_{rat}} \quad [17.95e]$$

Consideriamo, ora, un *bin* i -esimo. L'intervallo volumetrico coperto da questo *bin* è compreso tra l'estremo inferiore $v_{i,lo}$ e l'estremo superiore $v_{i,hi}$. Quindi il volume medio delle particelle nel *bin* è pari a:

$$v_i = \frac{1}{2} (v_{i,lo} + v_{i,hi}) \quad [17.96a]$$

Ricordando la logica della distribuzione geometrica adottata:

$$v_{i,hi} = V_{rat} \frac{1}{2} v_{i,lo} \quad [17.96b]$$

quindi è facile vedere che:

$$v_{i,lo} = \frac{2v_i}{1 + V_{rat}} \quad [17.96c]$$

L'ampiezza in volume del *bin* (*volume width*) è perciò pari a:

$$\Delta v_i = v_{i,hi} - v_{i,lo} = \frac{2v_i(V_{rat} - 1)}{1 + V_{rat}} \quad [17.96c]$$

e la corrispondente ampiezza in diametro (*diameter width*) è data da:

$$\Delta d_i = d_{i,hi} - d_{i,lo} = \sqrt[3]{2} d_i \frac{(V_{rat}^{1/3} - 1)}{(1 + V_{rat})^{1/3}} \quad [17.96d]$$

17.3.2 COMPOSIZIONE CHIMICA DEL PARTICOLATO

Le particelle di aerosol atmosferico contengono solfati, nitrati, ammonio, materiale organico, specie cristalline (cioè specie chimiche che costituiscono la struttura della crosta terrestre), sale marino, ossidi metallici, ioni idrogeno e acqua. Di queste specie, il solfato, l'ammonio, il carbonio organico ed elementare e alcuni metalli di transizione si trovano prevalentemente nelle particelle fini. I materiali cristallini, tra cui silicio, calcio, magnesio, alluminio e ferro, e le particelle organiche

biogeniche (pollini, spore, frammenti di piante) si trovano solitamente nella frazione di aerosol grossolana. Il nitrato può essere presente sia nella modalità fine che in quella grossolana. Il nitrato fine è solitamente il risultato della reazione acido nitrico/ammoniaca per la formazione di nitrato di ammonio, mentre il nitrato grossolano è il prodotto delle reazioni particelle grossolane/acido nitrico.

Una tipica distribuzione delle dimensioni e della composizione degli aerosol urbani è mostrata nella **Fig. 17.12** da cui si nota che il solfato, il nitrato e l'ammonio hanno due modi nell'intervallo di dimensioni 0,1-1,0 μm (modo di condensazione e gocce d'acqua) e un terzo modo oltre 1 μm (modalità grossolana). Il modo di condensazione ha un picco intorno a 0,2 μm ed è il risultato della condensazione dei componenti secondari dell'aerosol dalla fase gassosa. Il modo goccia ha un picco intorno a 0,7 μm di diametro e la sua esistenza è attribuita alle reazioni eterogenee in fase acquosa discusse in precedenza. Più della metà del nitrato si trova nel modo grossolano insieme alla maggior parte del sodio e del cloruro. Questo nitrato grossolano è il risultato di reazioni dell'acido nitrico con il cloruro di sodio o con materiale crostale aerosol. Si tratta di un caso interessante in cui la materia aerosolica secondaria (nitrato) si forma attraverso la reazione di un materiale prodotto naturalmente (sale marino o polvere) e di un inquinante antropogenico (acido nitrico).

Nei campioni di particolato atmosferico si trovano abitualmente più di 40 elementi in traccia. Questi elementi provengono da decine di fonti diverse, tra cui la combustione di carbone, petrolio, legna, forni per l'acciaio, caldaie, fonderie, polveri, incenerimento di rifiuti e usura dei freni. A seconda delle fonti, questi elementi si possono trovare in modalità fine o grossolana. Le concentrazioni di questi elementi, anche per livelli di inquinamento simili, variano di quasi tre ordini di grandezza, indicando il forte effetto delle fonti locali. In generale, elementi come piombo, ferro e rame presentano le concentrazioni più elevate, mentre elementi come cobalto, mercurio e antimonio sono caratterizzati da basse concentrazioni. Gli elementi prodotti durante la combustione esistono solitamente sotto forma di ossidi (ad esempio, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3), ma la loro forma chimica è in genere incerta.

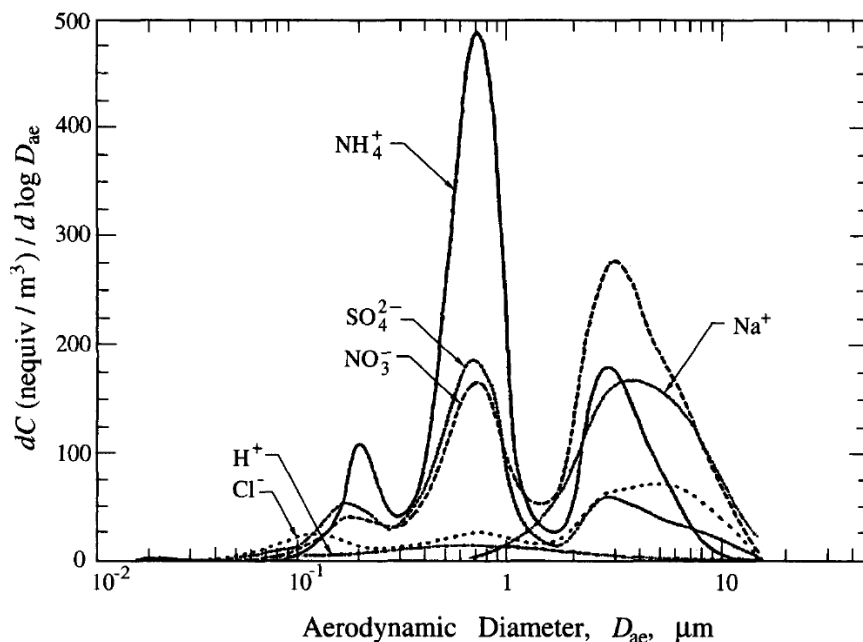


Fig. 19.12: tipiche distribuzioni dimensionali misurate di solfato, nitrato, ammonio, cloruro, sodio e idrogeno ionico (Seinfeld e Pandis, 1998)

La composizione del sale marino riflette la composizione dell'acqua marina arricchita in materiale organico (steroli, alcoli grassi e acidi grassi di origine marina) presente nello strato superficiale degli oceani. L'acqua di mare contiene il 3,5% in peso di sale marino e, al momento

della prima emissione, la composizione del sale marino è uguale a quella dell'acqua di mare. Le reazioni sulle particelle di sale marino ne modificano la composizione chimica; ad esempio, il cloruro di sodio reagisce con il vapore di acido solforico per produrre solfato di sodio e vapore di acido cloridrico.

17.3.3 CENNI ALLA DINAMICA DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Il particolato atmosferico costituisce una popolazione eterogenea di particelle contenenti sostanze chimiche diverse che si trasformano continuamente nel tempo sia in termini dimensionali, sia in termini di composizione chimica. Per prima cosa, il particolato viene emesso in parte dalle sorgenti naturali come lo spray marino, l'erosione delle aree desertiche da parte del vento, le eruzioni vulcaniche ed in parte dalle attività di tipo antropico come le emissioni dalle aree urbane e dalle industriali. E questo è il particolato primario. Un'altra parte di particolato si forma indipendentemente dalle emissioni per *nucleazione*. Infatti, in particolari circostanze, alcune molecole in fase gassosa si aggregano tra loro formando particelle di piccole dimensioni in atmosfera. E questo è il particolato secondario. Tutta questa popolazione di particelle sospese in atmosfera non sono un universo statico, tra l'altro in continua crescita, ma un universo dinamico in cui le particelle condensano tra loro o evaporano, oppure si coagulano tra loro mutando continuamente dimensione e composizione chimica. Ma alla fine tutte queste particelle, di grado diverso, comunque sono destinate ad essere preda dei processi di deposizione che le eliminano dall'atmosfera. In pratica il particolato nasce, evolve, muore e si rinnova in continuazione.

Per avere un quadro di riferimento matematico del processo di evoluzione dinamica del particolato è necessario una sua organizzazione in termini di distribuzione di massa. Molti sono i metodi che si possono utilizzare allo scopo, ma seguendo Pilinis e al. (1987), consideriamo una variabile x che rappresenta il logaritmo della massa di una particella generica. La variabilità di x è decisamente ridotta rispetto alla variabilità della massa delle particelle. Comunque suddividiamo l'intero intervallo entro cui varia x in *bin*. Se $q(x)$ è la distribuzione continua della massa del particolato, allora $q(x)dx$ corrisponde alla massa di tutte le particelle della popolazione la cui massa logaritmica x è compresa tra x e $x+dx$. In pratica, la massa totale corrispondente al *bin* l è data da:

$$Q^l = \int_{x_l}^{x_{l+1}} q(x) dx \quad [17.97a]$$

dove x_l e x_{l+1} sono rispettivamente gli estremi inferiore e superiore del *bin* l -esimo. Ipotizziamo, poi, che la massa sia distribuita uniformemente entro il *bin* e quindi che:

$$\bar{q}_l(x) = \frac{Q^l}{x_{l+1} - x_l} \quad l = 1, 2, \dots \quad [17.97b]$$

Il numero di particelle che appartengono al *bin* è direttamente proporzionale alla massa totale in esso contenuto ed in particolare:

$$N^l = Q^l \frac{e^{-x_l} - e^{-x_{l+1}}}{x_{l+1} - x_l} \quad [17.97c]$$

Su queste basi è possibile scrivere l'equazione dinamica generale per ciascun *bin*, equazione che descrive l'evoluzione nel tempo della concentrazione della specie i -esima nel *bin* l -esimo e che prende la forma seguente:

$$\frac{\partial Q_i^l}{\partial t} = \left[\frac{\partial Q_i^l}{\partial t} \right]_{cond/evap} + \left[\frac{\partial Q_i^l}{\partial t} \right]_{coag} + \left[\frac{\partial Q_i^l}{\partial t} \right]_{source/sink} \quad [17.98]$$

dove il primo termine di destra rappresenta l'incremento dovuto alla condensazione o l'impoverimento dovuto all'evaporazione, il secondo termine rappresenta la coagulazione ed il terzo

termine rappresenta la sorgente di nuove particelle per nucleazione e per le nuove emissioni e la perdita di sostanza per deposizione. Nei punti che seguono, tenendo conto di questa equazione generale della dinamica del particolato, presenteremo alcuni cenni sulla condensazione, sulla coagulazione e sulla nucleazione, mentre solo alla fine del capitolo tratteremo i processi di rimozione (deposizione secca ed umida). Va subito detto che il tema è di enorme complessità e non è qui possibile trattarlo in maniera adeguata. Ci limiteremo a fornire solo alcuni brevi cenni in proposito, rimandando a Seinfeld e Pandis (1998) e a Jacobson (2005) per una trattazione più completa, anche se nella Letteratura specializzata continuano a comparire numerosissimi lavori sull'argomento mostrando in continuazione aspetti fisici, chimici e modellistici sempre più complessi e difficili da organizzare in un quadro organico.

17.3.3.1 Processo di condensazione

I processi di crescita del particolato atmosferico (condensazione e dissoluzione) sono caratterizzati da una prima fase di instaurazione dell'equilibrio tra la fase gassosa e quella aerosol. In questa fase, ipotizzando il processo di condensazione, si ha la diffusione delle molecole gassose verso la superficie della particella. Nella seconda fase la molecola viene catturata dalla superficie della particella che accresce così il suo volume. Se la superficie della particella è rivestita da una pellicola acquosa e se il gas si discioglie in acqua, si parla di dissoluzione. Se invece la superficie della particella è secca si parla di condensazione.

L'equilibrio termodinamico governa la distribuzione delle sostanze inorganiche tra la fase tra vapore ed il particolato. Le condizioni di equilibrio in un sistema chiuso a pressione e temperatura costante sono espresse matematicamente da una funzione che minimizza l'Energia Libera di Gibbs. Di conseguenza è necessario conoscere a priori le specie da considerare e quali sono le trasformazioni che intercorrono tra esse. In pratica (Pilinis e al. 1987) si assiste all'equilibrio delle sostanze inorganiche seguenti nelle tre fasi:

- in fase gassosa: NH_3 , HCl , HNO_3 , H_2O
- fase liquida: H_2O , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , H^+ , Na^+ , Cl^- , HSO_4^-
- fase solida: Na_2SO_4 , NaHSO_4 , NaCl , NaNO_3 , NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Gli studi sperimentali hanno mostrato poi come le sostanze organiche coinvolte nei processi di condensazione debbano avere nella loro struttura almeno sette atomi di carbonio. Seguendo Pilinis e al. (1987), ipotizziamo che l'equilibrio termodinamico venga raggiunto in maniera pressoché istantanea.

Il flusso F_i di molecole in fase gassosa della specie i in una particella di aerosol di diametro D_p può essere descritto matematicamente dalla relazione:

$$F_i = 2\pi D_p \cdot D_i \cdot \frac{(p_i - p_{ai}) \cdot f_0(Kn)}{kT} \quad [17.99a]$$

In essa $(p_i - p_{ai})$ rappresenta la differenza tra la pressione parziale della specie i in fase gassosa e quella alla superficie della particella, D_i è il coefficiente di diffusione della specie i in fase gassosa, k è la costante di Boltzmann e T la temperatura. La funzione f_0 è data da:

$$f_0(Kn) = \frac{1 + Kn}{1 + 1.71Kn + 1.33Kn^2} \quad [17.99b]$$

e dipende dal Numero di Knudsen del gas i -esimo che condensa sulla particella definito come

$$Kn = \frac{\lambda_i}{D_p/2} \quad [17.99c]$$

Si ricordi che λ_i è il libero cammino medio della molecola del gas (e lo si può stimare, per esempio

con la relazione (16.22) in Jacobson 2005).

Il tasso di variazione della massa della specie i nelle particelle di diametro D_p dovuto a questo flusso dalla fase gassosa alla fase aerosol è pari a:

$$\frac{dM_i}{dt} = H_i M_{tot} \quad [17.100a]$$

dove M_{tot} è la massa totale dell'aerosol al tempo t e:

$$H_i = \frac{12D_i(p_i - p_{di}) \cdot f_0(Kn)}{\rho_i D_p^2 kT} \quad [17.100b]$$

e ρ_i è la densità della specie come liquido o solido.

Questo in generale, ma se si utilizza la rappresentazione della distribuzione di massa in bin , allora il tasso di crescita della massa del componente i nel bin l è:

$$\bar{H}_i = \frac{\int_{x_l}^{x_{l+1}} q(x) H_i \cdot dx}{\int_{x_l}^{x_{l+1}} q(x) \cdot dx} \quad [17.101a]$$

cioè:

$$\bar{H}_i = \frac{\int_{x_l}^{x_{l+1}} H_i \cdot dx}{x_{l+1} - x_l} \quad [17.101b]$$

Perciò, $\bar{H}_i Q^l$ è il tasso di variazione di massa della specie i nelle particelle del bin l . Questa crescita fa sì che le particelle più grosse del bin i migrino nel bin $l+1$ mentre, al medesimo tempo le particelle più grosse del bin $l-1$ migrino al bin l . Rimandando al Pilinis e al. (1987) per i particolari, alla fine si può definire una variabile $\bar{I}_i^{l+1}$ che è la massa della specie i che abbandona il bin l e se ne va al bin $l+1$ e che risulta pari a:

$$\bar{I}_i^{l+1} = \frac{Q_i^l \sum_i \bar{H}_i^l}{1 - e^{(x_{l+1} - x_l)/2}} \quad [17.101c]$$

e con essa il termine di condensazione nella (17.98) diventa:

$$\left[\frac{\partial Q_i^l}{\partial t} \right]_{cond/evap} = \bar{H}_i^l Q^l - \bar{I}_i^{l+1} + \bar{I}_i^l \quad [17.101d]$$

17.3.3.2 Processo di coagulazione

Le particelle sospese in atmosfera possono venire a contatto tra loro a causa del moto Browniano, della turbolenza, della velocità di sedimentazione o di altre forze, ad esempio le forze di van der Waals o di Coulomb (Seinfeld e Pandis 1998). Quando le particelle che vengono a contatto aderiscono tra loro si parla di coagulazione. La coagulazione è quindi un processo che riassume i processi di collisione ed adesione. Attraverso la coagulazione le particelle accrescono la propria dimensione e diminuiscono di numero. La simulazione del processo di coagulazione richiede quindi in primo luogo il calcolo dei tassi di collisione e di coalescenza e della loro variazione temporale, oltre che i tassi di variazione della dimensione e della composizione chimica delle particelle.

Il calcolo dei tassi di collisione deve essere effettuato prendendo in considerazione i moti sopra citati (Browniano, *settling* differenziale, turbolenza). La coalescenza viene calcolata utilizzando un coefficiente di *sticking* (appiccicamento) unitario: cioè due particelle che vengono a contatto rimangono adese tra loro (senza rimbalzi). Questa approssimazione porta a sovrastimare il tasso di coagulazione, ma non esistono informazioni attendibili sul coefficiente di *sticking* degli aerosol atmosferici. Inoltre, l'energia cinetica delle particelle è così bassa che la probabilità che si verifichino rimbalzi è esigua. Probabilmente, tra i fenomeni fisici responsabili della formazione e dell'accrescimento del particolato (coagulazione, nucleazione, condensazione, emissione diretta, ...) quello della coagulazione è il meno importante, per lo meno per quanto si può dire sulla

base delle conoscenze attuali. Per tale motivo alcuni modelli esistenti, soprattutto per diminuire i tempi di calcolo, trascurano tale fenomeno rispetto agli altri, anche se in Seinfeld e Pandis (1998) e in Jacobson (2005) il tema è trattato in maniera approfondita.

17.3.3.3 Processo di nucleazione

La nucleazione è il processo attraverso il quale, tramite l'agglomerazione di molecole di vapore super-saturate, si formano nuove particelle in atmosfera. Il grado di saturazione S_q di un gas è il rapporto tra la sua pressione parziale e quella saturazione. Si ricordi che la tensione di vapore alla saturazione di un gas rispetto ad una superficie dipende dalla geometria della superficie stessa. Se la superficie non è piana, come nel caso di un gas sopra una particella supposta sferica, la tensione di vapore alla saturazione varia. Per una trattazione dell'argomento si faccia riferimento a Jacobson (2005, pag. 533). Si parla di *nucleazione omomolecolare* quando il processo interessa una singola specie e di *nucleazione eteromolecolare* quando il processo interessa più specie chimiche. Inoltre, si parla di *nucleazione omogenea* quando il processo avviene in assenza di superfici o materiale esterno estraneo, viceversa si parla di *nucleazione eterogenea*.

Secondo la Teoria Classica della Nucleazione (Seinfeld e Pandis, 1998; Jacobson, 2005), le molecole di un gas in aria si aggregano in cluster che può essere permanente o può dissolversi a seconda dell'Energia Libera di Gibbs che caratterizza il sistema chimico. Per esprimere il tasso di nucleazione per mezzo della fisica classica è necessario partire dall'espressione della variazione dell'energia libera di Gibbs per la nucleazione di una particella in funzione delle sue dimensioni (Seinfeld and Pandis, 1998). Il massimo della variazione dell'energia libera di Gibbs si ha in corrispondenza del cosiddetto raggio critico della particella. Tale raggio è inversamente proporzionale al rapporto di saturazione S_q e rappresenta la dimensione minima oltre cui i cluster di molecole creatisi continuano a crescere dando luogo ad un cambiamento di fase. Se ρ_p è la densità del cluster e m_q è il relativo peso molecolare della sostanza q condensante, il raggio critico r_c è dato da (Jacobson, 2005):

$$r_c = \frac{2\sigma_p m_q}{\rho_p RT \ln S_q} \quad [17.102a]$$

dove σ_p è la tensione superficiale del cluster di molecole (per una sua quantificazione si veda Jacobson 2005, pag. 485). Cluster molecolari di raggio minore sono destinati a scomparire in breve tempo. Assumendo che la particella nucleata sia sferica ed abbia raggio critico, è possibile determinare il numero di molecole eliminate dalla fase gassosa per effetto della nucleazione. Il tasso di nucleazione omogenea ottenuto per mezzo della fisica classica è dato da (Jacobson, 2005):

$$J_{hom} = 4\pi r_c^2 \left[N_a \left(\frac{kT}{2\pi M_a} \right)^{1/2} \right] \cdot N_b \exp \left(-\frac{\Delta G_{hom}^*}{kT} \right) \quad [17.102b]$$

dove i pedici a e b si riferiscono alle specie gassose che stanno nucleando, quindi $a = b$ per una nucleazione omomolecolare e $a \neq b$ per una nucleazione eteromolecolare. Il simbolo M indica il peso molecolare delle specie gassose, N indica la concentrazione (molecole/cm³), k è la costante di Boltzmann, T è la temperatura (K), r_c è il raggio critico (m) e ΔG_{hom}^* è la variazione massima dell'energia libera di Gibbs per una nucleazione omomolecolare. Nel caso di nucleazione eterogenea la variazione massima dell'energia libera di Gibbs diventa:

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \cdot f(x, m) \quad [17.102c]$$

dove il fattore di correzione f dipende dal rapporto x tra il raggio della particella e il raggio critico, e dal parametro m rappresentante il coseno dell'angolo di contatto tra la molecola gassosa e la superficie.

La descrizione del processo di nucleazione per mezzo della fisica classica non riesce a riprodurre in modo soddisfacente i tassi di nucleazione osservati in atmosfera (Jacobson, 2005). Ciò può essere dovuto sia all'inadeguatezza delle formule teoriche utilizzate, sia alle difficoltà sperimentali che si incontrano nel misurare particelle molto piccole (diametro < 10 nm) in tempi

molto corti. Una conseguenza di queste difficoltà è che si incontrano discrepanze di molti ordini di grandezza in più o in meno tra i valori del tasso di nucleazione predetti con le formule della fisica classica e quelli misurati. La descrizione teorica del processo di nucleazione rimane attualmente un problema irrisolto.

Per superare i risultati inadeguati delle formule classiche si ricorre a formule empiriche in grado di descrivere il processo di nucleazione omogenea di acido solforico e acqua. Ci si focalizza su tali sostanze perché sono quelle per cui il processo di nucleazione assume maggiore importanza (Jacobson, 2005). Alcune formule empiriche per H_2SO_4 sono proposte da Jaeger-Voirol e Mirabel (1989) tra cui la seguente:

$$J_{hom} = 10^{7.0 - (64.24 + 4.7 \cdot f_r) + (6.13 + 1.95 f_r) \cdot \log_{10} N_{H_2SO_4}} \quad [17.103]$$

dove J_{hom} è il tasso di produzione di nuove particelle di H_2SO_4 -acqua (particelle $cm^{-3} s^{-1}$), f_r è l'umidità relativa (espressa come frazione) e $N_{H_2SO_4}$ è la concentrazione in numero delle molecole di acido solforico in fase gassosa (molecole cm^{-3}).

17.4 LA SEDIMENTAZIONE GRAVITAZIONALE

La forza di gravità agisce su ogni corpo e perciò anche sulle molecole e sugli aerosol presenti nell'atmosfera. Tuttavia, mentre essa è sostanzialmente trascurabile per le sostanze gassose, è invece fondamentale per gli aerosol e per le particelle in genere, specialmente per quelle di dimensioni e densità maggiori. Di fatto, quindi, possiamo ritenere che le molecole di ogni sostanza gassosa dispersa si comportino esattamente come tutte le altre molecole presenti in aria, mentre se in atmosfera sono presenti particelle (aerosol o particelle solide) caratterizzate da un diametro D_p , esse interagiranno in qualche modo con le molecole gassose circostanti che costituiscono il fluido entro cui si muovono. Il problema che ci si pone è come descrivere proprio l'interazione tra particelle e molecole di gas. In pratica, ci poniamo il problema se sia necessario adottare una visione *microscopica* descritta dalla Teoria Cinetica dei Gas o se, invece, sia possibile adottare una visione *macroscopica* che considera il gas come un fluido continuo. Intuitivamente, ciò dipenderà dalle caratteristiche del fluido gassoso (nel nostro caso l'aria) e dalle dimensioni delle particelle.

17.4.1 CONFRONTO DIMENSIONALE TRA GAS E PARTICELLE

Ipotizziamo che l'aria sia costituita da molecole identiche. Se ne consideriamo una, a livello microscopico essa si muoverà nello spazio con una traiettoria rettilinea finché non collide con un'altra molecola. Dopo la collisione, essa cambierà repentinamente di direzione e procederà ancora una volta in modo rettilineo fino alla collisione successiva. La distanza media tra le diverse collisioni prende il nome di *libero cammino medio* (*mean free path*) λ . Immaginiamo che in questo fluido caratterizzato da libero cammino medio λ si muovono anche particelle solide con diametro D_p . Queste ultime interagiranno con le molecole gassose in modo complesso, anche se è possibile individuare due situazioni estreme:

- se $D_p \ll \lambda$, cioè se le dimensioni caratteristiche della particella sono molto inferiori al libero cammino medio dell'aria, allora possiamo ritenere con buona approssimazione che il comportamento delle particelle solide risulterà indistinguibile da quello delle molecole gassose. In questo caso il loro comportamento potrà essere studiato impiegando la Teoria Cinetica dei gas;
- se invece $D_p \gg \lambda$, quindi se la particella ha dimensioni molto maggiori del libero cammino medio delle molecole gassose, allora potremo considerare l'insieme delle molecole

gassose come un fluido continuo ed impiegare le leggi della Fluidodinamica per descrivere l'interazione tra particelle solide e fluido.

Quindi la conoscenza di λ e D_p è l'elemento che decide quali dei due approcci seguire, ma più che le due dimensioni caratteristiche, a decidere quale dei due approcci deve essere seguito è il *Numero di Knudsen* che quantifica tutto ciò. La sua definizione è:

$$Kn = \frac{2 \cdot \lambda}{D_p} \quad [17.104a]$$

Se $Kn \ll 1$, allora si seguirà sicuramente l'approccio *microscopico*, ma se $Kn \gg 1$ allora l'approccio da seguire sarà quello *macroscopico*.

Nel caso dell'aria, possiamo ipotizzare per semplicità che in atmosfera siano presenti solo molecole identiche caratterizzate da un Peso Molecolare PM di 29 (quindi la massa di una mole d'aria è pari a 29 grammi o $29 \cdot 10^{-3}$ kg). Si potrebbe cercare di individuare una relazione *microscopica* che ci consenta di stimare λ (come viene fatto in Seinfeld e Pandis, 1998), ma è più semplice legare λ alle proprietà macroscopiche del fluido quali la viscosità dinamica μ , la pressione P e la temperatura T . La relazione che è stata ottenuta allo scopo è la seguente:

$$\lambda = \frac{2\mu}{P \left(\frac{8 \cdot PM}{\pi RT} \right)^{1/2}} \quad [17.104b]$$

Nel caso dell'aria, nell'Esercizio seguente viene stimato quantitativamente λ in situazioni tipiche. Come si vede λ è piccolissimo, ma in atmosfera il particolato normalmente presente si distribuisce su uno spettro granulometrico molto vasto sia sopra che sotto λ .

Esercizio 17.10

Nel caso dell'aria, il peso molecolare PM (cioè i grammi per mole) è 28.97 e la viscosità dinamica è $\mu = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Se consideriamo una pressione $P = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (cioè 1000 mb) ed una temperatura di $T = 298 \text{ K}$, il libero cammino medio delle molecole di aria risulta pari a:

$$\lambda = \frac{8 \cdot 1.8 \cdot 10^{-5}}{1.013 \cdot 10^5 \sqrt{\frac{8 \cdot 28.29}{3.1415 \cdot 8.314 \cdot 10^3 \cdot 298}}}$$

Dai risultati ottenuti si può ipotizzare che:

- se il diametro caratteristico D_p della particella risulta *inferiore* a $0.01 \text{ } \mu\text{m}$, allora la dinamica del particolato nell'aria dovrà essere studiata impiegando la Teoria Cinetica dei gas;
- se invece D_p è maggiore di $0.2 \text{ } \mu\text{m}$, quindi se il particolato è sufficiente *grossolano*, allora l'approccio da seguire è quello fluidodinamico.

Dato che l'interesse ambientale principale è riservato al particolato di granulometria non eccessivamente fine, nel seguito cerchiamo di descrivere sommariamente l'interazione tra le particelle solide ed il fluido circostante dal punto di vista macroscopico.

17.4.2 LA TEORIA DI STOKES

Consideriamo l'aerosol presente in atmosfera per cui $Kn \gg 1$. Per quantificare l'azione della gravità su tale aerosol, consideriamo una singola particella di massa m_p e, per semplicità, ipotizziamo che essa sia priva di movimento orizzontale. In questo caso la forza di gravità imprimerà alla particella un'accelerazione verticale diretta verso il basso, contrastata dalle forze viscose (*drag force*) F_{drag} che si opporranno al suo moto discendente imprimendole un'accelerazione verticale

positiva. In sostanza, indicando con g l'accelerazione di gravità, l'equazione di moto della particella sarà data da:

$$m_p \frac{dv_z}{dt} = -m_p g + F_{drag} \quad [17.105]$$

dove v_z è la velocità verticale della particella, positiva se diretta verso l'alto.

Per quantificare la forza viscosa F_{drag} , possiamo adottare la legge di Stokes chiaramente dedotta in Seinfeld e Pandis (1998). In pratica, il modulo della forza viscosa risulta pari a:

$$F_{drag} = \frac{1}{2} C_D A_p \rho_p V^2 \quad [17.106a]$$

dove ρ_p è la densità della particella, V è la sua velocità (nel nostro caso pari a v_z), A_p è la proiezione dell'area della particella normale al flusso e C_D è un opportuno *coefficiente di drag* di cui parleremo tra poco. Se la particella è sferica di diametro D_p , allora:

$$F_{drag} = \frac{\pi}{8} C_D \rho_p D_p^2 V^2 \quad [17.106b]$$

Rimandando a Seinfeld e Pandis (1998) per i dettagli, per particelle con diametro non superiore alle decine di micrometri, il *coefficiente di drag* C_D assume una forma tale per cui la relazione precedente risulta pari a:

$$F_{drag} = \frac{3\pi\mu D_p}{C_c} v_z \quad [17.106c]$$

dove μ è la viscosità del fluido. Come si vede immediatamente, maggiore è la dimensione della particella, maggiore è l'azione frenante prodotta su di essa dall'aria. Il coefficiente C_c presente nella relazione, noto come *slip correction factor*, quantifica l'azione dovuta allo scorrimento del fluido sulla superficie esterna della particella. Esso è dato dalla relazione seguente:

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{D_p} \cdot \left(1.257 + 0.4 \cdot \exp\left(-\frac{1.1D_p}{2\lambda}\right) \right) \quad [17.106d]$$

e, come si vede, dipende sia dalle caratteristiche geometriche della particella che dalle caratteristiche microscopiche del gas entro cui essa si muove, riassunte globalmente dal libero cammino medio λ ; maggiore è λ , maggiore è C_c . Come si può vedere facilmente, il fattore di correzione C_c risulta prossimo a 1 per particelle con diametro superiore a 1 μm ed aumenta più che proporzionalmente col diminuire del diametro delle particelle.

17.4.3 LA SEDIMENTAZIONE GRAVITAZIONALE DELLA PARTICELLA

Sulla base di tutto ciò, la relazione (17.105), che esprime il bilancio tra forza gravitazionale e forze viscosi, può essere riscritta nel modo seguente questa volta, per comodità, considerando positiva la velocità della particella quando diretta verso il basso:

$$\tau \frac{dv_z}{dt} = \tau \cdot g - v_z \quad [17.107a]$$

dove con τ si è indicato il relaxation time della particella pari a :

$$\tau = \frac{m_p C_c}{3\pi\mu D_p} \quad [17.107b]$$

Tale tempo caratteristico, che rappresenta una sorta di *inerzia* della particella al moto discendente prodotto dalla gravità, è direttamente proporzionale alla densità del particolato mentre è inversamente proporzionale alle sue dimensioni. Inoltre, è direttamente proporzionale al libero cammino medio dell'aria. A titolo di esempio, per una particella di diametro 0.05 μm , $\tau = 4 \cdot 10^{-8}$ s, mentre per una particella di diametro 10 μm , τ raggiunge il valore di $3.14 \cdot 10^{-4}$ s.

L'equazione del moto (17.107a) può essere facilmente integrata nel tempo. Se si considera una particella inizialmente ferma (cioè $v_z(0) = 0$) allora si ottiene:

$$v_z(t) = \tau \cdot g \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right) \quad [17.107c]$$

Per $t \gg \tau$ (condizione raggiunta molto rapidamente, visti i piccoli valori assunti da τ), v_z assume il valore asintotico v_s , noto come velocità di sedimentazione gravitazionale e pari a:

$$v_s = \frac{1}{18} \cdot \frac{D_p^2 \rho_p g C_c}{\mu} \quad [17.108]$$

dove ρ_p è la densità della particella. Questa è la ben nota Legge di Stokes per la velocità di sedimentazione gravitazionale ed è valida per particelle di granulometria inferiore a 50 μm . Per granulometrie superiori, la relazione (17.108) sovrastima il valore effettivo di v_s : in tal caso bisogna rifarsi a quanto riportato in Seinfeld e Pandis (1998, pag.467-468).

Va notato che queste relazioni sono state dedotte ipotizzando che le particelle fossero di forma sferica, cosa che non corrisponde normalmente alla realtà. Tuttavia, questa ipotesi ha consentito di ottenere relazioni semplici e di pratico utilizzo. Proprio per poter descrivere in maniera semplice la dinamica degli aerosol in atmosfera, è stato introdotto il concetto di diametro aerodinamico equivalente D_a che può essere così definito. Si consideri una generica particella di volume V_p e di densità ρ_p . Supposta sferica, dal volume V_p si può ottenere un diametro volumetrico equivalente D_p che è il diametro di una particella sferica di pari volume. Il diametro aerodinamico equivalente è il diametro di una particella sferica di densità $\rho_0 = 1000 \text{ kg/m}^3$ (che è la densità dell'acqua) che possiede la medesima velocità di sedimentazione gravitazionale della particella considerata. In pratica, dalla (17.108) ignorando tutti i fattori di correzione, si ha:

$$D_a \cong D_p \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}} \quad [17.109]$$

Quindi, l'introduzione del diametro aerodinamico equivalente consente una completa generalizzazione del concetto di particella, rendendolo indipendente dalla densità e dalla reale forma geometrica.

17.5 LA DEPOSIZIONE SECCA

Con il termine deposizione secca si indicano *collettivamente* tutti quei processi di varia natura (micrometeorologica, chimica, biochimica, biologica, ecc.) che, senza coinvolgere l'acqua presente in atmosfera, determinano all'interfaccia aria-suolo un flusso verticale di gas e particelle non nullo e negativo (diretto, quindi, verso il basso), costantemente attivo. Tale flusso rappresenta quindi uno dei principali modi fisici con cui l'atmosfera si auto-depura.

Il processo di deposizione secca è molto complesso e coinvolge sia molti inquinanti gassosi che il particolato di varia granulometria e densità, anche se i meccanismi elementari di deposizione che coinvolgono le due classi di inquinanti sono molto diversi. Questa è la ragione per cui nel seguito si tratteranno separatamente queste due classi di inquinanti. In generale, i fattori che governano l'ammontare di deposizione secca al suolo sono:

- il livello di turbolenza posseduto dallo strato di *PBL* più vicino alla superficie terrestre, il *Surface Layer* quindi. Tanto più elevato è il livello di turbolenza del *SL*, tanto maggiore è la quantità di inquinante che viene trasportato verso l'interfaccia aria-suolo, aumentando quindi la probabilità di un suo trasferimento al suolo;
- le proprietà chimico-fisiche dell'inquinante, come la solubilità o la reattività chimica degli inquinanti gassosi o la densità, dimensione o forma del particolato solido. Queste

proprietà chimico-fisiche del soggetto che si deposita determinano la *velocità* con cui evolve il fenomeno stesso.

- la natura della superficie. Superfici non reattive possono ostacolare l'assorbimento e l'adsorbimento di certi gas, mentre superfici particolarmente lisce possono causare il rimbalzo delle particelle solide. Le superfici naturali con copertura vegetale, altamente variabili e difficili da descrivere teoricamente, generalmente sono favorevoli alla deposizione secca.

Da un punto di vista fenomenologico, il processo di deposizione secca si può scomporre in *tre stadi differenti*:

- il primo stadio consiste nel trasporto di inquinante entro il *SL* (stadio aerodinamico) causato dalla turbolenza atmosferica. Questo stadio è del tutto indipendente dalla natura fisico-chimica dell'inquinante interessato dal processo e dipende solo dal livello di turbolenza presente nel *SL*;
- il secondo stadio (stadio sub-layer) consiste nella diffusione dell'inquinante entro il sottile strato d'aria dell'ordine di circa 1 mm che sovrasta l'interfaccia aria-suolo, cui normalmente viene dato il nome di *quasi-laminar sublayer*. In questo strato non è importante il livello di turbolenza del *PBL* ma piuttosto, per i gas, la diffusione molecolare e, per il particolato, i movimenti di tipo Browniano;
- il terzo stadio consiste nel trasferimento al suolo dell'inquinante (stadio di trasferimento superficiale). Ciò che accade in questo stadio dipende in maniera preponderante dal tipo di inquinante che si considera e dal tipo di suolo (e soprattutto dal tipo di copertura vegetale) con cui l'inquinante si trova ad interagire. Va rilevato che questo stadio del processo di trasferimento influenza solo gli inquinanti gassosi.

I processi fisici, chimici, fisico chimici e biochimici che inducono il trasferimento delle sostanze gassose o particellari dall'atmosfera al suolo in corrispondenza dell'interfaccia aria-suolo sono numerosissimi e molto complessi e non è facile descriverli singolarmente in maniera quantitativa. Per questo si è preferito, soprattutto quando è necessario tener conto di questo processo in un modello di dispersione degli inquinanti in aria, trattarli tutti in maniera collettiva utilizzando il concetto di velocità di deposizione. Per introdurre questo concetto conviene considerare una sorgente puntuale posta all'origine degli assi cartesiani e caratterizzata da un tasso di emissione Q_0 di una sostanza qualsiasi gassosa o particellare. Sia poi $C(x,y,z)$ la concentrazione in aria di tale sostanza emessa in assenza di deposizione secca, x la direzione verso cui spira il vento la cui velocità media sia $U(x,y,z)$ e, per semplicità, si supponga di essere in una situazione quasi stazionaria. In assenza di deposizione, la conservazione della massa comporta che ad una qualunque distanza sottovento x sia valida la relazione di conservazione:

$$Q_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \cdot \int_0^{+\infty} U(x,y,z) \cdot C(x,y,z) \cdot dz \quad [17.110a]$$

Se, invece, il processo di deposizione secca è attivo, il campo di concentrazione determinato sottovento al punto di emissione $C^*(x,y,z)$ differirà dal campo $C(x,y,z)$. In particolare, i due campi saranno pressoché coincidenti al di sopra del *SL*, mentre entro il *SL* $C^*(x,y,z)$ sarà sistematicamente inferiore a $C(x,y,z)$ e la differenza tra i due campi sarà tanto maggiore quanto minore è la distanza z dal suolo. In questo caso si avrà che:

$$Q(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} dy \cdot \int_0^{+\infty} U(x,y,z) \cdot C^*(x,y,z) \cdot dz \quad [17.110b]$$

Quindi, $Q(x)$ dipenderà dalla distanza sottovento e sarà inferiore a Q_0 , cioè lungo la direzione sottovento il *plume* si impoverirà progressivamente della sostanza emessa. In pratica, alle diverse distanze sottovento x la presenza della deposizione secca comporta che si instauri un flusso F_d di

sostanza pari a:

$$F_d = Q_0 - Q(x) \quad [17.110c]$$

che ha luogo all'interfaccia aria-suolo. Dato che è un flusso diretto verso il basso, sarà negativo. Ipotizzando poi, vista la natura dei processi coinvolti, che esso sia proporzionale alla concentrazione della sostanza considerata all'interfaccia aria-suolo, si avrà che:

$$F_d = -v_d \cdot C(x, y, 0) \quad [17.110d]$$

dove il coefficiente di proporzionalità v_d prende il nome di velocità di deposizione secca. Questa è la relazione principale con cui si descrive operativamente in un modello di dispersione degli inquinanti in aria la deposizione secca di una sostanza qualsiasi, sia essa gassosa o particellare. Per poterla utilizzare, è necessario disporre di un adeguato modello che descriva quantitativamente la velocità v_d e questo è l'obiettivo dei paragrafi che seguono dedicati rispettivamente alla stima della velocità di deposizione per i gas e per le sostanze particellari.

17.5.1 LA VELOCITÀ DI DEPOSIZIONE SECCA PER UN GAS.

Consideriamo ora un generico inquinante gassoso, una situazione geografica e meteorologica caratterizzata da una elevata uniformità orizzontale ed una situazione micrometeorologica molto prossima alla stazionarietà. In questa situazione, se limitiamo la discussione al solo *SL*, il flusso verticale F_d di tale inquinante può essere espresso nel modo seguente ipotizzando valida una chiusura del primo ordine:

$$F_d = -K(z) \cdot \frac{dC}{dz} \quad [17.111a]$$

dove C è la concentrazione media dell'inquinante e $K(z)$ è il coefficiente di diffusività turbolenta entrambe alla quota z . Se consideriamo una quota z_R entro il *SL* dove è possibile realizzare una misura di concentrazione media ed una quota z_S molto prossima al suolo e posta nella parte inferiore del *dynamic surlayer* (in pratica in corrispondenza della lunghezza di rugosità z_0) possiamo integrare formalmente la relazione precedente ottenendo:

$$\int_{z_S}^{z_R} [F_d/K(z)] dz = - \int_{z_S}^{z_R} dC = -(C(z_R) - C(z_S)) \quad [17.111b]$$

Dato che nel *SL* i flussi sono approssimativamente costanti, anche F_d può essere considerato tale con ottima approssimazione. Inoltre, per quanto si vedrà nel seguito, è opportuno considerare separatamente la porzione superiore del *SL* ed il *dynamic sublayer* a diretto contatto col suolo. Sulla base di queste considerazioni la (17.111b) può essere riscritta come:

$$F_d \cdot \left\{ \int_{z_v}^{z_R} \frac{dz}{K(z)} + \int_{z_S}^{z_v} \frac{dz}{K(z)} \right\} = -[C(z_R) - C(z_S)] \quad [17.111c]$$

dove con z_v è la quota corrispondente alla sommità del *dynamic sublayer*, calcolabile con le relazioni date al Punto 8.3.9. Se indichiamo come resistenza aerodinamica R_a la quantità seguente:

$$R_a = \int_{z_v}^{z_R} \frac{dz}{K(z)} \quad [17.111d]$$

se chiamiamo resistenza dello strato di deposizione R_b la quantità:

$$R_b = \int_{z_S}^{z_v} \frac{dz}{K(z)} \quad [17.111e]$$

e se indichiamo come resistenza superficiale R_s la quantità:

$$R_s = - \frac{C(z_S)}{F_d} \quad [17.111f]$$

allora è possibile riscrivere formalmente la (17.111c) nella forma seguente nell'ipotesi che $C(z_s)$ sia trascurabile:

$$C(z_R) = -(R_a + R_d + R_s) \cdot F_d \quad [17.111g]$$

relazione che evidenzia una *proporzionalità diretta ma formale* tra la concentrazione della sostanza misurata nel SL ed il relativo flusso di deposizione. Se si considera F_d come una sorta di “corrente” e $C(z_R)$ come una sorta di “tensione”, la relazione (17.111g) si presenta esattamente come la Legge di Ohm. Oltre a ciò, è immediato constatare che ognuna delle resistenze introdotte ha le dimensioni dell'inverso di una velocità. Proprio per questo è consuetudine definire la velocità di deposizione secca v_d nel modo seguente:

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_d + R_s} \quad [17.112a]$$

cosa che consente di riscrivere la relazione (17.111c) come:

$$F_d = -v_d \cdot C(z_R) \quad [17.112b]$$

relazione che mostra una proporzionalità diretta tra F_d e C . Il problema connesso con l'impiego diretto di questa relazione sta nel fatto che la velocità di deposizione è un parametro eccessivamente aggregato che deve tener conto di una moltitudine di fattori differenti.

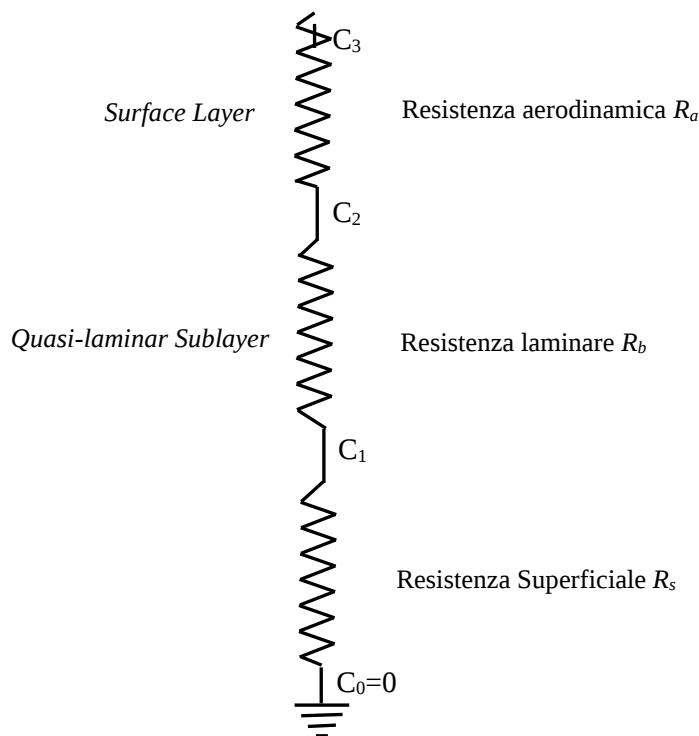


Fig. 17.13: analogia elettrica per la deposizione secca di un gas.

Da quanto detto, si vede come sia conveniente descrivere la deposizione secca per le sostanze gassose mediante l'analogia elettrica schematizzata nella **Fig. 17.13** dove:

- il flusso di deposizione secca dell'inquinante viene equiparato ad una corrente,
- le varie concentrazioni vengono equiparate a livelli di tensione,
- il processo di deposizione secca viene rappresentato da *tre resistenze in serie*, la prima R_a che rappresenta in forma aggregata la dipendenza tra flusso di inquinante e la sua concentrazione dovuta alla turbolenza atmosferica, la seconda R_b che rappresenta l'azione esercitata dal *quasi-laminar sublayer* e la terza R_s che sintetizza l'interazione tra la

sostanza presente in aria e la superficie terrestre.

In questo modo l'intero processo di deposizione secca viene descritto simbolicamente da un semplice circuito resistivo la cui resistenza equivalente R_t risulta pari a:

$$R_t = R_a + R_b + R_s \quad [17.113a]$$

Quindi la velocità di deposizione secca è data da:

$$v_d = 1/R_t \quad [17.113b]$$

Alla luce di ciò, la relazione (17.112b) mette in relazione, in termini generali ed aggregati, il flusso di deposizione secca di un determinato gas con la sua concentrazione nel SL (dove effettivamente è ragionevole misurarla). La possibilità pratica di stimare il flusso di deposizione secca dipende quindi solo dalla capacità di ottenere una stima realistica per v_d .

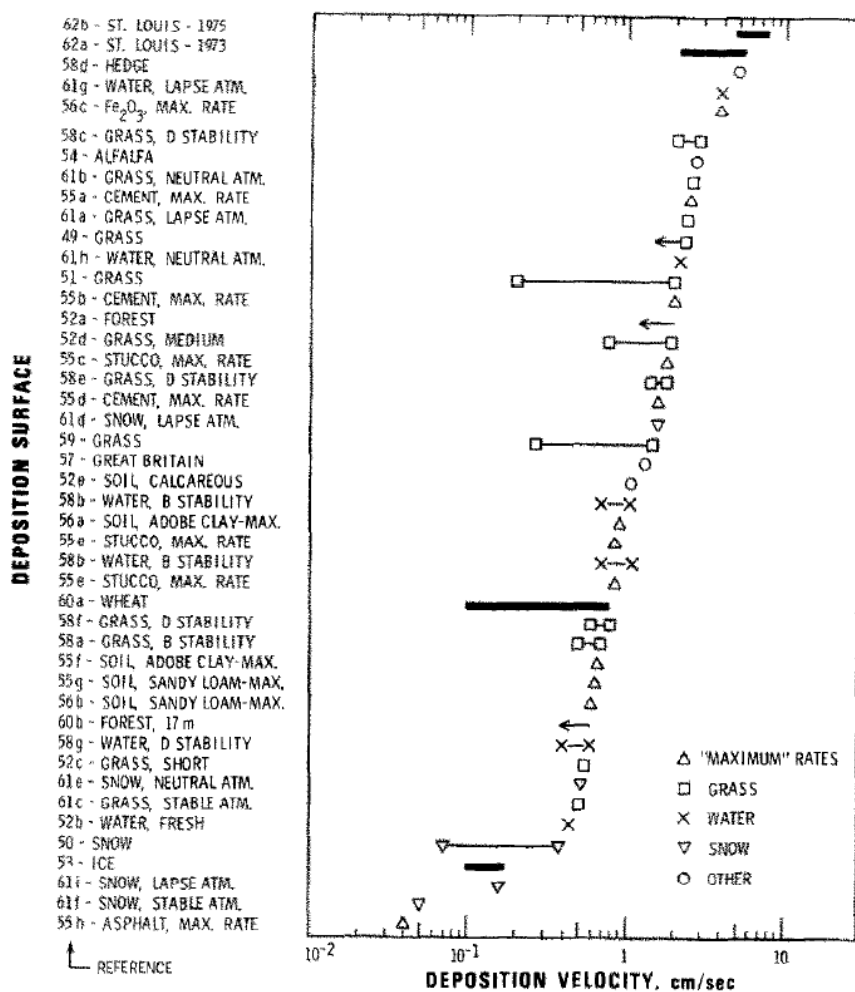


Fig. 17.14: alcuni valori di velocità di deposizione per SO_2 (Sehmel, 1980)

Enorme è stato lo sforzo sperimentale volto a determinare il valore della velocità di deposizione secca v_d per le principali sostanze inquinanti ed in McMahon e Denison (1979), in Sehmel (1980) e Hosker e Lindberg (1982) è stata presentata una sintesi dei risultati ottenuti. Ciò che emerge è decisamente sconcertante! Se, per esempio, si considera la SO_2 , Sehmel (1980) ha mostrato come le velocità v_d misurate sperimentalmente coprano tre decadi come mostrato nella Fig. 17.14. Va detto che la deposizione è prevalentemente influenzata da fattori biologici e chimici. Se un gas relativamente inerte come il CO presenta una v_d molto piccola ($\sim 10^{-3}$ - 10^{-4} cm/s), gas biologicamente o chimicamente più attivi presentano v_d molto più elevate, dell'ordine di $0.3 \div 3$

$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ciò che allo stato attuale delle conoscenze risulta ormai evidente è che se si vuole determinare con un sufficiente grado di realismo la velocità di deposizione secca v_d è necessario ricondurci alla (17.113a) ed essere in grado di determinare quantitativamente ciascuno dei termini presenti in questa relazione.

Per gli inquinanti gassosi, il processo di deposizione secca è rappresentato quindi dalle tre resistenze in serie R_a , R_d e R_s . Le prime due dipendono quasi esclusivamente dai parametri micrometeorologici, mentre la resistenza R_s è funzione sia delle caratteristiche chimiche dell'inquinante sia dalle caratteristiche del suolo con cui vengono in contatto le masse d'aria. Qui di seguito presentiamo una metodologia molto usata, realistica e non troppo complessa, con cui stimare le tre resistenze equivalenti che simulano la deposizione secca dei gas. Nel lavoro di Wesely e Hicks (2000) viene presentato lo stato dell'arte dei diversi tipi di modelli di deposizione utilizzati in pratica e dei metodi di misura della deposizione e della conseguente velocità di deposizione. Modelli più complessi, e quindi più difficili da utilizzare, costituiscono l'argomento di diversi altri lavori apparsi in Letteratura. Esempio di ciò sono il lavoro di Padro e al. (1991), Zhang e al. (2002) e di Giardina e al. (2019).

17.5.1.1 La Resistenza Aerodinamica.

Seguendo Baldocchi e al. (1987) e Voldner e al. (1986), la resistenza aerodinamica R_a può essere calcolata impiegando le normali Relazioni della Teoria della Similarità di Monin-Obukhov (vedi Cap. 8). In particolare, se si ipotizza che il parametro di rugosità z_{oc} , relativo al gas considerato, e la Funzione Universale di Similarità per il suo profilo verticale $\Psi_c(z/L)$ coincidano con z_{oh} e $\Psi_h(z/L)$, grandezze relative alla temperatura, e se il *displacement height* è trascurabile, si ha che:

$$R_a = \frac{1}{ku_*} \cdot \left[\ln\left(\frac{z_R}{z_{oh}}\right) - \Psi_h(z/L) + \Psi_h(z_{oh}/L) \right] \quad [17.114a]$$

In pratica, nelle situazioni convettive si ha che:

$$R_a = \frac{1}{ku_*} \cdot \left[\ln\left(\frac{z_R}{z_{oh}}\right) - 2 \ln\left(\frac{1 + \sqrt{1 - 16 \frac{z}{L}}}{1 + \sqrt{1 - 16 \frac{z_0}{L}}}\right) \right] \quad [17.114b]$$

mentre nelle situazioni stabili

$$R_a = \frac{1}{ku_*} \cdot \left[\ln\left(\frac{z_R}{z_{oh}}\right) + \frac{5(z - z_{oh})}{L} \right] \quad [17.114c]$$

Si nota immediatamente come la resistenza R_a dipenda esclusivamente dal livello di turbolenza meccanica e convettiva caratteristica della situazione che si sta considerando ed è quindi indipendente dal tipo di inquinante in esame. Ciò comporta che essa vari nel tempo col variare delle condizioni di turbolenza che si vengono ad instaurare nel *SL*. La dipendenza dal tipo di suolo è presente invece solo attraverso la lunghezza di rugosità z_{oh} . Si deve però ricordare che quando il *displacement height* d non risulta trascurabile (cioè quando si è in presenza di una *canopy* vegetale significativa), nelle relazioni di Similarità sopra riportate si dovrà sostituire a z il termine $z-d$.

17.5.1.2 Resistenza dello strato quasi-laminare

La resistenza dello strato quasi-laminare dipende, in parte, dalle caratteristiche micrometeorologiche ed in parte dalle caratteristiche diffusive del gas che si sta considerando. Facendo riferimento al lavoro di Wesely e al. (2002), questa resistenza può essere così parametrizzata:

$$R_b = 2.2 \left(\frac{\nu}{D_a}\right)^{2/3} (ku_*)^{-1} \quad [17.115]$$

dove ν è la viscosità cinematica dell'aria ($0.1505 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), D_a è la diffusività molecolare dell'inquinante considerato, k è la costante di von Karman e u_* è la *friction velocity*. Anche questa resistenza varia nel tempo col variare di u_* . Per la stima della diffusività D_a si faccia riferimento ai lavori di Massman (1998) e di Weseley e al. (2002). A titolo di esempio, alcuni tipici valori di diffusività in ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) sono riportati nella **Tab. 17.6**.

Specie Gassosa	D_a ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
H_2	0.67
H_2O	0.22
O_2	0.17
CO_2	0.14
NO_2	0.14
O_3	0.14
HNO_3	0.12
SO_2	0.12

Tab.17.6: Alcuni valori della Diffusività Molecolare

16.2.1.3 Resistenza superficiale

La resistenza superficiale R_s è un parametro molto aggregato che “*maschera*” un notevole numero di meccanismi alternativi che possono intervenire nella deposizione di un gas, soprattutto quando sulla superficie è presente della vegetazione. La sua rappresentazione è molto complessa e per questo si rimanda a Baldocchi e al. (1987), a Weseley (1989), Weseley e Hicks (2000) e Weseley e al. (2002). Per una trattazione dettagliata si rimanda in maniera specifica a quest'ultimo riferimento bibliografico.

Un metodo più semplice è stato proposto da Jacobson (2005). Semplificando molto la realtà, si può affermare che la deposizione al suolo di un gas può aver luogo almeno mediante questi tre percorsi alternativi (cioè in parallelo):

- attraverso l'interazione con le foglie della vegetazione presente al suolo (R_f),
- attraverso l'interazione con il tessuto cuticolare della vegetazione (R_{cut})
- attraverso l'interazione diretta col suolo (R_{soil})

in modo tale che:

$$R_s = \frac{1}{1/R_f + 1/R_{cut} + 1/R_{soil}} \quad [17.116a]$$

Le tre resistenze presenti in questa relazione vanno modellizzate singolarmente.

La resistenza R_f è determinata dal meccanismo di respirazione attivato dalle foglie nella vegetazione. Come ci si può aspettare, tale meccanismo non è semplice da descrivere e può essere approssimato dalla relazione seguente:

$$R_f = R_{min} \left\{ 1 + \left[\frac{200}{R_g + 0.1} \right]^2 \right\} \left\{ \frac{400}{T_s(40 - T_s)} \right\} \frac{D}{D_q} \left\{ \frac{H_q^*}{3000} + 100f_0 \right\}^{-1} \quad [17.116b]$$

dove sono presenti molte variabili che richiedono una spiegazione. Con R_g e T_s sono state indicate rispettivamente la radiazione solare globale ($\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$) e la temperatura dell'aria (K) all'interfaccia aria-suolo. R_{min} è invece la resistenza dovuta alla “*respirazione*” dei pori delle foglie. Ovviamente, tale resistenza dipenderà dal tipo di vegetazione presente, dal suo stress idrico, dalla stagione e dalla quantità di foglie presenti. In Jacobson (2005) sono forniti alcuni valori tipici, mentre in **Tab.17.7** sono presentati alcuni tipici valori estivi. Infine, il rapporto D/D_q rappresenta il rapporto tra la diffusività molecolare del gas considerato e la diffusività molecolare dell'acqua. Valori caratteristici per i principali gas sono riportati nella **Tab.17.8**, in cui sono pure riportati i valori di

H_q^* (la costante efficace di Henry) ed il fattore di reattività f_0 .

<i>Tipo di Suolo</i>	$R_{\min}$	R_{cut0}	R_1	R_2	R_3	R_4	R_5
area urbana	∞	∞	∞	∞	400	300	100
area agricola	60	2000	2000	1000	150	150	200
pascolo	120	2000	2000	1000	350	200	100
foresta decidua	70	2000	2000	1000	500	200	2000
foresta di conifere	130	2000	2000	1000	500	200	2000
laghi e mari	∞	∞	∞	∞	0	2000	0
aree desertiche	∞	∞	∞	∞	1000	400	0

Tab.17.7: valori estivi per alcuni dei parametri presenti nelle relazioni semiempiriche della resistenza superficiale.

<i>Gas</i>	D/D_q	H_q^*	f_0
SO ₂ Biossido di Zolfo	1.9	$1 \cdot 10^{-5}$	0
O ₃ Ozono	1.6	$1 \cdot 10^{-2}$	1
NO ₂ Biossido di Azoto	1.6	$1 \cdot 10^{-2}$	0.1
NO Monossido di Azoto	1.3	$3 \cdot 10^{-2}$	0
HNO ₃ Acido Nitrico	1.9	$1 \cdot 10^{14}$	0
HCHO Formaldeide	1.3	$6 \cdot 10^3$	0
NH ₃ Ammoniaca	0.97	$2 \cdot 10^4$	0

Tab.17.8: valori per alcuni dei parametri presenti nelle relazioni semi-empiriche della resistenza superficiale.

Anche la resistenza cuticolare R_{cut} non è semplice da parametrizzare. Rimandando ancora una volta a Jacobson (2005) per i dettagli, una sua espressione semplificata ottenuta per condizioni climatiche secche è:

$$R_{cut} = R_{cut0} \cdot \{10^{-5}H_q^* + f_0\}^{-1} \quad [17.116c]$$

dove R_{cut0} varia col tipo di suolo e con le condizioni meteorologiche. Alcuni tipici valori estivi sono riportati in **Tab.17.7**.

Per quanto riguarda invece la resistenza R_g , riferendoci sempre a Jacobson (2005), una sua possibile relazione è:

$$R_{soil} = \left\{ \left[\frac{10^{-5}H_q^*}{R_1} + \frac{f_0}{R_2} \right]^{-1} + \left[R_s + \frac{10^{-5}H_q^*}{R_3} + \frac{f_0}{R_4} \right]^{-1} \right\}^{-1} \quad [17.116d]$$

Anche le variabili R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 dipendono dalla superficie e dalle condizioni meteorologiche; per ulteriori dettagli si rimanda a Jacobson (2005), mentre nella **Tab.17.7** sono riportati alcuni valori caratteristici estivi.

17.5.2 LA VELOCITÀ DI DEPOSIZIONE SECCA PER IL PARTICOLATO

Per le particelle solide e liquide (gli aerosol insomma), ciò che influenza in misura maggiore la loro deposizione secca è la dimensione e la densità che li caratterizza. In effetti, la turbolenza agisce sulle particelle solide esattamente come sui gas, anche se tutto ciò viene esaltato a causa dell'azione gravitazionale che su di esse viene esercitata. Inoltre, nel *quasi-linear sublayer*, la diffusione delle particelle è determinata prioritariamente dai moti Browniani.

Prima di entrare un po' di più nei dettagli, è opportuno fare alcune considerazioni derivanti dall'analisi dei dati sperimentali disponibili. Nella **Fig. 17.15** (McMahon e Denison, 1979) vengono mostrati i valori della velocità di deposizione su una superficie liquida e su una superficie solida non rugosa per particelle di differente granulometria ottenute in esperimenti di laboratorio,

mentre nella **Fig. 17.16** sono messi a confronto sia misure in laboratorio che misure in campo (McMahon e Denison, 1979). In entrambe le figure è mostrata anche la curva che rappresenta la velocità di sedimentazione gravitazionale relativa. I dati di entrambe le figure indicano un caratteristico minimo per le velocità di deposizione in corrispondenza di una dimensione delle particelle (granulometria) tra 0.1 e 1.0 μm . La ragione di ciò sta nel fatto che le particelle di piccola dimensione si comportano in modo molto simile ai gas e vengono trasportati entro il *quasi-laminar sublayer* in modo estremamente efficiente a causa della diffusione Browniana, che decresce la propria efficacia con l'aumentare della dimensione della particella fino a cessare di farlo per particelle di diametro attorno a 0.05 μm . Al contrario, le particelle di diametro superiore a 2 μm sono principalmente influenzate direttamente o indirettamente dalla gravità, soprattutto quelle con diametro superiore a 20 μm il cui comportamento è prevalentemente dominato dalla velocità di sedimentazione che cresce col quadrato del diametro della particella. Le particelle con diametro compreso tra 0.05 e 2 μm non vengono interessate molto dal processo di deposizione secca e costituiscono la maggior parte dell'aerosol che si accumula in atmosfera. La loro vita media può essere di alcuni giorni prima di essere rimosse dai processi di deposizione umida o dalla nebbia.

Inoltre, va rilevato che dai risultati sperimentali disponibili risulta assente per le particelle lo stadio di deposizione secca legato all'interazione diretta con la superficie terrestre.

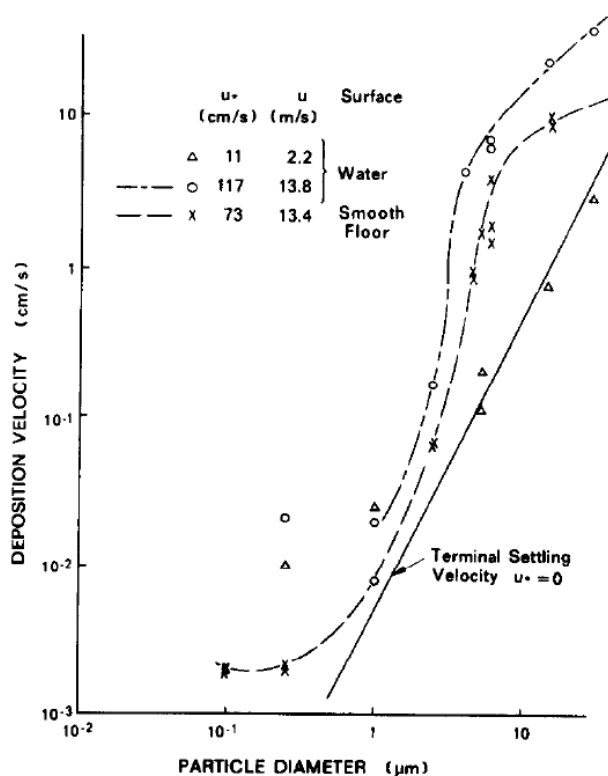


Fig. 17.15: velocità di deposizione e di sedimentazione per il particolato ottenute in laboratorio (McMahon e Denison, 1979)

Molti sono i meccanismi che si affiancano alla sedimentazione nel determinare la deposizione secca al suolo delle particelle solide e in Prodi e Tampieri (1982) è presentata una rassegna esauriente sull'argomento. Brevemente vale la pena ricordarne alcuni: la turbolenza del SL, la diffusione Browniana, la termoforesi (repulsione delle particelle da parte di superfici calde), la diffusioforesi (capacità da parte di superfici da cui evapora acqua di attrarre particelle solide), la elettroforesi (attrazione delle particelle per effetti elettrici), ecc. Tutti questi meccanismi sono più o meno efficaci a seconda della densità e della dimensione del particolato che, tra l'altro, determina direttamente la velocità di sedimentazione.

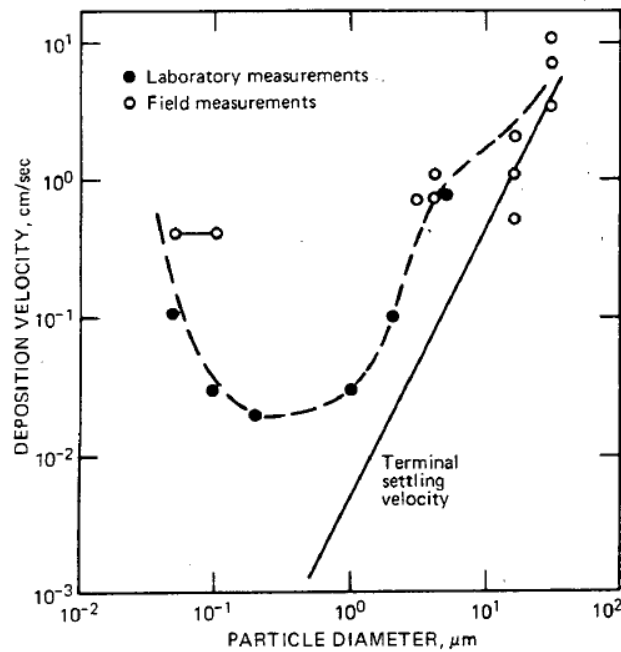


Fig.17.16: velocità di deposizione e di sedimentazione per il particolato ottenute sia in laboratorio che in campo (da McMahon e Denison, 1979)

Anche nel caso delle particelle solide, la deposizione secca può essere descritta adottando una *similitudine elettrica* molto simile a quella adottata per gli inquinanti gassosi. In questo caso però:

- si ipotizza che le particelle, una volta raggiunto il suolo, restino permanentemente in contatto con la superficie. Ciò comporta, di fatto, che $R_s = 0$ e $C_1 = C_0 = 0$,
- le particelle presentano una propria velocità di sedimentazione gravitazionale v_s che agisce in parallelo a R_a (resistenza aerodinamica entro il SL) ed a R_b (resistenza incontrata dalla deposizione secca entro il *quasi-laminar sublayer*).

Rimandando i dettagli a Seinfeld e Pandis (1998), Slinn e Slinn (1980) e Slinn (1982) si ha che il flusso di deposizione secca risulta pari a:

$$-F_d = \frac{C_3 - C_2}{R_a} + v_s C_3 = \frac{C_2}{R_b} + v_s C_2 \quad [17.117a]$$

Anche in questo caso R_a è la resistenza aerodinamica e R_b è la resistenza nello strato di deposizione. Questa relazione può essere anche riscritta impiegando il concetto di velocità di deposizione e risulta espressa come:

$$F_d = -v_d C_3 \quad [17.117b]$$

dove:

$$v_d = \frac{1}{R_a + R_b + R_a R_b v_s} + v_s \quad [17.117c]$$

Quindi la deposizione secca delle particelle e la loro sedimentazione gravitazionale interagiscono (di fatto sono due processi in parallelo) dando luogo ad un'unica velocità di deposizione secca.

Ipotizziamo di conoscere la distribuzione granulometrica del particolato e supponiamo che essa sia stata discretizzata in un certo numero di classi. Consideriamo una di esse caratterizzata da un diametro D_p e calcoliamo con quanto abbiamo esposto al Punto 17.4 la rispettiva velocità di sedimentazione gravitazionale v_s . Dobbiamo ora determinare per questa specifica frazione granulometrica le resistenze R_a e R_b e per fare ciò ci riferiamo a Weseley e al. (2002).

Nulla c'è da aggiungere per quanto riguarda la determinazione di R_a per la cui determinazione si può utilizzare direttamente l'espressione della resistenza aerodinamica sviluppata per i gas, cioè le relazioni (17.114). Molto più complessa è la stima della resistenza R_b determinata prevalentemente dalla diffusione Browniana. Se T_a è la temperatura dell'aria (K), T_0 è una temperatura di riferimento (per esempio 273.16 K), P è la pressione atmosferica e P_0 è la pressione di riferimento (1013 mbar), la Diffusività Browniana D_B (cm^2s^{-1}) è quantificata dalla relazione:

$$D_B = 8.09 \cdot 10^{-10} \left[\frac{T_a S_{CF}}{D_p} \right] \quad [17.118a]$$

dove S_{CF} è uno *slip correction factor* dato da:

$$S_{CF} = 1 + \frac{2x_2 \left(a_1 + a_2 \cdot \exp \left(-a_3 \frac{D_p}{x_2} \right) \right)}{10^{-4} D_p} \quad [17.118b]$$

Le costanti x_2 , a_1 , a_2 e a_3 assumono rispettivamente i valori $6.5 \cdot 10^{-6}$, 1.257, 0.4 e $0.55 \cdot 10^{-4}$. Nella **Tab. 17.9** viene riportato il valore tipico di Diffusività Browniana per alcuni raggi di particella.

Raggio delle particelle	D_B (cm^2s^{-1})
0.001	$1.28 \cdot 10^{-2}$
0.01	$1.35 \cdot 10^{-4}$
0.1	$2.21 \cdot 10^{-6}$
1	$1.27 \cdot 10^{-7}$
10	$1.38 \cdot 10^{-8}$

Tab. 17.9: valori di Diffusività Browniana per alcune granulometrie tipiche di particolato

Noto ciò, se u_* è la *friction velocity*, w_* è la *velocità convettiva di scala* (nulla nelle ore stabili), allora la resistenza R_b può essere espressa come:

$$R_b = \frac{1}{u_* (Sc^{-2/3} + 10^{-3/St}) \cdot (1 + 0.24 w_*^2 / u_*^2)} \quad [17.118c]$$

In essa compare il *Numero di Schmidt* che è definito come:

$$Sc = \frac{\nu}{D_B} \quad [17.118d]$$

dove la viscosità cinematica ν (m^2/s) dell'aria dipende dalla temperatura e dalla pressione nel modo seguente:

$$\nu = 0.1505 \cdot 10^{-4} \left(\frac{T_a}{T_0} \right)^{1.772} \left(\frac{P}{P_0} \right) \cdot [1 + 0.0132(P - P_0)] \quad [17.118e]$$

ed anche compare il *Numero di Stokes* definito come:

$$St = \frac{v_s}{g} \cdot \frac{u_*^2}{\nu} \quad [17.118f]$$

Quando la distribuzione granulometrica del particolato presente in aria non è ben nota, conviene adottare una strategia più semplice. Ipotizziamo di conoscere la massa di particolato PM_{10} con granulometria non superiore a 10 μm e la massa di particolato a granulometria non superiore a 2.5 μm . Quindi la frazione di particolato fine f_p può essere stimata come:

$$f_p = 1 - \frac{(PM_{10} - PM_{2.5})}{PM_{10}} \quad [17.119a]$$

In questo caso, la velocità di deposizione secca complessiva v_d risulta pari a:

$$v_d = f_p \cdot v_{dpf} + (1 - f_p) \cdot v_{dpc} \quad [17.119b]$$

dove v_{dpf} ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) è la velocità di deposizione relativa alla frazione fine del particolato ottenuta dalla relazione (17.117c) ponendo $v_s = 0$, mentre la velocità di deposizione per la frazione grossolana (*coarse*) v_{dpc} è data da:

$$v_{dpc} = \frac{1}{R_a + R_b + 0.002R_aR_b} + 0.002 \quad [17.119c]$$

dove R_b nelle condizioni stabili vale:

$$R_b = \frac{500}{u_*} \quad [17.119d]$$

e nelle condizioni convettive:

$$R_b = \frac{500}{u_* \left(1 - \frac{300}{L}\right)} \quad [17.119e]$$

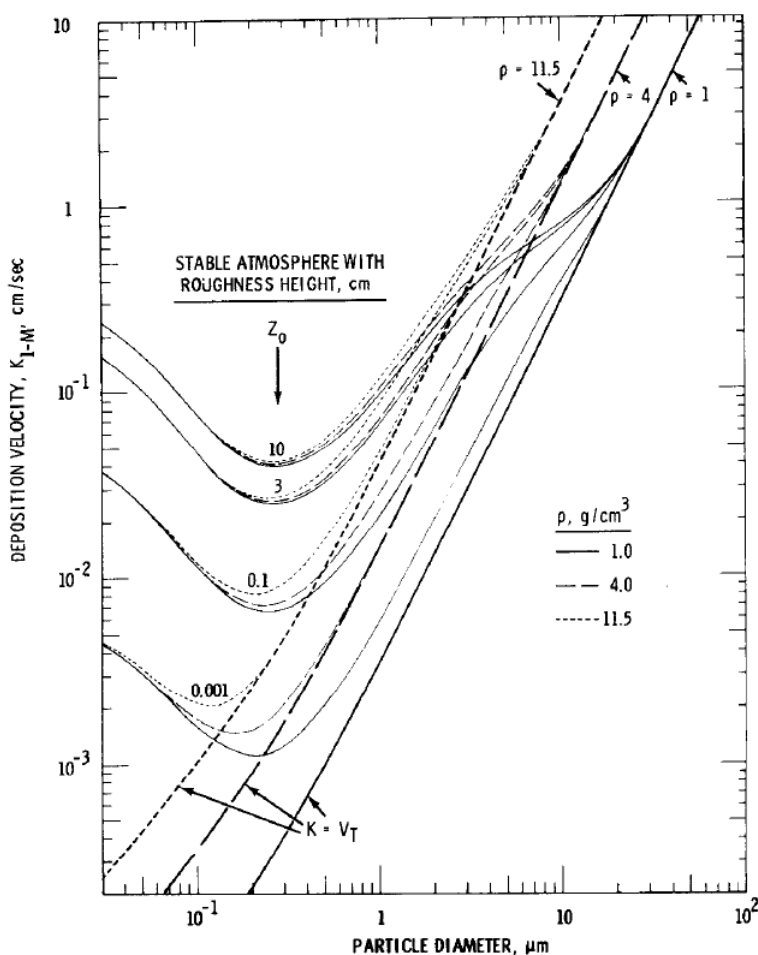


Fig. 17.17: v_d in funzione del diametro medio delle particelle quando $u_* = 0.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Nella figura sono indicate le dipendenze dalla densità del particolato e da z_0 (Sehmel, 1980)

Nei lavori di Slin e Slin (1980), di Slin (1982) e di Nicholson (1988) vengono presentati varie misure sperimentali e stime modellistiche della velocità di deposizione di particolato su superfici di vario tipo (suolo con vegetazione, con specchi d'acqua, ecc.) che sostanzialmente supportano il modello presentato. Molto interessante è rendersi conto dell'influenza della granulometria del particolato, della differenza di densità e del livello di turbolenza del SL (in particolare

della *friction velocity* u_*) sul valore della velocità di deposizione v_d e ciò è possibile farlo considerando la Fig. 17.17 e la Fig. 17.18 tratte da Sehmel (1980) in cui viene mostrato v_d in funzione del diametro medio del particolato per tre diverse densità (1.0, 4.0 e 11.5 g·cm⁻³) e per quattro diversi valori di rugosità superficiali z_0 (10, 3, 0.1, 0.001 cm).

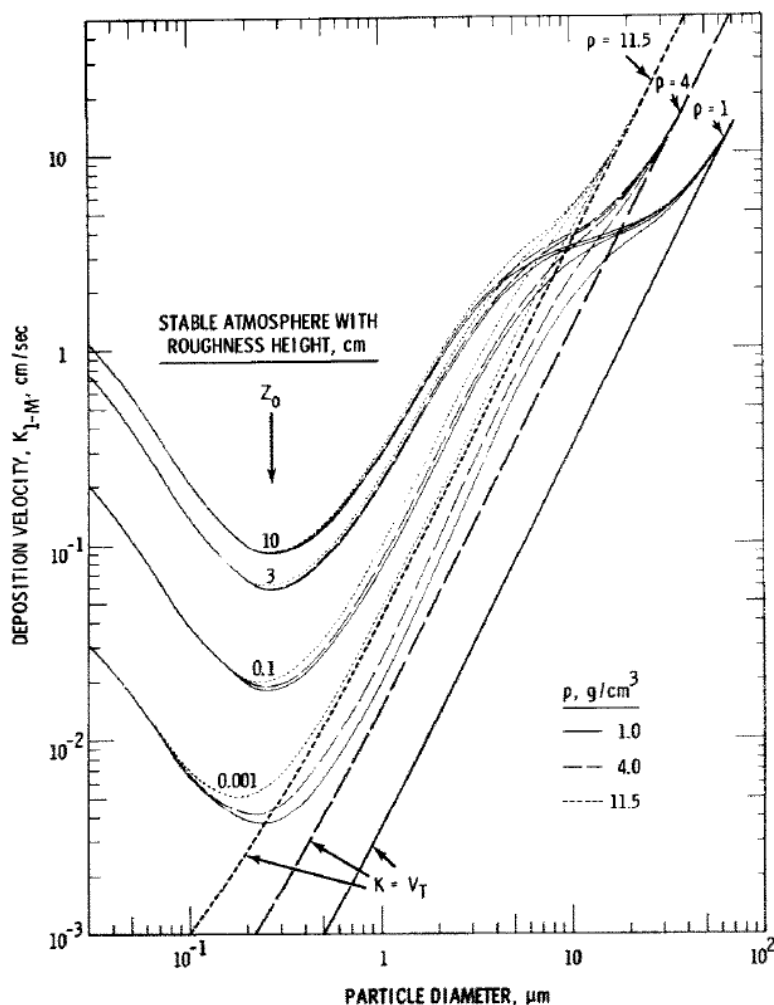


Fig. 17.18: v_d in funzione del diametro medio delle particelle quando $u_* = 1.0 \text{ m·s}^{-1}$. Nella figura sono indicate le dipendenze dalla densità del particolato e da z_0 (Sehmel, 1980)

La *friction velocity* considerata era pari a 0.2 m·s^{-1} nella Fig. 17.17 e 1.0 m·s^{-1} nella Fig. 17.18. In entrambe le figure sono state mostrate per confronto le curve che rappresentano la velocità di sedimentazione relative alle differenti densità delle particelle, che, come si vede, differiscono notevolmente tra loro. Come si può notare, a parità di u_* , l'influenza che ha la rugosità superficiale z_0 su v_d è decisamente notevole, molto maggiore dell'influenza derivante dalla densità del materiale costituente le particelle. Inoltre, si nota come l'andamento di v_d con il diametro medio del particolato presenti un minimo corrispondente ad un diametro di circa $0.1 \div 1.0 \text{ μm}$. Particelle con diametro superiore sono prevalentemente influenzate dalla diffusione turbolenta e dalla sedimentazione, mentre le particelle con diametro inferiore sono prevalentemente soggette di moto Browniano. L'influenza derivante dalla *friction velocity* u_* , come si può apprezzare visivamente, sembrerebbe non elevatissima.

Zhang e Shao (2014) mostrano come questa metodologia per la stima della velocità di deposizione del particolato tratti in maniera eccessivamente semplicistica l'effetto della gravità e della rugosità superficiale e per ovviare a ciò propongono una nuova metodologia molto più complessa per i cui dettagli si rimanda al lavoro citato.

17.5.3 MISURA DELLA VELOCITÀ DI DEPOSIZIONE SECCA

Per come è stata introdotta, la deposizione secca (di sostanze gassose e di particolato) altro non è che il flusso turbolento verticale della specie considerata che si stabilisce nel *SL*. Quindi, per la sua determinazione si possono impiegare molti dei metodi presentati per la stima dei parametri che caratterizzano lo stato di turbolenza del *SL*. In particolare, i metodi più usati sono il Metodo del Gradiente e dei Profili (si veda il Cap. 15) ed il Metodo Eddy-Covariance (si veda il Cap. 13). Mentre il primo è praticamente sempre applicabile, per l'applicazione del secondo è necessario disporre di sensori a risposta rapida in grado di misurare la concentrazione della specie di interesse.

17.5.3.1 Il metodo dei gradienti e dei profili

Questo metodo prende le mosse dall'ipotesi, ampiamente verificata, che il flusso turbolento verticale di una grandezza scalare (per esempio, la concentrazione di CO_2) obbedisca alla Teoria della Similarità di Monin-Obukhov esattamente come il flusso turbolento di calore sensibile e di quantità di moto. L'ubbidire alla Teoria della similarità di Monin-Obukhov nel *SL* equivale ad ammettere che per il gradiente verticale della concentrazione media C dello scalare valga la relazione di Similarità:

$$\frac{dC}{dz} = \Phi_c \left(\frac{z}{L} \right) \cdot \frac{c_*}{k(z-d)} \quad [17.120a]$$

dove k è la costante di von Karman (0.41), L è la lunghezza di Monin-Obukhov, d è il *displacement height* e Φ_c è la funzione di Similarità per lo scalare che, come noto, è del tutto coincidente con l'analoga funzione di similarità per il calore. Nel Cap. 8 sono state riportate le espressioni analitiche da adottare per Φ_c a seconda del regime di stabilità. La quota di misura z ovviamente dovrà collocarsi sempre entro il *SL*. Nella relazione precedente è presente il parametro di scala c_* che è legato a u_* ed al flusso turbolento di scalare dalla relazione:

$$\overline{w'c'} = -u_*c_* \quad [17.120b]$$

Considerando tutte queste relazioni di Similarità si ha che il flusso turbolento dello scalare C risulta pari a:

$$F_c = \overline{w'c'} = - \left(\frac{u_*k(z-d)}{\Phi_c(z/L)} \right) \cdot \frac{dC}{dz} \quad [17.120c]$$

Questa relazione esprime il fatto che nel *SL* tra flusso e gradiente vale una chiusura del primo ordine del tipo:

$$F_c = -K(z) \cdot \frac{dC}{dz} \quad [17.120d]$$

dove il coefficiente di diffusività turbolenta $K(z)$ risulta espresso come:

$$K(z) = \frac{u_*k(z-d)}{\Phi_c(z/L)} \quad [17.120e]$$

Se F_c è positivo, si è in presenza di una sorgente di scalare, mentre se F_c è negativa si è in presenza del termine di deposizione.

Queste considerazioni consentono di determinare la deposizione secca dello scalare misurando solo il gradiente verticale della relativa concentrazione media C ed i parametri che quantificano la turbolenza del *SL*, cioè u_* e L . Ovviamente, si dovrà disporre anche di una stima realistica del parametro d . Una possibile configurazione sperimentale adatta per stimare F_c è:

- un anemometro ultrasonico triassiale dalle cui misure è immediato determinare mediante il metodo *Eddy-Covariance* (si veda Cap. 13) u_* e L ;

- due analizzatori della sostanza passiva di cui si è interessati che non devono essere necessariamente a riposta rapida, ma che devono avere un'elevatissima accuratezza e risoluzione, oltre che essere perfettamente calibrati tra loro. Essi dovranno essere posti a due quote z_1 e z_2 entrambe entro il SL . Come suggerito da Wesely e Hicks (2000), la differenza di quota $z_2 - z_1$ conviene che venga scelta in maniera tale che da coincidere approssimativamente con la media geometrica di z_1 e z_2 , cioè con $\sqrt{z_1 z_2}$.

Una volta determinato F_C e C , la velocità di deposizione risulta pari per definizione a:

$$v_d = F_C / C \quad [17.121]$$

Sia F_C che C così ottenuti sono inevitabilmente relativi al periodo di mediazione utilizzato per l'elaborazione delle misure dell'anemometro ultrasonico triassiale e dei due analizzatori della sostanza passiva che, per ragioni micrometeorologiche sarà dell'ordine dell'ora. Ricordando il concetto di *footprint*, la deposizione secca così calcolata, e quindi anche la relativa velocità di deposizione, non saranno in generale quelli *locali* ma si riferiranno ad una superficie sopravvento individuabile proprio impiegando le tecniche, analitiche o numeriche, di stima del *footprint* descritte al Punto 13.11.

Un problema pratico che si ha adottando questa metodologia sperimentale è che è praticamente impossibile assicurare una completa identità comportamentale per i due analizzatori lenti della sostanza passiva e ciò può introdurre errori di stima inaccettabili. Per ovviare a ciò è possibile porre alle quote z_1 e z_2 due condotti che confluiscono in una valvola a tre vie collegata ad un unico analizzatore della sostanza scalare. All'inizio del periodo di campionamento la valvola metterà in comunicazione l'analizzatore al condotto che aspira alla quota z_1 ed il campionamento durerà un periodo prefissato, molto inferiore al periodo di mediazione considerato. Se esso è pari a un'ora, l'analisi verrà condotta per esempio per 30 s. Dalle misure istantanee così ottenute sarà possibile ottenere una prima concentrazione media C_1 relativa alla quota z_1 ed ai 30 s di campionamento. Successivamente, la valvola interromperà il campionamento a z_1 e metterà in comunicazione l'analizzatore con il condotto che aspira a z_2 . Inizialmente, per esempio per i primi 15 s, si provvederà a *pulire* la cella di analisi dall'aria presa precedentemente a z_1 e successivamente si effettuerà un campionamento vero e proprio sempre della durata di 30 s ottenendo una prima stima della concentrazione media C_2 . Si procederà con questo campionamento alternato alle due quote di misura fino al termine del periodo di mediazione. A questo punto C_1 sarà la media di tutte le concentrazioni medie di 30 s rilevate alla quota z_1 e C_2 sarà l'equivalente a z_2 . Il gradiente di C potrà allora essere approssimato come:

$$\frac{dC}{dz} \cong \frac{C_2 - C_1}{z_2 - z_1} \quad [17.122]$$

Come si è sottolineato trattando il Metodo del Gradiente (Punto 15.2), l'impiego della relazione di Similarità (16.120c), pur essendo corretta concettualmente, in pratica richiede la stima del gradiente verticale della concentrazione C impiegando normalmente un'approssimazione alle differenze finite e ciò introduce un notevole errore di stima che si ripercuote in maniera rilevante sulla stima di v_d . Pertanto, è meglio considerare le relazioni della Similarità di Monin-Obukhov relative ai profili verticale entro il SL . Nel caso della sostanza scalare si avrà che:

$$C(z) = C_0 + \frac{c_*}{k} \left[\ln \left(\frac{z}{z_{0c}} \right) - \Psi_c \left(\frac{z}{L} \right) \right] \quad [17.123a]$$

dove con C_0 si è indicata la concentrazione della sostanza all'interfaccia aria-suolo e con z_{0c} il parametro di rugosità relativo. La differenza di concentrazione media tra le quote di misura z_1 e z_2 sarà quindi pari a:

$$\Delta C = C_2 - C_1 = \frac{c_*}{k} \left[\ln \left(\frac{z_2}{z_1} \right) - \Psi_c \left(\frac{z_2}{L} \right) + \Psi_c \left(\frac{z_1}{L} \right) \right] \quad [17.123b]$$

da cui si ottiene immediatamente che:

$$F_c = \frac{ku_*(C_2 - C_1)}{\left[\ln\left(\frac{z_2}{z_1}\right) - \Psi_c\left(\frac{z_2}{L}\right) + \Psi_c\left(\frac{z_1}{L}\right) \right]} \quad [17.123c]$$

Questa metodologia è stata ampiamente impiegata per stimare v_d e la sua variazione con il livello di turbolenza. Va però rilevato che essa presenta alcune criticità operative da tenere in conto. In primo luogo, è necessario che il sito di misura rispetti le condizioni per cui risulta valida la Teoria della Similarità di Monin-Obukhov e quindi è necessario che il suolo presenti una elevata omogeneità orizzontale. Inoltre, è necessario che la situazione meteorologica sia almeno quasi-stazionaria. La Teoria della Similarità richiederebbe, inoltre, che la sostanza scalare non sia reattiva chimicamente e ciò precluderebbe la stima della velocità di deposizione per NO_2 e O_3 . Tuttavia, si è visto sperimentalmente che se le quote di misura sono molto prossime al suolo e tra loro, il tempo caratteristico delle reazioni chimiche risulta molto maggiore del tempo caratteristico della turbolenza e ciò consente di trattare la sostanza reattiva come se non lo fosse (Watt e al. 2004).

17.5.3.2 Il metodo Eddy-Covariance

Se esiste per lo scalare di cui desideriamo stimare la velocità di deposizione v_d un analizzatore a risposta rapida, allora è possibile sincronizzare le sue misure istantanee con le misure istantanee della componente verticale del moto w prodotte da un anemometro ultrasonico triassiale (o da un anemometro ultrasonico monoassiale verticale) e sfruttare l'identità:

$$F_c = \overline{w'c'} \quad [17.124]$$

Per giungere in pratica alla stima di F_c sarà necessario mettere in atto le normali strategie adottate nel metodo *EC* come, le rotazioni degli assi, il *detrending* delle misure grezze, il relativo *despiking* e le opportune correzioni spettrali. Per i dettagli di tutto ciò si rimanda al Cap.13.

Anche in questo caso l'accuratezza e la realistica della velocità di deposizione v_d così ottenuta dipenderà da quanto la situazione locale sia prossima a quella per cui vale il metodo *EC*. In sostanza bisognerà che ci sia una elevata omogeneità orizzontale e che le condizioni meteorologiche siano molto prossime alla stazionarietà. Comunque, anche in questo caso, per stabilire a quale superficie si riferisca la deposizione secca misurata sarà necessario studiare il *footprint* che dipende dalla quota di misura e dalle condizioni meteorologiche e micrometeorologiche locali.

La grossa limitazione all'applicazione pratica della tecnica *EC* è la disponibilità di sensori a risposta rapida per la misura della concentrazione della specie cui si è interessati. Per alcune specie di interesse ad oggi non è ancora disponibile un sensore adeguato allo scopo. Come indicato da Wesely e Hicks (2000) in questo caso è possibile utilizzare tecniche derivate dalla *EC* come la *Disjunct Eddy Covariance* (punto 13.9) o la *Relaxed Eddy Accumulation* (punto 13.10).

17.6 LA DEPOSIZIONE UMIDA

Col termine *deposizione umida* si indicano collettivamente tutti quei processi di impoverimento dell'aria del *PBL* dovuti all'interazione dell'acqua in fase liquida o solida che si incontra nel *PBL* con le diverse sostanze presenti in atmosfera. Tra questi processi di impoverimento riveste un ruolo estremamente importante il processo di *dilavamento* dell'atmosfera (*scavenging*) prodotto dalle precipitazioni. La deposizione umida coinvolge fenomeni molto complessi dal punto di vista fisico-chimico e, semplificando molto il problema, può essere vista come l'insieme di due fenomeni principali:

- il *rainout* che rappresenta il dilavamento degli inquinanti che, emessi dalle varie sorgenti, sono stati direttamente catturati dalle nuvole;
- il *washout* che rappresenta il dilavamento dell'atmosfera al di sotto delle nuvole dovuto direttamente alle precipitazioni (pioggia, neve, ecc.).

Come si nota immediatamente, la deposizione umida non è indotta dall'interazione tra suolo e atmosfera, come era il caso della deposizione secca, ma ha luogo in tutta l'atmosfera, ovunque si registri la presenza di acqua sotto forma di gocce di pioggia. L'unico elemento che accomuna i due processi di impoverimento è il fatto che, alla fine, producono un flusso negativo (verso il basso) di inquinante al livello del suolo.

Lo studio della deposizione umida è notevolmente complesso. Nei punti che seguono si farà una presentazione sintetica del processo di *washout* e si daranno alcuni dettagli del processo di *rainout* sia riferendosi ai gas che al particolato sospeso basandosi prevalentemente sul libro Seinfeld e Pandis (1998) e sul lavoro di Sportisse (2007).

Innanzitutto conviene ricordare alcuni parametri che caratterizzano un evento di pioggia. Sicuramente la variabile più nota è l'*intensità della pioggia* p_0 normalmente espressa in ($\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$) e rappresenta il volume di acqua che, cadendo dalla base delle nuvole, viene raccolto su un metro quadrato di superficie. In pratica, il volume di acqua raccolto V ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) è legato a p_0 da:

$$V = \frac{10^{-3}}{3600} \cdot p_0 \quad [17.125a]$$

La pioggia che giunge al suolo è costituita da gocce di varia dimensione. Se si ipotizza che siano sferiche e tutte caratterizzate da un unico diametro tipico D_p (m), allora il volume V_{drop} (m^3) di una singola goccia di pioggia è dato da:

$$V_{\text{drop}} = \frac{\pi}{6} \cdot D_p^3 \quad [17.125b]$$

Quindi il numero di gocce N_{drop} nell'unità di tempo che giungono al suolo è legato all'intensità di pioggia p_0 dalla relazione:

$$N_{\text{drop}} = \frac{10^{-3}p_0}{60\pi D_p^3} \quad [17.125c]$$

In realtà, le gocce di pioggia presentano una distribuzione dimensionale tipica che spesso viene rappresentata dalla distribuzione di Marshall-Palmer. Se con $n(D_p)$ si intende il numero di gocce che in un metro cubo hanno un diametro compreso tra D_p e D_p+dD_p , allora:

$$n(D_p) = n_0 \cdot \exp(-\psi D_p) \quad [17.125d]$$

Normalmente si considera n_0 costante e pari a $8000 \text{ m}^{-3}\text{mm}^{-1}$, anche se evidenze sperimentali hanno mostrato una sua dipendenza da p_0 che può essere espressa come: $n_0 = 7000p_0^{0.37}$. La variabile ψ dipende dall'intensità di pioggia e normalmente è data da $\psi = 3.8p_0^{-0.14} \text{ mm}^{-1}$. Inoltre, è possibile individuare correlazioni semi-empiriche che permettono di definire un valore caratteristico D_r , con cui rappresentare collettivamente tutte le gocce di un evento di pioggia, in funzione dell'intensità della pioggia. Sportisse (2007) ne presenta alcune tra cui la seguente (D_r è in mm):

$$D_r = 0.976 \cdot p_0^{0.21} \quad [17.125e]$$

Nella **Tab. 17.10** vengono forniti dati realistici ma sintetici per quantificare l'intensità di pioggia ed il range per il valore del diametro caratteristico delle gocce a partire dal tipo di pioggia.

Tipo di Pioggia	p_0 ($\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$)	Range per D_r (mm)
Debole	1 ÷ 5	0.001 ÷ 0.01
Moderata	5 ÷ 100	0.01 ÷ 1
Forte	100 ÷ 500	0.1 ÷ 10

Tab. 17.10: semplice relazione tabellare tra tipo di pioggia, intensità di pioggia e range per il valore del diametro caratteristico delle gocce (Sportisse, 2007)

La velocità di caduta U_t (ms^{-1}) delle gocce di pioggia dipende dalla dimensione D_p o D_r e la si può stimare con alcune relazioni semi-empiriche (Sportisse, 2007) tra cui la seguente (D_r è in m):

$$U_t = 130 \cdot \sqrt{D_r} \quad [17.125f]$$

17.6.1 IL PROCESSO DI WASHOUT

Studiamo, ora, il processo di *washout*, cioè la sottrazione di parte di gas o di materiale particolato presente sotto le nubi da parte delle gocce di pioggia e lo faremo prendendo a riferimento l'esposizione fatta da Seinfeld e Pandis (1998). Dato che l'interazione tra gas e gocce di pioggia presenti al di sotto delle nubi e la stessa interazione ma tra materiale particolato e gocce di pioggia ci sono profonde differenze, presenteremo due trattazioni separate per i due casi.

17.6.1.1 Il processo di Washout per i gas

Durante un evento di pioggia le specie gassose solubili che si vengono a trovare sotto una nuvola si dissolvono nelle gocce di pioggia che cadono verso il suolo e vengono parzialmente rimosse dall'atmosfera. Cerchiamo ora di stimare il tasso di rimozione (dilavamento) di questi gas basandosi sulle caratteristiche dell'evento di pioggia (intensità, dimensione delle gocce di pioggia) e sulle caratteristiche fisiche e chimiche dei gas soggetti a dilavamento.

Il tasso di trasferimento $W_t(z,t)$ di un gas dall'aria in cui risiede alla superficie esterna di una goccia di pioggia che può essere o stazionaria o in caduta può essere calcolato come:

$$W_t(z,t) = K_c (C_g(z,t) - C_{eq}(z,t)) \quad [17.126a]$$

dove con $C_g(z,t)$ si è indicata la concentrazione media del gas che stiamo considerando (per es. HNO_3) in fase gassosa nell'aria, mentre $C_{eq}(z,t)$ è la concentrazione media della specie alla superficie della goccia d'acqua. Va notato che, per semplicità, abbiamo considerato che queste concentrazioni dipendano solo dalla quota e dal tempo. Come si può notare, $W_t(z,t)$ rappresenta la massa della specie gassosa trasferita nell'unità di tempo ad una superficie unitaria della goccia.

Sappiamo, poi, che dalla legge di Henry $C_{eq} = (1/H) \cdot C_{aq}$ dove C_{aq} è la concentrazione del gas in fase acquosa e H è la costante della legge di Henry efficace il cui valore dipende dal gas considerato. Più elevata è H , maggiore è la solubilità del gas nella fase acquosa. Inoltre, nella relazione precedente è presente il coefficiente di trasferimento di massa K_c ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Da tutto ciò si giunge alla relazione seguente:

$$W_t(z,t) = K_c \left(C_g(z,t) - \frac{C_{aq}(z,t)}{H} \right) \quad [17.126b]$$

secondo la quale il trasferimento del gas alla singola goccia di pioggia dipende dalla sua concentrazione in aria, dalla sua concentrazione in fase acquosa nella goccia e dalle sue caratteristiche chimico-fisiche rappresentate dalla costante di Henry. Per completare il quadro è necessario fornire una legge che consenta la determinazione del coefficiente K_c . Se la goccia ha forma sferica con diametro D_p e velocità di caduta U_t e se D_g è il coefficiente di diffusività della specie nell'aria, ρ_{air} è la densità dell'aria e μ_{air} è la sua viscosità dinamica, allora:

$$K_c = \frac{D_g}{D_p} \cdot \left[2 + 0.6 \left(\frac{\rho_{air} U_t D_p}{\mu_{air}} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{air}}{\rho_{air} D_g} \right)^{1/3} \right] \quad [17.126c]$$

Dalla (17.126b) si vede che per stimare il trasferimento di gas dall'atmosfera alle gocce d'acqua è necessario, pur con una completa omogeneità orizzontale dell'atmosfera, conoscere la variazione con la quota z e col tempo t della concentrazione del gas nella fase gassosa e nella fase acquosa.

Gas solubile irreversibilmente

Per gas molto solubili come HNO_3 il loro trasferimento alle gocce d'acqua è irreversibile e una buona approssimazione della (17.126b) è:

$$W_t(z, t) \cong K_c \cdot C_g(z, t) \quad [17.127]$$

e ciò semplifica di molto le cose, soprattutto ci evita di dover conoscere la concentrazione del gas in fase acquosa.

Consideriamo, ora, una singola goccia di pioggia caratterizzata dal diametro D_p . Bisogna che l'incremento di massa della specie gassosa nella goccia bilanci il trasferimento del gas alla sua superficie; in pratica bisogna che:

$$\frac{1}{6} \pi D_p^3 \frac{dC_{aq}}{dt} = \pi D_p^2 W_t \quad [17.128a]$$

cioè:

$$\frac{dC_{aq}}{dt} = \frac{6K_c}{D_p} \cdot C_g(z, t) \quad [17.128b]$$

Per una goccia di pioggia con velocità di caduta U_t è possibile esprimere la relazione precedente come:

$$\frac{dC_{aq}}{dt} = \frac{dC_{aq}}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} = U_t \frac{dC_{aq}}{dz} \quad [17.128c]$$

quindi:

$$\frac{dC_{aq}}{dz} = \frac{6K_c}{D_p U_t} \cdot C_g(z, t) \quad [17.128d]$$

Ipotizziamo, ora, che nell'atmosfera sotto la nuvola la concentrazione C_g del gas non vari apprezzabilmente con la quota, che il diametro della goccia non muti lungo la sua caduta verso terra e che alla base delle nuvole la concentrazione iniziale in fase acquosa del gas sia C_{aq}^0 . Integriamo, ora, la relazione precedente usando un asse z che è nullo in corrispondenza della base delle nuvole ed è rivolto verso il basso. Quindi z rappresenta la distanza tra la posizione della goccia e la base delle nuvole. Il risultato è:

$$C_{aq} = C_{aq}^0 + \frac{6K_c \cdot C_g}{D_p U_t} z \quad [17.129a]$$

Quindi C_{aq} aumenta linearmente con la distanza z dalla base delle nuvole. Immaginiamo che h sia la quota rispetto al suolo della base delle nuvole. Nel suo percorso fino al suolo la singola goccia di diametro D_p rimuoverà quindi in modo irreversibile una massa di gas solubile pari a:

$$m_{scav} = \left(\frac{\pi}{6} D_p^3 \right) (C_{aq} - C_{aq}^0) = \frac{\pi \cdot D_p^2 K_c C_g h}{U_t} \quad [17.129b]$$

Consideriamo ora una superficie unitaria del suolo e supponiamo che l'intensità di pioggia sia p_0 . È facile mostrare che il tasso di rimozione umida dovuto alle gocce di pioggia (in massa per unità di tempo) è pari a:

$$F_{bc} = \frac{6 \cdot 10^{-3} p_0 K_c h}{D_p U_t} C_g \quad [17.130a]$$

Però, il bilancio di massa del gas in una colonna d'aria di 1 m^2 sotto la nube asserisce che:

$$F_{bc} = -h \frac{dC_g}{dt} \quad [17.130b]$$

Quindi il flusso di deposizione umida dovuto al *washout* risulta pari a:

$$\frac{dC_g}{dt} = -\Lambda C_g \quad [17.131a]$$

dove il coefficiente di scavenging Λ è dato da:

$$\Lambda = \frac{6 \cdot 10^{-3} p_0 K_c}{D_p U_t} \quad [17.131b]$$

In **Tab. 17.11** viene considerato un evento di pioggia con intensità pari a $p_0 = 1 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$ e in essa sono stati calcolati per alcuni valori di D_p , la velocità di caduta delle gocce di pioggia U_t , il coefficiente di trasferimento di massa K_c e il coefficiente di *scavenging* Λ . Come si vede, Λ dipende *drammaticamente* dal diametro delle gocce di pioggia. Infatti, se D_p aumenta di tre ordini di grandezza, Λ diminuisce di otto ordini di grandezza, mostrando che le gocce di dimensione inferiore sono più efficienti nel dilavare i gas solubili.

D_p (cm)	U_t (cm s ⁻¹)	K_c (cm s ⁻¹)	Λ (h ⁻¹)
0.001	0.3	220	$4.4 \cdot 10^5$
0.01	26	32	73.8
0.1	300	13	0.26
1.0	1000	6	0.0036

Tab. 17.11: velocità di caduta delle gocce di pioggia, coefficiente di trasferimento di massa e coefficiente di *scavenging* in funzione della dimensione caratteristica delle gocce di pioggia quando $p_0 = 1 \text{ mm h}^{-1}$ (Seinfeld e Pandis, 1998)

Proprio per questa drammatica dipendenza dalla dimensione delle gocce di pioggia sarebbe importante determinare il *coefficiente di scavenging* tenendo conto dell'intera distribuzione dimensionale delle gocce. Se $n(D_p)$ rappresenta il numero di gocce di pioggia per unità di volume con diametro compreso tra D_p e $D_p + dD_p$, allora il *coefficiente di scavenging* risulterebbe dato da:

$$\Lambda = \int_0^{\infty} \pi D_p^2 K_c n(D_p) dD_p \quad [17.132]$$

Purtroppo, in questo caso non è facile ottenere una relazione analitica che esprima il coefficiente di *scavenging*, ma si deve procedere ad un'integrazione numerica della relazione precedente una volta scelta una forma funzionale per la distribuzione $n(D_p)$.

Gas solubile reversibilmente

Per una sostanza gassosa solubile reversibilmente, bisogna tener conto sia del trasferimento della sostanza dalla fase gassosa alla goccia di pioggia sia del trasferimento opposto, entrambi possibili. Comunque, anche in questo caso deve valere il bilancio di massa (17.128a) che, combinato con la (17.126b), porta a:

$$\frac{dC_{aq}(z, t)}{dt} = \frac{6K_c}{D_p} \cdot \left(C_g(z, t) - \frac{C_{aq}(z, t)}{H} \right) \quad [17.132a]$$

relazione che può essere riscritta nei termini seguenti usando z come variabile indipendente:

$$\frac{dC_{aq}(z, t)}{dz} = \frac{6K_c}{D_p U_t} \cdot \left(C_g(z, t) - \frac{C_{aq}(z, t)}{H} \right) \quad [17.132b]$$

Questa equazione suggerisce che la forza trainante del *washout* è la differenza tra la concentrazione in fase gassosa della sostanza e la concentrazione della stessa all'equilibrio sulla superficie della goccia, quindi in fase acquosa. Durante la discesa verso il suolo della goccia, la concentrazione del gas in fase acquosa è in continuo aumento e perciò la forza trainante del dilavamento tende a diminuire. Se la goccia di pioggia mantiene costante la propria dimensione ed il proprio pH e se la concentrazione del gas in fase gassosa non cambia apprezzabilmente con la quota, cioè se $C_g(z, t) = C_g(t)$, allora questa equazione può essere integrata rispetto a z con la condizione $C_{aq}(0, t) = C_{aq}^0$ ottenendo:

$$C_{aq}(z, t) = C_g(t)H - [C_g(t)H - C_{aq}^0] \cdot \exp\left(-\frac{6K_c z}{D_p U_t H}\right) \quad [17.132c]$$

Come si nota, se la concentrazione iniziale della goccia (sotto la nuvola) è all'equilibrio, cioè $C_{aq}^0 = HC_g(t)$, allora la concentrazione del gas nella goccia resta inalterato durante la sua caduta al suolo senza, quindi, produrre alcun dilavamento dell'atmosfera.

Il tasso di dilavamento operato da una singola goccia di pioggia (massa del gas per unità di tempo) risulta pari a:

$$s(t) = \frac{1}{6}\pi D_p^3 \frac{dC_{aq}}{dt} = \frac{1}{6}\pi D_p^3 U_t \frac{dC_{aq}}{dz} \quad [17.133a]$$

che, una volta differenziata la (17.132c), si trasforma in:

$$s(t) = \frac{\pi D_p^2 K_c}{H} [C_g(t)H - C_{aq}^0] \cdot \exp\left(-\frac{6K_c z}{D_p U_t H}\right) \quad [17.133b]$$

Il dilavamento complessivo W_{bc} (cioè la massa dilavata per unità di volume e di tempo) per può ancora una volta essere calcolato moltiplicando $s(t)$ per il numero di gocce di pioggia per volume di aria ottenendo:

$$W_{bc} = \frac{6 \cdot 10^{-3} p_0 K_c}{H D_p U_t} [C_g(t)H - C_{aq}^0] \cdot \exp\left(-\frac{6K_c z}{D_p U_t H}\right) \quad [17.133c]$$

A causa del fatto che il gas si trasferisce dalla fase gassosa a quella acquosa reversibilmente, si può definire un *coefficiente di scavenging* solo se $C_g H \gg C_{aq}^0$. Questa limitazione è valida quando la concentrazione del gas nella goccia è molto inferiore alla sua concentrazione di equilibrio. In questo caso si può definire un *coefficiente di scavenging* pari a:

$$\Lambda(z) = \frac{6 \cdot 10^{-3} p_0 K_c}{D_p U_t} \cdot \exp\left(-\frac{6K_c z}{D_p U_t H}\right) \quad [17.133d]$$

che è funzione della distanza z percorsa dalla goccia in avvicinamento al suolo.

Quando la goccia ha raggiunto il suolo dopo aver percorso in caduta la distanza h (tra la base della nuvola ed il suolo), la concentrazione del gas in fase acquosa diventa pari a:

$$C_{aq}(h, t) = C_g(t)H - [C_g(t)H - C_{aq}^0] \cdot \exp\left(-\frac{6K_c h}{D_p U_t H}\right) \quad [17.134a]$$

e la massa dilavata dall'atmosfera risulta data da:

$$m_{scav} = \frac{1}{6}\pi D_p^3 \cdot [C_{aq}(t) - C_{aq}^0] = \frac{1}{6}\pi D_p^3 \cdot [C_g(t)H - C_{aq}^0] \cdot \exp\left(-\frac{6K_c h}{D_p U_t H}\right) \quad [17.134b]$$

Quindi il tasso totale di dilavamento prodotto dalla pioggia sotto la nuvola (pari alla deposizione umida dovuta al *washout*) è:

$$F_{bc} = 10^{-3} p_0 \cdot [C_g(t)H - C_{aq}^0] \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{6K_c h}{D_p U_t H}\right)\right] \quad [17.134c]$$

17.6.1.2 Il processo di Washout per il particolato

Quando una goccia di pioggia cade nell'aria, si scontra con le particelle che incontra lungo il suo cammino e le raccoglie. Mentre cade, la goccia spazza nell'unità di tempo il volume di un cilindro pari a $\pi D_p^2 U_t / 4$, dove U_t è la sua velocità di caduta. In prima approssimazione, si sarebbe tentati di concludere che la goccia raccoglie tutte le particelle che si trovano in questo volume. In realtà, se le particelle di aerosol hanno un diametro d_p , si verificherà una collisione se il centro della particella si trova all'interno del cilindro con diametro $D_p + d_p$. Inoltre, le particelle stesse si posano con una velocità $u(d_p)$. Quindi il *volume di collisione* nell'unità di tempo è in realtà $\pi(D_p + d_p)^2 [U_t(D_p) + u_p(d_p)]^2 / 4$.

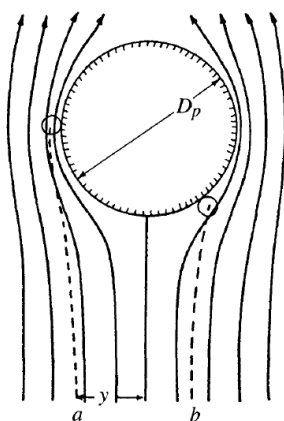


Fig. 17.19: perturbazione delle linee di flusso indotte da una goccia d'acqua in caduta. La traiettoria a) è una traiettoria radente, mentre la traiettoria b) è una traiettoria di collisione (Seinfeld e Pandis, 1998)

La complicazione maggiore associata a questa semplice immagine deriva dal fatto che la goccia in caduta perturba l'aria circostante, creando il campo di flusso rappresentato nella **Fig. 17.19** le cui linee di flusso divergono intorno alla goccia. Quando la goccia si avvicina alla particella, esercita una forza su di essa modificando la propria traiettoria. La possibilità che si verifichi una collisione dipende dalle dimensioni della goccia e della particella e dalla loro posizione relativa. La previsione della traiettoria effettiva della particella è un problema complicato di meccanica dei fluidi e le soluzioni sono espresse in termini di *Efficienza di Collisione* $E(D_p, d_p)$, che è la frazione di particelle di diametro d_p contenute nel volume di collisione di una goccia di diametro D_p che vengono raccolte. Quindi $E(D_p, d_p)$ può essere considerato come un fattore di correzione che tiene conto dell'interazione tra la goccia di pioggia in caduta e la particella di aerosol.

Consideriamo inizialmente una popolazione di particelle monodisperse, quindi tutte caratterizzate dal diametro equivalente d_p . Il tasso di dilavamento, cioè la variazione nell'unità di tempo della concentrazione in numero di queste particelle, in questo caso è pari a:

$$\frac{dn_p(d_p)}{dt} = -\Lambda(d_p) \cdot n_p(d_p) \quad [17.135]$$

Il calcolo del *coefficiente di scavenging* Λ si basa sul numero di particelle catturate dalla goccia di pioggia nell'unità di tempo. Se anche la pioggia è monodispersa, cioè tutte le gocce hanno il medesimo diametro caratteristico D_r , allora il *coefficiente di scavenging* è dato dalla relazione (Sportisse, 2007):

$$\Lambda(d_p) = \frac{\pi}{4} \cdot D_r^2 U_t(D_r) \cdot E(D_r, d_p) \cdot N_r \quad [17.136]$$

dove N_r è densità totale di gocce (numero di gocce nell'unità di volume). L'efficienza di collisione $E(D_r, d_p)$ è definita come la frazione delle particelle di diametro d_p nel volume di collisione della goccia di pioggia di diametro D_r che vengono effettivamente catturate. La (17.136) presuppone che la velocità di caduta delle gocce di pioggia sia molto più grande della velocità di sedimentazione degli aerosol e che il diametro rappresentativo delle gocce di pioggia sia anch'esso molto più grande del diametro degli aerosol, cosa che si verifica nella pratica. In generale l'intensità della pioggia p_0 (qui in $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) è definita come:

$$p_0 = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{6} \cdot D_r^3 U_t(D_r) \cdot n_r(D_r) \cdot dD_r \quad [17.137a]$$

se $n_r(D_r)$ è la distribuzione di densità delle gocce di pioggia ($\text{m}^{-3} \cdot \text{m}^{-1}$). Nel caso di pioggia monodispersa, l'intensità dell'evento è data dalla semplice relazione:

$$p_0 = \frac{\pi}{6} D_r^3 U_t(D_r) \cdot N_r \quad [17.137b]$$

dove N_r è il numero totale di gocce di pioggia nell'unità di volume e di tempo. Pertanto, il *coefficiente di scavenging* risulta espresso come:

$$\Lambda(d_p) = \frac{3}{2} \cdot \frac{E(D_r, d_p) \cdot p_0}{D_r} \quad [17.137c]$$

Nel caso, invece, di una distribuzione polidispersa di gocce di pioggia

$$\Lambda(d_p) = \int_0^\infty \frac{\pi}{4} \cdot D_r^2 U_t(D_r) \cdot E(D_r, d_p) \cdot n_r(D_r) \cdot dD_r \quad [17.137d]$$

Un punto cruciale è la parametrizzazione dell'efficienza di collisione E . Essa è governata dalla diffusione browniana (che favorisce delle particelle piccole), dalla collisione inerziale (che favorisce invece le particelle pesanti) e dall'intercettazione da parte della goccia d'acqua (che favorisce le particelle grandi). La diffusione browniana giustifica che lo *scavenging* possa essere elevato per le particelle piccole (con diametro inferiore a 0,01 mm), mentre l'effetto inerziale giustifica che lo *scavenging* possa essere elevato per le particelle grosse (con diametro superiore a 2 mm). Gli aerosol con diametri tipicamente compresi nell'intervallo 0.01÷2 mm sono sottoposti a uno *scavenging* più debole. L'applicazione del Teorema di Buckingham dell'Analisi Dimensionale suggerisce una relazione per l'efficienza di collisione E in funzione di cinque parametri adimensionali: il numero di Reynolds della goccia di pioggia ($Re = D_r U_t / 2\nu_{air}$), il numero di Schmidt della particella ($Sc = \nu_{air} / D_B$, con $D_B = kTC_c / 3\pi\mu_{air}d_p$), il numero di Stokes della particella ($St = 2\nu_s / g \cdot (U_t - \nu_s) / D_r$) e il rapporto tra i diametri ($\Phi = d_p / D_r$) e le viscosità ($\omega = \mu_{water} / \mu_{air}$). Quindi alla fine si giunge alla relazione:

$$E = \underbrace{\frac{4}{Re \cdot Sc} (1 + 0.4Re^{1/2}Sc^{1/3} + 0.16Re^{1/2}Sc^{1/2})}_{\text{Diffusione Browniana}} + \underbrace{4\Phi(\omega^{-1} + [1 + 2Re^{1/2}]\Phi)}_{\text{Intercettazione}} + \underbrace{((St - S^*) / (St - S^* + 2/3))^{3/2} (\rho_p / \rho_{water})^{1/2}}_{\text{Effetti inerziali}} \quad [17.138a]$$

con il numero critico di Schmidt definito come:

$$S^* = \frac{1.2 + 1/12 \ln(1 + Re)}{1 + \ln(1 + Re)} \quad [17.138b]$$

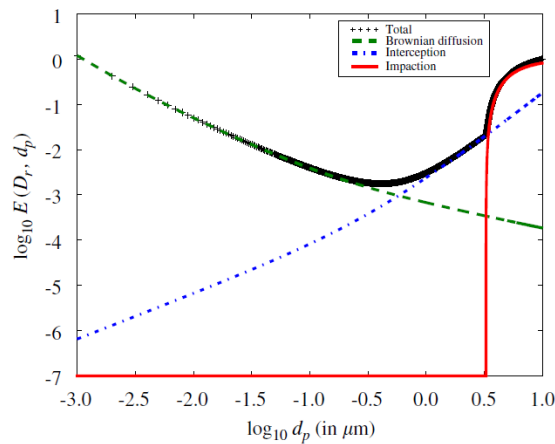


Fig. 17.20: contributo della diffusione Browniana, dell'intercettazione e dell'impatto inerziale per $E(D_p, d_p)$. Il diametro rappresentativo per la goccia di pioggia è $D_r = 0.1$ mm (Sportisse, 2007)

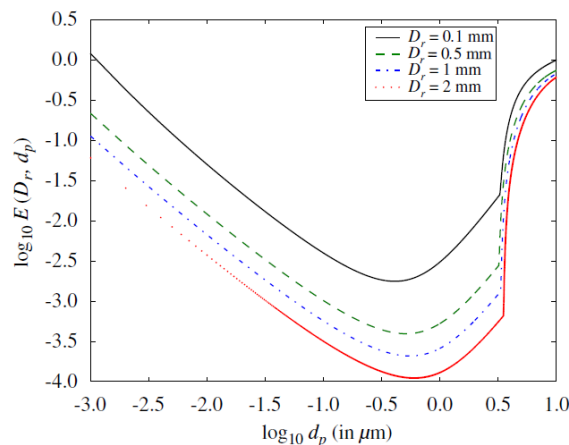


Fig. 17.21: Distribuzione di $E(D_r, d_p)$ rispetto a d_p per $D_r = 0.1, 1$ e 2 mm (Sportisse, 2007)

$E(D_r, d_p)$ e i diversi contributi sono illustrati nella Fig. 17.20 per una goccia di pioggia di diametro $D_r = 0.1$ mm, mentre nella Fig. 17.21 viene mostrato come E varia col diametro della particella e col diametro della goccia.

Il lavoro di Mircea e al. (2000) tiene conto della natura polidispersa degli aerosol e delle gocce di pioggia impiegando una distribuzione Log-Normale per gli aerosol e giunge ad una parametrizzazione di Λ del tipo $\Lambda = a + b p_0$. I coefficienti a e b dipendono dal tipo di aerosol (rurale, urbano, marino) ed in particolare: $a \in [1.58 \cdot 10^{-2} - 1.98]$ e $b \in [2.17 \cdot 10^{-3} - 3.19 \cdot 10^{-1}]$. Lo *scavenging* in ambiente urbano è molto maggiore (un ordine di grandezza) rispetto a quello in ambiente remoto (i valori massimi corrispondono all'aerosol urbano, quelli minimi all'aerosol marittimo). La conclusione principale è che lo *scavenging* di una distribuzione polidispersa di aerosol è molto maggiore di quello di una distribuzione monodispersa (almeno un ordine di grandezza). Inoltre, esiste una debole sensibilità rispetto alla distribuzione delle gocce di pioggia.

In Mircea e Stefan (1998) si dimostra che il *coefficiente di scavenging* (integrato sulla distribuzione delle gocce di pioggia) può essere posto nella forma $\Lambda = A p_0^B$. Le ipotesi con cui è stata ottenuta questa correlazione sono una funzione Γ per la distribuzione delle gocce di pioggia e un'efficienza di collisione costante. B è una funzione dei parametri della distribuzione Γ e della velocità di caduta delle gocce di pioggia. Più precisamente:

$$\Lambda = \begin{cases} [0.753 \div 0.875] \cdot E \cdot p_0^{[0.78 \div 0.86]} & \text{per pioggia intensa} \\ [1.91 \div 1.95] \cdot E \cdot p_0^{[0.78 \div 0.86]} & \text{per pioggia moderata} \\ [20.56 \div 26.67] \cdot E \cdot p_0^{[0.78 \div 0.86]} & \text{per pioggia debole} \end{cases} \quad [17.139]$$

dove Λ è in h^{-1} e l'efficienza di collisione E assume un valore costante. Con $E \cong 0.1$ e dopo una conversione a s^{-1} , si ha che $\Lambda \cong 2.3 \cdot 10^{-5} p_0^{0.8}$ per pioggia intensa e $\Lambda \cong 6.6 \cdot 10^{-4} p_0^{0.8}$ per pioggia debole.

17.6.2 IL PROCESSO DI RAINOUT

Le specie possono essere incorporate nella nube e nelle gocce di pioggia già all'interno della nube stessa. Questi processi determinano la concentrazione iniziale C_{aq}^0 delle gocce di pioggia, prima che inizino a cadere sotto la base della nube.

Il dilavamento entro la nube è molto più difficile da parametrizzare, soprattutto perché si deve tenere conto della chimica della fase acquosa. Si rimanda ad esempio a Sportisse e Djouad (2003) per una derivazione rigorosa dei coefficienti cinetici di trasferimento di massa. Inoltre, si rimanda anche a Tost et al. (2006) per la descrizione di un modello dettagliato di accoppiamento

tra la fase gassosa e la fase acquosa. Un modello semplificato da introdurre in un modello Euleriano tridimensionale è stato proposto da Roselle e Binkowski (1999) ed è costituito dalla relazione:

$$\Lambda = - \frac{1 - e^{-\tau_{cld}/\tau_{washout}}}{\tau_{cld}} \quad [17.140]$$

dove τ_{cld} (in secondi) è il *time-step* del modello tridimensionale di dispersione se la dimensione della nube supera la dimensione della cella, mentre è uguale a 1 h in caso contrario. Inoltre, $\tau_{washout}$ è il tempo necessario affinché il volume di acqua precipiti al suolo. Per una nube di contenuto di acqua liquida L (in volume per volume), di spessore Δz_{cld} e di volume totale (d'aria) V , $\tau_{washout}$ dipende dal tasso di precipitazione p_0 (in ms^{-1}) perché $LV = \tau_{washout} p_0 S$, dove S è la superficie del suolo coperta dalla nube. Se si assume che $V = S \Delta z_{cld}$, si ottiene $\tau_{washout} = L \Delta z_{cld} / p_0$.

17.6.3 IL MODELLO SEMPLIFICATO DI WESELY

Quanto presentato fin qui evidenzia come sia complesso calcolare nella pratica il flusso di deposizione umida in un modello di dispersione. Se ci si limita a considerare sorgenti emittenti di tipo puntuale, che sono la logica schematizzazione delle emissioni da una ciminiera industriale, o ad esse riconducibili (si veda Cap. 19), Wesely et al. (2001) e Walcek et al. (2001) hanno messo a punto un modello semplificato di deposizione umida facilmente introducibile in un modello di dispersione di bassa e media complessità come i modelli Gaussiano Plume e i modelli Ibridi (cap. 19). Questo modello semplificato, che tratta separatamente il particolato di una data granulometria e gli inquinanti gassosi, ipotizza realisticamente che il flusso di deposizione umida dipenda dalla concentrazione media di una data specie inquinante (gas o particolato di varia granulometria) in uno strato d'aria che va dal suolo ad una quota z_p che può essere individuata nel bordo superiore del plume emesso dalla sorgente. In termini pratici, ad una data distanza sottovento x dall'emissione, se h_b è la quota rispetto al terreno del baricentro del *plume*, allora

$$z_p(x) = h_b(x) + 2.15 \cdot \sigma_z(x) \quad [17.142]$$

dove σ_z è il parametro di dispersione del plume calcolato alla distanza sottovento x (per i dettagli si rimanda al Cap. 19).

Deposizione umida di particolato

Ipotizziamo di considerare del particolato caratterizzato da un diametro aerodinamico equivalente d_p (m). Secondo il modello semplificato, il flusso verticale F_{wp} di deposizione umida ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{h}$) per questa classe granulometrica di particolato risulta dato da:

$$F_{wp} = 10^{-3} \bar{C}_{p_b} \cdot W_p \cdot r \quad [17.143a]$$

Senza ipotizzare una specifica forma per la distribuzione di concentrazione media nello spazio alla distanza sottovento x dal punto di emissione $C(x, y, z)$, la concentrazione media della colonna d'aria di base unitaria interessata dalla deposizione umida è pari a:

$$\bar{C}_{p_b} = \frac{\int_0^{z_p} C(x, y, z) \cdot dz}{z_p} \quad [17.143b]$$

Nella (17.143a) è presente il tasso di precipitazione r (mm/h) ed il *coefficiente washout* W_p che può essere calcolato con la relazione:

$$W_p = \frac{3z_p E}{2D_m} \quad [17.143c]$$

dove D_m (m) è il diametro medio delle gocce di pioggia che si può ritenere legato a r dalla relazione semi-empirica:

$$D_m = \frac{r^{0.232}}{905.5} \quad [17.143d]$$

e E è l'efficienza di collisione calcolabile con la complicata relazione:

$$E = \frac{4}{R_e Sc} [1 + 0.4R_e^{1/2} Sc^{1/3} + 0.16R_e^{1/2} Sc^{1/2}] + 4\Phi \left[\frac{\mu}{\mu_w} + \Phi + 2R_2^{1/2} \right] + \left(\frac{\rho_w}{\rho} \right)^{1/2} \left(\frac{St - S^*}{St - S^* + \frac{2}{3}} \right)^{3/2} \quad [17.143e]$$

In essa compaiono le grandezze seguenti:

- il Numero di Reynolds R_e della goccia di pioggia pari a $R_e = D_m V_{fall} / \nu$
- la velocità di caduta della pioggia (m/s) $V_{fall} = 3.75r^{0.111}$
- il rapporto $\Phi = d_p / D_m$
- la viscosità dell'acqua $\approx 1.0 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm/s}$
- la viscosità dell'aria μ
- la densità dell'acqua pari a 10^6 g/cm^3
- il Numero di Stokes del particolato catturato, dato da:

$$St = \frac{v_s (V_{fall} - v_s)}{g D_m} \quad [17.143f]$$

- Il numero di Stokes critico calcolato come:

$$S^* = (1.2 + 1/12 \cdot \ln(1 + R_e)) / (1 + \ln(1 + R_e)) \quad [17.143g]$$

Deposizione umida di una sostanza gassosa

Se consideriamo una sostanza gassosa, il flusso di deposizione umida F_{wg} ($\mu\text{g/m}^2/\text{h}$) risulta dato in generale dalla relazione:

$$F_{wg} = 10^6 C_l M_w r \quad [17.144a]$$

dove C_l è la concentrazione della sostanza inquinante nella fase liquida (moli/litro) e M_w è il peso molecolare della sostanza stessa (g/mole).

La concentrazione C_l nella fase liquida viene calcolata in base alla concentrazione alla saturazione C_{lsat} (moli/litro) ed alla frazione di saturazione f_{sat} :

$$C_l = f_{sat} C_{lsat} \quad [17.144b]$$

La concentrazione di sostanza inquinante alla saturazione C_{lsat} può essere calcolata come:

$$C_{lsat} = \frac{\rho_g R T_a}{H M_w 10^9 \left[1 + \frac{L_w R T_a}{\rho_w H} \right]} \quad [17.144c]$$

dove

- ρ_g è la concentrazione media della sostanza inquinante presente nella colonna d'aria da $z=0$ a $z = z_p$)
- R è la costante universale dei gas ($8.3145 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
- L_w è il contenuto liquido della pioggia (g/m^3) dato da $r^{0.889}/13.28$

La frazione di saturazione f_{sat} risulta stimabile con la relazione:

$$f_{sat} = \text{MIN} \left\{ 1, \frac{t_{res}}{t_{abs}} \right\} \quad [17.144d]$$

dove:

- t_{res} è il tempo di residenza delle gocce di pioggia nel *plume* e può essere stimato come:
 $t_{res} = z_p / V_{fall}$
- t_{abs} è il tempo richiesto alle gocce di pioggia per diventare sature ed è calcolabile come:

$$t_{abs} = \frac{\left[\frac{D_m^2 RT_a}{3HD_a f_g} + \frac{4D_m RT_a}{3HV\alpha_s} + \frac{0.17D_m^2}{3D_w f_l} \right]}{\left[1 + \frac{L_w RT_a}{\rho_w H} \right]} \quad [17.144e]$$

- V è la velocità molecolare del gas (≈ 50000 cm/s)
- α_s è lo *sticking coefficient* = 0.01
- D_a è la diffusività molecolare del gas considerato (cm^2/s)
- D_w è il coefficiente di diffusività molecolare del gas in fase liquida (Wesely et al. 2002)
- f_g è il *gas-side diffusion-enhancement factor* = $80D_m + 1$
- f_l è il *liquid-side diffusion-enhancement factor* pari a 1 per gocce di raggio inferiore a 0.01 cm, 2.6 per gocce con raggio tra 0.01 e 0.05 cm e 20 per gocce di dimensione superiore

17.6.3 OSSERVAZIONI CONCLUSIVE

Come è evidente, trattare quantitativamente la deposizione umida non è un'impresa semplice e perciò spesso vengono fatte drastiche semplificazioni per poter ottenere risultati di utilità pratica. Come sottolineato da Seinfeld e Pandis (1998) bisogna porre molta attenzione nell'introdurre semplificazioni, pena l'ottenere risultati totalmente non attendibili.

Qui ci sembra opportuno, per tentare di chiarire le idee, riportare nell'Esempio seguente un esercizio numerico proposto proprio da Seinfeld e Pandis (1998). Il punto di partenza è ricordare che tra il tasso di trasferimento di una specie dall'aria alle gocce di pioggia sotto la nube (ignorando il processo di *rainout*) $W_{gas/rain}$ (massa della specie per unità di volume e per unità di tempo) e la concentrazione della specie in fase gassosa C_g (ipotizzando una completa omogeneità spaziale) vale la relazione:

$$W_{gas/rain} = -\Lambda \cdot C_g \quad [17.141]$$

Esercizio 17.11

La concentrazione di una specie A in fase gassosa è $10 \mu\text{g m}^{-3}$ sotto una nube da cui precipita la pioggia. Assumendo un *coefficiente di scavenging* costante e pari a 3.3 h^{-1} , calcolare la concentrazione della specie A dopo 30 minuti di pioggia e il flusso complessivo di deposizione umida. Assumiamo, infine che la base della nube stia a 2 km.

Assumendo una completa omogeneità dell'atmosfera sotto la nube e durante l'intero evento di pioggia, la concentrazione della specie A è data da:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -W_{gas/rain} + R + E$$

Se A non è una specie reattiva ($R = 0$) sia in fase gassosa che in fase acquosa e se non ci sono emissioni di A ($E = 0$) allora:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -W_{gas/rain}$$

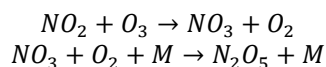
Assumendo che il *coefficiente di scavenging* Λ rimanga costante nel tempo, la relazione precedente può essere risolta analiticamente ottenendo:

$$C = C_0 e^{-\Lambda t}$$

Quindi, dopo 0.5 h $C = 0.19C_0 = 1.9 \mu g \cdot m^{-3}$. L'ammontare della specie A rimossa dal volume di aria è pari a $C_0 - C = 8.1 \mu g \cdot m^{-3}$ e per una colonna d'aria di 2 km di altezza ciò è equivalente a $8.1 \cdot 2000 = 16.2 mg \cdot m^{-2}$ di materiale depositato al suolo che sarà uguale al flusso complessivo di deposizione umida di A solo se il contenuto iniziale di A nelle gocce di pioggia era zero.

PROBLEMI

- P17.01 Consideriamo il seguente meccanismo chimico che ha luogo in fase gassosa dentro le nuvole:

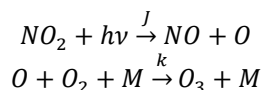


Scrivere la reazione chimica complessiva e determinare le equazioni cinetiche NO₂ e NO₃.

- P17.02 Prendendo in considerazione il ciclo fotochimico di base e facendo riferimento all'Esercizio 17.7, ottenere la relazione che esprime la concentrazione dell'Ossigeno atomico in condizioni foto-stazionarie.

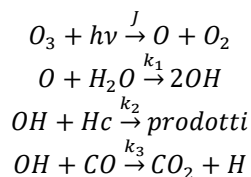
- P17.03 Sempre prendendo a riferimento l'Esercizio 17.7, sviluppare i conti che portano alla relazione che esprime la concentrazione di O₃ in condizioni foto-stazionarie in funzione della concentrazione al tempo $t = 0$ di NO, NO₂ e O₃.

- P17.04 Consideriamo il seguente meccanismo semplificato di produzione di ozono in troposfera mediante la fotolisi dei NO₂:



Sia $J = 8 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ e $k = 6.1 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ molecole}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Trovare il tasso di produzione di O₃ in condizioni stazionarie se $[\text{NO}_2] = 2.4 \cdot 10^{10} \text{ molecole/cm}^3$ e la densità dell'aria è pari a $2.46 \cdot 10^{19} \text{ molecole/cm}^3$. Assumere che la concentrazione di ossigeno sia in condizioni stazionarie.

- P17.05 Consideriamo la seguente catena di reazioni che coinvolge il CO:



Se: $J = 4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, $k_1 = 2.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 1.0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k_3 = 1.5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecole}^{-1} \text{ s}^{-1}$, calcolare la vita media del CO.

- P17.06 Si determini il relaxation time e la velocità di sedimentazione gravitazionale del PM₁ e del PM₁₀ ipotizzando che la densità delle particelle sia pari a 0.8 quella dell'acqua.

- P17.07 Si determini la variazione col tempo della velocità di caduta di una particella avente densità 0.75 volte quella dell'acqua ed il suo valore asintotico.

- P17.08 Si determini la velocità di deposizione secca di SO₂ in un'area agricola (con $z_0 = 0.25 \text{ m}$) ed in condizioni diurne ($R_g = 700 \text{ W/m}^2$) quando la turbolenza del SL è caratterizzata da $u_* = 0.2 \text{ m/s}$, $z/L = -0.3$.

- P17.09 Si determini la velocità di deposizione secca di un particolato caratterizzato da un diametro aerodinamico pari a $10 \mu\text{m}$ nelle medesime condizioni di turbolenza indicate al problema precedente, la temperatura dell'aria è di 20°C, la pressione di 1010 mbar e $w_*/u_* = 6$.

18. BASI TEORICHE DELLA DISPERSIONE DEGLI INQUINANTI IN ARIA

In teoria a questo punto dovremmo avere già le basi teoriche per trattare la dispersione delle sostanze chimiche e degli aerosol presenti nel *PBL*. In effetti, quando è stato introdotto il Modello Fluidodinamico del *PBL*, assieme alle equazioni che descrivevano matematicamente, a livello istantaneo e puntuale, la conservazione della massa totale dell'aria, della quantità di moto, dell'umidità ed il bilancio entalpico, al punto 2.2.6 abbiamo derivato anche le equazioni che descrivono la conservazione, sempre istantanea e puntuale, delle diverse specie chimiche che risiedono in atmosfera. Il risultato di tutto ciò è stato che la concentrazione delle diverse specie chimiche (spesso inquinanti) presenti in aria sono descritte anch'esse, esattamente come tutte le altre variabili che caratterizzano il *PBL*, da equazioni apparentemente semplici e chiuse, ma in realtà con spiccate caratteristiche caotiche. Per questo, al punto 5.2.6 sono state ricavate le equazioni che descrivevano l'evoluzione nello spazio e nel tempo della concentrazione media delle diverse sostanze. In teoria, con ciò avremmo effettivamente presentato gli strumenti necessari ad una descrizione quantitativa del loro trasporto e della loro dispersione turbolenta. Perché ora trattiamo specificatamente della dispersione degli inquinanti?

La verità è che abbiamo introdotto nei punti indicati *solo* le equazioni di base per la descrizione della dispersione in aria delle diverse specie chimiche di interesse e non abbiamo mostrato in che modo effettivamente modellizzare ciò, come invece abbiamo abbondantemente fatto a proposito delle altre caratteristiche del *PBL*. Vista l'importanza pratica del tema, legata alla gravità che oggi assume l'inquinamento atmosferico, è necessario individuare metodi modellistici efficaci per descrivere, prevedere e contrastare il fenomeno ed è proprio quello che ci accingiamo a fare. Prima, però, conviene fare tre riflessioni distinte. La prima è legata al fatto che la descrizione di come le diverse specie inquinanti vengono trasportate nel *PBL* e di come la turbolenza atmosferica le disperde dovrebbe concettualmente essere fatta *contemporaneamente* alla descrizione dinamica e termodinamica del *PBL* stesso. Ciò è vero e corretto ma, come già si è accennato in precedenza e come sarà più chiaro nel seguito, i mezzi di calcolo attuali rendono problematico realizzare simulazioni numeriche di questo tipo e perciò, sfruttando il fatto che in situazioni non patologiche il *feed-back* tra dinamica del *PBL* e dispersione degli inquinanti è debole, pragmaticamente si ipotizza di separare le due ricostruzioni modellistiche: prima si ricostruisce (o si prevede) la dinamica e la termodinamica del *PBL* e solo a valle di ciò si ricostruisce (o si prevede) la dispersione degli inquinanti. La seconda riflessione sta nel fatto che, pur avendo affermato più volte che tutte le caratteristiche del *PBL* possono essere viste e trattate sia in termini Euleriani che in termini Lagrangiani, di fatto fin qui la descrizione prevalente è stata quella Euleriana. È una considerazione senza alcuna connotazione negativa, ma trattando la dispersione degli inquinanti in aria, vedremo che la descrizione Lagrangiana ci consentirà di raggiungere traguardi a prima vista impensabili. Da ultimo sicuramente si è notata la scarsa attenzione, del tutto giustificata, fin qui posta al termine di sorgente presente nelle equazioni di bilancio, con l'unica eccezione legata al termine di sorgente presente nel bilancio entalpico a cui abbiamo dedicato l'intero Cap. 6. Ora che ci accingiamo a descrivere come gli inquinanti si disperdono una volta emessi, siamo costretti a considerare con molta più attenzione proprio il termine di sorgente. Nella pratica dello studio e del controllo dell'inquinamento atmosferico è normale modellizzare la dispersione degli inquinanti proprio per agire sulle sorgenti che li emettono per contrastarne l'azione negativa sulla vita umana e sugli ecosistemi. Ma il *sintetico* termine di sorgente rappresenta non solo le emissioni vere e proprie, ma anche i processi di deposizione e le reazioni chimiche, quindi un mondo di una complicazione inimmaginabile.

Una tentazione forte, soprattutto nella pratica ingegneristica, è quella di porre poca

attenzione agli aspetti micrometeorologici del problema, concentrandosi con più energia sulla chimica dell'atmosfera. E questo è un errore catastrofico! Non dimentichiamo mai che, una volta emessi, gli inquinanti sono preda della turbolenza del *PBL* e vengono trasportati, si diffondono, si depositano e reagiscono perché è proprio la turbolenza di *PBL* che li forza a ciò. In sostanza, da questo momento in poi, ci concentriamo sulla dispersione degli inquinanti, senza mai dimenticarci i 15 Capitoli del libro dedicati a ciò, che costituiscono la base per qualsiasi ragionamento. Premesso tutto ciò, iniziamo ora il cammino che ci attende se vogliamo costruire modelli adeguati a descrivere e prevedere la dispersione delle specie chimiche nel *PBL*.

Ipotizziamo che ad un dato istante t_0 vengano emesse M sostanze inquinanti da una sorgente puntuale ideale localizzata in un generico punto $\mathbf{x}_s = (x_s, y_s, z_s)$ del *PBL* e che tali sostanze, all'emissione, abbiano una ben precisa identità chimica (per esempio siano una miscela di ossidi di azoto) e fisica (siano gas o aerosol e siano caratterizzati da una propria temperatura e velocità iniziale). Un caso tipico è costituito dai fumi emessi da una ciminiera industriale contraddistinti spesso da elevata temperatura e velocità verticale (un esempio è presentato nella **Fig. 18.1**). In quell'istante t_0 il *PBL* si verrà a trovare in un ben preciso stato fisico (cioè avrà un ben preciso Numero di Reynolds e ben precisi campi di moto, di temperatura e di pressione ed una distribuzione caratteristica delle variabili che ne quantificano la turbolenza) e chimico (una ben precisa distribuzione della concentrazione di queste sostanze già presenti in aria). Naturalmente, al tempo t_0 sia i fumi inquinanti emessi che il *PBL* saranno in condizioni turbolente, anche se le caratteristiche statistiche dei due ambienti turbolenti saranno in generale ben diverse tra loro: differiranno infatti nel Numero di Reynolds, nella temperatura e nel moto medio (il moto medio dell'atmosfera, infatti, è prevalentemente orizzontale, mentre il moto medio dei fumi emessi da una ciminiera è prevalentemente verticale) ed in tanti aspetti ancora. L'obiettivo che ora ci poniamo è quello di descrivere quantitativamente negli istanti t , successivi a t_0 , l'evoluzione di questo sistema fisico nato dall'unione di due realtà diverse: le sostanze emesse dalla sorgente (per esempio i fumi emessi da una ciminiera) e l'aria del *PBL*.



Fig. 18.1: emissione di inquinanti in aria (en.citizendium.org)

Prima di iniziare, conviene porre una prima restrizione alle nostre considerazioni. È un'evidenza di tutti i giorni il fatto che gli inquinanti possano essere sia dei gas che degli aerosol (il particolato atmosferico e le varie sostanze biologiche presenti in aria come spore, virus e batteri che si presentano in forma solida). Tuttavia, per semplificare almeno all'inizio i nostri ragionamenti, consideriamo per ora solo la dispersione in aria di sostanze gassose.

Come sempre, l'ambito in cui ci muoviamo è quello della Fisica Classica, in generale, e della Fluidodinamica, in particolare. Tale ambito ci ha consentito fin qui di studiare nel dettaglio lo stato e la dinamica del *PBL* e, come abbiamo visto fin dall'inizio (al Cap. 1), ci sono due approcci metodologici profondamente differenti per descrivere il *PBL* e quindi anche la

dispersione degli inquinanti.

Il primo è l'**Approccio Euleriano** secondo cui la dinamica della dispersione delle sostanze chimiche inquinanti può essere descritta avendo come *riferimento spaziale* un *sistema di coordinate cartesiane ortogonali fisso nello spazio e nel tempo e solidale con la superficie terrestre*. Questo è il modo consueto con cui vengono trattati in Fisica i fenomeni di trasferimento di calore e di massa e, nel caso della Micrometeorologia, anche il modo consueto usato per descrivere matematicamente i diversi campi meteorologici. Come sarà chiaro nel seguito, il metodo Euleriano cerca di formulare le principali variabili statistiche legate alla concentrazione dei diversi inquinanti sulla base delle proprietà statistiche delle velocità Euleriane del fluido, cioè delle velocità misurate in un punto fisso del *PBL*. Una formulazione di questo tipo è molto utile non solo perché la statistica Euleriana è *facilmente* misurabile con i normali strumenti usati in Meteorologia e nel monitoraggio della qualità dell'aria, ma anche perché le espressioni matematiche che ne derivano sono immediatamente applicabili in situazioni in cui hanno luogo reazioni chimiche. Sfortunatamente, l'approccio Euleriano presenta anche seri ostacoli. Il primo di essi risiede nel fatto che il modello matematico cui dà origine non consente soluzioni analitiche sufficientemente generali ed immediatamente utilizzabili. Il secondo ostacolo, poi, è costituito dal problema della chiusura che può rendere difficile la rappresentazione realistica della dispersione degli inquinanti in un *PBL* fortemente convettivo o fortemente stabile. Oltre a ciò, va rilevato che un modello di tipo Euleriano normalmente si presenta come un'equazione (o un sistema di equazioni) differenziale alle derivate parziali che richiede inevitabilmente una soluzione numerica e, come noto, gli algoritmi numerici impiegati possono condizionare pesantemente i risultati finali ottenuti.

Il secondo approccio è l'**Approccio Lagrangiano** in cui i *cambiamenti di concentrazione delle diverse sostanze introdotte nel PBL sono descritti relativamente al moto del fluido*. Ma come sarà più chiaro nel seguito, la peculiarità principale di tale approccio non è tanto il differente sistema di riferimento adottato, quanto piuttosto l'atteggiamento *filosofico* che sta alla base di tale descrizione. Mentre nell'approccio Euleriano di fatto si ipotizza di essere effettivamente in grado di descrivere con esattezza la fisica alla base del trasporto e della dispersione degli inquinanti in aria (un approccio sostanzialmente deterministico), nell'approccio Lagrangiano si parte dal presupposto che l'ignoranza sulla fisica del fenomeno sia talmente grande da essere costretti ad usare la Statistica come principale mezzo descrittivo. In pratica, le tecniche Lagrangiane cercano di descrivere la statistica della concentrazione dei diversi inquinanti (il campo medio ed i campi dei momenti statistici dei vari ordini, in particolare del secondo) in termini di proprietà statistiche degli spostamenti di gruppi di particelle rilasciate nel fluido. La matematica di questo approccio è ingannevolmente più trattabile di quella dei metodi Euleriani, non essendoci espliciti problemi di chiusura, ma l'applicabilità pratica e diretta delle equazioni che ne derivano è fortemente limitata dal fatto che queste equazioni rendono difficile se non impossibile una descrizione diretta delle reazioni chimiche non lineari spesso molto importanti nella normale dinamica del *PBL*.

Come si vedrà nel seguito, i due approcci comportano differenti tipi di relazioni matematiche per descrivere la concentrazione degli inquinanti che però, in ultima analisi, possono essere messe in collegamento, le une con le altre. Ciascun approccio è quindi una valida descrizione della dispersione turbolenta: la scelta di quale approccio adottare in una data situazione dovrà essere deciso caso per caso, nelle situazioni reali.

In questo Capitolo vengono presentati, in termini del tutto generali, i due differenti approcci, facendo riferimento alle celebri presentazioni di Lamb (1978, 1980, 1982) e a quanto riportato nel libro enciclopedico di Seinfeld e Pandis (1998). Nei Capitoli successivi, invece, introdurremo le differenti famiglie di modelli che possono essere applicati nella pratica e che comunque derivano, almeno formalmente, da uno dei due approcci.

Tuttavia, prima di addentrarci nella descrizione matematica dei due approcci metodologici, inizieremo a trattare la dispersione degli inquinanti in aria (che per il momento riterremo sempre gassosi) basandoci esclusivamente su considerazioni statistiche già incontrate nella descrizione del *PBL*. In particolare, nei Capitoli precedenti abbiamo visto che il *PBL* può essere trattato ipotizzando che la sua dinamica sia ben descritta da un insieme di campi stocastici e risulta naturale ritenere che le sostanze (le sostanze inquinanti, appunto) introdotte in un suo punto

dovranno anch'esse essere descritte da un opportuno processo stocastico di cui, a priori, non sono note le caratteristiche.

18.1 DESCRIZIONE STATISTICA DELLA DISPERSIONE

18.1.1 UNA VISIONE SEMPLIFICATA ONE-PARTICLE

Usiamo ora le conoscenze di base che abbiamo acquisito fin qui ed una buona dose di intuizione basata sulla fenomenologia della turbolenza che ormai conosciamo a sufficienza. Consideriamo un punto qualsiasi $P(\mathbf{x}_0)$ del PBL ad un certo istante iniziale t_0 ed ipotizziamo che in quel punto ed in quell'istante vengano introdotte contemporaneamente M molecole di una data sostanza inquinante passiva (cioè che non reagisce chimicamente con l'atmosfera circostante e che non ne altera le caratteristiche fisiche) ed ipotizziamo, inoltre, che tali particelle non interagiscano tra loro (per esempio non subiscono urti reciproci, in sostanza ogni particella ignora la presenza delle altre e non ne è influenzata). Matematicamente possiamo dire che l'immissione di queste molecole è descrivibile attraverso una funzione *sorgente* del tipo:

$$Q(\mathbf{x}, t) = M \cdot \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \cdot \delta(t - t_0) \quad [18.1]$$

dove la presenza delle due funzioni Delta di Dirac sottolinea il fatto che l'immissione nel PBL delle molecole della sostanza inquinante è puntuale nello spazio e nel tempo. Cosa succederà negli istanti t successivi a t_0 ? I prossimi Paragrafi tratteranno questo argomento con dovizia di particolari, ma ora limitiamoci ad ottenere alcune informazioni generali usufruendo solo delle conoscenze statistiche di cui finora disponiamo.

Innanzitutto, il moto che caratterizza il PBL è turbolento e, come si è visto, un modo per descrivere la turbolenza atmosferica è quello di adottare una visione totalmente stocastica del fenomeno, secondo cui i vari campi meteorologici sono campi stocastici. Ciò implica che in un dato punto ed in un dato istante ogni variabile meteorologica non sarà caratterizzata da un ben preciso valore ma da una distribuzione di densità di probabilità. Quindi, se consideriamo quantitativamente (cioè se *campionassimo*) N volte in quel punto e in quell'istante una qualsiasi variabile meteorologica (per esempio il campo di moto), otterremo a priori N valori tra loro diversi.

Sarebbe velleitario considerare singolarmente ogni singola molecola introdotta in aria nel punto di emissione e per questo rappresentiamo questa immissione di molecole in aria con l'introduzione di un certo numero di *particelle Lagrangiane*, che rappresentano agglomerati di numerose molecole del gas, ma di dimensioni talmente piccole da potersi considerare matematicamente come dei punti. Introduciamo ora una di queste particelle in P_0 all'istante t_0 . Nel momento in cui la consideriamo, consideriamo pure una delle possibili realizzazioni del campo di moto del PBL che catturerà la particella e la trasporterà nello spazio. Questa è una realizzazione del possibile moto delle molecole introdotte in P_0 a t_0 . Un'altra realizzazione la otterremo introducendo in P_0 a t_0 una nuova particella Lagrangiana che sarà preda di una nuova realizzazione del campo di moto, a priori differente da quella che ha catturato la prima particella. In sostanza, ripetendo M volte questo processo di introduzione di particelle Lagrangiane, simuliamo M realizzazioni del processo stocastico che rappresenta l'introduzione di una particella in un PBL turbolento. Questo *esperimento concettuale* realizza, di fatto, il campionamento del processo stocastico che rappresenta la dispersione in aria di una sostanza inquinante. È una visione one-particle perché il suo obiettivo è limitato esclusivamente a descrivere quelle caratteristiche statistiche del processo che consentono la determinazione campionaria delle caratteristiche medie della dispersione. Non potremo, in questo modo, descrivere altre caratteristiche statistiche del processo, come per esempio quelle che descrivono la separazione tra particelle, importanti nella descrizione delle *fluttuazioni istantanee* della concentrazione in un punto. Questa visione, ben più complessa, viene indicata col termine *two-particle* e ad essa faremo cenno brevemente nel seguito.

Fisicamente, una volta introdotte, le diverse particelle si muoveranno all'interno del PBL

in maniera del tutto casuale seguendo il moto turbolento dell'aria in cui esse sono state introdotte (diverso da particella a particella): la complessità di questo moto è straordinaria. Tuttavia, con alcune ipotesi semplificative, qualcosa d'importante è comunque possibile ottenerlo.

All'istante t_0 tutte le particelle Lagrangiane introdotte (che per i nostri scopi consideriamo piccoli agglomerati di molecole) si trovano localizzate nello stesso punto x_0 ma negli istanti successivi esse si muoveranno in maniera apparentemente casuale, seguendo ciascuna una propria traiettoria ed occupando (ad un generico istante t successivo a t_0) posizioni diverse. Ciò che sappiamo *sperimentalmente* è che esse si disperdono, cioè si allontanano l'una dall'altra e questa dispersione è prevalentemente legata alla turbolenza che caratterizza il *PBL*.

Per essere più quantitativi, ipotizziamo che la turbolenza del *PBL* sia *stazionaria*, *omogenea* ed *isotropa* (cioè che le proprietà statistiche del campo di moto e delle altre variabili non variano nel tempo e nello spazio e che siano del tutto indifferenti ad ogni rotazione e traslazione del sistema di riferimento) ed ipotizziamo, inoltre, che sia assente ogni moto medio di traslazione. In questo caso un *modello concettuale* adatto a descrivere la dispersione delle particelle in questione è un modello Random Walk (una *passeggiata a caso*) che *mima* il cammino di un ubriaco (*drunkard's walk*) che barcolla qua e là con spostamenti non correlati tra loro. Dopo un certo numero di spostamenti, la posizione media dell'ubriaco è la stessa di partenza (lo spostamento medio è infatti nullo, in pratica non è andato da nessuna parte), ma senza dubbio il suo spostamento quadratico medio è aumentato col tempo. Appliciamo ora questo modello concettuale al caso delle particelle introdotte nel *PBL* e, per semplicità espositiva, ipotizziamo che lo spostamento loro permesso possa avvenire solo lungo una ben precisa direzione che indicheremo come x . Per mimare nel modo più semplice possibile una turbolenza stazionaria, omogenea ed isotropa, ipotizziamo che lo spostamento di ogni singola particella avvenga solo per *time step* fissi di durata Δt e che ogni spostamento sia pari a $+\Delta x$ o a $-\Delta x$, cioè sia costante in modulo ma possa essere casualmente o positivo (lungo l'asse x) o negativo. Per l'isotropia ipotizzata, se una particella si trova in un istante t^k nella posizione x_i , nel successivo istante $t^k + \Delta t$ avrà la medesima probabilità (pari a $1/2$) di trovarsi o nella posizione $x_i + \Delta x$ o nella posizione $x_i - \Delta x$ (**Fig. 18.2**).

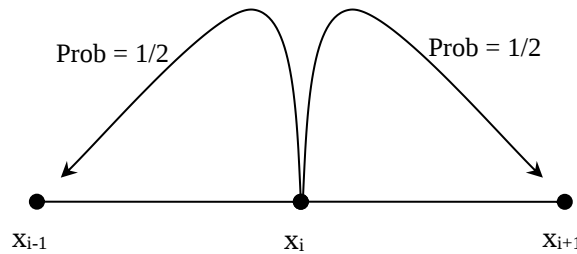


Fig.18.2: Random Walk di una particella in un PBL stazionario, omogeneo ed isotropo

Quindi all'istante t^{k+1} le particelle nella posizione x_i saranno:

$$N_i^{k+1} = \frac{1}{2} N_{i-1}^k + \frac{1}{2} N_{i+1}^k \quad [18.2a]$$

dove N_{i-1}^k e N_{i+1}^k è il numero di particelle che all'istante t^k si trovano rispettivamente nelle posizioni x_{i-1} e x_{i+1} . In pratica, questa relazione rappresenta una Catena di Markov (Sorbjan, 1989; Wilks, 2011). Perciò, per determinare la *concentrazione* delle particelle, cioè il numero di particelle nell'unità di volume, isoliamo un *volume monodimensionale* V (pari a Δx) generico (e sostanzialmente infinitesimo) attorno a ciascuna posizione discreta x_i dell'asse x e definiamo la concentrazione delle particelle nel punto x_i all'istante t^k come:

$$C_i^k = \frac{N_i^k}{V} \quad [18.2b]$$

e quindi:

$$C_i^{k+1} = \frac{1}{2} C_{i-1}^k + \frac{1}{2} C_{i+1}^k \quad [18.2c]$$

È facile dimostrare (e lo faremo nell'esercizio seguente) come, facendo tendere il passo spaziale Δx ed il *time step* Δt a zero, il modello *Random Walk*, che descrive il moto delle particelle in un ambiente turbolento (stazionario, omogeneo ed isotropo) privo di moto medio di traslazione, sia matematicamente equivalente alla *diffusione classica* di particelle in un fluido in quiete descritta dall'Equazione della Diffusione (*Legge di Fick*):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [18.3]$$

Esercizio 18.1

Si dimostri che il modello *Random Walk* (18.2c) si riduce all'equazione della diffusione (18.3) quando Δx e Δt tendono a zero (Sorbjan, 1989).

Per prima cosa si sottragga ad entrambi i membri della relazione (18.2c) il termine C_i^k :

$$C_i^{k+1} - C_i^k = \frac{C_{i+1}^k - 2C_i^k + C_{i-1}^k}{2}$$

ottenendo una relazione che si può scrivere anche come:

$$\frac{C_i^{k+1} - C_i^k}{\Delta t} = \frac{(\Delta x)^2 \cdot C_{i+1}^k - 2C_i^k + C_{i-1}^k}{2\Delta t (\Delta x)^2}$$

Notiamo subito che il membro di sinistra di questa relazione è l'*Approssimazione Forward* alle differenze finite della derivata parziale rispetto al tempo della concentrazione in x_i e che nel membro di destra compare l'*Approssimazione Centrale* della derivata spaziale seconda della concentrazione nel punto x_i . Quindi, se Δx e Δt tendono entrambi a zero e se $\Delta x^2/\Delta t$ tende ad una costante pari a $2k$, la relazione precedente si riduce all'equazione della diffusione (18.3) in cui il coefficiente di diffusione k è pari a:

$$k = \frac{(\Delta x)^2}{2\Delta t}$$

Come si nota, il coefficiente di diffusione non dipende da alcuna proprietà molecolare, ma solo dalle proprietà del modello *Random Walk* e quindi potremo considerarlo un *coefficiente di diffusione turbolenta*.

Da quanto appena visto, il moto dispersivo delle particelle Lagrangiane introdotte ad un dato istante in un punto del *PBL* stazionario, omogeneo ed isotropo può essere rappresentato in maniera convincente da un puro *processo diffusivo*. Considerando ancora, per semplicità, una geometria monodimensionale, è interessante determinare quale sia la densità di probabilità $f(X)$ che una delle particelle introdotte in x_0 a t_0 si trovi in una data posizione X . È un po' laborioso arrivarci (si veda Sorbjan, 1989, pag. 227-229), tuttavia il risultato importante che si ottiene è che la densità di probabilità cercata è una distribuzione Gaussiana con valor medio nullo e varianza $2kt$, cioè:

$$f(X) = \frac{1}{\sqrt{2\pi kt}} \exp \left[-\frac{X^2}{4kt} \right] \quad [18.4]$$

Cerchiamo, ora, la varianza dello spostamento delle particelle (cioè il loro scostamento quadratico medio). Basandoci solo su considerazioni sperimentali, cerchiamo una relazione dimensionale tra la varianza degli spostamenti, il tempo t trascorso dall'istante iniziale t_0 ed il coefficiente di dispersione turbolenta k che riassume in maniera *bulk* l'azione della turbolenza atmosferica sul moto delle particelle. Rimandando i dettagli all'*Esercizio 18.2*, il risultato che si ottiene è:

$$\overline{X^2} = akt \quad [18.5]$$

Quindi la varianza degli spostamenti delle singole particelle (e non la varianza della distanza che separa coppie di particelle) crece proporzionalmente al tempo e perciò lo spostamento medio delle particelle cresce con la radice quadrata del tempo. Se il moto è monodimensionale, allora si

vede che $\alpha = 2$. Si può dimostrare che, considerando un modello tridimensionale $\alpha = 6$.

Esercizio 18.2

Le dimensioni del coefficiente di diffusività turbolenta k sono $[k] = L^2 \cdot T^{-1}$, dove L è una lunghezza e T è il tempo. Quindi, applicando l'Analisi Dimensionale, si cerca una relazione del tipo:

$$\overline{X^2} = \alpha k^a t^b$$

Si vede immediatamente che $a = b = 1$, cosa che giustifica la relazione (18.5).

Finora abbiamo considerato il moto irregolare ed apparentemente casuale delle particelle in una geometria monodimensionale, ma in generale il moto reale è tridimensionale e non è difficile dimostrare che un modello *Random Walk* che descrive la dispersione delle particelle in un dominio spaziale tridimensionale nelle medesime condizioni di turbolenza considerate in precedenza porta, quando il *time step* e lo spostamento elementare Δt tendono entrambi a zero, alla classica equazione tridimensionale della pura diffusione espressa in generale come:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k \frac{\partial^2 C}{\partial x_a^2} \quad [18.6]$$

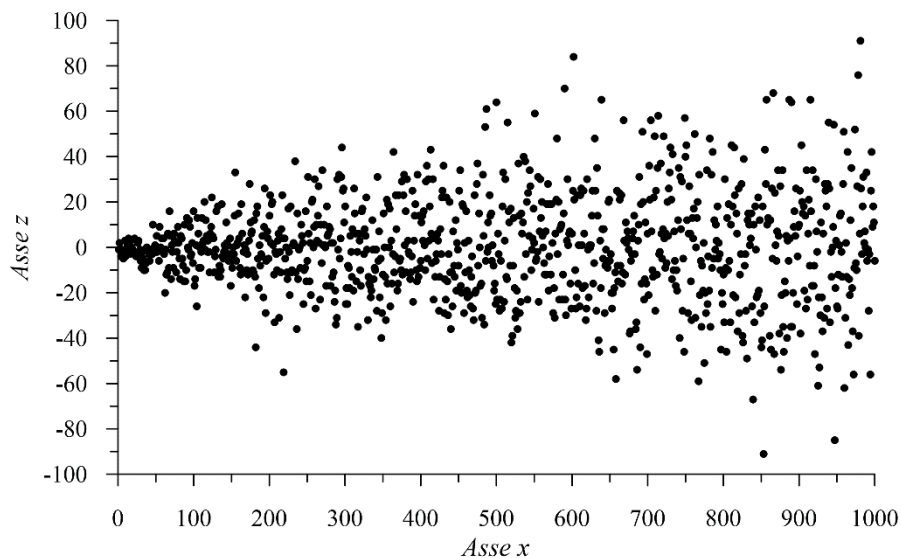


Fig.18.3: risultato del modello *Random Walk* bidimensionale sviluppato nell'Esercizio 18.3

Esercizio 18.3

Utilizzando le considerazioni statistiche precedenti, costruiamo un modello *Random Walk* che simula la dispersione in x (direzione sottovento) e z (direzione verticale) di N particelle emesse una dopo l'altra ad intervalli temporali Δt . Ogni particella in un *time step* si muoverà deterministicamente in direzione x di un incremento spaziale fisso Δx e in direzione verticale z secondo un modello *Random Walk* che consente un movimento Δz positivo o negativo con probabilità $\frac{1}{2}$. Il programma dovrà calcolare la distribuzione delle particelle nello spazio dopo un determinato tempo T , cioè dopo $M = T/\Delta t$ *time step*. Questa situazione simula in modo realistico il moto di particelle trascinate lungo x da un vento medio e disperse in modo turbolento sulla verticale. Si noti, inoltre, come nell'esercizio non venga considerata l'azione del suolo che, nelle situazioni reali, costituisce una barriera impenetrabile. Questo programma potrebbe essere realizzato impiegando diversi linguaggi di programmazione come Fortran, Python, Matlab, R o addirittura potrebbe essere realizzato impiegando Excel. Dato che tradizionalmente per la realizzazione di modelli meteorologici e di

dispersione degli inquinanti in aria si utilizza il linguaggio Fortran, il programma richiesto verrà realizzato proprio impiegando questo linguaggio.

Innanzitutto scriviamo una *Function* che, ad ogni chiamata, stabilisce se lo spostamento è $+\Delta z$ o $-\Delta z$. Avendo nel FOTRAN 90 la routine `RANDOM_NUMBER(rand)`, che ad ogni chiamata restituisce un numero random *rand* estratto da una distribuzione uniforme $U(0,1)$, si ipotizza che se *rand* è minore a 0.5 lo spostamento è negativo, altrimenti è positivo. Naturalmente anche gli altri linguaggi di programmazione possiedono *routine* simili. Questa *Function* è la seguente.

```
! =====
! FUNCTION SPOSTAMENTO_RANDOM (Dz)
! =====
! IMPLICIT NONE
! INTEGER      :: i
! REAL         :: Dz, SPOSTAMENTO_RANDOM, estrazione
! -----
! A) Estrazione di un numero random da distribuzione uniforme
! CALL RANDOM_NUMBER(estrazione)
!
! IF(estrazione .LT. 0.5) THEN
!     SPOSTAMENTO_RANDOM = -Dz
! ELSE
!     SPOSTAMENTO_RANDOM =  Dz
! ENDIF
!
! END
```

Avendo a disposizione il cuore del modello Random Walk, cioè la *Function* `SPOSTAMENTO_RANDOM`, è decisamente semplice scrivere il modello desiderato qui di seguito riportato.

```
! =====
! MODELLO RANDOM WALK 2D
! =====
! Il programma prevede il rilascio di N particelle da (x=0,z=0)
! e calcola la traiettoria di ciascuna di esse per M time-step.
! -----
! IMPLICIT NONE
!
! INTEGER, PARAMETER :: N = 1000, M = 1000
! INTEGER             :: Np, k, jp
! REAL, PARAMETER    :: Dx=1.0, Dz = 1.0, Dt = 1.0
! REAL, DIMENSION(N) :: Xp, Zp
! REAL                :: SPOSTAMENTO_RANDOM
! -----
! Apertura di un file di testo dove memorizzare le coordinate
! delle particelle alla fine del periodo di simulazione
! OPEN(UNIT=8, FILE='Particle.txt')
!
! A) Azzeramento della posizione iniziale di ogni particella
! Xp = 0.
! Zp = 0.
!
! B) Emissione di una particella ogni time step e dispersione
! delle particelle emesse
! Np = 0 !Conta quante particelle sono state emesse
! Ciclo temporale
! DO k = 1, M
!     Np = Np+1
!     Ciclo sulle particelle
!     DO jp = 1, Np
!         Spostamento deterministico lungo x
```

```

                                Xp(jp) = Xp(jp) + Dx
                                Spostamento stocastico lungo z
                                Zp(jp) = Zp(jp) + SPOSTAMENTO_RANDOM(Dz)
                                ENDDO
                                ENDDO
!
!      C) Scrittura nel File di Output delle coordinate delle
!      particelle dopo il tempo M*Dt
DO jp=1,N
    WRITE(8,*) Xp(jp),Zp(jp)
ENDDO
!
END

```

Come si vede, il programma è costituito da un Ciclo Temporale in cui viene emessa una nuova particella e da un ciclo sulle particelle emesse in cui ciascuna di esse viene spostata deterministicamente lungo l'asse x e stocasticamente lungo l'asse z . Il risultato ottenuto, contenuto nel file di testo di nome "Particle.txt", è stato graficato ed ha prodotto la **Fig. 18.3** da cui si nota come le particelle si disperdano nello spazio allontanandosi dal punto di emissione.

Questo programma può essere modificato facilmente sia variando il numero di particelle ed il numero di passi temporali considerati, sia variando i diversi passi temporali e spaziali, essendo tutte queste grandezze dichiarate come PARAMETER.

Inoltre, questo programma può essere facilmente esteso alla dispersione in tre dimensioni, per esempio ipotizzando che il movimento delle particelle sia deterministico nella direzione sottovento x e segua un modello Random Walk nelle direzioni y (trasversale) e z (direzione verticale) indipendenti l'uno dall'altro.

Si potrebbe anche pensare di simulare la presenza del suolo. Infatti, una volta calcolata la posizione verticale z di una particella, se essa risulta negativa si può ipotizzare una riflessione elastica della particella sostituendo a $-z$ il valore $+z$.

Per completare il quadro fin qui delineato, ritorniamo a considerare un modello *Random Walk* monodimensionale per la dispersione delle particelle ma, questa volta, ipotizziamo che una particella all'istante t^k nella posizione x_i possa passare all'istante t^{k+1} nella posizione x_{i+1} con probabilità p e nella posizione x_{i-1} con una diversa probabilità q . È immediatamente evidente che se $p > q$, allora le particelle preferenzialmente si sposteranno nella direzione positiva dell'asse x . Inoltre, per la definizione di probabilità si avrà che $p + q = 1$. Detto ciò, la relazione (18.2a) diventerà:

$$N_i^{k+1} = pN_{i-1}^k + qN_{i+1}^k \quad [18.7a]$$

e la relazione (18.2c) potrà essere scritta come:

$$C_i^{k+1} = pC_{i-1}^k + qC_{i+1}^k \quad [18.7b]$$

Si può dimostrare (*Esercizio 18.4*) che se il *time step* Δt e lo spostamento Δx delle particelle nella passeggiata a caso tendono entrambi a zero, la precedente relazione equivale matematicamente alla relazione del trasporto e della diffusione seguente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = k \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [18.8a]$$

dove il moto di traslazione orizzontale U ed il coefficiente di diffusività turbolenta k sono dati rispettivamente da:

$$U = (p - q) \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad k = q \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} \quad [18.8b]$$

È interessante notare come la *velocità media delle particelle* U sia determinata dalla differenza tra la probabilità di un salto positivo della particella p e la probabilità di un salto negativo della

stessa q , cosa del resto confermata dall'intuizione. Meno intuitivo è il fatto che il coefficiente di diffusione turbolenta sia determinato solo dalla probabilità di un salto negativo delle particelle. Inoltre, se $p = q = 1/2$ queste relazioni coincidono con quelle già incontrate in precedenza

Esercizio 18.4

Dimostriamo la relazione (18.8b). Per fare ciò, conviene sottrarre ad entrambi i membri della (18. 7b) il termine $2C_i^k$ ottenendo

$$C_i^{k+1} - 2C_i^k = pC_{i+1}^k - 2C_i^k$$

Ricordando che:

$$p + q = 1$$

e sviluppando i numerosi passaggi algebrici, si giunge alla fine alla relazione:

$$C_i^{k+1} - C_i^k + (p - 1) \cdot (C_i^k - C_{i-1}^k) = q[C_{i-1}^k - 2C_i^k + C_{i+1}^k]$$

Dividendo tutti i membri per il time step Δt , moltiplicando e dividendo il secondo termine di sinistra per Δx e moltiplicando e dividendo il membro di destra per Δx^2 , si ottiene:

$$\frac{C_i^{k+1} - C_i^k}{\Delta t} + \frac{(p - 1) \cdot \Delta x}{\Delta t} \cdot \frac{(C_i^k - C_{i-1}^k)}{\Delta x} = \frac{q \cdot (\Delta x)^2}{\Delta t} \frac{[C_{i-1}^k - 2C_i^k + C_{i+1}^k]}{(\Delta x)^2}$$

Il primo termine del membro di sinistra è l'*Approssimazione Forward* alle differenze finite della derivata parziale di C rispetto al tempo, mentre nel secondo termine sempre del membro di sinistra si trova l'*Approssimazione up-wind* della derivata prima di C rispetto ad x . Nel membro di destra invece si individua immediatamente l'*Approssimazione Centrale* della derivata seconda spaziale della concentrazione C . In definitiva, quando sia Δt che Δx tendono a zero, la relazione precedente tende all'equazione del trasporto e della diffusione in una dimensione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = k \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

e la velocità di trasporto U ed il coefficiente di diffusività turbolenta k sono dati da:

$$U = (p - q) \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad k = q \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t}$$

Riassumendo, si può affermare che le particelle Lagrangiane (che rappresentano le molecole di una sostanza passiva introdotte in un punto di un *PBL* in condizioni stazionarie, omogenee ed isotrope) col trascorrere del tempo vengono trasportate dal moto medio delle masse d'aria e diffuse dalla turbolenza presente nel *PBL*, in sostanza vengono *disperse*. Questa dispersione ha inizio dall'istante in cui vengono emesse e continua nel tempo. All'istante iniziale, esse stavano tutte nella medesima posizione ma col tempo la turbolenza le disperde sempre di più ed il valore medio del loro spostamento risulta proporzionale alla radice quadrata del *tempo di volo*. Tutte queste informazioni le abbiamo dedotte descrivendo il movimento delle singole molecole in accordo al modello concettuale più semplice che si possa immaginare, il modello *Random Walk*, e la cosa incredibile è che questo semplice modello è in grado non solo di presentarci un quadro fenomenologico verificabile in pratica, ma anche di portarci ad un modello differenziale che descrive la dispersione di una sostanza in aria, modello che è costituito dalla classica equazione del trasporto e della diffusione di una sostanza in un fluido.

Ma dove sta l'influenza indotta dalla turbolenza del *PBL* sul moto delle varie particelle? In questo modello essa non è esplicita, ma si nasconde sia nel modello probabilistico adottato per la passeggiata a caso sia negli incrementi discreti sia spaziali che temporali che vengono adottati. Come abbiamo visto dalle relazioni (18.8b), sia la velocità di avvezione U delle particelle, sia il coefficiente di diffusività turbolenta k dipendono dalle probabilità p e q e dagli incrementi Δx , Δz e Δt . Per questo, il modello *Random Walk*, almeno per come l'abbiamo introdotto, è un *modello concettuale* e non quantitativo.

18.1.2 LA TEORIA STATISTICA DI TAYLOR

Sia l'approccio Euleriano che l'approccio Lagrangiano, nelle loro formulazioni generali, costituiscono *solo una base teorica* allo studio della dispersione degli inquinanti nel *PBL*. La loro applicazione diretta non può fornire risultati utilizzabili e l'unico modo per impiegarle è operare delle semplificazioni. Le semplificazioni più comuni che sono state introdotte hanno consentito di individuare delle soluzioni particolari per il caso di una sorgente puntuale con emissione istantanea e per il caso di una sorgente puntuale con emissione continua di una sostanza gassosa non reattiva. L'ipotesi di base sta nel considerare la turbolenza del *PBL* stazionaria ed omogenea. Entrambi gli approcci hanno condotto alle stesse relazioni, dimostrandone l'equivalenza descrittiva. È evidente, però, che le considerazioni fatte si riferiscono a situazioni altamente idealizzate e difficilmente riscontrabili nella pratica. Tuttavia esse costituiscono la base per lo sviluppo di tipologie modellistiche che effettivamente hanno prodotto modelli utilizzabili che hanno fatto la storia dello studio della dispersione degli inquinanti.

A questo punto è comunque importante fare la seguente considerazione. Come vedremo, entrambi gli approcci in opportune condizioni portano a delle relazioni di tipo Gaussiano che informalmente possono essere così descritte. Se la turbolenza del *PBL* rispetta opportune condizioni, l'introduzione istantanea di una sostanza inquinante localizzata nello spazio (*puff*) comporta che questo *puff* (idealmente puntiforme) venga *trasportato* dal moto medio dell'aria, aumenti le proprie dimensioni con il trascorre del tempo e nel suo interno la distribuzione di concentrazione media della sostanza possa essere descritta da funzioni Gaussiane nelle tre direzioni coordinate. Nelle medesime condizioni di turbolenza, se l'introduzione della sostanza inquinante è costante nel tempo, in condizioni stazionarie l'inquinante si collocherà in un pennacchio (*plume*) con una distribuzione di concentrazione media trasversale (rispetto alla direzione media del moto) e verticale sempre di tipo Gaussiano. Queste due distribuzioni Gaussiane saranno caratterizzate da una deviazione standard che aumenta con la distanza dal punto di emissione. Quindi, se limitiamo l'attenzione a questi due casi paradigmatici e ideali, la turbolenza atmosferica contribuisce alla dispersione degli inquinanti attraverso le deviazioni standard che caratterizzano completamente o il *puff* o il *plume*. È interessante verificare se è possibile fin da subito ottenere qualche informazione aggiuntiva su questi importanti parametri. Una prima risposta a ciò viene dall'analisi di Taylor (1921) del moto di un elemento di fluido in una turbolenza omogenea, cioè in una situazione per la quale le proprietà statistiche del fluido sono uniformi nello spazio e nel tempo. Al Punto 3.3.4 questa Teoria è già stata presentata in maniera piuttosto formale e qui, per completezza, la ripresenteremo facendo riferimento alla presentazione fatta in Moreira e Vilhena (2010).

Consideriamo la dispersione di particelle Lagrangiane in una direzione i -esima (che può essere o la direzione longitudinale o la direzione trasversale o quella verticale) e sia X_i lo spostamento di una generica di esse in questa direzione. Se al tempo $t = 0$ la particella abbandona l'origine $X_i(0) = 0$, la posizione X_i al tempo t sarà formalmente data dalla relazione integrale:

$$X_i = \int_0^t V_i(t') dt' \quad [18.9a]$$

dove $V_i(t)$ è la componente i -esima della velocità della particella (che è una grandezza Lagrangiana) all'istante t . Ciò vale per ogni generica particella emessa da quel punto a $t = 0$. Come visto al Punto 3.3.4, lo spostamento quadratico medio di tutte le particelle emesse è descritto da:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \overline{X_i^2} \right) = \int_0^t \overline{V_i(t) \cdot V_i(t')} dt' \quad [18.9b]$$

dove compare l'Auto-Correlazione della velocità Lagrangiana della particella. In questa equazione, entrambi i membri hanno le dimensioni di una diffusività turbolenta ($m^2 s^{-1}$ se la concentrazione di un inquinante è espressa in numero di particelle per metro cubo). Da queste considerazioni del tutto generali si possono ottenere risultati molto interessanti se si fa l'ipotesi (come

originariamente fatto da Taylor) che la turbolenza sia omogenea e stazionaria. In questo caso le proprietà statistiche del moto dell'aria e della particella sono le stesse in ogni punto dello spazio e non variano col tempo. Inoltre, l'Auto-correlazione Lagrangiana nella direzione *i*-esima R_{Li} non dipende dai due istanti t e t' , ma solo della loro differenza $\tau = t - t'$. In particolare, si ha che:

$$R_{Li}(\tau) = \overline{V_i(t) \cdot V_i(t + \tau)} = \overline{V_i^2} \rho_{Li}(\tau) \quad [18.9c]$$

dove $\rho_{Li}(\tau)$ è il coefficiente di Auto-correlazione e $\overline{V_i^2}$ è la varianza della componente *i*-esima della velocità Lagrangiana della particella. Se $\tau = 0$, allora per definizione $\rho_{Li}(0) = 1$, mentre se τ tende all'infinito, $\rho_{Li}(\infty) = 0$, avendo la particella perso la memoria delle condizioni di moto possedute all'emissione. Dato che turbolenza considerata è omogenea e stazionaria (Wyngaard, 2010) e la densità del fluido è considerata costante, non c'è differenza tra la varianza della componente *i*-esima V_i della velocità Lagrangiana di una particella e l'analoga componente Euleriana v_i del moto. Quindi la (18.9b) può essere integrata e riscritta come:

$$\overline{X_i^2} = 2\overline{v_i^2} \int_0^t \left(\int_0^{t'} \rho_{Li}(\tau) d\tau \right) dt' \quad [18.9d]$$

Come visto al Punto 3.3.4, l'integrale doppio può essere risolto analiticamente impiegando un'integrazione per parti ed ottenendo la relazione generale che lega lo spostamento quadratico medio delle particelle in direzione *i*-esima alla funzione di Autocorrelazione Lagrangiana nella medesima direzione, senza postulare alcun tipo di comportamento per quest'ultima:

$$\overline{X_i^2} = 2\overline{v_i^2} \int_0^t (t - \tau) \cdot \rho_{Li}(\tau) d\tau = 2\overline{v_i^2} \cdot t \int_0^1 \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) \cdot \rho_{Li}(\tau) d\tau \quad [18.10]$$

Come curiosità, Venkatram (1988) ha raggiunto il medesimo risultato impiegando una semplice e curiosa tecnica algebrica che evita complesse nozioni integrali. È importante ricordare come la *Funzione di Autocorrelazione Lagrangiana* ρ_{Li} misuri la capacità di una particella di ricordare la propria velocità tra il tempo 0 ed il tempo t (tempo di volo). Quindi, per tempi brevi, ρ_{Li} è ragionevole che sia vicina all'unità, mentre per tempi lunghi ci aspettiamo che la velocità della particella al tempo t sia completamente non correlata con la velocità iniziale, cioè ci aspettiamo che l'Autocorrelazione tenda a zero. Il *Tempo di Scala Lagrangiano* per la direzione *i*-esima è quell'intervallo di tempo oltre il quale la velocità delle particelle è completamente non correlata con la velocità che esse possiedono all'istante iniziale e lo si definisce come:

$$T_{Li} = \int_0^\infty \rho_{Li}(t) dt \quad [18.11a]$$

e quindi, da questi ragionamenti, risulta evidente che:

$$\begin{aligned} \rho_{Li} &\rightarrow 1 & \text{se } t &\ll T_{Li} \\ \rho_{Li} &\rightarrow 0 & \text{se } t &\gg T_{Li} \end{aligned} \quad [18.11b]$$

Queste considerazioni ci mettono in grado di descrivere il comportamento asintotico dello scarto quadratico medio della posizione delle particelle a tempi *di volo* t sia molto brevi che lunghi.

Per piccoli valori di t (e quindi a distanze molto prossime alla sorgente) si ha che ρ_{Li} risulta prossima all'unità e quindi la (18.10) è ben approssimata dalla relazione:

$$\overline{X_i^2} = \sigma_i^2 = 2\sigma_v^2 \int_0^t (t - \tau) \cdot d\tau = \sigma_v^2 t^2 \quad [18.12]$$

che rappresenta la dispersione di particelle Lagrangiane (e quindi di un gas nell'aria turbolenta) in prossimità del punto di rilascio. Se ci riferiamo ad un *plume* emesso da una ciminiera in maniera

continua, questa relazione asserisce che la sua deviazione standard verticale e trasversale (cioè la radice quadrata delle relative varianze) cresce linearmente con la distanza dal punto di emissione.

Quando il *tempo di volo* della particella (cioè il tempo che intercorre tra l'emissione e l'istante in cui si effettua l'osservazione) è elevato, cioè per grandi valori di t , introducendo il Tempo Lagrangiano per la direzione i -esima otterremo la forma asintotica:

$$\overline{X_i^2} = \sigma_i^2 = 2\sigma_v^2 t \int_0^t \rho_{Li}(\tau) \cdot d\tau = 2\sigma_v^2 t T_{Li} \quad [18.13]$$

Quindi, per *tempi di volo* delle particelle sufficientemente lunghi, la deviazione standard della loro dispersione nella direzione i -esima cresce questa volta solo come la radice quadrata del tempo. Ciò comporta che, a tempi di volo di questa entità, il processo di dispersione in aria delle particelle che rappresentano l'introduzione in aria di una sostanza inquinante ha le stesse caratteristiche di un processo puramente diffusivo, caratteristiche che già eravamo riusciti ad ottenere impiegando il semplice modello *Random Walk*.

Per evitare l'evidente scomodità rappresentata dal dover considerare separatamente le due relazioni asintotiche e per avere a disposizione una relazione analitica che rappresenti la deviazione standard della dispersione di un inquinante in aria, è possibile una loro combinazione funzionale. Se si considera, per esempio, la componente trasversale della dispersione, la relazione che combina in modo continuo le due relazioni asintotiche e che è valida per ogni tempo di volo t è la seguente:

$$\sigma_y^2 = \frac{2\sigma_v^2 t^2}{1 + \frac{t}{2T_{Ly}}} \quad [18.14]$$

I risultati ottenuti, a rigore, dovrebbero essere applicati solo in condizioni di turbolenza omogenea, stazionaria e isotropa, condizione ben rara in natura. Tuttavia, si può dimostrare che essi possono comunque essere applicati con buona approssimazione anche quando l'omogeneità è limitata ad una o due sole direzioni, cosa abbastanza comune nella dispersione degli inquinanti in aria dove quasi sempre è visibile un'omogeneità orizzontale. Comunque, la Teoria di Taylor può costituire sempre una valida guida per la descrizione della dispersione di inquinanti in situazioni di turbolenza non omogenea.

18.1.3 INTRODUZIONE AL PROBLEMA TWO-PARTICLE

Le considerazioni precedenti si riferiscono alla descrizione della dispersione media di particelle Lagrangiane in un fluido in moto turbolento, ma non descrivono come evolve nel tempo la separazione tra coppie di particelle. Questo problema, normalmente indicato col termine *Two-Particle diffusivity*, non è d'interesse puramente accademico ma è di una formidabile importanza pratica dato che solo affrontandolo e risolvendolo è possibile avere una descrizione istantanea delle fluttuazioni della concentrazione di una sostanza inquinante in un *plume* o in un *puff*, cosa estremamente importante nello studio di sostanze esplosive o nello studio dell'impatto olfattivo. Qui di seguito diamo una breve introduzione al tema facendo riferimento a Vallis (2005).

Il problema *Two-Particle* differisce dal problema *One-Particle* principalmente perché la separazione tra coppie di particelle influenza il tasso con cui la separazione stessa cresce col tempo. In un campo di moto omogeneo, come abbiamo visto, la posizione di una specifica particella Lagrangiana non influenza il modo con cui tale particella si sposta dalla posizione che occupava in origine. Viceversa, se due particelle sono vicine inizialmente tra loro, esse possono essere trasportate lontano dalla posizione originaria da un vortice di grandi dimensioni senza che la loro reciproca separazione spaziale vari apprezzabilmente, mentre due particelle che si trovano molto lontane tra loro in generale sono influenzate da campi di moto non correlati tra loro. Per cercare di mettere ordine logico in questo problema, conviene identificare due distinti regimi che possiamo considerare asintotici:

- un regime in cui la separazione tra le particelle è superiore alla scala spaziale dei vortici di maggiore dimensione. In questo caso, ogni particella si muove secondo un modello proprio di *Random Walk* ed i due movimenti sono totalmente non correlati tra loro;
- un regime in cui la separazione tra le particelle è inferiore alla scala inerziale del moto. In questo caso i vortici del *PBL* che maggiormente contribuiscono alla separazione tra coppie di particelle sono quelli di dimensione comparabile alla loro stessa separazione.

Per applicare l'analisi di Taylor in una maniera simile a quanto fatto in precedenza, dobbiamo studiare l'evoluzione del vettore $\mathbf{Y}$ che rappresenta la separazione tra una coppia generica di particelle. Se $\mathbf{V}_1$ è la velocità Lagrangiana di una delle due particelle e $\mathbf{V}_2$ è la velocità dell'altra, la distanza che le separa è pari, per definizione, a:

$$\mathbf{Y}(t) = \mathbf{X}_1(0) - \mathbf{X}_2(0) + \int_0^t [\mathbf{V}_1(t') - \mathbf{V}_2(t')] dt' \quad [18.15]$$

La coppia di particelle considerata è del tutto generica e rappresenta una possibile realizzazione statistica del processo di dispersione. Se ora mediamo su tutte le possibili coppie di particelle, la separazione quadratica media risulta pari a:

$$\overline{Y^2}(t) = \overline{(\mathbf{X}_1(0) - \mathbf{X}_2(0))^2} + \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 [\mathbf{W}_1(t_1) - \mathbf{W}_2(t_2)] dt_2 \quad [18.16a]$$

dove $\mathbf{W}(t) = \mathbf{V}_1(t) - \mathbf{V}_2(t)$. Fin qui si è applicata la logica già seguita nell'analisi di Taylor *One-Particle*, ma a differenza del problema *One-Particle*, da questo punto non è facile procedere con ulteriori sviluppi teorici generali visto che:

$$\overline{\mathbf{W}_1(t_1) \cdot \mathbf{W}_2(t_2)} \neq w^2 \cdot \rho_{12}(t_1 - t_2) \quad [18.16b]$$

perché la correlazione tra differenze di velocità Lagrangiane delle particelle dipende sia dalla separazione iniziale delle stesse che dagli istanti a cui le due velocità si riferiscono. Quindi non è possibile andare oltre nello sviluppo di una teoria generale analoga a quella sviluppata da Taylor per il problema *One-Particle* e conviene invece trattare i due casi asintotici individuati.

Elevata separazione tra coppie di particelle

Questo caso è del tutto analogo al problema *One-Particle*. Infatti, la separazione tra una coppia di particelle Lagrangiane ad un generico istante t è:

$$\mathbf{Y}(t) = \mathbf{X}_1(t) - \mathbf{X}_2(t) \quad [18.17a]$$

e la separazione quadratica media, tenuto conto del fatto che il moto delle due particelle è totalmente non correlato, può essere espressa dalla relazione:

$$\overline{Y^2}(t) = \overline{X_1^2}(t) + \overline{X_2^2}(t) \quad [18.17b]$$

che evidenzia come la separazione quadratica media tra due particelle sia pari a quella che si avrebbe tra due particelle del tutto indipendenti tra loro. In questo caso, ciascuno dei due addendi di destra potrà essere descritto da una versione vettoriale della relazione (18.13). Se il moto è turbolento, ma stazionario ed omogeneo, allora è possibile per entrambe le particelle definire un Tempo di scala Lagrangiano T_L e quindi la (18.17b) si riduce alla forma seguente:

$$\overline{Y^2}(t) = 4\sigma_v^2 \cdot T_L t \quad [18.17c]$$

in cui è presente la varianza Euleriana del campo di moto che, per l'omogeneità e la stazionarietà della turbolenza, coincide con la varianza della velocità Lagrangiana delle particelle. Da questa relazione è immediato giungere ad un'equazione che descrive il tasso di variazione col tempo

della separazione quadratica media di una coppia di particelle, espressa come:

$$\frac{d\bar{Y}^2(t)}{dt} = 4\sigma_v^2 \cdot T_L \quad [18.17d]$$

Separazione tra coppie di particelle entro l'inertial subrange

Se la separazione tra coppie di particelle risulta superiore alla scala spaziale relativa alla viscosità, ma inferiore alla scala dei vortici di maggior dimensione (cioè se questa separazione si colloca entro l'*inertial subrange* caratteristico del moto dell'aria), il tasso di separazione delle due particelle può dipendere solo da due quantità: la stessa separazione tra particelle e le proprietà dell'*inertial subrange* che, come abbiamo visto, si riducono al solo tasso di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ε . Non può però dipendere dal tempo di volo t perché ciò implicherebbe una dipendenza del tasso di separazione tra particelle dalla storia di come le due particelle hanno raggiunto la posizione occupata al tempo t .

Se indichiamo con L la distanza media che separa due particelle tra loro, definita come:

$$L \equiv \sqrt{\bar{Y}^2(t)} \quad [18.18a]$$

e con $g(\cdot)$ una Funzione Universale di Similarità, tenendo conto delle osservazioni fatte, si ha:

$$\frac{d\bar{L}^2}{dt} = g(\bar{L}, \varepsilon) \quad [18.18b]$$

L'Analisi Dimensionale però suggerisce che:

$$\frac{d\bar{L}^2}{dt} = A\varepsilon^{1/3}\bar{L}^{-4/3} \quad [18.18c]$$

dove A è un'opportuna costante adimensionale. Questa relazione è nota come Legge di Richardson dei quattro terzi. Senza entrare nei dettagli, una volta integrata, si ottiene che:

$$\bar{L}^2 = K \cdot \varepsilon \cdot t^3 \quad [18.18d]$$

dove K è un'ulteriore costante. Come si vede, la separazione quadratica media delle particelle della coppia aumenta con la terza potenza del tempo di volo e quindi molto rapidamente. Maggiori dettagli in proposito si possono trovare in Tampieri (2017).

Esercizio 18.5

Si dimostri la relazione di Richardson (18.18c) impiegando l'Analisi Dimensionale.

Innanzitutto, per evitare confusioni tipografiche, conviene indicare con λ la separazione media tra le particelle di una coppia, indicata in precedenza col simbolo L . Inoltre, come consueto con l'espressione $[A]$ intendiamo la dimensione della grandezza A , mentre L e T rappresentano rispettivamente la dimensione lunghezza e la dimensione tempo. Dall'Analisi Dimensionale, si ha che una possibile relazione di Similarità che lega la variazione nel tempo della separazione quadratica media tra le due particelle, la separazione stessa ed il tasso medio di dissipazione di energia cinetica turbolenta deve essere della forma seguente:

$$\frac{d\lambda^2}{dt} = A \cdot \varepsilon^a \cdot \lambda^b$$

Ricordando che:

$$[\lambda] = L \quad \left[\frac{d\lambda^2}{dt} \right] = L^2 T^{-1} \quad [\varepsilon] = L^2 T^{-3}$$

si ha che:

$$\left[\frac{d\lambda^2}{dt} \right] = L^2 T^{-1} = L^{2a+b} T^{-3b}$$

cioè $a = 1/3$ e $b = 4/3$ come richiesto dalla relazione (18.18c).

Osservazioni Conclusive

Queste considerazioni esauriscono la prima analisi sulla problematica della dispersione di una sostanza inquinante in aria basata solo su un modello del tutto generale che vede la sostanza dispersa rappresentata da particelle Lagrangiane che si muovono in un fluido turbolento in modo stocastico. In sostanza, l'unico strumento impiegato è stata la Statistica con cui era stata descritta la turbolenza del *PBL*. I risultati ottenuti non sono pochi, ma ancora insufficienti per poter mettere a punto *modelli operativi* con cui simulare la dispersione degli inquinanti in aria. Nei prossimi Paragrafi, senza comunque dimenticare i risultati conseguiti, affronteremo la dispersione seguendo l'approccio Euleriano e successivamente secondo quello Lagrangiano, salvo tornare alla fine del Capitolo alle considerazioni statistiche per sottolineare ulteriori aspetti importanti.

18.2 L'APPROCCIO EULERIANO

18.2.1 LA FORMULAZIONE ISTANTANEA

L'ipotesi che sta alla base dell'approccio Euleriano è la *sicurezza* che le leggi della Fluidodinamica classica siano in grado di descrivere completamente e perfettamente (quindi *deterministicamente*) il fenomeno della dispersione degli inquinanti nel *PBL*. È questo, quindi, un approccio completamente deterministico che in ultima analisi, *si basa sulla scrittura dell'equazione di conservazione delle sostanze inquinanti presenti nel PBL*. A differenza, però, di quanto abbiamo fatto nel Cap.2, in questo caso non è più possibile considerare la miscela gassosa che costituisce il *PBL* come un'entità unica (che abbiamo chiamato genericamente aria), ma al contrario siamo costretti:

- a descrivere *individualmente* le diverse sostanze inquinanti introdotte in atmosfera e a cui siamo interessati;
- ad ipotizzare che tali sostanze siano *passive* cioè che la loro presenza non alteri lo stato fisico e termodinamico dell'atmosfera. Come abbiamo visto, ciò non è vero in generale, ma può essere considerato una ragionevole approssimazione ai fini pratici;
- a tener conto del fatto che alcune di queste sostanze non sono gas inerti, ma sostanze più o meno reattive chimicamente. Ciò implica che col tempo alcune di esse scompariranno come realtà individuali, lasciando il posto ai loro prodotti di reazione che si disperderanno in loro vece;
- a tener conto del fatto che alcune di queste sostanze possono essere dei radionuclidi e che quindi possono presentare un decadimento radioattivo;
- a tener conto del fatto che alcune di queste sostanze sono particelle solide o aerosol.

Consideriamo ora un punto $\mathbf{x}_0(x, y, z)$ dello spazio (che nel nostro caso è il *PBL*) ad un istante iniziale t_0 . In questo punto (ed in ogni punto del *PBL*) le componenti istantanee della velocità dell'aria, se il moto è incompressibile, sono descritte dalle equazioni di conservazione della quantità di moto (Cap. 2) che hanno la forma seguente:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_\alpha \frac{\partial u_i}{\partial x_\alpha} = -\delta_{i3}g + f_{\varepsilon_{i\alpha 3}}u_\alpha - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_\alpha^2} \quad [18.19a]$$

Per completare la descrizione del *PBL*, a queste equazioni si affiancano l'equazione del bilancio di massa, che nel caso di un fluido incompressibile, si riduce all'equazione diagnostica:

$$\frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\alpha} = 0 \quad [18.19b]$$

e l'equazione che esprime il bilancio di entalpia (che fornisce una relazione prognostica per la temperatura potenziale virtuale), oltre alle equazioni relative al bilancio dell'acqua in fase gassosa, liquida e solida. Come visto, tutte queste equazioni che descrivono completamente il *PBL* sono sicuramente deterministiche, ma possiedono spiccate caratteristiche caotiche causate dalle non linearità presenti e dalla loro ipersensibilità alle variazioni nelle condizioni iniziali ed al contorno. In pratica, per poter ottenere qualche risultato tangibile, siamo stati costretti a trattare questo sistema fisico in termini puramente stocastici, ipotizzando che ogni variabile che caratterizza il *PBL* sia rappresentata da un opportuno processo stocastico costituito da un andamento medio, regolare e sostanzialmente deterministico, cui si sovrappongono *disturbi (eddy)* aventi dimensioni e tempi caratteristici distribuiti su uno spettro ampio varie decadi. Il fatto che ogni variabile meteorologica venga operativamente considerata una variabile stocastica implica che, se ipotizzassimo in un certo istante t_0 di essere in grado di *fotografare* i campi di tutte queste variabili, questa fotografia altro non sarebbe che una *realizzazione* tra le infinite possibili dei vari campi stocastici del *PBL* all'istante t_0 .

Consideriamo ora una generica sostanza gassosa presente in aria. L'obiettivo che vogliamo conseguire è quello di individuare una relazione matematica che descriva la variazione nello spazio e nel tempo della sua concentrazione istantanea c . Per il momento, la presenza in aria di questa sostanza è quantificata dalla concentrazione c cioè dalla massa (o dal numero di molecole) di questa sostanza nell'unità di volume, un modo assolutamente naturale per descrivere le cose. Per raggiungere questo scopo, il punto di partenza è la legge che esprime la conservazione di una sostanza gassosa. Per quanto detto al punto 2.2.6, si può affermare che l'equazione che esprime la conservazione istantanea di una generica sostanza gassosa non reattiva in aria, se per il momento si trascurano le sorgenti e gli effetti di impoverimento, risulta così espressa:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial(u_\alpha c)}{\partial x_\alpha} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x_\alpha^2} \quad [18.20a]$$

dove D è la diffusività molecolare propria del gas considerato. Questa relazione evidenzia come per descrivere la variazione spaziale e temporale della concentrazione di una specie gassosa sia necessaria la conoscenza del campo di vento istantaneo $u_j(\mathbf{x}; t)$. Questa relazione, scritta in forma di flusso, è del tutto generica e non richiede l'introduzione dell'ipotesi di incomprimibilità del fluido. In assenza di sorgenti o di processi di impoverimento, la (18.20a) rappresenta l'esatta legge secondo cui la concentrazione di una sostanza gassosa inerte chimicamente varia istantaneamente nello spazio e nel tempo. Implicitamente abbiamo assunto nella sua deduzione che la presenza della specie chimica non alteri le caratteristiche del campo di moto; quindi, che la sostanza chimica è uno *scalare passivo*.

Come nel caso delle equazioni del moto in atmosfera in cui venivano trascurati i termini legati alla viscosità (ben poco influenti lontano dalla barriera rigida costituita dal suolo), anche in questo caso gli effetti molecolari nella dispersione della sostanza gassosa sono del tutto trascurabili e quindi la (18.20a) si riduce alla forma seguente:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial(u_\alpha c)}{\partial x_\alpha} = 0 \quad [18.20b]$$

Questa relazione Euleriana locale si applica ovviamente ad ogni punto P , ad ogni istante t_0 e per ogni sostanza passiva considerata.

Isoliamo ora attorno al punto $\mathbf{x}_0$ nell'istante t_0 una *particella di fluido* avente un volume sufficientemente grande rispetto alle dimensioni molecolari, ma abbastanza piccolo da agire come un punto materiale che segue esattamente il moto istantaneo dell'aria. Essa potrà contenere, in generale, la specie chimica cui siamo interessati in una concentrazione c differente da quella che caratterizza l'aria che la trasporta (fluido *carrier*). Da quanto abbiamo visto al Cap. 2, se introduciamo il concetto di derivata sostanziale, possiamo riscrivere per questa particella la relazione (18.20b) come:

$$\frac{Dc}{Dt} = -c \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\alpha} \quad [18.20c]$$

dove il membro di destra è il prodotto della concentrazione della sostanza per la divergenza del campo di moto. Quindi, questa particella, rilasciata all'istante t_0 dal punto $\mathbf{x}_0$, evolverà negli istanti successivi secondo questa relazione, se si trascura la diffusività molecolare. In generale, il fluido sarà comprimibile e quindi il campo di moto non sarà a divergenza nulla, perciò dalla (18.20c) si ha che la concentrazione c di questa particella non si conserva a causa dell'espansione o della compressione della particella causata dalla divergenza locale del campo di moto.

Riscriviamo ora la (18.20c) nel caso in cui la presenza in aria della sostanza gassosa generica sia espressa dal rapporto di mescolanza q cioè dalla massa di sostanza rapportata alla massa totale di aria umida. Ovviamente, tra c e q vale la relazione seguente:

$$c = \frac{A\rho_a q}{m} \quad [18.21]$$

dove ρ_a ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) è la densità dell'aria umida, A è il numero di Avogadro ($6.02252\cdot 10^{23}$ molecole per mole), m è il peso molecolare della sostanza esaminata e q è il rispettivo rapporto di mescolanza (espresso in $\text{kg}_{\text{gas}}/\text{kg}_{\text{aria}}$). Se si considera l'aria nel suo complesso, si ha (paragrafo 2.2.6) che la relativa equazione istantanea di continuità risulta pari a:

$$\frac{D\rho_a}{Dt} = -\rho_a \frac{\partial u_\alpha}{\partial x_\alpha} \quad [18.22]$$

Introducendo la definizione (18.21) nella (18.20c) e tenendo conto dell'equazione precedente si giunge facilmente alla relazione:

$$\frac{Dq}{Dt} = 0 \quad [18.23]$$

Quindi, a differenza della concentrazione istantanea, *il rapporto di mescolanza si conserva anche quando il fluido è comprimibile* e quindi quando la divergenza del campo di moto non è nulla, ovviamente trascurando la diffusività molecolare. Naturalmente anche la concentrazione c si conserva se il campo di moto è a divergenza nulla, come facilmente si deduce dalla (18.20c). Le implicazioni di tutto ciò vanno ben oltre l'evidenza! Infatti, se una particella possiede all'istante t_0 un rapporto di mescolanza q , negli istanti successivi, qualunque sia la traiettoria che seguirà all'interno del *PBL*, essa manterrà inalterato il proprio rapporto di mescolanza originario. Se poi il moto è incomprimibile, allora oltre che q si conserverà anche c . L'approccio Lagrangiano della dispersione degli inquinanti in aria vede proprio questa considerazione come la base fondamentale d'analisi.

Nell'aria del *PBL* vengono emesse e sono presenti molte sostanze differenti a causa delle emissioni antropiche (emissioni industriali ed urbane, emissioni dovute ad eventi incidentali come incendi o esplosioni, ecc.), e naturali (emissioni vulcaniche, risollevarimento di particolato da zone desertiche, emissioni di sostanze organiche ed inorganiche dalla vegetazione) e spesso esse reagiscono localmente tra loro e con la radiazione elettromagnetica di origine solare presente in atmosfera, alterando la propria concentrazione e spesso producendo sostanze originariamente non emesse (inquinanti secondari come l'ozono che è l'esempio più significativo di questa categoria). Inoltre, queste sostanze possono abbandonare l'atmosfera a causa dei processi di deposizione, che le trasferiscono al suolo, o decadere perché elementi radioattivi. Tenendo conto di ciò e limitando l'attenzione alle sole sostanze gassose, per il generico inquinante *i-esimo* è possibile scrivere la relativa **equazione di conservazione istantanea**, che si riduce alla seguente equazione differenziale alle derivate parziali:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial(u_\alpha c_i)}{\partial x_\alpha} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x_\alpha^2} + R_i(c_1, c_2, \dots, c_N, T) + S_i(x, y, z, t) \quad [18.24a]$$

dove T è il valore istantaneo e locale della temperatura e c_i è la concentrazione istantanea dell'inquinante *i-esimo* nel generico punto $P(x, y, z)$ all'istante t . La relazione (18.24a) si riferisce alla

sola sostanza *i*-esima; quindi, se le sostanze in aria sono N , sarà necessario scrivere N equazioni del tipo (18.24a) per ottenere la descrizione completa della loro dispersione in aria. Le coordinate spaziali cui esse si riferiscono sono relative ad un normale sistema di riferimento cartesiano ortogonale, fisso rispetto al suolo, ed il tempo è relativo ad un generico istante iniziale t_0 , definito arbitrariamente. Inoltre, D_i è la diffusività molecolare della specie *i*-esima, mentre con R_i ed S_i sono state *simbolicamente* indicate rispettivamente la cinetica chimica che coinvolge la specie *i* e tutti i termini di sorgente (produzione o distruzione). Se per indicare la presenza delle varie specie inquinanti si utilizza il relativo rapporto di mescolanza istantaneo q_i invece di c_i , le (18.24a) possono essere riscritte sinteticamente come:

$$\frac{\partial(\rho_a q_i)}{\partial t} + \frac{\partial(u_a \rho_a q_i)}{\partial x_a} = R_i^*(q_1, q_2, \dots, q_N, T) + S_i^*(x, y, z, t) \quad [18.24b]$$

in cui sono stati trascurati gli effetti della diffusività molecolare e R_i^* e S_i^* hanno lo stesso significato degli analoghi termini presenti nelle (18.24a), ma unità diverse. In sostanza, i sistemi di equazioni differenziali (18.24a) e (18.24b) affermano entrambi che la variazione nel tempo della concentrazione istantanea dell'inquinante *i*-esimo dipende:

- dal trasporto istantaneo dovuto al campo di *vento istantaneo*, di cui u_j (cioè u , v e w) sono le componenti cartesiane relative. Questa dipendenza introduce nella legge Euleriana di dispersione un elemento stocastico inequivocabile, visto che il campo u_j è una delle possibili realizzazioni del campo di moto compatibili con le condizioni iniziali ed al contorno cui è sottoposto il *PBL* all'istante generico t ;
- dalla diffusione molecolare, rappresentata dal primo addendo della parte destra della (18.24a);
- dalla reattività chimica R_i della specie *i*-esima rispetto alle altre sostanze presenti in aria. Della reattività chimica abbiamo trattato al Capitolo precedente, ma possiamo sintetizzare che il termine R_i è un operatore differenziale (alle derivate totali) che descrive la cinetica chimica (in fase omogenea ed eterogenea) che lega la specie *i*-esima alle altre specie chimiche presenti in aria ed in cui compare sia la concentrazione istantanea della specie *i* che la concentrazione istantanea delle altre sostanze. Se la sostanza *i*-esima è chimicamente reattiva, non sarà concettualmente possibile studiarne la sua dispersione in aria separatamente dalla dispersione delle altre sostanze presenti;
- dal termine di sorgente S_i , che rappresenta sinteticamente il tasso di produzione o di distruzione (per esempio i processi di deposizione ed il decadimento radioattivo) della specie *i*-esima nel punto *P* al tempo t . Questo termine rappresenta complessivamente sia lo *scenario emissivo* che si sta considerando (cioè la distribuzione spaziale e la modulazione temporale della quantità per unità di tempo della sostanza *i*-esima che viene immessa in aria) che l'effetto dei diversi processi di *allontanamento* di questa sostanza dall'atmosfera (deposizione secca ed umida) o di *distruzione* (decadimento radioattivo) attivi all'istante t . Per quanto riguarda lo scenario emissivo, è possibile darne una sua efficace *astrazione* (Lamb, 1980). In generale, come abbiamo visto, le sorgenti emissive possono essere classificate almeno nelle tre categorie seguenti: emissioni *puntuali*, *areali* e *lineari*. Se per semplicità si utilizza la funzione $\delta(\mathbf{x})$ che assume un valore unitario per $\mathbf{x} = \mathbf{0}$ e valore nullo per ogni $\mathbf{x} \neq \mathbf{0}$ (come si vede non è esattamente la funzione Delta di Dirac), una emissione puntuale localizzata al tempo t nel punto $\mathbf{x}_s$ può essere descritta dal termine:

$$S_{pi}(\mathbf{x}; t) = S_p(t) \cdot \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}_s) \quad [18.25a]$$

Essa afferma che l'emissione della sostanza *i*-esima che avviene seguendo la modulazione temporale indicata dal termine $S_p(t)$ (massa per unità di tempo) è attiva solo nel punto di emissione $\mathbf{x}_s = (x_s, y_s, z_s)$. Analogamente, una emissione lineare da una linea caratterizzata dalla curva $s = s(\mathbf{x})$ posta alla quota z_s porterà ad un termine di sorgente

espresso dalla relazione:

$$S_{Li}(\mathbf{x}; t) = S_L(t) \cdot \delta(y - s(x)) \cdot \delta(z - z_s) \quad [18.25b]$$

dove $S_L(x, y; t)$ è la quantità di sostanza emessa nell'unità di tempo per unità di lunghezza della sorgente. Se, poi, con $S_A(x, y; t)$ indichiamo la quantità di sostanza per unità di superficie emessa per unità di tempo nella superficie A , si ha che:

$$S_{Ai}(\mathbf{x}; t) = S_A(x, y; t) \cdot \delta(z - z_s) \quad [18.25c]$$

In generale, uno scenario emissivo è costituito da M sorgenti punto, N sorgenti linea e K sorgenti area; quindi, complessivamente la forzante emissiva per l'equazione istantanea della dispersione degli inquinanti in aria è data da:

$$S_i(\mathbf{x}; t) = \sum_{i=1}^N S_{pi}(\mathbf{x}; t) + \sum_{i=1}^M S_{Li}(\mathbf{x}; t) + \sum_{i=1}^K S_{Ai}(\mathbf{x}; t) \quad [18.25d]$$

Se consideriamo con attenzione la (18.24a) o la (18.24b), risulta immediato fare le seguenti considerazioni:

- ogni singola equazione del sistema (18.24) è un'equazione *Euleriana* perché lega la variazione nello spazio e nel tempo della concentrazione istantanea c_i al valore locale ed istantaneo dei termini di sorgente (R_i e S_i) e soprattutto del campo di moto u_j . Dato che u_j è una variabile intrinsecamente stocastica, anche c_i sarà di conseguenza una variabile intrinsecamente stocastica;
- dato che siamo interessati non solo all'inquinante i -esimo, ma a tutti gli N inquinanti, in realtà la (18.24) rappresenta sinteticamente *l'insieme di tutte le N equazioni di conservazione*, una per ciascun inquinante;
- la presenza del termine R_i , che tiene conto sinteticamente di tutte le reazioni chimiche in cui è coinvolto il generico inquinante i , implica che tale termine *legherà funzionalmente* tra loro tutte le equazioni di conservazione delle sostanze considerate. Se tutte le N sostanze compaiono nelle equazioni di cinetica chimica, allora la (18.24) rappresenta sinteticamente un sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali;
- nelle relazioni (18.24) sono presenti i *valori istantanei* delle tre componenti del vento e ciò comporta quindi che, perché sia possibile (almeno teoricamente) che il sistema (18.24) costituisca un modello matematico della dispersione degli inquinanti nel *PBL*, è necessario completarlo con le equazioni di conservazione della quantità di moto (le equazioni di Navier-Stokes), con l'equazione di conservazione dell'entalpia, dell'umidità e della massa complessiva. Inoltre, la dipendenza del termine di sorgente R_i dalla temperatura T richiederà di completare il sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali anche con l'equazione di stato dei gas. Infine, dovranno essere inserite nel modello anche tutte le relazioni differenziali che esprimono la cinetica chimica. In teoria, con opportune condizioni iniziali ed al contorno si potrebbe pensare di ottenere una soluzione al problema.

Da queste osservazioni emerge un quadro sconsolante: il modello matematico su cui si basa l'approccio Euleriano che descrive l'evoluzione spazio-temporale della concentrazione istantanea di un insieme di inquinanti entro il *PBL* è ancora più complesso del modello istantaneo di *PBL*. Però, è un sistema chiuso di equazioni differenziali alle derivate parziali e quindi, almeno in teoria, autoconsistente.

Come però già abbiamo avuto modo di sottolineare al Cap. 2, l'alto numero di Reynolds che caratterizza il *PBL* indica chiaramente come la turbolenza sia la caratteristica principale di questa parte di troposfera e ciò determina il fatto che il modello istantaneo del *PBL* non sia usabile

in pratica e a maggior ragione non lo sia neppure il modello istantaneo della dispersione delle sostanze inquinanti.

18.2.2 GLI EFFETTI DELLA TURBOLENZA

Di una generica sostanza inquinante emessa entro il *PBL*, consideriamo inizialmente un singolo rilascio istantaneo e localizzato nello spazio, cui attribuiremo il termine **puff**. Tale **puff** si troverà ad interagire con l'aria circostante caratterizzata da uno stato di turbolenza più o meno elevato a seconda del livello di convettività presente nel punto considerato. Se il *PBL* si trova in situazioni stabili, come si è visto la turbolenza risulta completamente costituita da vortici sostanzialmente isotropi e di piccole dimensioni, di origine meccanica e dovuti allo *shear* del vento. Tanto più elevata è la stabilità tanto più piccole sono le dimensioni dei vortici presenti nel *PBL*. Con l'aumentare della convettività, accanto ai vortici generati per lo *shear* del vento, vengono a crearsi anche vortici di dimensioni sempre maggiori, molto meno isotropi, che frequentemente occupano l'intero *Mixed Layer*.

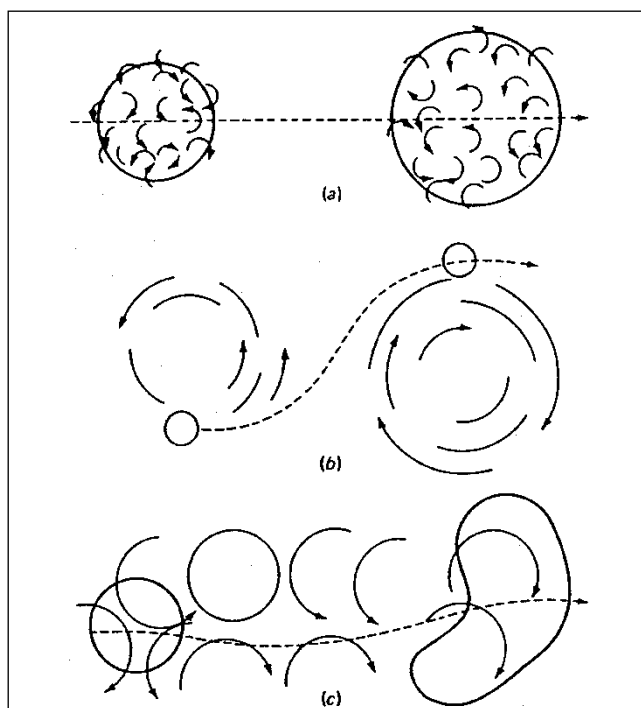


Fig.18.4: interazione di un puff di inquinante con i vortici del PBL (Seinfeld e Pandis, 1998)

Se un **puff** si trova ad interagire con vortici di dimensione caratteristica inferiore alla propria, il risultato è che il **puff** ingloba (*entrainment*) i vortici di piccola dimensione, ingrossandosi e diminuendo la propria concentrazione media proporzionalmente al proprio aumento di volume (**Fig.18.4a**). In questo caso, osservando il **puff**, potremmo concludere che su di esso ha agito una sorta di fenomeno di tipo diffusivo, che però nulla ha a che vedere con la diffusione molecolare. È consuetudine dire che il **puff** ha subito una *diffusione turbolenta*, anche se a rigore questa affermazione non è corretta. Se, invece, il **puff** si trova a dover interagire con vortici di dimensione molto superiore alla propria, il risultato è che il **puff** viene praticamente spostato nella sua interezza, seguendo il moto della struttura coerente finché quest'ultima non si dissolve (**Fig.18.4b**). Quando, infine, il **puff** incontra vortici di dimensione paragonabile alla propria, il **puff** viene disperso (cioè aumenta il proprio volume inglobando aria) e distorto a causa dei vortici turbolenti (**Fig.18.4c**). Nella realtà il **puff** si troverà ad incontrare contemporaneamente vortici di diversa dimensione e quindi presenterà un comportamento pari alle combinazioni dei tre comportamenti

elementari indicati. Naturalmente, a tutto ciò si somma un trasporto orizzontale medio causato dal movimento medio delle masse d'aria. Questo quadro fenomenologico è piuttosto approssimato, soprattutto nelle situazioni stabili dove si nota una presenza costante di onde di gravità indotte dall'elevata stratificazione termica, rendendo tutto estremamente complesso e per molti aspetti ancora poco conosciuto (Hunt, 1985).

Se invece di un'emissione istantanea quale è un *puff*, consideriamo un'emissione continua da un punto (un esempio tipico è costituito dalle emissioni industriali), risulterà visibile un *penacchio di inquinante* (che nel seguito indicheremo spesso col termine inglese *plume*) sottovento al punto di emissione. Sperimentalmente è possibile individuare alcune situazioni tipiche.

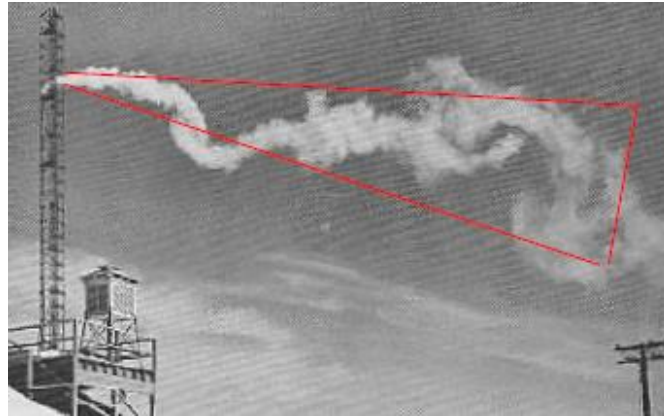


Fig.18.5: *looping* da un'emissione elevata (www.ccephotos.karcor.com)



Fig. 18.6: tipica situazione di *looping* da un camino industriale (www.blog.nus.edu.sg)

Durante le situazioni convettive (caratterizzate da vento debole e forte soleggiamento), l'interazione tra il *plume* ed i vortici del *PBL*, sia quelli di piccola dimensione e di origine meccanica che quelli di grande dimensione e di origine convettiva, comporterà come risultato finale un *plume* ondeggiante sia in orizzontale che in verticale che gradualmente aumenterà la propria dimensione trasversale con l'allontanarsi dal punto di emissione. Tale comportamento prende il nome di **looping** e nelle Fig.18.5 e 18.6 sono presentate due tipiche situazione di *looping*.

Se si considera, invece, una situazione quasi adiabatica (cioè si è in presenza di venti di forte intensità e scarso soleggiamento), la turbolenza presente sarà prevalentemente di tipo meccanico con vortici di piccole dimensioni e sostanzialmente isotropi. Tali vortici verranno quindi inglobati entro il *plume* che si espanderà a forma di cono sottovento al punto di emissione. Questo fenomeno prende il nome di **coning** ed è rappresentato nella Fig.18.7.



Fig.18.7: esempio di coning. (www.ktsm.com)



Fig. 18.8: emissione industriale, esempio di fanning (star.tribune.com)

Infine, nelle situazioni notturne ad elevata stabilità (cielo sereno e vento di debole intensità) i vortici turbolenti presenti saranno di origine meccanica e prevalentemente orizzontali. La loro interazione col *plume* farà sì che quest'ultimo presenti una dispersione maggiore in senso orizzontale, mentre la dimensione verticale crescerà molto più lentamente. Questo comportamento è del tutto congruente col fatto che in un *PBL* stabile i moti verticali vengono sostanzialmente inibiti. Questo fenomeno prende il nome di **fanning** (Fig.18.8)

18.2.3 L'EQUAZIONE EULERIANA PER LA CONCENTRAZIONE MEDIA

Il modello Euleriano, rappresentato dalla (18.24a), è stato ottenuto dalla legge di conservazione istantanea della specie *i*-esima. In un fluido turbolento però, tutte le variabili fisiche, siano esse meteorologiche o chimiche, variano nello spazio e nel tempo in maniera apparentemente casuale, rendendo di fatto inapplicabile l'equazione di bilancio (18.24a). Per ottenere qualche risultato di utilità pratica è opportuno ripercorrere la strada utilizzata nel Cap. 5 per giungere al modello matematico del *PBL*.

Prima di iniziare questa discussione è opportuno fare alcune osservazioni. La relazione (18.24a) descrive una delle possibili realizzazioni della dispersione di una sostanza in aria che, ovviamente, è un'astrazione matematica legata all'adozione del modello stocastico utilizzato per

descrivere le variabili turbolente del *PBL*. Ma la realtà fisica cosa mostra? Per farci un'idea concreta di ciò, consideriamo la **Fig. 18.9** in cui viene mostrato un *plume* rilasciato al suolo in tre diversi momenti successivi all'interno di un periodo di osservazione di un'ora.



Fig.18.9: tre realizzazioni di un plume emesso al livello del suolo (Haupt e al., 2013)

Da queste immagini possiamo vedere come la forma del *plume* cambi in continuazione, pur suggerendo una *forma media* costante. Per cercare di mantenere un collegamento con la realtà fisica, possiamo *associare* al concetto di realizzazione del processo stocastico di dispersione (che è un concetto matematico astratto) una delle forme del *plume* mostrato nelle tre immagini riportate in figura (che viceversa è un concetto fisico) e così, almeno in prima approssimazione, abbiamo dato un significato concreto al termine realizzazione. Quindi, sempre in prima approssimazione, possiamo ritenere che la relazione (18.24a) descriva compiutamente ognuna delle tre realizzazioni riportate in figura. Operativamente questa relazione sarà di poca utilità pratica, visto che normalmente siamo interessati a come la sostanza introdotta in aria si disperda in media entro un ben preciso tempo di mediazione (tipicamente un'ora) e per questo ora cerchiamo di operare su questa relazione istantanea per giungere ad una descrizione della desiderata dispersione media. Subito dopo, cercheremo di dare una descrizione matematica delle fluttuazioni attorno alla media in qualche modo visualizzate nella figura. Su come ottenere una relazione differenziale Euleriana che sia in grado di riprodurre la distribuzione nello spazio e nel tempo della concentrazione media di una sostanza passiva molto si è discusso e molto si è scritto, soprattutto sul modo di *chiudere* l'equazione al primo ordine. Una recente discussione in proposito, molto profonda ed interessante, è rappresentata dai lavori di Venkatram (1993) e Thomson (1995) la cui lettura evidenzia profondi aspetti del problema che possono sfuggire a prima vista.

Per prima cosa, se nel modello istantaneo si trascura la diffusione molecolare, le reazioni chimiche ed il termine di sorgente, la (18.24a) si trasforma nella più semplice forma:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial(uc_i)}{\partial x} + \frac{\partial(v c_i)}{\partial y} + \frac{\partial(w c_i)}{\partial z} = 0 \quad [18.26]$$

In questo caso semplificato, la variazione istantanea della concentrazione c_i di un inquinante in un dato punto dello spazio *varia nel tempo solo a causa del trasporto istantaneo operato dall'aria del PBL*. Tuttavia, se si adotta l'*ipotesi di Reynolds*, ogni singola componente istantanea del vento può essere vista come la sovrapposizione di una componente media U_j (variabile con regolarità e lentamente nel tempo) e di una fluttuazione u_j' all'apparenza casuale e causata dai vortici di tutte le dimensioni presenti nel PBL. Quindi, alla luce di queste considerazioni, la (18.26) afferma che un *puff* rilasciato in un punto subisce due tipi diversi di trasporto:

- un trasporto regolare dovuto alla velocità media del vento: l'aspetto di un pennacchio di fumo visto da lontano è sostanzialmente dovuto a questo processo;
- un trasporto irregolare dovuto alle strutture turbolente: nel caso di un pennacchio di fumo, questo è il processo responsabile dell'irregolarità della sua forma quando venga osservato da vicino e dello sparpagliamento del fumo attorno all'asse baricentrico del pennacchio stesso ed è quello visibile nelle immagini riportate in **Fig.18.9**.

Siamo quindi di fronte ad un *trasporto convettivo* che, però, presentando molte affinità col moto disordinato caratteristico della diffusione irregolare, viene detto diffusione turbolenta.

Vista la stretta dipendenza tra il campo di concentrazione c_i ed il campo di moto u_j , è inevitabile che il carattere stocastico del campo di moto venga trasmesso anche al campo di concentrazione. Quindi, anche per la concentrazione della specie i -esima è necessario adottare l'*ipotesi di Reynolds* secondo cui la concentrazione c_i in un punto ed in un istante è la sovrapposizione di una componente media C_i (che è la media d'insieme della concentrazione in quel punto e a quell'istante) e di una fluttuazione c_i' totalmente stocastica e a media nulla. Introducendo tutto ciò nella (18.26) e tenendo conto anche del termine diffusivo, essa prenderà la forma seguente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial(C_i + c'_i)}{\partial t} + \frac{\partial((U_j + u'_j)(C_i + c'_i))}{\partial x_j} \\ = S_c + D_i \frac{\partial^2(C_i + c'_i)}{\partial x_j^2} + R_i(C_1 + c'_1; C_1 + c'_1 \cdots C_N + c'_N) \end{aligned} \quad [18.27a]$$

Va ancora una volta ricordato che quando si parla di media, a rigore ci si riferisce ad *un operatore media* che rispetti le condizioni illustrate in Micrometeorologia. La media di insieme sarebbe una scelta teoricamente corretta, anche se, dal punto di vista pratico, si deve ripiegare sulla media temporale o sulla media spaziale che però non rispettano tutte le condizioni richieste. Applicando alla (18.27a) l'operatore media d'insieme (o valore atteso), si ottiene infine l'equazione seguente:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(U_j \frac{\partial C_i}{\partial x_j} \right) + \frac{\partial \overline{u'_j c'_i}}{\partial x_j} = D_i \frac{\partial^2(C_i + c'_i)}{\partial x_j^2} + \bar{S}_c + \bar{R}_i \quad [18.27b]$$

dove il secondo termine di sinistra dell'equazione, normalmente denominato **termine avvevivo**, rappresenta il *trasporto medio* di un inquinante dovuto al moto medio dell'atmosfera, mentre nel terzo termine del membro di sinistra riconosciamo il trasporto irregolare dovuto alle strutture turbolente presenti nel PBL che è quindi un termine di flusso e viene normalmente denominato **termine diffusivo turbolento**. Nei termini di destra dell'equazione riconosciamo, nell'ordine, la diffusione molecolare (il cui peso, anche in questo caso, è decisamente trascurabile per cui nel seguito verrà completamente ignorato), il termine che rappresenta collettivamente lo scenario emissivo ed il termine che rappresenta l'effetto di tutti i processi di rimozione attivi. Considerando con attenzione la relazione (18.27b) e trascurando per il momento il termine $\bar{R}_i$ che rappresenta,

tra l'altro, le varie reazioni chimiche che hanno luogo tra il generico inquinante considerato e gli altri presenti in aria, si notano alcune circostanze interessanti:

- l'equazione prognostica per la concentrazione media C_i richiede la conoscenza dei campi medi delle tre componenti del vento. Questo è il primo legame evidente tra la relazione (18.27b) ed il modello matematico del *PBL* studiato al Cap. 5. Questo legame non è destinato a creare particolari problemi dal punto di vista pratico, perché, di fatto, crea un legame di subordinazione della (18.27b) rispetto al modello di *PBL* deputato a fornire il solo campo di vento medio;
- il termine diffusivo, invece, crea un legame decisamente più forte e complicato con le variabili meteorologiche che, in qualche modo, deve essere esplicitato al fine di rendere effettivamente utilizzabile la (18.27b).

Un modo per poter trattare correttamente il problema indotto della presenza del termine di diffusività turbolenta sta nel considerare nel loro complesso tutte le equazioni prognostiche del *PBL*, cioè le equazioni per le componenti medie del vento, l'equazione della temperatura potenziale media e dell'umidità e le equazioni di conservazione di tutte le specie chimiche di interesse, ed adottare per tutti i termini diffusivi presenti nelle varie equazioni (soprattutto quelli relativi ai gradienti verticali di flusso) un'opportuna *ipotesi di chiusura*, scelta in modo da poter descrivere in maniera realistica anche le situazioni convettive. Lo schema di chiusura non potrà che essere o uno degli schemi locali della famiglia Mellor-Yamada o uno schema non locale. Questa metodologia garantisce ottimi risultati a costi computazionali notevolmente elevati e non si presta ad operare in molte situazioni di interesse pratico, in cui sarebbe auspicabile impiegare modelli di complessità decisamente minore e con minori esigenze di calcolo. Per raggiungere un tale obiettivo è necessario *chiudere* la relazione (18.27b) in modo tale che l'unico legame tra l'equazione prognostica per C_i e la meteorologia sia costituito dal legame di subordinazione con i campi medi delle componenti del vento. È immediato constatare che perché si possa giungere a ciò è necessario parametrizzare i termini diffusivi della (18.27b) con una chiusura del primo ordine (una chiusura quindi di tipo *K*). Seguendo la strada tracciata in precedenza per le variabili meteorologiche, una chiusura di questo tipo richiede che:

$$\overline{u'_j c'_i} = - \sum_{k=1}^3 K_{jk} \frac{\partial C_i}{\partial x_k} \quad [18.28a]$$

dove $\mathbf{K} = [K_{jk}]$ è il tensore di diffusività turbolenta. Le componenti K_{jk} del tensore sono, in generale, funzioni dello spazio e del tempo che però si assumono note e dipendenti dal livello di turbolenza presente nel *PBL*. In pratica, per semplicità, si ipotizza che la matrice che definisce il tensore $\mathbf{K}$ sia diagonale e quindi che gli unici elementi diversi da zero siano $K_{11}=K_{xx}$, $K_{22}=K_{yy}$ e $K_{33}=K_{zz}$. Con questa semplificazione, la (18.28a) si riduce alla forma:

$$\overline{u'_j c'_i} = -K_{jj} \frac{\partial C_i}{\partial x_j} \quad [18.28b]$$

L'introduzione di questa semplice chiusura non sarà indolore, come si vedrà nel seguito.

Un problema a parte è dato dal termine $\bar{R}_i$ che rappresenta le reazioni chimiche tra la specie i -esima e tutte le altre specie presenti. Seinfeld e Pandis (1998) hanno provato che l'approssimazione secondo cui:

$$\bar{R}_i(c_1, c_2, \dots, c_N) = R_i(C, C, \dots, C_N) \quad [18.29]$$

è una semplificazione decisamente drastica, anche se comoda, della realtà. Infatti, la sua validità risulta accettabile solo se:

- le reazioni chimiche coinvolte risultano lente se paragonate al tempo di scala caratteristico della turbolenza del *PBL*,

- la scala di variazione dei campi medi di concentrazione risulta ben superiore alla corrispondente scala caratteristica dei fenomeni turbolenti.

Queste condizioni sono spesso violate in presenza di sorgenti intense ed isolate.

Se si riassume quanto detto fin qui, si giunge alla *relazione Euleriana* seguente per la concentrazione media di un generico inquinante i -esimo:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(U_j \frac{\partial C_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[K_{jj} \frac{\partial C_i}{\partial x_j} \right] + \bar{S}_c + \bar{R}_i \quad [18.30]$$

chiamata **Equazione Semiempirica Euleriana della Dispersione in Atmosfera**. Se gli inquinanti di interesse sono N , avremo N equazioni del tipo (18.30) legate tra loro dai termini R_i e direttamente dipendenti dal campo medio del vento. Con opportune condizioni iniziali ed al contorno e disponendo dell'evoluzione spazio-temporale del campo di moto medio, questo sistema di equazioni può essere risolto. Vista la complessità della maggior parte dei casi di interesse pratico, la risoluzione non potrà essere analitica (nemmeno per gli inquinanti chimicamente inerti), ma esclusivamente numerica.

L'equazione (18.30) costituisce il punto di riferimento della Teoria Euleriana della dispersione degli inquinanti in aria. Questa equazione differenziale alle derivate parziali, tanto simile ad alcune celebri equazioni differenziali studiate dalla Fisica Matematica, ha inevitabilmente stuzzicato la fantasia dei fisici e dei matematici che si sono cimentati a cercarne una soluzione *analitica* seppur in situazioni altamente idealizzate. Molto è stato scritto e probabilmente molto si scriverà ancora sull'argomento. Va comunque precisato che non ci sono speranze concrete di risolvere in questo modo il problema della dispersione degli inquinanti in atmosfera e che gran parte di queste *soluzioni analitiche* di fatto costituiscono solo un *interessante esercizio accademico*. Qui di seguito ne vengono però presentate alcune perché da esse sono stati poi derivati dei modelli semi-empirici di dispersione molto utilizzati nella pratica.

18.2.4 LE RELAZIONI ANALITICHE GAUSSIANE

La (18.30), pur essendo una relazione approssimata del trasporto e della dispersione degli inquinanti nel *PBL*, non si presta comunque ad un uso pratico immediato per la sua natura differenziale. È quindi necessario tentare ulteriori approssimazioni che consentano di ottenere espressioni analitiche di uso più immediato. Da queste considerazioni sono nati celebri modelli entrati ormai in uso nella pratica e di cui si conoscono i limiti applicativi e le caratteristiche funzionali. Il loro punto di partenza comune è il comportamento di un tipo particolare di sorgente, idealizzata come un punto geometrico (*sorgente puntuale*). Ci si può riferire ad una ciminiera come esempio concreto di tale entità, purché naturalmente il suo effetto venga considerato a distanze grandi rispetto al suo diametro. L'inquinamento prodotto da un insieme di ciminiere potrà allora essere descritto per sovrapposizione degli effetti delle singole ciminiere vista la linearità della (18.30) rispetto al termine di sorgente. Inoltre, anche distribuzioni continue di sorgenti (aree urbane, autostrade, aeroporti, ecc.) potranno essere descritte sovrapponendo un numero adeguato (al limite infinito) di sorgenti puntuali.

Per illustrare la base teorica di questi modelli approssimati conviene riscrivere la (18.30) con una simbologia più semplice, ricordando che in questa equazione e nelle successive verranno considerate solo grandezze medie e mai istantanee. Si ha quindi:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[K_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[K_{zz} \frac{\partial C}{\partial z} \right] \quad [18.31]$$

In questa equazione sono state fatte varie ipotesi ed approssimazioni. In primo luogo, si è supposto che il vento avesse una velocità media U costante sia in orizzontale che in verticale, oltre che nel tempo. Questa è un'approssimazione molto forte visto che viene completamente ignorato il profilo verticale medio caratteristico del *PBL*, contravvenendo alla *no-slip condition*. Inoltre, si è

supposto che la direzione media del vento fosse anch'essa costante nello spazio e nel tempo e concorde con l'asse x . In secondo luogo, è stato eliminato il termine di sorgente, che viene sostituito da opportune condizioni iniziali ed al contorno, ed il termine di reattività chimica, supponendo così implicitamente che l'inquinante trattato fosse non solo passivo ma anche chimicamente inerte. Si è inoltre ipotizzato che i coefficienti di diffusività turbolenta K_{xx} , K_{yy} e K_{zz} fossero costanti nello spazio e nel tempo. In sostanza si è presa in considerazione una situazione omogenea ed isotropa che ignora la presenza della frontiera inferiore costituita dal suolo. Con queste ipotesi semplificative la (18.31) risulta esattamente risolubile analiticamente in alcuni semplici casi, molto idealizzati. Per la trattazione che segue si fa ampio riferimento ai Seinfeld e Pandis (1998) e a Rote (1980).

18.2.4.1 Formulazione Gaussiana Puff

Si consideri una sorgente puntuale posta all'origine del sistema di riferimento cartesiano ortogonale $(0, 0, 0)$ che emette al tempo $t = 0$ un *puff* contenente una quantità Q di inquinante. Stiamo considerando, quindi, un' *emissione istantanea puntiforme* che matematicamente può essere rappresentata da una Delta di Dirac e che in termini pratici può rappresentare per esempio una fuga di una specie chimica da un impianto industriale. Si ipotizzi, inoltre, che il campo di vento sia omogeneo, stazionario e pari ovunque alla velocità media U diretta concordemente con l'asse x . Se $C(x, y, z, t)$ è il valor medio della concentrazione di un generico inquinante passivo e se si ipotizza che K_{xx} , K_{yy} e K_{zz} siano delle costanti nello spazio e nel tempo, nel caso in cui l'emissione abbia luogo in uno spazio infinito (ignorando quindi la presenza del suolo che determina una inevitabile barriera alla dispersione), il problema da risolvere è costituito da questa equazione differenziale:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} = K_{xx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + K_{yy} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + K_{zz} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad [18.32a]$$

soggetta ai vincoli:

$$\begin{aligned} C(x, y, z, 0) &= Q \cdot \delta(x) \cdot \delta(y) \cdot \delta(z) \\ C(x, y, z, t) &= 0 \quad x, y, z \rightarrow \infty \end{aligned} \quad [18.32b]$$

Il primo vincolo rappresenta la condizione iniziale ed asserisce che l'emissione proviene da un solo punto dello spazio, ha luogo solo all'istante iniziale e la sua durata è infinitesima. Il secondo vincolo rappresenta le condizioni al contorno ed asserisce che la concentrazione è nulla sempre a grandi distanze (orizzontali e verticali, sopravvento e sottovento) dal rilascio istantaneo. La (18.32a) è una tipica equazione differenziale alle derivate parziali di tipo parabolico. Tichonov e Samarskij (1981) e Seinfeld e Pandis (1998, pag. 908) hanno derivato la relativa soluzione analitica. Rimandando ai riferimenti citati per i dettagli (piuttosto noiosi e basati sul metodo della Trasformata di Fourier), la soluzione analitica ottenuta è la seguente:

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{8(\pi t)^{3/2} (K_{xx} K_{yy} K_{zz})^{1/2}} \cdot \exp \left\{ -\frac{(x - Ut)^2}{4K_{xx}t} - \frac{y^2}{4K_{yy}t} - \frac{z^2}{4K_{zz}t} \right\} \quad [18.33a]$$

che rappresenta l'evoluzione nello spazio e nel tempo di un'emissione puntuale istantanea. È consuetudine sostituire i coefficienti di diffusione turbolenta con i *parametri di dispersione* definiti come:

$$\sigma_x^2 = 2K_{xx}t; \quad \sigma_y^2 = 2K_{yy}t; \quad \sigma_z^2 = 2K_{zz}t; \quad [18.33b]$$

e con questa sostituzione, la (18.33a) può essere finalmente riscritta come:

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \cdot \exp \left\{ -\frac{(x - Ut)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2} \right\} \quad [18.33c]$$

relazione nota come *Formulazione Gaussiana Puff di Base*. È interessante fare al riguardo alcune importanti osservazioni:

- in primo luogo, l'emissione istantanea nell'origine degli assi di una sostanza in uno spazio infinito in tutte le direzioni con turbolenza omogenea e stazionaria comporta una discontinuità all'origine nella distribuzione spaziale della concentrazione media, dato che per la (18.33b) i parametri di dispersione a $t = 0$, sono nulli;
- a distanze finite sottovento al punto di emissione, l'emissione inizialmente puntiforme si trasforma in un *puff* entro cui la concentrazione media presenta una distribuzione Gaussiana con massimo all'origine;
- visto che i coefficienti di diffusività turbolenta li abbiamo supposti ovunque costanti ad ogni istante e proprietà intrinseca al moto del fluido, la deviazione standard del *puff* nelle varie dimensioni definita dalla (18.33c) aumenta parabolicamente col tempo trascorso dall'istante dell'emissione del *puff*.

Come si vede, il risultato ottenuto è il *prodotto di tre distribuzioni Gaussiane* nelle tre direzioni coordinate. Inoltre, ad ogni istante t la distribuzione dell'inquinante nel *puff* risulta avere un massimo nel punto di coordinate $(Ut, 0, 0)$, situato alla stessa quota della sorgente ($z = 0$), in linea con essa ($y = 0$), ma traslato in una posizione sottovento $x = Ut$. La deviazione standard delle tre distribuzioni Gaussiane cresce proporzionalmente, come detto, col tempo ed in particolare come $t^{1/2}$, in accordo col progredire del processo diffusivo che trasporta l'inquinante sempre più lontano dal punto di massimo. Parallelamente, la concentrazione massima, data da:

$$C_{max} = \frac{Q}{8(\pi t)^{3/2} (K_{xx} K_{yy} K_{zz})^{1/2}} \quad [18.33d]$$

decrese inversamente a $t^{3/2}$. Questa, naturalmente, è una conseguenza diretta della conservazione della massa totale di inquinante emesso dato che, come è immediato verificare, si ha che ad ogni istante:

$$C_{max} = \int_{-\infty}^{+\infty} dz \int_{-\infty}^{+\infty} dy \int_{-\infty}^{+\infty} C(x, y, z) \cdot dx = Q \quad [18.33e]$$

Il comportamento singolare della funzione a $t = 0$ deriva inevitabilmente dal tipo di condizione iniziale scelta. Dato che all'istante $t = 0$ viene emessa una quantità finita di inquinante in un punto di dimensione infinitesima, la concentrazione di tale inquinante in tale punto non potrà che essere infinita. Questa singolarità comunque scompare rapidamente col passare del tempo.

Una soluzione come quella trovata ha ben poche speranze di poter essere applicata direttamente nella realtà, non tanto per la discontinuità all'origine, quanto per il fatto che si è ipotizzato che la dispersione avvenisse in uno spazio illimitato. Nella realtà delle cose, c'è sempre la barriera del suolo che impedisce alla sostanza inquinante di occupare posizioni dello spazio con $z < 0$. Seinfeld e Pandis (1998) hanno trattato questo problema, definito dall'equazione differenziale (18.32a) con le seguenti condizioni iniziali e al contorno:

- il moto dell'aria è diretto secondo l'asse x con velocità media U ;
- il termine di sorgente S è dato da:

$$S = Q \cdot \delta(x - x_s) \cdot \delta(y - y_s) \cdot \delta(z - z_s) \quad [18.34a]$$

cioè la sorgente puntiforme è posta nel punto di coordinate (x_s, y_s, z_s) ed emette la sostanza inquinante nell'istante t_0 . L'introduzione di una quota z_s diversa da zero per la sorgente è importante perché in questo modo ci avviciniamo di più all'emissione da un camino reale;

- lo spazio è limitato inferiormente, cioè: $0 \leq z \leq \infty$.

Sono quindi ipotizzabili due situazioni diametralmente opposte:

- la prima situazione è quella in cui l'interfaccia aria-suolo (cioè la frontiera inferiore del

dominio) costituisce per la dispersione dell'inquinante una barriera perfettamente riflettente,

- la seconda in cui tale barriera è completamente assorbente.

Il secondo caso implica quindi che l'inquinante, una volta raggiunto il suolo ($z = 0$), venga da esso totalmente assorbito. Come abbiamo visto, sono operativi nella realtà di tutti i giorni fenomeni di deposizione secca ed umida (quest'ultimo processo attivo solo in presenza di precipitazioni) che fanno sì che l'inquinante lasci l'atmosfera e si trasferisca al suolo permanentemente; tuttavia, tali processi non comportano mai l'assorbimento totale dell'inquinante. Molto più realistico quindi è il primo caso che rappresenta, a rigore, la dispersione di un inquinante non soggetto a deposizione (troveremo poi modi diversi per tener conto dell'assorbimento parziale di inquinante da parte del suolo dovuto a questi fenomeni). Limitandoci quindi al primo caso, decisamente più utile nella pratica reale, si giunge (con notevole fatica) alla relazione analitica seguente:

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \cdot \exp \left\{ -\frac{(x - x_s - U(t - t_0))^2}{2\sigma_x^2} - \frac{(y - y_s)^2}{2\sigma_y^2} \right\} \cdot \left[\exp \left(-\frac{(z - z_s)^2}{2\sigma_z^2} \right) + \exp \left(-\frac{(z + z_s)^2}{2\sigma_z^2} \right) \right] \quad [18.34b]$$

che costituisce la *Formulazione Gaussiana Puff*. La situazione considerata per ottenere questa relazione è decisamente più vicina alle situazioni reali in cui le emissioni puntuali sono localizzate al di sopra del suolo, che rappresenta una barriera praticamente invalicabile per la dispersione. Di fatto, questa formulazione analitica per la concentrazione media ben rappresenta le situazioni notturne stabili e le situazioni adiabatiche caratterizzate da vento forte. La maggiore differenza tra questa situazione ideale e le situazioni reali che cerca di rappresentare sta nel fatto che il moto medio è rappresentato dal solo valore medio del vento U , costante nello spazio e nel tempo e soprattutto costante nella verticale, cosa quest'ultima ben lontana dalla realtà e dalla *no-slip condition*. Il fatto poi che la barriera aria-suolo sia perfettamente riflettente esclude in linea di principio la possibilità di tener conto dei fenomeni di deposizione al suolo.

Nelle situazioni convettive (come si è visto al Cap. 1) gli inquinanti sono confinati entro il *PBL* e ciò comporta che sia attiva non solo una barriera perfettamente riflettente all'interfaccia aria-suolo, ma anche una barriera perfettamente riflettente localizzata alla sommità H del *PBL* convettivo che descrive, almeno in prima approssimazione, l'effetto di contenimento verticale esercitato dal *PBL*. Considerando il caso in cui siano attive entrambe queste barriere perfettamente riflettenti, Seinfeld e Pandis (1998, pag. 925) sono giunti alla complessa relazione seguente:

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{2\pi H \sqrt{K_{xx} K_{yy}}} \cdot \exp \left\{ -\frac{(x - x_s - U(t - t_0))^2}{4K_{xx}} - \frac{(y - y_s)^2}{4K_{yy}} \right\} \cdot \left[\frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \cos(\lambda_n z) \cdot \cos(\lambda_n z_s) \cdot \exp(-\lambda_n^2 K_{zz}) \right] \quad [18.35a]$$

dove:

$$\lambda_n = \frac{n\pi}{H}; \quad K_{xx} = \frac{1}{2} \sigma_x^2; \quad K_y = \frac{1}{2} \sigma_y^2; \quad K_{zz} = \frac{1}{2} \sigma_z^2 \quad [18.35b]$$

Come si nota, l'effetto dell'introduzione della barriera superiore perfettamente riflettente ha introdotto nella soluzione base *puff* una somma infinita di termini che rappresentano matematicamente la riflessione speculare infinita del *puff* tra le due barriere impenetrabili.

18.2.4.2 Formulazione Gaussiana Plume

Una sorgente puntuale posta all'origine del sistema di riferimento che emette inquinante con un tasso q ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$) costante nel tempo rappresenta un altro caso, altamente idealizzato e trattabile analiticamente, probabilmente il più celebre e quello da cui sono nati la maggior parte dei modelli

semi-empirici di utilizzo ingegneristico. Questa situazione costituisce il primo passo verso la simulazione dell'emissione continua di inquinanti da una ciminiera di un impianto industriale. Per poter ottenere una soluzione al problema posto è necessario quantificare meglio le condizioni che si prendono in considerazione:

- il dominio di interesse è costituito dall'intero spazio, quindi per il momento non consideriamo né la barriera presentata dall'interfaccia aria-suolo né l'eventuale barriera costituita dalla sommità del *PBL* convettivo;
- il punto di emissione è posto all'origine degli assi cartesiani, quindi l'emissione è localizzata al livello del suolo ($z = 0$);
- l'emissione continua è trattata come l'emissione in sequenza ad ogni intervallo temporale dt di *puff* che possiedono ciascuno una quantità di inquinante pari a $dQ = qdt$;
- la turbolenza dell'aria è omogenea e stazionaria e la velocità media del vento è ovunque costante, pari a U (quindi non possiede il tipico profilo verticale di un *boundary layer*) e diretta nella direzione dell'asse x . Inoltre, si ipotizza che le diffusività turbolente K_{xx} , K_{yy} , K_{zz} siano costanti nello spazio e nel tempo e da esse sia sempre possibile definire con la (18.33b) i parametri di dispersione che crescono col tempo t trascorso dall'emissione degli infiniti *puff* che rappresentano l'emissione continua della sorgente puntuale;
- una volta emessi in sequenza, questi *puff* evolvono aumentando la propria dimensione seguendo l'evoluzione nel tempo dei parametri di dispersione σ_x , σ_y , σ_z e sovrapponendosi gli uni agli altri in modo da creare il classico pennacchio (*plume*) continuo caratteristico delle reali emissioni continue. Ogni singolo *puff* di cui è composto il *plume* possiede al proprio interno una distribuzione di concentrazione concentrata attorno al proprio centroide e distribuita in maniera Gaussiana in ognuna delle direzioni cardinali. Così la dispersione di ogni *puff* è decisamente piccola rispetto alla distanza sottovento percorsa dal *puff* stesso (*approssimazione slender plume*). Di fatto, ciò è del tutto equivalente ad asserire che la dispersione turbolenta nella direzione sottovento è del tutto trascurabile rispetto al trasporto del *puff* in questa direzione.

La deduzione analitica della soluzione non è semplice ed in Seinfeld e Pandis (1998) sono riportati i numerosi dettagli analitici e le molte semplificazioni adottate per giungere ad una soluzione relativamente semplice. In definitiva, se la situazione emissiva è a regime ed utilizzando la relazione seguente per i parametri di dispersione:

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{2x}{U} K_{yy}}; \quad \sigma_z = \sqrt{\frac{2x}{U} K_{zz}} \quad [18.36a]$$

si giunge (faticosamente) all'espressione seguente, che rappresenta la *dispersione stazionaria di una sorgente che emette con continuità inquinante ad un tasso costante q*:

$$C(x, y, z) = \frac{q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \cdot \exp\left\{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} - \frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right\}. \quad [18.36b]$$

che è la *Formulazione Base Gaussiana Plume in condizioni di geometria infinita*. L'importanza pratica di questo caso limite si deve al fatto che, se si è interessati all'inquinamento prodotto in un punto a distanza x sottovento alla sorgente, questa può ritenersi apprezzabilmente continua e di durata infinita *purché la sua emissione non vari di molto in tempi paragonabili al tempo di volo x/U dalla sorgente al punto in questione*. Si può dimostrare che tutto ciò equivale a trascurare la diffusione turbolenta lungo la direzione del vento x . Quindi, la relazione Euleriana della dispersione di un gas emesso in modo continuo in un'atmosfera caratterizzata da una geometria infinita e da condizioni meteorologiche e di turbolenza omogenea e stazionaria risulta essere la seguente:

$$U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad [18.36c]$$

ottenuta dalla (18.32a) omettendo il termine di diffusione longitudinale e la derivata temporale, dato che, quando la sorgente è stata in funzione un tempo infinitamente lungo, le condizioni sono diventate stazionarie. La base fisica di questa approssimazione consiste nel fatto che il trasporto d'inquinante causato dal moto medio delle masse d'aria cui è mescolato (*avvezione*) è di norma più rapido del suo trasporto per diffusione molecolare o turbolenta.

La maggiore limitazione di questa relazione sta proprio nel non considerare gli effetti di barriera costituiti dall'interfaccia aria-suolo e dalla sommità del *PBL*. Quando si tengono conto di queste barriere, la procedura per ottenere una soluzione analitica del problema diventa ancora più complessa (Seinfeld e Pandis 1998 cui si rimanda per i dettagli). A conti fatti, se indichiamo con h la quota del punto di emissione e con H la sommità del *PBL* si ha che:

- nel caso in cui l'unica barriera presente sia l'interfaccia aria-suolo (totalmente riflettente), la concentrazione media stazionaria derivante da una sorgente punto che emette con continuità ad un tasso q ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) da una quota h risulta pari a:

$$C(x, y, z) = \frac{q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \cdot \exp\left\{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right\} \cdot \left[\exp\left(-\frac{(z-h)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+h)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right] \quad [18.37a]$$

Come si vede, l'impenetrabilità della barriera costituita dall'interfaccia aria-suolo è rappresentata matematicamente da due distinte sorgenti emittenti, da una *sorgente reale*, di altezza pari ad h e rappresentata dal primo esponenziale, e da una *sorgente immagine* di altezza $-h$ e rappresentata dal secondo esponenziale, entrambe sempre attive;

- nel caso, invece, in cui sia presente come barriera totalmente riflettente anche la sommità del *PBL*, la concentrazione media di inquinante risulta pari a:

$$C(x, y, z) = \frac{2q}{\sqrt{2\pi}U\sigma_yH} \cdot \exp\left\{-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right\} \cdot \left[\frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi z}{H}\right) \cdot \cos\left(\frac{n\pi h}{H}\right) \cdot \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{H}\right)^2 \frac{\sigma_z^2}{2}\right] \right] \quad [18.37b]$$

La presenza delle due superfici perfettamente riflettenti contrapposte costringe la sostanza inquinante emessa dalla sorgente punto ad un continuo *rimbalzo* tra il suolo e la sommità del *PBL*, realizzando riflessioni multiple. Tutto ciò è rappresentato matematicamente dalla serie infinita di termini presenti nel secondo membro della relazione precedente.

Entrambe queste soluzioni *plume* soddisfano la condizione al contorno:

$$-K_z \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad [18.37c]$$

che esprime il fatto ovvio che il trasporto di inquinante attraverso il suolo (rappresentato dal piano posto a $z = 0$) è appunto nullo a causa dell'impenetrabilità dell'interfaccia aria-suolo.

Queste relazioni Gaussiani *plume* (le più importanti delle quali considerano almeno come superficie impenetrabile l'interfaccia aria-suolo) si riferiscono al caso di una sola sorgente, ma si generalizzano in modo ovvio quando sono presenti diverse sorgenti che interagiscono tra loro. In assenza, infatti, di reazioni chimiche e per la linearità del termine di sorgente vale il principio della sovrapposizione degli effetti e quindi, in un generico punto del dominio, la concentrazione media complessivamente derivante da uno scenario emissivo che prevede la presenza contemporanea di diverse sorgenti puntuali che emettono ciascuna con continuità in punti diversi del dominio risulterà pari alla somma dei contributi che in quel punto derivano da ognuna delle sorgenti punto presenti ed attive.

18.2.4.3 Formulazione per una sorgente continua lineare

Un caso molto interessante è quando l'intero asse y è una sorgente lineare (di spessore trascurabile) che emette l'inquinante con intensità lineare λ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$). Se:

- la turbolenza del PBL è stazionaria ed omogenea, cioè costante nello spazio e nel tempo;
- la velocità media del vento è pari ad U , costante nello spazio e nel tempo e diretta lungo la direzione x ;
- l'emissione della sorgente lineare è costante lungo la linea e nel tempo,

è possibile ottenere anche in questo caso una soluzione analitica di interesse pratico.

Si consideri una porzione dy di linea cui compete un'emissione pari a λdy . A questa emissione infinitesima si può applicare la normale relazione Gaussiana per una sorgente al suolo, stimando così il contributo alla concentrazione media nei punti sottovento x dovuti a questa porzione di linea. Integrando questa relazione rispetto a y tra $-\infty$ a $+\infty$, si ottiene:

$$C = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}\sigma_z U} \cdot \exp\left\{-\frac{z^2}{2\sigma_z^2}\right\} \quad [18.38a]$$

Questa soluzione analitica non ha una grande utilità pratica visto che non tiene conto della barriera costituita dal suolo. Se però si tiene conto della barriera riflettente inferiore e se si permette anche all'emissione lineare di stare ad una quota h_s , allora è possibile ottenere una nuova relazione analitica, più aderente alla realtà, per la concentrazione media sottovento della sostanza emessa, costituita dalla relazione seguente:

$$C(x, y, z) = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}\sigma_z U} \cdot \left\{ \exp\left(-\frac{(z - h_s)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z + h_s)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right\} \quad [18.38b]$$

Questa semplice relazione può descrivere, ad esempio, la dispersione dell'inquinante prodotto dalle emissioni derivanti da una lunga arteria stradale rettilinea percorsa da traffico disposta trasversalmente rispetto alla direzione di provenienza del vento. Da essa si nota come l'effetto della sorgente lineare diminuisca progressivamente con l'aumentare della distanza dalla sorgente stessa, visto che il parametro di dispersione σ_z aumenta con la distanza dall'emissione.

La limitazione principale di queste relazioni sta nel fatto che entrambe si riferiscono ad una sorgente lineare infinita, mentre nelle applicazioni pratiche spesso si è interessati a modellizzare la distribuzione spaziale di concentrazione di inquinanti emessi da un reticolo stradale composto da diversi archi disposti con orientamenti diversi. Seinfeld e Pandis (1998, pag. 913) hanno considerato il caso di una sorgente lineare al suolo di lunghezza finita b caratterizzata da un tasso di emissione lineare costante λ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$). Assumendo che siano applicabili le condizioni di *slender plume* e ponendo l'asse y parallelo alla sorgente con origine al centro della stessa, se l'asse x è perpendicolare alla sorgente lineare ed il vento è diretto lungo l'asse x (perpendicolarmente alla sorgente), in ogni punto sottovento la concentrazione media al suolo è pari a:

$$C(x, y, z) = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}\sigma_z U} \cdot \left\{ \text{erf}\left(\frac{b/2 - y}{\sqrt{2}\sigma_y}\right) + \text{erf}\left(\frac{b/2 + y}{\sqrt{2}\sigma_y}\right) \right\} \quad [18.38c]$$

dove con *erf* si è indicata la funzione speciale *error function*. È immediato constatare che la relazione precedente a grandi distanze dalla sorgente e lungo l'asse x ($y = 0$) può essere approssimata come:

$$C(x, y, z) = \frac{\lambda}{\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot \quad [18.38d]$$

Con questa relazione, come si vedrà, è possibile, almeno in prima approssimazione, ricostruire l'inquinamento prodotto da un grafo stradale di varia complessità. L'approssimazione di questa ricostruzione sta non solo nel fatto che la (18.38c) è sostanzialmente una relazione di dispersione

di tipo Gaussiano, ma anche nel fatto che i nodi del grafo, cui corrispondono gli incroci tra strade, non possono essere ben rappresentati da una relazione di questo tipo.

Esercizio 18.6

Si deduca la relazione (18.38c).

Se si suppone che la sorgente linea giaccia sull'asse y la cui origine si pone a metà del segmento stesso e che l'asse x , lungo la cui direzione spira il vento (costante nel tempo e nello spazio), è perpendicolare ad y , una porzione infinitesima dy della sorgente linea, di emissione $\lambda \cdot dy$, potrà essere trattata come una sorgente punto e fornirà sottovento il contributo:

$$dC(x, y, 0) = \frac{\lambda \cdot dy}{\pi U \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)$$

Quindi, nel punto P, la concentrazione media sarà data da:

$$C(x, y, 0) = \frac{\lambda}{\pi U \sigma_y \sigma_z} \int_{-b/2}^{b/2} \exp\left(-\frac{(y-y')^2}{2\sigma_y^2}\right) \cdot dy$$

Se si effettua il cambiamento di variabili seguente:

$$\beta = \frac{(y-y')}{\sqrt{2}\sigma_y} \quad y' = y - \sqrt{2}\sigma_y\beta \quad dy' = -\sqrt{2}\sigma_y \cdot d\beta$$

la concentrazione media sottovento risulta espressa come:

$$C(x, y, 0) = \frac{\lambda}{\pi U \sigma_y \sigma_z} \int_{\frac{y-b/2}{\sqrt{2}\sigma_y}}^{\frac{y+b/2}{\sqrt{2}\sigma_y}} \exp(-\beta^2) \cdot (\sqrt{2}\sigma_y) \cdot d\beta$$

Il precedente integrale può essere espresso in termini di *error function*:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\beta^2) \cdot d\beta = \operatorname{erf}(-x)$$

e perciò:

$$C(x, y, 0) = \frac{\lambda}{\pi U \sigma_z} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{b/2 - y}{\sqrt{2}\sigma_y}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{b/2 + y}{\sqrt{2}\sigma_y}\right) \right]$$

Per $y = 0$:

$$C(x, 0, 0) = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi} U \sigma_z} \left[\operatorname{erf}\left(\frac{b}{2\sqrt{2}\sigma_y}\right) \right]$$

18.2.4.4 Altre soluzioni analitiche

Le soluzioni base Gaussiane *puff* e *plume*, basate entrambe sull'ipotesi che la velocità del vento U ed i coefficienti di diffusività turbolenta fossero costanti nello spazio e nel tempo, sono apparse fin da subito eccessivamente limitanti e ciò ha spinto a cercare nuove soluzioni, sempre di tipo analitico, in cui, almeno in parte, fossero rimosse queste limitazioni. In Letteratura sono molto frequenti i lavori dedicati a questo argomento che però, a nostro parere, hanno un'utilità pratica estremamente limitata e probabilmente costituiscono prevalentemente un esercizio accademico di Fisica Matematica. Ricordiamo a tale proposito le soluzioni proposte per sorgenti puntuali ed areali da Yeh e Huang (1975), Lebedeff e Hamed (1975), Demuth (1978), Tagliazucca e al. (1985), Tirabassi e Tagliazucca (1986), Bianconi e Tamponi (1993), Brown e al. (1993), Park e Baik (2008), Moreira e al. (2010) e Perez Guerrero e al. (2012) oltre alla chiara sintesi presentata da Zannetti (1990). In una maniera o nell'altra, tutte queste soluzioni analitiche cercano di superare alcune delle restrizioni più evidenti che hanno concorso all'individuazione delle soluzioni Gaussiane di base, in particolare si è cercato di rendere possibile almeno la variazione con la quota della velocità media del vento e dei coefficienti di diffusività turbolenta.

Si consideri, per esempio, una sorgente punto con tasso di emissione costante Q posta nel

punto $(0, y_s, h_s)$. Se il profilo verticale del vento è dato da una legge di potenza del tipo:

$$U = az^p \quad [18.39a]$$

e se per i coefficienti di diffusività turbolenta valgono le relazioni seguenti:

$$K_{yy}(x, z) = \frac{1}{2} \cdot U(z) \frac{d\sigma_y^2}{dx} \quad K_{zz}(z) = bz^n \quad [18.39b]$$

Brown e al. (1993) hanno dimostrato che è possibile ottenere una soluzione analitica esatta dell'equazione della dispersione degli inquinanti in aria che rispetta la nullità del flusso di massa al suolo ma che non considera alcun effetto barriera alla sommità del *PBL*. Questa soluzione ha la complessa forma seguente:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} \cdot \exp\left[-\frac{(y - y_s)^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \exp\left[-\frac{a(z^\alpha + h_s^\alpha)}{b\alpha^2 x}\right] \cdot \frac{(zh_s)^{(1-n)/2}}{b\alpha x} \cdot I_{-\nu}\left(\frac{2a(zh_s)^{\alpha/2}}{b\alpha^2 x}\right) \quad [18.40a]$$

dove:

$$\alpha = 2 + p - n \quad \nu = (1 - n)/\alpha \quad [18.40b]$$

e la funzione $I_{-\nu}$ è la funzione modificata di Bessel del primo tipo di ordine $-\nu$. Quando la velocità del vento e la diffusività verticale sono costanti con la quota ($p = n = 0$; $\alpha = 2$ e $\nu = 1/2$) questa soluzione si riduce alla normale soluzione Gaussiana base *plume*. Questo è solo un esempio dei tanti lavori fatti sull'argomento che periodicamente compaiono nelle riviste specializzate di cui Kumar e Sharan (2010) hanno realizzato una sintesi. Queste soluzioni analitiche, che rispecchiano le ipotesi che i vari Autori hanno adottato per tener conto anche della variabilità verticale della velocità del vento e della diffusività turbolenta e per tener conto della barriera costituita dal suolo e dalla sommità del *PBL*, hanno tutte in comune il fatto che in esse compaiono complesse funzioni speciali della Fisica Matematica che, pur essendo ben note e descritte da appropriate approssimazioni (Abramowitz e Stegun 1970), comunque costituiscono una barriera considerevole alla loro applicazione in modelli di utilizzo pratico.

18.2.5 EQUAZIONE EULERIANA PER LA CONCENTRAZIONE MEDIA DI PARTICOLATO

Fin qui si è considerata la dispersione di sostanze gassose ed il modo naturale per quantificarne la presenza in aria era la concentrazione relativa, espressa come numero di molecole per volume o meglio come *mixing ratio*. Per quanto riguarda, invece, le particelle, la situazione è un po' diversa. In primo luogo, il termine particolato, entrato nell'uso comune, non si riferisce solo a particelle solide, ma anche agli aerosol e quindi comprende particelle solide, liquide ed idrome-teore. Inoltre, tali particelle mostrano in atmosfera una distribuzione dimensionale tipica che comprende varie decadi. Anche se essa è inevitabilmente continua, per comodità modellistica, è opportuno discretizzarla individuando quindi delle classi granulometriche contigue con cui rappresentare l'intera distribuzione. Di ciò abbiamo trattato nel precedente Capitolo.

Quindi sicuramente il particolato dovrà essere descritto badando alla sua dimensione e dovremo quindi individuare un'equazione differenziale per la *number concentration* n_k del particolato appartenente alla distribuzione granulometrica k -esima, espressa come numero di particelle di quella granulometria per unità di volume. Se, come fatto in precedenza, si utilizza una chiusura di tipo K , l'equazione di bilancio per la *number concentration* media può essere espressa nel modo seguente:

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \frac{\partial(u_\alpha n_k)}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(K_{\alpha\alpha} \frac{\partial n_k}{\partial x_\alpha} \right) + R_{emis} + R_{dep} + R_{nucl} + R_{coag} \quad [18.41a]$$

Tutti i termini di questa equazione sono espressi come *particelle* $\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$. In realtà, l'equazione di bilancio per descrivere la dispersione del particolato non è un'unica equazione ma sono tante equazioni differenziali quante sono le classi granulometriche considerate e, come vedremo subito dopo, esse sono tra loro interconnesse attraverso almeno un termine di sorgente.

In queste equazioni sono presenti diversi termini di sorgente che richiedono una spiegazione e che rappresentano sinteticamente altrettanti meccanismi, tra loro molto diversi, che sono attivi sulle particelle:

- il termine R_{emis} rappresenta sinteticamente la sorgente di particelle della granulometria k derivante dall'emissione diretta in aria delle stesse. Questo termine è sempre positivo o al massimo nullo quando le sorgenti emissive risultano inattive;
- il termine R_{dep} rappresenta sinteticamente tutti i *processi di impoverimento* dovuto alla deposizione secca ed umida ed alla sedimentazione gravitazionale. Questo termine è sempre negativo ed è costantemente una perdita di particolato della granulometria considerata. Di questo meccanismo abbiamo estesamente parlato nel Capitolo precedente;
- il termine R_{nucl} è un termine che rappresenta il *processo di nucleazione*. In sostanza è un processo per cui alcune molecole di gas si aggregano per formare dei *cluster* che, raggiunta una dimensione critica, diventano stabili. Quindi questo termine di sorgente interconnette le equazioni relative al particolato con quelle relative ai gas;
- il termine R_{coag} è un termine che rappresenta il *processo di coagulazione*. In sostanza due o più particelle di granulometria k collidono tra loro per formare una singola particella di dimensione maggiore. Pertanto, le particelle che collidono scompaiono dalla classe granulometrica k e compaiono in un'altra classe granulometrica. È questo il termine che connette tra loro le diverse equazioni differenziali che rappresentano il bilancio per le differenti classi granulometriche.

D'altro canto, oltre all'elemento dimensionale, l'interesse sul particolato è rivolto anche alle sostanze chimiche presenti in esso il cui volume varia col tempo a causa di vari processi fisici e chimici. Seguendo Jacobson (2000), consideriamo una particella appartenente ad una generica classe granulometrica k il cui volume totale sia v_k ($\text{m}^3/\text{particelle}$). Di questo volume solo $v_{q,k}$ è il volume occupato dalla sostanza chimica q . Ovviamente, la variabile più interessante è il *volume totale* di q presente in tutte le particelle appartenenti alla classe volumetrica k $V_{q,k}$ (m^3 di componente q/m^3 aria). Se n_k è il numero totale di particelle appartenenti alla classe volumetrica k , allora la *concentrazione volumetrica* di q è definita come:

$$V_{q,k} = n_k v_{q,k} \quad [18.41b]$$

Risulta quindi logico cercare una relazione di bilancio per la sostanza q nella classe granulometrica k ed inevitabilmente essa avrà come variabile la concentrazione volumetrica $V_{q,k}$. In sostanza, essa varierà nel tempo non solo a causa del trasporto medio e della diffusione turbolenta, ma anche a causa di diversi e complessi meccanismi chimici e fisici che coinvolgono la sostanza q in presenza delle particelle della classe granulometrica k . Sempre nell'ipotesi di adottare una chiusura di tipo K , l'equazione di bilancio risulta così espressa:

$$\frac{\partial V_{q,k}}{\partial t} + \frac{\partial (u_\alpha V_{q,k})}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(K_{\alpha\alpha} \frac{\partial V_{q,k}}{\partial x_\alpha} \right) + R_{\text{emis}} + R_{\text{dep}} + R_{\text{nucl}} + R_{\text{coag}} + R_{\text{ev}} + R_{\text{eq}} + R_{\text{aqv}} + R_{\text{hrv}} \quad [18.41a]$$

e, come si vede, in realtà questa equazione rappresenta sinteticamente altrettante equazioni di bilancio in numero pari al numero delle classi granulometriche considerate. Inoltre, questo *blocco* di equazioni differenziali dovrà essere riproposto per ogni sostanza q di interesse.

I meccanismi responsabili della variazione di q sono tutti rappresentati da altrettanti termini di sorgente e sono stati trattati a vari livelli di approfondimento nel Capitolo precedente (si

rimanda comunque a Jacobson, 2000 per una loro trattazione dettagliata). Comunque:

- R_{emis} rappresenta il termine emissivo;
- R_{dep} rappresenta collettivamente tutti i processi di impoverimento della sostanza q costituiti prevalentemente dalla deposizione secca ed umida;
- R_{nucl} evidenzia la variazione di q di cui è responsabile il processo di nucleazione;
- R_{coag} quantifica la variazione di q a causa dei processi di coagulazione;
- R_{ev} tiene conto dei processi di evaporazione e di sublimazione;
- R_{eq} dà conto delle reazioni chimiche di equilibrio reversibili;
- R_{aqv} quantifica la variazione di q a causa delle reazioni chimiche irreversibili in fase acquosa;
- R_{hrv} è il termine di sorgente che quantifica le reazioni eterogenee sulle superfici delle particelle.

Tutte queste equazioni scritte per le varie sostanze q risultano interconnesse tra loro e con le equazioni relative alla *number concentration* in modo piuttosto complesso.

18.3 L'APPROCCIO LAGRANGIANO

Il punto di partenza dell'approccio Lagrangiano è il concetto di particella, concetto già introdotto ed usato in precedenza, ma che vale la pena ricordare e perfezionare sulla scorta delle osservazioni fatte da Monin e Yaglom (2007a, pag. 528 e pag. 579). Una particella è, per prima cosa, un volume di fluido di dimensioni grandi rispetto alla distanza media che separa le singole molecole dei costituenti l'atmosfera. È quindi un *oggetto continuo* per cui valgono le leggi della Meccanica dei Mezzi Continui. Tuttavia, pur essendo relativamente *grande*, la sua dimensione è comunque molto *piccola*, inferiore comunque alla lunghezza caratteristica di Kolmogorov η e ciò consente di ritenere che al suo interno le variabili come la velocità, la pressione, la temperatura, la densità e le altre proprietà fisiche e chimiche possano essere considerate costanti. Inoltre, la densità propria della particella è molto vicina a quella del fluido circostante e quindi è possibile trascurare, almeno in prima battuta, la differenza di densità tra particella ed aria. La particella, poi, non è un'anonima porzione di fluido ma, al contrario, è un volume *individuabile*, il cui movimento può essere assimilato a quello di un punto materiale. Proprio perché individuabile, ogni singola particella è sempre distinguibile dalle altre particelle che compongono l'aria in moto turbolento nel *PBL*. Essendo distinguibile, la traiettoria della particella può essere riconosciuta e seguita e quindi ciò che studieremo in pratica sarà la funzione $\mathbf{X}(t|t_0)$ che rappresenta la posizione nello spazio assunta al tempo t da una particella *nata* al tempo t_0 nella posizione $\mathbf{x}_0$. In pratica, $\mathbf{X}(t|t_0)$ è la traiettoria di una ben precisa particella.

Per quanto detto, una particella potrebbe sembrare un'entità astratta, ma comunque deterministica, nel senso che il suo moto nel *PBL* dovrebbe seguire regole non stocastiche. Se così fosse e se rilasciassimo nello stesso punto N particelle individuabili singolarmente e nel medesimo istante, le rispettive traiettorie dovrebbero coincidere. In realtà, l'introduzione di una sostanza passiva in un fluido turbolento ne determina la dispersione col trascorrere del tempo e ciò è la conseguenza del carattere caotico della turbolenza del *PBL*. Per trattare ciò conviene abbracciare ancora una volta la descrizione stocastica del fluido turbolento (l'aria del *PBL*) entro cui viene introdotta la sostanza e conviene anche ipotizzare che le particelle Lagrangiane, che modellizzano la sostanza introdotta, dall'istante in cui *nascono* assumono caratteristiche stocastiche. In pratica, se introduciamo nel punto $\mathbf{x}_0$ e al tempo t_0 una particella Lagrangiana, essa sarà in balia di una ben precisa realizzazione del campo di moto e reagirà ad esso con proprie caratteristiche stocastiche. Una seconda particella Lagrangiana, emessa nello stesso punto ed al medesimo

istante, sarà in balia di una differente realizzazione del campo di moto e reagirà sempre in maniera stocastica ma differente dalla precedente. E così via. Quindi, le particelle Lagrangiane introdotte in $\mathbf{x}_0$ a t_0 , ciascuna identificabile individualmente, si muoveranno in maniera del tutto disordinata, all'apparenza in maniera casuale, e ciascuna di esse sarà caratterizzata da una differente traiettoria come mostrato nella **Fig. 18.10**. Le particelle Lagrangiane possiedono, dunque, una sorta di *doppia stocasticità*? In realtà no! Se trascuriamo la modalità con cui viene introdotta la sostanza passiva (le particelle Lagrangiane per intenderci) i cui effetti comunque decadono rapidamente col tempo, la stocasticità del moto delle particelle è indotta direttamente dalla stocasticità del campo di moto in cui esse vengono a trovarsi e la loro reazione stocastica deriva totalmente da esso e non dalla natura delle particelle che sono solo entità astratte.

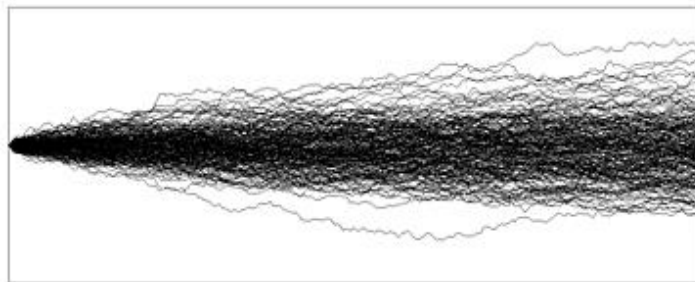


Fig. 18.10: traiettoria di particelle in un fluido in moto turbolento (www.acusim.com)

A priori, ogni particella, internamente omogenea per definizione, può differire dalle altre particelle vicine per alcune proprietà fisiche o chimiche che la caratterizzano. Per esempio, può differire dalle particelle circostanti per la temperatura posseduta o per la composizione chimica. In effetti (**Fig. 18.11**) le particelle emesse da una ciminiera presentano frequentemente caratteristiche chimiche ben distinte dalle particelle che costituiscono l'aria circostante. Ciascuna percorrerà nel tempo una propria traiettoria dettata dalla turbolenza incontrata lungo il cammino ed il risultato finale macroscopico sarà la dispersione dell'inquinante emesso dalla ciminiera.



Fig. 18.11: particelle di inquinante immesse nel PBL (www.cmar.csiro.au)

A priori, le varie particelle (sia quelle emesse da una specifica sorgente che quelle genericamente presenti nell'aria del PBL) potrebbero interagire tra loro, ma per semplicità ipotizziamo che ciò non avvenga mai; in tal modo esse risultano del tutto *passive* non potendo influenzare il moto del fluido in cui vengono immesse. Questo sinteticamente è il quadro di riferimento entro cui si colloca la descrizione Lagrangiana della dispersione degli inquinanti in aria.

18.3.1 LA FORMULAZIONE DI BASE.

Seguiamo, ora, la trattazione di Lamb (1980, 1982). In un punto $\mathbf{x}_0$ al tempo t_0 isoliamo una particella di aria che differisce dalle particelle circostanti nella concentrazione di una data specie chimica. Questa potrebbe essere una delle particelle emesse dalla ciminiera di **Fig. 18.11**. Dal punto di vista Euleriano, a tale particella si applica la (18.20c) se la presenza della specie chimica

nella particella in $\mathbf{x}_0$ a t_0 è descritta dalla concentrazione istantanea c_0 o la (18.23) se è descritta dal rapporto di mescolanza q_0 . Se il fluido è comprimibile, si conserva q_0 , mentre se il fluido è incompressibile si conservano entrambe. Per semplicità, ipotizziamo che il fluido sia incompressibile e così si conserva anche c_0 . Ciò significa che, trascurando gli effetti della diffusività molecolare (cosa vera per un moto ad alto numero di Reynolds) ed in assenza di sorgenti (lungo la traiettoria la particella non riceve un nuovo apporto di specie chimica), in ogni istante t successivo a t_0 la concentrazione istantanea c resta sempre e comunque pari a c_0 . Mentre le relazioni (18.20c) e (18.23) sono scritte in termini di derivata materiale, la (18.20a) fornisce le medesime informazioni evidenziando però gli aspetti Euleriani del problema. In particolare, essa indica che la concentrazione istantanea c della particella dipende dalle componenti istantanee del campo di moto $u(\mathbf{x}, t)$, $v(\mathbf{x}, t)$, $w(\mathbf{x}, t)$ che nel seguito indicheremo sinteticamente come u_j . Dato che il moto del PBL è turbolento, il campo istantaneo di velocità u_j potrà essere considerato a tutti gli effetti come una delle possibili infinite realizzazioni del processo stocastico che rappresenta il moto del PBL per date condizioni iniziali ed al contorno. Tale campo di moto è poi costituito dalla sovrapposizione di una componente deterministica (il campo di moto medio) e di una componente stocastica e ciò è la conseguenza diretta dall'ipotesi di Reynolds. Dunque, una particella posta al tempo t_0 nel punto $\mathbf{x}_0$ del PBL, una volta immessa nell'aria caratterizzata da un campo di moto u_j , seguirà negli istanti $t > t_0$ una ben precisa traiettoria $\mathbf{X}(t|t_0)$. Quindi, in corrispondenza di un ben preciso campo di moto u_j avremo per la nostra particella una ed una sola traiettoria $\mathbf{X}(t|t_0)$. Ma u_j è solo una delle possibili realizzazioni del campo di moto; quindi, per ciascuna di queste realizzazioni la particella presenterà una nuova traiettoria e tutte queste infinite possibili traiettorie saranno tante quante le possibili realizzazioni del processo stocastico, cioè saranno infinite e in generale tutte diverse tra loro. Quindi la nostra particella, una volta immessa nel PBL, acquisisce a sua volta la caratteristica stocastica propria del campo di moto. Tutto ciò lo possiamo esprimere in due maniere diverse: mediante un approccio campionario e mediante un approccio di campo, del tutto equivalenti dal punto di vista teorico.

18.3.1.1 Approccio campionario: generalità

Se procediamo con un approccio campionario, possiamo immaginare che all'istante t_0 siano disponibili un numero N (elevato a piacere) di realizzazioni α ($\alpha = 1, \dots, N \rightarrow \infty$) del campo di moto u_j , ciascuna delle quali evolve in maniera differente negli istanti successivi. Nel punto $P_0(\mathbf{x}_0)$ immaginiamo poi di individuare, per ogni realizzazione α del campo di moto, una particella caratterizzata oltre che dal campo di moto turbolento associato anche da una concentrazione $c(\mathbf{x}_0, t_0, \alpha)$ della specie chimica di interesse. Il risultato finale è come se all'istante t_0 avessimo emesso contemporaneamente nel punto $P(\mathbf{x}_0)$ N particelle *identiche ma distinte* che evolvono nello spazio e nel tempo in maniera differente tra loro, seguendo ciascuna la realizzazione del campo di moto cui è stata associata all'origine e quindi una propria traiettoria. Se tutte le realizzazioni del campo di moto sono incompressibili, in assenza di processi di emissione e di rimozione e trascurando la diffusività molecolare, ogni particella sarà descritta dalla relazione (18.23), cioè conserverà la massa originale della specie chimica.

Se consideriamo un istante temporale successivo $t > t_0$, troveremo le N particelle emesse distribuite irregolarmente nello spazio e non necessariamente vicine tra loro. Individuiamo, ora, un punto generico $P(\mathbf{x})$ e centriamo su di esso un volume di controllo di dimensione V finita, ma piccola. Sia $\mathfrak{I}$ l'insieme delle M particelle emesse in P_0 a t_0 che si vengono a trovare all'istante t all'interno del volume di controllo: ovviamente $0 \leq M \leq N$ perché non tutte le particelle, seguendo traiettorie diverse, potranno trovarsi nel punto P all'istante t , ed indichiamo con il pedice k la generica particella appartenente all'insieme $\mathfrak{I}$. Se ciascuna delle N particelle emesse a t_0 contiene una massa m_k della specie chimica considerata, allora possiamo definire come concentrazione media campionaria di tale specie nel punto P all'istante t la grandezza:

$$C_c(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{V} \sum_{k \in \mathfrak{I}} m_k \quad [18.42a]$$

Nel caso in cui il numero N di particelle emesse sia molto elevato (come in realtà è in ogni caso di interesse pratico), la concentrazione media campionaria tenderà al *valore medio statistico*, cioè al valore atteso (media d'insieme), e quindi:

$$\overline{C}_c(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{V} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{k \in \mathfrak{S}} m_k \quad [18.42b]$$

Questa situazione, dal punto di vista concettuale, è estremamente semplice ed ipotizza che in un punto dello spazio abbia luogo un'emissione istantanea di inquinante. Molto spesso ci si trova, invece, a dover trattare situazioni decisamente più complesse con l'emissione di una sostanza inquinante in punti diversi dello spazio e ad istanti diversi. In questo caso possiamo immaginare che i punti in cui si hanno le emissioni siano P_i ($i = 1, \dots, N_p$) e che gli istanti temporali in cui ciò avviene siano t_k ($k = 1, \dots, N_k$). Siano $\mathfrak{S}_{ik}$ gli insiemi di quelle particelle che, emesse dai vari P_i nei vari istanti t_k , vengono a trovarsi al tempo t all'interno del volume di controllo V e sia N_{tot} il numero complessivo di particelle emesse complessivamente dai vari punti di emissione nei vari istanti. In questo caso la (18.42b) diventa:

$$\overline{C}_c(\mathbf{x}, t) = \frac{1}{V} \lim_{N_{\text{tot}} \rightarrow \infty} \left(\sum_{i=1}^{N_p} \sum_{k=1}^{N_k} \sum_{k \in \mathfrak{S}_{ik}} m_k \right) \quad [18.42c]$$

Il calcolo del valore medio della concentrazione di una specie inquinante in un punto $P(\mathbf{x})$ dello spazio ad un istante t risulta, quindi, a prima vista estremamente semplice ed intuitivo, a patto di essere in grado di ricostruire la traiettoria di ogni singola particella emessa e per fare ciò è indispensabile una conoscenza dettagliata delle varie realizzazioni del campo di moto dell'aria del *PBL*, impresa a prima vista decisamente titanica.

Questa metodologia, concettualmente molto semplice, non può essere percorsa sperimentalmente, almeno con la tecnologia attuale e nel *PBL*. Tuttavia, essa è stata effettivamente percorsa *numericamente*. Il primo lavoro pionieristico, propedeutico a questo tipo di analisi, è stato realizzato da Deardorff (1970, 1972) che ha sviluppato un modello di *PBL* in grado di *risolvere* la maggior parte delle scale della turbolenza. Impiegando questo modello (sostanzialmente un modello LES) con lievi perturbazioni alle condizioni iniziali ed al contorno, è stato possibile ottenere le varie realizzazioni del campo di moto u_j : in pratica quindi il modello di Deardorff può essere considerato un generatore di realizzazioni di un campo di moto avente caratteristiche medie e statistiche costanti e note. Utilizzando questo *PBL* numerico in cui era possibile ottenere le varie realizzazioni del campo di moto, Lamb e al. (1975) hanno applicato una metodologia molto simile alla metodologia campionaria per studiare le proprietà della dispersione degli inquinanti in aria. Da questo lavoro pionieristico sono seguiti molti altri lavori di ricerca che hanno utilizzato la tecnica campionaria di analisi basandosi su campi di moto prodotti o da DNS (Direct Numerical Simulation) o da LES. Un esempio del primo tipo è il lavoro di Yeung e Pope (1989) ed uno del secondo tipo è il lavoro di Wang e al. (1995). Con questi nuovi laboratori numerici, decisamente più sofisticati del modello di Deardorff, si è ottenuta una conoscenza decisamente più profonda dei processi di dispersione turbolenta in atmosfera (si veda per esempio Uliasz e Sorbjan, 1999).

Il limite di questo approccio ed anche dei lavori citati (e dei molti simili pubblicati in Letteratura) sta nel fatto che l'applicazione diretta dell'analisi Lagrangiana campionaria deve poter disporre di realizzazioni u_j del campo di moto stocastico, cosa che comporta l'impiego di modelli numerici molto sofisticati e molto onerosi dal punto di vista computazionale, impossibili da utilizzare in situazioni di complessità ed estensione pari a quelle del *PBL* reale. L'ideale sarebbe poter utilizzare solo i campi medi (facilmente generabili, anche per situazioni altamente complesse), ma per fare ciò sarebbe necessario *caricare* tutti gli aspetti stocastici della dispersione turbolenta sul moto delle particelle. In sostanza, mentre le simulazioni numeriche di Lamb vedevano le particelle come elementi identificabili del moto del fluido che si muovevano con traiettorie e velocità stocastiche semplicemente perché *trascinate* dal moto stocastico del fluido, in questa

nuova visione le particelle diventerebbero loro stesse *entità stocastiche autonome* in moto irregolare grazie a *proprietà stocastiche intrinseche*. In sostanza, in questa nuova visione dell'approccio Lagrangiano campionario, il campo di moto sarebbe sostanzialmente deterministico (caratterizzato dal valor medio e da alcuni momenti di ordine superiore), mentre il moto di una specifica particella (posizione nel tempo e velocità) sarebbe una delle possibili realizzazioni della variabile stocastica *particella Lagrangiana*. Ma quale processo stocastico può rappresentare il moto irregolare di una particella nel PBL? Ad oggi, a nostra conoscenza non esiste una Teoria rigorosa in proposito.

18.3.1.2 Approccio campionario: un ragionamento naïf

Per poter cercare di rispondere, almeno qualitativamente, a questo quesito, possiamo seguire un approccio intuitivo, basato su ciò che si conosce della turbolenza Lagrangiana, e cercare conferme sperimentali. Quello che qui faremo è un percorso molto poco convenzionale, un percorso un po' naïf che, però, ci porterà molto lontano e lo faremo a passi successivi.

Passo 1: velocità ed accelerazione della particella Lagrangiana

Il fatto che la particella Lagrangiana *erediti* dal campo di moto entro cui si viene a trovare la propria stocasticità implica che sia la particella a muoversi in maniera stocastica in un campo di moto deterministico e le evidenze stocastiche del suo moto devono apparire nella traiettoria $\mathbf{X}(t|t_0)$ che essa segue nel tempo. Se una particella, che a tutti gli effetti si muove come un usuale punto materiale della Cinematica, segue una traiettoria, idealmente in ogni punto di quest'ultima è definibile una velocità $\mathbf{V}(\mathbf{X}(t|t_0), t)$ ed una accelerazione $\mathbf{a}(\mathbf{X}(t|t_0), t)$ date rispettivamente da:

$$\mathbf{V}(\mathbf{X}(t|t_0), t) = \frac{d\mathbf{X}(t|t_0)}{dt} \quad \mathbf{a}(\mathbf{X}(t|t_0), t) = \frac{d\mathbf{V}(\mathbf{X}(t|t_0), t)}{dt} \quad [18.43a]$$

e sia la velocità che l'accelerazione dovranno variare con continuità lungo la traiettoria per renderla così irregolare da apparire la manifestazione di un movimento casuale. Istintivamente è piuttosto naturale ritenere che l'accelerazione sia legata a fenomeni a scala (temporale e spaziale) molto piccola, probabilmente alla scala molecolare, e per questo è conveniente non prenderla in considerazione direttamente, ma ipotizzare che di questa grandezza si conosca ben poco e che la sua manifestazione macroscopica sia il rendere stocastica la velocità $\mathbf{V}$. Di fatto, come si è visto al punto 4.7.3, l'accelerazione di una particella Lagrangiana al tempo t è totalmente non correlata con l'accelerazione che la stessa particella avrà al tempo $t + \tau$ se $\tau \gg \tau_\eta$, dove τ_η è il Tempo Caratteristico di Kolmogorov. La velocità della particella apparirà quindi continuamente variabile nello spazio e nel tempo senza che trapeli da questa variabilità una logica apparente. Ma se la velocità $\mathbf{V}$ è stocastica, la traiettoria $\mathbf{X}$ della particella non potrà che essere a sua volta stocastica e quindi caratterizzata da un andamento del tutto caotico. Quindi, tra l'istante t e l'istante $t + \tau$, dove l'intervallo τ è *sufficientemente* piccolo, la velocità della particella varierà come:

$$d\mathbf{V}(\mathbf{X}(t|t_0), t) = \mathbf{V}(\mathbf{X}(t + \tau|t_0), t) - \mathbf{V}(t) = \mathbf{a}(\mathbf{X}(t|t_0), t) \cdot \tau \quad [18.43b]$$

e la variazione della sua posizione lungo la traiettoria sarà:

$$d\mathbf{X}(t|t_0) = \mathbf{X}(t + \tau|t_0) - \mathbf{X}(t|t_0) = d\mathbf{V}(\mathbf{X}(t|t_0), t) \cdot \tau \quad [18.43c]$$

Le relazioni (18.43b) e (18.43c) costituiscono un *sistema di equazioni stocastiche* e definiscono il moto della particella Lagrangiana che è un processo stocastico definito in sei dimensioni: le tre posizioni della particella X, Y, Z e le tre componenti della sua velocità V_x, V_y e V_z . Non preoccupiamoci per ora degli aspetti matematici coinvolti dal concetto di sistema di equazioni stocastiche ed ipotizziamo che siano ancora applicabili le regole dell'ordinaria Analisi Matematica.

Passo 2: l'intervallo τ tra due osservazioni

Abbiamo considerato la posizione e la velocità della particella Lagrangiana al tempo t e dopo un

periodo τ . Ci si può chiedere se l'intervallo temporale τ (cioè il *time step*) possa essere considerato un infinitesimo in termini matematici. La risposta è ovviamente negativa! In effetti, siamo interessati a mantenere la descrizione del fenomeno dispersivo nell'ambito della Meccanica dei Mezzi Continui e per questo è importante ricordare alcuni ordini di grandezza di riferimento. Lo spazio intermolecolare è dell'ordine di 10^{-9} m, mentre il libero cammino medio delle molecole in un gas è di circa a 10^{-8} m e il tempo medio che intercorre tra una collisione di una molecola e le altre è dell'ordine di 10^{-10} s. L'ipotesi di Kolmogorov asserisce invece che i *disturbi* (*eddy*) che evolvono nel *PBL* turbolento iniziano a diventare preda delle forze molecolari (che li dissipano in calore) ad una scala spaziale pari alla microscala di Kolmogorov η il cui ordine di grandezza è 10^{-3} m e ad una scala temporale τ_η che, in condizioni tipiche del *PBL*, è dell'ordine di 10^{-1} s. Sulla base di queste considerazioni dimensionali è ragionevole attribuire alle particelle una dimensione caratteristica non inferiore alla Lunghezza Caratteristica di Kolmogorov η . Al di sotto di essa emergono inevitabilmente le dinamiche molecolari che portano alla dissipazione viscosa della turbolenza che dovrebbero essere trattate descrivendo esplicitamente le interazioni molecolari che hanno scale spaziale dell'ordine del libero cammino medio delle molecole. Il non trattare esplicitamente tutto ciò comporta come conseguenza il dover considerare stocastici i movimenti della particella, senza poterli correlare con esplicite interazioni molecolari. Ma se si osserva il fenomeno ad una scala spaziale maggiore, per esempio maggiore di η , questi dettagli li perdiamo inevitabilmente (e fortunatamente) e, per mantenere una congruenza nell'osservazione del fenomeno ad una scala spaziale almeno superiore a η , è necessario che questi fenomeni vengano analizzati ad una scala temporale almeno superiore al tempo di Scala Caratteristico di Kolmogorov τ_η . Quindi τ dovrà essere decisamente superiore a τ_η e così, secondo la Teoria di Kolmogorov, le accelerazioni al tempo t e $t + \tau$ non saranno correlate tra loro. Ciò comporta che la variazione nelle accelerazioni della particella lungo la sua traiettoria varieranno in maniera stocastica e non saranno correlate tra loro (vedi Paragrafo 4.7.3).

Passo 3: visione della traiettoria della particella nell'*Inertial Subrange*

La traiettoria di una particella nel *PBL* è evidentemente continua ed anche la velocità della particella lo è e se le osservassimo entrambe con una risoluzione temporale inferiore a τ_η scopriremmo che entrambe sono derivabili. Osservandole, invece, con una risoluzione temporale $\tau > \tau_\eta$ la continuità e la derivabilità viene persa. Dal nostro punto di vista di *osservatori macroscopici* che possono osservare (o campionare) solo ad istanti discreti distanti $\tau > \tau_\eta$, il fenomeno di dispersione possiamo considerarlo solo come una successione discreta di stati. In particolare, osserveremo la posizione $\mathbf{X}$ e la velocità $\mathbf{V}$ della particella ad istanti t_j tali che $t_{j+1} - t_j = dt = \tau > \tau_\eta$. Quindi, per esempio, $d\mathbf{V}$ rappresenterà non tanto un infinitesimo, ma più correttamente la differenza:

$$d\mathbf{V} = \mathbf{V}(t + dt) - \mathbf{V}(t) \quad [18.43d]$$

Queste variazioni di velocità implicano un'accelerazione che è il diretto risultato delle collisioni tra molecole. Se consideriamo una singola molecola, la variazione della sua velocità nel gas sarà dovuta alla sua collisione con un'altra molecola, cosa che mediamente si avrà in un intervallo dell'ordine di 10^{-8} s, quindi in maniera praticamente istantanea. Il risultato macroscopico di ciò è che una particella, astrazione matematica di un gruppo identificabile di molecole, subirà lungo la traiettoria continue variazioni di velocità in cui è ragionevole supporre sia presente una evidente componente stocastica, figlia macroscopica delle collisioni microscopiche tra molecole.

Le restrizioni che è sembrato naturale imporre a dt ed alla scala spaziale d'indagine comportano che il moto della particella Lagrangiana abbia luogo all'interno dell'*Inertial Subrange* (Cap. 4). Sulla base delle ipotesi di Kolmogorov, il moto di una particella Lagrangiana è caratterizzato da un Coefficiente di Autocorrelazione Lagrangiana $\rho_L(\tau)$ di forma esattamente esponenziale, decrescente col time-lag τ e del tipo:

$$\rho_L(\tau) = \exp(-\tau/T_L) \quad [18.43e]$$

dove T_L è il tempo Lagrangiano Integrato di Scala. Se τ è molto inferiore a T_L (ma molto maggiore di τ_η), l'espressione precedente si può approssimare come (Gifford, 1982):

$$\varrho_L(\tau) \cong 1 - \tau/T_L \quad [18.43f]$$

Passo 4: decomposizione di Reynolds della velocità della particella

Un'altra osservazione è d'obbligo. La particella *eredita* dal campo di moto istantaneo le caratteristiche stocastiche di quest'ultimo e quindi è ragionevole che ne erediti anche il *modello* descrittivo. Perciò, come il campo Euleriano di moto istantaneo, sulla base dell'Ipotesi di Reynolds, era visto come la sovrapposizione di un moto medio (d'insieme) e di un moto casuale, così la velocità $\mathbf{V}$ di una particella potrà a sua volta essere ragionevolmente decomposta in una componente media (coincidente col campo di moto medio caratteristico della posizione del *PBL* in cui si viene a trovare) ed in una fluttuazione in cui sono condensate tutte le caratteristiche stocastiche del suo movimento. Adottando questa ipotesi, possiamo sottrarre alla velocità della particella in un punto e ad un certo istante la componente media del moto, deterministica e nota, e considerare nel seguito del ragionamento solo la parte stocastica che, per semplicità, continueremo ad indicare col simbolo $\mathbf{V}(t|t_0)$. Questa, ovviamente, è una grossa semplificazione del problema. Quindi l'andamento nel tempo della velocità della particella sarà un insieme di fluttuazioni a media nulla e di varianza nota. Inoltre, per semplicità, ipotizziamo di essere in una situazione stazionaria.

Passo 5: una parentesi sui Processi Stocastici Autoregressivi

La fluttuazione di velocità di una particella Lagrangiana così come le fluttuazioni Euleriane delle componenti della velocità dell'aria registrate da un anemometro sonico triassiale o le fluttuazioni di concentrazione di una sostanza passiva sono da noi osservabili come serie temporali $\{x_k\}$ di valori successivi ed ordinati nel tempo, corrispondenti ad istanti successivi t_k tali che $t_{k+1} - t_k = \tau$. Immaginiamo che l'unica informazione disponibile sia proprio la Funzione di Autocorrelazione $\rho_x(t)$ dove $t = j \cdot \tau$, cioè un multiplo intero di τ . Consideriamo un istante t_k . Sulla base delle informazioni che abbiamo possiamo asserire che x_k è *parente* dei valori registrati agli istanti precedenti t_{k-1} , t_{k-2} , ecc. ed il *grado di parentela* è dato rispettivamente da $\rho_x(\tau)$, $\rho_x(2\tau)$, ecc. Sicuramente x_k non sarà influenzato dal futuro ma solo dal passato, come del resto ci dicono, anche se in maniera diversa, le leggi della Fluidodinamica. Su questa esile base è nata la Teoria dei Processi Autoregressivi trattata, soprattutto per gli aspetti meteorologici, da Wilks (1995) e von Storch e Zwiers (1999) cui si rimanda per gli approfondimenti.

Consideriamo, ora, il modello Autoregressivo AR(1) più semplice possibile secondo cui il valore x_{k+1} è legato all'immediato passato x_k nel modo seguente:

$$x_{k+1} = \Phi \cdot x_k + \varepsilon_{k+1} \quad [18.44a]$$

In pratica x_{k+1} risulta dato da quanto il processo si ricorda del valore x_k (la memoria del passato è data dal coefficiente di Autocorrelazione Φ) e da una componente completamente stocastica che rappresenta il *residuo*. Se x_{k+1} è l'ultimo degli elementi di una serie storia lunga N (elevato) allora è possibile conoscere in modo campionario la varianza σ_x^2 e la varianza dei residui σ_ε^2 . Tra l'altro i residui ε_k ai vari istanti in cui è noto x_k sono tra loro non correlati e a media nulla. Di fatto, il processo AR(1) descritto dalla (18.44a) modella statisticamente la serie $\{x_k\}$ secondo una logica Markoviana. Si può dimostrare facilmente che:

$$\Phi = \rho_x(\tau) = r_1 \quad \sigma_\varepsilon^2 = \frac{N-1}{N-2} (1 - \Phi^2) \cdot \sigma_x^2 \quad [18.44b]$$

È immediato rendersi conto che è sempre possibile ottenere da una serie storica $\{x_k\}$ l'equivalente modello AR(1), ma la rappresentazione così ottenuta potrebbe dar luogo ad una varianza dei residui piuttosto elevata, segno che il segnale discreto vero non è ben rappresentato dal processo AR(1). È possibile, a questo punto, ipotizzare che x_{k+1} dipenda da un passato più lontano e per questo è *sempre* possibile costruire modelli AR(p) definiti come:

$$x_{k+1} = \sum_{i=1}^p \Phi_i \cdot x_{k-i} + \varepsilon_{k+1} \quad [18.44c]$$

In Wilks (1995) e von Storch e Zwiers (1999) sono forniti tutti i dettagli per ottenere i p coefficienti Autoregressivi Φ_i basandosi esclusivamente sui valori della serie storica e sulla funzione di Autocorrelazione a time-lag $\tau, 2\tau, 3\tau, \dots, (p-1)\tau$.

Alla (18.44c) si può dare questa interpretazione *naïf*: la realizzazione del processo x_{k+1} al tempo t_{k+1} tiene conto delle realizzazioni dello stesso processo agli istanti precedenti, *ricordandoli* parzialmente a seconda del valore assunto dai vari coefficienti Φ_j ($j = 1, 2, \dots, p$) e a questo ricordo (*autocorrelazione*) si viene a sovrapporre un elemento casuale ε_{k+1} , tipico dell'istante t_{k+1} e non correlato con la *random forcing* attiva agli istanti precedenti. Questa forzante stocastica rappresenta macroscopicamente il risultato delle varie collisioni molecolari descritte dalla Teoria Cinetica dei Gas.

Ma l'elemento essenziale in tutto questa lunga digressione è il Teorema dell'Unicità di un processo AR(p) (von Storch e Zwiers, 1999, pag. 221) secondo cui per il processo $\{x_k\}$ di cui è nota la Funzione di Autocorrelazione $\rho_x(t)$ esiste sempre un processo AR(p) con funzione di Autocorrelazione $\rho_p(t)$ tale che $\rho_p(j\tau) = \rho_x(j\tau)$ per ogni $j \leq p$. In pratica (von Storch e Zwiers, 1999, pag. 279) ogni processo ergodico debolmente stazionario può essere approssimato da un processo AR(p) con uno scarto arbitrariamente piccolo.

Passo 6: la fluttuazione della velocità della particella Lagrangiana come processo AR(1)

Sulla base di tutto ciò, è ragionevole supporre che il processo stocastico che descrive una componente cartesiana V della fluttuazione attorno al valor medio della velocità $\mathbf{V}$ della particella possa essere rappresentata da un processo AR(p), ma a questo punto la domanda è: quanto vale p ? La scelta di p dovrà essere dettata dalle caratteristiche possedute dal processo AR(p), descritte per esempio da von Storch e Zwiers (2001), ed esse dovranno coincidere con quelle note per il moto Lagrangiano di una particella (Si ricordi quanto esposto al Paragrafo 4.7). In effetti, la velocità di una particella Lagrangiana *nell'Inertial Subrange* deve avere uno spettro proporzionale a ω^{-2} (ω è la frequenza angolare) e ciò garantisce di conseguenza un Coefficiente di Autocorrelazione del tipo (18.43e). Dalla teoria dei processi AR(p) si vede come queste condizioni siano completamente soddisfatte quando $p = 1$, quindi per un processo del tipo AR(1), detto anche Processo Markoviano ed espresso dalla relazione:

$$V_k = \alpha_1 \cdot V_{k-1} + \varepsilon_k \quad [18.45a]$$

dove il coefficiente α_1 è proprio la funzione di autocorrelazione che è espressa dalla (18.49e) al time-lag τ . In sostanza, sempre in modo *naïf*, si può affermare che ad un generico istante t_k la componente V della velocità di una particella in moto entro un fluido turbolento *ricorda* parzialmente solo l'immediato passato, ma non il passato remoto e tantomeno il futuro.

Sfruttiamo, ora, tutto ciò. Per prima cosa e per semplicità, ipotizziamo che le componenti cartesiane delle fluttuazioni attorno alla media della velocità $\mathbf{V}$ della particella siano tra loro statisticamente indipendenti (non è vero in assoluto, ma affronteremo il problema con più rigore in un capitolo successivo) e che tutte siano rappresentabili mediante un Processo Markoviano Discreto (18.45a). La generica componente V sarà allora rappresentata dal processo:

$$V(t + \tau) = \rho_L(\tau) \cdot V(t) + \varepsilon(t) \quad [18.45b]$$

dove $\rho_L(\tau)$ è il valore del Coefficiente di Autocorrelazione al *time lag* τ . È vero che τ non può essere fisicamente un infinitesimo in termini matematici, ma è comunque molto piccolo e per questo ipotizziamo che non sia del tutto scorretto trattarlo come tale. Visto che consideriamo intervalli temporali di osservazione τ molto piccoli (praticamente infinitesimi), il Coefficiente di Autocorrelazione esponenziale decrescente può essere approssimato molto bene dalla relazione (18.43f) e quindi si avrà che:

$$V(t + \tau) = \left(1 - \frac{\tau}{T_L}\right) \cdot V(t) + \varepsilon(t) \quad [18.45c]$$

dove T_L è il Tempo Integrato di Scala Lagrangiano dipendente dal livello di turbolenza del *PBL*. Quindi:

$$V(t + \tau) - V(t) = -\frac{\tau}{T_L} \cdot V(t) + \varepsilon(t) \quad [18.45d]$$

cioè:

$$dV(t) = -\frac{\tau}{T_L} \cdot V(t) + \varepsilon(t) \quad [18.45e]$$

che è la ben nota Equazione di Langevin con cui Paul Langevin nel 1908 descrisse il moto Browniano, cioè il moto di piccole particelle macroscopiche sospese in un fluido che si trova in equilibrio termico. Va rilevato che nel 1905 Albert Einstein descrisse il moto Browniano sempre seguendo un approccio statistico diverso che può essere ricondotto all'approccio di campo di cui parleremo in seguito.

Passo 7: la conferma sperimentale

Le misure sperimentali confermano queste considerazioni semiquantitative e un po' *naïf*? Come noto, misurare nel *PBL* e soprattutto lontano dal suolo è stato ed è ancora piuttosto difficile e le difficoltà crescono ancora di più quando si è interessati alle proprietà Lagrangiane del moto. Tuttavia, Hanna (1979) ha analizzato le misure di tipo Lagrangiano realizzate nel 1966 nell'Idaho (Idaho Falls) e nel 1968 nel Nevada (Las Vegas) impiegando un tipo particolare di palloni (*teetroons*) inseguiti col Radar. Il numero di misure analizzate era piuttosto limitato viste le difficoltà tecniche intrinseche, ma una volta elaborate esse hanno pienamente confermato la relazione (18.45c). Infatti, nella **Fig. 18.12** sono raccolti i risultati ottenuti nella campagna di Las Vegas (a sinistra) e nella campagna Idaho Falls (a destra). Nelle due figure ogni punto rappresenta il valor medio di $V(t+dt)$ (asse y) quando $V(t)$ assumeva un ben preciso valore (asse x). Come si vede la relazione lineare proposta dalla (18.45c) è confermata in pieno e quindi risulta confermata pure l'ipotesi Markoviana per il moto di una particella Lagrangiana.

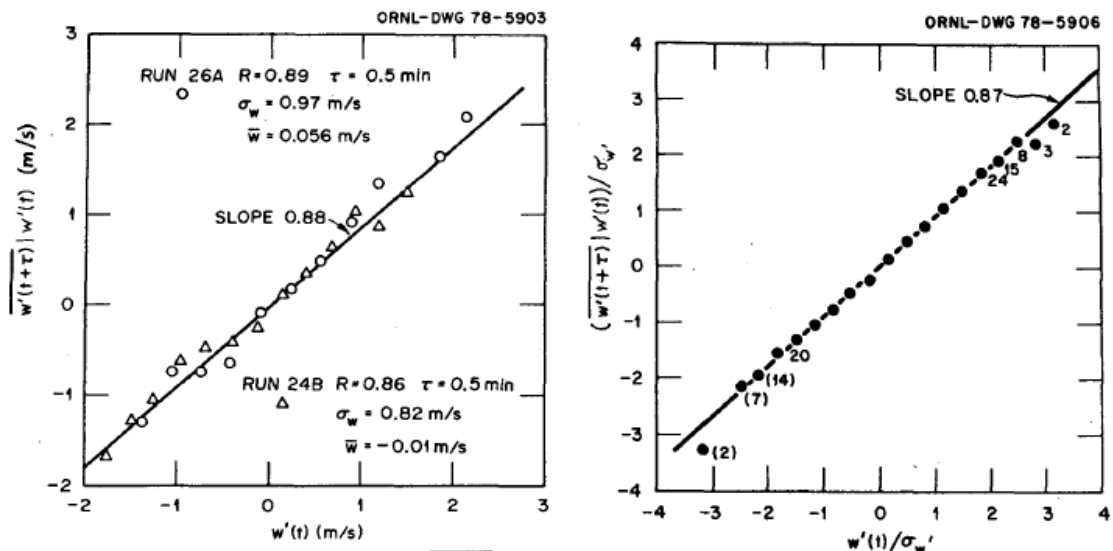


Fig. 18.12: risultati delle campagne Lagrangiane di Las Vegas e di Idaho Falls (Hanna, 1979)

Passo 8: la congettura finale

Al termine di questo lungo ragionamento semiquantitativo (e, come detto, anche un po' *naïf*), possiamo affermare che il movimento casuale di una particella Lagrangiana entro il *PBL* può essere ragionevolmente rappresentato dalla composizione di un moto deterministico di

traslazione, derivante dal campo Euleriano di moto medio presente nel *PBL*, e di una componente di moto stocastica che può essere modellizzata da un processo Autoregressivo *AR*(1), cioè da un processo Markoviano. A questa ipotesi era già giunto Obukhov (1959) e le motivazioni della sua ipotesi sono state presentate da Monin e Yaglom (2007b, pag. 571) in maniera ben più rigorosa, ma anche ben più complicata. Altre considerazioni utili sono presentate in Gifford (1984) e nel complesso lavoro di Borgas e Sawford (1991).

L'ipotesi che il moto di una particella Lagrangiana nel *PBL* possa essere ben rappresentato da un processo Markoviano continuo non ha solo un'importanza speculativa. Al contrario, essa suggerisce un modo rigoroso ed elegante per simulare con elevatissimo grado di dettaglio la dispersione di un inquinante nel *PBL* sia in condizioni convettive che in situazioni stabili, purché siano note le caratteristiche statistiche del campo di moto. Nel successivo Cap. 22 verrà sviluppato questo tema in maniera decisamente più rigorosa e completa, giungendo alla costruzione di una dei più eleganti ed efficienti modelli di dispersione degli inquinanti in aria, il Modello Lagrangiano a Particelle.

Esercizio 18.7

Per mettere un po' di rigore nei ragionamenti semi-quantitativi fatti, è opportuno studiare nel dettaglio una situazione paradigmatica. Seguendo Gifford (1984), consideriamo un processo stocastico che simula il movimento in una direzione cardinale qualsiasi di una particella e che ubbidisce all'equazione di Langevin e cerchiamo di dimostrare che tale processo possiede una Funzione di Autocorrelazione esponenziale decrescente quando la turbolenza in cui la particella si muove è omogenea, stazionaria e con velocità media nulla (Gifford, 1984).

La relazione (18.45c), che descrive una delle componenti cartesiane della fluttuazione della velocità di una particella, formalmente può essere riscritta come:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{1}{T_L} \cdot V(t) + \varepsilon(t)$$

che è un'equazione differenziale lineare ordinaria se non ci si fa troppo impressionare dalla presenza della forzante stocastica $\varepsilon(t)$. Se al tempo t_0 la particella possiede la velocità v_0 , l'ordinario calcolo differenziale porta alla soluzione seguente:

$$V(t) = v_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_L}\right) + \exp\left(-\frac{t}{T_L}\right) \cdot \int_0^t \exp\left(\frac{t'}{T_L}\right) \cdot \varepsilon(t') \cdot dt'$$

Moltiplicando questa relazione per $V(t+\Delta t)$ entrambi i membri ed applicando l'operatore di media d'insieme, si ottiene la funzione di Autocovarianza espressa come:

$$\begin{aligned} \overline{V(t) \cdot V(t+\Delta t)} &= v_0^2 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_L}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t+\Delta t}{T_L}\right) + \exp\left(-\frac{(2t+\Delta t)}{T_L}\right) \\ &\quad \cdot \int_0^t \int_0^{t+\Delta t} \exp\left(\frac{t'+t''}{T_L}\right) \cdot \overline{\varepsilon(t') \cdot \varepsilon(t'')} \cdot dt' dt'' \end{aligned}$$

L'integrale di destra può essere valutato ricordando che la correlazione tra le *random forcing* (accelerazioni) va a zero molto rapidamente, in un tempo inferiore a T_L . Questa ipotesi è particolarmente buona in atmosfera dove il tempo di decorrelazione delle accelerazioni è piccolo perché governato dalla viscosità molecolare ν , mentre T_L è di vari ordini di grandezza superiore, essendo governato dalla turbolenza. Sulla base di ciò si ottiene:

$$\overline{V(t) \cdot V(t+\Delta t)} = \exp\left(-\frac{t}{T_L}\right) \cdot \left[v_0^2 \cdot \exp\left(-\frac{2\Delta t}{T_L}\right) + \overline{V^2} \left(1 - \exp\left(-\frac{2\Delta t}{T_L}\right)\right) \right]$$

che è dipendente dal tempo. Quindi la varianza della velocità la si ottiene dalla relazione precedente ponendo $\Delta t = 0$, ottenendo perciò:

$$\sigma_V^2 = v_0^2 \cdot \exp\left(-\frac{2t}{T_L}\right) + \overline{V^2} \left(1 - \exp\left(-\frac{2t}{T_L}\right)\right)$$

anch'essa funzione del tempo, anche se il campo in cui avviene il suo movimento è omogeneo

e stazionario. Formando il quoziente tra la relazione che esprime l'auto-covarianza e quella che esprime la varianza, si ottiene finalmente l'espressione:

$$\rho_L(\Delta t) = \frac{\overline{V(t) \cdot V(t + \Delta t)}}{\sigma_V^2} = \exp\left(-\frac{\Delta t}{T_L}\right)$$

che è esattamente la relazione (18.43e).

18.3.1.3 Approccio di campo

L'approccio di campo non segue la visione cinematica del fenomeno di dispersione di un inquinante descritto dall'Equazione di Langevin, ma utilizza invece il concetto di funzioni di densità di probabilità Lagrangiane relative alle particelle emesse nei vari punti dello spazio ai diversi istanti. In sostanza, una volta emessa, una particella Lagrangiana possiede una determinata probabilità di venirsi a trovare in un ben preciso punto dello spazio.

Si consideri inizialmente una singola particella emessa al tempo t_0 nella posizione $P_0(\mathbf{x}_0)$. Il moto di questa particella negli istanti successivi a t_0 sarà descritto dalla sua traiettoria $\mathbf{X}(t | t_0)$, cioè dalla posizione assunta dalla particella al passare del tempo $t > t_0$. Definiamo:

$$\psi(x, y, z, t | x_0, y_0, z_0, t_0) \cdot dx \cdot dy \cdot dz = \psi(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}_0, t_0) \cdot d\mathbf{x} \quad [18.46a]$$

la probabilità che la particella al tempo t si venga a trovare nel volume elementare infinitesimo $x_1+dx_1, x_2+dx_2, x_3+dx_3$, cioè in $\mathbf{x}+d\mathbf{x}$. Così come introdotta, $\psi(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}_0, t_0)$, che ha le dimensioni dell'inverso di un volume, è la funzione di densità di probabilità (pdf) per la posizione della particella al tempo t emessa in $\mathbf{x}_0$ a t_0 . Per definizione di densità di probabilità, $\psi(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}_0, t_0)$ deve soddisfare la consueta condizione di normalizzazione seguente per ogni istante generico t :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}_0, t_0) \cdot d\mathbf{x} = 1 \quad [18.46b]$$

cioè, in assenza di fenomeni di rimozione, una particella emessa in P_0 a t_0 , negli istanti successivi da qualche parte dovrà pur stare. Si noti che nella definizione precedente, per semplicità, si è ipotizzato formalmente che il PBL fosse di dimensioni infinite. Per ricondursi al caso reale di dimensioni finite, è sufficiente che la funzione di densità di probabilità sia diversa da zero solo all'interno del PBL.

È però molto limitante considerare il caso di una singola particella; infatti, i casi reali vedono sempre l'emissione di un gran numero di particelle in punti diversi dello spazio e ad istanti temporali differenti. Per tener conto di ciò, conviene definire una funzione $S(\mathbf{x}, t)$ che descrive la distribuzione nello spazio e nel tempo delle particelle emesse e che si esprime come *numero di particelle emesse nell'unità di tempo e in ogni volume unitario di fluido centrato sulla posizione $\mathbf{x}$* . Questa funzione è esattamente la stessa incontrata al Paragrafo 18.2.1 dove sono state presentate le forme che assume in presenza di sorgenti puntuali, lineari ed areali, salvo ricordare che ora la funzione $\delta(\mathbf{x})$ è effettivamente la funzione Delta di Dirac le cui proprietà integrali sono indispensabili nella formulazione integrale dell'espressione probabilistica della concentrazione media. È immediato convincersi che il valore medio (il valore atteso) della concentrazione della specie inquinante in un punto $P(\mathbf{x})$ al tempo t è data dalla relazione:

$$\bar{C}(\mathbf{x}, t) = \int_{t_0}^t \left(\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t') \cdot S(\mathbf{x}', t') d\mathbf{x}' \right) \cdot dt \quad [18.47a]$$

Evidentemente, per come è scritta, questa relazione rappresenta solo la concentrazione nel punto di interesse derivante dalle emissioni attive nell'intervallo di tempo tra t_0 e t , ignorando invece tutte quelle particelle già presenti al tempo t_0 e che si vengono a trovare distribuite nello spazio. Per come è stata calcolata, la concentrazione media della relazione precedente è pari al numero

di particelle Lagrangiane nell'unità di volume (per esempio in un metro cubo) ad un certo istante. Ma, ogni particella Lagrangiana rappresenta un *cluster* di molecole di una specie chimica ben precisa e perciò ad ogni particella può essere attribuita una massa M pari alla massa del *cluster di molecole*. Quindi tra la concentrazione della (18.47a) e la concentrazione *convenzionale* esiste un'evidente proporzionalità diretta, dove il coefficiente di proporzionalità è proprio la massa M della particella. Quindi, come sottolineato da Tampieri (2017), la *pdf* e la concentrazione convenzionale sono sostanzialmente sinonimi.

La densità di probabilità della presenza di una particella nella posizione $\mathbf{x}$ al tempo t , qualunque sia stato il suo punto di emissione e l'istante in cui essa è stata emessa, può anche essere espressa in una maniera differente. Infatti (Seinfeld e Pandis, 1998) si può anche definire una nuova densità di probabilità, nota come densità di probabilità di transizione della particella $Q(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t')$. Essa rappresenta la probabilità per unità di volume che, se la particella si trova nella posizione $\mathbf{x}'$ al tempo t' , essa arriverà alla posizione $\mathbf{x}$ al tempo t . Inoltre, al tempo t_0 in $\mathbf{x}_0$ normalmente sono già presenti particelle provenienti da ogni origine e ciò comporta una concentrazione media in $\mathbf{x}_0$ a t_0 pari a $\bar{C}(\mathbf{x}_0, t_0)$. Quindi, tenendo conto sia delle particelle emesse nell'intervallo temporale che intercorre tra t_0 e t che di quelle che già erano presenti all'istante iniziale t_0 ed erano distribuite nello spazio fisico, il valor medio della concentrazione della specie inquinante (sempre espresso come numero di particelle per unità di volume) può essere espresso anche dalla più generale relazione seguente:

$$\begin{aligned} \bar{C}(\mathbf{x}, t) = & \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} Q(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}_0, t_0) \cdot \bar{C}(\mathbf{x}_0, t_0) \cdot d\mathbf{x} \\ & + \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{t_0}^t Q(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t') \cdot S(\mathbf{x}', t') \cdot dt' d\mathbf{x} \end{aligned} \quad [18.47b]$$

in cui il primo membro a destra rappresenta il contributo alla concentrazione media delle particelle presenti all'istante t_0 ed il secondo termine tiene conto delle particelle aggiunte dalla sorgente nell'intervallo $t'-t_0$. Questa è la relazione fondamentale dell'approccio Lagrangiano alla dispersione degli inquinanti in aria (secondo l'approccio di campo) e descrive l'evoluzione nello spazio e nel tempo della concentrazione media delle sostanze inquinanti emesse nel *PBL*. La determinazione del valor medio della concentrazione in $\mathbf{x}$ al tempo t , una volta noto il valor medio della concentrazione in $\mathbf{x}_0$ a t_0 ed il termine di sorgente $S(\mathbf{x}', t')$, richiede la valutazione della probabilità di transizione $Q(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t')$, cosa ovviamente non banale! Se la densità di probabilità Q è nota per $\mathbf{x}$, $\mathbf{x}'$, t e t' , la concentrazione media in $\mathbf{x}$ e t può essere calcolata risolvendo la (18.45b). Ci sono tuttavia due sostanziali problemi connessi con l'uso di questa relazione. Per prima cosa essa vale solo in assenza di reazioni chimiche, visto che è virtualmente impossibile determinare se la sostanza inquinante considerata di concentrazione c sia coinvolta in reazioni chimiche non lineari con altre specie presenti nel fluido a concentrazioni comparabili (Lamb, 1980). In secondo luogo, una conoscenza così completa delle proprietà della turbolenza atmosferica, necessarie per determinare la densità di probabilità di transizione Q , non è in generale disponibile, salvo in situazioni molto semplici oppure impiegando complesse tecniche numeriche (Deardorff 1970) descritte nell'approccio campionario.

In condizioni idealizzate stazionarie ed omogenee è possibile ottenere, con notevoli complicazioni formali, delle soluzioni analitiche della relazione generale Lagrangiana per la concentrazione media. Senza mostrare i dettagli, Seinfeld e Pandis, (1998) ottengono anche dall'approccio Lagrangiano la formulazione Gaussiana Puff (loro paragrafo 17.4.3, pagg. 889-892) e la formulazione Gaussiana Plume (loro paragrafo 17.6.1, pagg. 893-895) ipotizzando, anche in questo caso, che l'interfaccia aria-suolo sia una barriera riflettente e che il vento medio sia costante e diretto secondo l'asse x .

18.4 LIMITAZIONI DI UN MODELLO EULERIANO CON CHIUSURA DEL PRIMO ORDINE

La Teoria Statistica di Taylor, anche se a rigore limitata ad una turbolenza omogenea e stazionaria, è del tutto generale e descrive come un insieme di particelle emesse in un punto dello spazio ad un certo istante si disperdono, discostandosi dalla loro posizione iniziale. La misura di questa dispersione in una generica direzione i -esima è la deviazione standard σ_i della posizione delle particelle in questa direzione espressa dalla relazione (18.10). La Teoria di Taylor, applicata alle tre direzioni cartesiane, descrive quindi in termini del tutto generali la dispersione di particelle ed afferma che:

- le varianze $\sigma_x^2, \sigma_y^2, \sigma_z^2$ dipendono ciascuna da uno specifico Tempo di Scala Lagrangiano (in generale uno per la componente verticale ed un altro per le componenti orizzontali) che, come ci si ricorderà, è intimamente legato all'analogo Tempo di Scala Euleriano;
- tutte queste varianze sono proporzionali al tempo t (tempo necessario alle particelle per andare dal punto di emissione al punto di osservazione) nel caso in cui t è molto maggiore del tempo di Scala Lagrangiano;
- tali varianze sono proporzionali a t^2 quando t è molto minore del Tempo di Scala Lagrangiano;

Per comprendere meglio la portata della questione, è necessario fare alcune considerazioni. In primo luogo, dobbiamo ricordare che la descrizione Lagrangiana e la descrizione Euleriana sono tra loro del tutto equivalenti, ma l'aver considerato come entrambe le visioni portino a relazioni analitiche potenzialmente utilizzabili quando vengono ipotizzate drastiche semplificazioni della realtà può aver fatto perdere di vista un fatto importante: le due visioni sono tra loro del tutto equivalenti solo quando nella visione Euleriana non viene introdotto alcun tipo di chiusura. Ma quando nel modello Euleriano viene introdotta la chiusura di tipo K , le cose stanno ancora così? È una domanda di fondamentale importanza e merita di essere affrontata con tutte le attenzioni del caso.

Introdurre la chiusura di tipo K nel modello Euleriano per la concentrazione media significa esprimere tutti i flussi turbolenti della specie chimica nelle tre direzioni cardinali in termini di gradienti della concentrazione media nelle medesime direzioni, cioè in pratica significa ipotizzare che:

$$F_x^c = -K_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} \quad F_y^c = -K_{yy} \frac{\partial C}{\partial y} \quad F_z^c = -K_{zz} \frac{\partial C}{\partial z} \quad [18.48a]$$

Impiegando questa chiusura, è stata ottenuta l'equazione semiempirica della dispersione e le varie soluzioni analitiche *puff* e *plume*. Inoltre, si è visto che tra i coefficienti di diffusività turbolenta ed i parametri di dispersione $\sigma_x^2, \sigma_y^2, \sigma_z^2$ deve valere la relazione seguente:

$$\sigma_i^2 = 2K_{ii} t \quad i = x, y, z \quad [18.48b]$$

Perché essa sia valida, (Venkatram 1988) bisogna che tra le due entità sussista la relazione differenziale seguente che meglio evidenzia la loro interconnessione:

$$\frac{d\sigma_i^2}{dt} = 2K_{ii} \quad i = x, y, z \quad [18.48c]$$

Quindi, il coefficiente di diffusività turbolenta per una direzione i -esima è proporzionale alla variazione nel tempo della varianza della dispersione delle particelle in quella direzione. Dato che i coefficienti di dispersione turbolenta sono stati introdotti per rappresentare il grado di turbolenza dell'atmosfera, essi possono variare da punto a punto e da istante ad istante se la turbolenza non è stazionaria, omogenea ed isotropa, ma in un certo punto e ad un certo istante essi devono essere costanti, e ciò a prima vista parrebbe logico visto che sono di fatto una proprietà del campo di

moto. Ma questo ragionamento implica anche che le particelle emesse nell'aria non abbiano alcuna memoria della propria storia passata, per cui due particelle distinte di provenienza diversa, nello stesso punto dello spazio e al medesimo istante dovrebbero *vedere* coefficienti di diffusività turbolenta identici. Ma è proprio così?

Per poter rispondere a questa domanda conviene abbandonare la visione Euleriana con chiusura K ed affidarci alla visione Lagrangiana, rappresentata in questo caso dalla Teoria di Taylor. Essa afferma che per una generica direzione i -esima vale la relazione (18.10) che, opportunamente riscritta, diventa:

$$\sigma_i^2(t) = 2\sigma_{ii}^2 \int_0^t (t - \tau) \cdot \rho_{Li}(\tau) \cdot d\tau \quad i = x, y, z \quad [18.49a]$$

dove con σ_{ii} s'intende la deviazione standard della velocità della particella nella direzione i -esima. Si ricordi che tale variabile, di tipo Lagrangiano, coincide con la analoga variabile Euleriana nello stesso punto e nel medesimo istante se la turbolenza è stazionaria, omogenea ed isotropa. Inoltre, lontano dal punto di emissione, cioè quando $t \rightarrow \infty$, essa si riduce a:

$$\sigma_i^2 = 2\sigma_{ii}^2 \cdot t \cdot T_{Li} \quad [18.49b]$$

cosa che, operativamente si ha quando $t \gg T_{Li}$. Quindi dalla (18.48c):

$$K_{ii} = \frac{1}{2} \frac{d\sigma_i^2}{dt} = \sigma_{ii}^2 \cdot T_{Li} \quad [18.49c]$$

Questa equazione afferma che, a grande distanza dal punto di emissione (o, che è lo stesso, per tempi di volo superiori al tempo di Scala Lagrangiano), la variazione temporale della dispersione delle particelle è direttamente proporzionale a σ_{ii} (che è una proprietà sia Lagrangiana che Euleriana del moto del fluido) ed al Tempo di Scala Lagrangiano che non dipende dalla storia della particella, ma dal tipo di turbolenza presente nell'ambiente in cui essa si muove. Quindi, la dispersione delle particelle a grandi distanze dal punto di emissione non dipende dal tempo di volo. In sostanza, la medesima cosa viene affermata anche dal modello Euleriano con chiusura K . In questo caso i due approcci sono del tutto equivalenti e la relazione (18.49c) stabilisce che i coefficienti di diffusività turbolenta (visione Euleriana) sono pari al prodotto della varianza della velocità delle particelle Lagrangiane (identica alla varianza della velocità Euleriana in quel punto e in quell'istante) per il Tempo di Scala Lagrangiano.

Se, invece, consideriamo posizioni prossime al punto di emissione (o, che è lo stesso, per tempi di volo molto inferiori al tempo Lagrangiano di scala), cioè quando $t \rightarrow 0$ e quindi quando $t \ll T_{Li}$, la relazione (18.49a) si riduce alla forma seguente:

$$\sigma_i^2 = 2\sigma_{ii}^2 \cdot t^2 \quad [18.50a]$$

cioè:

$$\frac{d\sigma_i^2}{dt} = 2\sigma_{ii}^2 \cdot t \quad [18.50b]$$

Secondo questa relazione le particelle emesse, disperdendosi nello spazio, mantengono la memoria della loro storia passata e ciò lo si riscontra anche nella loro dispersione. Ciò non viene predetto dal modello Euleriano a chiusura K , come risulta evidente dalla relazione (18.49c). L'unica maniera per riconciliare le due visioni sarebbe ipotizzare che il coefficiente di diffusività turbolenta sia una funzione del tempo di volo delle particelle. Ma ciò sarebbe assurdo perché se fosse vero, K_{ii} nello stesso punto dello spazio e nello stesso istante dovrebbe avere valori differenti per due pennacchi provenienti da due sorgenti differenti, sopravvento al punto considerato, cioè il coefficiente di diffusività turbolenta dipenderebbe dalla geometria della disposizione delle sorgenti e non solo dallo stato di turbolenza dell'aria. Tutto ciò evidenzia la *debolezza del concetto di diffusività turbolenta* e, a maggior ragione, la debolezza del tipo di modello che l'adotta, cioè il modello Euleriano a chiusura K , rendendolo inutilizzabile a distanze dall'emissione inferiori a:

$$X = \max(u_i \cdot T_{Li}) \quad i = x, y, z \quad [18.51]$$

Questa considerazione deve essere sempre tenuta presente quando si impiega un modello di dispersione Euleriano con chiusura K che non potrà fornire informazioni realistiche in prossimità delle sorgenti di emissione.

18.5 OSSERVAZIONI CONCLUSIVE

In questo Capitolo si è visto come la dispersione degli inquinanti nel *PBL* sia governata in maniera preponderante dalla turbolenza. Anche se, sia dall'approccio Euleriano che dall'approccio Lagrangiano, sono state ottenute relazioni di base che descrivono matematicamente la dispersione degli inquinanti in aria, si è constatato tuttavia che tali relazioni non sono immediatamente utilizzabili per effettuare simulazioni modellistiche e solo in situazioni altamente idealizzate sono state ottenute soluzioni analitiche che, almeno in linea di principio, potrebbero essere usate in pratica. Come si vedrà nel seguito, anche in questi casi le soluzioni trovate, per quanto semplici, non possono essere usate immediatamente ed acriticamente, ma in esse si devono inserire alcuni elementi più o meno semi-empirici che, a questo punto, consentono di adattare la struttura dei modelli alla realtà sperimentale. Ciò dà luogo ad una serie di modelli di dispersione degli inquinanti nel *PBL* effettivamente usabili, ciascuno con le proprie caratteristiche e le proprie limitazioni. Nella pratica corrente i modelli di dispersione devono rispondere ad alcune esigenze che hanno determinato lo svilupparsi di classi di modelli ben precisi.

La prima esigenza da soddisfare è quella ingegneristica. Molto frequentemente è necessario realizzare stime di prima approssimazione dell'impatto sulla qualità dell'aria di un insieme definito di sorgenti (astrazioni di emissioni industriali o urbane) di un dato territorio. Per questa attività sono necessari modelli ragionevolmente semplici e veloci che consentano calcoli ripetuti, spesso finalizzati ad individuare la configurazione impiantistica che rappresenta un buon compromesso tra l'impatto sull'ambiente e l'economicità. In questi casi non è importante una precisione assoluta nelle simulazioni e le ipotesi che hanno condotto alla soluzione Gaussiana stazionaria non paiono porre limitazioni drammatiche al loro impiego. Da queste esigenze sono nati i *modelli stazionari*, tanto famosi, ed in particolare quelli *Gaussiani Stazionari*. Questa classe di modelli, che ha fatto la storia recente della modellistica della dispersione degli inquinanti in atmosfera, è molto numerosa e molto usata. Questi modelli non possono risolvere tutti i problemi di interesse, tuttavia la loro utilità è indubbia. Purtroppo, spesso essi vengono utilizzati anche in situazioni non appropriate, causando gravi problemi pratici.

Proprio per ovviare ad alcuni di questi problemi, pur rimanendo nell'ambito di una modellistica semplice ed usabile anche a scopi ingegneristici, sono state sviluppate altre classi di modelli stazionari. La prima di queste è la classe dei *modelli ibridi*. Questi modelli hanno la caratteristica di fondere la struttura stazionaria ed algebrica del modello Gaussiano stazionario con la complessità della turbolenza del *PBL*. Al termine delle ricerche sulla turbolenza del *PBL* nelle situazioni convettive si è studiato il modo di portare nel modello Gaussiano tali risultati, pur mantenendone inalterata la semplicità. Ciò fu possibile grazie alla sostituzione della classica dispersione verticale degli inquinanti di forma Gaussiana con una distribuzione non simmetrica, conseguenza diretta della struttura a grandi vortici tipica del *PBL* convettivo. Questi modelli sono relativamente recenti e richiedono ancora studi per la loro messa a punto e molto tempo per sostituire completamente il glorioso modello Gaussiano stazionario.

Esiste comunque un limite nell'impiego dei modelli stazionari e tale limite è dettato sia dalla complessità del territorio da simulare che dalla sua estensione. In entrambi i casi, l'ipotesi di stazionarietà e di omogeneità non può essere più mantenuta e quindi i modelli stazionari devono essere abbandonati. Una soluzione a ciò è data, almeno in linea di principio, dalla seconda soluzione analitica trovata, quella Gaussiana *puff*. Tale approccio non è nuovo, ma solo la recente disponibilità di computer di piccole dimensioni ma di grande potenza li ha resi popolari. Ora i modelli Gaussiani *puff* costituiscono una famiglia molto importante e molto usata, soprattutto per

ricostruire lo stato della qualità dell'aria su territori vasti e complessi. Il problema del loro utilizzo sta nel fatto che sono molto esigenti dal punto di vista meteorologico, visto che richiedono come informazione principale il campo di vento tridimensionale e informazioni più o meno dettagliate sulla turbolenza del *PBL*. Non possono quindi essere usati da soli, ma in unione con modelli meteorologici di *PBL* (prognostici o diagnostici) che forniscano loro le informazioni essenziali per il funzionamento.

Anche questi modelli mostrano limiti quando la situazione orografica è molto complessa o quando si sia interessati ad una ricostruzione dettagliata della distribuzione spazio-temporale della concentrazione dei vari inquinanti. Per un certo periodo si è pensato che l'integrazione diretta dell'equazione base dell'approccio Euleriano fosse la maniera ideale per risolvere il problema. Nacquero così i modelli *Euleriani numerici* con vari tipi di chiusura, la più usata delle quali è certamente la chiusura di tipo *K*. I continui insuccessi ottenuti soprattutto nelle situazioni convettive, anche se alimentati con meteorologia derivante da modelli numerici del *PBL* molto raffinati, hanno scoraggiato il loro impiego e la realizzazione di codici di calcolo. La ragione di tutto ciò sta nella chiusura *K* da un lato e dalle osservazioni fatte sul concetto di diffusività turbolenta espresse al termine del paragrafo precedente. Tali modelli costituiscono, tuttavia, l'unico strumento ad oggi disponibile quando si è costretti a simulare la dispersione di inquinanti reattivi chimicamente e quando si è costretti a simulare il trasporto di polveri di origine naturale (sahariane) su grandi distanze. Attualmente esistono vari modelli di questo tipo in cui è stata inserita tutta la chimica dell'atmosfera e, usati su domini di grandi dimensioni e con inventari delle emissioni particolarmente dettagliate, costituiscono lo strumento principale per la ricostruzione, la valutazione e la previsione della qualità dell'aria dalla scala cittadina alla scala nazionale.

Da quanto presentato in questo capitolo parrebbe che l'unico approccio sterile dal punto di vista della creazione di modelli effettivamente usabili sia l'approccio Lagrangiano. Effettivamente tale approccio nella sua complessità formale intimidisce non poco. Tuttavia, già agli inizi dell'attività modellistica tale approccio ha rappresentato per la dispersione degli inquinanti chimicamente inerti un punto di riferimento molto importante. L'intuizione che ha dato luogo alla produzione di uno dei più bei modelli dispersivi è stato quello di domandarsi che tipo di processo stocastico potesse rappresentare la dispersione degli inquinanti nel *PBL*. Una volta intuito che tali processi potevano essere, con buona approssimazione, considerati *Processi Markoviani Continui*, fu sufficiente applicare le ben note proprietà di tali processi per individuare una strada modellistica molto interessante che ha condotto ai *modelli Lagrangiani a particelle*. La nascita di tali modelli ed il loro utilizzo nelle varie situazioni pratiche ha evidenziato una cosa interessante dal punto di vista pratico. Il modello di dispersione a particelle non può vivere da solo ed il suo successo dipende in misura determinante dalla bontà della descrizione della meteorologia media ma, soprattutto, della turbolenza del *PBL*. Un modello a particelle può simulare una data situazione reale bene o male a seconda di quanto bene (o male) è stata ricostruita la meteorologia e soprattutto la micrometeorologia. La Teoria della Similarità estesa a tutto il *PBL* (Cap. 8) e sofisticati modelli numerici di *PBL* con chiusure almeno del tipo Mellor-Yamada possono garantire in condizioni non patologiche un'ottima informazione meteorologica e micrometeorologia che i modelli Lagrangiani a Particelle possono sfruttare al meglio. E finalmente, dopo tanta storia di modelli differenti, dopo tante battaglie su particolari modellistici a posteriori irrilevanti, finalmente si ritorna a considerare la dispersione degli inquinanti in atmosfera come un processo non distinto dalla meteorologia, ma come un suo aspetto particolare. Finalmente il cerchio si è chiuso!

Che ci prospetta il futuro? La storia delle varie classi di modelli è parallela, almeno in parte, alla storia dell'evoluzione dei computer, sempre più potenti e sempre più diffusi. Ora chiunque dispone di computer, anche solo per giocare, che hanno potenze di calcolo che Deardorff nella sua prima simulazione della dispersione di particelle poteva solo sognare. Questa disponibilità e potenza di calcolo è sempre più a portata di mano. Così non è un sogno prevedere che i modelli Euleriani integrati, con chiusure di ordine superiore al primo, capaci di trattare contemporaneamente la meteorologia, la dispersione degli inquinanti, i fenomeni di deposizione e la chimica dell'atmosfera, già oggi esistenti ed utilizzati, possano aumentare sempre di più la propria risoluzione spaziale e temporale seguendo la logica LES o addirittura DNS. E cosa si può

prevedere per i modelli Lagrangiani a particelle? Come minimo potremo aumentare a dismisura il numero di particelle trattate, migliorandone proprietà statistiche e rendendo ancora più realistiche le ricostruzioni dei campi di concentrazione medie anche in geometrie particolarmente difficili come i centri abitati; forse potremo migliorare e raffinare le metodologie di impoverimento dovute ai processi di deposizione ed inserire una chimica dell'atmosfera sempre meno semplificata. Ma soprattutto potremo determinare non solo i campi medi della concentrazione delle varie sostanze inquinanti, ma anche la loro distribuzione di probabilità per poter efficacemente trattare tematiche molto attuali e sfuggenti come l'impatto tossicologico ed olfattivo, come vedremo nell'ultimo Capitolo del libro.

PROBLEMI

- P18.01 Limitando l'attenzione al moto delle particelle nel piano (x,z), si ipotizzi che ogni particella venga trasportata come un punto materiale alla velocità di 1 m/s lungo la direzione x mentre si ipotizzi che le particelle non siano soggette a moto medio verticale. Se si considera un time step $\Delta t = 1$ s e si ipotizza che ad ogni time step il moto di ogni singola particella sia di pura traslazione lungo l'asse delle x mentre lungo la direzione z segue un modello *Random Walk*, scrivere un programma di calcolo che descrive il moto di tutte le particelle nell'intervallo di tempo tra 0 e 2000 secondi. Disegnare il risultato ottenuto e verificare che la varianza dello spostamento medio verticale delle particelle aumenta linearmente col tempo.
- P18.02 Si consideri il problema precedente. Utilizzando il programma sviluppato, verificare che la densità di probabilità della dispersione delle particelle alle varie distanze dal punto di emissione è Gaussiana.
- P18.03 Si consideri il piano verticale (x,z) e si ipotizzi che N particelle (per esempio 1000) emesse nella posizione $x = 0$ e $z = 0$ venga trasportata deterministicamente di $\Delta x = 1$ ad ogni Δt , mentre si sposti di $\Delta z = 1, 0, -1$ con probabilità $1/3$. Si scriva un programma che simula la passeggiata a caso (Radon Walk) di queste particelle e si verifichi che quando N è sufficientemente elevato, la distribuzione della posizione z delle particelle ad una distanza L lontano dal punto di emissione risulta praticamente Gaussiana.
- P18.04 Trovare la relazione analitica che esprime il Tempo di Scala Lagrangiano assumendo che il coefficiente di Autocorrelazione sia pari a $R_L(t) = \exp(-at^2)$
- P18.05 Dimostrare come si giunge alla relazione (18.20c) partendo dall'equazione generale di conservazione della specie chimica (18.20b).
- P18.06 Dimostrare la relazione (18.23)
- P18.07 Dimostrare come varia nel tempo e dove è localizzato il valore massimo previsto dalla formulazione Gaussiana base puff che tiene conto della barriera impenetrabile costituita dall'interfaccia aria-suolo
- P18.08 Dedurre la relazione (15.38b) che esprime la concentrazione media sottovento di una sorgente lineare di lunghezza infinita.
- P18.09 Rifare in tutti i dettagli i calcoli descritti nell'Esercizio 18.6
- P18.10 Rifare in tutti i dettagli i calcoli dell'Esercizio 18.7.
- P18.11 Dimostrare la relazione (18.2c)

19. IL MODELLO STAZIONARIO PLUME

Con questo Capitolo iniziamo la presentazione sistematica dei principali modelli con cui viene simulata la dispersione in aria delle sostanze (gassose o meno, inquinanti o meno) e proprio per questo è necessario premettere subito alcune importanti precisazioni. Nel precedente Cap. 18 abbiamo esposto le basi teoriche della dispersione di sostanze passive nell'atmosfera, in particolare nel *PBL*, e ciò ha consentito di individuare due *strade* possibili per descrivere questo fenomeno: una strada Euleriana ed una *strada* Lagrangiana entrambe teoricamente fondate e del tutto equivalenti. Per ognuna di esse sono state presentate relazioni matematiche più o meno complesse che le sintetizzano; tuttavia, esse costituiscono solo un *modello teorico* della dispersione delle sostanze in aria che deve essere *calato* nelle realtà applicativa, quando, per esempio, è necessario stimare il possibile impatto sulla qualità dell'aria dovuto ad una ciminiera industriale o ad un'arteria stradale, oppure quando è necessario prevedere l'inquinamento atmosferico in un dato territorio. In questi casi pratici bisogna che dai modelli teorici (Lagrangiano o Euleriano) sia possibile derivare un insieme di equazioni (algebriche o differenziali) che siano codificabili con ragionevole semplicità in opportuni *codici di calcolo*, cioè programmi per computer che effettivamente realizzino i calcoli richiesti. Non sempre (o meglio quasi mai) i modelli teorici si prestano direttamente a ciò.

In pratica, un modello di dispersione di tipo applicativo (cioè che dà origine ad un equivalente codice di calcolo per computer):

- parte da un insieme teorico di relazioni che descrivono, o secondo la visione Euleriana o secondo la visione Lagrangiana, la dispersione in aria delle sostanze,
- opera su di esso una serie di semplificazioni per renderlo adatto alla descrizione di un opportuno sottoinsieme di situazioni reali,
- lo codifica in termini matematici e lo implementa in termini numerici in un codice di calcolo per computer.

Per rendere più chiaro tutto ciò, conviene considerare alcune situazioni reali. Se siamo interessati a verificare il possibile impatto di un impianto industriale sulla distribuzione nello spazio e nel tempo di alcuni inquinanti particolari come il biossido di azoto o il PM_{10} in un territorio prossimo all'impianto e ciò lo facciamo per verificare se tale impianto non altererà significativamente la qualità dell'aria della zona o per verificare quale possa essere l'altezza che dovranno avere le ciminiere dell'impianto per minimizzarne l'impatto, non è necessario complicarci la vita subito. È più conveniente impiegare un modello di dispersione il più semplice possibile che ignori la chimica dell'atmosfera e certi dettagli meteorologici e micrometeorologici, consentendoci però di ottenere risposte rapide e a costi computazionali bassi. Ciò che si otterrà sarà l'*ordine di grandezza* dell'impatto di questa possibile installazione industriale, cosa che ci consentirà di prendere subito delle decisioni importanti. Se, per esempio, i risultati ottenuti evidenziassero un impatto eccessivo rispetto ai limiti di legge, ciò potrebbe essere sufficiente per escludere a priori la sua possibile realizzazione oppure potrebbe essere necessario verificare varianti impiantistiche alternative. Per esempio, potremmo aumentare sistematicamente l'altezza delle ciminiere dell'impianto fino a ricondurci ad una situazione per cui le stime modellistiche evidenziano una situazione accettabile. Per fare ciò è necessario un impiego estensivo del modello semplificato selezionato (che di fatto è un modello di *screening*) che però non presenterebbe problemi visto i suoi bassi costi computazionali. A questo punto è il caso di vederci chiaro e quindi entrare nel dettaglio. Consideriamo quindi un modello di dispersione con meno semplificazioni che richiede dettagli meteorologici e micrometeorologici maggiori e da esso otterremo una ricostruzione

decisamente più realistica dell'impatto dell'impianto, ovviamente a costi computazionali maggiori. Di fatto, in molti casi pratici è possibile (e conveniente) utilizzare una *sequenza* di modelli diversi a complessità crescente per ottenere nel minor tempo possibile e col minor costo (umano e computazionale) possibile i risultati voluti. Ci sono, però, anche casi in cui ciò non è possibile. Un esempio estremo di ciò è costituito dalla previsione della qualità dell'aria in un dominio regionale finalizzato all'individuazione precoce di situazioni di crisi ambientale. In questo caso non c'è scelta: si deve adottare il modello più realistico e più completo possibile, che tenga conto sia delle peculiarità meteorologiche e micrometeorologiche della zona, sia anche dell'intricata chimica dell'atmosfera ed il modello non potrà che essere di una complessità formidabile.

Comunque, bisogna sempre ricordare che qualsiasi modello applicativo per la simulazione della dispersione in aria di una sostanza, una volta implementato in un codice di calcolo per computer, è di fatto un algoritmo numerico più o meno complesso che richiede in *input*:

- il quadro emissivo che si vuole (o si deve) considerare,
- il quadro territoriale che caratterizza il dominio spaziale per cui si realizzano le simulazioni modellistiche (orografia, *land-use*, presenza di mare o specchi d'acqua, presenza di città, ecc.),
- il quadro meteorologico e micrometeorologico del periodo di tempo considerato nella simulazione,
- la tipologia di sostanze disperse in aria (o che si formano per reazioni chimiche) della cui concentrazione si desidera l'evoluzione nello spazio e nel tempo,

e fornisce in *output* la distribuzione spaziale e temporale della concentrazione (normalmente del valor medio della concentrazione) delle sostanze cui si è interessati.

La trattazione che faremo parte dal più semplice modello di dispersione degli inquinanti possibile, dal modello che deriva più o meno direttamente dalla soluzione Gaussiana *plume* del modello Euleriano e del modello Lagrangiano.

Il *modello Gaussiano Stazionario Plume* (a pennacchio) è, in assoluto, il modello di simulazione della dispersione degli inquinanti in atmosfera più semplice e più usato nella pratica corrente, soprattutto per calcoli approssimati e di tipo ingegneristico. È stato il primo ad essere usato negli Stati Uniti, inizialmente come strumento per stimare la dose alla popolazione derivante dalla presenza e dall'operatività delle varie centrali nucleari di produzione elettrica e le possibili ricadute derivanti da possibili incidenti in questi impianti (Slade, 1968). Successivamente il suo impiego si è esteso anche alla previsione dell'impatto delle sorgenti inquinanti, soprattutto industriali e stradali, sulla Qualità dell'Aria e, per lungo tempo, ha costituito lo strumento progettuale più utilizzato nella pianificazione ambientale del territorio. La sua semplicità, la sua facilità di programmazione e la sua intrinseca capacità ad estendere il proprio ambito di previsione interiorizzando descrizioni semi-empiriche di fenomeni fisici molto complessi, ne fanno ancora oggi uno strumento di analisi molto utile, soprattutto quando le informazioni meteorologiche disponibili sono poco abbondanti e poco raffinate.

I suoi fondamenti teorici possono essere ritrovati, almeno formalmente, sia nell'approccio *Euleriano* sia in quello *Lagrangiano*, tuttavia, come sarà più chiaro nel seguito, essi fanno solo da ossatura ad un edificio modellistico che, alla fine, è prevalentemente di tipo *semi-empirico*. In effetti la soluzione stazionaria dell'equazione base dell'approccio Euleriano relativa ad una emissione di tipo puntuale e con tasso di emissione stazionario porta, dopo l'adozione di un notevole numero di semplificazioni, ad una relazione che descrive una dispersione degli inquinanti nel *PBL* di tipo Gaussiano. Anche l'approccio Lagrangiano, quando prende in considerazione emissioni continue in un fluido con statistica Gaussiana, omogenea e stazionaria, porta ad una relazione formalmente identica. Queste deduzioni analitiche sono state ottenute risolvendo le equazioni base Euleriana e Lagrangiana in condizioni altamente idealizzate e quindi apparentemente molto lontane dalla realtà; tuttavia, il fatto che un modello basato su tali considerazioni sia stato realizzato e usato, spesso con successo, sta a dimostrare che questo approccio in molte occasioni può

essere considerato un'accettabile rappresentazione della realtà.

Vanno premesse, comunque, fin da subito, alcune *considerazioni* sulla *reale applicabilità* di un tale modello. Perché il modello Gaussiano Plume fornisca una descrizione sufficientemente attendibile della distribuzione spazio-temporale della concentrazione degli inquinanti in aria è necessario che:

- il territorio che si sta considerando sia privo di orografia significativa e sia morfologicamente uniforme (non ci devono essere grosse discontinuità nel tipo di suolo, cosa che avviene per esempio quando esiste un centro abitato di ragguardevoli dimensioni nel mezzo di una pianura a prevalente destinazione agricola);
- le sorgenti che emettono l'inquinante siano costituite da ciminiere sufficientemente elevate;
- tali sorgenti emettano con continuità inquinanti chimicamente non reattivi;
- le condizioni meteorologiche varino molto lentamente nello spazio e nel tempo;
- la turbolenza del PBL sia sufficientemente lontana dalla convettività.

Come già discusso, a livello *istantaneo* la dispersione è un fenomeno altamente irregolare anche quando la sorgente è puntuale ed il tasso di emissione è costante, come ben si può vedere nella **Fig. 19.1** in cui viene mostrato, a sinistra, una tipica configurazione istantanea di un *plume* (visto in pianta) e la relativa media a 10 minuti e a 60 minuti. A destra, invece, viene mostrata la distribuzione trasversale della concentrazione istantanea, media su 10 minuti e media oraria.

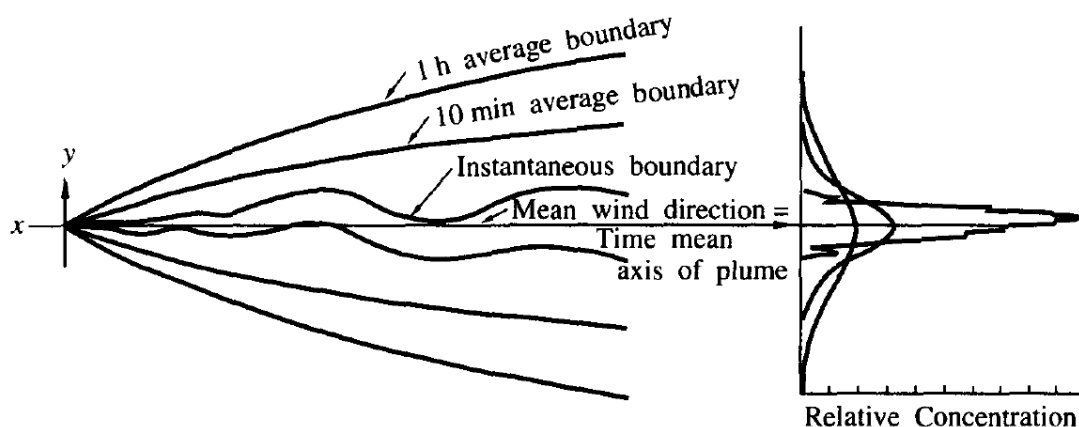


Fig. 19.1: confronto tra dispersione istantanea e media. A sinistra: vista in pianta del plume istantaneo, medio su 10' e medio su 60'. A destra: distribuzione trasversale della concentrazione istantanea, media su 10' e su 60' (Seinfeld e Pandis, 1998)

Se, però, consideriamo la dispersione media su periodi sufficientemente lunghi (i tempi di mediazione considerati in Micrometeorologia, per essere precisi), allora il *plume* assume maggiore regolarità, come vediamo in figura dopo aver mediato prima per 10' e poi per un'ora. Sulla base di ciò, per ora non consideriamo la concentrazione istantanea, ma solo la concentrazione media su tempi dell'ordine dell'ora. Quindi il modello stazionario Gaussiano sarà costruito solo per descrivere la dispersione media delle emissioni in aria.

Queste limitazioni possono sembrare particolarmente restrittive e, a prima vista, il modello Gaussiano Plume parrebbe totalmente inapplicabile nelle situazioni reali. Viceversa, il suo lungo utilizzo ha mostrato che, se si accetta un certo grado di approssimazione, le previsioni che esso fornisce possono costituire un'utile base conoscitiva per una comprensione preliminare dei fenomeni in atto. Molto si è scritto su questa tipologia di modello e la Bibliografia relativa copre circa mezzo secolo ed è ben riassunta in maniera ragionata in Seinfeld e Pandis (1998) e

Venkatram e Wyngaard (1988). In pratica, con l'aumentare delle disponibilità di calcolo e delle esigenze pratiche, il modello stazionario Gaussiano si è progressivamente esteso euristicamente trattando sorgenti diverse dalle sorgenti puntuali, consentendo la presenza di sorgenti multiple, inserendo progressivamente le conoscenze micrometeorologiche disponibili nelle modalità di dispersione sottovento del *plume*, trattando processi di deposizione (secca ed umida) e, in modo molto semplificato, anche una parte molto ridotta di chimica dell'atmosfera e tenendo conto, anche se in modo semplificato, della presenza di un'orografia non esasperata. Tutte queste estensioni introdotte progressivamente nell'originario modello stazionario Gaussiano *Plume* mono-sorgente costituiscono altrettante *ibridizzazioni* del modello originario con cui si è riusciti a far fronte alla maggior parte delle esigenze di pratico interesse.

Tuttavia, con il sistematico confronto tra le previsioni modellistiche e le evidenze sperimentali è risultato sempre più chiara l'incapacità del Modello Gaussiano Plume di rappresentare con ragionevole realismo le situazioni caratterizzate da convettività media ed elevata. Ciò ha dato l'impulso ad una profonda revisione della logica modellistica che ha condotto alla messa a punto di un nuovo modello stazionario, sempre di tipo algebrico, ma non più Gaussiano (nelle situazioni convettive), noto come Modello Stazionario Ibrido che attualmente costituisce il vero modello di riferimento per le ricostruzioni modellistiche di prima approssimazione della dispersione degli inquinanti in aria.

In questo capitolo innanzitutto descriveremo nei dettagli il Modello Stazionario Gaussiano Plume completo della maggior parte delle ibridizzazioni che ha interiorizzato nei suoi cinquant'anni di vita ed alla fine del capitolo mostreremo come inserire in questa struttura modellistica l'ibridizzazione che gli consente di trattare in modo realistico anche le situazioni convettive facendolo diventare il Modello Stazionario Ibrido.

19.1 STRUTTURA DEL MODELLO GAUSSIANO PLUME

Dopo aver presentato brevemente le condizioni per cui il modello Gaussiano *plume* può essere derivato dalle relazioni che costituiscono l'Approccio Euleriano alla dispersione degli inquinanti in aria ed una sua curiosa deduzione semiempirica che parte da considerazioni puramente fenomenologiche, si presenterà nel seguito del Paragrafo la formulazione analitica di base del modello e le caratteristiche che lo contraddistinguono. L'esposizione si baserà sull'enorme massa di lavori realizzati in quasi mezzo secolo sull'argomento e prenderà come riferimento logico due modelli Gaussiani: il modello ISC3 (US-EPA 1995), che ha costituito per vari decenni il riferimento modellistico per la maggior parte degli studi di *screening* in tutto il mondo, ed il più moderno modello OML (Olesen e al, 2007), che di fatto rappresenta il modello Gaussiano più accurato e più raffinato attualmente disponibile.

19.1.1 DEDUZIONE DEL MODELLO GAUSSIANO PLUME

19.1.1.1 Deduzione dal modello Euleriano a chiusura *K*

La derivazione formale del modello matematico che costituisce la base del Modello Gaussiano può essere ottenuta sia impiegando l'Approccio Lagrangiano che l'Approccio Euleriano (Rote 1980). Se consideriamo, per semplicità concettuale, l'Approccio Euleriano con una chiusura locale del primo ordine di tipo *K*, in un punto $\mathbf{x} = (x, y, z)$ del *PBL* al tempo t la concentrazione media $C(x, y, z; t)$ di una sostanza passiva, chimicamente inerte e non soggetta a processi di rimozione, è espressa dalla relazione:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \frac{\partial C}{\partial x} + V \frac{\partial C}{\partial y} + W \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) + Q \cdot \delta(x_s) \cdot \delta(y_s) \cdot \delta(h_s) \quad [19.1a]$$

dove il termine di sorgente è stato scritto in modo da indicare una *sorgente puntiforme* localizzata nel punto di coordinate (x_s, y_s, h_s) che rappresenta schematicamente una ciminiera industriale che emette fumi ad una quota h_s , da qui la presenza delle funzioni Delta. Questa equazione rappresenta una situazione del tutto generale. Introduciamo ora alcune ipotesi semplificative

- per prima cosa, ipotizziamo di trattare una situazione stazionaria (o meglio quasi-stazionaria) in cui sia le emissioni che la meteorologia variano lentamente col tempo. In questo caso la derivata parziale della concentrazione media rispetto al tempo si annulla;
- in secondo luogo, semplifichiamo drasticamente il campo di moto che caratterizza il *PBL* ipotizzando che le componenti orizzontali medie U e V siano costanti nello spazio, anche in verticale, e che la componente media verticale W sia ovunque nulla. Così facendo, inevitabilmente si ignora il tipico profilo verticale del vento e non si tiene conto del bilancio di massa;
- immaginiamo poi che gli assi cartesiani adottati abbiano l'origine alla base del punto di emissione, cioè che $x_s = y_s = 0$. Orientiamo, poi, gli assi cartesiani in modo tale che l'asse x sia orientato lungo la direzione del vento medio. In questo caso si ha che sia V che W risultano ovunque nulle;
- oltre ad avere una velocità del vento costante, anche in verticale, ipotizziamo inoltre che i coefficienti di diffusività turbolenta K_x , K_y e K_z sia costanti nello spazio. Ipotizziamo poi una completa omogeneità orizzontale in modo tale che $K_x = K_y$;
- la sorgente considerata, che è puntiforme e che è l'astrazione dell'emissione da un camino elevato, emette con continuità la sostanza passiva e chimicamente inerte ad un tasso pari a q ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$);
- la presenza del suolo rappresenta una barriera che ipotizziamo totalmente impenetrabile visto che si è deciso di ignorare i processi di deposizione. Ciò può essere rappresentato matematicamente dal fatto che il flusso verticale della sostanza passiva attraverso il suolo, cioè a $z = 0$, deve essere nullo, cioè che:

$$-K_z \left. \frac{\partial C}{\partial z} \right|_{z=0} = 0 \quad [19.1b]$$

- un'ulteriore ipotesi che adottiamo è che il trasporto orizzontale della sostanza lungo la direzione del vento medio sia molto superiore alla diffusione turbolenta in questa direzione e ciò comporta che:

$$U \frac{\partial C}{\partial x} \gg \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad [19.1c]$$

Queste ipotesi semplificative sono molto forti e lontane dalla realtà, soprattutto le ipotesi relative alla costanza del vento medio e dei coefficienti di diffusione turbolenta. Però, adottandole comunque, l'equazione Euleriana della dispersione si semplifica drasticamente, riducendosi alla forma:

$$U \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) + Q \cdot \delta(x_s) \cdot \delta(y_s) \cdot \delta(h_s) \quad [19.2a]$$

con le condizioni al contorno secondo cui la concentrazione media dovrà essere nulla a distanze infinite dall'emissione e l'interfaccia aria-suolo deve essere impenetrabile. In termini matematici esse possono essere espresse come:

$$\begin{aligned} C(0, y, z) &= 0 \\ C(x, y, z) &= 0 \quad \text{per } x, y \rightarrow \infty \end{aligned} \quad [19.2b]$$

$$-K_z \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0$$

Questa equazione differenziale può essere risolta analiticamente impiegando varie tecniche analitiche come, per esempio, la Trasformata di Fourier o la Trasformata di Laplace o le Funzioni di Green. Comunque, il risultato che si ottiene alla fine è un'equazione algebrica per la concentrazione media in un punto dello spazio espressa come:

$$C(x, y, z) = \frac{q}{4\pi\sqrt{K_y K_z} \cdot x} \cdot \exp\left[-\frac{Uy^2}{4xK_y}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{U(z-h_s)^2}{4xK_z}\right] + \exp\left[-\frac{U(z+h_s)^2}{4xK_z}\right] \right\} \quad [19.3a]$$

cioè da una soluzione Gaussiana che tiene conto della riflessione totale operata dal suolo. Come si nota facilmente, tra le deviazioni standard relative alla distribuzione Gaussiana trasversale e verticale e le relative diffusività turbolente valgono le relazioni seguenti:

$$\sigma_y^2 = 2K_y t = 2K_y \frac{x}{U} \quad \sigma_z^2 = 2K_z t = 2K_z \frac{x}{U} \quad [19.3b]$$

Introducendo queste considerazioni nella (19.3a), si ottiene finalmente e semplicemente la consueta forma analitica di tipo Gaussiano (il modello Gaussiano Plume Base) che esprime la variazione spaziale della concentrazione media (d'insieme) di una sostanza passiva e chimicamente non reattiva emessa da una sorgente puntuale:

$$C(x, y, z) = \frac{q}{2\pi \cdot \sigma_y \sigma_z \cdot U} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{(z-h_s)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z+h_s)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [19.3c]$$

Alcuni commenti a ciò che si è ottenuto sono d'obbligo. In primo luogo va detto che, a rigore, $C(x, y, z)$ è la concentrazione media che si avrebbe in una situazione stazionaria, ma, nella realtà, le situazioni veramente stazionarie non esistono. Possiamo interpretare quindi, in termini approssimati, $C(x, y, z)$ come quella concentrazione che otterremmo in media in un periodo temporale dell'ordine dell'ora durante il quale ipotizziamo che non mutino significativamente sia le condizioni meteorologiche e micrometeorologiche che le condizioni emissive. Inoltre, la distribuzione spaziale di $C(x, y, z)$ risulta essere il risultato di due distribuzioni distinte a simmetria conica, una con vertice nel punto di *emissione reale* $(0, 0, h_s)$ e l'altra con vertice in una *sorgente virtuale* puntiforme $(0, 0, -h_s)$ che simula la riflessione completa prodotta dal suolo. Queste distribuzioni di concentrazione presentano il valore massimo lungo l'asse x (direzione verso cui spira il vento) e diminuiscono progressivamente in senso trasversale e verticale secondo una legge Gaussiana. Da ultimo, ad ogni distanza sottovento x , l'altezza della sorgente reale h_s (ed anche quella della sorgente virtuale) resta una costante e ciò impedisce di tener conto della fase di innalzamento del pennacchio dal punto di emissione che ha luogo nei pressi della sorgente e che è dovuta al galleggiamento derivante dalla velocità e dalla temperatura possedute dai fumi all'emissione.

Esercizio 19.1

Risolviamo una forma semplificata della relazione Euleriana (19.2a) in cui vengono apportate le semplificazioni seguenti (Seinfeld e Pandis, 1998, pag. 911):

- ignoriamo la barriera riflettente costituita dal suolo e la condizione al contorno relativa,
- ipotizziamo che completa omogeneità spaziale per cui $K_y = K_z = K$,
- la sorgente è localizzata al suolo, cioè $h_s = 0$

Innanzitutto, ricordiamo che se $f(x)$ è una generica funzione della variabile x , sotto ipotesi normalmente soddisfatte, la sua Trasformata di Fourier è data dalla relazione:

$$\hat{f}(\omega) = \mathfrak{F}[f(x)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) \cdot e^{-j\omega x} d\omega$$

dove j è l'unità immaginaria e ω è la frequenza angolare. È anche noto che l'anti-trasformata di Fourier è data da:

$$f(x) = \mathfrak{F}^{-1}[\hat{f}(\omega)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{f}(\omega) \cdot e^{+j\omega x} d\omega$$

Inoltre, vale la relazione seguente che fornisce la relazione tra la Trasformata di Fourier di $f(x)$ e la Trasformata della sua derivata n -esima:

$$\mathfrak{F}\left[\frac{d^n f(x)}{dx^n}\right] = (j\omega)^n \cdot \mathfrak{F}[f(x)]$$

Il punto di partenza per la risoluzione del problema posto è quello di realizzare una doppia Trasformata di Fourier, prima nella direzione y (e la relativa frequenza angolare viene indicata come α) e successivamente lungo la direzione z (e la frequenza angolare relativa viene indicata col simbolo β). In sostanza:

$$C(x, \alpha, z) = \mathfrak{F}_y[C(x, y, z)] \quad C'(x, \alpha, \beta) = \mathfrak{F}_z[C(x, \alpha, z)]$$

Così facendo, la relazione (19.2a), privata del termine di sorgente, si trasforma nella semplice equazione differenziale seguente:

$$U \frac{\partial C'(x, \alpha, \beta)}{\partial x} = -K(\alpha^2 + \beta^2) \cdot C'(x, \alpha, \beta)$$

Prima di risolverla, va ricordato che ignorare il termine di sorgente (come si è fatto) comporta mettere al suo posto un'opportuna condizione al contorno che risulta pari a:

$$C(0, y, z) = \frac{q}{U} \delta(y) \delta(z)$$

la cui doppia trasformata è:

$$C'(0, \alpha, \beta) = \frac{q}{2\pi U}$$

Sulla base di tutto ciò, si ha che:

$$C'(0, \alpha, \beta) = \frac{q}{2\pi U} \cdot \exp\left[-\frac{Kx}{U}(\alpha^2 + \beta^2)\right]$$

Anti-trasformando due volte ci riportiamo ad una relazione nello spazio. In primo luogo:

$$C(x, \alpha, z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} C'(x, \alpha, \beta) \cdot e^{j\beta z} d\beta$$

$$C(x, \alpha, z) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} U} \cdot e^{-\alpha^2 Kx/U} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(j\beta z - \frac{KU\beta^2}{U}\right) d\beta$$

Definendo la nuova variabile:

$$\eta = \left(\frac{Kx}{U}\right)^{1/2} \beta - \frac{jz}{2} \sqrt{\frac{U}{Kx}}$$

si ha che:

$$C(x, \alpha, z) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} U} \cdot \left(\frac{U}{Kx}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\alpha^2 Kx}{U} - \frac{z^2 U}{Kx}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2} d\beta$$

Procedendo in maniera identica per anti-trasformare $C(x, \alpha, z)$ in $C(x, y, z)$ e ricordando che:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

si ottiene alla fine la soluzione Gaussiana:

$$C(x, y, z) = \frac{q}{4\pi Kx} \cdot \exp\left[-\frac{U}{4Kx}(y^2 + z^2)\right]$$

La relazione Gaussiana (19.3c), pur con forti limitazioni, può rappresentare in modo ragionevole la dispersione media di una sostanza gassosa passiva e chimicamente non reattiva emessa da una sorgente puntuale quando il *PBL* è adiabatico o stabile e quando i gas emessi sono privi di un galleggiamento e quantità di moto propria. Sicuramente non è in grado di rappresentare né la dispersione di fumi galleggianti (per lo meno nella forma data), né la dispersione nelle situazioni convettive caratterizzate da un'altezza di rimescolamento z_i che rappresenta sostanzialmente una barriera superiore (più o meno permeabile) al *plume* emesso dalla sorgente. Di ciò parleremo successivamente. Va subito detto che, per le ipotesi fatte, sia U che K_y e K_z devono essere costanti con la quota, cosa piuttosto lontana dalla realtà.

19.1.1.2 Deduzione semiempirica

Si immagini di essere in condizioni praticamente stazionarie, cioè in situazioni in cui le condizioni atmosferiche non varino apprezzabilmente sia per quanto riguarda le variabili medie (come, per esempio, la velocità e la direzione del vento) sia per quanto riguarda la turbolenza del *PBL*. Si ipotizzi, inoltre, di considerare un territorio completamente piatto, senza ostruzioni e senza discontinuità (in cui, per esempio, non esista un'interfaccia terra-acqua, in cui il suolo sia sempre dello stesso tipo, ecc.) Si consideri poi una ciminiera elevata (tipicamente alta un centinaio di metri) che emetta con continuità un generico inquinante chimicamente non reattivo con un tasso di emissione q ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) costante nel tempo. È la situazione tipica delle ciminiere di alcune centrali termoelettriche o degli impianti di incenerimento dei rifiuti solidi urbani (**Fig. 19.2**).



Fig. 19.2: pennacchio (*plume*) di fumo emesso da una ciminiera industriale in situazioni non convettive

(https://t4.ftcdn.net/jpg/00/53/50/97/240_F_53509786_9VQDVysZKdUdpl4yNcMLrHM8fEeOeuJe.jpg)

Immaginiamo inoltre di realizzare una *fotografia* che evidenzi la forma del pennacchio di fumo che esce da essa. Tale fotografia, se fatta di prima mattina o al tramonto, in una giornata con vento abbastanza teso, sarà sicuramente molto simile a quanto illustrato in **Fig.19.3**. Se la si considera con attenzione si vede facilmente come il pennacchio di fumo (*plume*) possa essere suddiviso in *tre zone distinte*:

- **Zona 1 (*zona ascensionale*)**: si nota come il *plume* di fumo (denso e quindi facilmente visibile) parta *verticale* dalla bocca del camino e progressivamente si *pieghi* nella direzione sottovento fino a livellare orizzontalmente il proprio baricentro. Questa *fase ascensionale* termina normalmente ad una distanza sottovento molto vicina alla ciminiera (tipicamente 100÷300 m) dipendente dalle condizioni meteorologiche presenti nella zona. Se si indica con h_s l'altezza fisica della ciminiera (rispetto al suolo) e con h_m la quota di livellamento raggiunta dal baricentro del pennacchio, col termine ***plume rise*** Δh si intende

la differenza:

$$\Delta h = h_m - h_s \quad [19.4a]$$

- **Zona 2 (zona di trasporto senza interazione col suolo):** una volta raggiunta la quota h_m , il pennacchio si allarga (più o meno, a seconda della turbolenza atmosferica) senza che la sua parte visibile (che comincia ad essere meno densa) raggiunga il suolo. In questa zona l'interazione tra *plume* e suolo è trascurabile ed il *plume*, in pratica, è libero di espandersi nello spazio in modo indisturbato, pilotato solo dalla turbolenza atmosferica.
- **Zona 3 (zona di interazione col suolo):** in questa zona il bordo inferiore del *plume* raggiunge il suolo. Qui è dove ha luogo un fenomeno di *riflessione* (parziale o totale) del *plume* a causa di questa frontiera solida. Questa zona è la meno definita ed anche la meno visibile, visto che il *plume* ormai ha raggiunto un elevato grado di miscelazione con l'aria circostante e quindi i fumi sono meno densi e meno visibili.

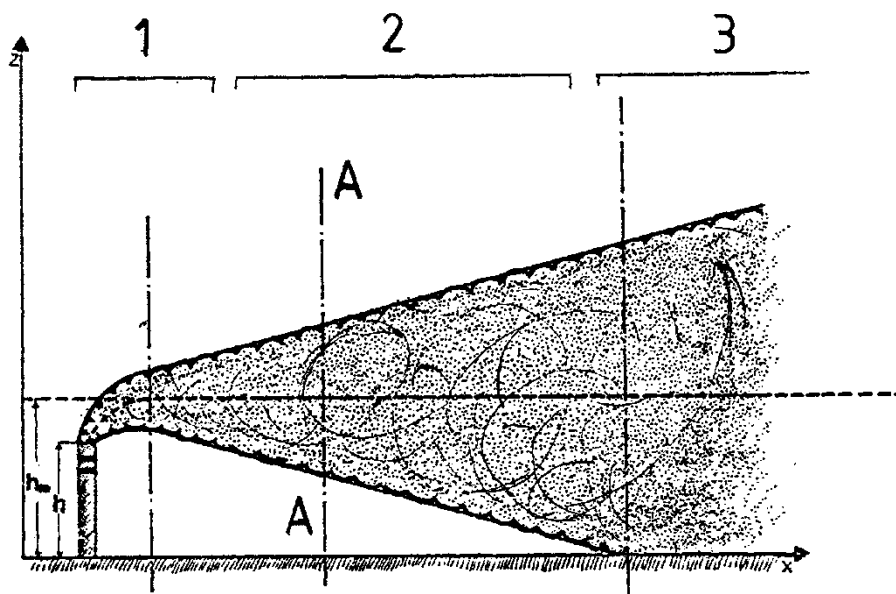


Fig.19.3: Rappresentazione schematica di un pennacchio emesso da una ciminiera.

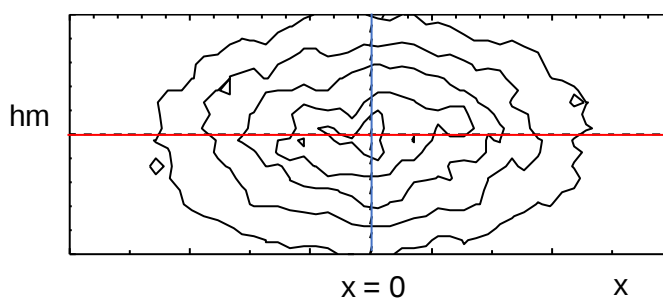


Fig.19.4: Isolinee di concentrazione rilevate nel piano A della Fig.19.3. La linea orizzontale rossa è indicata nel testo come Linea C.

Cominciamo ora a considerare in maggior dettaglio la **Zona 2**, in cui il *plume* si disperde indisturbato nell'aria. La fotografia di **Fig.19.3** ora non è più sufficiente. È infatti necessario usare un metodo di indagine più raffinato. In questi ultimi decenni sono stati messi a punto sistemi di misura *remote sensing* (LIDAR o DIAL) che emettono un raggio Laser di opportune lunghezze d'onda e che sono in grado di misurare la concentrazione di un dato inquinante (in genere particolato solido o biossido di zolfo) lungo il cammino ottico del raggio. Se si manovra tale sensore

in maniera opportuna, è possibile analizzare un intero piano perpendicolare al baricentro del pennacchio (naturalmente entro la Zona 2). Immaginiamo di fare questo tipo di analisi relativamente al piano A di **Fig.19.3**: le isolinee di concentrazione del generico inquinante considerato (per fissare le idee, immaginiamo che sia SO_2) saranno distribuite come mostrato in **Fig.19.4**. Esse si presentano approssimativamente concentriche, evidenziando un baricentro a concentrazione elevata ed una diminuzione netta della concentrazione man mano ci si allontana da esso. Dato che le isolinee non sono un modo semplice per leggere questa evidenza sperimentale, conviene disegnare (**Fig.19.5a**) l'andamento della concentrazione rilevata lungo la linea B che interseca il baricentro ed è orizzontale rispetto al suolo, e l'analoga concentrazione relativa alla linea C (**Fig.19.5b**), sempre intersecante il baricentro, ma questa volta verticale rispetto al suolo. I due andamenti della concentrazione non sono concettualmente molto differenti:

- entrambi sono rappresentabili da funzioni matematiche il cui massimo coincide col baricentro del *plume*,
- entrambi diminuiscono rapidamente e simmetricamente all'allontanarsi dal pennacchio stesso, senza però arrivare ad annullarsi chiaramente.

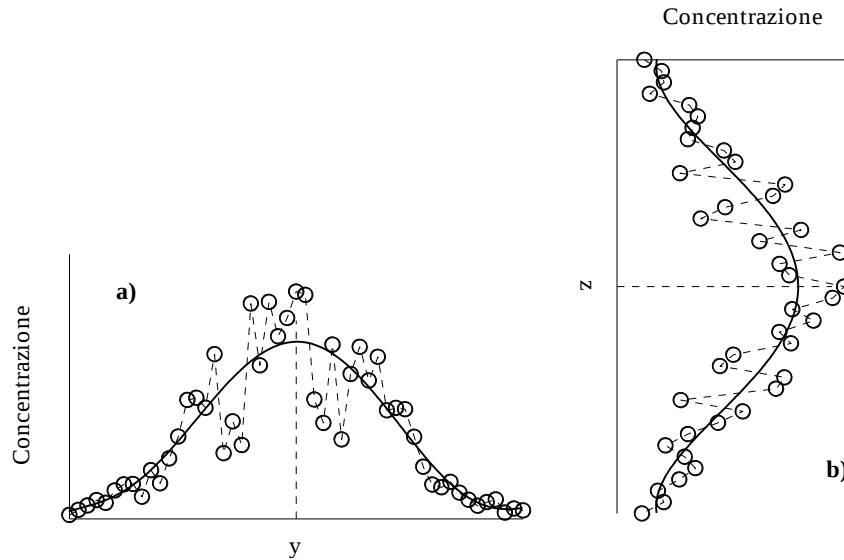


Fig. 19.5: andamento orizzontale e verticale della concentrazione normalizzata.

Quantitativamente, dalle misure LIDAR e DIAL di concentrazione media, si ottiene la posizione verticale del baricentro del *plume* impiegando la sua definizione espressa come:

$$h_m = \bar{z} = \frac{\int_0^{\infty} z \cdot C(x, y, z) \cdot dz}{\int_0^{\infty} C(x, y, z) \cdot dz} \quad [19.4b]$$

La posizione orizzontale del baricentro è nulla se si è adottato un sistema di riferimento in cui l'asse x è orientato nella direzione verso cui spira il vento medio. Inoltre, le deviazioni standard del *plume* in verticale ed in orizzontale possono essere determinate dalle concentrazioni medie rilevate impiegando le relazioni seguenti che ne costituiscono la definizione operativa:

$$\sigma_z^2 = \frac{\int_0^{\infty} (z - \bar{z})^2 \cdot C(x, y, z) \cdot dz}{\int_0^{\infty} C(x, y, z) \cdot dz} \quad \sigma_y^2 = \frac{\int_0^{\infty} y^2 \cdot C(x, y, z) \cdot dy}{\int_0^{\infty} C(x, y, z) \cdot dy} \quad [19.4c]$$

Gli elementi fin qui raccolti ci consentono di iniziare a costruire un modello semi-empirico della dispersione degli inquinanti nella zona intermedia del *plume*.

Per prima cosa definiamo un sistema di riferimento cartesiano ortogonale la cui origine si posiziona alla base della ciminiera, con l'asse x diretto parallelamente al baricentro del *plume* (e

quindi lungo la direzione del vento medio), l'asse y orizzontale e perpendicolare rispetto al precedente e l'asse z verticale, positivo verso l'alto (**Fig.19.6**). Ogni punto dello spazio è quindi individuato biunivocamente da una terna di coordinate cui sarà associato un valore per la concentrazione media dell'inquinante considerato (normalmente espressa in $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ o meglio in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

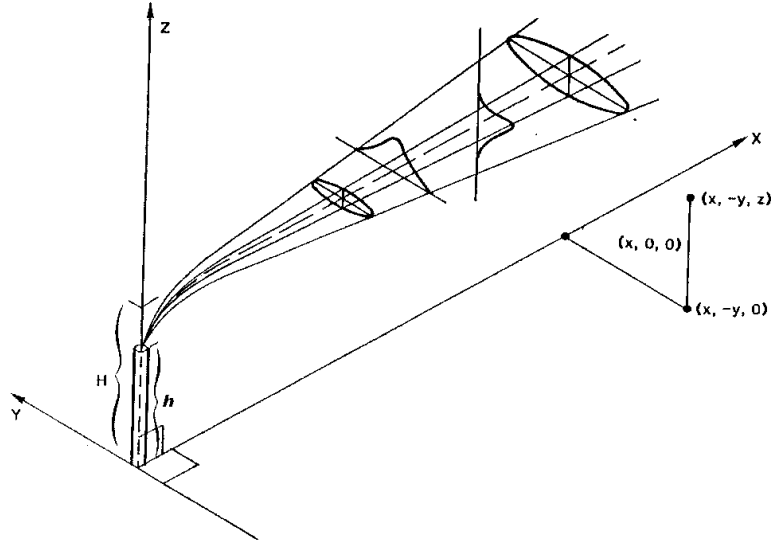


Fig.19.6: sistema di coordinate cartesiane per un Modello Gaussiano Plume (Dobbins, 1979).

Sulla base di tutto ciò, risulta naturale immaginare di descrivere matematicamente la *concentrazione media* in un punto qualsiasi del *plume* (limitatamente a questa zona) come il *prodotto* tra una funzione della coordinata y ed un'altra della coordinata z nel modo seguente:

$$C(x, y, z) = A \cdot f_y \cdot f_z \quad [19.5]$$

dove le funzioni f_y e f_z sono l'espressione matematica delle funzioni *a campana* disegnate nelle **Figg.19.5a** e **19.5b**, normalizzate rispetto al valore massimo assunto e A è un'opportuna costante di cui ci occuperemo in seguito. In realtà questo modello è valido, a rigore, solo per i punti dello spazio appartenenti al piano A, visto che le due funzioni sono state individuate in tale piano. Tuttavia, se ripetessimo lo stesso esperimento con il LIDAR per altri piani perpendicolari al baricentro, ma sempre entro la *Zona 2*, otterremmo funzioni analoghe, con l'unica differenza costituita dal maggiore o minore allargamento di questa campana. Queste due *funzioni* descrivono quindi il *grado di dispersione laterale e verticale* che il *plume* subisce. Dalle evidenze sperimentali si possono trarre le considerazioni seguenti:

- fra tutte le possibili funzioni matematiche con cui potrebbero essere espresse f_y e f_z è necessario individuare funzioni a campana che abbiano caratteristiche simili a quanto evidenziato nelle **Figg.19.5**. Una possibile scelta è costituita dalla *famiglia delle funzioni Gaussiane* (spesso usate nella statistica) visto che esse sono unimodali, simmetriche e tendenti a zero quando la variabile indipendente tende a più o meno infinito;
- le deviazioni standard che caratterizzano tali distribuzioni dipendono dalla distanza sottovento x e dalla stabilità atmosferica (cioè dalla turbolenza atmosferica).

Quindi, a questo punto, la relazione (19.5) può essere riscritta in modo più completo nel modo seguente, ricordando che h_m è la quota a cui è localizzato il baricentro del pennacchio:

$$C(x, y, z) = A \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_z} \cdot \exp\left[-\frac{(z - h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] \quad [19.6]$$

Per individuare il valore della costante A è opportuno fare questo ragionamento. Si consideri una porzione dS del piano A di dimensioni $dy \cdot dz$. Il *flusso* $d\Phi$ di *sostanza inquinante*, cioè la quantità di sostanza che transita attraverso la superficie infinitesima dS nell'unità di tempo, è pari a:

$$d\Phi = C(x, y, z) \cdot U \cdot dy \cdot dz \quad [19.7a]$$

dove U è la velocità media del vento. Il *principio di conservazione della massa* richiede che il flusso di inquinante che attraversa l'intera sezione A sia pari alla quantità di inquinante che esce dalla bocca del camino nell'unità di tempo, quindi, se Q è l'*emission rate* (cioè la quantità di inquinante emesso nell'unità di tempo, espresso in $g \cdot s^{-1}$) si ha che:

$$Q = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} C(x, y, z) \cdot U \cdot dy \cdot dz \quad [19.7b]$$

dove in pratica U è il valore della velocità del vento alla quota del baricentro del pennacchio pesata in modo da tener conto della sua variazione con la quota. Ricordando che:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad [19.7c]$$

si giunge alla relazione finale seguente:

$$A = \frac{Q}{U} \quad [19.7d]$$

In conclusione, il modello semplificato e semi-empirico che descrive la dispersione di un *plume* sulla *Zona 2* è dato dalla relazione:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \exp\left[-\frac{(z - h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] \quad [19.8]$$

Questa è la forma base del **Modello Gaussiano Stazionario Plume senza riflessione** già incontrata in precedenza, anche se nel modello semi-empirico è previsto che i *parametri di dispersione* σ_y e σ_z crescano con la distanza sottovento x .

Come si modifica il modello proposto quando si considera la Zona 3? Il modello descritto dalla (19.8) per la *Zona 2* ha un'importanza più teorica che pratica visto che tale zona è poco estesa, in genere, e di difficile determinazione. Molto più estesa è la *Zona 3*, cioè quella zona in cui il *plume* si è talmente allargato, sia in senso orizzontale che in senso verticale, da interagire col suolo e ciò ne determina una riflessione, come è evidenziato nella **Fig.19.7**. Il suolo è una barriera rigida che determina effettivamente una riflessione del *plume*, più o meno totale a seconda della natura dell'inquinante considerato e della superficie con cui viene in contatto, in sostanza a seconda dell'attivarsi o meno di fenomeni di deposizione secca ed umida. Se li si ignora per il momento, il *plume* che raggiunge il suolo viene riflesso ed il metodo più semplice per tener conto di ciò è il metodo della *sorgente immagine*. In sostanza, si ipotizza che oltre alla sorgente reale di altezza effettiva h_m , sia attiva anche una sorgente immagine di altezza effettiva $-h_m$ e la concentrazione che si viene a generare è la somma algebrica dei due contributi. Quindi, la relazione che quantifica la concentrazione media di una sostanza passiva emessa dal camino può essere espressa semi empiricamente come:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{(z - h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z + h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [19.9]$$

che è del tutto identica alla (19.3c) ottenuta risolvendo analiticamente una versione semplificata dell'equazione Euleriana del trasporto e della diffusione di una sostanza passiva in aria. Essa descrive l'andamento sottovento della distribuzione spaziale della concentrazione di una sostanza passiva emessa da una sorgente stazionaria nelle modalità descritte dalla **Fig.19.8**. Ma, a

differenza dell'analogia (e formalmente identica) relazione ottenuta come soluzione particolare dell'equazione Euleriana del trasporto e della diffusione di un inquinante in aria, la relazione ottenuta presenta maggiori gradi di libertà.

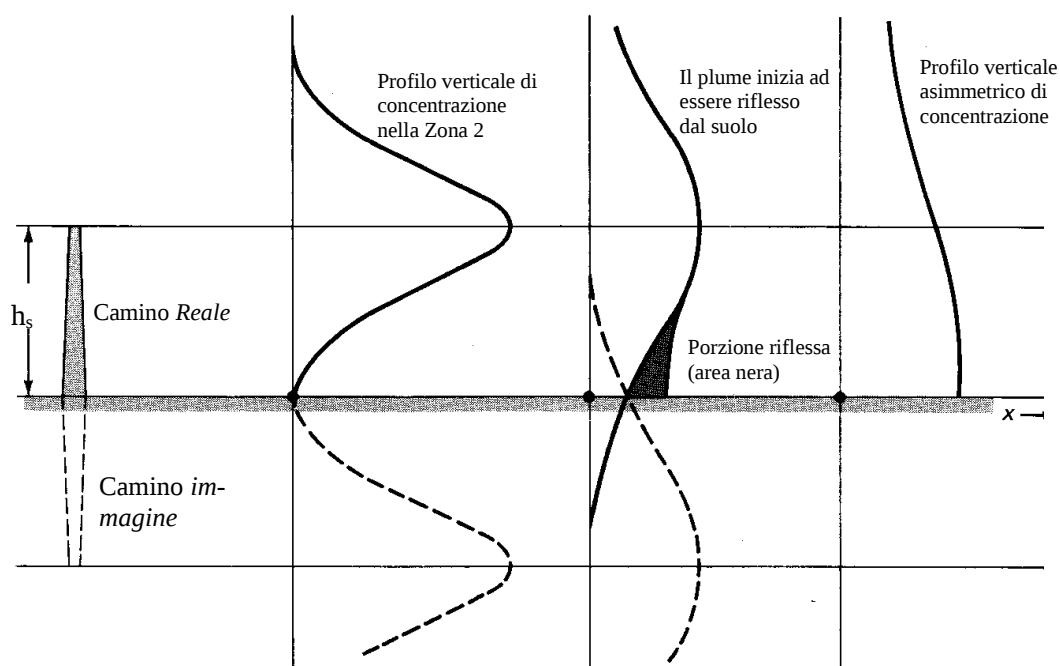


Fig.19.7: distribuzione verticale della concentrazione media di un plume e sua riflessione al suolo

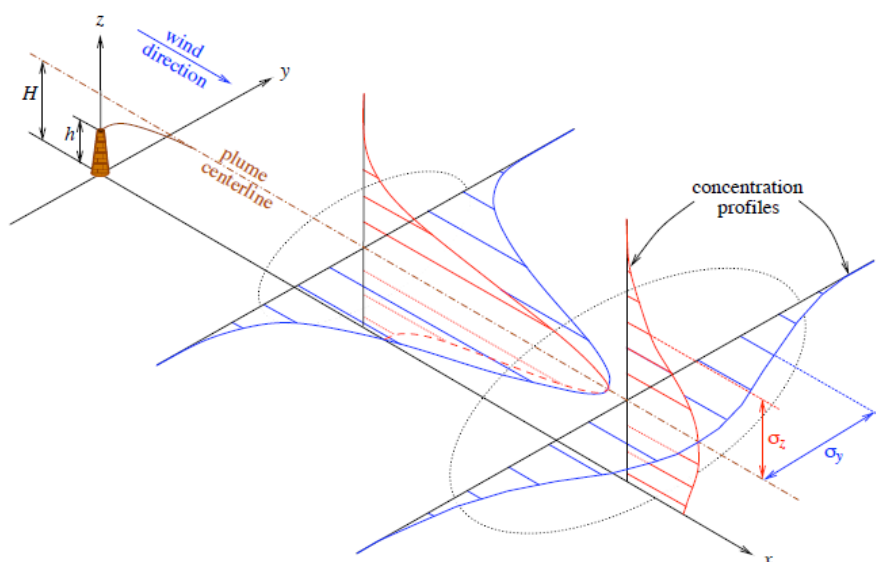


Fig.19.8: andamento sottovento della concentrazione media di una sostanza passiva emessa da una sorgente puntuale stazionaria.

In particolare, la velocità media del vento U che trasporta l'inquinante nella direzione sottovento x non è più necessariamente costante con la quota, ma è una sorta di valore medio entro lo spazio occupato dal pennacchio ed i parametri di dispersione σ_y e σ_z con cui viene rappresentata globalmente l'azione della turbolenza del *PBL* sulla dispersione delle sostanze emesse variano (aumentano) sottovento e dipendono dalla distanza dal punto di emissione e dal livello di stabilità atmosferica (in sostanza dalla turbolenza meccanica rappresentata globalmente dalla *friction velocity*

u_* , dalla turbolenza convettiva rappresentata complessivamente dal flusso turbolento di calore sensibile H_0 e da $1/L$). Inoltre, la quota h_m del baricentro del *plume* varia anch'essa sottovento a seconda delle condizioni meteorologiche, micrometeorologiche e a seconda anche delle condizioni di emissione (temperatura e velocità dei fumi all'emissione).

19.1.2 STRUTTURA ANALITICA BASE DEL MODELLO GAUSSIANO PLUME

La struttura base del modello Gaussiano *plume* è costituita dalla relazione algebrica (19.9) ottenuta sia integrando analiticamente una versione semplificata dell'equazione Euleriana del trasporto e della diffusione, sia seguendo esclusivamente ragionamenti semi-empirici. Essa, illustrata visivamente nella **Fig. 19.8**, descrive la dispersione sottovento della concentrazione media della sostanza passiva emessa, tenendo conto anche della presenza del suolo che, per ora, consideriamo una barriera totalmente riflettente.

In pratica, in una situazione orizzontalmente omogenea e quasi stazionaria, questa relazione potrebbe descrivere la dispersione in un *PBL* adiabatico e stabile, mentre nelle situazioni convettive la sommità del *PBL* (che si colloca alla quota z_i , nota anche come *altezza di rimescolamento*) costituisce per il *plume* un'ulteriore barriera più o meno riflettente. Infatti, quando il pennacchio raggiunge la parte alta del *PBL*, si trova nella *zona di entrainment*, dove i vortici turbolenti hanno esaurito la propria forza ascensionale, dove hanno luogo infiltrazioni di aria dell'atmosfera libera e dove parte dell'aria del *PBL* fugge nell'atmosfera libera. È quindi intuitivo pensare che la sommità del *PBL* costituisca per il *plume* una barriera non molto dissimile da una barriera rigida, anche se non è da escludere una sua parziale penetrazione verso l'atmosfera libera. Per il momento immaginiamo che, di fatto, la sommità del *PBL* sia vista dal *plume* come una barriera rigida perfettamente riflettente.

Seinfeld e Pandis (1998) hanno presentato una soluzione analitica di una versione semplificata dell'equazione Euleriana del trasporto e della diffusione imponendo, tra l'altro, che il flusso della sostanza sia nullo sia in corrispondenza del suolo che alla sommità del *PBL*, giungendo però ad una soluzione analitica molto complessa (Sharan e Gupta, 2002). Relativamente più semplice è adottare ad un meccanismo di riflessione di tipo *ottico* secondo cui la riflessione totale di un pennacchio, sia al suolo che alla sommità del *PBL*, può essere simulata al pari della riflessione di un fascio di luce che si rifletta tra due specchi paralleli. Il complesso fenomeno di riflessioni multiple è illustrato nella **Fig. 19.9**. Adottando semplici considerazioni analitiche basate su questa analogia ottica, si giunge abbastanza facilmente alla semplice relazione seguente (*Modello a Riflessioni Multiple o delle immagini*) che tiene conto della riflessione del *plume* dovuta al suolo e all'altezza di rimescolamento:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot f_z \quad [19.10a]$$

dove:

$$f_z = \sum_{j=0, \pm 1, \pm 2, \dots} \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(z + 2jz_i - h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(z + 2jz_i + h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [19.10b]$$

In questa relazione con h_m si è indicata l'altezza efficace del *plume* (cioè la quota a cui si pone il suo baricentro alla distanza sottovento x) e con z_i è stata indicata la quota a cui si trova la sommità del *PBL* convettivo (cioè l'altezza di rimescolamento). Inoltre, σ_y e σ_z sono i parametri che descrivono la dispersione turbolenta trasversale e verticale del *plume*, anch'essi crescenti con la distanza sottovento e dipendenti dalla turbolenza presente nel *PBL*. Questa relazione costituisce il **Modello Gaussiano Stazionario Plume completo e generale per descrivere la dispersione degli inquinanti** e con esso è possibile calcolare la concentrazione media di inquinante in ogni punto dello spazio sottovento alla sorgente puntuale considerata, una volta noti h_m , σ_y , σ_z e z_i

Graficamente, la situazione descritta dal modello è quella rappresentata nella **Fig. 19.10**. Questa relazione, quando deve descrivere situazioni adiabatiche e stabili, non deve tener conto dell'altezza di rimescolamento e perde quindi tutte le riflessioni tranne quella della sorgente immagine, riducendosi alla più semplice relazione (19.9). Quindi le relazioni (19.10) e (19.9) sono le relazioni a cui fanno riferimento, almeno formalmente, tutte le implementazioni pratiche del Modello Gaussiano Plume, la prima in condizioni convettive e la seconda in condizioni stabili.

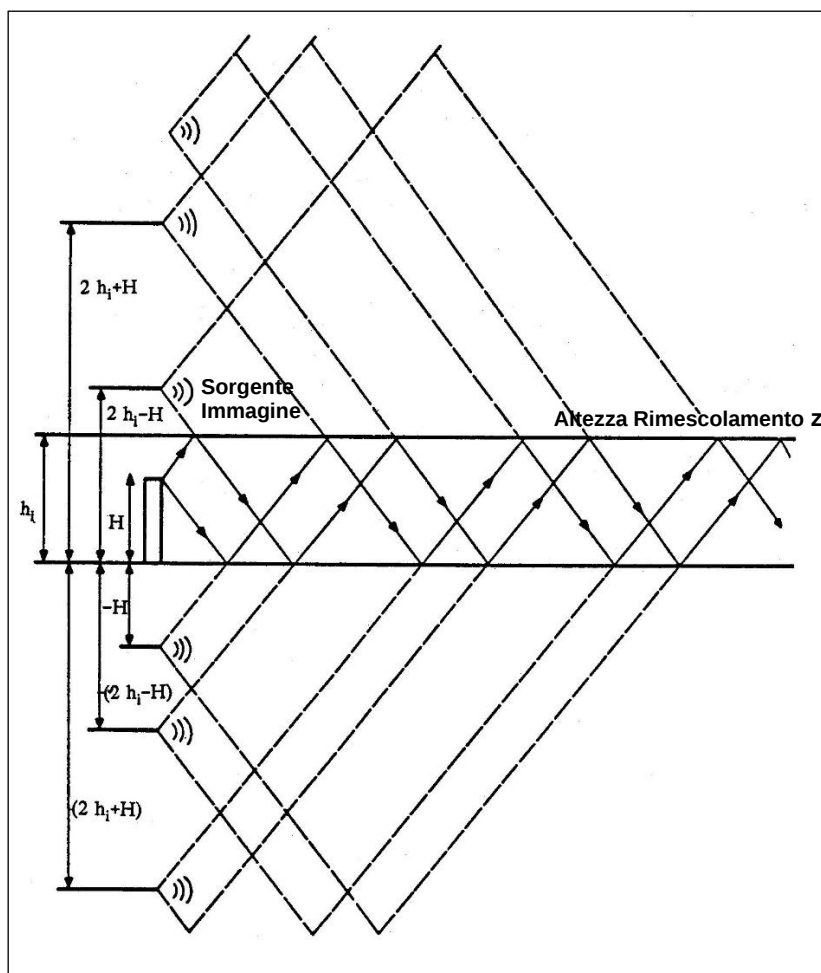


Fig. 19.9: le riflessioni multiple di un plume stazionario (US-EPA, 1995)

Non si deve credere che la dispersione di un *plume* in una situazione convettiva sia sempre descritta dalla relazione Gaussiana (19.10). Come abbiamo visto, quando la convettività è talmente forte che l'intero *PBL* è attraversato verticalmente dagli *updraft* e *downdraft*, i concetti di *plume* continuo e di baricentro del pennacchio vengono inevitabilmente meno e ciò comporta che in questi casi la dispersione di un *plume* non possa essere ritenuta Gaussiana. Quindi la relazione (19.10) potrà essere adottata solo in quelle situazioni in cui la convettività è debole e prossima all'adiabaticità. In sostanza, in quelle condizioni convettive diurne con una velocità media del vento sufficientemente alta. Questa evidente limitazione del modello Gaussiano Plume ha indotto a ricercare un nuovo modello di dispersione più adatto alla forte convettività e che interiorizzasse le peculiarità del *PBL* convettivo e da ciò sono nati i Modelli Stazionari Ibridi che tratteremo al termine del capitolo. Questi modelli li possiamo considerare a tutti gli effetti come un'evoluzione naturale di un modello di dispersione Gaussiano stazionario.

La serie di infiniti termini presenti nella relazione (19.10b) tiene conto degli effetti di restrizione verticale subiti dal *plume*. Dal punto di vista computazionale, tale serie infinita è molto critica, anche perché la sua convergenza a volte è molto lenta e quindi non è sempre immediato

individuare a quale termine troncarla, pur mantenendo l'errore a livelli prefissati. Per risolvere questo problema pratico, è stato proposto un metodo efficiente (Yamartino, 1977) che consente di esprimere in maniera chiusa il termine (19.10b). In pratica si ha che:

- quando $\sigma_z/z_i \leq 0.63$, di tutti i termini della sommatoria presente nella relazione (19.10b) si mantengono solo quelli aventi $j = 0, \pm 1$;
- quando $0.63 \leq \sigma_z/z_i \leq 1.08$, la relazione (19.10b) viene approssimata dalla relazione seguente:

$$f_z = \frac{\sqrt{2\pi}\sigma_z}{z_i} \cdot (1 - \beta^2) \cdot \left[1 + \beta^2 + 2\beta \cdot \cos\left(\frac{\pi z}{z_i}\right) \cdot \cos\left(\frac{\pi h_m}{z_i}\right) \right] \quad [19.10c]$$

dove:

$$\beta = \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\pi\sigma_z}{z_i}\right)^2\right] \quad [19.10d]$$

- quando, invece, $\sigma_z/z_i > 1.08$, la relazione (19.10b) viene approssimata da:

$$f_z = \frac{\sqrt{2\pi}\sigma_z}{z_i} \quad [19.10e]$$

Impiegando questo metodo, la serie di infiniti termini presente nella (19.10b) viene approssimata con un errore inferiore al 1.3%.

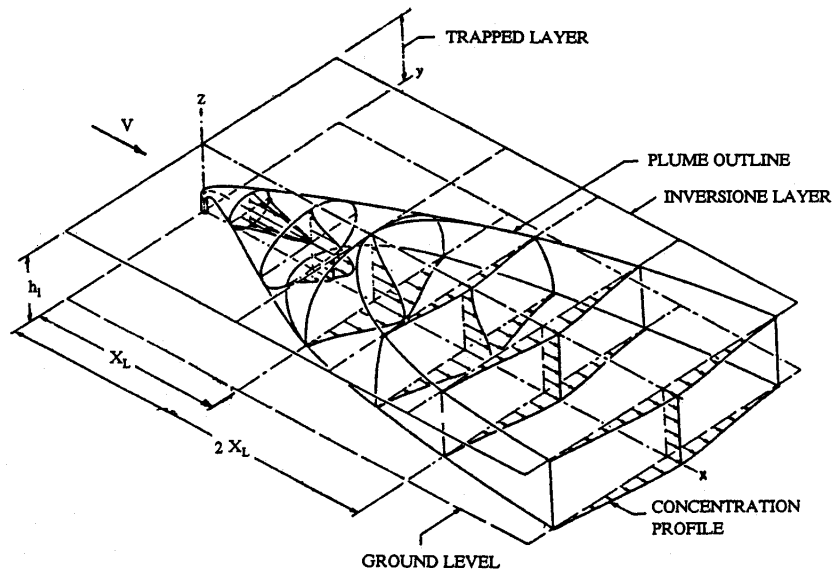


Fig. 19.10: profilo della concentrazione media del plume limitato dalla presenza del suolo e dell'altezza di rimescolamento (Slade, 1968)

Sulla base di tutto ciò, possiamo concludere che la concentrazione media di una sostanza passiva secondo un modello Gaussiano *plume* è espressa, in generale, dalla relazione (19.10a) dove la funzione $f_z(x,z)$, che esprime la dispersione verticale del *plume* può assumere varie forme a seconda delle condizioni di stabilità in cui ci si trova. In particolare:

- nelle situazioni stabili o adiabatiche l'influenza riflettente dall'altezza di rimescolamento può essere totalmente trascurata e perciò la dispersione nella direzione verticale della sostanza emessa è data dalla relazione seguente in cui il *plume* viene riflesso unicamente dal suolo:

$$f_z = \left\{ \exp \left[-\frac{(z - h_m)^2}{2\sigma_y^2} \right] + \exp \left[-\frac{(z + h_m)^2}{2\sigma_y^2} \right] \right\} \quad [19.10f]$$

- nelle situazioni convettive, invece, ignorando i processi di impoverimento e le situazioni di elevata convettività con vento debole (non rappresentabili da un modello Gaussiano), il *plume* subisce anche una riflessione completa in corrispondenza dell'altezza di rimescolamento. In questo caso la dispersione verticale ha una forma analitica decisamente più complessa, data da:

$$f_z = \sum_{j=0, \pm 1, \pm 2, \dots} \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(z + 2jz_i - h_m)^2}{2\sigma_y^2} \right] + \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{(z + 2jz_i + h_m)^2}{2\sigma_y^2} \right] \right\} \quad [19.10g]$$

che può semplificarsi, come abbiamo visto, se si adottano le considerazioni di Yamartino (1977). Questa relazione è valida in generale per ogni distanza sottovento x . Tuttavia, esiste una distanza sottovento x^* oltre la quale il *plume* non può più espandersi in verticale perché bloccato dall'altezza di rimescolamento z_i . In questa situazione:

$$\sigma_z = \frac{z_i - h_m}{2.15} \quad [19.10h]$$

Per tutte le distanze sottovento $x > x^*$, la relazione precedente si semplifica in:

$$f_z = \frac{\sqrt{2\pi}\sigma_z}{z_i} \quad [19.10i]$$

Spesso, però, è comodo riscrivere la (19.10a) in un modo differente, evidenziando come la concentrazione media $C(x, y, z)$ in un punto sia scomponibile nel prodotto tra la *Concentrazione Integrata Trasversalmente* (*Crosswind Integrated Concentration, CWIC*) $C^y(x, z)$, funzione solo del tasso di emissione e della distanza sottovento x e della quota z , ed una funzione solo di y che la *espande* trasversalmente. Per prima cosa calcoliamo C^y che è definita come:

$$C^y(x, z) = \int_{-\infty}^{\infty} C(x, y, z) \cdot dy = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot f_z \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right] \cdot dy \quad [19.11a]$$

e quindi, ricordando la (19.7c), si giunge immediatamente all'espressione seguente:

$$C^y(x, z) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_z U} \cdot f_z \quad [19.11b]$$

che è la definizione del tutto generale della *CWIC*, la cui dipendenza dalla stabilità è fissata dalla scelta fatta per f_z e dalla parametrizzazione adottata per σ_z . A questo punto, con la definizione di C^y , che è funzione solo del tasso di emissione Q , della distanza sottovento x e della quota z , la concentrazione media $C(x, y, z)$ in un punto qualsiasi del dominio di calcolo risulta espressa come:

$$C(x, y, z) = \frac{C^y}{2\pi\sigma_y} \cdot \exp \left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right] \quad [19.11c]$$

Prima di continuare, vale la pena fare un'ulteriore osservazione. Quando ci si allontana notevolmente dalla sorgente, l'insieme delle riflessioni multiple del pennacchio col suolo e con l'altezza di rimescolamento produce di fatto un'omogeneizzazione verticale del *plume* come indicato chiaramente dalla relazione (19.10e). Nella **Fig.19.10** è illustrata graficamente la dispersione del *plume* sia lungo la direzione trasversale al baricentro del pennacchio che lungo la verticale: la dispersione verticale risulta Gaussiana nei pressi del punto di emissione e tende a distribuirsi sempre più uniforme sulla verticale man mano aumenta la distanza sottovento.

Come sottolineato al Cap. 8, nel *PBL* sono presenti anche moti a mesoscala che fanno ondeggiare (*meandering*) il *plume* emesso da una sorgente puntuale. Dato che il periodo di queste

oscillazioni è normalmente inferiore al tempo di mediazione orario, queste oscillazioni in media si sommano alle fluttuazioni turbolente incrementando il parametro di dispersione laterale σ_y , come vedremo in seguito, soprattutto nelle situazioni stabili caratterizzate da una velocità media del vento relativamente bassa. Cimorelli e al. (2005a) hanno proposto di tener conto di ciò non incrementando la σ_y , ma modificando il termine di dispersione trasversale della formula Gaussiana che, a questo punto, si compone di due termini: il primo è il normale termine di dispersione trasversale alla direzione di propagazione media del *plume* e, come consueto, è nullo sopravvento, mentre il secondo distribuisce l'inquinante uniformemente in ogni direzione, determinando quindi una concentrazione non nulla anche nella direzione sopravvento. Con queste ipotesi, la concentrazione media risulta data dalla relazione seguente:

$$C(x, y, z) = \left((1 - f_r) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] + f_r \frac{1}{2\pi x_r} \right) \cdot C^y \quad [19.11d]$$

dove x_r è la distanza che intercorre tra il ricettore e la sorgente (sempre positiva anche quando il ricettore è sopravvento) ed il parametro f_r è legato alla deviazione standard della componente trasversale del moto σ_v ed alla *velocità efficace del plume* U_e definita come:

$$U_e = \sqrt{\sigma_u^2 + \sigma_v^2 + U^2} \quad [19.11e]$$

Il parametro f_r risulta poi dato dal rapporto tra l'energia orizzontale stocastica del vento σ_r^2 e l'energia orizzontale totale σ_h^2 dalla relazione:

$$f_r = \frac{\sigma_r^2}{\sigma_h^2} = \frac{2\sigma_v^2 + U^2 \left(1 - \exp\left[-\frac{x_r}{U \cdot T_r}\right]\right)}{2\sigma_u^2 + U^2} \quad [19.11f]$$

In questa relazione è presente il tempo di autocorrelazione T_r che (Brett e Tuller, 1991) può essere ritenuto pari a 24 ore. Va rilevato che quando si considera un ricettore sopravvento, l'unico addendo diverso da zero nella parentesi tonda della parte destra della (19.11d) è il secondo.

Nelle applicazioni pratiche normalmente ci si limita a determinare la *concentrazione media al suolo*. In questo caso la relazione (19.10) consente un gran numero di semplificazioni e tra esse riveste un'importanza pratica notevole il caso in cui si considerino trascurabili tutte le riflessioni del pennacchio, tranne quella al suolo. In questo caso, la relazione per la concentrazione media al suolo si riduce a:

$$C(x, y, 0) = \frac{Q}{\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \exp\left[-\frac{h_m^2}{2\sigma_z^2}\right] \quad [19.11g]$$

Nelle relazioni (19.10) e (19.11) è esplicitamente presente una *velocità del vento* U a cui si deve dare un valore ed un significato. È inevitabile che nella realtà la velocità media del vento presenta un ben preciso profilo verticale da cui non è immediato ottenere il parametro U . Comunque, il significato di U nel modello semi-empirico Gaussiano è quello di una *velocità di avvezione efficace dell'intero plume*. In pratica, il baricentro del *plume* è localizzato ad una quota $h_m(x)$, crescente con la distanza sottovento x a causa della quantità di moto e del galleggiamento iniziale che i fumi possiedono all'emissione, e perciò la maggior parte del *plume* si disporrà attorno al proprio baricentro tra le quote $h_m(x) + \sigma_z(x)$ e $h_m(x) - \sigma_z(x)$. Risulta quindi naturale definire U come il valor medio del vento entro il *plume*, cioè come:

$$U = \frac{1}{z_2 - z_1} \int_{z_1}^{z_2} u(z) \cdot dz \quad [19.12a]$$

dove:

$$\begin{aligned} z_1 &= \max(0; h_m - 2\sigma_z) \\ z_2 &= \max(0; h_m + 2\sigma_z) \end{aligned} \quad [19.12b]$$

La funzione $u(z)$ rappresenta il profilo verticale della velocità media del vento. Nelle condizioni convettive possiamo ipotizzare che $u(z)$ sia descritto dal profilo della Teoria della Similarità di Monin-Obukhov (Vedi Cap. 8) almeno fino ad una quota pari a $z_B = \max[0.1 z_i, |L|]$, cioè fino alla sommità del SL e che successivamente resti costante e pari al valore assunto a z_B . Nelle situazioni stabili, invece, una buona approssimazione è ritenere che l'intero profilo di $u(z)$ sia descritto dalle relazioni della relazione di Similarità.

Quando però, come in quasi tutti i casi di interesse pratico, sono presenti nello stesso dominio di calcolo più sorgenti puntiformi, è necessario stabilire quale sia il loro effetto complessivo. Visto che nel modello Gaussiano plume non si tiene conto di reazioni chimiche (più avanti si introdurrà anche l'effetto di semplici reazioni chimiche del primo ordine), vale la legge della sovrapposizione degli effetti secondo cui la concentrazione in un punto P dello spazio è data dalla somma dei contributi che ogni sorgente determina autonomamente in quel punto. Dal punto di vista pratico, quando si devono considerare più sorgenti inquinanti distribuite irregolarmente su un territorio e differenti periodi temporali nei quali la direzione del vento varia, non è più possibile considerare un unico sistema di riferimento cartesiano. In generale, poi, non si è interessati al calcolo della concentrazione in un unico punto del territorio (in generale al livello del suolo), ma in vari punti in modo da poter ottenere per interpolazione la distribuzione spaziale della concentrazione media dovuta alla presenza di un certo numero di sorgenti puntuali emittenti che, per esempio, rappresentano sinteticamente le ciminiere presenti in una zona industriale. A questo proposito, si definisce un sistema di riferimento geografico avente l'asse x nella direzione W-E (positivo verso E) e l'asse y orientato nella direzione S-N (positivo verso N) e un dominio di calcolo a forma di parallelepipedo con i lati orientati secondo questo sistema di riferimento. Sovrapponiamo, poi, al dominio di calcolo un reticolo regolare con spaziatura Δx e Δy nelle due direzioni cartesiane. La concentrazione media dell'inquinante considerato la si calcolerà solo ai nodi del reticolo di calcolo che rimarranno fissi qualunque sia l'ora di simulazione considerata e la direzione del vento presente. Consideriamo, a questo punto, un generico nodo del reticolo di calcolo avente coordinate geografiche (X, Y) . Se in un dato periodo la direzione media di provenienza del vento è pari a ϕ (secondo le convenzioni aeronautiche, come abbiamo visto al Cap. 1) e se una generica sorgente puntuale si trova nel punto di coordinate (X_s, Y_s) , allora la distanza sottovento e la distanza trasversale a tale sorgente di un generico nodo della griglia di coordinate (X, Y) è data dalle relazioni seguenti:

$$\begin{aligned} x &= -(X - X_s) \cdot \sin \phi - (Y - Y_s) \cdot \cos \phi \\ y &= (X - X_s) \cdot \cos \phi - (Y - Y_s) \cdot \sin \phi \end{aligned} \quad [19.13]$$

In pratica, ipotizziamo che in un dato periodo, in cui la direzione del vento sia ϕ , si voglia calcolare con una relazione Gaussiana (18.10) la concentrazione media di un inquinante emesso da un insieme di N camini posti in diversi punti (X_i, Y_i) del dominio e caratterizzati da differenti altezze di emissioni (h_i) . In questo caso, se gli M nodi del reticolo di calcolo (punti ricettori) occupano le posizioni (X_k, Y_k) , si procederà impiegando l'Algoritmo seguente:

- Passo 1:** si consideri la prima sorgente puntuale non ancora considerata di coordinate (X_i, Y_i) e di altezza h_i ;
- Passo 2:** si consideri ora il primo punto ricettore del reticolo di calcolo non ancora considerato (X_k, Y_k) e si calcoli con le relazioni (19.13) la distanza sottovento x_k e la distanza trasversale y_k ;
- Passo 3:** se $x_k \leq 0$, allora il punto ricettore è sopravvento alla sorgente e questa darà un contributo nullo alla concentrazione media locale (se non si tiene conto del meandering). Se invece $x_k > 0$, allora si calcolerà il contributo di concentrazione nel punto ricettore considerato impiegando la (19.10) dopo aver determinato il valore dei parametri di dispersione σ_y e σ_z ed anche l'altezza effettiva della sorgente caratteristici per la distanza sottovento x_k . A questo punto, per la sovrapposizione degli effetti, questo contributo andrà a

sommarsi al contributo cumulato derivante dalle sorgenti precedentemente considerate;

Passo 4: si ripeta il *Passo 2* per tutti gli M ricettori, determinando così sull'intero reticolo di calcolo il contributo della sorgente i -esima selezionata al *Passo 1*;

Passo 5: si ripeta la procedura dal *Passo 1*, considerando una nuova sorgente puntuale non ancora considerata fino ad esaurirle tutte. Alla fine, ciò che si ottiene è la concentrazione media in tutti i punti del reticolo di calcolo dovuta nel periodo di osservazione considerato (normalmente un'ora) all'insieme delle N sorgenti puntuali.

Prima di procedere conviene fermarsi un attimo a riflettere su ciò che si è ottenuto. La *forma analitica* del modello Gaussiano l'abbiamo ottenuta dalla soluzione dell'equazione Euleriana della dispersione, ma la (19.10a), che rappresenta la struttura analitica finale del modello, la rispetta solo formalmente. Infatti:

- in questa relazione i due parametri di dispersione σ_y e σ_z non sono delle costanti, ma aumentano con l'aumentare della distanza sottovento che separa la sorgente dal punto ricettore in cui si vuole calcolare la concentrazione media. Inoltre, tali parametri sono pure dipendenti dal livello di turbolenza presente nel *PBL*;
- l'altezza *efficace* della sorgente h_m (che compare nelle due relazioni) coincide solo nel punto di emissione con l'altezza fisica h_s della sorgente puntuale. Infatti, nella logica semiempirica del modello gaussiano, h_m è il baricentro del *plume* e la relazione tra h_m e h_s è data dalla relazione (19.4).

È quindi chiara a questo punto l'affermazione secondo cui il modello Gaussiano è semi-empirico: infatti esso trae la propria forma funzionale da una particolare soluzione del modello Euleriano e del modello Lagrangiano, ma introduce importanti elementi semi-empirici quali la variabilità con la distanza sottovento dei parametri di dispersione e dell'altezza efficace della sorgente. Sono proprio questi due elementi semi-empirici che costituiscono l'argomento dei prossimi paragrafi che sono totalmente dedicati alla loro determinazione pratica.

19.2 STIMA DEL PLUME RISE

Data l'enorme importanza pratica che riveste il modello Gaussiano, è stato fatto un enorme lavoro teorico e sperimentale per renderlo effettivamente operativo. In tal senso, uno degli aspetti più studiati è stata la determinazione dell'innalzamento del baricentro di un pennacchio (*plume rise*) emesso da una sorgente puntuale. Ricordiamo che per *altezza efficace* di un pennacchio (cioè la quota a cui è posto il baricentro del *plume* ad una generica distanza sottovento x) si intende la grandezza h_m definita come:

$$h_m = h_s + \Delta h(x) \quad [19.14]$$

dove h_s è l'altezza fisica della sorgente puntuale (in pratica l'altezza fisica della ciminiera che stiamo considerando) e Δh (nel seguito indicato anche col simbolo z') è l'*innalzamento del pennacchio* (*plume rise*) che, in generale, varia con la distanza sottovento alla sorgente, crescendo con essa e tendendo ad un valore di equilibrio.

Il comportamento del *plume* durante la fase di innalzamento è estremamente complesso e delle cause che lo determinano parleremo brevemente tra poco. Per ora è sufficiente ricordare qualitativamente che i fumi emessi da una ciminiera sono in genere dotati di una velocità e di una temperatura propria (quindi di una spinta ascensionale di galleggiamento). All'emissione essi vengono improvvisamente in contatto con l'atmosfera circostante e l'aria ambiente tende quindi ad infiltrarsi tra i gas del pennacchio, diminuendone progressivamente la velocità ascensionale e la temperatura, fino a disperderli al proprio interno. La maggior parte delle ciminiere industriali (come quelle delle raffinerie, delle centrali termoelettriche, degli inceneritori dei rifiuti solidi

urbani, ecc.) emettono fumi caldi, dotati normalmente di una certa velocità; è tipico infatti avere fumi emessi alla temperatura di 150 °C e dotati di una velocità ascensionale allo sbocco della ciminiera di circa $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e quindi è naturale che tali fumi abbiano un notevole galleggiamento dovuto alla rilevante differenza di temperatura che si stabilisce con l'aria esterna ed una notevole spinta ascensionale derivante dalla quantità di moto iniziale di cui sono dotati. Il fatto è che due fluidi, l'aria del *PBL* da una parte e il pennacchio di fumo dall'altra, *si scontrano* allo sbocco della ciminiera ed interagiscono. Per prima cosa vediamo subito che al punto di emissione normalmente le velocità medie dei due fluidi sono tra loro perpendicolari ed intuitivamente ci si può aspettare che il moto e lo stato di turbolenza del *PBL* alterino il moto ascensionale del pennacchio piegandone la direzione fino a renderlo concorde con la velocità delle masse d'aria del *PBL*. Tale *livellamento* avverrà ad una quota tanto più elevata quanto maggiore sarà la spinta ascensionale del fumo. Al termine di questo processo, la vita autonoma che il pennacchio aveva all'emissione viene totalmente ad annullarsi ed il pennacchio resta completamente incorporato nel *PBL* e diviene indistinguibile da esso. Questa fase di lento adeguamento del pennacchio di fumo al mondo esterno rappresenta un fenomeno che le leggi fluidodinamiche scritte per descrivere la dispersione degli inquinanti nel *PBL* non prevedono direttamente; infatti, esse sono state scritte ipotizzando che tale processo fosse completamente terminato. È conveniente ora, che si sta definendo nel dettaglio il modello Gaussiano *Plume*, studiare questo processo ed individuare delle relazioni operative immediatamente utilizzabili per una sua descrizione quantitativa.

Molti sono i modi di trattare questo complesso problema. In linea di principio non ci dovrebbe essere una separazione descrittiva tra la dispersione di un *plume* e il suo innalzamento, ma è intuitivo che la difficoltà di una trattazione di questo tipo è formidabile ed estranea alla logica di un modello semplificato come lo è il Modello Gaussiano *plume*. Quindi operativamente manteniamo separati i due aspetti del problema e le relazioni Gaussiane (19.10 e 19.11) si incaricano di descrivere la dispersione di ciò che viene emesso da una sorgente puntuale una volta nota l'evoluzione sottovento $h_m(x)$ del baricentro del *plume* che riassume tutta storia dell'interazione tra il *plume* emesso e l'atmosfera con cui viene a contatto. Anche così, descrivere il *plume rise* non è semplice. Dato che il nostro interesse è focalizzato su metodi che siano il più possibile immediatamente operativi, si adotterà come tipo di modellazione quella cosiddetta *integrale*, ipotizzando cioè che ogni sezione trasversale del *plume* sia caratterizzata da valori costanti delle principali variabili fisiche descrittive (per esempio si ipotizza che la densità, la temperatura e la velocità dei fumi sia costante entro tutta la sezione del *plume* fino al suo bordo esterno). Un tale tipo di profilo viene chiamato *top hat*. Con questa ipotesi semplificativa si scrivono le equazioni del bilancio di massa, di quantità di moto e di energia. Tali relazioni richiedono come sempre una *chiusura* che, nel caso del *plume rise*, è una relazione che specifica il tasso d'ingestione di aria (*entrainment*) del *PBL* da parte del pennacchio. È di fatto questa ingestione di aria che determina, da un lato, un allargamento del pennacchio (quindi una sua crescita geometrica) e, dall'altro, un suo graduale impoverimento di quantità di moto, che si renderà visibile nella diminuzione della velocità ascensionale del *plume* (con il suo conseguente piegamento del baricentro nella direzione della velocità del vento), e nella diminuzione della temperatura media del pennacchio.

Nei paragrafi che seguono viene sviluppato il tema della *stima integrale* del *plume rise*. La trattazione che viene fatta segue nelle linee essenziali Weil (1988), Briggs (1975) e Hanna e al. (1982).

19.2.1 LA FENOMENOLOGIA DELL'ENTRAINMENT

19.2.1.1 Generalità

Consideriamo, inizialmente per fissare le idee, il pennacchio di fumo emesso da una ciminiera industriale. L'evidenza mostra che, una volta emesso dalla ciminiera in direzione verticale con una dimensione trasversale coincidente con la sezione interna del camino, il *plume* si innalza nel *PBL* piegando progressivamente il proprio baricentro nella direzione sottovento ed aumentando

di volume. Ovviamente questa è la storia media del *plume*; a livello istantaneo la fenomenologia è la stessa, ma le realizzazioni a cui assistiamo sono decisamente più irregolari, come è evidente, per esempio, dall'immagine riportata nella **Fig. 19.11**. Per semplificare la trattazione, immaginiamo di seguire il *comportamento medio* del *plume* nel tempo, mediando le varie realizzazioni istantanee. Idealmente, possiamo porre attorno al *plume* emesso una superficie ideale che identifica un confine medio tra il *plume*, che ha origine dalla ciminiera, e l'ambiente esterno che è costituito dall'aria del *PBL*. Questa superficie ideale, cui possiamo dare il nome di *bordo del plume*, separa due fluidi turbolenti (l'aria del *PBL* e il fumo emesso) caratterizzati da proprietà fisiche e chimiche profondamente differenti. L'aria del *PBL* ha una composizione chimica che varia poco da istante ad istante e da punto a punto, come abbiamo avuto occasione di vedere al Cap.1, mentre i fumi emessi sono figli del processo che li ha generati. Se, per esempio, i fumi provengono da una centrale termoelettrica a carbone, essi avranno elevate concentrazioni di sostanze legate a questo tipo di combustione come per esempio SO_2 , NO_2 e particolato di varia granulometria. La separazione chimica tra i due ambienti all'emissione è, in genere, quindi estremamente netta. Con l'allontanarsi dal punto di emissione, la presenza delle sostanze che marciano in maniera macroscopica la differenza chimica tra i due ambienti viene progressivamente meno fino ad un punto in cui chimicamente i due ambienti risultano indistinguibili.

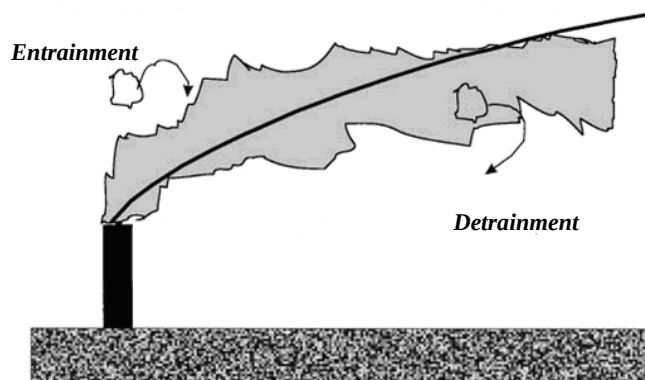


Fig. 19.11: schematizzazione dell'*entrainment* e del *detrainment* (Heinz e van Dop, 1999)

Dal punto di vista fisico le differenze tra i due ambienti sono altrettanto marcate. Per prima cosa, l'aria del *PBL* è in moto turbolento con un moto medio sostanzialmente orizzontale (ovviamente se stiamo considerando un terreno con orografia trascurabile), mentre i fumi emessi da una ciminiera sono anch'essi caratterizzati da elevata turbolenza (con caratteristiche, però, molto differenti da quelle dell'aria ambiente), ma con un moto medio che all'emissione generalmente è prevalentemente verticale. Inoltre, è molto frequente che i fumi abbiano una temperatura molto superiore a quella dell'aria entro cui vengono emessi.

Ovviamente la superficie che separa i due ambienti fluidodinamici è solo ideale e nella realtà i due mondi vengono continuamente in contatto interagendo tra loro. Ed è proprio da questa interazione che si viene a determinare la modalità con cui evolve un'emissione (gassosa o particellare) col tempo e con la distanza sottovento. Ciò che ci si può aspettare, e che è confermato dall'esperienza, è che il modo con cui il *plume* emesso si comporta dipende da molti fattori:

- dipende in primo luogo dalle modalità di emissione, cioè dall'altezza rispetto al suolo del punto di emissione, dalla velocità che i fumi possiedono allo sbocco della ciminiera (in sostanza dalla loro quantità di moto) e dalla loro temperatura. Trascuriamo invece per semplicità la presenza di acqua (vapore) che produce un'importante azione derivante da eventuali cambiamenti di fase;
- in secondo luogo, dipende dallo stato dell'atmosfera entro cui vengono introdotti i fumi, cioè dal suo livello di turbolenza. In effetti sappiamo, come si è accennato al Cap. 1, che ben diversa è la tipologia dei pennacchi emessi durante le ore convettive rispetto

all'analogia tipologia di pennacchi emessi in un'atmosfera stabile.

Il problema dell'interazione fluidodinamica tra questi due ambienti, che è essenziale se si vuole descrivere in maniera realistica la dispersione degli inquinanti in aria, è di notevole difficoltà in assoluto e perciò è necessario modellizzare questo fenomeno nel modo più realistico possibile, senza però eccedere nelle complicazioni. L'elemento essenziale in tutto il processo è la descrizione dello scambio di proprietà tra i due ambienti fluidodinamici destinati, con l'evolvere del tempo, a mescolarsi tra loro. Questo può essere descritto dal processo di *entrainment* (inglobamento) di aria entro il *plume* e di *detrainment* (perdita) del *plume* nell'atmosfera. Questi due processi, difficili da descrivere e da osservare, si ritiene che siano l'elemento essenziale che determina l'evoluzione di un *plume* in aria. Nel lavoro chiaro e dettagliato di Netterville (1990) viene trattato estesamente l'argomento fornendo i riferimenti cui si sono attenuti nel seguito tutti gli studi sull'argomento. A livello qualitativo, possiamo descrivere questi due fenomeni nel modo seguente, riferendoci per chiarezza alla Fig. 19.11.

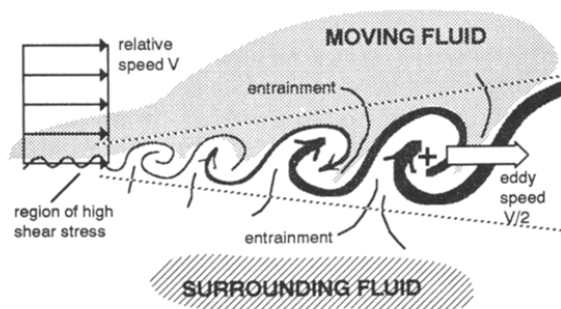


Fig.19.12 modello di entrainment (Netterville 1990)

Se consideriamo un volume che si pone a cavallo della superficie ideale che separa il *plume* dall'aria circostante (Fig.19.12) immediatamente a valle del punto di emissione, vediamo che tra il fumo del *plume* e l'aria circostante si viene a creare un gradiente di velocità dato che, in generale, il fumo possiede una velocità superiore all'aria circostante e ciò determina un intenso *stress* di taglio. L'intensità di questo *shear stress* è tale da destabilizzare la porzione dei due fluidi a contatto con la superficie di separazione, generando inizialmente vortici a struttura sostanzialmente cilindrica con asse di simmetria perpendicolare alla direzione del moto e con un diametro in continuo aumento. Essi catturano aria ambiente introducendola nel *plume* che, di conseguenza, aumenta di dimensione e ciò alimenta di contro un ulteriore aumento dimensionale dei vortici ed un incremento del processo di inglobamento di aria ambiente. Questo fenomeno prende il nome di *entrainment* ed è il motore principale dell'incremento dimensionale del *plume*.

Una conseguenza di tutto ciò è che il processo prende particelle dell'aria del *PBL* con una propria velocità (vettoriale) e con una propria temperatura e la introduce in un ambiente caratterizzato da velocità e temperatura differente. Nel momento della miscelazione delle particelle dell'aria nel *plume*, esse trasferiscono le proprie proprietà al *plume*. In particolare, la velocità prevalentemente orizzontale delle particelle si dovrà adattare alla velocità prevalentemente verticale del *plume* ed il risultato finale sarà che il *plume*, col progredire del processo di *entrainment*, perderà sempre di più il proprio moto verticale a favore di una sempre maggiore componente orizzontale. In conclusione, il pennacchio piegherà progressivamente il proprio baricentro nella direzione sottovento. Ma le particelle d'aria inglobate porteranno una propria quantità di moto, figlia della propria velocità caratteristica, e, una volta miscelate con i fumi del *plume*, determineranno una progressiva perdita di quantità di moto specifico (per unità di massa) del *plume* stesso. Analogamente, le particelle inglobate portano con sé anche il contenuto termico proprio del *PBL* che si viene inevitabilmente a mischiare con quello delle particelle che compongono i fumi. Anche in questo caso il processo procede verso una diminuzione progressiva delle peculiarità del *plume* e verso una sua identificazione con l'aria del *PBL*. Contemporaneamente si verifica anche un processo inverso, quello di trasferimento di particelle di *plume* nell'aria del *PBL*. Questo

processo, detto *detrainment* o *extrainment*, contribuisce anch'esso al *plume rise* e all'erosione del *plume* fino a fargli perdere le proprie caratteristiche originarie.

19.2.1.2 Un possibile modello

Il fenomeno dell'*entrainment* presenta una complessità formidabile ed è difficile da investigare sperimentalmente. Netterville (1990) ha preso a riferimento le conoscenze sperimentalmente disponibili per formularne un modello semplificato. Riferendoci sostanzialmente a quanto riportato nella Fig. 19.12, consideriamo una situazione semplificata in cui una *particella* (non necessariamente infinitesima, anzi possibilmente finita, che identificheremo con una porzione di *plume*) di raggio R si muove con velocità v_r entro un fluido (nel nostro caso l'aria). Questo movimento, per quanto abbiamo detto prima, produce sulla superficie esterna della particella la nascita di vortici a simmetria cilindrica. Ogni formazione di vortice è un evento di *entrainment*. Ognuno di questi vortici nasce, evolve ingrandendosi con l'aumentare della distanza percorsa ed infine si dissolve. Netterville (1990) ha mostrato con ragionamenti dimensionali che in un fluido stazionario ed omogeneo (come può essere vista localmente l'atmosfera) il tasso di nascita dei vortici è pari al tasso della loro dissoluzione e che la frequenza con cui i vortici nascono (che è inversamente proporzionale alla loro vita media) è direttamente proporzionale alla loro velocità ed inversamente proporzionale alla loro dimensione. Questo modello semplificato di particella di raggio R che ingloba aria circostante porta, alla fine, ad individuare un *tasso di entrainment*, espresso in questo caso come massa d'aria inglobata per unità di lunghezza dei vortici generati, m_e pari a:

$$m_e = C \cdot R \cdot v_r \cdot \rho \quad [19.15a]$$

dove C è una costante, ρ è la densità dell'aria e v_r è la velocità della particella nel fluido. Sostanzialmente il risultato ottenuto è che il tasso di *entrainment* è direttamente proporzionale alla velocità della particella all'interno del fluido in cui si muove.

Questo modello è *microscopico* e non si adatta immediatamente ad essere usato in pratica. Tuttavia, se sostituiamo una porzione di *plume* alla particella circolare ed ipotizziamo che essa si muova rispetto all'aria circostante con velocità w , possiamo definire una *velocità di entrainment* u_e come la velocità con cui l'aria viene inglobata dal *plume* e postulare che valga la relazione:

$$u_e = \alpha \cdot w \quad [19.15b]$$

dove α è un'opportuna costante. Di essa tratteremo tra poco, ma fin da subito è intuitivo immaginare che sia relativamente elevata quando l'angolo tra w e la velocità del fluido è piccolo e relativamente bassa quando questo angolo tende a $\pi/2$.

19.2.2 IL MODELLO INTEGRALE DI PLUME RISE

Le leggi della Fluidodinamica, almeno in linea di principio, sono in grado di descrivere quantitativamente lo stato ed il moto dei fumi emessi da una sorgente ed il loro miscelamento con l'ambiente circostante ma, come si può facilmente intuire, il modello che ne risulta è di una complessità formidabile. I lavori di Zhang e Ghoniem (1993, 1994a e 1994b) ne sono un esempio significativo. Tuttavia, se si vuole introdurre il *plume rise* nei modelli per la dispersione degli inquinanti in aria di modesta complessità, è necessario semplificare drasticamente il problema, cosa ancora più vera se vogliamo produrre delle relazioni che possono essere introdotte in un modello stazionario di tipo Gaussiano.

Il primo passo in questa direzione è quello di costruire un modello integrale di *plume rise*, cioè un modello che, come vedremo, sarà differenziale e che descrive nella maniera più compatta possibile l'evoluzione del *plume* nell'atmosfera, pur non rinunciando all'impiego delle principali leggi della Fisica. In sostanza un modello di questo genere non è completamente semi-empirico, ma si basa su una versione semplificata del bilancio di massa, di quantità di moto e di calore. La

presentazione che qui viene fatta si basa principalmente sui lavori di Weil (1988), Briggs (1975), Hanna e al. (1982), Glendening e al (1984), Netterville (1990) e Hurley (2008).

19.2.2.1 Il vertical plume

Per prima cosa cerchiamo di ottenere delle leggi, per ora differenziali, che descrivano il *plume rise* e, per fare ciò, inizialmente prendiamo in considerazione la situazione che si ha quando del fumo viene emesso da un camino (che ipotizziamo essere una sorgente puntuale) in una situazione (Fig. 19.13) caratterizzata da un vento debole (diciamo $U < 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Questa è la situazione normalmente chiamata *vertical plume* in cui il fumo emesso sale in maniera pressoché verticale nell'atmosfera aumentando la propria sezione orizzontale con il progressivo inglobamento dell'aria circostante. Per rendere più semplice la trattazione, è necessario introdurre alcune semplificazioni, in parte indotte dalle osservazioni sperimentali. Va detto che una visione istantanea del *plume* evidenzerebbe notevoli irregolarità: in pratica vedremmo una serie di *puff* che si inseguono l'uno l'altro seguendo approssimativamente una traiettoria verticale. Tuttavia, in media si può dire che il fumo emesso da una ciminiera si raccoglie in un *plume* sostanzialmente di forma conica col vertice posto nel punto di emissione, come evidenziano bene le osservazioni visive.

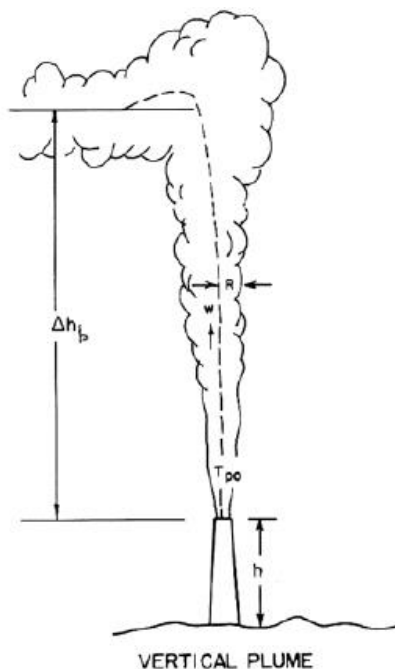


Fig. 19.13: visione schematica di un vertical plume rise (Hanna e al 1982)

Se sezionassimo il *plume* orizzontalmente ad una generica quota z sopra il punto di emissione, vedremmo per prima cosa che, in media, non è andata perduta la simmetria circolare indotta dal fatto che la ciminiera da cui sono stati emessi i fumi è normalmente a sezione circolare e poi che la temperatura dei fumi e la loro velocità verticale risulta, in media, distribuita in maniera Gaussiana con il massimo collocato sulla verticale del punto di emissione. Tener conto di questa distribuzione orizzontale di temperatura e di velocità dei fumi introduce grandi complicazioni nella trattazione e per questo adottiamo una strategia *top-hat* secondo cui, a tutti gli effetti pratici, possiamo ipotizzare che sia la velocità ascensionale dei fumi che la loro temperatura siano costanti entro il *plume* e che la sezione del *plume* abbia un raggio effettivo R proporzionale alla deviazione standard della distribuzione orizzontale della velocità ascensionale dei fumi (per esempio pari a due volte la deviazione standard). Ipotizziamo, inoltre, che la pressione dei fumi sia completamente coincidente con quella atmosferica. L'introduzione di un raggio del *plume* in qualche modo descrive matematicamente quanto constatiamo visivamente. In sostanza, in assenza di vento i

fumi emessi si raccolgono in media in un *plume* verticale che s'innalza nell'atmosfera aumentando progressivamente il proprio raggio R fino a raggiungere, come si vede nella figura, una quota Δh al di sopra della quota di emissione h_s dove si ha l'arresto del *plume* e la sua dispersione orizzontale. Quindi il *plume* è caratterizzato da:

- un' altezza fisica h_s (rispetto al suolo) che è il punto in cui vengono emessi i fumi;
- un raggio R che rappresenta in termini *top-hat* il *plume*, che è funzione della quota z e che cresce con z fino al raggiungimento della quota $h_s + \Delta h$;
- una pressione che è identica a quella dell'atmosfera circostante;
- una temperatura T_f (maggiore o uguale di quella ambiente) costante entro tutto il *plume* visto che si è adottata una visione *top-hat*;
- una velocità ascensionale w costante in tutto il *plume*.

Questo è il modello di *vertical plume* che adottiamo e per esso sviluppiamo il bilancio di massa, di quantità di moto verticale e di energia.

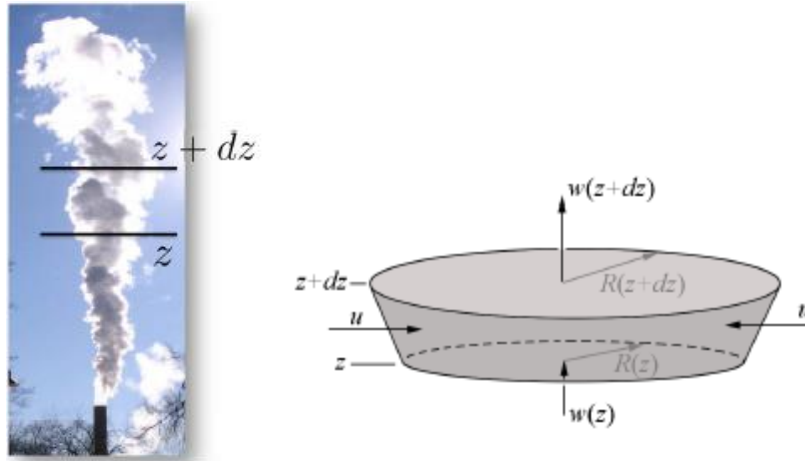


Fig.19.14: *vertical plume* e volume di controllo (u è la velocità di *entrainment*)

Bilancio di massa

Avendo adottato un modello *top-hat*, possiamo ora esprimere il suo bilancio di massa. A questo scopo, nella parte sinistra della **Fig. 19.14** è evidenziato un *plume* verticale e due quote vicine tra loro: z e $z + dz$. La porzione di *plume* tra le due quote, che rappresenta il volume di controllo su cui si basa il bilancio, è evidenziata nella parte destra della figura. Per il bilancio di massa bisogna che il flusso di massa uscente dal volume di controllo alla quota $z + dz$ sia pari alla somma del flusso di massa entrante alla quota z e della massa d'aria catturata per *entrainment* dal *plume* in ascesa. Se R , w e ρ sono rispettivamente il raggio del *plume*, la sua velocità ascensionale e la densità dei fumi e se ρ_0 è la densità dell'aria ambiente, allora il bilancio di massa è espresso come:

$$[\rho\pi R^2 w]_{z+dz} = [\rho\pi R^2 w]_z + [\rho 2\pi R u_e dz] \quad [19.16a]$$

dove u_e è la velocità con cui l'aria ambiente viene inglobata nel *plume* a causa dei meccanismi di *entrainment*. Come si è visto, considerazioni teoriche e sperimentali fanno ritenere vera la relazione (19.15b), cioè che il tasso di inglobamento dell'aria entro il *plume* è direttamente proporzionale alla velocità di ascesa dei fumi. Dalle osservazioni sperimentali si è visto anche che il coefficiente di proporzionalità α risulta pari a circa 0.1 per il *vertical plume*. È immediato, quindi giungere alla forma finale (differenziale) del bilancio di massa dato da:

$$\frac{d}{dz}(R^2 w) = 2\alpha R w \quad [19.16b]$$

Il Flusso di Massa Γ attraverso ogni sezione ad una quota z per un *vertical plume* è facile da stimare ed è dato da: $\Gamma = \pi R^2 w$, tuttavia è consuetudine nella Letteratura del settore introdurre la grandezza:

$$V = R^2 w \quad [19.17a]$$

che viene indicata anch'essa col termine Flusso di Massa. Inoltre, il flusso verticale della quantità di moto del *plume* è espresso dalla relazione seguente come è facile verificare:

$$\Pi = (\rho \pi R^2 w) w \quad [19.17b]$$

Anche in questo caso è invalso l'uso di introdurre la definizione seguente di Flusso Verticale di Quantità di Moto M :

$$M = R^2 w^2 = V w \quad [19.17c]$$

Quindi, il bilancio di massa può anche essere espresso dall'equazione differenziale:

$$\frac{dV}{dz} = 2\alpha \cdot M^{1/2} \quad [19.17d]$$

Bilancio della quantità di moto

Come sappiamo dalla Meccanica, la quantità di moto di un corpo può variare solo a causa dell'azione di una forza esterna agente sul corpo stesso e, nel caso di un *plume* verticale emesso da una ciminiera, la forza esterna che agisce sui fumi è la *forza di galleggiamento* dovuta alla differenza di temperatura esistente tra i fumi (T_f) e l'aria circostante (T_a) e quindi dovuta alla differenza tra la densità dell'aria ρ_a e la densità dei fumi ρ . Inoltre, secondo la legge di Archimede, se consideriamo una porzione di *plume* (come mostrato nella parte destra di **Fig.19.14**) la forza di galleggiamento (*buoyancy*) risulta pari alla differenza tra il peso dell'aria spostata dalla porzione di *plume* ed il suo peso effettivo, il che risulta pari a:

$$dF_b = \pi R^2 g \cdot (\rho_a - \rho) \cdot dz \quad [19.18a]$$

Introducendo la gravità ridotta definita come:

$$g' = g \frac{\rho_a - \rho}{\rho_a} \quad [19.18b]$$

si ha:

$$dF_b = \rho_a g' \cdot \pi R^2 \cdot dz \quad [19.18c]$$

A questo punto possiamo formalizzare il bilancio di quantità di moto per la porzione di *plume* considerata. In sostanza, la differenza tra la sua quantità di moto alla quota $z + dz$ e quella alla quota z è pari alla forza di galleggiamento della porzione di *plume*, una volta ignorata la quantità di moto trasportata dall'aria esterna inglobata (che risulta irrilevante). Tutto ciò può essere espresso matematicamente come:

$$[\rho \pi R^2 w^2]_{z+dz} - [\rho \pi R^2 w^2]_z = \rho_a g' \cdot \pi R^2 \cdot dz \quad [19.18d]$$

cioè:

$$d(\rho \pi R^2 w^2) = \rho_a g' \cdot \pi R^2 \cdot dz \quad [19.18e]$$

Se si ritiene valida l'approssimazione di Boussinesq secondo cui $\rho_a \approx \rho$, la relazione precedente si riduce nella forma:

$$\frac{d(R^2 w^2)}{dz} = g' R^2 \quad [19.19a]$$

che è la forma base del bilancio della quantità di moto verticale del *plume*. Seguendo, anche in questo caso, la consuetudine usata nei lavori del settore, si può introdurre il Buoyancy Flux F , legato, com'è facile verificare, al flusso della forza di galleggiamento e definito come:

$$F = g \left(\frac{\rho_a - \rho}{\rho_a} \right) R^2 w = g \left(\frac{T_f - T_a}{T_f} \right) R^2 w = g \left(\frac{T_f - T_a}{T_f} \right) V \quad [19.19b]$$

Ricordando, poi, la definizione di Flusso di Quantità di Moto Verticale M , il bilancio può anche essere riscritto nella forma compatta seguente:

$$\frac{dM}{dz} = \frac{F}{w} \quad [19.19c]$$

Bilancio di calore

Il calore nel volume di controllo del *plume* può variare solo se s'instaura uno scambio termico tra il *plume* e l'esterno. Ignorando eventuali processi di conduzione e convezione decisamente meno importanti, ci può essere un trasferimento di calore tra l'aria ad il *plume* solo attraverso il processo di *entrainment*. Se θ è la temperatura potenziale dei fumi e θ_a è la temperatura potenziale dell'aria, ricordando quanto studiato al Cap. 1, il bilancio di calore può essere così espresso:

$$d \left[\underbrace{\rho \pi R^2 w}_{\text{Flusso di massa interno}} \cdot C_{pf} \theta \right] = \underbrace{2\pi R dz \cdot u_e}_{\text{Flusso di massa esterno}} \cdot \rho_a C_p \theta_a \quad [19.20a]$$

Da quanto abbiamo visto al Cap.1, il calore specifico dell'aria è molto vicino a quello dei fumi e agli effetti pratici possiamo considerarli coincidenti. Ciò comporta che la relazione precedente possa essere riscritta come:

$$\frac{d[\rho R^2 w \cdot \theta]}{dz} = 2R \cdot u_e \cdot \rho_a \theta_a \quad [19.20b]$$

Ricordando, però, la relazione che esprime il bilancio di massa e la definizione di flusso di massa, la relazione (19.20b) è equivalente a:

$$\frac{d[\rho \theta \cdot V]}{dz} = \rho_a \theta_a \frac{dV}{dz} \quad [19.20c]$$

Si può ora introdurre anche l'ipotesi che la densità dei fumi sia molto prossima a quella dell'aria e quindi:

$$\frac{d[\theta \cdot V]}{dz} = \theta_a \frac{dV}{dz} \quad [19.20d]$$

Per comodità possiamo porre $\theta = \theta_a + \theta'$ che, introdotta nella (19.20d), conduce dopo semplici passaggi alla fine alla relazione seguente:

$$\frac{dF}{dz} = -sV \quad [19.20e]$$

dove il parametro di stabilità s è definito come:

$$s = \frac{g}{T_a} \frac{d\theta_a}{dz} \quad [19.20f]$$

coincidente col quadrato della frequenza di Brunt-Vaisala.

Il quadro d'insieme delle relazioni di bilancio

I punti precedenti hanno consentito di ottenere il bilancio di massa, quantità di moto verticale e *buoyancy* per un *vertical plume* che sono rappresentati, ciascuno, da un'equazione differenziale ordinaria rispetto alla quota z (rispetto alla sommità del camino). Complessivamente abbiamo ottenuto un sistema differenziale nella variabile z . Se però, com'è consuetudine, le si vuol trasformare nelle analoghe equazioni scritte rispetto alla variabile tempo, basta moltiplicare entrambi i membri di ognuna di esse per la velocità ascensionale dei fumi $w = dz/dt$, ottenendo il sistema seguente di equazioni differenziali alle derivate totali:

$$\frac{dV}{dz} = 2\alpha \cdot M^{1/2} w \quad [19.21]$$

$$\frac{dM}{dz} = F$$

$$\frac{dF}{dz} = -sVw = -sM$$

19.2.2.2 Il bent-over plume

Se la velocità media del vento U è sufficientemente elevata (diciamo $U > 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), il *plume* emesso s'innalza in atmosfera e contemporaneamente si piega nella direzione del vento, diventando praticamente orizzontale dopo una distanza sottovento pari ad alcune volte l'altezza fisica dell'emissione. Un *plume* di questo tipo prende il nome di *bent-over plume* ed è presentato schematicamente in **Fig. 19.15**. Trattare il *bent-over plume* è un po' più complesso di quanto lo sia stato il trattare un *vertical plume* per la presenza contemporanea nel *plume* di un moto ascensionale w e di un moto di traslazione che può essere ben descritto dalla velocità del vento U .

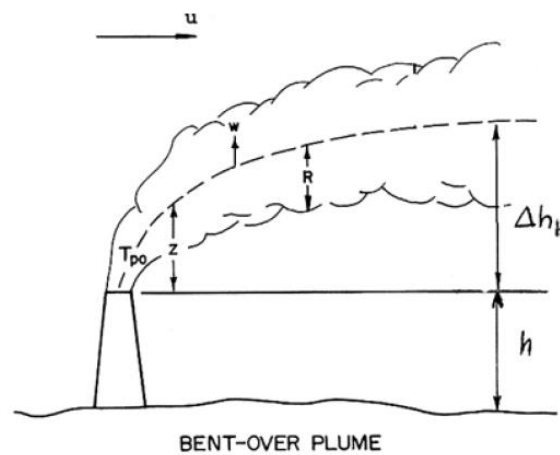


Fig.19.15: bent-over plume (Hanna e al., 1982)

Anche la definizione di volume di controllo, necessaria per i bilanci di massa, quantità verticale di moto e di energia, non è del tutto immediata ed è sinteticamente illustrata nella **Fig. 19.16**.

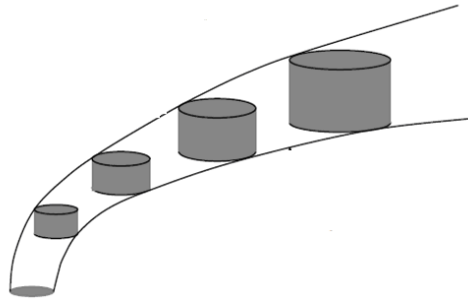


Fig.19.16: i volumi di controllo nel caso di un bent-over plume

Anche per un *plume bent-over* si può definire il flusso di massa V , il flusso di quantità di moto verticale M e il flusso di *buoyancy* F . In particolare, si ha che:

$$V = UR^2$$

$$M = wV$$

$$F = \frac{g}{T_f}(T_f - T_a) \cdot V \quad [19.22]$$

Inoltre, rimandando a Briggs (1975) per i dettagli, per un *bent-over plume* i vari bilanci assumono

la forma seguente:

$$\begin{aligned}\frac{dV}{dz} &= 2\beta RU \\ \frac{dM}{dz} &= \frac{F}{w} \\ \frac{dF}{dz} &= -s \frac{V}{S}\end{aligned}\quad [19.23]$$

dove β è il parametro di *entrainment* (analogo al parametro α per un *vertical plume*) che vale circa 0.6 e S è una costante numerica che deriva dalla geometria del *bent-over plume* e che vale circa 2.3. È interessante notare come il bilancio di massa, nel caso in cui la velocità del vento U sia costante, si riduce alla seguente relazione algebrica:

$$R = \beta z \quad [19.24]$$

secondo cui la dimensione R del *plume bent-over* cresce linearmente con la quota z . Anche in questo caso, le equazioni differenziali alle derivate totali che esprimono i vari bilanci hanno come variabile indipendente la quota z (calcolata a partire dalla quota di emissione) e per poterle esprimere in funzione del tempo è sufficiente moltiplicare per $w = dz/dt$ entrambi i membri delle diverse equazioni, ottenendo:

$$\begin{aligned}\frac{dV}{dz} &= 2\beta RUw \\ \frac{dM}{dz} &= F \\ \frac{dF}{dz} &= -s \frac{V}{S}w\end{aligned}\quad [19.25]$$

19.2.2.3 Il caso generale

Finora abbiamo trattato due situazioni asintotiche tipiche: il *vertical plume* ed il *bent-over plume* ottenendo, dopo alcune semplificazioni, delle relazioni differenziali che descrivono il loro comportamento nel tempo e nello spazio. Ovviamente si poteva trattare il caso del tutto generale di un *plume* qualsiasi, con notevoli difficoltà, però. Senza entrare nei dettagli, seguendo Glendening e al. (1984), Netterville (1990) e soprattutto Hurley (2008), si può dire che per un caso di un *plume* del tutto generale:

- il raggio del *plume* R , il relativo flusso di massa V , il flusso di quantità di moto M ed il flusso di *buoyancy* F possono essere definiti rispettivamente come:

$$\begin{aligned}R &= \sqrt{\frac{V + F/g}{u_p}} \\ V &= \frac{T_a}{T_f} u_p R^2 \\ M &= \frac{T_a}{T_f} u_p R^2 w_p \\ F &= g u_p R^2 \left(1 - \frac{T_a}{T_f}\right)\end{aligned}\quad [19.26a]$$

- e, una volta note la componente orizzontale e verticale del moto del *plume* u_p e w_p definite:

$$\begin{aligned}u_p &= \sqrt{U^2 + w_p^2} \\ w_p &= M/V\end{aligned}\quad [19.26b]$$

le equazioni differenziali rispetto al tempo che descrivono i vari bilanci possono essere ora così riscritte:

$$\begin{aligned}\frac{dV}{dz} &= 2\beta \cdot (\alpha w_p^2 + \beta U w_p) \\ \frac{dM}{dz} &= F \\ \frac{dF}{dz} &= -s \frac{M}{u_p} \left(\frac{U}{S} + w_p \right)\end{aligned}\quad [19.27a]$$

dove i parametri di *entrainment* α e β valgono rispettivamente 0.1 e 0.6.

Queste equazioni possono essere integrate numericamente partendo dalle condizioni iniziali:

$$\begin{aligned}R_0 &= R_s \sqrt{\frac{w_s}{\sqrt{U^2 + w_s^2}}} \\ V_0 &= \frac{T_a}{T_{f0}} w_s R_s^2 \\ M_0 &= \frac{T_a}{T_{f0}} w_s^2 R_s^2 \\ F_0 &= g w_s R_s^2 \left(1 - \frac{T_a}{T_{f0}} \right)\end{aligned}\quad [19.27b]$$

dove, con R_s si è indicato il raggio interno della ciminiera e w_s e T_{f0} sono rispettivamente la velocità ascensionale dei fumi e la temperatura alla bocca della ciminiera.

Questo modello differenziale può essere integrato, almeno numericamente, ottenendo l'evoluzione nel tempo (e nello spazio) del flusso di massa, quantità verticale di moto e *buoyancy* e quindi, in ultima analisi, la variazione con la distanza sottovento del *plume rise*. Perché effettivamente sia possibile integrare il sistema è una *stopping rule*, cioè una regola che decreta quando deve terminare l'integrazione perché il *plume* ha raggiunto la quota di livellamento. Tutti gli Autori concordano che il *plume rise* ha termine quando le condizioni di turbolenza del *plume* risultano praticamente indistinguibili da quelle dell'atmosfera in cui si trova. In particolare, se con z si indica l'altezza a partire dalla quota di emissione e η è una costante numerica (pari a 1.5), il *plume rise* ha termine quando il tasso di dissipazione di energia cinetica turbolenta interna al *plume*, espresso come:

$$\varepsilon_p = \eta \frac{w_p^3}{z} \quad [19.27c]$$

egualia il tasso di dissipazione di energia cinetica dell'atmosfera ε .

19.2.3 SEMPLIFICAZIONI OPERATIVE

I modelli di *plume rise* presentati hanno una forma differenziale non adatta ad un impiego operativo in un semplice modello stazionario di tipo Gaussiano; in questi casi sarebbe ideale poter disporre di semplici relazioni algebriche per stimare l'evoluzione del *plume rise* con la distanza sottovento ad una sorgente puntuale. Nei punti che seguono si esplora questa possibilità e si giunge alla definizione di una possibile modalità operativa effettivamente impiegabile ed impiegata nei modelli Gaussiani stazionari. La Bibliografia su questo argomento, che copre almeno quaranta anni, è sterminata e spesso confusa e caotica e la ragione principale di ciò sta nelle differenti semplificazioni che i vari Autori hanno introdotto nelle relazioni differenziali di bilancio per poterle risolvere analiticamente nelle varie situazioni meteorologiche di pratico interesse. Le verifiche sperimentali, poi, non sono numerose e spesso difficili da interpretare. Il risultato è quindi un proliferare di relazioni semiempiriche che lasciano a dir poco sconcertati e rendono

difficile scegliere quali introdurre in un modello Gaussiano *plume* operativo. Comunque, pragmaticamente ci è sembrato opportuno fare riferimento ai lavori di Briggs (1965, 1969, 1975) nell'esposizione che presentiamo nei punti successivi dando risalto alle relazioni che hanno ottenuto maggiori conferme sperimentali.

19.2.3.1 L'innalzamento progressivo

Consideriamo la fase di innalzamento di un *bent-over plume* (il caso più comune che possa capitarci) e cerchiamo di ottenere una relazione algebrica che lo descriva, sfruttando il fatto che il *plume rise*, nella sua fase iniziale, è poco condizionato dalla stabilità atmosferica e dalla turbolenza. Quindi, possiamo semplificarci la vita ipotizzando che il *plume* si innalzi in un *PBL* sostanzialmente adiabatico e che tra il *plume* e l'atmosfera non ci sia alcun scambio di calore. Prima, però, di iniziare questo studio, conviene ricordare che l'innalzamento di un *plume* dal suo punto di emissione deriva dall'effetto combinato della quantità di moto e del galleggiamento termico che il *plume* stesso possiede all'emissione. Ci sono situazioni in cui prevale la quantità di moto ed in tal caso il *plume* viene denominato *jet* e ci sono molto più spesso situazioni in cui è il galleggiamento termico a prevalere ed in tal caso parleremo di *plume galleggianti*. Nel seguito, per semplicità, tratteremo separatamente il caso dei *jet* e dei *plume galleggianti* considerandoli come due casi estremi, anche se in realtà è più frequente aver a che fare con situazioni intermedie.

Il caso di un jet

Se i fumi emessi da una ciminiera hanno una temperatura molto vicina a quella dell'atmosfera circostante, essi costituiscono un *jet* il cui innalzamento dipende esclusivamente dalla quantità di moto verticale posseduta all'emissione. Consideriamo una situazione, inoltre, in cui la velocità del vento U sia sufficientemente elevata da creare un *bent-over plume*.

Dato che la *buoyancy* F è praticamente nulla, dalla relazione di bilancio per la quantità di moto verticale abbiamo:

$$\frac{dM}{dz} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{d(wV)}{dz} = 0 \quad \rightarrow \quad \frac{d(R^2 U w)}{dz} = 0 \quad [19.28a]$$

cioè:

$$R^2 U w = \text{costante} = M_0 = w_s^2 R_s^2 \quad [19.28b]$$

È semplice vedere che:

$$w = \frac{dz}{dt} = \frac{dz}{dx} \frac{dx}{dt} = U \frac{dz}{dx} \quad [19.28c]$$

e ricordando, poi, che il raggio del *plume* R cresce con la quota z misurata dalla sommità del camino secondo una relazione del tipo:

$$R = \gamma \cdot z \quad [19.28d]$$

si giunge facilmente alla relazione finale:

$$\Delta h = z = \left(\frac{3M_0}{\gamma^2 U^2} \right)^{1/3} x^{1/3} \quad [19.28e]$$

che, come desiderato, è un'equazione algebrica e non differenziale.

In sostanza, questa relazione asserisce che un *jet*, nella fase iniziale di innalzamento, presenta un *plume rise* proporzionale alla potenza 1/3 della distanza sottovento x ed alla potenza 1/3 della quantità di moto M_0 inizialmente posseduta all'emissione. Le misure sperimentali effettuate su camini reali hanno confermato molto bene questa relazione, una volta individuato il parametro di *entrainment* γ che non sembra essere una semplice costante, ma sembra dipendere dal rapporto tra la velocità di emissione del *jet* w_s e la velocità del vento U .

Esercizio 19.2

Alla relazione (19.28e) ci si poteva arrivare anche impiegando esclusivamente l'analisi dimensionale (Briggs, 1965). Innanzitutto, l'essenziale della Fisica del jet in una situazione *bent-over* può essere condensato nel rapporto M_0/U che ha dimensioni L^3T^{-1} , mentre l'unico altro parametro che sembra essere attinente al *plume rise* in una situazione in cui la turbolenza dell'atmosfera non influenza il comportamento del *plume* è il tempo t . Quindi sembra ragionevole supporre che:

$$\Delta h = K \left(\frac{M_0}{U} \right)^a t^b$$

dove K è una costante che andrà determinata sperimentalmente. L'Analisi Dimensionale ci consente di dire immediatamente che $a = b = 1/3$. Quindi:

$$\Delta h = K \left(\frac{M_0}{U} \right)^{1/3} t^{1/3} = \left(\frac{M_0}{U^2} \right)^{1/3} x^{1/3}$$

Plume con quantità di moto e buoyancy

Immaginiamo ora che i fumi emessi possiedano una quantità di moto ed una *buoyancy* iniziale non trascurabile e prendiamo ancora in considerazione il bilancio di quantità di moto verticale, ipotizzando che la *buoyancy* si conservi e resti pari al valore all'emissione F_0 . Ciò significa che il processo di innalzamento è adiabatico, senza quindi scambio di calore tra il *plume* e l'atmosfera. Una situazione di questo tipo si ha nelle prime fasi di innalzamento del *plume* in atmosfera, sia che l'atmosfera sia convettiva sia che si trovi in condizioni stabili, e la relazione che otterremo costituirà di fatto la legge di evoluzione del *plume* prima del suo livellamento.

Queste condizioni, introdotte nella relazione differenziale che descrive l'evoluzione della quantità di moto verticale di un generico *bent-over plume*, portano alla relazione:

$$\frac{dM}{dz} = F_0 \quad \rightarrow \quad \frac{d(UR^2w)}{dt} = F_0 \quad \rightarrow \quad \frac{d(R^2Uw)}{dx} = \frac{F_0}{U} \quad [19.29a]$$

che, integrata dal punto di emissione alla distanza sottovento x , diventa:

$$R^2Uw = M_0 + F_0 \frac{x}{U} \quad [19.29b]$$

È immediato rendersi conto che a distanze sottovento che rispettano la condizione seguente:

$$x > \frac{M_0}{F_0} \quad [19.29c]$$

la *buoyancy* iniziale diventa più importante della quantità di moto iniziale nel determinare l'innalzamento dei fumi e ciò sarà utile operativamente per introdurre ulteriori semplificazioni nella relazione algebrica che consente la stima del *plume rise* nella sua fase iniziale.

Ricordando che per un *bent-over plume*, quando la velocità del vento è costante, il raggio del *plume* R dipende linearmente dalla distanza verticale dal punto di emissione z secondo la relazione:

$$R = \beta \cdot z \quad [19.30a]$$

dalla (19.29b) è abbastanza facile vedere che:

$$\Delta h = z = \left(\frac{3M_0}{\gamma^2 U^2} x + \frac{3F_0}{2\beta^2 U^3} x^2 \right)^{1/3} \quad [19.30b]$$

In questa relazione compaiono i parametri β e γ a cui si deve attribuire un valore numerico. Le misure disponibili confermano per il parametro di *entrainment* β il valore di 0.6, mentre per γ le misure suggeriscono la relazione (Olesen al., 2007):

$$\gamma = 0.4 + 1.2 \frac{U}{w_s} \quad [19.30c]$$

Introducendo tutto ciò nella relazione precedente, l'evoluzione con la distanza sottovento

dell'innalzamento del pennacchio nella sua prima fase di innalzamento (*transitional plume rise*) può essere stimata come:

$$\Delta h = z = \left(\frac{3M_0}{\left(0.4 + 1.2 \frac{U}{w_s}\right)^2 U^2} x + 1.6^3 \frac{F_0}{U^3} x^2 \right)^{1/3} \quad [19.30d]$$

Se consideriamo una sorgente puntuale che emette fumi con quantità di moto trascurabile (per esempio con bassa velocità di uscita), la relazione precedente si semplifica notevolmente, riducendosi alla notissima relazione seguente:

$$\Delta h = z = 1.6 \cdot \frac{F_0^{1/3}}{U} x^{2/3} \quad [19.30e]$$

Queste relazioni, molto celebri e molto verificate, descrivono il *plume* nella fase in cui ancora non ha raggiunto l'equilibrio, ma non sono in grado di individuare quale possa essere questa quota di livellamento visto che trascurano completamente le caratteristiche dell'atmosfera che, col progredire del *plume rise*, diventano sempre più importanti. Infatti, per x tendente all'infinito, anche il *plume rise* tenderebbe all'infinito, cosa ovviamente assurda.

19.2.3.2 L'innalzamento finale

Una volta individuata una legge che descrive la fase del *plume rise* in continua ascesa (il *transitional plume rise*), è necessario individuare quando questo innalzamento si arresta ed il *plume* raggiunge una quota di livellamento (*final plume rise*). Questo, ovviamente, vale per le situazioni stabili, per quelle adiabatiche e per le situazioni poco convettive. In sostanza, trascurando le situazioni altamente convettive, le condizioni per cui il baricentro del *plume* si livella possono essere sostanzialmente due: il *plume* nel suo innalzamento può perdere la propria *buoyancy* rispetto all'aria circostante arrestandosi per assenza di spinta ascensionale oppure la sua turbolenza interna raggiunge i livelli di quella atmosferica e ciò distrugge l'integrità fisica del *plume* stesso. C'è da dire che nelle situazioni altamente convettive, prossime alla *free convection*, i fenomeni sono decisamente più complessi, visto che il *plume*, una volta emesso, si trova in balia dei grandi vortici convettivi che lo trascinano in verticale, spazzando tutto il *PBL*. Parlare ancora di *plume* e di *plume rise* in queste situazioni non è immediato e neppure corretto, ma d'altro canto già sappiamo che in queste condizioni tutto l'apparato modellistico Gaussiano va in crisi, come vedremo alla fine del Capitolo. Trattando molto marginalmente questo aspetto (di fatto tratteremo solo le situazioni moderatamente convettive), nei punti che seguono presentiamo alcune situazioni tipiche di *final plume rise* con le relative relazioni analitiche che ne derivano.

Per semplicità operativa separeremo la trattazione considerando separatamente le situazioni stabili da quelle moderatamente convettive e i jet dai *plume* galleggianti. Daremo, inoltre, regole pragmatiche per poter trattare con sufficiente generalità i casi di pratico interesse.

a) Atmosfera Stabile

a1) Prevalenza del galleggiamento iniziale: *plume* galleggiante

Quando il *plume* s'innalza in un'atmosfera stabile (caratterizzata da una temperatura potenziale crescente con la quota), ingloba progressivamente l'aria circostante e la trasporta verso l'alto dove l'atmosfera è più calda (in termini soprattutto di temperatura potenziale virtuale), fino a quando il galleggiamento del *plume* diventa negativo e l'innalzamento si arresta.

Se si considerano contemporaneamente le equazioni del bilancio di quantità di moto verticale e di *buoyancy*, giungiamo facilmente alla relazione seguente:

$$\frac{d^2 M}{dz^2} = -\frac{s}{S} M \quad [19.31a]$$

in cui compaiono solo due variabili rilevanti: il flusso verticale di quantità di moto e la stabilità dell'atmosfera rappresentata dal quadrato della frequenza di Brunt-Vaisala s . Questa equazione altro non è che l'equazione dell'oscillatore armonico, la cui soluzione generale è del tipo:

$$M = Ae^{js't} + Be^{-js't} \quad [19.31b]$$

dove $s' = s/S$. Per l'individuazione delle due costanti A e B è necessario conoscere al tempo $t = 0$ il valore iniziale di M e di dM/dt , valori che si possono ottenere considerando che al tempo $t = 0$ il *plume* possiede un flusso verticale di quantità di moto M_0 e di *buoyancy* F_0 . Se poi si ricorda la definizione di M , alla fine si ottiene la relazione seguente:

$$\Delta h = \left(\frac{3S}{\beta^2 U_s} \right)^{1/3} [\omega \cdot M_0 \sin(\omega t) + F_0(1 - \cos(\omega t))]^{1/3} \quad [19.31c]$$

con $\omega = \sqrt{s'}$. Quindi, secondo questa relazione il *plume*, a causa della stabilità atmosferica, continua ad oscillare attorno ad una posizione di equilibrio e sperimentalmente si vede che in effetti il *plume* presenta due o tre oscillazioni attorno ad una posizione di equilibrio per poi stabilizzarsi ad un valore di equilibrio. Dato che si considera *plume* galleggianti, questa relazione può essere semplificata in:

$$\Delta h_{f1} = z_f = 2.66 \left(\frac{F_0}{U_s} \right)^{1/3} \quad [19.31d]$$

Questa è la relazione che ci fornisce l'innalzamento massimo di un *plume* in un'atmosfera stabile quando la *buoyancy* iniziale prevale sulla quantità di moto iniziale.

Esercizio 19.3

Alla relazione (19.31d) ci si può arrivare anche usando solo l'analisi dimensionale (Briggs, 1965). Innanzitutto, se consideriamo un *plume* in cui prevale la *buoyancy*, l'intera fisica del *plume* può essere condensata nel rapporto F_0/U , mentre l'azione dell'atmosfera può essere condensata nel parametro di stabilità s . Quindi è ragionevole ipotizzare che:

$$\Delta h_f = K \left(\frac{F_0}{U} \right)^a s^b$$

dove K è una costante che andrà determinata sperimentalmente. Ricordando che le dimensioni di F_0/U sono L^3T^{-2} e quelle di s sono T^{-2} , dall'Analisi Dimensionale si giunge facilmente a dire che $a = -b = 1/3$. Quindi:

$$\Delta h_f = K \left(\frac{F_0}{U_s} \right)^{1/3}$$

Quando la stabilità è debole ed è prossima alla adiabaticità e la velocità del vento è elevata, è stata proposta (Weil et al. 1986; Cimorelli e al., 1998) per il *plume rise* all'equilibrio la relazione seguente che tiene conto soprattutto della turbolenza meccanica:

$$\Delta h_{f2} = 1.2 \left(\frac{F_0}{U u_*^2} \right)^{3/5} \left(h_s + 1.2 \frac{F_0}{U u_*^2} \right)^{2/5} \quad [19.32a]$$

Una terza relazione, anch'essa valida nelle situazioni prossime all'adiabaticità e con elevata turbolenza meccanica, è quella proposta da Briggs e rivista da Olesen e al. (2007). Indicando con L la lunghezza di Monin-Obukhov e con h_s l'altezza fisica della ciminiera, si ha che:

$$\Delta h_{f3} = 1.17 \left(\frac{F_0}{U u_*^2} \right)^{3/5} \left(\frac{h_s + \Delta h_{f3}}{1 + 3.7 \frac{h_s + \Delta h_{f3}}{L}} \right)^{2/5} \quad [19.32b]$$

Un problema pratico connesso con l'impiego di queste relazioni sta nella presenza a denominatore della velocità media del vento alla quota di livellamento del *plume*. Se si ipotizza che

U tenda a zero, allora si è visto che vale la relazione seguente:

$$\Delta h_{f4} = 4 \frac{F_0^{1/4}}{s^{3/8}} \quad [19.33]$$

Difficilmente si è in grado di stabilire a priori se è più appropriato utilizzare come *final plume rise* il valore ottenuto dalla (19.31d), dalla (19.32a), dalla (19.32b) o quello ottenuto dalla (19.33). Pragmaticamente, si assume che l'effettivo *final plume rise* Δh_{fb} sia pari al valore minimo delle stime prodotte da queste relazioni:

$$\Delta h_{fb} = \min(\Delta h_{f1}, \Delta h_{f2}, \Delta h_{f3}, \Delta h_{f4}) \quad [19.34]$$

a2) Prevalenza della quantità di moto iniziale: jet

Quando si ha a che fare con un *jet* caratterizzato da una quantità di moto iniziale M_0 , la relazione (Olesen e al 2007) che ci fornisce una possibile stima dell'innalzamento massimo del *plume* dipende dalla stabilità atmosferica in cui si trova il *PBL* e della quantità di moto iniziale. In particolare, si ha che:

$$\Delta h_{fj1} = 1.1 \left(\frac{M_0}{U \cdot (0.4 + 1.2 U/w_s)^2} \right)^{1/3} \frac{1}{s^{1/6}} \quad [19.35]$$

Un'ulteriore relazione valida per l'innalzamento all'equilibrio di un *plume* in cui prevale la quantità di moto iniziale e utilizzabile in condizioni debolmente stabili, prossime all'adiabaticità, risulta data da (Olesen e al., 2007):

$$\Delta h_{fj2} = 0.93 \left(0.4 + 1.2 \frac{U}{w_s} \right)^{-6/7} \left(\frac{M_0}{U u_*^2} \right)^{3/7} \left(\frac{h_s + \Delta h_{fj2}}{1 + 3.7 \frac{h_s + \Delta h_{fj2}}{L}} \right) \quad [19.36]$$

Queste due relazioni forniscono altrettante stime dell'innalzamento del *plume* all'equilibrio. Non potendo decidere a priori quale scegliere, pragmaticamente si pone:

$$\Delta h_{fj} = \min(\Delta h_{fj1}, \Delta h_{fj2}) \quad [19.37]$$

Esercizio 19.4

Utilizzando l'analisi dimensionale confermare la validità della relazione (19.35). Tutta la fisica di un *jet* in situazioni ventose può essere ragionevolmente condensata nel rapporto M_0/U le cui dimensioni sono $L^3 T^{-1}$, mentre l'azione della stabilità atmosferica è rappresentata completamente dal parametro di stabilità s le cui dimensioni sono T^{-2} . Quindi è ragionevole ipotizzare che:

$$\Delta h_f = K \left(\frac{M_0}{U} \right)^a s^b$$

dove K è una costante che andrà determinata sperimentalmente. L'Analisi Dimensionale si conduce facilmente a dire che $a = 1/3$ e $b = -1/6$. Quindi:

$$\Delta h_f = K \left(\frac{M_0}{U} \right)^{1/3} s^{1/6}$$

che conferma la (19.35) con $K = \text{cost} = (0.4 + 1.2 U/w_s)^{-2/3}$.

a3) Il caso generale in situazioni stabili

Ricapitolando, i fumi emessi da una ciminiera in un'atmosfera stabile, per esempio durante la notte, inizialmente s'innalzano seguendo la legge del *transitional plume rise* (19.30d) e, dopo alcune oscillazioni, si arrestano ad una quota di equilibrio che può essere diversa a seconda della velocità media del vento alla quota del baricentro del *plume* e della stabilità e del fatto che si stia considerando un *plume galleggiante* o un *jet*. In pratica essa la si individuerà come quell'innal-

zamento Δh_f pari al valore massimo tra ciò che si ottiene applicando la relazione (19.34) e quanto si ottiene utilizzando la (19.37). Quindi il *transitional plume rise* si arresterà quando raggiungerà questo valore critico, cioè quando $\Delta h(x) = \Delta h_f$. Per l'applicazione pratica di questa relazione è necessario essere in grado di stimare il parametro di stabilità s e quindi il gradiente verticale di temperatura potenziale la cui misura diretta raramente è disponibile. Per fare ciò, basta utilizzare la relazione della Teoria della Similarità che lega questo gradiente termico a u_* e H_0 .

Per concludere questa discussione bisogna ricordare che, impiegando il modello integrale del *plume rise*, siamo riusciti ad ottenere una relazione analitica che fornisce, con buona approssimazione, il *plume rise* all'equilibrio in un'atmosfera stabile ed omogenea, caratterizzata dal parametro di stabilità s . In sostanza, Δh cresce dal punto di emissione seguendo la legge del *transitional plume rise* fino a raggiungere la situazione di equilibrio data da Δh_f .

b) Atmosfera convettiva prossima all'adiabaticità

b1) Prevalenza del galleggiamento iniziale: *plume galleggiante*

La dispersione in un *PBL* convettivo di un *plume* galleggiante emesso da una sorgente puntuale può essere rappresentata realisticamente da un modello Gaussiano quando esiste un'omogeneità meteorologica e micrometeorologica orizzontale e quando le condizioni sono stabili o debolmente convettive. La definizione di convettività moderata è decisamente *sfumata* e dipende dalle forzanti turbolente nel *SL*, dall'estensione verticale del *PBL* convettivo e dalla quota di emissione del *plume*. Tutto ciò è stato mostrato da Willis e Deardorff (1983, 1987) in laboratorio e da una miriade di campagne sperimentali, anche se le misure ottenute in esse non sono di facile interpretazione. Comunque, seguendo Weil e al. (1997) si può pragmaticamente affermare che, una volta definito il *flusso di galleggiamento adimensionale* F_* come:

$$F_* = \frac{F_0}{U w_*^2 z_i} \quad [19.38]$$

una situazione può essere ragionevolmente definita *debolmente convettiva* quando $F_* < 0.1$: solo in questo caso possiamo considerare una dispersione del *plume* di forma Gaussiana e possiamo parlare realisticamente di *final plume rise*.

Quando, quindi, l'atmosfera è prossima all'adiabaticità (o leggermente convettiva o leggermente stabile) i fumi emessi da una sorgente puntiforme salgono seguendo pressoché fedelmente la relazione del *transitional plume rise* (19.30d) fino a raggiungere una quota di equilibrio a cui si stabilizzano. Infatti, essendo in situazioni adiabatiche o moderatamente convettive, nel *PBL* prevale una struttura a vortici di piccole dimensioni ed il loro inglobamento nel *plume* determina la progressiva distruzione della sua struttura interna. Poiché la turbolenza atmosferica dipende dal tasso medio di dissipazione di energia turbolenta ε , Briggs (1975) arguì che il *plume* sarebbe stato distrutto quando ε avesse eguagliato o superato il valore del tasso medio di dissipazione dell'energia turbolenta ε_p caratteristico del *plume*. A questo punto il *plume* poteva essere considerato all'equilibrio. In queste condizioni di quasi adiabaticità, caratterizzate da una massiccia presenza di turbolenza meccanica e da una trascurabile turbolenza convettiva, l'innalzamento massimo è naturale che dipenda dalla velocità del vento U , dal livello di turbolenza meccanica presente in atmosfera (rappresentato da u_*) e dalla quota di emissione stessa h_s .

Se nei fumi emessi prevale il galleggiamento, la relazione del *transitional plume rise* costituisce la base modellistica a cui vengono posti dei vincoli legati al raggiungimento dell'equilibrio tra tasso di dissipazione di energia interna al *plume* e tasso di dissipazione atmosferico. Sulla base di ciò, Olesen e al. (2007) propongono la relazione seguente, nota come *Neutral break-up*:

$$\Delta h_{fb1} = 1.17 \left(\frac{F_0}{U u_*^2} \right)^{3/5} (h_s + \Delta h_{fb1})^{2/5} \quad [19.39a]$$

che è implicita in Δh_f . Per ottenere il valore dell'innalzamento massimo all'equilibrio è necessario utilizzare un metodo iterativo. Una possibilità semplice è quella rappresentata dal metodo *fixed*

point iteration la cui convergenza in generale non è garantita.

Abbiamo ricordato che un modello stazionario Gaussiano non è effettivamente in grado di rappresentare una situazione veramente convettiva dove non è tanto facile individuare un *plume rise* tra le varie strutture coerenti che si vengono a stabilire nel *PBL*. Tuttavia, se la convettività è moderata e se comunque è necessario impiegare un modello Gaussiano, è possibile ipotizzare che nelle fasi iniziali il *plume in cui prevale la buoyancy* s'innalzi seguendo la relazione (19.30d) fino a raggiungere una quota di livellamento che dipende dalla *buoyancy* iniziale F_0 , dalla velocità efficace del vento U , dalla *buoyancy* dell'atmosfera g/T e dal livello di convettività che può essere complessivamente rappresentato dal Flusso Turbolento di Calore Sensibile H_0 . Le variabili rilevanti del problema sono quindi il rapporto F_0/U e la grandezza H_* definita come:

$$H_* = \frac{g}{T} \frac{H_0}{\rho C_p} \quad [19.39b]$$

che combina la *buoyancy* dell'atmosfera col flusso turbolento di calore sensibile. Dalle misure disponibili e dall'Analisi Dimensionale si giunge alla relazione (*unstable break-up*):

$$\Delta h_{fb2} = 4.3 \cdot \left(\frac{F_0}{U} \right)^{3/5} H_*^{-2/5} \quad [19.39c]$$

Esercizio 19.5

Utilizzando l'Analisi Dimensionale, giustificare la relazione (19.39c). Tutta la fisica di un *plume bent-over* in situazioni ventose può essere ragionevolmente condensata nel rapporto F_0/U con dimensioni L^3T^{-2} mentre l'azione della convettività è rappresentata completamente dal parametro H_* le cui dimensioni sono L^2T^{-3} . Quindi è ragionevole ipotizzare che:

$$\Delta h_f = K \left(\frac{F_0}{U} \right)^a H_*^b$$

dove K è una costante che andrà determinata sperimentalmente. Non è difficile dimostrare che l'applicazione dell'Analisi Dimensionale porta a dire che $a = 3/5$ e $b = -2/5$. Quindi:

$$\Delta h_f = K \left(\frac{F_0}{U} \right)^{3/5} H_*^{-2/5}$$

Infine, Briggs (1984) ha proposto un'altra relazione per il *final plume rise* convettivo dove compare esplicitamente sia la velocità convettiva di scala w_* (che rappresenta globalmente la turbolenza convettiva del *PBL*) che l'estensione verticale dello stesso. In pratica:

$$\Delta h_{fb3} = 3 \cdot \left(\frac{F_0}{U w_*^2 z_i} \right)^{3/5} z_i \quad [19.39d]$$

Queste tre relazioni forniscono altrettante stime dell'innalzamento del *plume* all'equilibrio e tutte sono candidate ad essere il *final plume rise*. Non potendo decidere a priori quale scegliere, pragmaticamente si pone:

$$\Delta h_{fb} = \min(\Delta h_{fb1}, \Delta h_{fb2}, \Delta h_{fb3}) \quad [19.40]$$

b2) *Prevalenza della quantità di moto iniziale: jet*

Se invece nei fumi *prevale la quantità di moto*, l'innalzamento massimo del *plume* lo si ottiene (Olesen e al., 2007) dalla relazione seguente:

$$\Delta h_{ff1} = 0.93 \cdot \left(0.4 + 1.2 \frac{U}{w_s} \right)^{-6/7} \left(\frac{F_0}{U u_*^2} \right)^{3/7} (h_s + \Delta h_{ff1}) \quad [19.41a]$$

All'apparenza siamo di fronte ancora una volta ad un'equazione implicita in Δh_f anche se la soluzione può essere ottenuta senza alcuna iterazione. Infatti, se si pone:

$$x = \Delta h_{ff1} \quad A = 0.93 \cdot \left(0.4 + 1.2 \frac{U}{w_s}\right)^{-6/7} \left(\frac{F_0}{U u_*^2}\right)^{3/7} \quad b = h_s \quad [19.41b]$$

allora la (19.41a) può essere riscritta come:

$$x = A(x + b) \quad [19.41c]$$

la cui soluzione è:

$$x = b \cdot \frac{A}{1 - A} \quad [19.41d]$$

Sulla base dei lavori di Briggs, Olesen e al. (2007) hanno proposto per i *jet* un'altra relazione per il *final plume rise*, nota come *Convective break-up* con le stesse motivazioni addotte relativamente per la relazione (19.39b) valida nel caso di *plume* galleggianti. Essa risulta così espressa:

$$\Delta h_{ff2} = 1.3 \cdot \left(0.4 + 1.2 \frac{U}{w_s}\right)^{-6/7} \left(\frac{M_0}{U}\right)^{3/7} H_*^{-1/7} \quad [19.42]$$

Queste due relazioni forniscono altrettante stime dell'innalzamento del *plume* all'equilibrio per un *jet*. Non potendo decidere a priori quale scegliere, pragmaticamente si pone:

$$\Delta h_{fj} = \min(\Delta h_{ff1}, \Delta h_{fb2}) \quad [19.43]$$

Sulla base di tutto ciò, i fumi, una volta emessi dalla sorgente, s'innalzano seguendo la legge del *transitional plume rise* fino a stabilizzarsi alla quota di equilibrio prevista dalla (18.30a), se predomina la *buoyancy*, o dalla (18.30b) se prevale la quantità di moto.

b3) *Il caso generale in situazioni convettive prossime all'adiabaticità*

Ricapitolando, i fumi emessi da una ciminiera in un'atmosfera stabile, per esempio durante la notte, inizialmente s'innalzano seguendo la legge del *transitional plume rise* (19.30d) e, dopo alcune oscillazioni, si arrestano ad una quota di equilibrio che può essere diversa a seconda della velocità media del vento e della stabilità e del fatto che si stia considerando un *plume galleggiante* o un *jet*. In pratica essa la si individuerà come quell'innalzamento Δh_f pari al valore massimo tra ciò che si ottiene applicando la relazione (19.40) e quanto si ottiene utilizzando la (19.43). Quindi il *transitional plume rise* si arresterà quando $\Delta h(x) = \Delta h_f$.

Nei modelli Gaussiani meno recenti (come, per esempio, nel modello US-EPA ISC3) nelle situazioni adiabatiche e convettive il *plume rise* veniva descritto dalla relazione del *transitional plume rise* (19.30d) per distanze sottovento $x < x_f$. Per distanze sottovento maggiori il *plume rise* restava inalterato e si ipotizzava che avesse raggiunto il suo valore di equilibrio (Briggs 1971). La distanza sottovento x_f in corrispondenza della quale il *plume rise* raggiunge l'equilibrio dipende dalla *buoyancy* iniziale F_0 . In particolare:

$$\begin{aligned} x_f &= 49 \cdot F_0^{5/8} & \text{se } F_0 < 55 \text{ m}^4 \text{s}^{-3} \\ x_f &= 119 \cdot F_0^{2/5} & \text{se } F_0 \geq 55 \text{ m}^4 \text{s}^{-3} \end{aligned} \quad [19.44]$$

Questa metodologia, in passato molto diffusa, attualmente è stata quasi totalmente abbandonata.

19.2.3.3 La penetrazione dell'inversione in quota

Normalmente nelle ore diurne e soleggiate si ha un profilo verticale di temperatura potenziale tipico in cui compaiono lo strato superficiale, lo strato rimescolato e lo strato di *entrainment* ed è proprio quest'ultimo strato che separa il *PBL* dall'atmosfera libera. Essendo caratterizzato da un forte gradiente positivo di temperatura potenziale (*inversione in quota*), lo strato di *entrainment* costituisce una barriera difficile da superare. Tale strato può essere più o meno spesso a seconda delle situazioni tipiche del *PBL* ed influenza in maniera determinante l'innalzamento di pennacchi derivanti da sorgenti dotate di elevato galleggiamento e/o quantità di moto. Il problema che ci si pone è se tali *plume* penetrino o meno tale inversione; infatti, se avvenisse una tale penetrazione,

l'impatto del pennacchio al suolo potrebbe essere decisamente meno forte rispetto al caso in cui, non riuscendo a penetrare, restasse intrappolato entro lo strato rimescolato. Trattare una tale situazione, peraltro molto comune, non è agevole ed i modelli attualmente disponibili non descrivono il fenomeno in maniera esaustiva. Essi sono, di fatto, modelli semplificati e semi-empirici e per essi non si è raggiunto un accordo completo nel mondo scientifico. L'attività sperimentale che potrebbe fornire utili elementi sia per verificare il realismo dei modelli proposti che per costruire modelli nuovi non è agevole e le misure attualmente disponibili sono molto scarse (Manins 1979, 1984; Weil e Brower 1984). Qui di seguito viene presentato il metodo molto semplice utilizzato nel modello OML (Olesen e al., 2007) basato su un metodo presentato in Briggs (1975) e sviluppato da Weil e Brower (1982) e Turner (1985).

Ipotizziamo di trovarci in una tipica situazione convettiva e immaginiamo che il calcolo del *plume rise* finale Δh_f effettuato con le relazioni presentate in precedenza, sia tale per cui

$$h_s + \Delta h_f > z_i \quad [19.45]$$

Che fare? I modelli Gaussiani di vecchia generazione come ISC3 asserivano che al verificarsi di questa situazione il *plume* avrebbe penetrato l'inversione sovrastante il *PBL* senza fornire alcun contributo alla concentrazione al suolo, cosa contraddetta spesso dalle osservazioni sperimentali. Infatti (Weil e Brower 1982) hanno mostrato come il *plume* possa solo parzialmente penetrare lo strato di inversione sovrastante un *PBL* convettivo, mentre la parte restante, intrappolata nel *PBL*, interagisca col suolo fornendo un contributo alla concentrazione di inquinante. Briggs (1975) ha evidenziato come un *plume*, con un *plume rise* $\Delta h(x)$, ad una distanza sottovento x abbia uno spessore verticale pari a circa $\Delta h(x)$. Ciò comporta che a tutti gli effetti il *plume* si estende dalla quota $h_s - 0.5\Delta h(x)$ alla quota $h_s + 0.5\Delta h(x)$. Se definiamo $z_d = z_i - h_s$, che è lo strato di *PBL* sovrastante il punto di emissione, semplici considerazioni geometriche consentono di affermare che un *plume* con *final plume rise* Δh_f resta completamente bloccato sotto l'inversione se:

$$\frac{z_d}{\Delta h_f} > 1.5 \quad [19.46a]$$

D'altro canto, il *plume* resta interamente sopra l'inversione se:

$$\frac{z_d}{\Delta h_f} < 0.5 \quad [19.46b]$$

ed il suo contributo alla concentrazione al suolo è nullo. Tra queste due situazioni estreme esiste tutta una gamma di situazioni intermedie da quantificare e per fare ciò si definisce un *Coefficiente di Penetrazione P* che rappresenta il rapporto tra la porzione di *plume* sopra l'inversione e l'intero *plume*. In questo modo tutte le situazioni intermedie in cui si viene a trovare il *plume*:

$$0.5 \leq \frac{z_d}{\Delta h_f} \leq 1.5 \quad [19.46c]$$

presentano un Coefficiente di Penetrazione *P* dato da:

$$P = 1.5 - \frac{z_d}{\Delta h_f} \quad [19.46d]$$

il cui valore, come si può vedere, varia tra 0 e 1. Sulla base del valore assunto da *P* possiamo stabilire la reale influenza del *plume* sulle concentrazioni al suolo.

Se $P = 1$, allora il *plume* ha penetrato completamente l'inversione e dalla distanza sottovento a cui ciò è avvenuto in poi non c'è più una sua influenza sulla concentrazione di inquinante rilevata al suolo. Va detto che questa affermazione è piuttosto drastica, infatti Manins (1979) ha mostrato che la penetrazione dell'inversione da parte di un *plume* non può mai essere completa; tuttavia, la sua adozione risulta particolarmente comoda per un modello Gaussiano.

Se $0 < P < 1$, allora solo la frazione *P* del *plume* ha penetrato l'inversione in quota. In questo caso la situazione che ne risulta presenta due aspetti importanti:

- dato che una porzione di *plume* ha abbandonato il *PBL*, gli effetti al suolo del *plume* saranno ridotti in proporzione e di ciò si può tenere conto ipotizzando che uno degli effetti dovuti alla parziale penetrazione dell'inversione sia una riduzione dell'*emission rate* della sorgente puntuale. Più precisamente, se la sorgente presentava in origine una *emission rate* Q ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$), con la parziale inversione essa si riduce al valore Q' pari a:

$$Q' = Q \cdot (1 - P) \quad [19.47a]$$

- la geometria della porzione di *plume* intrappolata nel *PBL*, quella attiva ai fini della concentrazione al suolo, è mutata ed il suo baricentro risulta differente rispetto a quello originario. Esso può essere stimato con la relazione seguente:

$$\Delta h_f = z_d \cdot (0.67 + 0.33P) \quad [19.47b]$$

Riassumendo:

- se in una situazione convettiva il *final plume rise* Δh_f è tale per cui $z_d/\Delta h_f < 1.5$, allora significa che una porzione P del *plume* ha penetrato l'inversione;
- in questo caso, il *final plume rise* effettivo sarà pari a quanto previsto dalla relazione (19.47b) e la distanza sottovento x_f a cui $\Delta h(x_f) = \Delta h_f$ per un *plume* in cui prevale la *buoyancy* la si può ottenere ipotizzando che fino a x_f il *plume rise* evolve sulla base del *transitional plume rise* (19.30e) e sarà pari a:

$$x_f = \left[\frac{z_d \cdot U \cdot (0.67 + 0.33P)}{1.6} \right]^{1/3} F_0^{-1/2} \quad [19.48a]$$

Quindi, per $x < x_f$, $\Delta h(x)$ è data dalla relazione (19.30e), mentre per $x \geq x_f$, $\Delta h(x) = \Delta h_f$;

- la concentrazione al suolo per distanze sottovento $x < x_f$ sarà determinata con il normale modello Gaussiano che però considererà una *emission rate* che progressivamente si riduce con la distanza sottovento. Infatti, alla distanza $x < x_f$, la porzione P' di *plume* penetrato progressivamente aumenta secondo la relazione:

$$P' = 1.5 - \frac{z_d}{\Delta h(x)} \quad [19.48b]$$

e quindi l'*emission rate* effettiva alla distanza x sarà:

$$Q'(x) = Q \cdot (1 - P') = Q \cdot \left(\frac{z_d}{\Delta h(x)} - 0.5 \right) \quad [19.48c]$$

- per distanze $x > x_f$, sia il valore del Coefficiente di penetrazione P che l'*emission rate* effettiva si stabilizzano al valore raggiunto alla distanza sottovento x_f .

La penetrazione di un'inversione in quota da parte di un *plume*, come detto, è molto difficile da descrivere, soprattutto nel contesto di un modello Gaussiano ed il modello qui delineato è un compromesso ragionevole tra realismo descrittivo e semplicità implementativa.

19.2.3.4 Lo stack-tip downwash

Allo sbocco della ciminiera ha luogo l'interazione più violenta tra il pennacchio di fumo verticale e l'ambiente circostante e il rapporto tra la velocità ascensionale del *plume* e la velocità media del vento è determinante per l'evoluzione successiva del *plume*. L'esperienza ha evidenziato che quando il vento è molto forte rispetto alla velocità ascensionale dei fumi, il pennacchio di fumo emesso viene catturato da un flusso d'aria discendente originato dal disturbo fluidodinamico

indotto dalla stessa ciminiera (Johnston e Wilson 1997) e subisce un immediato abbassamento che lo porta ad una quota inferiore a quella dello sbocco, da dove poi evolve normalmente. Questo fenomeno (illustrato nella **Fig. 19.17**) prende il nome di *stack tip downwash* e deriva dall'interazione tra i fumi e la struttura fisica del camino stesso che produce fenomeni di scia e di perturbazione aerodinamica del flusso. Per trattare tale fenomeno sono stati proposti con successo due metodi differenti.

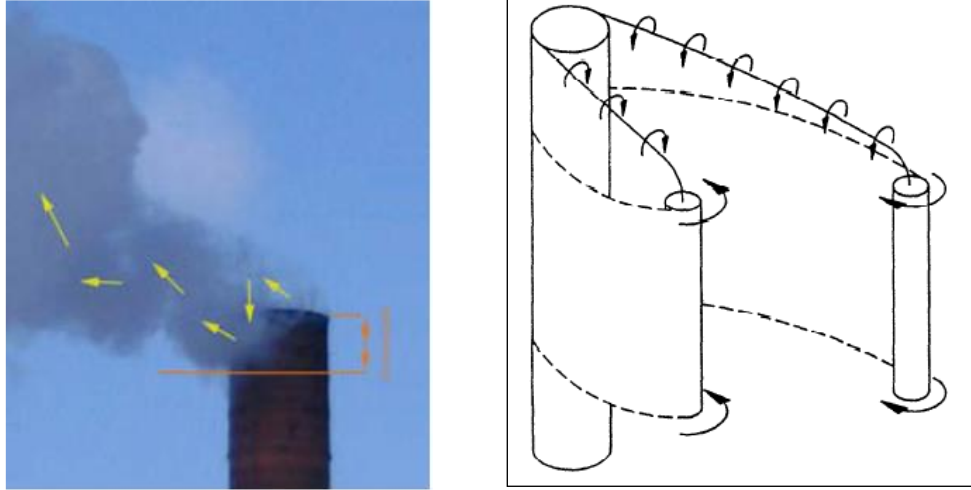


Fig.19.17: il fenomeno dello stack-tip down wash. A sinistra una fotografia del fenomeno e a destra una sua interpretazione (Johnston e Wilson 1997)

Il *primo metodo* (Briggs, 1973) afferma che, se r_0 è il raggio interno della ciminiera e se la velocità di uscita dei fumi w_0 è inferiore a $1.5U$, allora il pennacchio subisce allo sbocco un abbassamento fisico. In pratica, nel modello Gaussiano, la ciminiera si comporterà come se la propria altezza fisica fosse pari a:

$$h'_s = h_s - 4r_0 \left(1.5 - \frac{w_0}{U}\right) \quad [19.49]$$

Se, invece, il rapporto tra velocità di uscita dei fumi e velocità del vento risulta superiore a 1.5, il fenomeno di *downwash* non ha luogo.

Anche per il *secondo modello*, proposto da Bjorklund e Bowers (1982), questo fenomeno ha luogo quando il rapporto tra la velocità di uscita dei fumi dalla ciminiera e la velocità del vento alla stessa quota è inferiore a 1.5, ma non consiste in un brusco abbassamento dell'altezza fisica della ciminiera, bensì piuttosto in una correzione che si applica a tutta l'evoluzione spazio-temporale della quota del baricentro del pennacchio. In pratica, se ad una generica distanza sottovento x il *plume rise* che non tiene conto del *downwash* è pari a $\Delta h(x)$, allora si procede nella maniera seguente:

- si calcola il *numero di Froude* del pennacchio, definito come:

$$F_r = \frac{w_0^2}{2gr_0(T_f - T_a)/T_a} \quad [19.50a]$$

- si definisce un *coefficiente correttivo* f che può assumere valori compresi tra 0 ed 1 e che rappresenta il fattore di riduzione della quota del baricentro del pennacchio dovuta a questo fenomeno. In pratica, se tale fenomeno ha luogo, la quota del baricentro del *plume* ad ogni distanza sottovento x verrà *ridotta* al valore:

$$\Delta h'(x) = f \cdot \Delta h(x) \quad [19.50b]$$

dove il valore del coefficiente di riduzione f dipende da F_r nel modo seguente:

- se $F_r < 3 \quad \Rightarrow \quad f = 1$
- se $F_r \geq 3$ e $w_0 \leq 1.5U \quad \Rightarrow \quad f = 0$
- se $F_r \geq 3$ e $w_0 > 1.5U \quad \Rightarrow \quad f = 1$
- altrimenti $f = 3 \cdot (w_0 - U)/w_0$

19.2.3.5 Un algoritmo di plume rise

Nei punti precedenti sono state presentate relazioni che descrivono, anche se in maniera semplificata, le principali caratteristiche dell'innalzamento in atmosfera di un pennacchio emesso da una sorgente puntuale:

- lo stack-tip down wash che rappresenta l'interazione che i fumi emessi possono avere col vento alla quota di emissione a causa degli effetti di scia indotti dalla struttura fisica della ciminiera;
- il transitional plume rise che rappresenta l'innalzamento graduale del *plume* entro l'atmosfera, derivante principalmente dalla quantità di moto verticale e dal galleggiamento che i fumi possiedono al momento dell'emissione;
- l'innalzamento massimo del plume che rappresenta la quota di livellamento raggiunta dai fumi emessi.

In un modello, quale quello Gaussiano, bisogna organizzare tutte queste relazioni in un algoritmo che consenta il calcolo effettivo del *plume rise*, necessario al calcolo della concentrazione dell'inquinante emesso. Le possibilità sono molte, ma qui di seguito presentiamo un algoritmo che sostanzialmente coincide con quello utilizzato dal modello OML. Per semplificare la descrizione, immaginiamo di dover calcolare il *plume rise* Δh lungo la direzione x sottovento ad un camino di altezza fisica h_s e posto nella posizione $x = 0$. I passi operativi di cui è costituito questo algoritmo sono i seguenti:

- Passo 1:** calcolo del valore iniziale (all'emissione) del momento M_0 e della buoyancy F_0 impiegando le relazioni (19.27f) e (19.27g) che richiedono la conoscenza del raggio interno della ciminiera allo sbocco, della velocità e temperatura di uscita dei fumi e della temperatura dell'aria;
- Passo 2:** verifica dell'esistenza dello *stack-tip downwash*, cioè degli effetti aerodinamici indotti dalla ciminiera sui fumi dotati di bassa velocità di uscita. Per stabilire ciò, è necessario conoscere la velocità del vento U alla quota di emissione ed adottare uno dei due modelli proposti. Per semplicità, ipotizziamo di utilizzare il modello di Briggs (1973). In questo caso, se la velocità di uscita dei fumi è inferiore a $1.5U$, allora ridurremo l'altezza fisica del punto di emissione in accordo alla relazione (19.49).
- Passo 3:** calcolo dell'innalzamento finale del *plume*. Questo è il cuore dell'algoritmo ed anche la parte più intricata. La procedura da utilizzare è diversa a seconda delle condizioni di stabilità dell'atmosfera.

Condizioni Stabili

A priori non è semplice stabilire se il *plume* è dominato dalla *buoyancy* o dalla quantità di moto verticale e quindi conviene calcolare separatamente un innalzamento finale per le due possibilità. L'innalzamento finale Δh_b per un *plume* dominato dalla *buoyancy* risulta pari al minimo tra i valori seguenti:

- il valore Δh prodotto dalla relazione (19.31d) nelle situazioni stabili,
- il valore Δh prodotto dalla relazione (19.32b) *neutral break-up*
- il valore Δh prodotto dalla relazione (19.33) nel caso di velocità del vento

praticamente nulla

mentre per un *plume* dominato dalla quantità di moto l'innalzamento finale Δh_{fm} risulta pari al minimo tra i seguenti due candidati:

- il valore Δh prodotto dalla relazione (19.35) per un *plume* in situazioni stabili,
- il valore Δh prodotto dalla relazione (19.36) *neutral break-up*

L'innalzamento finale del *plume* Δh_f risulta pari al massimo tra le due Δh_{fb} e Δh_{fm} .

Condizioni Convettive

Anche in questo caso a priori non è semplice stabilire se il *plume* è dominato dalla *buoyancy* o dalla quantità di moto verticale e quindi conviene calcolare separatamente un innalzamento finale per le due possibilità. L'innalzamento finale Δh_{fb} per un *plume* dominato dalla *buoyancy* risulta pari al minimo tra i valori seguenti:

- il valore Δh prodotto dalla relazione (19.39c) *unstable break-up*,
- il valore Δh prodotto dalla relazione (19.39b) *neutral break-up*

mentre per un *plume* dominato dal momento Δh_{fm} risulta pari al minimo tra i seguenti due candidati:

- il valore Δh prodotto dalla relazione (19.42) *unstable break-up*
- il valore Δh prodotto dalla relazione (19.41a) *neutral break-up*

Il valore finale *provvisorio* per l'innalzamento finale del *plume* Δh_f risulta pari al massimo tra Δh_{fb} e Δh_{fm} . Questo valore è provvisorio perché il *plume* potrebbe aver penetrato totalmente o parzialmente lo strato di *entrainment* che sovrasta il *PBL*.

Detto $z_d = z_i - h_s$, se $z_d/\Delta h_f > 1.5$, il *plume* resta completamente entro il *PBL* e quindi il Δh_f è da ritenersi quello definitivo.

Se, invece, $0.5 \leq z_d/\Delta h_f \leq 1.5$, il *plume* ha penetrato parzialmente l'inversione che sovrasta il *PBL*. In questo caso si calcola il fattore di penetrazione P e si ottiene dalla relazione (19.47b) il valore finale di Δh_f .

Se, invece, $z_d/\Delta h_f < 0.5$, il *plume* ha completamente penetrato l'inversione e non ha più senso parlare di innalzamento finale.

Passo 4: calcolo dell'innalzamento graduale del *plume*. A questo punto, nel caso stabile e nel caso convettivo in cui non c'è stata penetrazione dell'inversione, ad ogni distanza sottovento x il *plume rise* $\Delta h(x)$ verrà calcolato con la relazione (19.30d) fino alla distanza x_f per cui $\Delta h(x_f) \leq \Delta h_f$. Oltre x_f il *plume rise* resta costante.

Nelle situazioni convettive quando c'è una parziale penetrazione dell'inversione, ad ogni distanza sottovento x il *plume rise* $\Delta h(x)$ verrà calcolato con la relazione (19.30d) fino alla distanza x_f data dalla relazione (19.48a). In questo caso di penetrazione parziale, come visto, bisognerà fornire alla relazione Gaussiana della concentrazione media una *emission rate* $Q(x)$ che varia lungo la direzione sottovento secondo la relazione (19.48c) in cui il valore del fattore di penetrazione P sarà calcolato con la relazione (19.48b) in cui Δh_f sarà sostituito da $\Delta h(x)$.

Nelle situazioni convettive, quando la penetrazione è completa, si calcoli ugualmente lungo la direzione sottovento l'innalzamento graduale $\Delta h(x)$ e si calcoli anche il coefficiente di penetrazione $P(x)$ impiegando la relazione (19.48b) in cui Δh_f sarà sostituito da $\Delta h(x)$. Sia poi x^* la distanza sottovento per cui $P(x^*) = 1$. Anche l'*emission rate* Q varierà con x e dalla distanza x^* in poi essa sarà rigorosamente nulla, come prescritto dalla (19.47a). Pertanto, prima di x^* il *plume rise* potrà essere descritto ancora dalla (19.30d) e dopo x^* convenzionalmente lo possiamo ritenere costante, ma del tutto influente ai fini del calcolo della concentrazione media, dato che l'*emission rate* a quelle

distanze sottovento è nulla perché il *plume* è totalmente fuori dal *PBL*.

19.2.3.6 Ulteriori considerazioni

Ci sono alcune precisazioni da fare prima di concludere la trattazione del *plume rise* relative al significato della velocità media del vento U , presente praticamente in tutte le relazioni di *plume rise* e all'effetto sul *plume rise* della presenza di sorgenti puntuali vicine tra loro. Ci sarebbe anche un terzo problema da risolvere ed esso riguarda l'interferenza sul *plume rise* e sulla dispersione delle sostanze emesse derivante dalla presenza di strutture dimensionalmente rilevanti poste nei pressi delle sorgenti emittenti. Questo problema lo tratteremo nel seguito del Capitolo, mentre ora cerchiamo di chiarire il significato di U e di accennare brevemente al problema dell'interferenza reciproca tra sorgenti puntuali vicine.

In primo luogo, la velocità media del vento interviene nella relazione che quantifica lo *stack-tip down wash*. In questo caso non ci sono dubbi di sorta: U è la velocità media del vento alla quota di emissione.

Per quanto riguarda, invece, la velocità U nelle varie relazioni di *plume rise*, è necessario fare alcune considerazioni in merito. Tutte queste relazioni sono approssimate e nella loro deduzione era implicito il fatto che il *trasporto* del *plume* fosse completamente descritto dalla velocità *costante* U . Perché fisicamente tutto ciò abbia senso è necessario che U sia la velocità media del vento nello strato di atmosfera tra la quota di emissione ed il *final rise* (Olesen e al., 2007). E qui si pone un problema operativo: le relazioni che quantificano $\Delta h(x)$ e Δh_f dipendono da U , ma U dipende a sua volta dal *plume rise*; quindi, per poter raggiungere una buona realistica nella quantificazione del *plume rise* sarebbe necessario procedere iterativamente. Più precisamente:

- si dovrebbe calcolare Δh_f ponendo come velocità $U = u(h_s)$, cioè la velocità del vento alla quota di emissione;
- si dovrebbe determinare con la relazione seguente un nuovo valore di velocità del vento U pari alla media tra la quota di emissione e il valore di primo tentativo ottenuto per Δh_f al passo precedente:

$$U = \frac{1}{\Delta h_f} \int_{h_s}^{h_s + \Delta h_f} u(z) \cdot dz \quad [19.51]$$

- si dovrebbe iterare il procedimento finché U così calcolato converge ad un valore costante.

Questo procedimento è piuttosto laborioso e nei modelli Gaussiani di vecchia generazione, come US-EPA ISC3, ci si limitava a porre U pari alla velocità del vento alla quota di emissione.

È frequente che in un impianto industriale siano presenti diverse ciminiere attive vicine tra loro, di altezze differenti e con *buoyancy flux* differente e così i vari *plume* emessi inevitabilmente interagiscono tra loro in maniera piuttosto complessa. Nell'ottica della semplicità che deve caratterizzare un modello Gaussiano operativo, normalmente questo problema viene ignorato, ipotizzando una sostanziale non interferenza reciproca tra i pennacchi emessi da sorgenti vicine. Così in effetti opera la maggior parte dei modelli Gaussiani sviluppati, anche perché ciò che si è potuto vedere dalle poche misure disponibili è che ignorare questo fenomeno significa adottare una condotta conservativa, visto che l'interferenza tra pennacchi aumenta complessivamente il loro galleggiamento. Il problema dell'interferenza reciproca dei pennacchi è stato studiato, tra gli altri, da Briggs (1975) e da Anfossi e al. (1982), che hanno proposto semplici modelli interpretativi del fenomeno. Anfossi (1985) ha verificato che il modello proposto bene rappresentava le misure realizzate presso l'impianto termoelettrico della TVA (Tennessee Valley Authority).

19.3 I PARAMETRI DI DISPERSIONE

Nel modello Gaussiano *plume* le due deviazioni standard σ_y e σ_z , che compaiono nella (19.10), rappresentano in maniera aggregata l'effetto disperdente sul pennacchio derivante dalla turbolenza presente nel *PBL* e dall'interazione tra il pennacchio emesso e l'atmosfera circostante. Per questa ragione essi dipendono:

- dalla turbolenza atmosferica,
- dall'innalzamento del *plume* (che, inglobando l'aria circostante, di fatto aumenta progressivamente il proprio volume e quindi si disperde),
- da alcuni effetti di scia indotti dalla presenza di costruzioni poste attorno al punto di emissione.

Il definire questi due parametri nella maniera più realistica possibile consente naturalmente di ottenere simulazioni sempre più vicine alla realtà. La storia del modello Gaussiano *Plume* e della sperimentazione in laboratorio e sul campo fatta negli ultimi decenni è stata molto spesso dedicata proprio a questo argomento.

In assenza di effetti di scia indotti dalla presenza di ostacoli o edifici vicini al punto di emissione, argomento di cui ci si occuperà nel seguito, le deviazioni standard presenti nel modello Gaussiano *plume* possono essere considerate la combinazione di:

- un termine determinato dalla turbolenza atmosferica attiva nell'intero *PBL*,
- un termine che tiene conto degli effetti di galleggiamento del pennacchio e, se presente, dello *stack-tip downwash*.

Rappresentando fenomeni tra loro indipendenti, questi termini sono *quadraticamente additivi* nel senso che le varianze σ_y^2 e σ_z^2 risultano la somma delle analoghe varianze che rappresentano singolarmente questi contributi, cioè:

$$\begin{aligned}\sigma_y^2(x) &= \sigma_{yb}^2(x) + \sigma_{yt}^2(x) \\ \sigma_z^2(x) &= \sigma_{zb}^2(x) + \sigma_{zt}^2(x)\end{aligned}\tag{19.52}$$

dove il pedice *t* indica il termine derivante dall'azione della turbolenza atmosferica ed il pedice *b* sta ad indicare il termine che esprime l'effetto congiunto del galleggiamento del pennacchio e dello *stack-tip downwash*. Come vedremo, a questi due termini se ne aggiungerà un terzo che rappresenterà l'influenza indotta da ostacoli presenti nei pressi del punto di emissione.

19.3.1 IL TERMINE DERIVANTE DAL GALLEGGIAMENTO

L'*entrainment* con cui il *plume* ingloba progressivamente nella propria ascesa in atmosfera l'aria circostante fa sì che, di fatto, ci sia un'effettiva dispersione del *plume* (sia orizzontale che verticale) detta *buoyancy-induced plume dispersion*. Questa dispersione, indotta dall'innalzamento del *plume*, si viene a combinare con la dispersione operata direttamente dalla turbolenza atmosferica incrementandola. Per semplificare, ipotizziamo che gli effetti disperdenti dovuti alla turbolenza atmosferica e quelli dovuti al *plume rise* siano additivi nei termini descritti dalla (19.52).

Il modello più semplice proposto è quello di Pasquill (1976) secondo cui, se Δh è l'innalzamento del *plume* rispetto alla sommità della ciminiera ad una distanza sottovento *x*, si ha che a tale distanza la dispersione laterale e verticale dovuta al galleggiamento del pennacchio può essere descritta dalla relazione:

$$\sigma_{yb(x)} = \sigma_{zb(x)} = \frac{\Delta h(x)}{3.5}\tag{19.53}$$

Come si nota immediatamente, tale termine non è assolutamente trascurabile quando si trattano

camini caratterizzati da un elevato innalzamento del pennacchio. Quando, poi, il rapporto tra la velocità di uscita dei fumi e la velocità media del vento alla quota d'emissione è inferiore a 1.5, gli effetti di scia dovuti alla ciminiera inducono lo *stack-tip downwash*. Se si considera per semplicità il modello proposto da Briggs (1975), ciò si riduce ad un abbassamento immediato Δh_d dei fumi determinato dalla relazione (19.49) che però, ai fini della dispersione dei fumi, equivale anche ad un incremento iniziale della dispersione verticale del *plume*. Per tener conto di ciò (Olesen e al., 2007), alla dispersione verticale indotta dal galleggiamento si dovrà aggiungere un nuovo contributo, giungendo alla fine ad ottenere:

$$\sigma_{zb}^2 = \left(\frac{\Delta h(x)}{3.5} \right)^2 + (\Delta h_d)^2 \quad [19.54]$$

Dato che lo *stack-tip downwash* è un fenomeno che agisce solo sulla dispersione verticale del pennacchio, il parametro di dispersione orizzontale resterà espresso dalla relazione (19.53).

19.3.2 IL TERMINE DERIVANTE DALLA TURBOLENZA ATMOSFERICA

Il problema pratico che si presenta nella determinazione delle deviazioni standard orizzontale e verticale che rappresentano l'effetto della turbolenza atmosferica sta nel definire quali misure meteorologiche concorrono alla loro determinazione. La teoria statistica di Taylor (si veda il punto 18.1.2) e l'intuizione ci farebbero pensare che tali parametri debbano inevitabilmente dipendere dalle deviazioni standard delle componenti orizzontale (σ_v) e verticale (σ_w) del vento. Il problema, però, è che la misura di queste grandezze non sempre è disponibile, specialmente quando il modello Gaussiano viene impiegato per scopi progettuali. In queste situazioni, la meteorologia nota è veramente molto povera e quasi mai comprende la conoscenza della turbolenza del *PBL*. Proprio per questo, nel definir i due parametri dispersivi, sono state adottate storicamente due metodologie differenti. La prima si riferisce alle situazioni in cui siano noti (o si possano stimare) i principali parametri della turbolenza atmosferica, mentre la seconda si riferisce a tutte quelle situazioni in cui la conoscenza sullo stato della turbolenza del *PBL* è condensata nelle sole Categorie di Stabilità Atmosferiche. Mentre la prima metodologia ha solidi fondamenti teorici, la seconda è completamente semiempirica ed è basata sulle misure sperimentali disponibili.

19.3.2.1 Metodologia basata sui parametri di turbolenza atmosferica

Lo studio dell'influenza della turbolenza del *PBL* sui parametri di dispersione è molto vasto ed articolato e presenta una sequenza storica interessante. I primi studi, indotti da un numero relativamente ridotto di misure sperimentali, erano concentrati nell'individuare relazioni, sostanzialmente di Similarità, con cui esprimere σ_y e σ_z in funzione dai parametri che caratterizzano la turbolenza del *PBL* (u_* , H_0 , L , z_i), tenendo conto e generalizzando in qualche modo la Teoria Statistica di Taylor i cui dettagli sono stati presentati ai Capitoli precedenti. Aumentando la conoscenza teorica e sperimentale della turbolenza del *PBL*, soprattutto delle sue caratteristiche spettrali, sono stati svolti studi approfonditi con l'obiettivo di legare le caratteristiche spettrali dell'intero *PBL* ai parametri di dispersione σ_y e σ_z . Sono state, quindi, ottenute relazioni spettrali che descrivono i parametri di dispersione, piuttosto complesse ma decisamente convincenti anche dal punto di vista teorico. Rispettando la storia di queste parametrizzazioni, tutte applicate in modelli Gaussiani operativi, qui di seguito esponiamo l'essenza di queste diverse metodologie.

a) La metodologia della Similarità

Con questo termine intendiamo indicare quella metodologia di parametrizzazione che più risente dei concetti della teoria della Similarità, anche se alla base di tutto c'è la generalizzazione della Teoria Statistica di Taylor. Il punto di partenza è costituito dalle relazioni ottenute dalla teoria Statistica di Taylor secondo cui i parametri di dispersione σ_y e σ_z sono legati alle deviazioni

standard della componente trasversale ed orizzontale del vento σ_v e σ_w dalle relazioni:

$$\begin{aligned}\sigma_{yt} &= \sigma_v t \cdot S_y \left(\frac{t}{T_{Ly}} \right) = \sigma_v \frac{x}{U} \cdot S_y \left(\frac{t}{T_{Ly}} \right) \\ \sigma_{zt} &= \sigma_w t \cdot S_z \left(\frac{t}{T_{Lz}} \right) = \sigma_w \frac{x}{U} \cdot S_z \left(\frac{t}{T_{Lz}} \right)\end{aligned}\quad [19.55]$$

dove t è il tempo di volo (*travel time*) di una particella del *plume* o meglio, nel contesto del modello Gaussiano, $t = x/U$ dove x è la generica distanza sottovento al punto di emissione e U è il vento effettivo *sentito* dal *plume*.

Le deviazioni standard σ_v e σ_w .

Il primo problema che si ha nell'utilizzo pratico di queste relazioni risiede nella presenza della deviazione standard della componente trasversale e verticale del moto. Praticamente mai queste variabili vengono misurate direttamente e in pratica è sempre necessario effettuare una loro stima che è resa difficile dal fatto che, a seconda della quota di emissione del *plume* e del *plume rise*, i valori richiesti possono riferirsi al *SL* o al *ML* e devono potersi riferire sia a situazioni convettive che a situazioni stabili. Molte sono le correlazioni proposte per il profilo verticale delle due deviazioni standard, ma le relazioni riportate da Cimorelli e al. (2005) probabilmente rappresentano la migliore sintesi sull'argomento.

Consideriamo, inizialmente un PBL convettivo la cui turbolenza è quantificata dai parametri u_* e H_0 e la cui estensione verticale è z_i dai quali parametri è immediato ottenere la *velocità convettiva di scala* w_* , presente nella maggior parte delle correlazioni. I risultati ottenuti da numerosissime osservazioni sperimentali consentono di asserire che la turbolenza effettivamente presente nel *PBL* può essere vista come l'effetto combinato della turbolenza meccanica, caratterizzata da vortici di piccole dimensioni, e della turbolenza convettiva il cui segno distintivo è la presenza dei grandi *updraft* e *downdraft* che lo percorrono verticalmente. In queste situazioni, la varianza *totale* della componente verticale del moto σ_{wT}^2 può essere vista come la somma della varianza σ_{wm}^2 dovuta alla sola turbolenza meccanica e della varianza σ_{wc}^2 dovuta alla sola turbolenza convettiva:

$$\sigma_{wT}^2 = \sigma_{wm}^2 + \sigma_{wc}^2 \quad [19.56a]$$

La quantificazione della porzione convettiva della varianza totale della componente verticale del moto dipende dalla quota a cui si è interessati e può essere ottenuta usando le relazioni seguenti:

$$\begin{aligned}\sigma_{wc}^2 &= 1.6 \cdot \left(\frac{z}{z_i} \right)^{2/3} w_*^2 && \text{per } z \leq 0.1z_i \\ \sigma_{wc}^2 &= 0.35 \cdot w_*^2 && \text{per } 0.1z_i \leq z \leq z_i \\ \sigma_{wc}^2 &= 0.35 \cdot w_*^2 \cdot \exp \left[-\frac{6(z - z_i)}{z_i} \right] && \text{per } z > z_i\end{aligned}\quad [19.56b]$$

Il contributo meccanico alla varianza della componente verticale del moto risulta, invece, espresso dalle relazioni:

$$\begin{aligned}\sigma_{wm} &= 1.3 \cdot u_* \left(1 - \frac{z}{z_i} \right)^{1/2} && \text{per } z \leq z_i \\ \sigma_{wm} &= 0.02 \cdot U_{z_i} && \text{per } z > z_i\end{aligned}\quad [19.56c]$$

La quantificazione della varianza della componente trasversale del moto ricalca sostanzialmente la logica seguita per la componente verticale. In particolare:

$$\sigma_{vT}^2 = \sigma_{vm}^2 + \sigma_{vc}^2 \quad [19.57a]$$

dove il contributo convettivo, nullo al di sopra del *PBL*, risulta pari a:

$$\sigma_{vc}^2 = 0.35 \cdot w_*^2 \quad [19.57b]$$

mentre il contributo meccanico è dato da:

$$\sigma_{vm}^2 = \left(\frac{\sigma_{vm}^2\{z_{im}\} - \sigma_{v0}^2}{z_{im}} \right) \cdot z + \sigma_{v0}^2 \quad [19.57c]$$

con:

$$\sigma_{v0}^2 = 3.6 \cdot u_*^3 \quad \sigma_{vm}^2\{z_{im}\} = \min[\sigma_{v0}^2; 0.25 \text{ m}^2 \text{s}^{-2}] \quad [19.57d]$$

e z_{im} è l'estensione della parte di *PBL* in cui risiede la turbolenza meccanica stimabile come:

$$z_{im} = 2300 \cdot u_*^{3/2} \quad [19.57e]$$

Infine, in un *PBL stabile* la varianza sia della componente verticale che della componente trasversale del moto dipendono dalla sola turbolenza meccanica che si estende fino alla quota z_{im} . In particolare, si avrà che:

$$\sigma_w = 1.3 \cdot u_* \left(1 - \frac{z}{z_i} \right)^{1/2} \quad \text{per } z \leq z_{im} \quad [19.58a]$$

$$\sigma_{wm} = 0.02 \cdot U_{zi} \quad \text{per } z > z_{im}$$

$$\sigma_{wm}^2 = \left(\frac{\sigma_{vm}^2\{z_{im}\} - \sigma_{v0}^2}{z_{im}} \right) \cdot z + \sigma_{v0}^2 \quad [19.58b]$$

Le Funzioni Universali S_y e S_z

Nelle relazioni (19.55) sono presenti S_y e S_z che sono *Funzioni Universali* del tempo di trasporto t e dei tempi *Lagrangiani di scala* T_{Ly} e T_{Lz} . Uno dei maggiori obiettivi della ricerca sui modelli Gaussiani *Plume* fu proprio l'individuazione di queste due Funzioni Universali. In linea di principio è certo che esse dipendono da molti parametri tra cui l'altezza efficace del *plume* (h_m), le caratteristiche del *SL*, sede delle principali forzanti della turbolenza atmosferica (z_0 , u_* , L) e le caratteristiche della turbolenza della parte centrale del *PBL* (f , z_i , w_*). Il problema sta nel determinare delle relazioni usabili nella pratica corrente per queste due funzioni Universali. Uno studio comparativo sull'argomento è stato realizzato da Hanna e al (1977) e da Irwin (1983).

I dati sperimentali disponibili non hanno consentito finora di definire in maniera univoca una relazione matematica con cui esprimere S_y . La difficoltà principale sta nella indisponibilità di dati per tutto il *PBL*. La relazione più semplice proposta è quella ottenuta da Draxler (1976) elaborando i dati sperimentali disponibili. Essa non distingue tra situazioni convettive e situazioni stabili e tantomeno distingue tra rilasci a bassa quota e rilasci ad alta quota ed è espressa dalla relazione seguente:

$$\begin{aligned} S_y(x) &= (1 + 0.0308 \cdot x^{0.4548})^{-1} & \text{per } x \leq 10^4 \text{ m} \\ S_y(x) &= 0.333(10000/x)^{0.5} & \text{per } x > 10^4 \text{ m} \end{aligned} \quad [19.59a]$$

Questa relazione è una delle più usate nelle applicazioni. Ne è stata proposta un'altra che *tiene conto almeno dell'altezza del rilascio*. La sua formulazione generale è:

$$S_y(t) = \left[1 + 0.9 \left(\frac{t}{T_{Ly}} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad [19.59b]$$

dove T_{Ly} vale 300 s per sorgenti al suolo e 1000 s per sorgenti elevate. Come risulta evidente, c'è una notevole incertezza nel valore di T_{Ly} ed il valore attualmente consigliato per camini elevati (Hanna, 1986) risulta pari a 15000 secondi.

Cimorelli e al. (2005), utilizzando la maggior parte delle evidenze sperimentali disponibili, hanno proposto la relazione seguente:

$$S_y(t) = \left[1 + 78 \frac{\sigma_v}{z_i} t \right]^{-0.3} \quad [19.59c]$$

Queste correlazioni non tengono conto esplicitamente dei parametri caratterizzanti la turbolenza del *PBL*. Sono stati condotti, comunque, anche studi per determinare leggi in cui fossero

esplicitate queste dipendenze. Un tentativo di sintesi, soprattutto nelle situazioni convettive, è dato in Briggs (1985), mentre una sintesi operativa è stata realizzata da un gruppo di ricercatori danesi (Berkowicz e al., 1985) di cui tratteremo successivamente.

La Funzione Universale S_z dovrebbe rendere conto di due distinti regimi fluidodinamici del *PBL*: il regime convettivo ed il regime stabile. Mentre nel primo caso dovrebbe rappresentare l'azione disperdente operata dai grandi vortici turbolenti che spazzano l'intero *ML*, nel secondo dovrebbe descrivere la turbolenza meccanica, tipica di queste situazioni. È evidente la difficoltà operativa nell'individuare relazioni analitiche per S_z , soprattutto a causa della relativa scarsità di dati sperimentali disponibili. Irwin(1983), sulla base di alcuni dati sperimentali disponibili, ha proposto le relazioni seguenti:

$$\begin{aligned} S_z(t) &= \left[1 + 0.9 \cdot \left(\frac{t}{500} \right)^{1/2} \right]^{-1} & \text{per } L \leq 0 \\ S_z(t) &= \left[1 + 0.945 \cdot \left(\frac{t}{100} \right)^{-0.806} \right]^{-1} & \text{per } L > 0 \end{aligned} \quad [19.60a]$$

Questo tipo di parametrizzazione ovviamente non tiene conto dei molti parametri che dovrebbero comparire nella S_z . Una formulazione potenzialmente più realistica è data da:

$$S_z(t) = \left[1 + 0.5 \cdot \frac{t}{T_{Lz}} \right]^{-1/2} \quad [19.60b]$$

in cui il tempo Lagrangiano di scala T_{Lz} assume forme differenti a seconda del regime di turbolenza del *PBL* e della quota di livellamento del plume. Si ha infatti che:

- nelle situazioni stabili ($L > 0$): Venkatram e al. (1984) ipotizzarono una proporzionalità tra il Tempo di Scala Lagrangiano e la deviazione standard della componente verticale della velocità del vento secondo la relazione:

$$T_{Lz} = \frac{l}{\sigma_w} \quad [19.61a]$$

dove l è una *lunghezza caratteristica (mixing length)* che assume i due valori limite:

$$l_s = 0.27\sigma_w/N \quad l_n = 0.36z \quad [19.61b]$$

in cui N è la frequenza di Brunt-Vaisala. Sulla base di ciò, gli Autori hanno ipotizzato che, in generale, la *mixing length* possa essere espressa in funzione dei suoi due valori limite, secondo la relazione:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_s} + \frac{1}{l_n} \quad [19.61c]$$

- nelle situazioni convettive ($L < 0$) il tempo Lagrangiano di scala dipende, tra l'altro, dalla quota di rilascio del plume (h_s) e dall'altezza del *PBL* (z_i) nel modo seguente:

$$\begin{aligned} T_{Lz} &= \frac{0.4 \cdot h_s}{\sigma_w \cdot (0.55 - 0.38 \cdot h_m/|L|)} & h_m \leq |L| \\ T_{Lz} &= \left(\frac{0.6z_i}{\sigma_w} \right) \cdot [1 - e^{-5h_m/z_i} - 0.0003 \cdot e^{8h_m/z_i}] & |L| \leq h_m \leq z_i \\ T_{Lz} &= \frac{0.54}{N} & h_m > z_i \end{aligned} \quad [19.62]$$

Questa formulazione è molto usata e rappresenta, probabilmente, il modo migliore, anche se più laborioso, per esprimere il Tempo Lagrangiano di Scala Verticale.

b) La metodologia avanzata

Questa metodologia proposta dai ricercatori danesi è stata presentata in Berkowicz e al. (1985) e in Olesen e al. (2007) e parte da una profonda conoscenza delle proprietà spettrali della turbolenza

ormai ben note. In sostanza, la turbolenza del *PBL* può essere vista come il risultato di due contributi distinti: un contributo meccanico dovuto all'azione dei vortici di piccole dimensioni generati prevalentemente dalla *shear* del vento ed un contributo convettivo generato dai grandi vortici che percorrono il *PBL* convettivo. I piccoli vortici legati alla turbolenza meccanica sono a vita breve e la loro dimensione è limitata dalla quota z sopra il suolo cui si fa riferimento, mentre i grandi vortici convettivi hanno una vita lunga e sono dell'ordine dell'estensione verticale del *PBL*. Mentre il contributo meccanico è sempre attivo grazie ai movimenti delle masse d'aria, il contributo convettivo è attivo solo in presenza di un apporto diretto di energia solare che ha luogo solo nelle situazioni convettive. Non è difficile mostrare che, se il moto di una generica particella Lagrangiana viene descritto come il risultato di due processi stocastici distinti ed indipendenti, il primo che rappresenta il movimento della particella dovuto alla turbolenza meccanica ed il secondo legato alla turbolenza convettiva, applicando in modo generalizzato la Teoria Statistica di Taylor si giunge ad affermare che:

$$\begin{aligned}\sigma_{yt}^2 &= \sigma_{ytm}^2 + \sigma_{ytc}^2 \\ \sigma_{zt}^2 &= \sigma_{ztm}^2 + \sigma_{ztc}^2\end{aligned}\quad [19.63]$$

in cui sono evidenziati i contributi meccanici (evidenziati dal pedice m) ed i contributi convettivi (evidenziati dal pedice c). Ovviamente, nelle situazioni convettive entrambi i contributi sono attivi, mentre nelle situazioni stabili è attivo il solo contributo meccanico. A questo punto, la parametrizzazione procede parametrizzando i singoli contributi ricordando che h_s è l'altezza fisica della sorgente e h_m è la quota del baricentro del *plume*.

Dispersione verticale - Contributo convettivo

Sulla base dei risultati teorici (Deardorff 1972) e sperimentali (Willis e Deardorff 1974, 1976, 1978 1981) la dispersione in un *PBL* convettivo è controllata da due parametri fondamentali l'estensione verticale z_i del *PBL* e la velocità convettiva di scala w_* e la capacità disperdente del *PBL* varia molto nella sua parte bassa mentre resta circa costante nella parte superiore. Inoltre, come del resto affermato dalla Teoria Statistica di Taylor, σ_{zc}^2 è direttamente proporzionale a σ_{wc}^2 che è la porzione di varianza della velocità verticale del vento dovuta alla turbolenza convettiva che può essere espressa dalla semplice relazione seguente:

$$\sigma_{wc} = \begin{cases} Aw_* \left(\frac{z}{z_i}\right)^{1/3} & \text{per } z < bz_i \\ Ab^{1/3}w_* & \text{per } z \geq bz_i \end{cases}\quad [19.64]$$

dove, sulla base delle osservazioni sperimentali, $A = 1.241$ e $b = 0.1$. Utilizzando queste assunzioni, Olesen e al. (2007) sono giunti alle relazioni seguenti che determinano il contributo convettivo alla varianza della dispersione verticale:

- se la quota della sorgente h_s sta nella parte superiore del *PBL* dove sono presenti le minori variazioni con la quota dei parametri di turbolenza, cioè quando $h_s \geq 0.1 z_i$:

$$\sigma_{zc}^2 = 0.33w_*^2 t^2 \quad [19.65]$$

se U è la velocità efficace del vento e x è la distanza sottovento, allora $t = x/U$.

- quando, invece $h_s < 0.1 z_i$, cioè l'emissione ha luogo entro il *SL*, allora si ha che:

$$\begin{aligned}\sigma_{zc}^2 &= 1.54w_*^2 \left(\frac{h_s}{z_i}\right)^{2/3} t^2 && \text{per } \sigma_{zc} < h_s \\ \sigma_{zc}^2 &= [0.83w_*z_i^{-1/3}t + 0.33h_s^{2/3}]^3 && \text{per } h_s \leq \sigma_{zc} < 0.1z_i \\ \sigma_{zc}^2 &= [0.58w_*t + 0.231h_s^{2/3}z_i^{1/3} - 0.05z_i]^2 && \text{per } \sigma_{zc} \geq 0.1z_i\end{aligned}\quad [19.66]$$

Ovviamente nelle situazioni stabili il contributo convettivo alla dispersione verticale è nullo. Scritte in questo modo, queste relazioni sono complesse da applicare in pratica. È più conveniente utilizzare le seguenti variabili adimensionali:

$$T = w_* \frac{t}{z_i} \quad H_s = \frac{h_s}{z_i} \quad SZ = \frac{\sigma_{zc}}{z_i} \quad [19.67]$$

che consentono di riscrivere le relazioni (19.66) nel modo seguente:

- per $h_s \geq b$, qualunque sia il valore di T :

$$SZ = Ab^{1/3}T \quad [19.68a]$$

- per $h_s < b$ si hanno tre possibilità a seconda della durata impiegata dal *plume* a raggiungere il punto ricettore alla distanza x sottovento. In particolare:

- quando il tempo di trasporto del *plume* è breve cioè quando $T < h_s^{2/3}/A$ allora si ha:

$$SZ = Ah_s^{2/3}T \quad [19.68b]$$

- quando il tempo di trasporto è medio, cioè $h_s^{2/3}/A \leq T < \frac{3}{2}b^{2/3}/A - \frac{1}{2}h_s^{2/3}/A$ allora:

$$SZ = \left[\frac{2}{3}AT + \frac{1}{3}h_s^{2/3} \right]^{3/2} \quad [19.68c]$$

- infine, quando il tempo di trasporto è lungo, cioè quando $T \geq \frac{3}{2}b^{2/3}/A - \frac{1}{2}h_s^{2/3}/A$, allora si ha che:

$$SZ = Ab^{1/3}T + \frac{1}{2}b^{1/3}h_s^{2/3} - \frac{1}{2}b \quad [19.68d]$$

Dispersione verticale - Contributo meccanico

Al contrario della turbolenza convettiva, l'intensità della turbolenza meccanica non ha gradienti verticali significativi, almeno non nella parte inferiore del *PBL*. Tuttavia i tempi di scala della turbolenza meccanica sono decisamente inferiori rispetto agli analoghi convettivi e variano con la quota. Olesen e al. (2007) presentano una trattazione piuttosto complessa del problema, basata sulla Teoria Statistica di Taylor che alla fine presenta due gruppi di relazioni operative, un gruppo per le situazioni convettive ed un altro per le situazioni stabili:

- nel caso delle situazioni convettive si ha che:

$$\begin{aligned} \sigma_{zm}^2 = \sigma_{zmu}^2 &= 1.2u_*^2 t^2 \exp \left[-0.6t \frac{u_*}{h_m} \right] & \text{per } t u_*/h_s < 1 \\ \sigma_{zm}^2 = \sigma_{zmu}^2 &= 1.2u_*^2 t^2 \exp[-0.6] & \text{per } t u_*/h_s \geq 1 \end{aligned} \quad [19.69a]$$

- mentre nel caso delle situazioni stabili si ha che:

$$\sigma_z^2 = \frac{\sigma_{zmu}^2}{1 + 1.11 \cdot t u_*/L} \quad [19.69b]$$

Queste relazioni sono notevolmente più complesse rispetto a quelle presentate in precedenza, ma in esse sono presenti tutte le variabili che caratterizzano la dinamica sia del *PBL* che del *plume*. Va poi notato che in esse compare il tempo t che, in una situazione stazionaria, risulta pari a x/U .

Dispersione orizzontale

Anche per il parametro di dispersione orizzontale si ipotizza che siano presenti nelle situazioni convettive sia un contributo convettivo che un contributo meccanico, l'unico che resta nelle situazioni stabili, e quindi vale ancora una volta una relazione del tipo:

$$\sigma_{yt}^2 = \sigma_{yc}^2 + \sigma_{ym}^2 \quad [19.70a]$$

Sulla base del lavoro teorico di Deardorff (1972) e sperimentale di Willis e Deardorff (1976) si è giunti alle relazioni seguenti:

$$\sigma_{yc} = \frac{0.5w_*t}{\sqrt{1 + 0.9\frac{w_*}{z_i}t}} \quad \sigma_{ym} = u_*t \quad [19.70b]$$

Alcune precisazioni finali

Nelle relazioni utilizzate per il calcolo dei parametri di dispersione compare la distanza sottovento x pari al rapporto tra il tempo e la velocità di trasporto U di cui già si è parlato. A rigore, questa distanza sottovento, che potremmo definire *efficace*, non coincide perfettamente con la distanza sottovento geometrica, visto che un *plume* che si innalza nell'atmosfera muovendosi rispetto ad essa. Olesen e al. (2007) sottolineano il problema e suggeriscono una semplice metodologia applicativa secondo la quale ogni volta che in una relazione che determina un contributo (meccanico o convettivo) dei parametri di dispersione compare la distanza sottovento x , essa deve essere sostituita da una distanza sottovento efficace x_{eff} definita come:

$$x_{eff} = x \cdot \left[1 - \exp\left(-0.15 \frac{U}{w_p}\right) \right] \quad [19.71a]$$

Questa relazione è totalmente semiempirica e in essa è presente la velocità verticale del *plume* w_p che si ottiene invertendo la relazione del *gradual plume rise* (19.30e) ottenendo:

$$w_p = \frac{2}{3} \cdot 1.6 \cdot \left(\frac{F_0}{x}\right)^{1/3} \quad [19.71b]$$

Nelle relazioni che parametrizzano i vari contributi dei parametri di dispersione è spesso presente l'altezza effettiva h_m del *plume* che (Olesen e al. 2007), a rigore non è esattamente l'analoga grandezza vista quando si è trattato del *plume rise*, sempre perché sussiste un movimento reciproco tra i fumi e l'aria circostante. In pratica, se in una relazione che determina uno dei contributi ai parametri di dispersione è presente h_m relativamente ad una distanza sottovento x , gli Autori consigliano che tale valore dovrebbe essere sostituito da un valore efficace h_{m_eff} dato da:

$$h_{m_eff} = h_s + \frac{1}{x} \int_0^x \Delta h(x) \cdot dx \quad [19.71c]$$

dove per $\Delta h(x)$ si intende la relazione che esprime il *gradual plume rise* (19.30d).

c) I parametri di dispersione per le emissioni al suolo

Le metodologie appena descritte sono state sviluppate per emissione puntuali poste a quote qualsiasi entro il *PBL* e sono quindi applicabili soprattutto a ciminiere industriali. Quando, però, si considerano sorgenti a bassa quota quali, per esempio, le emissioni prodotte dagli autoveicoli o le emissioni nelle aree urbane, l'applicazione di queste correlazioni può non essere appropriata. Venkatram e al. (2013), dedicando particolare attenzione a ciò, ha formulato un insieme di correlazioni dedicate alla stima di σ_y e σ_z per emissioni localizzate nei pressi del suolo basandosi sulle misure sperimentali ottenute da rilasci di traccianti. La logica con cui ha rielaborato queste misure e le metodologie analitiche adottate per ottenere i parametri di dispersione del *plume* sono piuttosto intricati e per essi si rimanda al riferimento citato. Il risultato finale è costituito dalle relazioni seguenti valide sia nelle condizioni convettive che nelle condizioni stabili:

$$\sigma_z = \begin{cases} 0.57 \frac{u_*}{U_e} \cdot x \cdot \left(1 + 3 \frac{u_*}{U_e} \left(\frac{x}{L}\right)^{2/3}\right)^{-1} & \text{per } L \geq 0 \\ 0.57 \frac{u_*}{U_e} \cdot x \cdot \left(1 + 1.5 \frac{u_*}{U_e} \left(\frac{u_* x}{U_e |L|}\right)^{2/3}\right)^{-1} & \text{per } L < 0 \end{cases} \quad [19.72a]$$

$$\sigma_y = \begin{cases} 1.6 \frac{\sigma_v}{u_*} \cdot \sigma_z \left(1 + 2.5 \frac{\sigma_v}{L}\right) & \text{per } L \geq 0 \\ 1.6 \frac{\sigma_v}{u_*} \cdot \sigma_z \left(1 + \frac{\sigma_v}{|L|}\right) & \text{per } L < 0 \end{cases} \quad [19.72b]$$

In queste relazioni, come consueto, con x si è indicata la distanza sottovento tra il ricettore e la sorgente, mentre con U_e è stata indicata una *velocità efficace del vento* definita come:

$$U_e = \sqrt{2\sigma_v^2 + U(\bar{z})} \quad [19.72c]$$

Come si nota, in questa definizione è presente la velocità media del vento valutata al baricentro del *plume* che può essere stimato (Venkatram e al. 2013) con la relazione seguente:

$$\bar{z} = \sigma_z \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{h_s}{\sigma_z}\right)^2\right] + h_s \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{h_s}{\sqrt{2}\sigma_z}\right) \quad [19.72d]$$

dove h_s è l'altezza di emissione. Quindi, per ottenere i parametri di dispersione bisogna usare un procedimento iterativo. Si può procedere inizialmente ponendo $U(\bar{z})$ pari alla velocità media del vento ad una quota di riferimento (per es. la normale quota di misura di 10 metri) e con questo valore ottenere una prima stima di σ_z con cui stimare nuovamente U_e e quindi pervenire alla stima definitiva del parametro di dispersione verticale e successivamente di quello orizzontale.

d) La metodologia spettrale

La disponibilità di relazioni analitiche che esprimono le densità spettrali Euleriane per le varie componenti del vento ha consentito di impiegare la relazione data da Pasquill e Smith (1983) che esprime in termini spettrali il Teorema di Taylor. In sostanza, si ha che:

$$\sigma_\alpha^2 = \sigma_i^2 \frac{\beta_i^2}{\pi^2} \cdot \int_0^\infty F_i^E(n) \cdot \left[\frac{\sin^2\left(\frac{n\pi t}{\beta_i}\right)}{n^2} \right] \cdot dn \quad [19.73a]$$

dove:

- l'indice α vale y o z a seconda che si consideri la componente del moto trasversale (in questo caso $i = v$) o la componente verticale ($i = w$)
- $F_i^E(n)$ è la densità spettrale Euleriana per la componente del vento i -esima normalizzata dalla relativa varianza e funzione della frequenza n ,
- β_i è il rapporto tra il tempo integrale di scala Lagrangiano ed il tempo di scala Euleriano e vale, come si è visto al Cap.4:

$$\beta_i = \left(\frac{\pi U^2}{16 \sigma_i^2} \right)^{1/2} \quad [19.73b]$$

Degrazia e al. (1997) e Mangia e al. (2000) hanno applicato questa relazione spettrale per ottenere una parametrizzazione alternativa dei parametri di dispersione per un modello Gaussiano, limitatamente al contributo dovuto alla turbolenza (meccanica e convettiva) confrontando quanto hanno ottenuto con le altre parametrizzazioni proposte in Letteratura (Degrazia e al., 1998). Le relazioni ottenute sono formalmente piuttosto complesse e per esse si rimanda ai riferimenti originali.

19.3.2.2 Metodologia basata su relazioni semi-empiriche.

Gran parte delle attività sperimentali realizzate nell'ambito della dispersione degli inquinanti nel *PBL* sono state finalizzate all'ottenimento di dati utili alla formulazione di *relazioni semiempiriche* per descrivere le due deviazioni standard della dispersione in funzione delle *Classi di Stabilità Atmosferica* e della distanza sottovento. Delle Classi di Stabilità Atmosferica si è trattato

diffusamente al punto 7.3.1. La dipendenza dalle condizioni di stabilità atmosferica implica che le relazioni semi-empiriche dedotte siano strettamente legate allo schema adottato nelle campagne sperimentali per definire le Classi di Stabilità. Ciò comporta che quando si impiega un modello Gaussiano *Plume*, dovrebbe essere garantita la *congruenza* tra la definizione di Classe di Stabilità e le relazioni semi-empiriche usate. Molte sono state le relazioni proposte dai vari ricercatori ma, nella pratica modellistica corrente, solo due vengono usate veramente. Va comunque ricordato che esse possono ritenersi valide per distanze sottovento comprese tra 100 metri e 10 - 20 km. Prima, però, di presentarle, conviene ricordare la metodologia semiempirica più semplice proposta che può essere facilmente impiegata quando sia necessario avere a disposizione una stima immediata, anche se decisamente approssimata, dei due parametri di dispersione. In questo caso (Hanna e al. 1982) si ha che:

$$\sigma_y = a \cdot x^b \quad \sigma_z = c \cdot x^d \quad [19.74]$$

dove x è la distanza sottovento alla sorgente (in metri) e a , b , c e d sono costanti numeriche dipendenti dalla Classe di Stabilità Atmosferica come riportato in **Tab. 19.1**. Va ricordato che questa parametrizzazione è più adatta ad essere applicata alla dispersione di inquinanti emessi nei pressi del suolo.

Stabilità	a	b	c	d
A	0.40	0.91	0.41	0.91
B	0.36	0.86	0.33	0.86
C	0.36	0.86	0.33	0.86
D	0.32	0.78	0.22	0.78
E	0.32	0.78	0.22	0.78
F	0.31	0.71	0.06	0.71

Tab. 19.1: costanti della (19.74) in funzione della Classe di Stabilità (Hanna e al. 1982)

Relazioni di Pasquill Gifford.

Le correlazioni più note ed usate sono le *relazioni di Pasquill Gifford* che derivano dalle misure della campagna sperimentale di “Prairie Grass”, durante la quale furono effettuate emissioni di un tracciante e venne caratterizzata la distribuzione spaziale, al livello del suolo, della sua concentrazione. Le limitazioni più evidenti di tale campagna stanno nel fatto che il tracciante impiegato era stato emesso per un periodo di 10 minuti, che la rugosità superficiale del territorio sede dell’esperimento era molto ridotta (circa 1 cm), che il tracciante era stato emesso a livello del suolo, che il tempo di mediazione nella misura delle concentrazioni era pari a 3 minuti e che la distanza sottovento a cui si spingevano le osservazioni non superava gli 800 metri. Nonostante ciò e dopo ulteriori elaborazioni, furono prodotte da Turner (1970) delle elaborazioni grafiche che mettevano in relazione le due deviazioni standard con la distanza sottovento x in funzione delle Classi di Stabilità Atmosferica (ricavate usando gli schemi proposti da Pasquill-Turner). Da esse sono state poi dedotte delle relazioni analitiche per consentire il loro uso nei programmi di calcolo. Una delle formulazioni analitiche più usate nei modelli Gaussiani Plume per esprimere i parametri di dispersione è quella proposta da Green e al. (1980):

$$\sigma_y(x) = \frac{k_1 x}{\left[1 + \frac{x}{k_2}\right]^{k_3}} \quad \sigma_z(x) = \frac{k_4 x}{\left[1 + \frac{x}{k_2}\right]^{k_5}} \quad [19.75a]$$

dove sia x che i parametri di dispersione sono espressi in metri. Le varie costanti sono riportate in **Tab. 19.2a**, mentre nelle **Figg. 19.18 e 19.19** è presentato l’andamento con la distanza sottovento della deviazione standard orizzontale e verticale, in funzione della Classe di Stabilità Atmosferica.

Un metodo alternativo (Seinfeld e Pandis, 1998) per esprimere i due parametri di dispersione, del tutto equivalente al precedente, è quello secondo cui:

$$\sigma_y(x) = \exp[I_y + J_y \ln x + K_y (\ln x)^2] \quad [19.75b]$$

$$\sigma_z(x) = \exp[I_z + J_z \ln x + K_z (\ln x)^2]$$

Anche in questo caso sia i parametri di dispersione che la distanza sottovento sono espressi in metri. I vari coefficienti presenti nella relazione sono riportati in **Tab. 19.2b**.

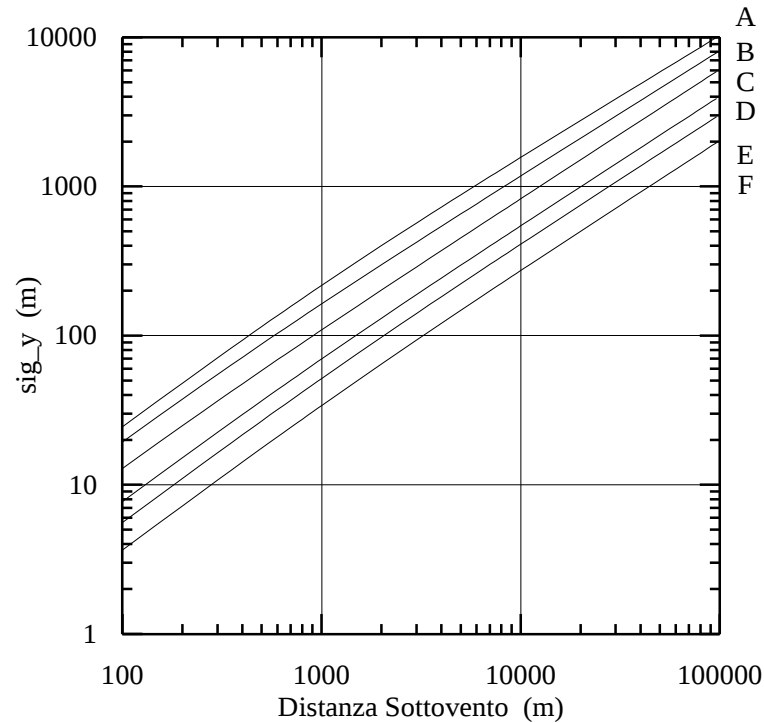


Fig. 19.18: deviazione standard orizzontale secondo Pasquill-Gifford

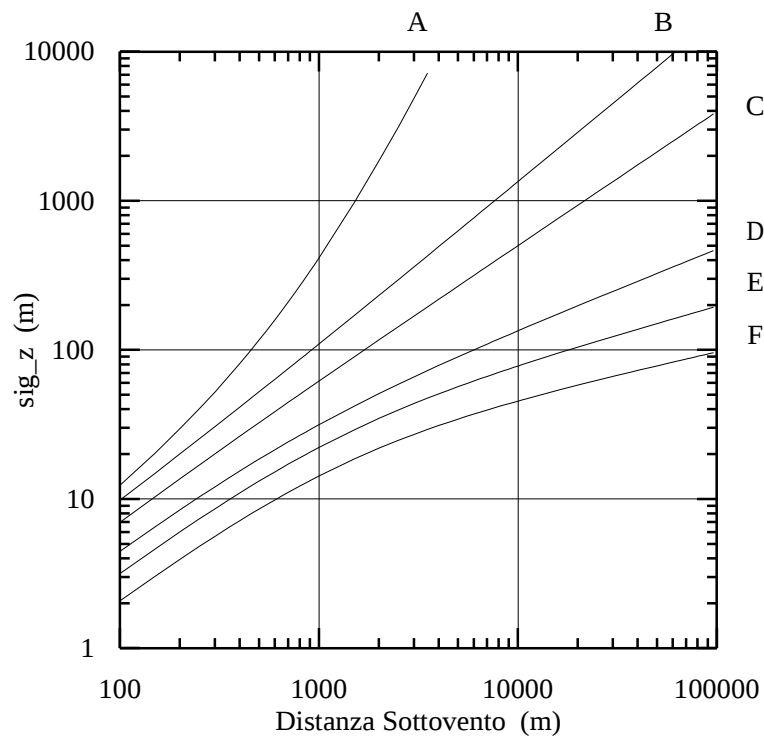


Fig. 19.19: deviazioni standard verticale secondo Pasquill-Gifford

Classe di Stabilità	k_1	k_2	k_3	k_4	k_5
A	0.2500	927	0.189	0.1020	-1.918
B	0.2020	370	0.162	0.0962	-0.101
C	0.1340	283	0.134	0.0722	0.102
D	0.0787	707	0.135	0.0475	0.465
E	0.0566	1070	0.137	0.0335	0.624
F	0.0370	1170	0.134	0.0220	0.700

Tab.19.2a: costanti delle relazioni di Green.

Classe di Stabilità	I_y	J_y	K_y	I_z	J_z	K_z
A	-1.104	0.9878	-0.0076	4.670	-1.7172	0.2770
B	-1.634	1.0350	-0.0096	-1.999	0.8752	0.0136
C	-2.054	1.0231	-0.0076	-2.341	0.9477	-0.0020
D	-2.555	1.0423	-0.0087	-3.186	1.1737	-0.0316
E	-2.754	1.0106	-0.0064	-3.783	1.3010	-0.0450
F	-3.143	1.0148	-0.0070	-4.490	1.4024	-0.0540

Tab.19.2b: costanti delle relazioni (19.75b).

Queste correlazioni si riferiscono a tempi di mediazione di pochi minuti. Nelle applicazioni modellistiche, tuttavia, è quasi sempre necessario considerare tempi di mediazioni più lunghi (tipicamente un'ora). Anche se a volte tali relazioni vengono applicate direttamente, sarebbe necessario applicare, almeno alla deviazione standard orizzontale, la correzione:

$$\sigma_{y_\tau} = \sigma_{y_0} / \left[\frac{10}{\tau} \right]^r \quad [19.75c]$$

dove σ_{y_0} è la deviazione standard dedotta dalla (19.75a), τ è il tempo di mediazione e r è un parametro che dipende dalla Classe di Stabilità nel modo indicato in **Tab.19.3**.

Classe di stabilità	r
A	0.675
B	0.55
C	0.425
D	0.300
E	0.175
F	0.175

Tab.19.3: coefficiente della (19.75b) per la correzione del tempo di mediazione.

Relazioni di Briggs

Oltre alle misure usate da Turner per dedurre le relazioni precedenti, col passare del tempo furono disponibili anche altri dati sperimentali ottenuti in situazioni differenti. La cosa più importante fu che si resero disponibili anche misure relative a emissioni puntuali a quota elevata come quelle relative a ciminiere di alcune centrali termoelettriche. Il problema era la notevole confusione che derivava dall'avere dati di provenienza differente e relativi a situazioni emissive molto diverse. Briggs (1973) pose ordine in tutto ciò, ottenendo le relazioni note come *relazioni di Briggs*, sia nella versione *rurale* che in quella *urbana*. Lo schema rurale ben si applica a camini elevati in ambiente rurale, mentre la dispersione in ambiente urbano è ben rappresentata dallo schema urbano. Matematicamente, la generica deviazione standard (sia σ_y che σ_z) è descritta dalla relazione:

$$\sigma = a \cdot x(1 + bx)^c \quad [19.76]$$

in cui le tre costanti presenti dipendono dalla Categoria di Stabilità Atmosferica, ma anche dallo schema (urbano o rurale) e dalla deviazione standard considerata. Sia il parametro di dispersione

che la distanza sottovento sono espressi in metri. Per anni sono apparsi in Letteratura lavori che contenevano alcuni errori nei valori numerici dei coefficienti a , b e c presenti nella (19.76) e, per mettere ordine in questa effettiva confusione, Griffiths (1994) ha realizzato una puntigliosa verifica giungendo ad ottenere i valori numeri contenuti nella **Tab. 19.4**, dove sono raccolti tutti i valori dei parametri relativi alla correlazione per la deviazione standard orizzontale, e nella **Tab. 19.5** dove sono raccolti gli analoghi parametri per la deviazione standard verticale.

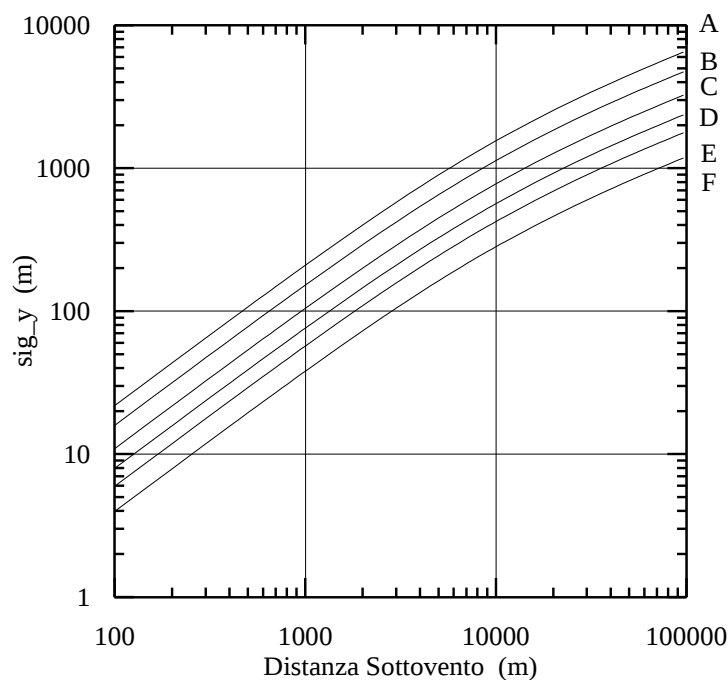


Fig.19.20: deviazione standard orizzontale secondo Briggs (modello rurale).

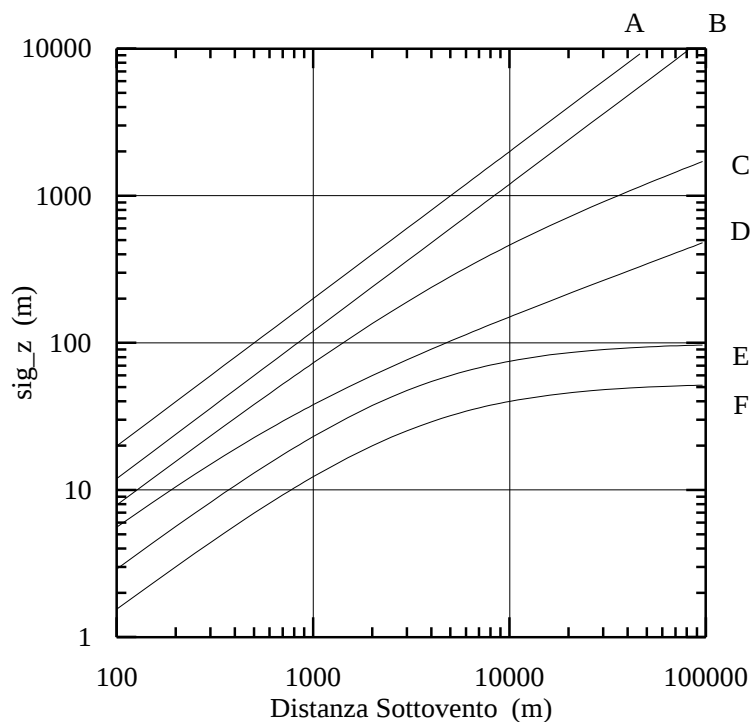


Fig.19.21: deviazioni standard verticale secondo Briggs (modello rurale).

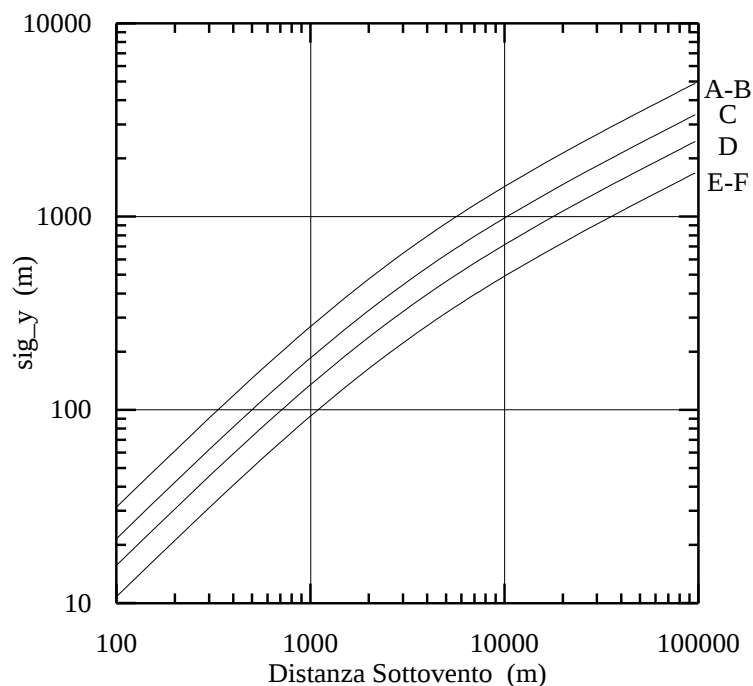


Fig.19.22: deviazione standard orizzontale secondo Briggs (modello urbano).

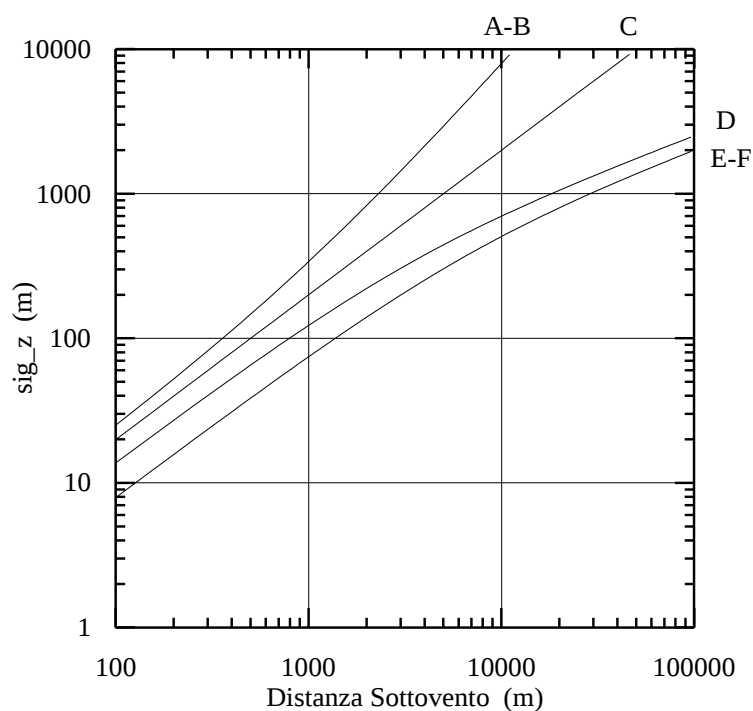


Fig.19.23: deviazione standard verticale secondo Briggs (modello urbano).

Per facilitare il confronto tra lo schema rurale e quello urbano, nelle **Figg. 19.20 e 19.21** vengono proposti i grafici delle deviazioni standard relative alla situazione rurale, mentre nelle **Figg. 19.22 e 19.23** quelle per la situazione urbana. Va rilevato che vengono impiegate le relazioni di tipo rurale quando il terreno è pianeggiante e poco rugoso, mentre quando la rugosità superficiale è elevata è conveniente impiegare le correlazioni di tipo urbano. Come si può notare, lo schema urbano non prevede una distinzione tra le Categorie di Stabilità convettive A e B e le Categorie

stabili E e F, sia per il parametro di dispersione orizzontale che per quello verticale. Inoltre, si nota immediatamente come la dispersione in un contesto *urbano* sia decisamente maggiore rispetto a quella in un contesto *rurale* soprattutto per la dispersione verticale nelle situazioni convettive.

Classe di stabilita'	Schema Rurale			Schema Urbano		
	a	b	c	a	b	c
A	0.22	0.0001	-0.5	0.32	0.0004	-0.5
B	0.16	0.0001	-0.5	0.32	0.0004	-0.5
C	0.11	0.0001	-0.5	0.22	0.0004	-0.5
D	0.08	0.0001	-0.5	0.16	0.0004	-0.5
E	0.06	0.0001	-0.5	0.11	0.0004	-0.5
F	0.04	0.0001	-0.5	0.11	0.0004	-0.5

Tab.19.4: parametri delle relazioni di Briggs per la deviazione standard orizzontale.

Classe di stabilita'	Schema Rurale			Schema Urbano		
	a	b	c	a	b	c
A	0.200	0	1	0.24	0.0010	0.5
B	0.120	0	1	0.24	0.0010	0.5
C	0.080	0.0002	-0.5	0.20	0	1
D	0.060	0.0015	-0.5	0.14	0.0003	-0.5
E	0.030	0.0003	-1.0	0.08	0.00015	-0.5
F	0.016	0.0003	-1.0	0.08	0.00015	-0.5

Tab.19.5: parametri delle relazioni di Briggs per la deviazione standard verticale.

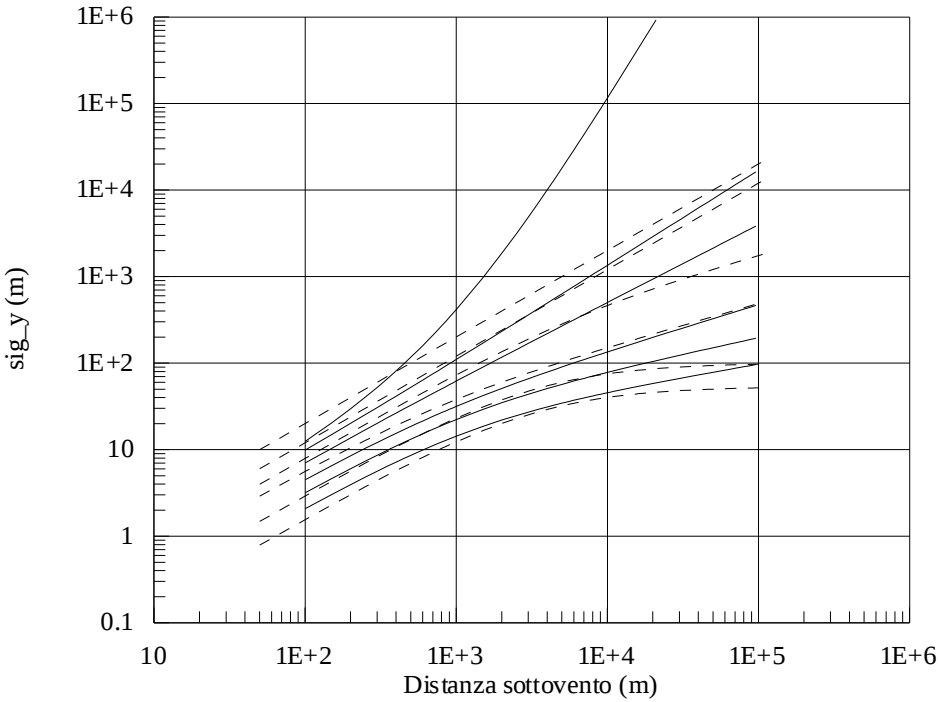


Fig.19.24: andamenti sottovento di σ_z . Le curve a tratto continuo si riferiscono alle correlazioni di Pasquill Gifford (dall'alto verso il basso: categoria A, B, C, D, E, F). Le curve tratteggiate si riferiscono alle correlazioni di Briggs (schema rurale).

Osservazioni Conclusive

Anche se in Letteratura sono state proposte altre correlazioni semi-empiriche, nei modelli dispersivi normalmente usati sono questi due tipi di correlazioni che vengono più frequentemente impiegate. In particolare, si usano le correlazioni di Pasquill Gifford per simulare camini poco elevati ed in ambiente rurale, mentre si usano le correlazioni di Briggs quando si devono trattare ciminiere elevate, come lo sono normalmente quelle delle centrali termoelettriche

Prima di concludere è doveroso fare una precisazione importante. Nonostante il fatto che attualmente si tenda a considerare le correlazioni per σ_y e σ_z di Pasquill Gifford sostanzialmente dei *sinonimi* delle correlazioni analoghe proposte da Briggs per lo schema rurale, la realtà è ben differente. Come già abbiamo avuto modo di sottolineare, le prime si riferiscono a sorgenti poco elevate mentre le seconde sono state determinate dai dati relativi a camini elevati e la quota di rilascio ha una notevole influenza sul valore dei parametri di dispersione. Se per il parametro di dispersione laterale queste differenze non sono rilevanti, per il parametro di dispersione verticale le differenze sono notevolissime, soprattutto nelle situazioni ad elevata convettività, come ben si può notare nella **Fig. 19.24** in cui sono stati messi a confronto gli andamenti con la distanza sottovento del parametro di dispersione σ_z previsti dalle correlazioni di Pasquill-Gifford con gli analoghi andamenti Briggs (schema rurale).

19.4 PERTURBAZIONE INDOTTA DAGLI EDIFICI

La teoria presentata si riferisce a situazioni abbastanza idealizzate in cui è presente una ciminiera elevata posta in una zona completamente pianeggiante, priva di ostruzioni naturali o artificiali che possano indurre distorsioni al flusso delle masse d'aria (*building downwash*). Questa situazione ideale è spesso molto lontana dalla realtà, visto che normalmente le ciminiere sono localizzate in zone industriali in cui è presente un numero notevole di strutture edilizie e manufatti che sicuramente determinano perturbazioni idrodinamiche. Studiare e modellizzare questi effetti è decisamente complicato anche se indispensabile nella maggior parte delle applicazioni pratiche. Il metodo normalmente usato è stato ed è quello di effettuare esperimenti, preferibilmente in galleria del vento, e di individuare dalle misure ottenute delle relazioni semi-empiriche inseribili nella maniera più semplice possibile nei normali modelli di dispersione degli inquinanti e, in particolare, nei modelli Gaussiani *plume*. Il risultato ottenuto è costituito da alcuni modelli totalmente semi-empirici che non sempre rappresentano in maniera convincente la realtà.

Per prima cosa, cercheremo di dare un quadro qualitativo dell'interazione tra un edificio ed il flusso delle masse d'aria che lo investono, cosa che dovrebbe evidenziare la complessità del fenomeno. Successivamente, presenteremo un modello sostanzialmente semi-empirico impiegato nel modello OML (Olesen e al., 2007) per descrivere, almeno in prima approssimazione, l'influenza che la presenza di un ostacolo (come, per esempio, un edificio) può avere sulla dispersione di sostanze emesse da una ciminiera posta nelle sue vicinanze. Questo modello non è l'unico proposto: altri modelli interpretativi del *building downwash* sono stati proposti da Huber e Snyder (1976), da Scire e Schulman (1980), da Hosker (1981), da Schulman e Hanna (1986) e più recentemente da Schulman e al. (2000). La scelta di presentare qui di seguito solo il modello OML deriva dalla sua semplicità implementativa e dal fatto che il confronto tra le sue previsioni e le misure sperimentali ottenute in laboratorio risultano relativamente accurate e comunque allo stesso livello di modelli formalmente più complessi.

19.4.1 LA STRUTTURA DEL FLUSSO ATTORNO AD UN OSTACOLO.

I risultati di molti esperimenti in galleria del vento hanno ormai mostrato il tipo di perturbazione indotta in un flusso d'aria dalla presenza di un ostacolo solido come può essere un edificio. Se, per semplificare, si considera un ostacolo a forma di parallelepipedo, una visione complessiva di ciò

che capita lo si vede in **Fig.19.25**, dove sono mostrati i dettagli delle perturbazioni subite dalle linee di flusso dell'aria che investe frontalmente l'ostacolo. Notiamo che l'aria, sopravvento all'ostacolo, presenta un profilo verticale decisamente regolare e sostanzialmente logaritmico, e che questa regolarità il flusso d'aria la perde poco prima di raggiungere l'ostacolo, quando abbandona la sua regolarità caratteristica e reagisce alla presenza dell'ostacolo con la generazione di una serie di zone contraddistinte dalla presenza di vortici di forma e direzione differente.

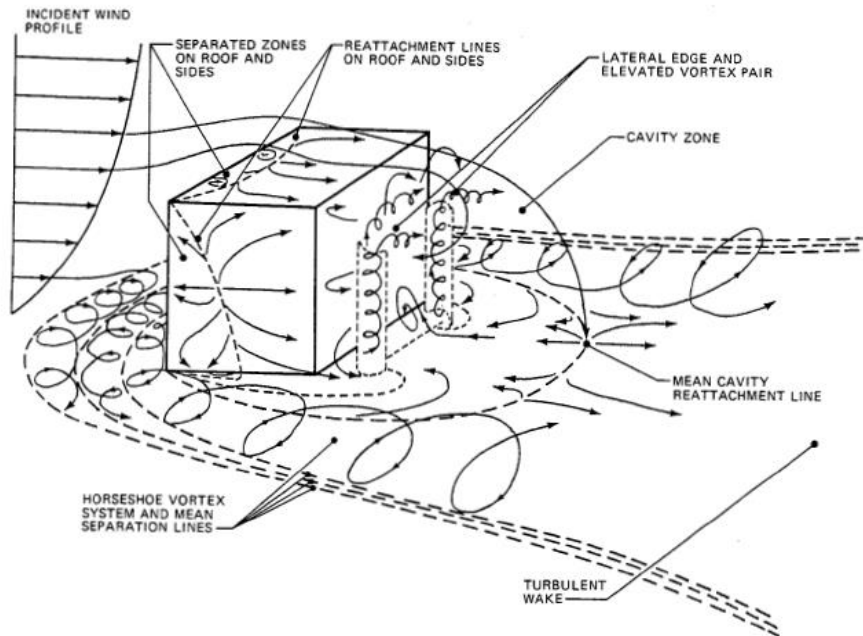


Fig.19.25: perturbazione del flusso delle masse d'aria in presenza di un edificio (Hosker, 1981)

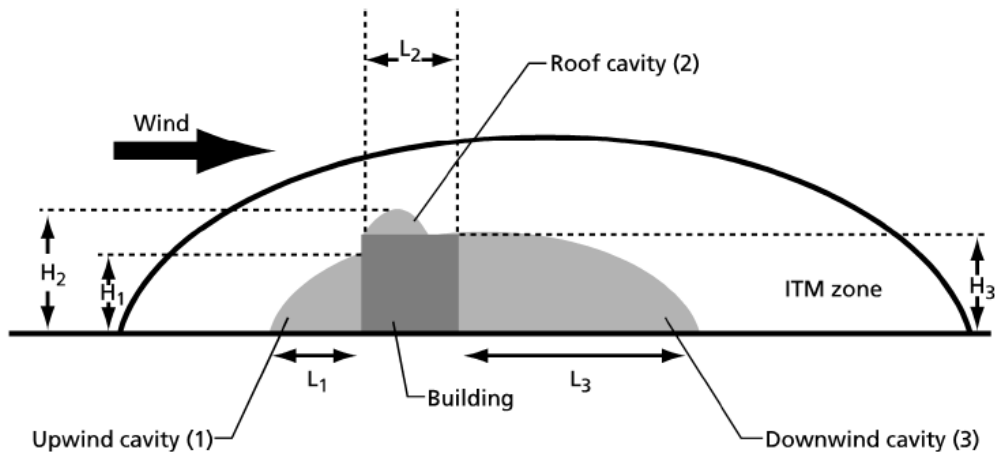


Fig.19.26: perturbazione del flusso delle masse d'aria in presenza di un edificio: visione semplificata (Olesen e Genikhovich, 2000)

Descrivere, anche a parole, una situazione di questo tipo non è facile e conviene effettuare una sua drastica semplificazione (Olesen e Genikhovich, 2000) ottenendo ciò che appare in **Fig. 19.26**. In essa abbiamo ignorato molte irregolarità, evidenziando solo quattro zone di particolare interesse:

- una **zona di stagnazione** (indicata nella **Fig.19.26** come *upwind cavity*) in corrispondenza della faccia sopravvento dell'ostacolo che ha un'estensione sopravvento pari a L_1 ed un'estensione verticale pari a H_1 . In questa zona il fluido, incontrando l'ostacolo,

inevitabilmente deve ridurre fino ad annullare la propria componente longitudinale della velocità e ciò determinerà, per la legge del bilancio di massa, la generazione di componenti trasversali e verticali assenti prima nel moto. In sostanza si viene a generare un vortice sopravvento all'ostacolo in cui la velocità di traslazione media è nulla;

- una **zona di ricircolazione** posta alla sommità (indicata nella **Fig. 19.26** come *roof cavity*) che rappresenta l'effetto di scia che il fluido deve subire scavalcando l'ostacolo. Questa zona presenta un'estensione orizzontale L_2 e raggiunge la quota (dal suolo) H_2 . Dai dettagli che possiamo notare nella **Fig. 19.25**, vediamo come la parte sopravvento della zona di ricircolazione sia costituita da vortici generati dall'interazione iniziale del fluido con la superficie superiore dell'ostacolo che, però, decadono progressivamente nella direzione positiva del moto;
- una **zona di ricircolazione sottovento** (indicata **Fig. 19.26** come *downwind cavity*) generata dal fatto che il fluido, quando abbandona l'estremità sottovento della parte superiore dell'ostacolo, tende a procedere nella direzione verso cui spira il vento generando una *scia* occupata da un vortice a velocità media nulla a ridosso della superficie sottovento dell'ostacolo;
- una **zona di turbolenza intensificata** (indicata nella **Fig. 19.26** come *ITM*) che inviluppa l'ostacolo ed in cui avviene la transizione tra il moto del fluido perturbato dall'ostacolo e il moto regolare alle quote superiori.

Ipotizziamo che l'ostacolo (che per noi sarà sempre la rappresentazione schematica di un edificio) sia caratterizzato da un'altezza fisica H , da una larghezza W_u e da una profondità L_u . Dato che la direzione verso cui spira il vento può non essere perpendicolare ad una delle superfici laterali del parallelepipedo, è necessario definire la *larghezza proiettata* W_{pr} che si ottiene come indicato nella **Fig. 19.27**.

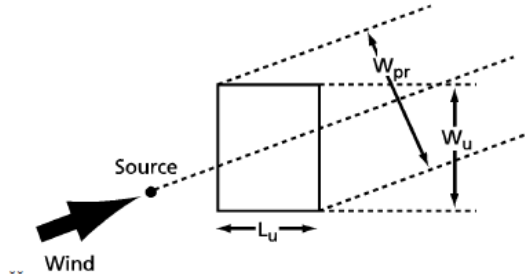


Fig. 19.27: definizione della larghezza dell'ostacolo proiettata nella direzione del vento

Sempre per il diverso orientamento tra la direzione del vento e le facce laterali dell'ostacolo, è necessario anche definire la *transverse-building distance* L_δ nel modo indicato nella **Fig. 19.27**. Per comodità successiva, definiamo inoltre le grandezze seguenti:

$$\begin{aligned} L_* &= \min(H, W_u) \\ L_{min} &= \min(H, W_{pr}) \\ L_{max} &= \max(H, W_u) \end{aligned} \quad [19.77a]$$

e la *Scala di Wilson* L_W definita come:

$$\begin{aligned} L_W &= L_{min} \left(\frac{L_{max}}{L_{min}} \right)^{1/3} & se \quad L_{max} < 8 \cdot L_{min} \\ L_W &= 2 \cdot L_{min} & se \quad L_{max} \geq 8 \cdot L_{min} \end{aligned} \quad [19.77b]$$

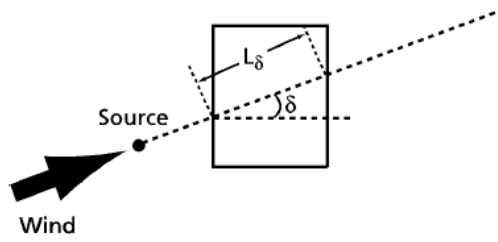


Fig. 19.28: definizione della transverse-building distance

A questo punto abbiamo tutti gli elementi per definire, almeno approssimativamente, l'estensione longitudinale e verticale delle prime tre *cavità* generate nel fluido dall'ostacolo secondo il modello di Olesen e Genikhovich (2000). In particolare:

- l'estensione longitudinale L_1 e verticale H_1 della *upwind cavity* risultano pari a:

$$L_1 = 2.5L_* \quad H_1 = 0.7L_* \quad [19.78a]$$

- l'estensione longitudinale L_2 e verticale H_2 della *roof cavity* risultano pari a:

$$L_2 = 1.1L_w \quad H_2 = H + 0.81L_w \cdot \exp(-1.3 L_\delta/L_*) \quad [19.78b]$$

- l'estensione longitudinale L_3 e verticale H_3 della *downwind cavity* risultano pari a:

$$L_3 = \frac{\left[11.9 - 10.15 \cdot \left(0.5 \frac{L_\delta}{H} \right)^{1/3} \right] \left(W_u \frac{\cos(\delta)}{H} \right)}{\left(0.5 \frac{L_\delta}{H} \right)^{1/3} + \left[1.4 - 1.15 \cdot \left(0.5 \frac{L_\delta}{H} \right)^{1/3} \right] \left(W_u \frac{\cos(\delta)}{H} \right)} \quad \text{se } L_\delta < 2H \quad [19.78c]$$

$$L_3 = \frac{1.75W_u \frac{\cos(\delta)}{H}}{1 + 0.25 \cdot W_u \frac{\cos(\delta)}{H}} \quad \text{se } L_\delta \geq 2H$$

$$H_3 = H \quad \text{se } L_2 < L_\delta$$

$$H_3 = H + (H_2 - H_1) \cdot \left(1 - \frac{L_2 - L_\delta}{L_2} \right)^{1/2} \quad \text{se } L_2 \geq L_\delta \geq 2H \quad [19.78d]$$

19.4.2 MODELLO PER LE PERTURBAZIONI INDOTTE SULLE CONCENTRAZIONI.

Queste distorsioni al flusso delle masse d'aria comportano ripercussioni di notevole entità sulla concentrazione degli inquinanti emessi da ciminiera poste alla sommità degli edifici o adiacenti agli stessi. La descrizione che qui faremo dell'influenza indotta da un edificio nella dispersione di sostanze emesse da una ciminiera posta nelle sue vicinanze segue il semplice modello proposto da Olesen e al. (2007) che ipotizza di schematizzare un edificio con un parallelepipedo. Anche se all'apparenza rudimentale, i risultati a cui porta sono ragionevolmente realistici.

In pratica, un edificio può essere considerato sufficientemente vicino ad una ciminiera da far sentire gli *effetti* della sua scia sulla dispersione delle sostanze emesse quando la ciminiera risulta posta all'interno della *zona di influenza* dell'edificio. Sia L_b la minore tra l'altezza dell'edificio H e la sua proiezione trasversale alla direzione verso cui spira il vento W_{pr} . Una *regola semplice* è quella di ritenere che esistano *effetti sulla dispersione della ciminiera* se quest'ultima si trova *all'interno di un rettangolo* costituito da:

- due linee perpendicolari alla direzione del vento, una ad una distanza sottovento all'edificio pari a $5L_b$ e l'altra posta ad una distanza sopravvento pari a $2L_b$,

- da due righe parallele alla direzione del vento, ciascuna posta ad una distanza pari a $0.5L_b$ dai lati dell'edificio, come illustrato nella Fig. 19.29.

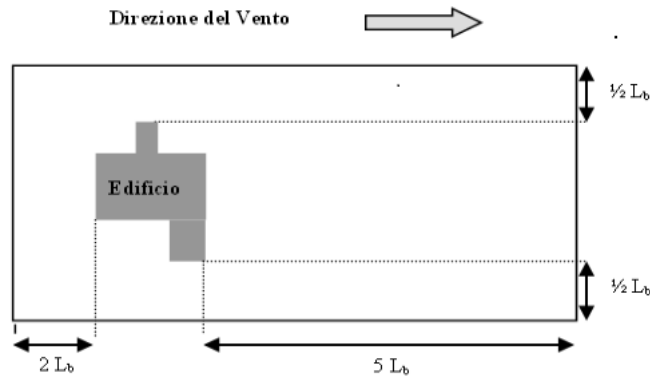


Fig.19.29: definizione del rettangolo critico di influenza di un edificio.

Se una ciminiera risulta localizzata all'interno di tale *rettangolo critico*, possiamo ritenere che il *plume* da essa emesso venga influenzato dagli effetti di scia prodotti dall'edificio.

Per sapere se tale influenza è importante o meno, per prima cosa individuiamo l'*altezza efficace* dell'edificio H_b che non sempre coincide con la sua altezza fisica H_{fis} e che rappresenta l'altezza dell'ostacolo vista dalle linee di flusso del fluido. Questa grandezza dipende anche dalla dimensione trasversale (rispetto alla direzione di propagazione del vento) W_{pr} nel modo seguente:

$$\begin{aligned} H_b &= H_{fis} & \text{se } W_{pr} > H_{fis} \\ H_b &= \frac{H_{fis} + 2 W_{pr}}{3} & \text{se } W_{pr} \leq H_{fis} \end{aligned} \quad [19.79a]$$

Anche se la ciminiera sta nel rettangolo critico, potrebbe avere caratteristiche di galleggiamento sufficienti a sfuggire all'interferenza idrodinamica dell'ostacolo. Per stabilire se c'è perturbazione o meno nella dispersione da una ciminiera di altezza h_s , è necessario porsi ai margini del rettangolo critico e vedere quanto vale il *plume rise* Δh_0 che ipoteticamente si avrebbe trascurandone la presenza. Per fare ciò, basta calcolare Δh_0 con la relazione (19.30d) in corrispondenza di un'opportuna distanza sottovento alla ciminiera x_B la cui definizione è la seguente:

- se il camino si trova sopravvento all'edificio e più precisamente se d è la distanza che lo separa dalla sua faccia sopravvento $x_B = d + 2H_b$
- se invece il camino si trova sottovento all'edificio $x_B = 2H_b$

A questo punto le evidenze sperimentali mostrano che se $h_s + \Delta h_0 > 3H_b$, allora la dispersione da essa non verrà in alcun modo influenzata dalla presenza dell'edificio, anche se la ciminiera si viene a trovare nel rettangolo critico. In caso contrario, potranno avvenire due fenomeni: il *plume rise* della ciminiera si riduce e i parametri di dispersione σ_y e σ_z aumentano.

Per stimare tutto ciò, il modello di Olesen e al. (2007) ipotizza che l'effetto dell'edificio sia del tutto equivalente ad ammettere che il *plume* al momento dell'emissione dalla ciminiera abbia un raggio iniziale R_{0y} nella direzione trasversale e R_{0z} nella direzione verticale. A questo punto conviene ritornare al punto 19.2.3.1 in cui si è studiato il *gradual plume rise* e ci si renderà conto che la relazione (19.30d) è stata ottenuta ipotizzando che al punto di emissione il raggio del *plume* fosse nullo, come ben si vede dalla relazione (19.30a). Se invece ammettessimo che la legge di *entrainment* fosse la seguente, in sostituzione della (19.30a):

$$R = \beta \cdot z + R_{0z} \quad [19.79b]$$

allora il *gradual plume rise* per un *plume* con dimensioni iniziali non nulle in verticale sarebbe dato dalla relazione:

$$\Delta h = \left[\left(\frac{3}{2\beta^2} \right) \frac{F_0 t^2}{U} + \left(\frac{R_{0z}}{\beta} \right)^3 \right]^{1/3} - \frac{R_{0z}}{\beta} \quad [19.79c]$$

trascurato, per semplicità, l'apporto derivante del flusso verticale di quantità di moto. D'altro canto, la relazione (19.30d), trascurando l'apporto della quantità di moto verticale dei fumi e la presenza dell'edificio, risulterebbe pari a:

$$\Delta h_0 = \left[\left(\frac{3}{2\beta^2} \right) \frac{F_0 t^2}{U} \right]^{1/3} \quad [19.79d]$$

e quindi:

$$\Delta h = \left[\Delta h_0^3 + \left(\frac{R_{0z}}{\beta} \right)^3 \right]^{1/3} - \frac{R_{0z}}{\beta} \quad [19.79e]$$

In sostanza, un camino influenzato di un edificio posto nelle sue vicinanze muta una volta per tutte il proprio *plume rise* secondo quanto previsto dalla relazione precedente che, per essere veramente operativa, richiede la conoscenza di R_{0z} .

Olesen e al. (2007) hanno individuato una semplice regola per quantificare la diluizione iniziale del *plume* nella direzione trasversale R_{0y} e nella direzione verticale R_{0z} che è stata riassunta nella **Fig. 19.30**. Se indichiamo $h_{ef} = h_s + \Delta h_0$, allora R_{0y} e R_{0z} sono entrambe funzione del rapporto h_{ef}/H_b . In particolare:

- $R_{0z} = 0$ se $h_{ef}/H_b > 3$
- $R_{0z} = H_b$ se $h_{ef}/H_b < 1$
- R_{0z} è un'interpolazione lineare dei due valori se $1 \leq h_{ef}/H_b \leq 3$
- $R_{0y} = 0$ se $h_{ef}/H_b > 1.2$
- $R_{0y} = 0.5 H_b$ se $h_{ef}/H_b < 1$
- R_{0y} è un'interpolazione lineare dei due valori se $1 \leq h_{ef}/H_b \leq 1.2$

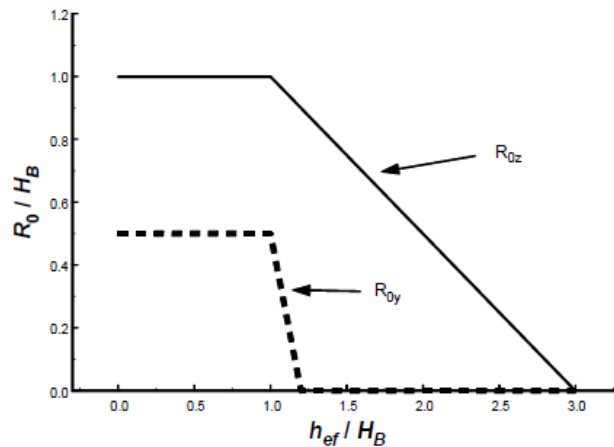


Fig. 19.30: metodo per la stima della diluizione iniziale R_{0y} e R_{0z}

L'ultimo passo della metodologia è la stima dell'alterazione (aumento) dei parametri di dispersione σ_y e σ_z . Olesen e al. (2007) hanno ipotizzato che il contributo ai parametri di dispersione derivanti dall'interazione con l'edificio vicino siano stimabili nel modo seguente:

$$\sigma_{y_build} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} R_{0y} \quad \sigma_{z_build} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} R_{0z} \quad [19.80a]$$

Quindi, se sulla base dello stato del *PBL* e dei parametri emissivi i parametri di dispersione

calcolati senza tener conto della presenza interferente dell'edificio fossero σ_y e σ_z , a causa delle interferenze idrodinamiche indotte dall'edificio, il modello Gaussiano dovrebbe ritenere che i parametri di dispersione effettivi del *plume* siano:

$$\sigma_{y_{tot}}^2 = \sigma_y^2 + \sigma_{y_{build}}^2 \quad \sigma_{z_{tot}}^2 = \sigma_z^2 + \sigma_{z_{build}}^2 \quad [19.80b]$$

A questo punto, il modello Gaussiano *Plume* avrebbe interiorizzato, almeno in prima approssimazione, anche gli effetti dovuti alla presenza delle scie indotte dagli edifici vicini alla ciminiera. Questo è uno dei tanti esempi in cui il modello Gaussiano *Plume*, pur derivando almeno formalmente da solide formulazioni fluidodinamiche che di fatto ne fanno una soluzione analitica in situazioni altamente idealizzate, presenta il suo aspetto semi-empirico.

19.5 STRUTTURA DI UN MODELLO GAUSSIANO PLUME

La semplicità che sta alla base della teoria dei modelli Gaussiani Stazionari e la loro capacità di fornire simulazioni abbastanza realistiche della dispersione degli inquinanti in atmosfera è la ragione principale del loro largo impiego pratico. L'attuale disponibilità di computer ha stimolato la realizzazione di un gran numero di codici di calcolo basati su tale teoria e normalmente impiegati nella pratica ingegneristica. Virtualmente chiunque può realizzare con uno sforzo limitato un programma di calcolo di questo tipo; tuttavia, sono ormai disponibili codici o gratuiti o di costo limitatissimo per chiunque ne abbia necessità. Tra i tantissimi disponibili, due codici Gaussiani stazionari meritano di essere menzionati.

Il primo è il celebre codice ISC3 (US-EPA, 1995), sviluppato sotto l'egida della U.S. Environmental Protection Agency, ormai celebre in tutto il mondo. È forse il codice Gaussiano Stazionario di riferimento e viene ormai usato in tutto il mondo. La US-EPA ne ha curato lo sviluppo ed il continuo aggiornamento e la documentazione per molti decenni e lo ha reso disponibile, assieme agli altri codici EPA, attraverso Internet. Ancora oggi, il codice sorgente e l'intera documentazione di ISC3 sono disponibili presso il sito Internet di EPA. La sua struttura è decisamente tradizionale. Per quanto riguarda l'innalzamento del pennacchio, viene impiegata la strategia algoritmica (19.44), mentre per quanto riguarda i parametri di dispersione, vengono impiegate le relazioni di Pasquill Gifford e quelle di Briggs (tipologia urbana). Come si vede, ISC3 è proprio la realizzazione informatica del modello Gaussiano Stazionario tradizionale. Spesso tale modello è criticato per non aver recepito alcuni importanti risultati emersi dall'attività di ricerca, specialmente quelli riguardanti la dispersione in condizioni convettive; tuttavia, l'intenzione dichiarata di EPA era proprio quella di poter disporre di uno strumento tradizionale con cui comparare altri codici più moderni e più attenti all'attuale stato della conoscenza sulla turbolenza atmosferica.

Il secondo che val la pena citare è OML (Løfstrøm e Olesen, 1992), sviluppato dal National Environmental Research Institute Danese (NERI), che costituisce il modello di riferimento nel nord Europa. Tale modello è concettualmente molto differente da ISC3. Infatti, considerando ISC3 come il riferimento Gaussiano tradizionale, OML ha l'ambizione di condensare nella sua struttura tutta la conoscenza scientifica disponibile sulla micrometeorologia e sulla turbolenza atmosferica, soprattutto quella sviluppata nel nord Europa. È un codice moderno, agile, a struttura Gaussiana tradizionale in cui però sono state usate le relazioni più moderne per il calcolo dell'innalzamento del pennacchio e per la stima della sua penetrazione dell'*entrainment*, oltre che per la determinazione dei parametri di dispersione degli inquinanti.

Nella citazione dei codici Gaussiani Stazionari si potrebbe andare avanti all'infinito, tanti sono stati quelli presentati in Letteratura. Di alcuni non esiste più traccia, altri continuano la loro vita, altri ancora ne nasceranno. Era però importante segnalare i due a nostro giudizio principali ed emblematici e, tra l'altro, facilmente reperibili. Va comunque detto che, nonostante questa disponibilità di codici, spesso si è costretti comunque a costruirne altri. La ragione deriva dall'applicazione che si è costretti a sviluppare. Un esempio tipico è la realizzazione di un sistema di controllo *real time* dell'inquinamento di un'area oppure la realizzazione di un *modello inverso*

semplificato, cioè un modello Gaussiano che, a partire dalle concentrazioni medie misurate in alcuni punti ricettori, sia in grado di stimare, magari in tempo reale, le emissioni che le hanno prodotte. Se si vuole impiegare un modello Gaussiano Stazionario in tali sistemi, difficilmente sarà agevole adattare a questi obiettivi un codice già esistente, spesso per ragioni di equilibrio informatico. La realizzazione di un nuovo modello *ad hoc* è quindi inevitabile e la disponibilità di modelli di riferimento come quelli citati può aiutare nell'opera di verifica della correttezza implementativa del nuovo modello.

Qualunque sia il modello Gaussiano Stazionario considerato, la sua struttura logica è sempre simile a quella presentata nello schema a blocchi di **Fig. 19.31**.

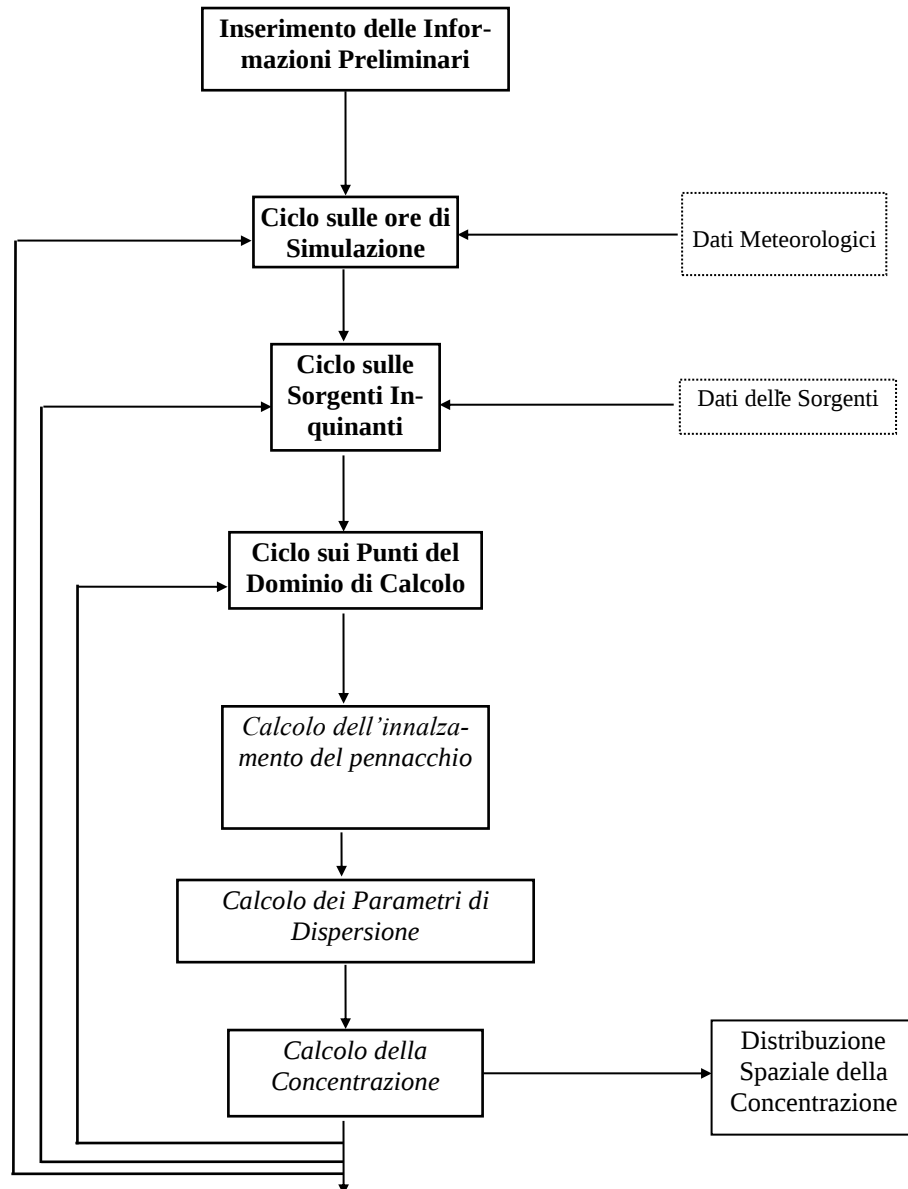


Fig. 19.31: schema a blocchi di un modello Gaussiano Stazionario tipico.

La prima azione effettuata dal codice è l'acquisizione di una serie di informazioni preliminari necessarie alla definizione completa della simulazione. Più precisamente, le principali informazioni preliminari che necessitano al codice sono:

- un titolo della simulazione che si sta realizzando,

- la definizione del *dominio di calcolo*, cioè dell'insieme di punti distribuiti regolarmente o irregolarmente nello spazio in cui si desidera ottenere il valore della concentrazione media di un dato inquinante,
- la scelta del tipo di relazioni da usare nella stima dei parametri di dispersione,
- la scelta del tipo di relazioni da usare nella determinazione del *plume rise*,
- la scelta di tener conto o meno di processi di impoverimento del pennacchio (deposizioni o reazioni chimiche); di questo argomento si parlerà successivamente,

Una volta ottenute queste informazioni (o attraverso il tradizionale file di input o attraverso una interfaccia *user friendly*) il codice opera attraverso tre cicli uno interno all'altro.

Il ***primo ciclo*** scandisce le *ore di simulazione*. Infatti, per ogni ora di simulazione (o più raramente ogni periodo temporale più breve) il codice è chiamato a calcolare la distribuzione spaziale della concentrazione media di un dato inquinante. Per fare ciò è necessario che conosca:

- le variabili meteorologiche tipiche dell'ora in questione,
- le caratteristiche delle sorgenti emittenti attive in quell'ora.

Per quanto riguarda i dati meteorologici, non tutti i codici sono ugualmente esigenti. Se un modello tradizionale come ISC3 richiede solo:

- la temperatura dell'aria al suolo,
- la velocità del vento ad una certa quota di riferimento (normalmente 10 m),
- la Classe di Stabilità Atmosferica,
- l'altezza di rimescolamento,

altri modelli più moderni, come OML, richiedono anche parametri più specifici della turbolenza atmosferica come:

- la rugosità superficiale,
- la friction velocity,
- il flusso turbolento di calore sensibile,
- la lunghezza di Monin Obukhov,
- l'altezza di rimescolamento.

Normalmente il codice acquisisce questi parametri da un *file meteorologico* che contiene tutte le ore da simulare. Come sappiamo, una volta note queste informazioni meteorologiche e micrometeorologiche, per il modello risulta possibile determinare in maniera corretta il valore dei parametri di dispersione trasversale e verticale, l'innalzamento del baricentro del pennacchio e la sua eventuale penetrazione dell'*entrainment*.

Il ***secondo ciclo*** scandisce le diverse sorgenti emittenti, realizzando in pratica la sovrapposizione degli effetti. Per quanto riguarda le sorgenti, il codice prende da un opportuno file le informazioni riguardanti le sorgenti di inquinanti attive nell'ora di interesse ed in particolare:

- la loro posizione rispetto alla griglia di calcolo,
- il tipo (puntiformi, area, linea, volume),
- le caratteristiche di emissione (temperatura di uscita dei fumi, loro velocità, altezza fisica della ciminiera e diametro allo sbocco),
- il tasso di emissione dell'inquinante considerato.

Anche queste informazioni giungono normalmente al codice attraverso un file apposito. Dato che spesso è necessario modellizzare sorgenti (punto o di tipo diverso) che, pur presentando un tasso di emissione circa costante nell'ora, variano la loro emissione ora per ora, normalmente si prevede un ulteriore archivio esterno in grado di fornire al codice il valore del tasso di emissione che ogni sorgente presenta nella specifica ora di simulazione.

A questo punto il codice *attiva un ciclo per ogni sorgente inquinante* e immediatamente dopo definisce un nuovo sistema di assi cartesiani centrato sulla sorgente stessa ed orientato in modo tale che l'asse x sia diretto nella direzione verso cui spira il vento. A questo punto viene realizzato il calcolo del contributo alla concentrazione media di ogni sorgente inquinante in ogni singolo punto della griglia di calcolo, cosa che costituisce **il terzo ciclo**, attraverso le valutazioni seguenti:

- determinazione del baricentro del pennacchio
- calcolo della concentrazione media in ogni singolo punto di calcolo.

Operando questo doppio ciclo sulle sorgenti e sui punti del dominio di calcolo e sfruttando la sovrapposizione degli effetti, si ottiene immediatamente la concentrazione media complessiva in ogni punto del dominio di calcolo, tipica dell'ora considerata. Il risultato così ottenuto è la distribuzione territoriale della concentrazione di un dato inquinante. Questa distribuzione viene, a questo punto, passata dal codice all'utente o attraverso un file di *output* o attraverso una restituzione grafica. Fatto ciò, il codice considera una nuova ora, produce una nuova simulazione fino all'esaurimento delle ore disponibili.

Prima di concludere, vale la pena ricordare che, a fronte della semplicità implementativa del modello Gaussiano Stazionario, **è necessario sempre ricordare i limiti connessi con tale appurato modellistico**. Le ipotesi principali che stanno alla base di un tale modello sono:

- il tasso di emissione delle varie sorgenti presenti deve essere costante. In pratica questa condizione teorica non può mai essere soddisfatta; tuttavia, è opportuno che il tasso di emissione delle varie sorgenti considerate vari almeno lentamente da un'ora all'altra e, nell'ambito dell'ora, possa essere ritenuto circa costante;
- nella direzione sottovento l'avvezione è predominante rispetto alla diffusione. Questa condizione risulta soddisfatta quando la velocità media del vento non risulta troppo bassa. Va rilevato che, di tutte le limitazioni di un modello Gaussiano plume, questa è la meno gravosa;
- gli inquinanti sono trasportati nella direzione sottovento da una velocità media del vento; l'uso di una velocità media del vento e di una sua direzione costante comporta l'adozione di un campo di vento orizzontalmente omogeneo. Questa osservazione limita l'uso di un modello Gaussiano *plume* a domini spaziali relativamente ridotti e comunque di dimensione non superiore alla decina di chilometri;
- il pennacchio è infinito e stazionario e quindi non tiene conto di alcuna storia passata.

Non bisogna mai dimenticare queste ipotesi di base. Spesso le situazioni di pratico interesse sono compatibili con tali ipotesi e in tal caso le simulazioni ottenute con un modello Gaussiano Stazionario risultano abbastanza realistiche. Esistono però situazioni che, o per estensione del dominio di calcolo, o per situazioni orografiche o meteorologiche particolari, sono incompatibili con tali limitazioni. In questo caso l'uso di un modello di questo tipo è decisamente inopportuno e i risultati che ottiene decisamente lontani dalla realtà.

Fin qui abbiamo descritto il modello Gaussiano *plume* nella sua forma canonica che, per come è stato formulato e dedotto, di fatto:

- non considera fenomeni di deposizione secca ed umida, quindi non può dar conto dell'impovertimento del *plume* e dell'inquinamento superficiale del suolo;
- non considera le reazioni chimiche che hanno luogo nella Troposfera;
- non tiene conto dell'orografia eventualmente presente nel dominio di calcolo
- tiene conto solo di sorgenti puntuali.

Nei paragrafi che seguono introdurremo nel contesto modellistico Gaussiano *plume* uno ad uno, finché possibile, questi aspetti trascurati dal modello in forma canonica, con l'obiettivo di tenerne conto, anche se in maniera semplificata e pragmatica, nelle situazioni di pratico interesse.

19.6 I PROCESSI DI DEPOSIZIONE

Una delle ipotesi su cui è basata la formulazione Gaussiana canonica fin qui presentata è che la sostanza emessa sia chimicamente passiva e che su di essa non agisca alcun tipo di processo che ne determini l'allontanamento dal *plume* ed il suo trasferimento al suolo. In realtà molte sono le sostanze inquinanti che subiscono il processo di deposizione secca e di deposizione umida ed il particolato è una di esse. Per quest'ultima sostanza è necessario tener conto anche dell'effetto di sedimentazione gravitazionale sempre attivo, soprattutto quando la granulometria e la densità delle particelle che lo compongono sono elevate. Di tutto ciò abbiamo ampiamente parlato nel precedente Cap. 17 ed abbiamo anche visto che, in termini operativi, l'effetto complessivo della deposizione secca è condensato nella velocità di deposizione v_d , l'effetto della sedimentazione gravitazionale nella velocità di sedimentazione v_s e l'effetto complessivo della deposizione umida è descritto dal rapporto di dilavamento Λ e dal rapporto di washout W_r .

Nonostante la teoria del modello Gaussiano *plume* non preveda la trattazione esplicitamente della deposizione secca (sempre attiva) e della deposizione umida (attiva in presenza di precipitazioni), comunque sono state proposte ed utilizzate metodiche che, una volta inserite in un normale contesto Gaussiano stazionario, sono in grado di tener conto di questi due processi di fondamentale importanza pratica. In questo paragrafo presenteremo alcuni algoritmi che consentono ad un normale modello Gaussiano *plume* di tener conto, almeno in prima approssimazione, della deposizione secca e della deposizione umida.

19.6.1 LA DEPOSIZIONE SECCA NEI MODELLI GAUSSIANI

Nonostante la notevole complessità del fenomeno di deposizione secca trattato al Cap. 17, in sintesi si può dire che:

- se consideriamo un generico inquinante (per esempio gassoso), il processo di deposizione secca può essere descritto, *localmente* all'interfaccia aria suolo, da una relazione che esprime il flusso verticale F_d (che per essere una deposizione deve inevitabilmente essere negativo) in funzione del gradiente verticale della concentrazione media della sostanza considerata che rappresenta la sua *diffusione* dall'atmosfera all'interfaccia aria-suolo. Detta C la concentrazione media della sostanza entro il SL :

$$F_d = -K(z) \cdot \frac{dC}{dz} \quad [19.81a]$$

dove $K(z)$ è la diffusività turbolenta presente alla quota z nel SL . Questa relazione costituisce, di fatto, la condizione al contorno alla superficie inferiore del dominio di calcolo per un'equazione Euleriana che descriva il trasporto e la dispersione turbolenta di una sostanza. Nel caso di un modello Gaussiano *plume*, l'effetto dovuto alla presenza della deposizione secca è costituito da una riflessione parziale del *plume* quando quest'ultimo incontra il suolo. Inoltre, come abbiamo visto, *globalmente*, la deposizione secca può essere descritta dalla relazione:

$$F_d = -v_d \cdot C(z_R) \quad [19.81b]$$

cioè da una proporzionalità diretta tra la concentrazione media $C(z_R)$ della sostanza considerata misurata ad una quota di riferimento z_R ed il suo flusso verticale F_d diretto verso

il suolo;

- il coefficiente di proporzionalità v_d (*velocità di deposizione secca*) in cui vengono condensati tutti i complessi dettagli del processo di deposizione secca, può essere ragionevolmente stimato, tenendo conto della natura dell'inquinante, del tipo di superficie e del livello di turbolenza del *PBL*. Di questo già abbiamo ampiamente trattato al Capitolo precedente e perciò, in questa sede, riterremo noto tale parametro;
- limitatamente al particolato atmosferico, si deve ricordare che *in parallelo* alla deposizione secca è costantemente attiva la forza di gravità che agisce sulle singole particelle trasportandole progressivamente al suolo. L'effetto complessivo di tutto ciò è, come abbiamo visto al Cap. 17, la velocità di sedimentazione gravitazionale v_s proporzionale alla dimensione ed alla densità delle varie particelle.

Data la notevolissima importanza che riveste la deposizione secca, è indispensabile individuare un modo per inserirla nei modelli di dispersione degli inquinanti in aria in modo da poter tenere conto correttamente dell'impoverimento dei pennacchi di inquinante e della conseguente deposizione al suolo. Per quanto riguarda in particolare i modelli stazionari, prevalentemente di tipo Gaussiano, sono stati predisposti molti meccanismi modellistici che sono ragionevolmente in grado di tener conto della deposizione secca. In particolare, tratteremo i modelli seguenti:

- il modello *source depletion*: questo modello, che è il più antico, simula l'effetto di impoverimento del *plume* ipotizzando che il termine di sorgente Q diminuisca con la distanza sottovento x . Come ci si può immaginare, questo modello non è molto rispettoso della fisica del fenomeno, anche se il suo inserimento in un modello Gaussiano è estremamente semplice e i suoi risultati spesso risultano ragionevolmente realistici.
- modello *surface depletion*: in esso la deposizione secca è simulata attraverso un infinito numero di sorgenti negative poste alla superficie che impoveriscono progressivamente la porzione di *plume* che si trova in contatto col suolo. È un modello fisicamente molto interessante, che simula in maniera realistica la realtà, ma che è decisamente troppo pesante dal punto di vista computazionale per essere introdotto in un modello stazionario Gaussiano.
- modello *partial reflection*: in questo caso la deposizione viene simulata introducendo un coefficiente di riflessione del pennacchio col suolo inferiore all'unità. Non è molto diverso concettualmente dal modello *surface depletion*, ma è decisamente più semplice e più facilmente inseribile nell'edificio logico di un modello stazionario.
- modello *K theory*: questo modello ripercorre la deduzione del modello Gaussiano *plume* a partire dall'equazione Euleriana del trasporto e dispersione in condizioni stazionarie, ponendo come condizione al contorno al livello del suolo la relazione (19.81a). Alla fine degli sviluppi analitici, particolarmente laboriosi, si riesce ad ottenere un modello algebrico molto simile alla formulazione Gaussiana con fattori correttivi dipendenti dalla velocità di deposizione.

Molto si è dibattuto sulla bontà o meno di questi modelli e Doran e Horst (1985) li hanno sistematicamente confrontati con misure sperimentali ottenute in atmosfera. Rimandando al lavoro citato per i particolari, il risultato è che ciascuno di essi presenta aspetti positivi e negativi, ambiti di applicazione diversi e comunque tutti simulano la realtà in maniera sufficientemente accurata.

19.6.1.1 Il modello Source Depletion

Il modello *source depletion* è sicuramente il metodo più antico impiegato per determinare la concentrazione ed il flusso di deposizione al suolo di un inquinante gassoso o particellare dotato di

una velocità di deposizione v_d e di una velocità di sedimentazione v_s (nulla per i gas). È stato originariamente proposto da Chamberlain (1953) e da Van der Hoven (1968) e successivamente ha avuto una infinità di piccole e grandi variazioni che lo hanno portato alla forma attuale. Sulla base dell'analisi realizzata da Corbett (1981) si può ritenere che questo metodo operativo introdotto in un modello Gaussiano *plume* tradizionale abbia un comportamento realistico se si considerano distanze sottovento piuttosto elevate.

L'ipotesi su cui si basa è che la perdita di inquinante (e quindi la deposizione al suolo) da parte del pennacchio sia simulabile introducendo nella formulazione Gaussiana originaria un termine di sorgente (*emission rate*) non costante, ma variabile con la distanza sottovento x ed indicato come $Q(x)$. Ovviamente, quando $x = 0$, $Q(0) = Q_0$, cioè è pari al tasso di emissione nominale alla sorgente. Quindi, se si considera una ciminiera posta nell'origine di un sistema di assi cartesiani con l'asse x orientato nella direzione del vento con velocità media U e con l'altezza efficace h_m , la concentrazione in un punto $P(x,y,z)$ posto sottovento ($x > 0$) alla ciminiera è:

$$C(x, y, z) = \frac{Q(x)}{2\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot f_z \quad [19.82a]$$

dove $f_z(x, z)$ è il termine di dispersione verticale che, come si è visto, può assumere forme più o meno complesse ma che, se si tiene conto della sola riflessione al suolo, si riduce alla semplice forma seguente:

$$f_z(x, z) = \left\{ \exp\left[-\frac{(z - h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z + h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [19.82b]$$

Con l'aumentare della distanza sottovento x , il termine di sorgente $Q(x)$ diminuirà costantemente, simulando il progressivo e continuo impoverimento del pennacchio.

Per quantificare la relazione tra il termine di sorgente variabile e la distanza sottovento è opportuno descrivere analiticamente il fatto che la diminuzione di $Q(x)$ con la distanza sottovento (cioè la velocità di impoverimento del *plume*) deve essere pari alla deposizione totale di inquinante che si ha sopravvento ad una distanza x generica considerata. In particolare, se consideriamo una distanza x ($x > 0$), l'*apparente emission rate* $Q(x)$ sarà pari all'*emission rate* $Q(x-dx)$ diminuita dell'ammontare di sostanza depositata nel tratto di *plume* tra $x - dx$ e x lungo tutta la direzione trasversale y alla direzione di propagazione del *plume*. Tenendo conto della definizione di velocità di deposizione e della relazione (19.81b), il tasso di variazione dell'*emission rate apparente* $Q(x)$ può, quindi, essere espresso matematicamente come:

$$\frac{dQ(x)}{dx} == - \int_{-\infty}^{+\infty} v_d \cdot \left\{ \frac{Q(x)}{2\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot f_z(x, z) \right\} dy \quad [19.83a]$$

cioè:

$$\frac{dQ(x)}{dx} == - \frac{v_d \cdot Q(x)}{2\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot f_z(x, z) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] dy \quad [19.83b]$$

Ricordando poi che:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad [19.83c]$$

otteniamo la relazione finale per la velocità di impoverimento del *plume*:

$$\frac{dQ(x)}{dx} == - \frac{v_d \cdot Q(x)}{\sqrt{2\pi}\sigma_z U} \cdot f_z(x, z) \quad [19.83d]$$

Per ottenere il valore dell'*emission rate apparante* $Q(x)$, variabile con la distanza sottovento, è necessario integrare l'equazione differenziale precedente, ottenendo:

$$\int_0^x \frac{dQ(x)}{Q(x)} = -\frac{v_d}{\sqrt{2\pi}U} \cdot \int_0^x \frac{f_z(x,z)}{\sigma_z} dx \quad [19.84a]$$

Se poi teniamo conto del fatto che all'emissione (cioè a $x = 0$), l'*emission rate* reale Q_0 deve coincidere con l'*emission rate apparente*, la relazione precedente diventa:

$$\ln\left(\frac{Q(x)}{Q_0}\right) = -\frac{v_d}{\sqrt{2\pi}U} \cdot \int_0^x \frac{f_z(x,z)}{\sigma_z} dx \quad [19.84b]$$

cioè:

$$Q(x) = Q_0 \cdot \exp\left\{-\frac{v_d}{\sqrt{2\pi}U} \cdot \int_0^x \frac{f_z(x,z)}{\sigma_z} dx\right\} \quad [19.84c]$$

Come si può notare, la funzione $Q(x)$ dipende da un integrale di non facile calcolo analitico sia per la dipendenza di σ_z da x , sia per la complessità che, in generale, può avere la funzione $f_z(x,z)$. In generale, scelta una forma funzionale opportuna per $\sigma_z(x)$ e per $f_z(x,z)$, l'integrale:

$$G(x) = \int_0^x \frac{f_z(x,z)}{\sigma_z} dx \quad [19.85]$$

può solo essere calcolato numericamente. Vista la potenziale complessità dell'argomento dell'integrale potrebbe essere utile utilizzare come metodo d'integrazione uno dei metodi di Quadratura di Gauss (Press et al., 1992). In definitiva $Q(x)$ sarà espresso dalla relazione generale:

$$Q(x) = Q_0 \cdot \exp\left\{-\frac{v_d \cdot G(x)}{\sqrt{2\pi} \cdot U}\right\} \quad [19.86]$$

A questo punto è semplice esprimere la concentrazione ed il flusso di deposizione di una sostanza in un punto $P(x,y,z)$ sottovento la ciminiera:

$$C(x,y,z) = \frac{Q(x)}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot f_z(x,z) \cdot \exp\left\{-\frac{G(x)}{\sqrt{2\pi} \cdot U}\right\} \quad [19.87a]$$

$$F_d(x,y,z) = v_d \cdot eC(x,y,z) \quad [19.87b]$$

Non sarà sfuggito che la discussione condotta fin qui non tiene conto direttamente della presenza di un'eventuale velocità di sedimentazione caratteristica del materiale particellare e quindi le relazioni (19.87) si riferiscono esclusivamente ad inquinanti gassosi. Quando, però, si deve studiare la deposizione di particelle caratterizzate da una velocità di sedimentazione v_s (in pratica particelle della stessa granulometria), è opportuno aggiungere al modello *source depletion* originale un modello dedicato esclusivamente alla sedimentazione gravitazionale ed ipotizzare, inoltre, che i due modelli siano additivi. Normalmente per questo scopo come modello di sedimentazione gravitazionale viene adottato il modello *tilted plume* proposto da Csanady (1955) secondo cui il pennacchio di particolato fine presenta, a causa dell'azione della forza di gravità, un progressivo abbassamento del proprio asse lungo la direzione sottovento. Per tener conto in modo semplice di tutto ciò, è sufficiente che l'altezza efficace del pennacchio h' alla generica distanza sottovento x sia data dalla relazione:

$$h'(x) = h_m - \frac{v_s x}{U} \quad [19.88]$$

dove h_m è l'altezza efficace del pennacchio tipica di un gas emesso alle medesime condizioni. In pratica, un $h'_m(x)$ variabile con la distanza sottovento avrà un'influenza (più o meno grande a seconda della granulometria e della densità del particolato) nel termine di dispersione verticale $f_z(x,z)$ e quindi anche nella funzione $G(x)$ che, a maggior ragione, dovrà ancora una volta essere determinata con metodi di integrazione numerica. Nella realtà, il particolato emesso presenterà

una distribuzione granulometrica tipica della sorgente emittente e tale distribuzione potrà essere rappresentata semplicemente come un insieme di distinte emissioni di particolato, ciascuna caratterizzata da un'unica dimensione granulometrica. Per rappresentare tutto ciò con questo modello è opportuno che ogni frazione granulometrica venga trattata separatamente.

Va notato poi che per il modello *source depletion* (ed anche per tutti quelli che presenteremo nel seguito) vale il *principio della sovrapposizione degli effetti* secondo cui la deposizione secca derivante da un insieme N di camini che influenzano la concentrazione media in un punto $P(x,y,z)$ risulta la somma dei contributi derivanti da ogni singolo camino. Il principio di sovrapposizione degli effetti può essere invocato anche per trattare emissioni di particolato a varia granulometria. Infatti, se ipotizziamo che l'*emission rate* totale caratteristica di un camino sia la somma di M contributi Q_{0k} ciascuna con una propria velocità di deposizione v_{dk} e di sedimentazione v_{sk} :

$$Q_0 = \sum_{k=1}^M Q_{0k} \quad [19.89]$$

allora la deposizione secca totale sarà la somma dei contributi dovuti a ciascuno degli M camini identici, ciascuno che emette particolato di granulometria omogenea k al tasso Q_{0k} .

Nonostante la popolarità ed il largo uso fatto del modello *source depletion*, esso non risulta completamente convincente, dato che è basato su ipotesi fisiche non totalmente realistiche. In effetti, introdurre nella relazione di dispersione un termine di sorgente variabile con la distanza sottovento significa ipotizzare un impoverimento del pennacchio omogeneo in senso verticale, quando invece fisicamente l'impoverimento ha luogo dall'interazione del *plume* con il suolo. Questa ipotesi di rimescolamento istantaneo non è totalmente realistica, soprattutto nelle condizioni stabili, e comporta generalmente una sovrastima delle concentrazioni e delle deposizioni vicino alla sorgente. Più precisamente (Prahm e Berkowicz, 1978), se si definisce un *tempo caratteristico di deposizione* T_d pari a:

$$T_d = \frac{h_m}{v_d} \quad [19.90a]$$

ed un *tempo caratteristico per la diffusione dell'inquinante* T_K , dato da:

$$T_K = \frac{h_m^2}{K_z} \quad [19.90b]$$

dove K_z è il coefficiente di diffusività turbolenta verticale, il modello *source depletion* è applicabile a tutti gli effetti quando il tempo caratteristico della deposizione risulta superiore a quello per la diffusione turbolenta dell'inquinante. Quindi bisogna che valga la disequazione:

$$\frac{T_d}{T_K} = \frac{K_z}{v_d h_m} > 1 \quad [19.90c]$$

Da tutto ciò e da verifiche in campo, si può asserire che il metodo *source depletion* è piuttosto accurato lontano dal punto di emissione, mentre lo è molto meno a distanze sottovento inferiori.

19.6.1.2 Il modello Surface Depletion

Nel modello *surface depletion* (Horst, 1977) l'effetto della deposizione secca per un pennacchio Gaussiano è ottenuto ipotizzando una sequenza infinita di sorgenti virtuali negative, poste a livello del suolo e che disperdono *negativamente* verso l'alto, sempre in maniera Gaussiana. Il risultato complessivo dell'interazione tra la sorgente reale e le infinite sorgenti virtuali negative è il progressivo impoverimento della porzione inferiore del *plume* reale, quella a contatto col suolo, superando effettivamente le limitazioni fisiche del modello *source depletion*.

Sulla base di queste considerazioni, il modello *surface depletion* formalizza il fatto che la concentrazione media di una sostanza (gassosa o particellare) in un generico punto $P(x,y,z)$ sottovento alla sorgente emissiva puntuale con altezza efficace h_m risulta pari alla concentrazione non affetta dalla deposizione secca (per intenderci, quella prodotta dal modello Gaussiano canonico)

diminuita del contributo derivante da una distribuzione continua di sorgenti localizzate all'interfaccia aria-suolo sopravvento al punto di emissione, tutte caratterizzate da *emission rate* negativa. Senza entrare ulteriormente nei complessi dettagli del metodo (si veda per essi Horst, 1977), si può dimostrare che la concentrazione media nel punto $P(x, y, z_d)$ sottovento all'emissione risulta data dalla relazione:

$$C(x, y, z) = \frac{Q_0}{U} \cdot D(x, y, z, h_m) - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_0^x \left\{ \frac{v_d}{U} \cdot C(\xi, \eta, z_d) \cdot D(x - \xi, y - \eta, z, 0) \right\} \cdot d\xi \cdot d\eta \quad [19.91a]$$

dove:

$$D(x, y, z, h_m) = \frac{1}{2\pi\sigma_y\sigma_z} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{(z - h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z + h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [19.91b]$$

In essa è presente una quota di riferimento z_d , posta dall'autore arbitrariamente a 1 metro dal suolo, in pratica la quota a cui si realizzano le misure di concentrazione della sostanza considerata. Il flusso di deposizione lo si ottiene facilmente come:

$$F_d = -v_d \cdot C(x, y, z) \quad [19.91c]$$

Il modello può essere poi esteso alla descrizione della deposizione di particolato con velocità di sedimentazione v_s , usando il modello *tilted plume* negli stessi termini in cui è stato introdotto nel modello *source depletion*.

Nonostante la correttezza formale e i buoni risultati ottenuti confrontando le sue stime con le misure ottenute in campagne sperimentali (Doran e Host, 1985), questo modello ha avuto ben poca fortuna visto che l'integrale doppio presente nella relazione (19.91a) richiede un'integrazione numerica che comporta tempi di calcolo decisamente eccessivi. La sua accuratezza è notevole nei pressi del punto di emissione, ma molto meno a distanze sottovento elevate e quindi il suo comportamento è in qualche modo complementare al modello *source depletion*.

19.6.1.3 Il modello *Partial reflection*

Il modello *partial reflection*, proposto da Overcamp (1976), simula il processo di deposizione degli inquinanti emessi da una ciminiera *riducendo il tasso di emissione della sorgente immagine*. Come sappiamo, per un modello Gaussiano nella sua forma più semplice, la concentrazione in un punto sottovento alla sorgente è il risultato della sovrapposizione del contributo derivante dalla sorgente reale e da quello dovuto alla sorgente immagine (identica a quella reale, ma di altezza negativa). Quando è assente ogni processo di deposizione e se consideriamo un punto posto al suolo ($z = 0$), i due contributi sono uguali (c'è quindi una riflessione totale) e ciò comporta che non ci sia un flusso verticale di inquinante al suolo. Siamo quindi in presenza di una riflessione completa e di assenza totale di deposizione. È perciò naturale che una riflessione parziale e quindi un coefficiente di riflessione inferiore ad uno dia luogo ad un flusso di inquinante al suolo e quindi ad una deposizione.

Se trascuriamo qualsiasi tipo di interazione del pennacchio con la sommità del *PBL* (che potrebbe essere comunque introdotto a spese di una maggiore complicazione formale), tutto ciò si esprimerà nel modo seguente:

$$C(x, y, z) = \frac{1}{2\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{(z - h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \alpha(x) \cdot \exp\left[-\frac{(z + h_m)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [19.92a]$$

in cui $\alpha(x)$ è il coefficiente di riflessione, variabile con la distanza sottovento ed inferiore ad 1. Il flusso di deposizione sarà poi pari, come sempre, a:

$$F_d(x, y, z) = -v_d \cdot C(x, y, z) \quad [19.92b]$$

Se poi l'inquinante considerato è particolato caratterizzato da una velocità di sedimentazione v_s , adottando ancora una volta il modello "tilted plume", la (19.92a) si pone nella forma:

$$C(x, y, z) = \frac{1}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{(z-h')^2}{2\sigma_z^2}\right] + \alpha(x) \cdot \exp\left[-\frac{(z+h')^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [19.92c]$$

dove:

$$h' = h_m - v_s \cdot x/U \quad [19.92d]$$

La chiave di tutto il metodo sta quindi nell'individuazione di una espressione opportuna per il coefficiente di riflessione $\alpha(x)$ in maniera tale da soddisfare la conservazione della massa. Consideriamo inizialmente il caso più generale in cui l'inquinante sia materiale particolato fine con una velocità di deposizione v_d ed una velocità di sedimentazione v_s . Per un punto sottovento P di coordinate (x, y, z) , il coefficiente $\alpha(x)$ risulta pari a (Overcamp, 1976):

$$\alpha(x) = 1 - \left[\frac{2 \cdot v_d}{v_s + v_d + \frac{(U \cdot h_m - v_s x_G)}{\sigma_z(x_G)} \cdot \left(\frac{d\sigma_z}{dx}\right)_{x_G}} \right] \quad [19.93a]$$

dove x_G (la distanza sottovento dove viene calcolata σ_z e la sua derivata) è definito implicitamente dall'equazione:

$$z + h_m - \frac{v_s x}{U} = \left(h_m - \frac{v_s x_G}{U}\right) \cdot \frac{\sigma_z(x)}{\sigma_z(x_G)} \quad [19.93b]$$

È facile verificare che se $z = 0$, $x_G = x$. Quando l'inquinante è gassoso e quindi $v_s = 0$, la (19.93a) si ridurrà alla forma seguente:

$$\alpha(x) = 1 - \left[\frac{2 \cdot v_d}{v_d + \frac{U \cdot h_m}{\sigma_z(x_G)} \cdot \left(\frac{d\sigma_z}{dx}\right)_{x_G}} \right] \quad [19.94a]$$

dove, questa volta, la distanza x_G è la soluzione dell'equazione implicita:

$$1 + \frac{z}{h_m} = \frac{\sigma_z(x)}{\sigma_z(x_G)} \quad [19.94b]$$

Questo metodo è stato utilizzato molto frequentemente anche per la sua semplicità implementativa. La necessità di dover risolvere l'equazione (19.93b) non è un ostacolo particolare vista la disponibilità di algoritmi capaci di risolvere questo semplice problema numerico. La sua principale controindicazione è di natura fisica. Infatti, l'impovertimento del *plume* deriverebbe esclusivamente dalla sorgente immagine, mentre nella realtà dipende anche dal gradiente di concentrazione della sorgente reale in prossimità della superficie. Questo modello prevede valori di concentrazione inferiori a quanto previsto dal modello *source depletion* nelle condizioni stabili e, a brevi distanze, risulta del tutto equivalente alle previsioni del modello *surface depletion*.

19.6.1.4 Il modello K-Theory

Questo modello, messo a punto da Rao (1981), è stato applicato in alcuni Modelli Stazionari Gaussiani della U.S. Environmental Protection Agency. È di uso molto semplice (non si devono

calcolare numericamente né integrali né radici di equazioni non lineari), anche se la sua deduzione analitica è alquanto laboriosa e, per certi versi, impressionante.

Si consideri una sorgente puntuale elevata caratterizzata da un tasso di emissione continuo e si immagini che la situazione meteorologica sia stazionaria con un vento medio pari a U , omogeneo spazialmente. La concentrazione al suolo dovuta a questa sorgente puntiforme, che emette un inquinante con velocità di deposizione v_d e con velocità di sedimentazione v_s , in un contesto Euleriano *K-Theory* deve essere la soluzione dell'equazione differenziale Euleriana:

$$U \frac{\partial C}{\partial x} = K_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + v_s \frac{\partial C}{\partial z} \quad [19.95a]$$

Si noti che si è giunti ad una tale equazione ipotizzando:

- di considerare un sistema di assi cartesiani con l'asse x orientato lungo la direzione del vento medio;
- di considerare la sorgente puntuale collocata nel punto $(0,0)$ con un'altezza efficace del pennacchio pari a h_m ;
- di trascurare la diffusione turbolenta nella direzione x .

Le condizioni al contorno per questa equazione differenziale sono:

- all'origine degli assi è localizzata la sorgente punto che emette con tasso di emissione costante;
- a distanza sottovento tendenti all'infinito, l'influenza delle emissioni è sostanzialmente nulla: $C(\infty, y, z) = 0$;
- a distanze trasversali infinite l'influenza della sorgente è nulla: $C(x, \pm\infty, z) = 0$;
- a quote elevate non si riscontra alcun tipo di influenza della sorgente: $C(x, y, \infty) = 0$;
- all'interfaccia aria-suolo è attivo il processo di deposizione secca e la sedimentazione gravitazionale, cioè:

$$\left[K_z \frac{\partial C}{\partial z} + v_s C \right]_{z=0} = [v_d C]_{z=0} \quad [19.95b]$$

Si è indicato con $\delta(\cdot)$, la funzione δ di Dirac. Si noti, inoltre, che la condizione al contorno (19.95b) esprime il fatto che la somma della diffusione turbolenta dell'inquinante, dovuta al gradiente di concentrazione, e del flusso di sedimentazione gravitazionale è bilanciato dal flusso netto di materiale alla superficie risultante dall'interscambio tra atmosfera e suolo. La soluzione dell'equazione differenziale (19.95a) viene ottenuta cercando una soluzione della forma:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{U} \cdot p(x, y) \cdot q(x, z) \quad [19.96]$$

che consente di separare le variabili e di giungere ad una soluzione analitica mediante l'uso della Trasformata di Laplace.

Senza entrare nei complessi dettagli analitici (per i quali si rimanda a Rao, 1981) ed introducendo i normali parametri di dispersione σ_y e σ_z al posto di K_y e K_z , si ha che:

- la funzione $p(x, y)$ che dipende esclusivamente dalla distanza sottovento x e dalla distanza trasversale y è pari a:

$$p(x, y) = g_1/L_y \quad [19.97a]$$

dove:

$$g_1(x, y) = \exp \left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right] \quad L_y = \sqrt{2\pi}\sigma_y \quad [19.97b]$$

- mentre la funzione $q(x,z)$ che dipende esclusivamente dalla distanza sottovento x e dalla quota z risulta così espressa:

$$q(x,z) = g_2/L_z \quad [19.98a]$$

con:

$$g_2(x,z) = \exp \left\{ \frac{-v_s(z-h_m) \cdot r}{2\sigma_z^2} - \frac{v_s^2 r^2}{8} \right\} \cdot \left\{ \exp \left[\frac{-(z-h_m)^2}{2\sigma_z^2} \right] + \exp \left[\frac{-(z+h_m)^2}{2\sigma_z^2} \right] \right\} \cdot [1 - \sqrt{2\pi} \cdot V_1 r \cdot \exp(\xi^2) \cdot \operatorname{erf}(\xi)] \quad [19.98b]$$

$$L_z = \sqrt{2\pi}\sigma_z \quad V_1 = v_d - v_s/2 \quad [19.98c]$$

$$r = \frac{2x}{U\sigma_z} \quad \xi = \frac{z+h_m}{\sqrt{2}\sigma_z} + \frac{V_1 r}{\sqrt{2}} \quad [19.98d]$$

La (19.97), che rappresenta la forma funzionale per $p(x,y)$, e la (19.98) per la $q(x,z)$ (e tutte le altre relazioni che esse implicano) sono corrette nell'ipotesi che il *plume* non abbia interazioni con la sommità del *PBL* e quindi sono valide solo per le situazioni stabili ed adiabatiche.

Nelle situazioni convettive ci sarà certamente una tale interazione che, nella forma più semplice, può essere rappresentata dal modello delle riflessioni multiple. Anche in questo caso Rao (1981) propone delle soluzioni analitiche, una valida per distanze sottovento inferiori a $1.6 \cdot z_i$ ed un'altra per distanze sottovento superiori. Le relazioni risultanti sono notevolmente complesse e vengono espresse introducendo variabili adimensionali. In particolare, se si pone:

$$\begin{aligned} \widehat{W} &= v_s/U & \widehat{V}_d &= v_d/U \\ \widehat{V}_1 &= V_1/U & \widehat{V}_2 &= \widehat{V}_d - \widehat{W} \\ \widehat{X} &= x/(\sqrt{2}\sigma_z) & \widehat{Y} &= y/(\sqrt{2}\sigma_z) \\ \widehat{Z} &= z/(\sqrt{2}\sigma_z) & \widehat{L} &= z_i/(\sqrt{2}\sigma_z) \\ \widehat{H} &= h_m/(\sqrt{2}\sigma_z) \end{aligned} \quad [19.99]$$

si ha che:

- la concentrazione alle distanze sottovento $x < 1.6\sigma_z$ è data dalla relazione:

$$c(\widehat{X}, \widehat{Y}, \widehat{Z}) = \frac{Q}{U} \cdot \frac{g'_1}{L_y} \cdot \frac{g'_3}{L_z} \quad [19.100a]$$

dove:

$$g'_1(\widehat{X}, \widehat{Z}) = \exp(-\widehat{Y}^2) \quad [19.100b]$$

$$g'_3(\widehat{X}, \widehat{Z}) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left\{ \exp[-2\widehat{W}(\widehat{Z} - \widehat{H}_1)\widehat{X} - \widehat{W}^2 \widehat{X}^2] \cdot \left[\exp\left(-(\widehat{Z} - \widehat{H}_1)^2\right) + \exp\left(-(\widehat{Z} + \widehat{H}_1)^2\right) \right] \cdot \left(1 - 4\sqrt{\pi}\widehat{V}_1\widehat{X} \cdot \exp(\xi_1^2) \cdot \operatorname{erf}(\xi_1) \right) \right\} \quad [19.100c]$$

con:

$$\begin{aligned} \xi_1 &= \widehat{Z} + \widehat{H}_1 + 2\widehat{V}_1\widehat{X} \\ \widehat{H}_1 &= \widehat{H} + 2n\widehat{L} \end{aligned} \quad [19.100d]$$

La funzione g'_3 , che altro non è che la somma di infiniti contributi del tipo di g_2 , ma con differenti valori di altezza effettiva H_1 , dà un flusso di massa nullo alla sommità dello strato di rimescolamento. Si può dimostrare che con un massimo di $n = \pm 10$ riflessioni la

funzione g'_3 può essere calcolata con una tolleranza pari a circa 1%.

- invece, per distanze sottovento $x > 1.6\sigma_z$, la concentrazione può essere espressa dalla relazione seguente:

$$C(\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}) = \frac{Q}{U} \cdot \frac{g'_1}{L_y} \cdot \frac{g_4}{L_z} \quad [19.101a]$$

dove la funzione g_4 ha formulazioni differenti a seconda del valore assunto dalla velocità di deposizione v_d e dalla velocità di sedimentazione v_s . In particolare:

- se $\hat{V}_d \neq \hat{W}$

$$g_4 = \frac{V_1}{V_2} \cdot \exp[4\hat{V}_d\hat{V}_2\hat{X}^2] \cdot \operatorname{erfc}(2\hat{V}_1\hat{X}) - \frac{\hat{W}}{2\hat{V}_2} \cdot \operatorname{erfc}(\hat{W}\hat{X}) \quad [19.101b]$$

- se $\hat{V}_d = \hat{W}$ e dove $\hat{X}_1 = \hat{V}_d\hat{X}$, allora

$$g_4 = \left(1 + 2\hat{X}_1^2\right) \cdot \operatorname{erfc}(\hat{X}_1) - \frac{2\hat{X}_1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp(-\hat{X}_1^2) \quad [19.101c]$$

Una volta noto il valore della concentrazione al suolo della sostanza considerata, il flusso di deposizione della stessa è dato, come sempre, dalla relazione:

$$F_d = -v_d \cdot C(x, y, z) \quad [19.102]$$

L'insieme delle relazioni che esprimono la concentrazione media di un inquinante soggetto alla deposizione secca e, se la sostanza è il particolato atmosferico, alla sedimentazione gravitazionale, intimidisce non poco per la complessità, tuttavia val la pena ricordare che, al di là dell'impressione visiva, tutte queste relazioni sono semplici espressioni algebriche e l'unica difficoltà insita in esse è la presenza delle funzioni *erf* e *erfc*. Doran e Horst (1985) hanno analizzato anche il comportamento di questo modello evidenziando come, nonostante il rigore formale che lo contraddistingue, i risultati da esso ottenuti non siano pari alle attese. Gli Autori hanno evidenziato come il problema insito nel modello stia proprio nell'equazione Euleriana che Rao ha impiegato come punto di partenza per il proprio modello. In particolare, il problema principale sta nel fatto che, per mettere in relazione il parametro di dispersione verticale σ_z e la diffusività turbolenta K_z sia stata impiegata la relazione:

$$2K_z \frac{x}{U} = \sigma_z^2 \quad [19.103]$$

cosa che implicherebbe una σ_z direttamente proporzionale a $x^{1/2}$, cosa non vera in generale e soprattutto nelle situazioni convettive quando tra il parametro di dispersione e la distanza sottovento di fatto esiste una relazione lineare. Possiamo, quindi, concludere che il modello di Rao, prendendo le mosse dalla formulazione Euleriana della dispersione degli inquinanti, subisce tutte le limitazioni insite nei modelli Euleriani che abbiamo evidenziato al paragrafo 18.4.

19.6.2 LA DEPOSIZIONE UMIDA NEI MODELLI GAUSSIANI

Come abbiamo visto, col termine *deposizione umida* si indicano collettivamente tutti quei processi di impoverimento di un *plume* dovuti all'interazione dell'acqua in fase liquida o solida presente entro il *PBL* con gli inquinanti stessi. Tra questi processi di impoverimento riveste un ruolo estremamente importante il processo di dilavamento dell'atmosfera operato dalle precipitazioni.

Come abbiamo visto, un modo per sintetizzare drasticamente il processo di deposizione umida è quello di definire il *rapporto di dilavamento* (*scavenging ratio*) Λ . In questo modo il flusso di deposizione umida $F_w(x, y)$ di un gas e del particolato è rappresentato dal prodotto del *rapporto di dilavamento* Λ per la concentrazione, integrato sulla verticale:

$$F_W(x, y) = \int_0^{\infty} \Lambda \cdot C(x, y, z) \cdot dz \quad [19.104a]$$

Si noti come le dimensioni di Λ siano (s^{-1}).

Se si considera una sorgente puntuale isolata che emette un pennacchio di fumo contenente un generico inquinante e se, si ipotizza che:

- la dispersione del pennacchio possa essere rappresentata realisticamente con un modello Gaussiano *plume*,
- la sorgente sia posta all'origine del sistema di assi cartesiani che presentano l'asse x orientato nella direzione del vento medio. Inoltre, come sempre, indichiamo con U il valore medio del profilo di velocità del vento entro l'intera estensione verticale del *plume*;
- il tasso di emissione di inquinante della sorgente è pari a Q_0 e lo si supponga costante nel tempo,

è necessario verificare che cosa comporti la conservazione della massa di inquinante quando è attiva la deposizione umida (per esempio quando sono in atto precipitazioni), in modo da ottenere, come nel caso della deposizione secca, un algoritmo matematico semplice inseribile in un normale modello Gaussiano *plume*.

Dato che il flusso totale di inquinante all'interfaccia aria-suolo deve inevitabilmente essere pari alla perdita di massa del pennacchio, ipotizzando che Λ sia indipendente dal tempo e dalla posizione (cosa che spesso può essere ritenuta vera per distanze sottovento non superiori a 30 km), si ha che:

$$-\frac{dQ(x)}{dx} = \int_{-\infty}^{\infty} F_W(x, y) \cdot dy = \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_0^{\infty} \Lambda \cdot C(x, y, z) \cdot dz = \Lambda \frac{Q(x)}{U} \quad [19.104b]$$

Integrando questa equazione differenziale seguendo la stessa logica seguita nel caso del modello *source depletion* sviluppato per la deposizione secca, si giunge facilmente alla relazione seguente:

$$Q(x) = Q_0 \cdot \exp\left[-\Lambda \frac{x}{U}\right] = Q_0 \cdot \exp[-\Lambda t] \quad [19.104c]$$

Questa relazione evidenzia il fatto che l'effetto complessivo della deposizione umida sulla dispersione di un pennacchio può essere simulato da un termine di sorgente variabile con la distanza sottovento e con la velocità media del vento, cioè con il *tempo di volo* di una particella di inquinante. Ciò equivale ad affermare che la deposizione umida può essere modellizzata col metodo *source depletion* come nel caso della deposizione secca, in cui il termine di sorgente è dato dalla (19.104c).

Un approccio alternativo per la stima della deposizione umida ipotizza un equilibrio nella ripartizione dell'inquinante nella fase liquida (le idrometeore) e nella fase gassosa. Ciò significa ipotizzare l'esistenza e la costanza del rapporto di washout definito come:

$$W_r = \frac{K_0}{C_0} \quad [19.105a]$$

dove C_0 e K_0 sono rispettivamente la concentrazione ($g \cdot m^{-3}$) di inquinante in aria e nella pioggia. Quindi il flusso di deposizione umida in questo caso risulta pari a:

$$F_W = -C_0 W_r J_0 \quad [19.105b]$$

dove J_0 è l'intensità della pioggia, che è conveniente esprimere in ($m \cdot s^{-1}$). Da questa relazione si nota immediatamente come sia definibile, in analogia con la deposizione secca, una velocità di deposizione umida v_w , data da:

$$v_w = W_r J_0 \quad [19.105c]$$

che normalmente è di due ordini di grandezza superiore ai tipici valori di velocità di deposizione secca. Se si segue questa strada, una volta disponibile la velocità di deposizione umida è possibile adottare tutti i metodi impiegati per descrivere la deposizione secca ed in particolare il metodo *K Theory* o, forse più semplicemente, il metodo *partial reflection*.

19.7 CHIMICA SEMPLIFICATA NEI MODELLI PLUME

Una delle ipotesi fondamentali su cui si basa il modello Gaussiano *Plume* (ma anche il modello Stazionario Ibrido, come vedremo poi) è che la sostanza gassosa (o particellare) emessa sia chimicamente non reattiva. Questa ipotesi non ha creato particolari problemi nelle prime applicazioni del modello, quando veniva utilizzato per determinare la dispersione di radionuclidi emessi durante eventi incidentali da impianti termoelettrici oppure quando veniva trattata la dispersione di biossido di Zolfo emesso da impianti termoelettrici a carbone. In questi casi, se il dominio di calcolo fosse stato sufficientemente limitato (con lunghezze di scala dell'ordine della decina di chilometri), l'influenza della chimica dell'atmosfera sui risultati ottenuti dalla simulazione avrebbero potuto ragionevolmente essere considerata trascurabile. Quando, però, la sostanza emessa era chimicamente reattiva, l'impiego del modello Gaussiano risultava fortemente limitato se non si introduceva in esso un qualche algoritmo in grado, almeno in prima approssimazione, di tener conto delle reazioni subite dalla specie nell'interazione con i costituenti dell'atmosfera. Nei punti che seguono vengono presentati alcuni semplici meccanismi che sono stati sviluppati per essere interiorizzati in un modello Gaussiano *plume* in modo da renderlo capace, almeno in prima approssimazione, di tener conto degli aspetti essenziali della chimica dell'atmosfera.

19.7.1 I DECADIMENTI DEL PRIMO ORDINE

Quando la sostanza considerata da un modello Gaussiano *plume* è un radionuclide o comunque una sostanza *A* che subisce una trasformazione chimica del primo ordine che può essere riassunta, dopo ragionevoli semplificazioni, in una transizione del tipo:



allora il suo inserimento nel modello Gaussiano sembrerebbe immediato. Infatti, ricordando quanto abbiamo visto, se questo *decadimento* della sostanza *A* nella sostanza *B* è caratterizzato da *costante cinetica* λ (e quindi da una vita media τ), allora il tutto può essere realisticamente trattato esattamente con l'algoritmo *source depletion* visto per la deposizione secca. In pratica, l'unica cosa che servirebbe fare è il considerare il termine di sorgente variabile col tempo secondo la relazione:

$$Q(t) = Q_0 \cdot \exp \left[-\frac{t}{\tau} \right] \quad [19.106b]$$

dove $\tau = 1/\lambda$ è la vita media della sostanza (o del radionuclide) *A*. In un contesto Gaussiano, il tempo di volo t è sempre posto pari a x/U , dove x è la distanza sottovento del ricevitore rispetto al punto di emissione e U è la velocità media del *plume*.

Nella realtà, il problema è ben più complesso ed è stato trattato da Overcamp (1982). Il problema pratico che si incontra nel citato lavoro è che, a questo punto, non bastano più a descrivere la dispersione del *plume* il parametro di dispersione verticale σ_z e quello trasversale σ_y , ma è necessario viceversa tener conto, oltre che del trasporto nella direzione sottovento, anche della diffusione turbolenta lungo l'asse x che, a rigore, potrebbe essere descritta da un parametro di dispersione longitudinale σ_x . Dopo alcune approssimazioni, il risultato finale di questa analisi, nel caso di un modello Gaussiano canonico con la sola riflessione al suolo e con emissione localizzata al suolo, è data dalla relazione seguente che esprime la concentrazione media della sostanza in ogni punto sottovento del dominio di calcolo:

$$C(x, y, z) = \frac{Q_0}{\pi \sigma_y \sigma_z U} \cdot \exp \left[- \left(\frac{y^2}{2\sigma_y^2} + \frac{z}{2\sigma_z^2} \right) \cdot \left(1 + \frac{\sigma_x^2}{xU} k \right) \right] \cdot \exp \left[- \frac{kx}{U} \left(1 - \frac{\sigma_x^2}{xU} k \right) \right] \quad [19.106c]$$

dove $k = 1/\tau$. Il problema connesso con l'impiego di questo modello sta nella presenza in esso del parametro di dispersione longitudinale σ_x inconsueto in un modello Gaussiano *plume* e di cui praticamente non si hanno informazioni. Inoltre, questa formulazione differisce significativamente da quella Gaussiana standard solo quando τ è piuttosto breve, cioè quando il tempo di dimezzamento del radionuclide o della specie considerata è relativamente piccolo, cosa per esempio che vale per radionuclidi quali il Kripto e lo Xenon.

19.7.2 LA CHIMICA SEMPLIFICATA DEGLI OSSIDI DI AZOTO

Una delle situazioni pratiche più ricorrenti nelle applicazioni in ambito industriale o in una zona residenziale è l'emissione dei fumi di combustione da una o più ciminiere ed in questo caso le specie chimiche cui si è maggiormente interessati sono gli Ossidi di Azoto ed in particolare il monossido NO ed il biossido NO₂. Altra situazione tipica è quella rappresentata dai gas di scarico degli autoveicoli. Il processo di combustione produce normalmente monossido di Azoto che già entro il condotto di evacuazione dei fumi (in cui i fumi di combustione presentano una temperatura decisamente più elevata rispetto a quella ambiente) può reagire direttamente con l'Ossigeno atmosferico secondo la reazione termica seguente:



e questa reazione può continuare anche nei pressi del punto di emissione. Il risultato finale è che dal camino viene emessa una miscela di NO e NO₂. Se la concentrazione delle due specie è espressa in ppm (o ppb), allora si avrà normalmente che $[NO_2]/[NO] \approx 0.1$. Con l'allontanarsi dal punto di emissione, la reazione di trasformazione di NO in NO₂ perde rapidamente di importanza, mentre assumono sempre maggiore importanza le reazioni con l'Ozono presente in Troposfera e con i VOC e, come abbiamo visto al Cap. 17, tutto ciò viene descritto da catene di reazioni fotochimiche e termiche piuttosto complesse.

Quando un modello Gaussiano *plume* simula la dispersione degli Ossidi di Azoto emessi da un impianto di combustione, in realtà tratta la *pseudo-specie* Ossidi di Azoto NO_x come se fosse una sostanza chimicamente non reattiva e ne fornisce la distribuzione spaziale e temporale ai nodi di un dominio di calcolo. Ovviamente, non è in grado di dire nei vari nodi del reticolo di calcolo quale sia la concentrazione di NO e di NO₂ separatamente. Perché invece ciò sia possibile sarebbe necessario introdurre direttamente nel modello Gaussiano *plume* un meccanismo chimico semplificato in grado di trattare, almeno in prima approssimazione, la trasformazione di NO in NO₂. Uno meccanismo chimico di tal genere dovrebbe avere le caratteristiche seguenti:

- dovrebbe essere abbastanza semplice da potersi inserire agevolmente nella struttura algebrica tipica di un modello Gaussiano *plume* e quindi dovrebbe essere non differenziale;
- dovrebbe essere non del tutto semi-empirico, ma dovrebbe essere una semplificazione, anche se drastica, della chimica della Troposfera;
- dovrebbe essere abbastanza realistico sia nelle condizioni diurne, in cui sono disponibili i fotoni di origine solare indispensabili alle reazioni fotochimiche, che nelle condizioni notturne e quindi dovrebbe fornire un affidabile ordine di grandezza utile nelle applicazioni modellistiche di *screening*;
- dovrebbe tener conto della concentrazione ambientale di Ozono (normalmente rilevata da una rete di monitoraggio della qualità dell'aria), mentre dovrebbe poter fare a meno di informazioni relative ai VOC, normalmente non monitorate in continuo e comunque il

cui monitoraggio sistematico è limitato a poche specie (come il Benzene, il Toluene e gli Xileni).

Nonostante sembri a prima vista un'impresa eroica, tuttavia sono stati proposti ed utilizzati vari schemi semplificati di chimica degli Ossidi di Azoto inseribili in un modello Gaussiano *plume*, spesso ottenendo lusinghieri successi, e nei punti che seguono ne presenteremo alcuni esempi significativi.

19.7.2.1 Il metodo *Total Conversion*

Questa tecnica (Cole e Summerhays, 1979) è concettualmente e praticamente la più semplice e la più drastica. Essa ipotizza che l'intera emissione di NO proveniente da una ciminiera di un impianto di combustione venga convertita in NO₂ prima di raggiungere il suolo. Così, se il modello Gaussiano *plume* tratta un'emissione di NO_x, il campo di concentrazione media oraria che produce rappresenta, secondo questo metodo, anche il campo di concentrazione media di NO₂. Se a tale campo, che rappresenta il contributo dovuto all'impianto, si sovrappone punto a punto il campo di *background*, il risultato finale è una sorta di limite superiore per la distribuzione spaziale e temporale di NO₂ che si rileverebbe una volta attivo l'impianto di combustione.

Operativamente, questo metodo non presenta problemi applicativi, tuttavia il suo uso dovrebbe essere limitato a considerazioni di prima approssimazione, visto che trascura in modo pressoché totale la chimica degli Ossidi di Azoto.

19.7.2.2 Il metodo *Ozone Limited*

Questo metodo (Cole e Summerhays, 1979), a differenza del precedente, tiene conto in maniera complessiva di alcune evidenze della chimica degli Ossidi di Azoto. In primo luogo, assume che entro la ciminiera e nelle sue immediate vicinanze abbia luogo la reazione termica (19.107a) con la conseguente produzione di NO₂ e che la restante parte di NO venga ossidata a NO₂ dall'Ozono presente in atmosfera secondo la reazione:



Esprimendo le concentrazioni di NO, NO₂ e O₃ in ppb e ritenendo che la frazione di NO convertita termicamente in NO₂ entro la ciminiera e nelle sue immediate vicinanze sia una piccola frazione $x = 0.1$, il metodo *Ozone Limited* può essere operativamente descritto nel modo seguente:

1. si consideri un nodo del reticolo di calcolo per cui il modello Gaussiano *plume* prevede una concentrazione [NO_x] per gli Ossidi di Azoto nel loro complesso,
2. questa concentrazione risulta la somma di due contributi: il primo partecipa alla conversione NO → NO₂ al camino ed è pari a $x \cdot [NO_x]$, mentre il secondo contribuisce alla conversione dovuta all'interazione con l'Ozono atmosferico,
3. se [O₃] è la concentrazione di ozono nel ricettore considerato, saranno possibili due situazioni. In particolare:
 - se $[O_3] > (1.0 - x) \cdot [NO_x]$, allora l'Ozono presente in aria è sufficiente alla completa conversione in NO₂ delle molecole di NO. Quindi si può assumere che tutto l'NO è convertito a NO₂ secondo la reazione (19.107b), cioè al ricettore $[NO_2] = [NO_x]$
 - se, invece, $[O_3] < (1.0 - x) \cdot [NO_x]$, allora la parte disponibile di NO si convertirà a NO₂ fino ad esaurire completamente l'Ozono disponibile. Quindi, al ricettore considerato si avrà che $[NO_2] = [O_3] + x \cdot [NO_x]$
4. al risultato così ottenuto al ricettore, comunque si sommerà il valore di *background* di NO₂ caratteristico del ricettore stesso.

Questo metodo, decisamente più realistico del precedente, è estremamente semplice da applicare in pratica e non è necessario nemmeno inserirlo direttamente in un modello Gaussiano *plume*. Infatti, è sufficiente realizzare un *post-processing* dei campi di concentrazione di NO_x prodotti dal modello, una volta noto il campo di O_3 nella situazione considerata.

19.7.2.3 Il metodo sperimentale

Le reti di monitoraggio della qualità dell'aria, misurando a livello orario la concentrazione degli ossidi di Azoto ($\text{NO}/\text{NO}_2/\text{NO}_x$) e dell'Ozono (e normalmente a livello giornaliero del PM_{10}), consentono una determinazione diretta del rapporto $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$ nei diversi punti sedi delle stazioni di rilevamento ed i risultati che così si ottengono evidenziano come tale rapporto varia a seconda delle condizioni meteorologiche e del quadro emissivo locale. Un'applicazione sistematica di questa metodologia osservativa la si può apprezzare dal lavoro di Clapp e Jenkin (2001) e dai lavori di Jenkin (2004a e b). Da queste osservazioni sperimentali prende le mosse l'idea che, almeno in prima approssimazione, il rapporto $[\text{NO}_2]/[\text{NO}_x]$ rilevato sperimentalmente in un territorio possa essere applicato anche al contributo che una sorgente inquinante specifica conferisce al medesimo.

Molte sono state le relazioni semi-empiriche che riassumono quest'indagine sperimentale. Come esempio, vale qui la pena ricordare la celebre relazione di Romberg (Hirtl e Baumann-Stanzer, 2007) secondo cui tra la concentrazione di NO_x e quella di NO_2 (entrambe espresse in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) varrebbe la relazione seguente:

$$\text{NO}_2 = \left(\frac{A}{\text{NO}_x + B} + C \right) \cdot \text{NO}_x \quad [19.108]$$

In una tipica situazione urbana alle medie latitudini, $A = 111 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $B = 119 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $C = 0.039$ quando si considerano concentrazioni orarie, mentre quando si trattano concentrazioni medie annuali si ha che $A = 103 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $B = 130 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e $C = 0.05$.

Anche se relazioni empiriche di questo tipo esprimono solo un'evidenza locale complessiva, in qualche modo esse rappresentano anche le condizioni fisiche e chimiche della dispersione che in quell'istante sovrintendono alla dispersione e trasformazione degli inquinanti. In questo senso, risulta ipotizzabile che esse possano anche essere impiegate direttamente per convertire la concentrazione di NO_x stimata da un modello stazionario in una griglia di ricettori posta in un determinato territorio nell'analogica concentrazione di NO_2 . Questo modello concettuale, di applicazione estremamente semplice, è stato utilizzato frequentemente ed un esempio è dato dal lavoro di Hirtl e Baumann-Stanzer (2007).

19.7.2.4 Il metodo semplificato di Janssen

Per giungere ad un modello chimico semplificato in grado di descrivere con sufficiente realismo la conversione del monossido di Azoto, emesso da un camino, in NO_2 , Janssen (1986, 1988, 1990, 1991) ha impiegato in maniera combinata sia un sottoinsieme significativo di reazioni chimiche operative nelle normali condizioni troposferiche che un'intensa attività sperimentale svolta soprattutto con voli aerei. Il modello che ne risulta presenta l'innegabile pregio di non essere completamente semi-empirico e le misure sperimentali ne hanno evidenziato anche i limiti di applicazione. Nei lavori citati sono stati presentati anche altri modelli che, però, non si prestano ad essere inseriti in un modello Gaussiano *plume* standard e che per questo non considereremo nel seguito.

Il modello parte dalla constatazione che il *plume* di una ciminiera contenente NO si mescola con l'aria ambiente in cui viene introdotto e viene in contatto con l'Ozono in essa presente. In presenza di O_3 il monossido di Azoto si ossida a biossido secondo la reazione:



La costante di reazione k_1 ($\text{ppm}^{-1}\text{min}^{-1}$) è funzione della temperatura T (K) (Janssen e al. 1990):

$$k_1 = \frac{9.2 \cdot 10^5}{T} \exp \left[-\frac{1450}{T} \right] \quad [19.109b]$$

Un valore tipico in condizioni troposferiche è $k_1 = 29 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Nella realtà dei fatti, evidenziata dalle misure aeree realizzate da Janssen, l'Ozono non è uniformemente disperso nel *plume* emesso dalla ciminiera: in effetti la concentrazione di O_3 risulta minima in corrispondenza del baricentro del pennacchio e cresce con l'aumentare della distanza da esso, fino a raggiungere il valore caratteristico dell'aria ambiente. Il considerare tutto ciò porterebbe a modelli di una complessità non compatibile con un modello Gaussiano standard, per cui Janssen ha ipotizzato che, nonostante le evidenze sperimentali, l'Ozono fosse comunque distribuito uniformemente nel *plume* e che in ogni punto di esso avesse luogo la reazione con NO. Con questa drastica ipotesi, l'equazione cinetica che descrive la formazione di NO_2 in ogni punto del *plume* risulta essere:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_1[NO] \cdot [O_3] \quad [19.109c]$$

Ricordando inoltre che:

$$[NO_x] = [NO] + [NO_2] \quad [19.109d]$$

e che la velocità media del vento è formalmente pari a $U = dx/dt$, si giunge facilmente alla relazione:

$$\frac{[NO_2]}{[NO_x]} = A \cdot (1 - \exp[-\alpha x]) \quad [19.109e]$$

$$\alpha = \frac{k_1[O_3]}{U} \quad [19.109f]$$

Questo è la base del modello semplificato di Janssen.

Esercizio 19.6

Deduciamo queste relazioni che esprimono formalmente il modello di Janssen.

In primo luogo, l'equazione cinetica che esprime la variazione nel tempo della concentrazione di NO_2 e che è espressa in funzione della concentrazione NO, può anche essere riscritta in funzione della concentrazione $[NO_x]$ ed è immediato giungere a:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_1[NO_x - NO_2] \cdot [O_3]$$

Se ora si definisce la variabile $y = [NO_2]/[NO_x]$ questa equazione differenziale può essere riscritta come:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = k_1[O_3] \cdot (1 - y) = k_1[O_3] - k_1 \cdot [O_3] \cdot y$$

Se si definisce $\beta = k_1[O_3]/U$, dove la velocità media del vento è data da $U = dx/dt$, allora si ha che:

$$\frac{dy}{dx} + \beta y = \beta$$

che è un'equazione differenziale lineare a coefficienti costanti. Il suo integrale generale risulta pari a:

$$y(x) = 1 + e^{-\beta x}$$

dove C è una costante di integrazione. Per comodità, tale equazione può anche essere riscritta come:

$$\frac{[NO_2]}{[NO_x]} = A \cdot (1 - e^{-\alpha x})$$

dove A è una diversa costante da determinare.

Durante le ore diurne, il biossido di Azoto viene fotolizzato dalla radiazione solare disponibile secondo la reazione:



e perciò si ha una distruzione di NO_2 descritta dall'equazione cinetica:

$$\frac{d[NO_2]}{dt} = -J[NO_2] \quad [19.110b]$$

dove J è il coefficiente di fotodissociazione che assume valori compresi tra 0 min^{-1} (in situazioni di copertura totale del cielo) e 0.55 min^{-1} (in corrispondenza di situazioni soleggiate estive). Ad una certa distanza dal punto di emissione e lontano da aree urbane si instaura, durante le ore diurne, una situazione foto-stazionaria secondo cui:

$$\frac{k_1 \cdot [NO][O_3]}{J \cdot [NO_2]} = 1 \quad [19.110c]$$

Se si è in queste condizioni, allora vale la relazione seguente che lega tra loro le concentrazioni di NO , NO_2 e O_3 :

$$[NO] = \frac{J \cdot [NO_2]}{k_1 [O_3]} \quad [19.110d]$$

ed è immediato verificare che, almeno formalmente e, a grandi distanze dal punto di emissione, la costante A della (19.109e) vale:

$$A = \left(\frac{J}{k_1 \cdot [O_3]} + 1 \right)^{-1} \quad [19.110e]$$

Inoltre, sempre in queste situazioni ideali, la costante di dissociazione fotochimica può essere ottenuta come:

$$J = \frac{k_1 [NO] \cdot [O_3]}{[NO_2]} \quad [19.110f]$$

Così come presentato, il modello non sarebbe applicabile alle situazioni reali a causa delle due principali ipotesi su cui si fonda: il fatto che l'Ozono risulti uniformemente distribuito entro il *plume* e il fatto che si instaurino ovunque situazioni di equilibrio foto stazionario. Janssen, impiegando le numerose misure disponibili, ha introdotto in questo modello due elementi sostanzialmente semi-empirici. Il primo elemento è costituito dalla costante A cui viene attribuito il ruolo di indicatore dell'equilibrio fotochimico effettivo ed il secondo elemento è la costante α che rappresenta in maniera compatta l'effetto di rimescolamento esercitato dalla velocità del vento e dalla turbolenza atmosferica. Sulla base delle misure disponibili sono stati ottenuti questi due coefficienti numerici nelle diverse situazioni che si possono incontrare in un anno. In particolare, nella **Tab. 19.6** viene riportato il valore stagionale del parametro A in funzione della concentrazione ambientale di Ozono, mentre nella **Tab. 19.7** viene fornito il valore del parametro α nelle diverse stagioni dell'anno in funzione della concentrazione ambientale di Ozono e della velocità media del vento alla quota del pennacchio.

Concentrazione O_3 (ppm)	Inverno	Primavera/ Autunno	Estate
0÷10	0.49	-	-
10÷20	0.74	0.635	-
20÷30	0.83	0.74	0.67
30÷40	0.87	0.80	0.74
40÷60	-	0.85	0.81
60÷120	-	-	0.88
120÷200	-	-	0.93
		-	-

Tab. 19.6: coefficiente A nelle varie stagioni in funzione della concentrazione di Ozono

	Inverno			Primavera/Autunno			Estate		
Concentrazione O ₃ (ppm)	Velocità Vento (m/s)			Velocità Vento (m/s)			Velocità Vento (m/s)		
	0÷5	5÷10	>15	0÷5	5÷10	>15	0÷5	5÷10	>15
0÷10	0.05	0.05	0.05	-	-	-	-	-	-
10÷20	0.07	0.07	0.07	0.10	0.10	0.10	-	-	-
20÷30	0.07	0.07	0.10	0.10	0.10	0.15	0.10	0.10	0.10
30÷40	0.07	0.07	0.15	0.10	0.10	0.25	0.10	0.15	0.25
40÷60	-	-	-	0.10	0.15	0.30	0.15	0.25	0.35
60÷120	-	-	-	-	-	-	0.20	0.35	0.45
120÷200	-	-	-	-	-	-	0.40	0.65	0.80

Tab. 19.7: coefficiente α nelle varie stagioni in funzione della concentrazione di Ozono e della velocità media del vento alla quota del pennacchio

Per semplificare l'applicazione del modello, è possibile effettuare per i due coefficienti A e α una scelta pragmatica adottando i valori relativi ad una situazione estiva e soleggiata caratterizzata da un vento medio e da turbolenza elevata che risultano pari a $A = 0.88$ e $\alpha = 0.35$.

Nei lavori citati sono state investigate anche le situazioni notturne che sono risultate di una complessità notevole. Nonostante ciò, anche in queste situazioni è possibile utilizzare il modello di Janssen, purché si ponga $A = 1.0$ (il che significa che a grande distanza si ha una conversione completa di monossido di Azoto in biossido di Azoto) e $\alpha = 0.07$ (che corrisponde ad una situazione invernale con concentrazioni di O₃ dell'ordine dei 30-40 ppb).

Il modello di Janssen quantifica come gli ossidi di Azoto si convertano in NO₂ lungo la direzione sottovento all'emissione e ciò consente il suo inserimento in un modello Gaussiano *plume* standard in maniera estremamente semplice. In pratica, questo effetto di conversione in NO₂ lo si può ottenere alterando il termine di sorgente presente nel modello Gaussiano impiegando il consueto concetto *source depletion* introdotto per la deposizione secca. Infatti, se Q è il tasso di emissione degli NO_x considerato da modello Gaussiano, la concentrazione di NO₂ sottovento al punto di emissione la si ottiene impiegando la relazione seguente:

$$C(x, y, z) = \frac{Q'(x)}{2\pi\sigma_y\sigma_zU} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{(H-z)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(H+z)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [19.111a]$$

dove H è l'altezza efficace del *plume* alla distanza sottovento x e il termine di sorgente varia con la distanza sottovento l'emissione secondo la relazione:

$$Q'(x) = Q_0 \cdot A \cdot [1 - \exp(-\alpha x)] \quad [19.111b]$$

La relazione Gaussiana utilizzata naturalmente considera la sola riflessione totale del *plume* al suolo, ma può essere facilmente estesa alla situazione in cui il *plume* subisca anche la riflessione in corrispondenza dell'altezza di rimescolamento.

19.7.2.5 Il metodo semplificato SAPPHO

Concettualmente simile al precedente è il metodo SAPPHO (Eerens e van Dam, 2000; Denby 2011) che stima in maniera semplificata la conversione di NO_x in NO₂. Anche in questo caso, si presuppone la persistenza di una situazione di equilibrio fotochimico non affetto da perturbazioni indotte dalla presenza in aria di idrocarburi.

Nel caso in cui ci si trovi in una situazione di equilibrio fotostazionario, tra la concentrazione di NO, NO₂ e O₃ deve valere la relazione (19.110c) che può essere riscritta come:

$$[NO_2] = \frac{k}{J} \cdot [NO] \cdot [O_3] \quad [19.112a]$$

Per la stima di valori numerici caratteristici di J e k , si faccia riferimento a quanto detto in

proposito al punto precedente. Se si ignora la presenza degli idrocarburi in aria, gli Ossidi di azoto NO_x e gli Ossidanti O_x , definiti come:

$$\begin{aligned} [\text{NO}_x] &= [\text{NO}] + [\text{NO}_2] \\ [\text{O}_x] &= [\text{O}_3] + [\text{NO}_2] \end{aligned} \quad [19.112b]$$

si conservano. In particolare, gli NO_x possono essere agevolmente ricostruiti nello spazio e nel tempo impiegando un normale modello Gaussiano *plume*. Dalle definizioni precedenti si ha anche che tra Ossidi di Azoto, Ozono, NO , NO_2 e ossidanti devono valere le relazioni:

$$[\text{NO}] = [\text{NO}_x] - [\text{NO}_2] \quad [19.113a]$$

$$[\text{O}_3] = [\text{O}_x] - [\text{NO}_2] \quad [19.113b]$$

Esse, una volta introdotte nella relazione (19.112a) portano ad esprimere la concentrazione di Biossido di Azoto come:

$$[\text{NO}_2] = \frac{k}{J} \cdot ([\text{NO}_x] - [\text{NO}_2]) \cdot ([\text{O}_x] - [\text{NO}_2]) \quad [19.113c]$$

Dividendo entrambi i membri di questa equazione per $[\text{NO}_2]^2$ e definendo i rapporti seguenti:

$$f_{\text{NO}_2} = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}_x]} \quad f_{\text{O}_x} = \frac{[\text{O}_x]}{[\text{NO}_x]} \quad J' = \frac{J}{k[\text{NO}_x]} \quad [19.113d]$$

si giunge facilmente a:

$$f_{\text{NO}_2}^2 - f_{\text{NO}_2}(1 + f_{\text{O}_x} + J') + f_{\text{O}_x} = 0 \quad [19.113e]$$

che è un'equazione di secondo grado in f_{NO_2} la cui soluzione fisicamente realistica risulta essere:

$$f_{\text{NO}_2} = \frac{(1 + f_{\text{O}_x} + J') - \sqrt{(1 + f_{\text{O}_x} + J')^2 - 4f_{\text{O}_x}}}{2} \quad [19.113f]$$

dalla cui conoscenza deriva l'immediata conoscenza della concentrazione di NO_2 .

In pratica, se conoscessimo la concentrazione degli Ossidanti O_x , con questa reazione saremmo in grado di trasformare una concentrazione di NO_x nella corrispondente concentrazione di NO_2 e quindi saremmo in grado di ottenere dal modello Gaussiano *plume* il valore della concentrazione di NO_2 . Denby (2011) ha suggerito che nelle situazioni di pratico interesse si possono utilizzare le relazioni seguenti per stimare il parametro J' e la concentrazione di O_x in funzione della concentrazione di NO_x :

$$\begin{aligned} J' &= 0.27 \cdot [\text{NO}_x] + 4.5 \\ [\text{O}_x] &= 1.3 \cdot \sqrt{[\text{NO}_x]} + 27.4 \end{aligned} \quad [19.113g]$$

Queste relazioni, in cui le concentrazioni sono espresse in *ppb*, sono state derivate da osservazioni di lungo periodo nell'Europa del Nord e possono essere facilmente ricalcolate in altre situazioni ambientali.

19.7.2.6 Il metodo Discrete Parcel Method

Sempre partendo da una visione semplificata della chimica che coinvolge gli ossidi di Azoto e l'Ozono, riassumibile nelle reazioni:



caratterizzate, la prima, dalla costante di reazione k , e la seconda dalla costante di fotodissociazione J , e tenendo conto implicitamente della reazione quasi istantanea di ricombinazione dell'Ozono:



Benson (1984) ha proposto un metodo abbastanza differente da tutti i precedenti, noto come il *Discrete Parcel Method*, che è stato poi rivisto da Härkönen e al. (1996). Per le costanti k e J possono essere utilizzate le relazioni seguenti (Hertel, O., Berkowicz, R. 1989) in cui compare la temperatura T (K) e la Radiazione solare globale Q (Wm^{-2}):

$$k = \frac{16.144}{T} \cdot \exp\left[-\frac{1430}{T}\right] \quad J = 0.8 \cdot 10^{-3} \exp\left[\frac{10}{Q}\right] + 7.4 \cdot 10^{-6} Q \quad [19.114c]$$

Il punto di partenza scelto da questo metodo è l'ipotesi secondo cui, in analogia con i modelli Lagrangiani a Particelle, da una data sorgente vengono emesse *particelle* caratterizzate da una nota concentrazione iniziale di NO, NO₂ e O₃. Nel caso degli ossidi di Azoto, la concentrazione iniziale è determinata, in base alla forma della sorgente, da quanto NO e NO₂ è presente all'emissione, mentre la concentrazione iniziale di Ozono è naturalmente posta pari a quella caratteristica dell'aria ambiente. Il metodo ipotizza, inoltre, che le reazioni chimiche all'interno di ogni singola particella siano indipendenti dalle reazioni che si hanno nelle altre particelle e che tali reazioni siano del tutto indipendenti dal processo di dispersione. Ciò può essere, almeno parzialmente, giustificato dal fatto che le velocità di reazione sono controllate dalla concentrazione dei reagenti in un piccolo intorno spaziale delle dimensioni del libero cammino medio delle molecole, mentre il processo di dispersione agisce su scale molto maggiori.

All'istante iniziale NO, NO₂ e O₃ saranno presenti in ogni particella alla concentrazione iniziale:

$$a = [\text{O}_3]_i \quad b = [\text{NO}]_i \quad c = [\text{NO}_2]_i \quad [19.115a]$$

e sia x l'ammontare di O₃ che ha reagito con NO nel tempo t impiegato dalla particella a raggiungere il ricettore. Quindi, al tempo t , le concentrazioni delle tre sostanze nella particella saranno:

$$\begin{aligned} [\text{O}_3]_t &= a - x \\ [\text{NO}]_t &= b - x \\ [\text{NO}_2]_t &= c + x \end{aligned} \quad [19.115b]$$

D'altro canto, l'equazione cinetica relativa all'Ozono al tempo t per la reazione di ossidazione del monossido di Azoto e quella per la fotodissociazione saranno rispettivamente:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{os} = k(a - x) \cdot (b - x) \quad [19.115c]$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{fotod} = J \cdot (c + x) \quad [19.115d]$$

Sulla base di tutto ciò, l'equazione cinetica complessiva sarà quindi data dalla relazione differenziale seguente:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right) = \left(\frac{dx}{dt}\right)_{os} + \left(\frac{dx}{dt}\right)_{fotod} = A + Bx + Cx^2 \quad [19.115e]$$

in cui:

$$\begin{aligned} A &= kab - Jc \\ B &= -(ka + kb + J) \\ C &= J \end{aligned} \quad [19.115f]$$

Integrando l'equazione cinetica per l'Ozono, ricordando che all'istante iniziale la frazione x non può che essere nulla, si ha che:

$$x = \frac{2A \cdot [\exp(tp) - 1]}{B \cdot [1 - \exp(tp)] + p \cdot [1 + \exp(tp)]} \quad [19.116a]$$

dove:

$$p = \sqrt{B^2 - 4AC} \quad [19.116b]$$

In questa semplice sequenza di reazioni ogni molecola di O_3 che reagisce produce una molecola di NO_2 e quindi l'equazione precedente serve anche per la stima dell' NO_2 . Ovviamente x non potrà crescere in maniera indefinita ed il suo limite massimo sarà dettato dal suo valore in corrispondenza dell'equilibrio fotostazionario per cui vale:

$$x_{max} = \frac{B + p}{2C} \quad [19.116c]$$

che è la soluzione quando t tende all'infinito.

In pratica, in corrispondenza di ogni ricettore per cui un modello Gaussiano *plume* ha calcolato la concentrazione media di NO_x , si avranno al tempo t le concentrazioni seguenti:

$$\begin{aligned} [O_3]_t &= [O_3]_t - x \\ [NO]_t &= [NO]_t - x \\ [NO_2]_t &= [NO_2]_t + x \end{aligned} \quad [19.116d]$$

19.7.2.7 Il metodo Plume Volume Molar Ratio (PVMRM)

La ricerca di un metodo semplice per poter convertire la concentrazione di NO_x , calcolata da un modello Gaussiano (o meno), in concentrazione di NO_2 , tenendo conto almeno in parte della chimica dell'atmosfera ha condotto Hanrahan (1999a e b) a formulare un modello molto semplice noto come *Plume Volume Molar Ratio Method (PVMRM)* che è stato inserito con successo nei principali modelli *regulatory* dell'US Environmental Protection Agency. Questo semplice metodo si basa sulla drastica ipotesi che le molecole del *plume* emesse da una sorgente reagiscano con l'Ozono presente in aria secondo la reazione (19.114a) e che la concentrazione di Ozono nel *plume* sia la stessa di quella presente nell'aria ambiente.

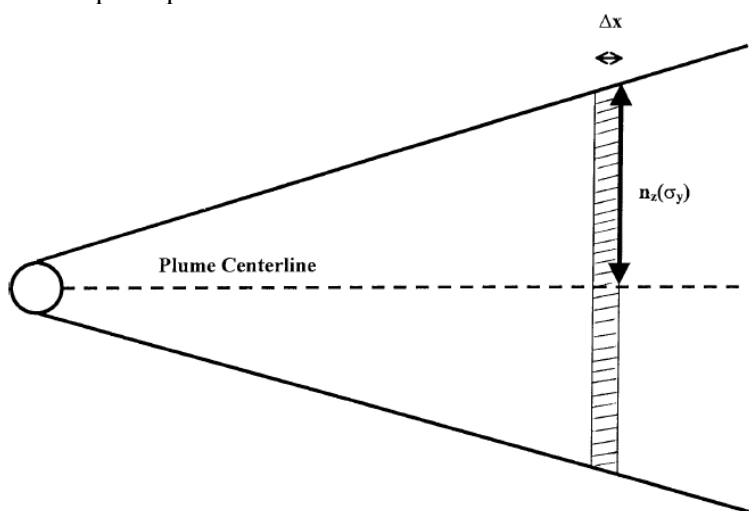


Fig. 19.32: volume del plume tra le distanze x e $x + \Delta x$

Consideriamo un generico punto sottovento ad una emissione puntuale caratterizzata da un tasso di emissione costante Q . Sia x la sua distanza sottovento dal punto di emissione. A questa distanza, il pennacchio sarà disperso sia in senso orizzontale che in senso verticale e il *plume* avrà assunto una sezione ellittica con semiassi a e b . In realtà è difficile dare una forma chiusa alla sezione del pennacchio, ma convenzionalmente possiamo ipotizzare pragmaticamente che:

$$a = n \cdot \sigma_y \quad b = n \cdot \sigma_z \quad [19.117]$$

In sostanza, ipotizziamo che esista un bordo esterno del *plume* e che tale bordo si collochi su un'ellisse con semiassi a e b . Se poniamo $n = 1.282$, l'ellisse con semiassi a e b conterrà sostanzialmente l'80% del *plume*. Consideriamo ora un incremento di distanza sottovento Δx arbitraria.

Il volume V del *plume* tra la distanza x e la distanza $x + \Delta x$ risulta pari a:

$$V = \pi \cdot ab \cdot \Delta x \quad [19.118a]$$

Tutto ciò è mostrato nella **Fig. 19.32**. In questo volume, le moli di ossidi di Azoto M_{NO_x} possono essere calcolate sulla base della conservazione della massa e risultano pari a:

$$M_{NO_x} = \frac{Q}{PM} \cdot \frac{\Delta x}{U} \cdot A \quad [19.118b]$$

dove U è la velocità media efficace del *plume* e A è la frazione del pennacchio reale che consideriamo. In pratica, se $n = 1.282$, $A = 0.8$. Nello stesso volume, le moli di Ozono presenti dipendono dal volume stesso e dalla pressione e temperatura ambiente. Se $[O_3]$ è la concentrazione ambiente di Ozono in *ppb* (in pratica quella rilevata da una rete di monitoraggio della qualità dell'aria alla temperatura T e pressione P), allora le moli di O_3 presenti in condizioni standard di temperatura e pressione nel volume V saranno pari a:

$$M_{O_3} = V \cdot T_c P_c \frac{10^3}{22.4} [O_3] \quad [19.118c]$$

T_c e P_c sono i fattori correttivi per riportarsi in condizioni standard e quindi pari a:

$$P_c = \exp \left[-\frac{gmz}{RT} \right] \quad T_c = \frac{273.15}{T} \quad [19.118d]$$

In queste equazioni g ($9.8066 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$) è l'accelerazione di gravità, m è la massa molecolare media dell'aria ($0.028966 \text{ kg} \cdot \text{mole}^{-1}$), z è l'altezza dal suolo del *plume* e $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$. A questo punto entra in gioco l'ipotesi principale del metodo secondo cui ogni *molecola* di NO_x che incontra una molecola di O_3 reagisce producendo una molecola di NO_2 . Quindi, ipotizzando che il 10% degli ossidi di Azoto sia rappresentato da NO_2 già all'emissione, si ha che:

$$\frac{NO_2}{NO_x} = \frac{M_{O_3}}{M_{NO_x}} + 0.1 \quad [19.119a]$$

Come si può immediatamente verificare, questo rapporto è del tutto indipendente dalla scelta fatta per Δx per cui nei calcoli pratici è conveniente porre $\Delta x = 1$.

Il tasso di conversione da NO_x a NO_2 dipende ovviamente dalla disponibilità di Ozono e sarà limitato dal valore all'equilibrio che esso assumerà in condizioni foto stazionarie. Tale valore risulterà pari a:

$$\left(\frac{[NO_2]}{[NO_x]} \right)_{eq} = \frac{k}{j} \cdot \frac{[O_3]}{(1 + (k/J)) \cdot [O_3]} \quad [19.119b]$$

dove la costante di conversione di NO in NO_2 k (in $\text{ppb}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), e la costante di fotodissociazione J (s^{-1}) possono essere approssimate come (Hanrahan 1999a):

$$k = \frac{15.33}{T} \cdot \exp \left[-\frac{1450}{T} \right] \quad J = 0.0167 \cdot \exp \left(-\frac{0.575}{\cos \theta} \right) \quad [19.119c]$$

dove θ è l'angolo solare di zenit. Come si vede, nelle ore notturne in cui $J = 0$, si ha la totale conversione di NO_x in NO_2 . In pratica, nel caso in cui sia presente una sola sorgente emittente punto, una volta calcolato il valore di equilibrio del rapporto NO_2/NO_x , si converte il valore di concentrazione di NO_x determinato dal modello Gaussiano in ogni ricettore del reticolo di calcolo in concentrazione di NO_2 secondo la (19.119a) senza però mai superare il valore di equilibrio.

Hanrahan (1999a) ha esteso il metodo per poter trattare anche la situazione in cui siano presenti più sorgenti emittenti. Operativamente, con l'ausilio del modello Gaussiano si individua quale tra le sorgenti presenti risulti predominante, quali siano significative (in sostanza quali contribuiscano con una concentrazione superiore ad una frazione prefissata di quella della sorgente predominante) e quali siano del tutto trascurabili. A questo punto, come si vede nell'esempio

riportato nella **Fig. 19.33**, si determini, rispetto alla direzione di provenienza del vento, la distanza massima tra le sorgenti significative. Sia W questa distanza. Fatto ciò, si modificano le caratteristiche della sorgente predominante, ipotizzandone un aumento di volume sia in senso orizzontale che verticale. L'incremento di volume in senso orizzontale è evidenziato in **Fig. 19.34**, mentre l'incremento verticale è sostanzialmente analogo, salvo che al posto della distanza orizzontale W viene considerata una distanza verticale W_z pari alla differenza tra l'altezza massima e l'altezza minima delle sorgenti significative e dominante.

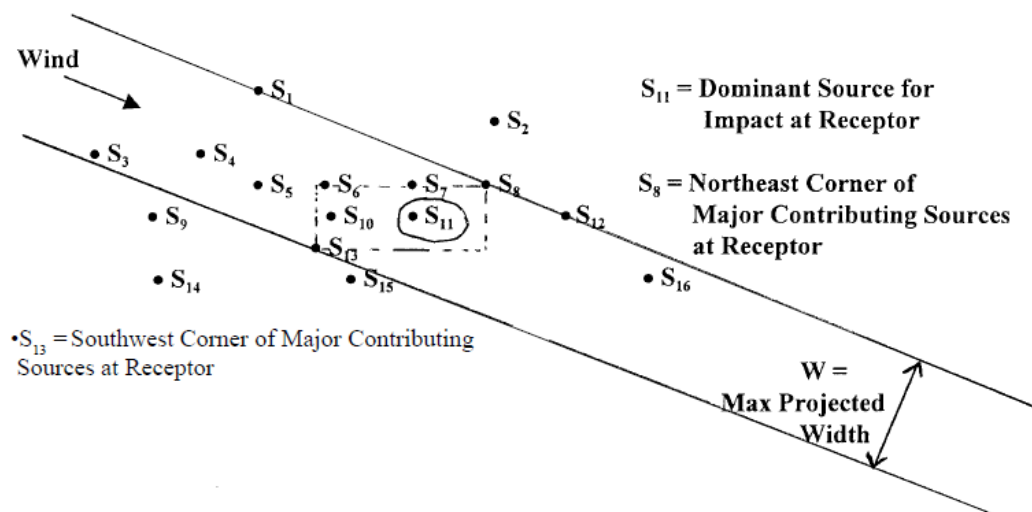


Fig. 19.33: esempio di situazione con emissioni multiple (Hanrahan, 1999a)

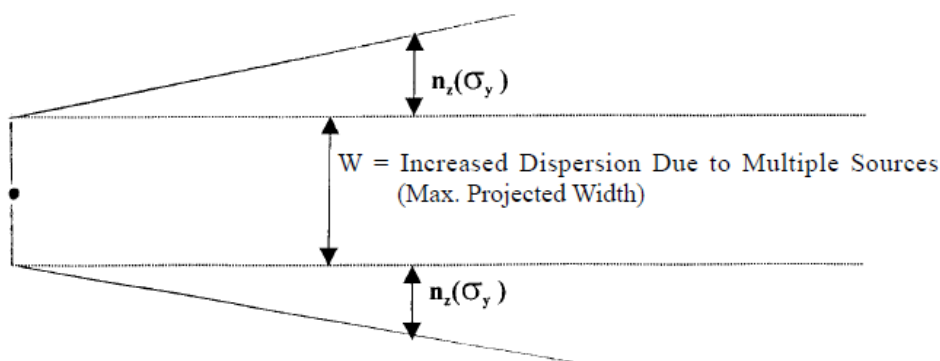


Fig. 19.34: esempio di incremento dimensionale della sorgente dominante (Hanrahan 1999a)

19.7.2.8 Il metodo Danese

Tutti i metodi fin qui presentati non tengono conto dell'effetto indotto dalla turbolenza sulla trasformazione degli NO_x in NO_2 . Il metodo proposto da Hertel e Berkowicz (1989) ed adottato nei modelli danesi OML e OSPM cerca invece di tener conto anche di ciò. Anche in questo caso, il punto di partenza del metodo è rappresentato dalla catena di reazioni seguenti che rappresentano l'ossidazione di NO da parte dell'Ozono, la fotodissociazione dell' NO_2 e la rapida reazione dell'Ossigeno atomico con l'Ossigeno molecolare che costituisce l'aria ambiente, il tutto rappresentato dalla catena di reazioni:



L'ultima reazione risulta molto più rapida di tutte le altre e per questo, in termini operativi, è possibile ipotizzare che abbia luogo istantaneamente. Per questo la catena di reazioni si semplifica nel modo seguente:



Sia la costante k di ossidazione del monossido di Azoto, espressa in $\text{ppb}^{-1}\text{s}^{-1}$, (che dipende dalla temperatura T (K) che la costante di fotodissociazione J (s^{-1}), funzione della radiazione solare globale R_g ($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$), (Hertel e Berkowicz, 1989) sono entrambe riportate nella (19.114a).

Dai valori delle costanti di reazione è facile verificare che i tempi caratteristici di queste reazioni sono dell'ordine della decina di minuti, del tutto comparabili con i tempi che caratterizzano i moti turbolenti di rimescolamento. Di conseguenza, le trasformazioni chimiche e gli scambi d'aria turbolenti tra il *plume* emesso e l'aria ambiente sono entrambi importanti nel processo di trasformazione degli NO_x in NO_2 . Per tener conto di tutto ciò, il modello introduce nelle equazioni cinetiche che esprimono la variazione nel tempo di NO , NO_2 e O_3 un termine aggiuntivo che rappresenta in maniera compatta questo scambio turbolento. In pratica, se $[\text{NO}]_b$, $[\text{NO}_2]_b$ e $[\text{O}_3]_b$ sono le concentrazioni di *background* dei tre inquinanti considerati e $[\text{NO}]_v$ e $[\text{NO}_2]_v$ sono le rispettive concentrazioni presenti direttamente all'emissione, allora le equazioni cinetiche per le tre specie chimiche, tenuto conto anche del rimescolamento turbolento, risultano della forma:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{NO}]}{dt} &= -k[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] + J[\text{NO}_2] + \frac{[\text{NO}]_v}{\tau} + \frac{[\text{NO}]_b - [\text{NO}]}{\tau} \\ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= +k[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] - J[\text{NO}_2] + \frac{[\text{NO}_2]_v}{\tau} + \frac{[\text{NO}_2]_b - [\text{NO}_2]}{\tau} \\ \frac{d[\text{O}_3]}{dt} &= -k[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3] + J[\text{NO}_2] + \frac{[\text{O}_3]_b - [\text{O}_3]}{\tau} \end{aligned} \quad [19.121]$$

In esse sono immediatamente identificabili i termini che rappresentano in maniera compatta l'effetto del rimescolamento turbolento del *plume* con l'aria ambiente e sono quelli in cui compare il tempo di scala τ che rappresenta il tempo di volo di una ipotetica particella emessa dalla sorgente. In pratica si ha che $\tau = x/U$ dove x è la distanza sottovento del ricettore dalla sorgente e U è la velocità media efficace del *plume*. Inoltre per emissioni in cui si ha l'ossidazione diretta di NO in NO_2 per opera dell'Ossigeno molecolare presente nell'aria, la presenza di $[\text{NO}_2]_v$ è una frazione costante f di $[\text{NO}_x]_v$, cioè degli NO_x direttamente emessi alla sorgente, che è dell'ordine del 5-10%. Quindi $[\text{NO}]_v = (1.0 - f) \cdot [\text{NO}_x]_v$. Invocando ancora una volta l'equilibrio fotostazionario e riarrangiando opportunamente i termini delle equazioni, alla fine si giunge all'unica equazione seguente che rappresenta la concentrazione di NO_2 derivante dal valore della concentrazione degli NO_x prevista direttamente dal modello *plume*, dalle concentrazioni di NO e di NO_2 all'emissione e dalle concentrazioni di *background*:

$$[\text{NO}_2] = \frac{B - \{B^2 - 4([\text{NO}_x] \cdot [\text{NO}_2]_0 + [\text{NO}_2]_n \cdot D)\}^{1/2}}{2} \quad [19.122a]$$

dove:

$$[\text{NO}_2]_n = [\text{NO}_2]_v + [\text{NO}_2]_b \quad [19.122b]$$

è la concentrazione di NO_2 che si avrebbe in aria se non ci fossero reazioni chimiche e:

$$[\text{NO}_2]_0 = [\text{NO}_2]_n + [\text{O}_3]_b \quad [19.122c]$$

è la concentrazione di NO_2 se tutto l' O_3 presente in aria venisse usato per formare NO_2 . Inoltre, nella (19.122a) è presente la grandezza B definita come:

$$B = [\text{NO}_x] + [\text{NO}_2]_0 + R + D \quad [19.122d]$$

in cui R rappresenta il coefficiente di equilibrio fotochimico $R = J/k$ e D è il coefficiente di

scambio turbolento dato da $D = 1/(k\tau)$.

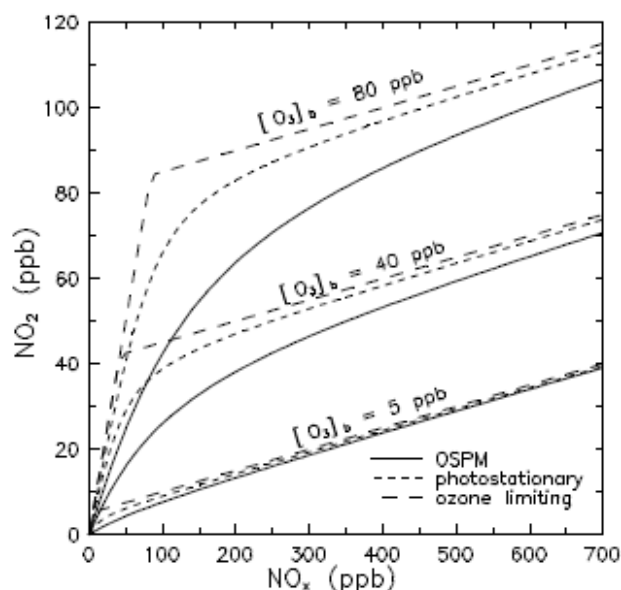


Fig. 19.35: previsione della conversione di NO_x in NO_2 (Berkowicz e Hertel, 1997)

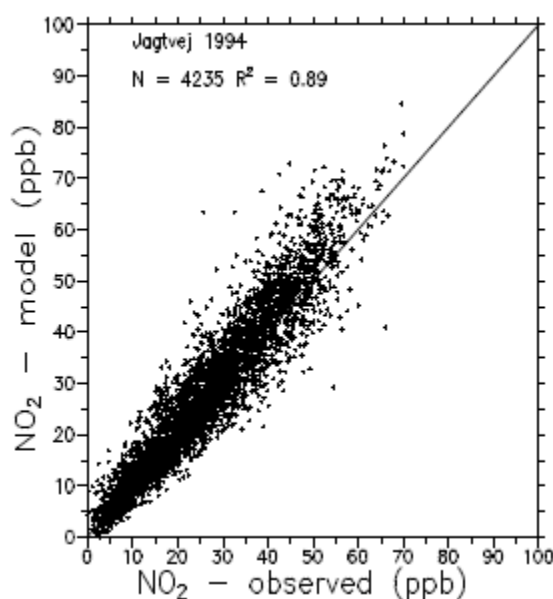


Fig. 19.36: confronto tra valori misurati e valori stimati dal modello (Berkowicz e Hertel, 1997)

Nella **Fig. 19.35** viene mostrato come, secondo il modello Danese, si convertono in NO_2 gli NO_x emessi da una sorgente puntuale considerando tre valori rappresentativi di concentrazione di Ozono di *background*. In questa figura, oltre alle previsioni derivanti dall'applicazione del modello Danese, sono mostrate anche le previsioni ottenute col modello foto stazionario rappresentato dalla relazione (19.113f) e con il semplice modello *Ozone Limited*.

Per poter apprezzare le capacità predittive del modello, nella **Fig. 19.36** sono stati messi a confronto i valori di NO_2 effettivamente misurati in prossimità di una strada reale nel Nord Europa ed i relativi valori calcolati col modello Danese. Come può vedere, il modello Danese fornisce stime molto attendibili per la trasformazione di NO_x in NO_2 , almeno in ambito urbano dove normalmente è stato applicato estensivamente. Infine, val la pena sottolineare come nel caso speciale in cui τ risulti molto elevato (cioè nel caso in cui si considerino ricettori molto distanti

dal punto di emissione), D tende a zero e la (19.122a) si riduce alla (19.113f) che rappresenta il raggiungimento dell'equilibrio fotochimico, come ben si vede nella **Fig. 19.36**. Inoltre, la relazione (19.122a) può essere utilizzata anche durante le ore notturne in cui è assente la radiazione solare. In questo caso è sufficiente porre $R = 0$.

19.8 SORGENTI NON PUNTUALI

Nella sua formulazione base il modello Gaussiano *Plume* prende in considerazione solo sorgenti di tipo puntuale, che sono una buona schematizzazione delle ciminiere degli impianti industriali, e per esse sviluppa una struttura algoritmica che consente di simularne l'impatto sulla Qualità dell'Aria di un territorio. Tuttavia, spesso è necessario considerare l'inquinamento derivante da sorgenti la cui geometria è molto differente da quella di una sorgente puntuale e ci si domanda se per tali sorgenti sia possibile in qualche modo applicare la teoria del modello stazionario Gaussiano *plume*. In questo paragrafo si presenterà una rassegna delle principali estensioni del modello Gaussiano fatte per rappresentare tali tipi di sorgenti.

Un tipo di sorgente molto differente dalla sorgente puntiforme ideale è quella che normalmente viene indicata col termine sorgente volume. Essa è costituita da un volume di una certa dimensione che nel suo complesso emette una nuvola di inquinante. Un esempio tipico è costituito da certi tipi di edifici industriali (come le fonderie) dove hanno luogo lavorazioni da cui i vari inquinanti vengono emessi in una porzione di spazio. Un ulteriore esempio di sorgente volume è costituito dai numerosi nastri trasportatori che rappresentano spesso il sistema di movimentazione della materia prima e dei semilavorati in una industria.

Sempre nelle zone industriali, sono spesso presenti emissioni da intere aree, come nel caso di zone di raffreddamento di liquidi, di emissioni da finestroni posti sul tetto dei capannoni, ecc. Questo tipo di sorgente viene normalmente indicata col termine di sorgente area. Essa, oltre ad essere spesso presente nelle zone industriali, a volte costituisce l'unico modo per realizzare simulazioni in situazioni molto complesse. Infatti, esistono casi in cui è necessario simulare la Qualità dell'aria in territori dove sono presenti moltissimi punti di emissione di cui è ragionevolmente noto il tasso di emissione, ma di cui è ignota la modalità di emissione. In tal caso è naturale raggruppare i punti di emissione vicini in aree di emissione e caratterizzare ciascuna area con un tasso di emissione areale (quantità di inquinante emessa da un'area unitaria nell'unità di tempo). Spesso è questo il modo con cui vengono trattate certe aree industriali ed anche alcune aree urbane, soprattutto quando si cerca di simulare l'inquinamento derivante dalla combustione di gas o di prodotti petroliferi per il riscaldamento invernale delle abitazioni.

Il traffico degli autoveicoli lungo strade ed autostrade è un argomento di estremo interesse pratico, anche se la sua trattazione è di notevole difficoltà. Se si è interessati a valutazioni di prima approssimazione, può essere utile considerare il grafo stradale come un insieme di segmenti lineari che emettono inquinanti con un tasso lineare determinato (quantità di inquinante emesso nell'unità di tempo da un segmento di lunghezza unitaria). Un tipo di sorgente di questo tipo è detta sorgente linea.

Quando si pose mano alla realizzazione di programmi di calcolo basati sul modello Gaussiano *Plume*, sorse l'esigenza di trattare anche questi tipi di sorgenti, molto comuni nelle applicazioni pratiche. Nacquero così modelli semi-empirici che estesero il modello Gaussiano Base rendendolo capace di trattare anche tali situazioni. Qui di seguito vengono presentate alcune estensioni spesso usate per trattare questo tipo di sorgenti non assimilabili a sorgenti puntiformi. Prima, però, di descrivere con un certo dettaglio come il Modello Gaussiano *plume* tratta sorgenti non puntuali, conviene presentare la *filosofia generale* che sta alla base di tutte queste estensioni.

Ogni sorgente non puntuale può essere decomposta idealmente in un numero infinito di sorgenti emittenti infinitesime la cui dimensionalità dipende dal tipo di sorgente. Consideriamo, come esempio, una superficie (piana o meno) che emette una generica sostanza (gassosa o particolare) ad un tasso λ espresso in $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Isoliamo entro tale superficie un elemento infinitesimo

dS caratterizzato da un tasso di emissione infinitesimo pari a $\lambda \cdot dS$. A tutti gli effetti, questo elemento emittente infinitesimo può essere considerato alla stregua di una sorgente puntuale infinitesima a cui si può applicare il normale modello Gaussiano *plume*. In pratica, si ha che questo elemento infinitesimo di superficie determinerà in un generico ricettore sottovento un contributo dC (infinitesimo) di concentrazione che, secondo il modello Gaussiano, risulta pari a:

$$dC(x, y, z) = \frac{\lambda \cdot dS}{2\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot F_y \cdot F_z \quad [19.123a]$$

dove la dispersione trasversale alla direzione di propagazione del *plume* risulta pari a:

$$F_y = \exp \left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right] \quad [19.123b]$$

e, se si escludono tutte le riflessioni del *plume* tranne quella al suolo, la dispersione verticale risulta pari a:

$$F_z = \exp \left\{ \left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2} \right] + \exp \left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2} \right] \right\} \quad [19.123c]$$

È immediato vedere come questo termine si modifichi se si vuol tener conto anche della riflessione con l'altezza di rimescolamento nelle situazioni convettive o come si modifichi l'intera relazione se si vuole tener conto dei processi di deposizione secca ed umida.

Visto che ipotizziamo valida la sovrapposizione degli effetti, allora la concentrazione determinata dall'intera sorgente area S considerata sarà pari all'integrale su tutta l'area del contributo infinitesimo precedente, cioè sarà pari a:

$$C(x, y, z) = \int_S dC = \int_S \frac{\lambda \cdot dS}{2\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot F_y \cdot F_z \quad [19.123d]$$

Ovviamente, nonostante la semplicità formale di un modello Gaussiano *plume*, il calcolo dell'integrale precedente non è immediato e spesso neppure possibile analiticamente, anche se lo è sempre numericamente.

Quanto presentato per una sorgente area può essere facilmente esteso ad una sorgente volume e ad una sorgente linea e questa costituisce di fatto la *linea filosofica* cui fanno riferimento tutte le semplificazioni operative che descriveremo qui di seguito.

19.8.1 SORGENTI LINEARI.

19.8.1.1 Generalità

Dato che si è interessati a simulare la dispersione degli inquinanti emessi da segmenti di linea di lunghezza finita (che rappresentano schematicamente un grafo stradale) la soluzione *plume* base per una linea infinita citata al Cap.18 non è di aiuto immediato. Ma è proprio la modellizzazione delle emissioni prodotte dal traffico auto veicolare ad aver motivato la messa a punto di modelli di tipo stazionario e Gaussiano dedicati alle sorgenti lineari. Un modello per la simulazione della dispersione degli inquinanti in aria emessi dagli autoveicoli è necessariamente complesso se si spera di rappresentare in modo realistico ciò che ha luogo nella realtà ed è per questo che i vari modelli di simulazione finora sviluppati non sono stati completamente adeguati allo scopo, oltre che essere risultati estremamente pesanti dal punto di vista computazionale. L'inquinamento dell'aria derivante dal traffico autoveicolare è generalmente di notevole importanza nella maggior parte dei centri urbani del mondo e, in generale, la sua simulazione non è semplice da realizzare per una molteplicità di problemi:

- innanzitutto, è molto difficile stimare le emissioni prodotte dai veicoli (e ancora più

difficile misurarle), dato che esse dipendono pesantemente dal tipo di guida adottata, dallo stato di manutenzione dei veicoli, dal tipo ed età del veicolo e dalla velocità dello stesso;

- il movimento dei veicoli nelle vie determina lo stabilirsi di un regime di turbolenza locale di tipo meccanico che si sovrappone alla naturale turbolenza atmosferica, complicando drammaticamente la situazione microclimatica locale. Tutto ciò lo si apprezza per esempio dai lavori di Eskridge e Hunt (1979), Eskridge e al. (1979), Eskridge e Rao (1986), Thompson e Eskridge (1982), Rao e al. (2002), He e Dhaniyala (2011), Baumer e al. (2005) che hanno affrontato il problema della turbolenza indotta dal movimento degli autoveicoli. Da tutti questi lavori emerge che quantificare l'influenza indotta dal movimento dei veicoli sulla turbolenza locale è un'impresa di una complessità formidabile;
- le vie, per loro struttura fisica, determinano una discontinuità nella struttura micrometeorologica del territorio, provocando la nascita e la rapida evoluzione di un "*internal boundary layer*" con una struttura termica e di turbolenza che provoca notevoli complicazioni nella dispersione degli inquinanti.

Per tutti questi motivi, un modello per simulare la dispersione degli inquinanti emessi dagli autoveicoli è quindi necessariamente molto complesso se si cerca di rappresentare tutto ciò. Tuttavia, molti sono stati i modelli sviluppati per descrivere l'inquinamento prodotto dal traffico veicolare e il lavoro Nagendra e Khare (2002) ne costituisce una sintesi chiara. Come si vede da essa, accanto a modelli molto sofisticati sia Euleriani che Lagrangiani sono stati sviluppati ed ampiamente utilizzati numerosi modelli sostanzialmente di tipo Gaussiano.

I principali modelli di questo tipo finora sviluppati sono HIWAY2 (Petersen, 1980), CALINE4 (Benson, 1984, 1992), GM (Chock, 1978) e GFLSM (Luhar e Patil, 1989). Nel lavoro di Noll e al. (1978) è possibile trovare un confronto tra alcuni di questi modelli e dati sperimentali raccolti nelle varie campagne sperimentali condotte.

Qui di seguito viene presentato inizialmente il metodo proposto da Luhar e Patil (1989) e da Esplin (1995) e sviluppato da Harkonen e al. (1995, 1996) e Harkonen (2002) che, sinteticamente indicheremo come Modello CAR-FMI. Di fatto, questo modello è un'estensione dell'analisi realizzata da Esplin (1995). Nei lavori di Karppinen e al. (2000), Kukkonen e al. (2001) e Levitin e al. (2005) poi, tale modello è stato applicato a realtà urbane del nord Europa ed è stato confrontato con successo con le misure sperimentali ottenute dalle reti di monitoraggio della qualità dell'aria presenti nelle realtà considerate. Successivamente, la medesima struttura modellistica è stata ulteriormente perfezionata nei lavori di Venkatram e Horst (2006), Venkatram e al. (2007, 2013), Briant e al. (2013), Snyder e al. (2013) dando luogo al Modello RLINE. Qui di seguito viene sinteticamente presentata la modellizzazione realizzata da CAR-FMI.

19.8.1.2 Il Modello CAR-FMI

Il modello considera sorgenti di tipo lineare, cioè segmenti lineari monodimensionali con dimensione trasversale nulla, che emettono inquinanti chimicamente poco reattivi con tasso di emissione costante per ogni periodo (per es. ora) considerato. La meteorologia, come consueto, viene vista come una sequenza di stati quasi stazionari e all'interno di una simulazione oraria può essere considerata stazionaria ed omogenea, almeno in senso orizzontale. Ogni tronco stradale, in termini ideali, viene schematizzato come una sorgente lineare di dimensione finita caratterizzata:

- dalle coordinate del punto iniziale (m),
- dalle coordinate del punto finale (m),
- dal tasso di emissione lineare Q (g/m/s) di un dato inquinante.

Si consideri un sistema di riferimento di assi cartesiani ortogonali X , Y con l'asse X nella direzione W-E e con l'asse Y nella direzione S-N e con origine nel punto (X_0, Y_0) . Questo

riferimento è il sistema geografico (o assoluto) e ad esso vengono riferite le coordinate che definiscono ciascun segmento di strada, nonché le posizioni dei recettori della griglia di calcolo. A tutti gli effetti, il sistema geografico rappresenta l'unico riferimento di interesse per l'utente di questo modello perché è rispetto ad esso che i risultati del modello verranno presentati. Si consideri ora una generica sorgente lineare (in pratica un tronco stradale), schematizzata da un segmento di lunghezza complessiva $2p$ ed appartenente ad una retta che forma un angolo α con l'asse X del sistema di riferimento geografico. Se la direzione di provenienza del vento è ϕ , la direzione verso cui spira il vento ψ risulta pari a $\psi = \phi + \pi$. Questi angoli permettono di esprimere gli altri due sistemi di coordinate utilizzati internamente da modello:

- il sistema di riferimento x_1, y_1 secondo la direzione ψ del vento (**sistema di riferimento del vento**),
- il sistema di riferimento x, y in cui l'asse y è orientato lungo la retta su cui è collocata la sorgente lineare (**sistema di riferimento della sorgente**).

Nella **Fig. 19.37** vengono presentati i tre sistemi di riferimento considerati.

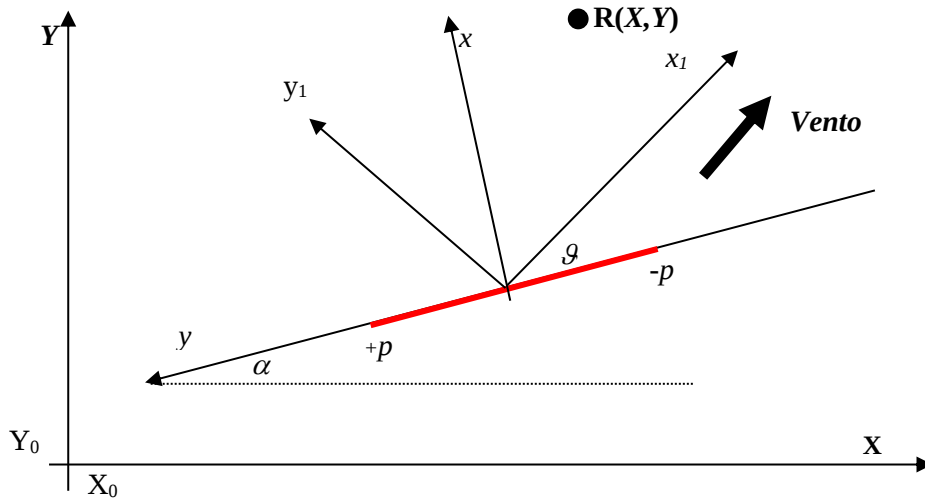


Fig.19.37: sorgente lineare e sistemi di riferimento utilizzati.

Molto importante è l'angolo θ che si viene a stabilire tra il segmento di linea (cioè l'asse y) e la direzione verso cui spira il vento. Come si nota, se il segmento stradale è perpendicolare alla direzione verso cui spira il vento, $\theta = \pi/2$.

I sistemi di coordinate di riferimento

Se le coordinate dei punti estremi di un segmento stradale sono rispettivamente (X_1, Y_1) e (X_2, Y_2) , l'angolo α tra il segmento stradale e la direzione geografica X è dato dalla relazione:

$$\alpha = \tan^{-1} \left(\frac{Y_2 - Y_1}{X_2 - X_1} \right) \quad [19.124a]$$

mentre le coordinate assolute (geografiche) del punto medio del segmento stradale sono quindi:

$$X_m = \frac{X_1 + X_2}{2} \quad Y_m = \frac{Y_1 + Y_2}{2} \quad [19.124b]$$

Le relazioni di trasformazione tra il sistema di riferimento geografico (X, Y) ed il sistema di riferimento della sorgente (x, y) , dopo semplici considerazioni trigonometriche, risultano le seguenti:

$$\begin{aligned} x &= -(X - X_0) \sin \alpha + (Y - Y_0) \cos \alpha \\ y &= -(X - X_0) \cos \alpha - (Y - Y_0) \sin \alpha \end{aligned} \quad [19.125]$$

Le relazioni ottenute sono quelle che si utilizzano nel modello per trasformare le coordinate dei punti ricettori, originariamente espresse in termini di coordinate assolute, nelle coordinate rispetto al sistema di riferimento della sorgente linea.

La forma funzionale del modello

Consideriamo la sorgente linea, cioè il segmento di linea, ed ipotizziamo che essa sia caratterizzata da un tasso di emissione lineare Q (g/m/s) e da una quota di emissione h_s . Rimandando a Luhar e Patil (1989) per i dettagli, la relazione generale per la concentrazione media $C(x,y)$ in un ricettore posto al suolo è espressa nel sistema di riferimento della sorgente dalla relazione seguente:

$$C(x,y) = \frac{Q}{2\sqrt{2\pi}\sigma_z^{eff} U_{cpr}} \cdot \left\{ \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{z - h_s}{\sigma_z^{eff}} \right)^2 \right] + \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{z + h_s}{\sigma_z^{eff}} \right)^2 \right] \right\} \cdot \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\sin \theta \cdot (p - y) - x \cos \theta}{\sigma_z^{eff}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{\sin \theta \cdot (p + y) + x \cos \theta}{\sigma_z^{eff}} \right) \right] \quad [19.126]$$

Questa relazione esprime il valore della concentrazione media in un ricettore avente coordinate (x,y) nel sistema di riferimento della sorgente. In essa sono presenti alcune grandezze che richiedono una definizione adeguata:

- visto che la sorgente linea si viene sempre a trovare non distante dal suolo e le emissioni da essa provenienti sono caratterizzate da *buoyancy* e quantità di moto molto basse, per rappresentare la dispersione verticale dei fumi è in generale sufficiente considerare solo la riflessione del *plume* al suolo, come si è fatto nella (19.126);
- a denominatore della relazione precedente compare la variabile U_{cor} che è la velocità dell'aria che si riscontra a livello stradale. Sicuramente la componente principale di questa velocità dell'aria è la velocità media del vento U , anche se il movimento più o meno rapido dei veicoli fa sì che la velocità dell'aria sia una combinazione della velocità del vento e dello spostamento dell'aria dovuta al movimento dei veicoli. Quindi, seguendo le considerazioni di Luhar e Patil (1989), nella relazione (19.126) non si deve utilizzare direttamente la velocità del vento misurata da una stazione meteorologica posta relativamente lontano dalla strada, ma una *velocità efficace* U_{cor} definita dalla relazione:

$$U_{cor} = U \cdot f(\theta) + 0.2 \quad [19.127a]$$

che tiene conto tanto dell'esistenza di un angolo θ tra l'asse della via e la direzione di provenienza del vento e di un fattore di correzione (0.2) dovuto alla turbolenza causata dal traffico (effetto di scia indotto dal flusso di veicoli; Chock, 1978). La funzione $f(\theta)$, che tiene conto dell'esistenza di un angolo θ tra la via e il vento, è stata studiata sperimentalmente da Chock (1978) ed i risultati ottenuti in questo lavoro, realizzato in alcune vie degli USA, hanno portato alla relazione semiempirica seguente:

$$f(\theta) = \begin{cases} 0.2242 + 0.7758 \sin \theta & \text{Stabilità } A, B, C, D \\ 0.1466 + 0.8534 \sin \theta & \text{Stabilità } E, F \end{cases} \quad [19.127b]$$

che presenta un valore diverso da zero anche quando l'angolo θ si annulla, cioè quando il vento risulta parallelo all'asse della strada, e ciò permette l'impiego della (19.126) anche in queste situazioni.

- le grandezze σ_y^{eff} e σ_z^{eff} sono i parametri di dispersione *efficaci* che il modello usa. Essi devono tener conto di due effetti complementari: della turbolenza del *PBL* e della turbolenza indotta dall'effetto di scia derivante dal flusso di autoveicoli. In pratica, indicando con σ il generico parametro di dispersione (trasversale o verticale), una possibile relazione che tenga conto di entrambi questi effetti è:

$$\sigma = \sqrt{\sigma_0^2 + \sigma_a^2} \quad [19.128a]$$

dove σ_0 è il contributo della turbolenza indotta dal flusso dei veicoli (turbolenza completamente di tipo meccanico) e σ_a è il contributo della turbolenza atmosferica (sia di tipo meccanico che di tipo convettivo). Il parametro σ_0 tiene conto del fatto che il flusso di veicoli determina un rapido rimescolamento degli inquinanti vicino al segmento di strada considerato e tale effetto è tanto più importante quanto più si è prossimi alle emissioni e diminuisce rapidamente a distanze crescenti. Tutto ciò si può descrivere nel modello per mezzo di una dispersione iniziale del pennacchio di inquinante all'uscita dai veicoli. Come suggerisce Petersen (1980), tutto ciò conduce alla relazione:

$$\sigma_{0z}^2 = 3.57 - 0.53U_c \quad [19.128b]$$

I dati disponibili hanno mostrato che tale parametro non può essere inferiore a 1.5 m. Sempre dai dati sperimentali si è visto che:

$$\sigma_{0y}^2 = 2\sigma_{0z}^2 \quad [19.128c]$$

parametro che non può mai scendere al di sotto di 3.0 metri. Per poter ottenere comunque i parametri di dispersione dovuti alla turbolenza indotta dal movimento degli autoveicoli, è necessario conoscere il parametro U_c che è legato alla velocità media del vento U (misurata nei pressi del suolo, operativamente ad una quota di 2 m) e l'orientamento θ del segmento stradale rispetto alla direzione del vento. Dalle misure disponibili risulta che:

$$U_c = 1.85 \cdot U^{0.164} \cos^2 \theta \quad [19.128d]$$

I parametri che rappresentano il contributo della turbolenza nel *PBL* alla dispersione degli inquinanti possono essere calcolati in vari modi a seconda delle informazioni meteorologiche e micrometeorologiche disponibili.

Se la conoscenza della turbolenza del *Surface Layer* è limitata alla Classe di Stabilità Atmosferica, allora è conveniente utilizzare per la stima dei parametri di dispersione delle correlazioni derivanti dai dati sperimentali disponibili relativi per arterie stradali reali. Infatti, dalle misure raccolte durante campagne sperimentali fatte nei pressi di arterie stradali statunitensi Rao e Keenan (1980) hanno individuato le seguenti relazioni semi-empiriche (in cui la distanza sottovento x è espressa in km):

$$\sigma_{za} = \begin{cases} 110.62 \cdot x^{0.93198} & \text{situazioni convettive} \\ 86.49 \cdot x^{0.92332} & \text{situazioni adiabatiche} \\ 61.141 \cdot x^{0.93198} & \text{situazioni stabili} \end{cases} \quad [19.129a]$$

$$\sigma_{ya} = 1000 \cdot \frac{\sin \phi}{2.15 \cos \phi} \quad [19.129b]$$

dove l'angolo ϕ (in radianti) vale:

$$\phi = \begin{cases} \frac{18.333 - 1.8096 \cdot \ln x}{57.2958} & \text{situazioni convettive} \\ \frac{14.333 - 1.7706 \cdot \ln x}{57.2958} & \text{situazioni adiabatiche} \\ \frac{12.500 - 1.0857 \cdot \ln x}{57.2958} & \text{situazioni stabili} \end{cases} \quad [19.129c]$$

Se, invece, si dispone dei parametri che caratterizzano la turbolenza nel *SL*, per i due parametri di dispersione si possono utilizzare le varie correlazioni proposte precedentemente per le sorgenti puntuali. Tutte queste relazioni per i parametri di dispersione richiedono che esse siano calcolate ad un ben definita distanza sottovento che non è immediato riconoscere. I vari Autori ipotizzano, per prima cosa, di impiegare l'approssimazione *slender plume* e la maggior parte di essi impiega per il calcolo della distanza sottovento efficace x^{eff} la relazione:

$$x^{eff} = \frac{x}{\cos \theta} \quad [19.130]$$

Effetto della dimensione trasversale del segmento di via.

Finora un generico segmento di strada è stato rappresentato come una sorgente lineare, caratterizzata da una dimensione trasversale nulla. In realtà spesso è necessario tener conto della dimensione trasversale del segmento stradale, soprattutto quando si considerano arterie viarie caratterizzate da un intenso flusso di traffico disposto su più corsie. In questo caso il segmento di strada è più simile ad una sorgente areale che ad una sorgente lineare. Tuttavia, la teoria delle sorgenti di tipo lineare porta a relazioni molto più semplici e pertanto sarebbe interessante impiegarle anche per rappresentare una siffatta realtà. Per poter far questo, si ipotizzi che ogni segmento di strada possieda un numero di corsie N ed una dimensione trasversale complessiva w . Per tener conto del fatto che le differenti corsie ospitano flussi di veicoli quasi totalmente indipendenti, si è fatta l'ipotesi che ciascun segmento si possa modellizzare con N sorgenti di tipo lineare, come è evidente nella **Fig. 19.38**, ciascuna caratterizzata da un tasso di emissione pari a Q/N e separate da una distanza w/N . In questo modo è possibile, almeno in prima approssimazione, tener conto della dimensione trasversale della strada.

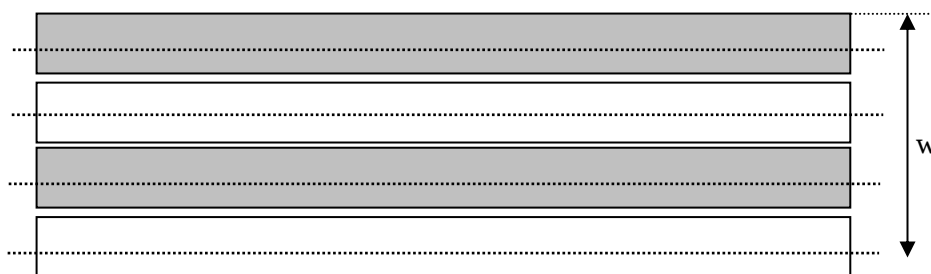


Fig. 19.38: modello per tener conto della dimensione trasversale del segmento di via

Porzione sottovento del segmento stradale

Finora si è sempre supposto che il punto ricettore fosse sottovento all'intero segmento stradale; tuttavia, ci sono situazioni per cui il punto ricettore vede solo una porzione del segmento stradale, mentre la restante porzione gli resta sopravvento. Il trattare questa situazione è piuttosto complesso anche se Venkatram e Horst (2006) forniscono utili elementi in proposito.

19.8.1.3 Limiti del modello e considerazioni conclusive

Questo modello è stato spesso impiegato in situazioni reali e le sue previsioni sono risultate notevolmente realistiche come mostrato nei lavori di Karppinen e al. (2000), Oetl e al. (2001) e Levitin e al. (2005), anche se inevitabilmente presenta dei limiti applicativi.

Il primo limite è costituito dalla forte semplificazione fatta nella descrizione dell'effetto di scia determinata dal flusso degli autoveicoli. La simulazione di questo importante fenomeno, come si è visto, è molto semplice ed in pratica si riduce alla definizione di una *velocità efficace* del vento ed all'introduzione di una componente (costante) che caratterizza la turbolenza meccanica che si sviluppa per l'effetto di scia nella definizione dei parametri di dispersione (trasversale e verticale). Senza dubbio, sarebbe molto opportuno poter disporre di un modello che tenga conto maggiormente di questo fenomeno.

Il modello è di tipo stazionario e ciò, per alcuni versi, è un limite. Tuttavia, quando si vuole sviluppare un modello operativo ("*regulatory*" nel lessico EPA), semplice e veloce, l'unica possibilità realistica è quella di sviluppare un modello di tipo stazionario. Il problema vero nel suo utilizzo sta nella ricerca dei dati meteorologici necessari. Se la dimensione del dominio di calcolo è abbastanza limitata, anche la meteorologia sarà abbastanza omogenea e isotropa (in orizzontale). Pertanto, usando questo modello, è importante selezionare i dati meteorologici tipici del dominio di calcolo, cioè quelli che rappresentano meglio lo stato della porzione principale del

dominio stesso, senza tener conto di situazioni che siano rappresentative di realtà eccessivamente locali. Se fosse necessaria una descrizione più dettagliata di un sito molto complesso dal punto di vista meteorologico e micrometeorologico, sarebbe meglio non utilizzare un modello stazionario, ma piuttosto un modello di tipo non stazionario, in generale più complesso: sicuramente un modello di questo tipo potrà dare una visione più realistica della distribuzione spazio-temporale dell'inquinamento, richiedendo tuttavia come contropartita una quantità di informazioni molto più grande e che non sempre sono disponibili in pratica.

Per come è stato costruito, questo modello è tanto più realistico quanto più il segmento stradale e la direzione del vento sono tra loro perpendicolari. Nonostante siano stati introdotti meccanismi per limitare questa ovvia limitazione, essa comunque risulta evidente quando ci si confronta con le misure reali.

Un'altra limitazione di un modello di questo tipo è che ipotizza una dispersione sulla verticale di tipo Gaussiano e questo non è completamente realistico, soprattutto nelle situazioni fortemente convettive.

Il modello presentato non considera le deposizioni (secche ed umide) e la conversione chimica dell'inquinante emesso. Dato che il Biossido di Azoto ed il particolato sono due dei tipici inquinanti emessi dai veicoli, sarebbe veramente opportuno che i modelli potessero tener conto anche di ciò. In realtà ciò risulta possibile applicando, per le deposizioni, un meccanismo di impoverimento del tipo *source depletion* e per la trasformazione di NO in NO₂ o il *Parcel Method* o il *Metodo Danese*.

19.8.2 SORGENTI AREALI

Le sorgenti areali vengono normalmente impiegate per rappresentare gruppi di piccole sorgenti punto più o meno contigue, specialmente quando tali sorgenti sono di fatto mischiate tra loro dagli effetti di distorsione dovuti alla presenza di edifici. In questa sede inizialmente verrà considerata la situazione di tante sorgenti area contigue, situazione tipica nella modellizzazione delle aree urbane, e successivamente situazioni in cui siano presenti sorgenti area più o meno isolate. In entrambi i casi, il modo consueto con cui vengono modellizzate le sorgenti area è quello di prendere come modello di riferimento il modello Gaussiano *Plume* per sorgenti punto e vedere l'area che emette inquinante come un'infinità di sorgenti puntuali. Questo modo di procedere preclude in generale l'individuazione di una relazione analitica che esprima la concentrazione derivante da una sorgente area in un punto, per questo si è sempre cercato di individuare metodi approssimati per diminuire la difficoltà del problema (Rote, 1980).

19.8.2.1 Il metodo ATDL

Il primo dei due metodi proposti è il metodo denominato *ATDL* sviluppato per tener conto dell'influenza di un gran numero di sorgenti poste nei pressi del suolo e di cui era impossibile una trattazione individuale. Un esempio tipico è un'area urbana nel periodo invernale alle medie ed alte latitudini in cui sono presenti una miriade di punti di emissione corrispondenti agli impianti di riscaldamento degli edifici. Per trattare, almeno in prima approssimazione, questa realtà estremamente complessa è stato messo a punto un metodo molto ingegnoso ma semplice che si fonda sull'applicazione della *filosofia Gaussiana* della dispersione, semplificandola al massimo.

Seguendo Hanna e al. (1982), consideriamo un'area urbana priva di orografia e tale che le variabili meteorologiche presentino una spiccata omogeneità orizzontale. Racchiudiamo quest'area in un dominio di calcolo di forma parallelepipedica avente i lati orizzontali orientati nella direzione W-E ed i lati verticali nella direzione N-S e suddividiamo l'intero dominio in celle quadrate di lato ΔL (per esempio 1 km) ciascuna delle quali globalmente caratterizzata da un tasso di emissione areale Q_j (dove j è un indice associato alla specifica cella) che potrà variare nel tempo. Per rappresentare meglio la realtà, in generale ad un certo istante i vari Q_j saranno tra loro diversi. Tutto ciò è schematicamente rappresentato nella **Fig. 19.39** dove i differenti colori

rappresentano tassi di emissione areale differenti.

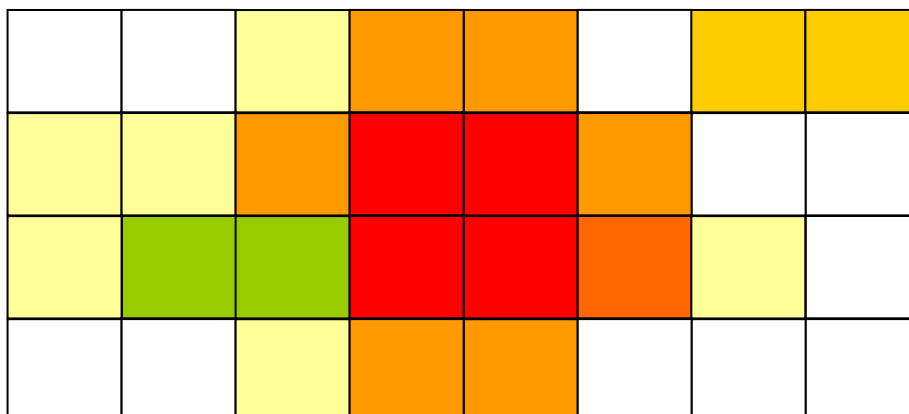


Fig. 19.39: rappresentazione schematica di un'area urbana

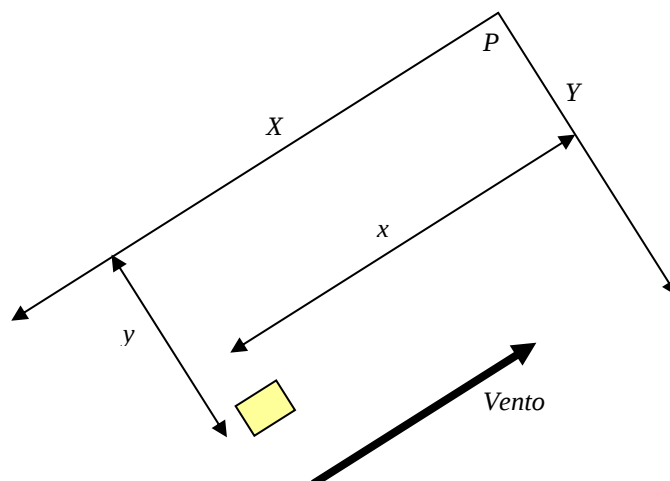


Fig. 19.40: geometria sorgente infinitesima - ricettore

Consideriamo ora la **Fig. 19.40** in cui viene individuato un punto P ricettore in cui ci si pone a misurare la concentrazione media di una data sostanza inquinante (NO_x o PM_{10}) ed in cui è evidenziata in giallo un'area infinitesima $dx \cdot dy$ caratterizzata da un tasso di emissione areale Q . Si definisca un sistema di assi cartesiani centrato nel punto P con l'asse X posto parallelo alla direzione del vento (avente velocità media U) e diretto in senso contrario. Sia x la distanza longitudinale tra il ricettore P (posto al suolo) e la sorgente infinitesima (anch'essa posta al suolo) e sia y la relativa distanza trasversale. Il contributo dC alla concentrazione media C rilevata sperimentalmente nel ricettore P (in generale interno ad una delle sorgenti areali) e causata dalla sorgente infinitesima indicata in figura può essere calcolata con un normale modello Gaussiano *plume* e risulta pari a:

$$dC = \frac{Q \cdot dx \cdot dy}{\pi \sigma_y \sigma_z U} \cdot \exp \left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right] \quad [19.131a]$$

dove σ_y e σ_z sono i parametri di dispersione del pennacchio di inquinante emesso dalla sorgente direttamente proporzionali alla distanza x e dipendenti dalla stabilità atmosferica. Come si nota, nella relazione precedente non compare il termine Gaussiano verticale, visto che sia il punto ricettore che la sorgente sono collocate al suolo. Il tasso di emissione areale Q in generale dipenderà dalla posizione che si considera e quindi sarà $Q(x,y)$. Se ora vogliamo determinare la concentrazione media C (al suolo) derivante dal contributo di tutte le sorgenti areali che emettono

sopravvento al punto ricettore P , basterà integrare la relazione precedente per tutte le distanze longitudinali e trasversali che separano la sorgente dal ricettore, ottenendo:

$$C(P) = \int_0^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Q(x, y)}{\pi \sigma_y \sigma_z U} \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \cdot dy \quad [19.131b]$$

Impiegando l'ipotesi *narrow plume* (Hanna e al., 1982), l'*emission rate* areale efficace dipenderà solo dalla distanza lungo la direzione del vento x e ricordando che:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} \cdot dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad [19.131c]$$

si giunge finalmente alla relazione seguente:

$$C(P) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_0^{\infty} \frac{Q(x, y)}{\sigma_z U} \cdot dx \quad [19.131d]$$

che descrive come la concentrazione media (normalmente oraria) sia il risultato di tutti i contributi sopravvento al punto ricettore. Questa relazione non è ancora completamente operativa e per renderla tale conviene fare due ulteriori ipotesi. La prima è quella di considerare solo quanto evidenziato dalla **Fig.19.41** in cui sono individuabili N celle emittenti (ciascuna con tasso di emissione diverso ma omogenee internamente) sopravvento ad una cella (indicata col pedice 0) al cui centro viene posto il punto ricettore. In sostanza questa geometria suggerisce che la concentrazione in un punto è determinata dalle sorgenti immediatamente sopravvento allo stesso ed in misura trascurabile da quelle laterali, grazie all'ipotesi *slender plume*.

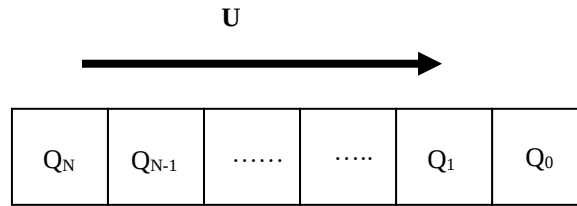


Fig. 19.41: disposizione lungo la direzione del vento delle celle che contribuiscono alla concentrazione nella cella di indice 0

Non è difficile verificare che la relazione (19.131d), detto ΔL il lato della cella quadrata, si riduce alla forma:

$$C(P) = \frac{\sqrt{2/\pi}}{U} \cdot \left\{ \int_0^{\Delta L/2} \frac{Q_0}{\sigma_z} dx + \int_{\Delta L/2}^{3\Delta L/2} \frac{Q_1}{\sigma_z} dx + \dots \right\} \quad [19.132a]$$

La seconda ipotesi consiste nel considerare una ben precisa forma funzionale per il parametro di dispersione verticale σ_z . Dato che è altamente probabile che non si disponga di misure locali dirette dei parametri caratterizzanti la turbolenza atmosferica, è più semplice ipotizzare di impiegare per quantificare la capacità disperdente dell'atmosfera urbana le Classi di Stabilità Atmosferica. Come abbiamo visto al punto 19.3.2.2, la forma più semplice per quantificare i parametri di dispersione verticale è quello di ipotizzarne la forma funzionale seguente:

$$\sigma_z = a \cdot x^b \quad [19.132b]$$

dove i coefficienti a e b dipendono dalla stabilità come indicato nella **Tab. 19.8**.

Stabilità	<i>a</i>	<i>b</i>
Elevata Convettività	0.41	0.91
Convettività	0.33	0.86
Adiabaticità	0.22	0.80
Moderata stabilità notturna	0.15	0.75
Alta stabilità notturna	0.06	0.71

Tab. 19.8: coefficienti della relazione (19.128) per i diversi tipi di stabilità

Tenendo conto di questa forma funzionale del parametro di dispersione verticale ed inserendola nella (19.132a) otteniamo che la concentrazione media (al suolo) di inquinante può essere descritta in generale nel punto *P* dalla relazione seguente:

$$C(P) = \frac{\sqrt{2/\pi}}{a \cdot (1-a) \cdot U} \cdot \left(\frac{\Delta L}{2}\right)^{1-b} \cdot \left\{ Q_0 + \sum_{i=1}^N Q_i \cdot [(2i+1)^{1-b} - (2i-1)^{1-b}] \right\} \quad [19.132c]$$

Questa relazione può essere ulteriormente compattata e semplificata giungendo alla ben nota relazione seguente che, tra l'altro, evidenzia come la concentrazione media di un inquinante sia inversamente proporzionale alla velocità media del vento:

$$C(P) = \frac{\sqrt{2/\pi}}{a \cdot (1-a) \cdot U} \cdot \left(\frac{\Delta L}{2}\right)^{1-b} \cdot \sum_{i=1}^N \beta_i \cdot Q_i \quad [19.132d]$$

Nella **Tab. 19.9** vengono calcolati i valori dei coefficienti β_i nelle varie condizioni di stabilità atmosferica nel caso in cui le sorgenti areali sopravento al punto ricettore siano $N = 5$. Va ricordato che β_0 è il peso che hanno le emissioni presenti nella cella in cui risiede il punto ricettore, mentre β_i ($i = 1, \dots, N$) è il peso che hanno le emissioni relative alla generica cella i -esima sopravento al punto ricettore. Come si vede, la concentrazione nel punto ricettore è principalmente dovuta alle emissioni proprie della cella in cui risiede, anche se contribuiscono alcune delle celle sopravento.

	β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
Elevata Convettività	1.00	0.10	0.05	0.04	0.03	0.02
Convettività	1.00	0.17	0.09	0.06	0.05	0.04
Adiabaticità	1.00	0.25	0.13	0.10	0.08	0.06
Moderata stabilità notturna	1.00	0.32	0.18	0.13	0.11	0.09
Elevata stabilità notturna	1.00	0.38	0.22	0.16	0.13	0.11

Tab. 19.9: pesi delle emissioni sopravento il punto ricettore

Nell'esempio riportato in **Tab. 19.9** si vede come nelle situazioni convettive in pratica è solo la cella immediatamente sopravento che contribuisce, mentre alle elevate stabilità notturne il numero di celle sopravento che contribuiscono alla concentrazione nel punto ricettore sono decisamente più numerose. L'estrema semplicità di questo modello può essere sfruttata per realizzare valutazioni preliminari di qualità dell'aria in un'area urbana ed anche per verificare l'efficacia di interventi di riduzione delle emissioni nelle varie celle del dominio. Naturalmente un limite in tutto ciò è il non poter tener conto, neppure in maniera semplice, della chimica dell'atmosfera.

19.8.2.2 Il metodo ISC3

Il modello che si propone ora è stato introdotto in uno dei più famosi ed utilizzati modelli Gaussiani *plume* realizzati dall'*US Environmental Protection Agency* a scopo *regulatory* ed è descritto nel lavoro di Atkinson e al., (1997). Come anticipato, questo metodo è più adatto, rispetto al precedente, a trattare sorgenti areali di tipo industriale che situazioni urbane. Si consideri la **Fig. 19.42** in cui è rappresentata una sorgente area di forma rettangolare ed un sistema di riferimento cartesiano ortogonale con l'origine centrata sul punto ricettore con l'asse *x* orientato in

senso opposto alla direzione da cui spira il vento.

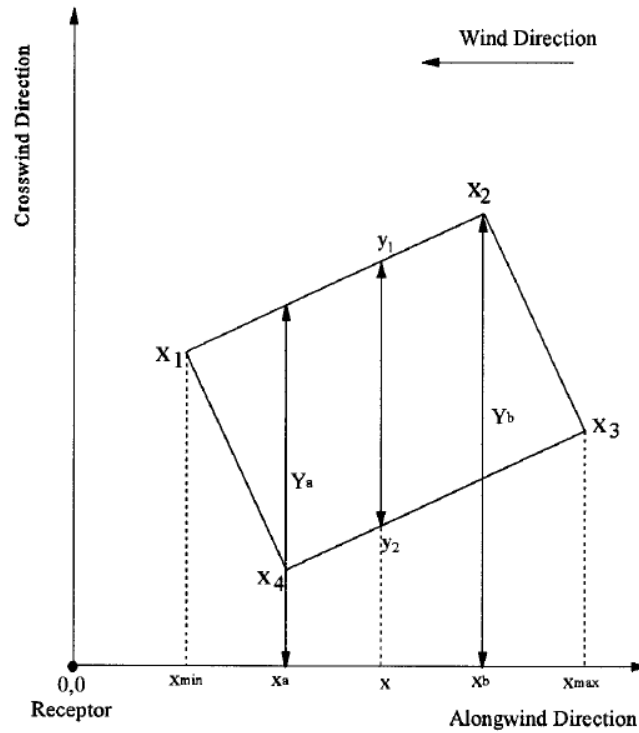


Fig.19.42: sorgente area e suo sistema di riferimento (Atkinson et al. 1997)

Senza entrare nei dettagli, la concentrazione media causata dalla sorgente area in un punto ricevitore $R(0,0)$ posto all'origine del sistema di assi può essere determinata dalla relazione seguente:

$$C(0,0) = Q \cdot \int_{x_1}^{x_4} f(x) \cdot e(p_1) \cdot dx - Q \cdot \int_{x_1}^{x_2} f(x) \cdot e(p_2) \cdot dx +$$

$$Q \cdot \int_{x_4}^{x_3} f(x) \cdot e(p_1) \cdot dx - Q \cdot \int_{x_2}^{x_3} f(x) \cdot e(p_2) \cdot dx +$$
[19.133a]

nella quale Q è il tasso di emissione della sorgente area ($\text{g} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-2}$) e in cui compaiono le variabili $p_1 = y_1/\sigma_y$ e $p_2 = y_2/\sigma_y$. Nella relazione precedente compaiono anche le funzioni $e(p_1)$ ed $e(p_2)$ che sono date dalle relazioni seguenti:

$$e(p_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{p_1} \exp[-0.5p^2] \cdot dp \quad e(p_2) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{p_2} \exp[-0.5p^2] \cdot dp$$
[19.133b]

ed è immediato constatare che esse altro non sono che la cumulata di una distribuzione Normale Standardizzata di cui si hanno ottime funzioni approssimanti (si veda per esempio Abramowitz e Stegun, 1972). In particolare, una di esse di semplice utilizzo è la seguente:

$$e(p) \cong \frac{1}{2} \cdot [1 + \text{sgn}(p)] \cdot \sqrt{1 - \exp\left(-\frac{2p^2}{\pi}\right)}$$
[19.133c]

dove $\text{sgn}(p) = 1$ se $p > 0$ mentre $\text{sgn}(p) = -1$ se $p < 0$.

La funzione $f(x)$ presenta forme diverse a seconda della stabilità atmosferica. In situazioni stabili o con altezza di rimescolamento estremamente elevata si ha che:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}U\sigma_z} \cdot \left(\exp\left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right) \quad [19.133d]$$

dove H è la quota di emissione, mentre nelle situazioni convettive e per distanze sottovento tali che $\sigma_z > 1.6z_i$, si ha che:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}Uz_i} \quad [19.133e]$$

Sempre nelle situazioni convettive e a distanze sottovento tali per cui $\sigma_z < 1.6z_i$ vale la relazione prevista per le riflessioni multiple sia al suolo che all'altezza di rimescolamento così espressa:

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}U\sigma_z} \cdot \sum_{N=-\infty}^{\infty} \left(\exp\left[-\frac{(z-H+2Nz_i)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z+H+2Nz_i)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right) \quad [19.133f]$$

La sommatoria presente nella relazione precedente converge rapidamente. In pratica è sufficiente considerare solo l'indice N tra -4 ÷ $+4$. Ovviamente, come si è visto al punto 19.1.2, è possibile sostituire questa relazione con l'approssimazione di Yamartino.

Questo metodo, adatto come detto principalmente a sorgenti area di tipo industriale, si è dimostrato estremamente accurato, anche se non è completamente analitico.

19.8.3 SORGENTI VOLUME

Una sorgente di questo tipo è un volume che complessivamente emette uno o più inquinanti. Tale volume può essere localizzato sia a livello del suolo che ad una certa altezza al di sopra di esso. In teoria si potrebbe applicare la filosofia di base e considerare il volume come un insieme tridimensionale di infinite sorgenti puntuali di dimensione ed emissione infinitesima. Tuttavia, la complessità computazionale di un modello siffatto è decisamente elevata e quindi si preferisce nelle applicazioni pratiche seguire una via più semplice, ma decisamente più approssimata che, tra l'altro, non prevede che i punti ricettori si collochino all'interno della sorgente volume. Per questo, la maniera consueta di modellizzare una sorgente volume consiste nel considerarla *una sorgente puntiforme con un pennacchio allargato già all'origine*. Per fare ciò si ipotizza in realtà che la sorgente volume sia il risultato di una sorgente puntiforme ideale posta ad una distanza sopravvento al volume che, nel punto in cui è localizzato il baricentro del volume, presenti un pennacchio di una dimensione proporzionale al volume stesso. In pratica si devono determinare:

- i parametri di dispersione iniziali del *plume* della sorgente virtuale, proporzionali alle dimensioni della sorgente volume;
- le distanze sopravvento di tale sorgente virtuale.

Si consideri inizialmente il problema della determinazione dei parametri di dispersione iniziali. Sia L la dimensione caratteristica del volume (visto come un parallelepipedo) trasversalmente alla direzione di provenienza del vento. Si può porre come dispersione orizzontale iniziale il valore seguente:

$$\sigma_{y0} = \frac{L}{4.3} \quad [19.134a]$$

Se poi la sorgente volume ha una dimensione verticale caratteristica pari ad H , il parametro di dispersione verticale iniziale è dato da:

$$\sigma_{z0} = \frac{H}{2.15} \quad [19.134b]$$

Una volta noti i parametri di dispersione iniziale, è possibile determinare la posizione sopravvento della sorgente puntiforme virtuale x_{vy} e x_{vz} . In effetti, una volta definite le relazioni funzionali per i due parametri di dispersione, le distanze laterale e verticale della sorgente virtuale sono determinate risolvendo le relazioni seguenti:

$$\sigma_y(x_{vy}) = \sigma_{y0} \quad \sigma_z(x_{vz}) = \sigma_{z0} \quad [19.134c]$$

Nota la posizione sopravvento e l'elevazione della sorgente virtuale, è possibile modellizzare l'effetto della sorgente volume usando il normale modello Gaussiano *plume* per una sorgente puntuale priva di galleggiamento e di flusso di quantità di moto (con *plume rise* nullo, quindi).

Un modo alternativo di procedere è quello di non considerare una sorgente virtuale, ma di ipotizzare che nel baricentro della sorgente volume sia localizzata una equivalente sorgente puntuale dotata di dispersione iniziale sia in senso trasversale che verticale. In questo caso, ad una generica distanza sottovento x relativa al baricentro della sorgente volume i parametri di dispersione *effettivi* saranno la somma quadratica della dispersione iniziale e di quella derivante dalla turbolenza presente. In pratica si avrà che:

$$\sigma_y^2(x) = \sigma_{y0}^2 + \sigma_{ya}^2 \quad \sigma_z^2(x) = \sigma_{z0}^2 + \sigma_{za}^2 \quad [19.134d]$$

dove σ_{ya} e σ_{za} sono i due parametri dispersione di una normale sorgente puntuale.

Tutto ciò rappresenta molto bene sorgenti volume isolate. Spesso, tuttavia, alcune situazioni pratiche, che richiedono una modellizzazione di questo tipo, presentano alcune complicazioni aggiuntive. Si pensi per esempio ad una strada a grande traffico sopraelevata: è sicuramente una sorgente volume di lunghezza molto elevata. Per la sua modellizzazione è conveniente suddividerla in un numero elevato di volumi adiacenti, per ognuno dei quali si applica il modello sopra presentato, con una sola variante. Infatti, si è visto che la modellizzazione di una sorgente volume molto sviluppata in lunghezza con un insieme di volumi di dimensioni ridotte adiacenti di dimensione trasversale caratteristica L e verticale H richiede che i parametri di dispersione iniziali vengano calcolati nella maniera seguente:

$$\sigma_{y0} = L/2.15 \quad \sigma_{z0} = H/2.15 \quad [19.134e]$$

Questo modello semi-empirico molto semplice, incorporato in un modello Gaussiano *plume*, lo rende capace di studiare situazioni di elevato interesse pratico.

19.9 MODELLI STAZIONARI IBRIDI

Il Modello Gaussiano Stazionario *Plume*, con la sua semplice ed accattivante forma analitica, è sicuramente il modo più semplice per descrivere quantitativamente la dispersione di un inquinante nel *PBL* e, come abbiamo visto finora, è stato per lungo tempo lo strumento più utilizzato nella stima preliminare dell'impatto sulla qualità dell'aria di una generica sorgente emittente, preferibilmente industriale. La sua *formale* deduzione analitica dalla equazione generale Euleriana del trasporto e della diffusione turbolenta di una sostanza in aria lo rendeva, inoltre, decisamente *tranquillizzante*. Proprio per questo, il modello Gaussiano, come si è visto, è stato esteso in maniera semiempirica in modo da renderlo capace di descrivere con sufficiente realismo non solo le emissioni prodotte da ciminiere industriali, ma anche le emissioni prodotte da sorgenti linea, come per esempio le emissioni prodotte dal traffico auto veicolare, le sorgenti area (per esempio le zone abitate) e le sorgenti volume che spesso rappresentano le emissioni di interi complessi industriali). Inoltre, sempre in modo semi-empirico, è stato possibile inserire semplici meccanismi capaci di tener conto in modo realistico delle deposizioni secche ed umide, della chimica degli Ossidi di Azoto e dell'Ozono ed anche della presenza di ostacoli posti nei pressi dell'emissione. Tutto ciò ha fatto del Modello Gaussiano *Plume* uno strumento operativo insostituibile in numerosissime applicazioni pratiche, inducendo di conseguenza la realizzazione di numerosi codici di calcolo che lo implementavano. Un esempio importante e significativo è dato dall'US-EPA che egli ultimi decenni del secolo scorso ha prodotto numerosi codici di questo genere di cui il codice ISC3 è sicuramente il rappresentante più autorevole.

Con l'aumentare della disponibilità di misure sperimentali realizzate in ambiente reale e in laboratorio risultava però subito evidente il limite intrinseco ad ogni modello Gaussiano *Plume*.

Questo limite può essere riassunto semplicemente nella constatazione che il comportamento di un tale modello, indipendentemente dalla sua implementazione in uno specifico codice numerico, era decisamente realistico in condizioni poco convettive e poco stabili, quindi in condizioni circa-adiabatiche, ma divergeva profondamente dalla realtà nelle situazioni altamente convettive ed altamente stabili. Mentre le condizioni di elevata convettività erano ben documentate dalle misure sperimentali disponibili oltre che da solide fondamenta teoriche, le seconde, cioè le condizioni di elevata e persistente stabilità, solo ora risultano più facilmente studiabili e documentabili grazie alle campagne sperimentali realizzate nelle zone artiche ed antartiche. In pratica, la Fisica della turbolenza del *PBL* presente nei normali modelli Gaussiani che rappresentava le situazioni convettive e stabili era decisamente inadeguata a descrivere i complessi meccanismi che dominano la dispersione degli inquinanti in aria. D'altro canto, va ricordato che l'unica informazione sulla turbolenza atmosferica accettata dalla maggior parte dei modelli Gaussiani Stazionari di prima generazione era la classe di stabilità atmosferica, concetto molto aggregato, di definizione non univoca e manifestamente ambiguo in molte situazioni convettive e stabili. Per questo, lo sforzo fatto in questi ultimi decenni è stato proprio quello di inserire nell'edificio logico dei modelli stazionari a pennacchio informazioni più adatte a descrivere lo stato di turbolenza del *PBL* e le capacità dispersive relative, come abbiamo visto in precedenza.

Il primo passo è stato quello di collegare funzionalmente i parametri di dispersione (σ_y e σ_z) ai parametri caratteristici del *PBL* ed in particolare alla deviazione standard della componente trasversale σ_v e verticale del vento σ_w , alla *friction velocity* u_* , al flusso turbolento di calore sensibile H_0 e all'altezza del *PBL* z_i . Ciò ha comportato la progressiva abolizione del concetto di categoria di stabilità atmosferica. I principali modelli di questo tipo sono il modello SHORTZ e TUPOS realizzati dalla US-EPA ed il modello OML (*Gaussian Danish Plume Model*).

Il secondo passo è consistito in una descrizione più realistica dell'innalzamento del pennacchio che, fino ad allora, era determinato mediante le relazioni di Briggs, valide prevalentemente in condizioni adiabatiche e stabili. L'ormai pratica disponibilità, in molte situazioni reali, di misure in quota della velocità e della direzione del vento ha consentito una descrizione decisamente più realistica della prima fase di innalzamento del *plume*. Il principale esempio di questo tipo è costituito dal già citato modello OML, sicuramente il più completo da questo punto di vista. Quanto abbiamo descritto in precedenza si riferisce alla massima espansione possibile del concetto di modello Gaussiano *plume* e si può asserire che, senza ombra di dubbio, il modello OML rappresenta il massimo che un modello di questo tipo possa fare. In pratica, OML è in grado di descrivere quantitativamente e realisticamente situazioni quasi adiabatiche come quelle illustrate nella **Fig. 19.43**, ma non riesce a *catturare* le situazioni di elevatissima convettività come quelle mostrate nella **Fig. 19.44** (o nella **Fig. 1.28**) in cui sono attivi i grandi vortici turbolenti che spazzano l'intero *PBL*. E questa è una grossa limitazione operativa!

Da questa evidenza si è partiti abbandonando il concetto di dispersione Gaussiana verticale del *plume* nelle situazioni convettive e questa parte del capitolo è interamente dedicata alla formulazione di un modello, sempre stazionario, che però fosse in grado di descrivere questa complessa realtà la cui evidenza emergeva dalle numerose esperienze numeriche e sperimentali disponibili. Un modello di questo genere tradizionalmente viene chiamato *Modello Stazionario Ibrido*. Inizialmente, la ricerca su questo tema, che proponeva modelli stazionari di tipo non Gaussiano, è proceduta in tono minore, in qualche modo intimidita dalla forte popolarità ormai acquisita dai modelli Gaussiani *plume* e dal fatto che questi modelli erano ormai entrati nell'uso comune, ma una decisiva accelerazione al loro sviluppo ed alla loro applicazione ebbe luogo quando venne pubblicato un celebre articolo di Hanna e Paine (1989) in cui, finalmente, si ebbe il coraggio di affermare chiaramente l'inadeguatezza insita nei modelli Gaussiani tradizionali. In particolare, gli Autori scrivono:

“ *When the concentrations* (quelle ottenute sperimentalmente nella celebre campagna del Kincaid e quelle ottenute da simulazioni modellistiche impiegando tradizionali modelli Gaussiani US-EPA) *were paired in space and time, none of the*

*models predicted the concentration field **with any accuracy**, e.g. the correlation coefficients between observed and predicted concentrations were often negative.*
.....”.

Questa affermazione, forse un po' eccessiva, segna l'inizio dell'inevitabile e definitivo declino dei modelli Gaussiani tradizionali e la nascita dei modelli di tipo ibrido. Gli esempi più importanti sono il modello CTDMPPLUS (US-EPA) (Perry e al., 1989, 92), il modello HPDM (Hanna e Chang, 1991) ed il modello US-EPA AERMOD (Perry e al, 1995). Questi tre modelli rappresentano tre distinti esempi di interpretazione del concetto di modello ibrido.

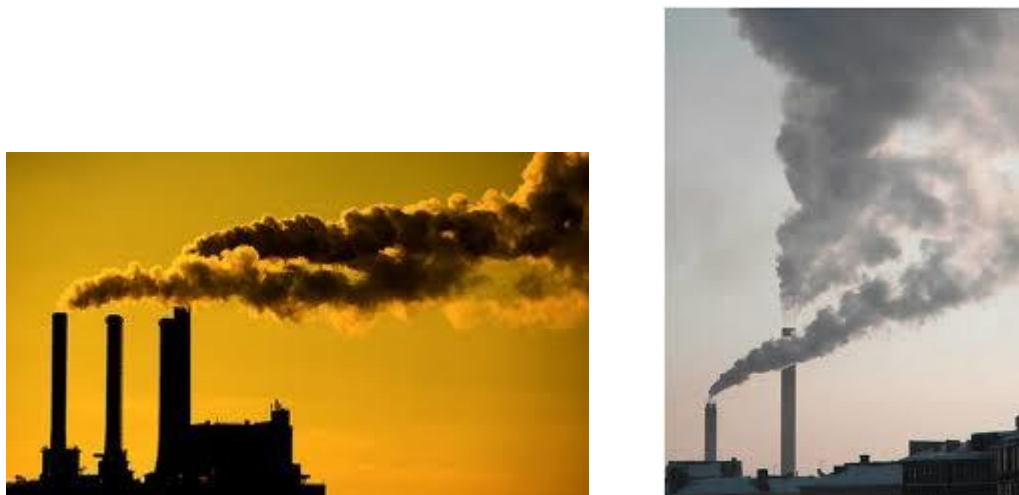


Fig. 19.43: due esempi di dispersione in situazioni quasi adiabatiche



Fig. 19.44: due esempi di dispersione in situazioni altamente convettive

Dalla teoria del *PBL* convettivo è noto come il riscaldamento del suolo, dovuto all'irraggiamento solare, produca un flusso ascendente di calore sensibile, responsabile della generazione e del mantenimento di vortici di grandi dimensioni (gli *updraft* e i *indraft*) che rimescolano l'intero *PBL*, dal suolo allo strato di *entrainment*. Questa struttura fisica è estremamente complessa e, a prima vista, parrebbe velleitario cercare di definire un modello operativo capace di descrivere con realismo la dispersione di sorgenti a bassa ed alta quota in queste condizioni. Viceversa, la storia dei modelli ibridi è un notevole esempio di fattiva collaborazione tra ricercatori sperimentali e modellisti, tra mentalità teoriche e ingegneristiche, tutte volte a condensare la complessità del fenomeno entro un modello che doveva possedere le caratteristiche seguenti:

- non doveva essere troppo complesso, per non scoraggiarne l'utilizzo,
- doveva essere algebrico e non differenziale, per limitarne la complessità e per renderlo più comprensibile,
- doveva catturare l'essenziale della fisica del fenomeno della dispersione entro il *PBL* convettivo.

Anche se, a prima vista, queste caratteristiche possono sembrare impossibili da soddisfare, il risultato di tale ricerca è stato estremamente interessante ed utile: in effetti sono stati prodotti molti modelli, di cui quelli citati sono i più significativi, che hanno una struttura abbastanza semplice da renderli adatti ad essere impiegati nelle applicazioni ingegneristiche, là dove finora venivano impiegati solo i modelli Gaussiani Stazionari *plume*.

I Modelli Stazionari Ibridi sono stati motivati sicuramente dall'incapacità del Modello Gaussiano tradizionale nel trattare la dispersione di una sostanza in un *PBL* altamente convettivo. Tuttavia, la dispersione Gaussiana è ben lontana da ciò che succede anche nelle situazioni di stabilità elevata e persistente che, fino ad un decennio fa, era scarsamente documentata dalle misure sperimentali e di laboratorio. Solo con le osservazioni intensive dell'ultimo ventennio condotte nelle zone artiche ed antartiche è risultato evidente la complessità insita in queste condizioni in cui spesso sia la turbolenza convettiva che anche la turbolenza meccanica sono talmente ridotte da giungere a situazioni in cui i Numeri di Richardson raggiungono il valore critico. Ad oggi, la conoscenza teorica e sperimentale delle situazioni di elevata e persistente stabilità sono ben più scarse e controverse di quel che sarebbe auspicabile e di conseguenza è ben difficile ottenere un modello di dispersione che realmente rappresenti queste situazioni. Curiosamente, nello sviluppo dei Modelli Ibridi, i vari ricercatori hanno comunque cercato in tutti i modi di introdurre in essi alcune delle conoscenze disponibili per queste situazioni estreme, facendo dei Modelli Ibridi uno strumento operativo ragionevolmente completo. Comunque, mentre le situazioni convettive sono ben rappresentate dai modelli ibridi, quelle ad elevata stabilità lo sono molto meno.

Il modello ibrido più noto ed utilizzato è sicuramente il modello AERMOD che, partendo dalla struttura presentata da Perry et al. (1989) ha subito una continua evoluzione. Infatti, una prima e più profonda sistematizzazione del modello è documentata nel lavoro di Cimorelli et al. (2005) confrontata con numerose campagne sperimentali (Perry et al. 2005). Questa evoluzione è continuata per oltre un decennio. Ad oggi, la struttura del modello è quella presentata da Cimorelli et al. (2021). Nei paragrafi che seguono presenteremo la teoria dei Modelli Ibridi, prendendo a riferimento come modello paradigma il modello US-EPA AERMOD (Cimorelli et al. 2021). Descriveremo inizialmente la sua configurazione nelle situazioni convettive, presentandone tutti i dettagli implementativi, e alla fine del paragrafo mostreremo anche come tale modello affronti in maniera non convenzionale le situazioni stabili. Nell'esposizione seguiremo prevalentemente il lavoro di Weil (1988) per spiegarne la filosofia di fondo ed il lavoro di Cimorelli et al. (2021) per spiegare in maniera sintetica e semplificata la struttura algoritmica del modello.

19.9.1 LA CONCENTRAZIONE MEDIA

19.9.1.1 Considerazioni Generali

Prima di iniziare lo studio della Teoria dei Modelli Ibridi, è opportuno rivisitare (Misra 1982, Venkatram 1983) il concetto di concentrazione media in un punto dello spazio causata da una sorgente emittente puntuale impiegando, almeno come strumento logico, il concetto di particelle già introdotte al Cap. 18 e della loro probabilità di presenza nello spazio. Consideriamo, a questo proposito, un territorio completamente piatto e orizzontalmente omogeneo in cui sia presente una sorgente puntuale che emette ad una quota h una generica sostanza chimicamente non reattiva con un tasso di emissione costante pari a Q ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) e trascuriamo, per il momento qualsiasi forma di galleggiamento della sostanza emessa. Ipotizziamo, inoltre, che il *PBL* si trovi in una condizione convettiva, stazionaria ed omogenea e che la velocità media del vento (che per il momento supponiamo costante con la quota) sia pari a U .

L'emissione *continua* di inquinante la modellizziamo ora come il rilascio di N particelle identiche nell'unità di tempo ciascuna delle quali possiede una quantità di sostanza inquinante pari a Q/N . Ovviamente, se N tende all'infinito, ritroviamo un'emissione continua. Queste particelle, una volta emesse, viaggeranno nell'aria trasportate dal vento medio e dalla turbolenza e la loro traiettoria a priori potrà essere qualunque a causa della turbolenza del *PBL*. Esse, una volta emesse, potranno avere direzioni e angolazioni rispetto all'orizzontale a priori qualsiasi; tuttavia,

la maggior probabilità di incontrarle sarà nello spazio sottovento al punto di emissione. Comunque, a differenza di quanto faremo al Cap. 22, non siamo interessati ora a descrivere la traiettoria delle singole particelle, ma il loro comportamento medio. Per quantificare, poi, i concetti, fissiamo un sistema di riferimento Cartesiano ortogonale centrato alla base del punto di emissione, con l'asse X diretto nella direzione verso cui spira il vento, con l'asse Z verticale e con l'asse Y orizzontale, ma trasversale a X .

Consideriamo, ora, un punto P sottovento alla sorgente di coordinate (x,y,z) ed individuiamo attorno ad esso nel piano YZ una superficie infinitesima S di estensione $dy \cdot dz$. Durante un intervallo infinitesimo dt l'aria corrispondente alla superficie S si sarà spostata sottovento di una quantità dx pari a $dx = U \cdot dt$ individuando quindi un volume infinitesimo $V = U \cdot dt \cdot dy \cdot dz$. Se $C(x,y,z)$ è la concentrazione media della sostanza emessa misurabile nel punto P , allora nell'intervallo infinitesimo dt giungeranno alla superficie S un numero $n(x,y,z)$ di particelle (non sappiamo quante e non ci interessa particolarmente saperlo), ciascuna delle quali conterà la massa Q/N di sostanza emessa. Quindi nell'intervallo infinitesimo considerato dt , il flusso di sostanza attraverso S sarà pari a:

$$F = Q \frac{n(x,y,z)}{N} \cdot dt \quad [19.135a]$$

che, per la conservazione della massa, dovrà essere pari alla massa contenuta nel volume infinitesimo V , centrato su P . In pratica si avrà che:

$$Q \frac{n(x,y,z)}{N} \cdot dt = C(x,y,z) \cdot U \cdot dt \cdot dydz \quad [19.135b]$$

cioè:

$$C(x,y,z) = \frac{Q}{U} \cdot \frac{n(x,y,z)}{N \cdot dydz} \quad [19.135c]$$

Il numero N di particelle in cui abbiamo suddiviso l'emissione continua della sorgente sarà elevatissimo e quando N tende all'infinito, per quel che abbiamo visto al Cap.3, individuiamo nella funzione di densità di probabilità congiunta $p_{yz}(x,y,z)$ la variabile seguente:

$$p_{yz}(x,y,z) = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{n(x,y,z)}{N \cdot dy \cdot dz} \right) \quad [19.135d]$$

Quindi, alla fine di queste considerazioni, la concentrazione media C nel punto P considerato sarà espressa dalla generica relazione:

$$C(x,y,z) = \frac{Q}{U} \cdot p_{yz}(x,y,z) \quad [19.136]$$

che ha validità del tutto generale. Essa asserisce che la concentrazione media nel punto P è direttamente proporzionale alla probabilità congiunta di trovare le particelle emesse dalla sorgente nel punto dello spazio $P(x,y,z)$ ed il fattore di proporzionalità è il rapporto tra il tasso di emissione (costante) e la velocità media del vento.

Questa relazione può essere, però, semplificata in due aspetti. In primo luogo, ricordando che la situazione meteorologica considerata è stazionaria ed orizzontalmente omogenea, in questo caso la densità di probabilità congiunta $p_{yz}(x,y,z)$ non dipenderà dalla distanza sottovento x . In secondo luogo, le misure disponibili hanno dimostrato che è decisamente corretto ipotizzare che il movimento delle particelle nella direzione y sia completamente indipendente dal movimento nella direzione z . In questo caso, tra le densità di probabilità $p_y(y)$ e $p_z(z)$ e la densità di probabilità congiunta $p_{yz}(y,z)$ varrà la relazione:

$$p_{yz}(x,y,z) = p_y(y) \cdot p_z(z) \quad [19.137]$$

Sulla base di tutto ciò, la relazione generale per la concentrazione media nel punto $P(x,y,z)$ si ridurrà alla più semplice forma seguente:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{U} \cdot p_y(y) \cdot p_z(z) \quad [19.138]$$

che sarà l'unica che utilizzeremo ampiamente nel seguito.

Esercizio 19.9

Dimostrare come la relazione generale della concentrazione media (19.138) rappresenti anche il normale Modello Gaussiano Plume.

Questa relazione è del tutto generale ed assume un'espressione operativa solo quando si esplicitano le funzioni di densità di probabilità $p_y(y)$ e $p_z(z)$. Da quanto abbiamo visto in precedenza, il Modello Gaussiano Plume assume sia nella direzione y che nella direzione z una dispersione perfettamente Gaussiana. Pertanto, la densità di probabilità nella direzione y non potrà che essere della forma:

$$p_y(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_y} \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)$$

mentre, tenendo conto della quota di emissione h , poniamo nella direzione z :

$$p_z(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_z} \cdot \exp\left(-\frac{(z-h)^2}{2\sigma_z^2}\right)$$

Sostituendo queste due densità di probabilità otteniamo immediatamente la formula Gaussiana Plume in assenza di riflessione al suolo. Se, però, vogliamo considerare anche ciò, possiamo ipotizzare che siano operative contemporaneamente due sorgenti emmissive, una speculare all'altra rispetto al piano orizzontale. In questo caso:

$$p_z(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_z} \cdot \left[\exp\left(-\frac{(z-h)^2}{2\sigma_z^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z+h)^2}{2\sigma_z^2}\right) \right]$$

Usando questa densità di probabilità nella relazione (19.138) otteniamo immediatamente la formula Gaussiana Plume con la riflessione al suolo. Con logiche analoghe possiamo trattare anche il caso delle riflessioni multiple al suolo ed alla sommità del PBL

Di notevole utilità pratica è la Concentrazione Trasversale Integrata $C^y(x, y, z)$ definita in generale come:

$$C^y(x, z) = \int_{-\infty}^{+\infty} C(x, y, z) \cdot dy \quad [19.139a]$$

Se per la concentrazione media $C(x, y, z)$ si usa la relazione generale (19.138) allora l'espressione generale per $C^y(x, z)$ è data da:

$$C^y(x, z) = \frac{Q}{U} \cdot p_z(z) \quad [19.139b]$$

Come si vede, essa è inversamente proporzionale alla velocità media del vento, direttamente proporzionale al tasso di emissione, ma soprattutto è direttamente proporzionale alla densità di probabilità di avere alla quota z una particella emessa dalla sorgente.

Il problema, ora, sta nell'individuare una relazione che legghi la densità di probabilità $p_z(z)$ (ben difficile da misurare in pratica) alla densità di probabilità $p_w(w)$ che descrive la statistica delle fluttuazioni verticali dell'aria e quindi delle fluttuazioni della velocità verticale delle particelle. Questa densità di probabilità è molto più accessibile sperimentalmente. Per fare ciò è opportuno ricordare il *Teorema RVT (Random Variable Transformation)* della Statistica (si veda per esempio Gillespie, 1992) secondo cui, se x è una variabile stocastica con *pdf* $p_x(x)$, y è un'altra variabile stocastica con *pdf* $p_y(y)$ e se esiste una relazione funzionale invertibile $y = f(x)$ tra le due variabili stocastiche, allora tra $p_x(x)$ e $p_y(y)$ esiste la relazione seguente:

$$p_y(y) = p_x(x) \cdot \left| \frac{dx}{dy} \right| \quad [19.139c]$$

Se si sostituisce la variabile x con la velocità verticale delle particelle w e la variabile y con la relativa quota z , dalla relazione precedente si ha che:

$$p_z(z) = p_w(w) \cdot \left| \frac{dw}{dz} \right| \quad [19.139d]$$

Quindi, per l'invertibilità della relazione tra le variabili z e w , la relazione generale (19.139b) può essere riscritta vantaggiosamente come:

$$C^y(x, z) = \frac{Q}{U} \cdot p_w(w) \cdot \left| \frac{dw}{dz} \right| \quad [19.140a]$$

Bisogna, a questo punto, individuare la densità di probabilità $p_w(w)$ ed il valore di dw/dz sulla base della Fisica e delle evidenze sperimentali.

Iniziamo con l'individuazione di dw/dz . Ognuna delle particelle con cui abbiamo schematizzato l'emissione continua possiede una propria velocità le cui componenti cartesiane vanno definite opportunamente. Dato che nei ragionamenti che seguiranno si opererà sulla Concentrazione Integrata Trasversale C^y , le uniche due componenti di interesse della velocità delle singole particelle sono quella orizzontale e quella verticale. Per quanto riguarda la componente orizzontale del moto, essa sarà pari alla velocità media di traslazione dell'aria nel *PBL*. Avendo ipotizzato una velocità media costante con la quota, essa sarà pari a U . La componente verticale w del moto di ogni particella sarà ovviamente descritta dalla variazione nel tempo della quota z della stessa e quindi la relativa velocità verticale sarà per definizione pari a:

$$w = \frac{dz}{dt} = \frac{dz}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = U \cdot \frac{dz}{dx} \quad [19.140b]$$

A priori, la componente w potrà variare in modo imprevedibile, tuttavia alcune considerazioni possono semplificare la situazione. In primo luogo, nel Cap. 18 abbiamo dedotto euristicamente una relazione di tipo stocastico che descriveva il moto di una particella rilasciata in un *PBL* turbolento. Essa è la ben nota equazione di Langevin che utilizzeremo appieno al Cap.22. Utilizzandola per descrivere la componente w del moto di una particella, come vedremo nei dettagli al Cap.22, e semplificando un po' le cose, essa può essere riscritta nella forma seguente:

$$dw(t) = -\frac{dt}{T_{Lw}} + \sqrt{\frac{2\sigma_w^2}{T_{Lw}}} \cdot dW(t) \quad [19.140c]$$

In essa T_{Lw} rappresenta il Tempo Lagrangiano di Scala per il movimento verticale della particella e quindi il tempo necessario affinché la particella perda la memoria del proprio movimento verticale originario. Nella relazione precedente è presente anche σ_w che è la consueta deviazione standard della componente verticale del moto e $dW(t)$ che è una variabile stocastica avente media zero e varianza dt . Dalla (19.140c) si deduce che, a priori, w varierebbe nel tempo. Tuttavia, le misure realizzate nelle condizioni di elevata convettività evidenziano come T_{Lw} assuma valori elevatissimi. Per questo, facendo tendere per semplicità all'infinito T_{Lw} , notiamo come la variazione col tempo della velocità verticale della particella tenda a zero e quindi tenda ad un valore costante e pari al valore assunto all'emissione. Quindi, se la particella è stata emessa alla quota h e se ad una distanza sottovento x si trova alla quota z , la sua velocità verticale la si ottiene integrando la (19.140b) e risulterà pari a:

$$w = \frac{U}{x} \cdot (z - h) \quad [19.140d]$$

Quindi, basterà conoscere la posizione della particella z , la sua quota di emissione h e la velocità media del vento U per ottenere w ad ogni distanza sottovento x . Questo risultato poteva essere ottenuto anche se si considera w dipendente dalla quota z a cui si trova la particella, come mostrato in Misra (1982). Ma per poter procedere nei ragionamenti è necessario riprendere in considerazione la fenomenologia del *PBL* convettivo già presentata al Capitolo 8.

19.9.1.2 Il PBL convettivo e le variabili di controllo

L'ipotesi di base su cui si fonda l'intera teoria dei modelli ibridi è che il *PBL convettivo* è orizzontalmente omogeneo, cioè che le proprietà statistiche che lo caratterizzano non mutano nel piano orizzontale (x,y) , ma solo con la quota z . Un'ulteriore ipotesi fondamentale è *che il PBL si trovi in uno stato quasi-stazionario*. Queste assunzioni non sono mai vere in senso stretto, anche se in pratica sono frequentemente delle approssimazioni più che accettabili della realtà. Il *PBL convettivo* è caratterizzato da due velocità di scala tipiche, la *friction velocity* u_* , che rappresenta la turbolenza generata dallo *shear* del vento, e la *velocità convettiva di scala* w_* , che rappresenta la velocità di scala per i moti verticali indotti dalla convettività. Come noto, dal rapporto tra queste due velocità di scala è possibile definire un indice di stabilità dato dal rapporto tra l'altezza di rimescolamento e la lunghezza di Monin-Obukhov ($-z/L$). Quando tale rapporto è *superiore a 10*, si è in situazioni di forte convettività e il *PBL convettivo* presenta la tipica struttura a tre strati:

- il Surface Layer (*SL*)
- il Mixed Layer (*ML*)
- lo Strato di Entrainment (*EL*).

Come si è visto al Cap. 8, la Teoria della Similarità di Monin-Obukhov ha permesso di definire relazioni funzionali per il profilo verticale delle differenti variabili di interesse, siano esse variabili medie che deviazioni standard, in particolare le deviazioni standard delle tre componenti della velocità del vento. Tutte queste relazioni di Similarità si basano sulla conoscenza dei principali indicatori della turbolenza del *PBL*, cioè:

- la friction velocity u_*
- il flusso turbolento di calore sensibile H_0
- la lunghezza di Monin-Obukhov L
- l'altezza di rimescolamento z_i

Non tutto il *PBL convettivo* è noto allo stesso modo. Più ci si innalza, meno sono disponibili informazioni sperimentali da cui dedurre relazioni di Similarità. La zona dell'*entrainment* è effettivamente molto misteriosa e la teoria attuale è solo in grado di descriverla in maniera estremamente semplicistica.

Una cosa veramente interessante ed importante ai fini della teoria dei modelli ibridi è studiare attentamente il comportamento statistico della *componente verticale del vento* w . Se si considera un intervallo temporale entro cui il *PBL convettivo* è praticamente stazionario (in sostanza un periodo di osservazione dell'ordine dell'ora), è possibile analizzare l'andamento di w e *determinarne la relativa funzione di densità di probabilità (pdf) $p_w(w)$* . Nella **Fig.19.45** sono presentati alcuni esempi di *pdf* corrispondenti a varie quote del *PBL* ottenute da Lamb (1982) con raffinatissime simulazioni numeriche e confermate dalle misure realizzate nelle diverse campagne sperimentali. Ciò che si vede emergere dalle *pdf* presentate in Figura è che *tali distribuzioni non sono simmetriche rispetto al valore medio della velocità verticale (che è nullo)*. Tali distribuzioni non sono quindi Gaussiane, ma presentano una *skewness positiva*. Tutto ciò comporta che:

- la velocità verticale istantanea del vento più probabile è negativa e circa il 60% dell'area sotto la curva della *pdf* corrisponde a velocità negative,
- solo il 40% dell'area corrisponde a velocità verticali istantanee positive che però raggiungono valori ben più elevati rispetto a quanto capita per le velocità negative.

Da ciò risulta quindi evidente che la struttura del *PBL convettivo* è costituita dall'alternarsi di due flussi verticali di aria:

- gli updraft caratterizzati da velocità verticali piuttosto elevate, ma che occupano un'area del *PBL* piuttosto limitata,

- i **downdraft** che rappresentano le correnti d'aria discendenti e che sono caratterizzati da velocità, in modulo, inferiori a quelle degli **updraft**, ma che occupano uno spazio di PBL pari a circa i 3/2 di quella occupato dagli **updraft**.

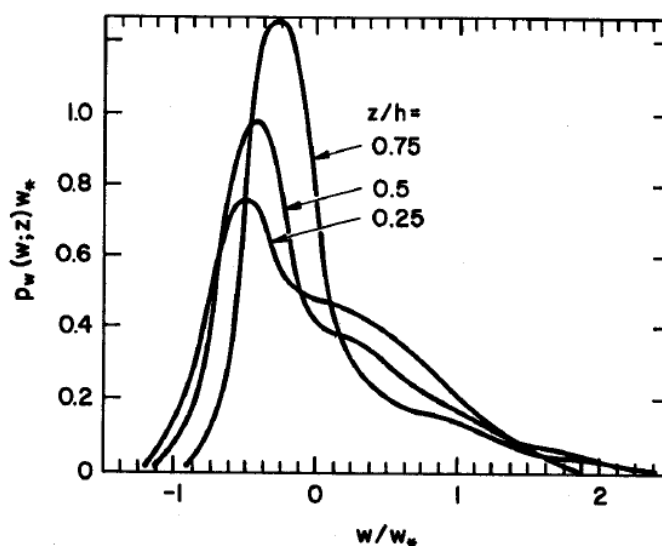


Fig. 19.45: funzione di densità di probabilità per la componente verticale del moto a varie quote entro il PBL convettivo (Lamb, 1982)

I fumi emessi dalle sorgenti attive nel PBL, esaurita la spinta di galleggiamento, si trovano in balia di questa struttura vorticoso, ben rappresentata dall'alternanza degli **updraft** e dei **downdraft**. È quindi intuitivo che la loro dispersione non potrà seguire le regolari leggi Gaussiane, ma dovrà in qualche modo adattarsi alle caratteristiche del PBL convettivo. Quindi fin da subito ci si può immaginare che sicuramente dovrà andare in crisi il concetto di altezza di livellamento del baricentro del *plume*, concetto che sarà sostituito da un'evoluzione oscillante dello stesso, mentre il profilo verticale della concentrazione nel il pennacchio non potrà più essere Gaussiana.

Le evidenze sperimentali e numeriche mostrano come la dispersione dei fumi in senso trasversale possa, invece, essere ritenuta ancora Gaussiana, se si ignorano per semplicità le lente oscillazioni di *meandering*.

19.9.1.3 La densità di probabilità per la componente verticale del moto

La base concettuale del modello che si cerca di mettere a punto consiste nel prendere atto dell'esistenza degli **updraft** e dei **downdraft** e nel ritenere che tali strutture coerenti siano a *vita lunga*. Quando una particella *passiva* di inquinante viene emessa da una sorgente elevata, essa inevitabilmente viene catturata da una delle strutture coerenti, o da un **updraft** o più probabilmente, da un **downdraft**. Ciò che è certo è che la particella si verrà a trovare entro una corrente ascensionale o discensionale che si muove trasversalmente con una velocità pari alla velocità media del vento U (Fig.19.46a). La particella, quindi, possiederà non solo una velocità orizzontale traslazionale, ma anche una velocità verticale w di cui abbiamo discusso al punto precedente. Da questa discussione emerge come sia del tutto verosimile ipotizzare che il *Tempo Lagrangiano di Scala della velocità verticale w* sia praticamente infinito, così che una particella rimane entro la struttura (**updraft** o **downdraft**) incontrata all'emissione finché non raggiunge il suolo o la sommità del PBL. Dopo di che, inverte la propria direzione e procede verso la barriera opposta, con un comportamento rimbalzante tra due superfici piane. Se si assume che w sia uniforme con l'altezza entro un dato **downdraft** (o **updraft**), allora la particella percorrerà una *traiettoria rettilinea*, come mostrato nella Fig.19.46b. Inoltre, per una data distribuzione $p_w(w)$, una particella, in linea di principio, potrà seguire un numero infinito di traiettorie rettilinee (come mostrato nella

Fig.19.46c) ciascuna con una propria probabilità.

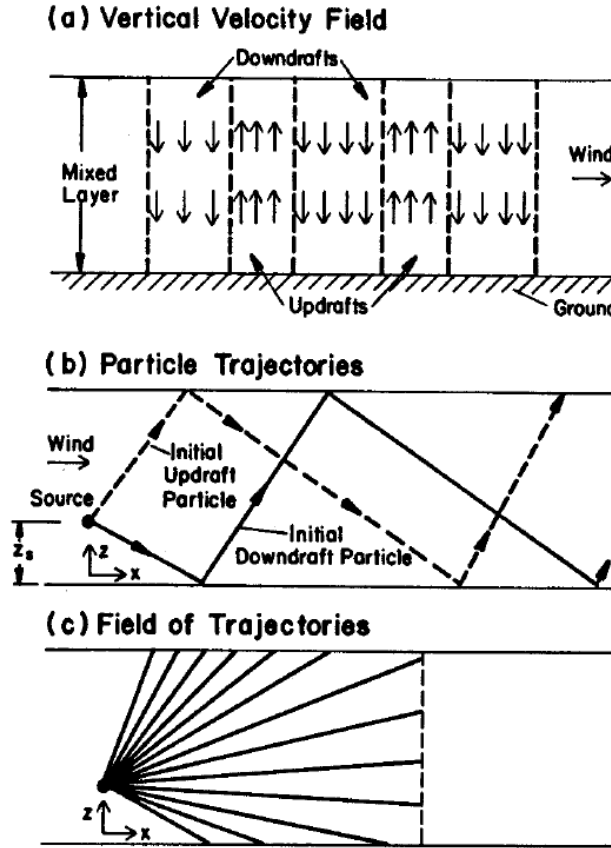


Fig.19.46: illustrazione schematica del campo di velocità idealizzato e della dispersione di particelle passive in un PBL convettivo (da Weil, 1988).

È quindi indispensabile ottenere una formulazione analitica per la densità di probabilità $p_w(w)$. Anche se sono stati proposti modelli differenti per la densità $p_w(w)$ (si veda per es. Li e Briggs, 1988), la forma più comunemente adottata per tale funzione è quella proposta da Misra (1982) e da Baerentsen e Berkowicz (1984) ed è costituita dalla sovrapposizione di due distribuzioni Gaussiane, una che descrive i *downdraft* e l'altra gli *updraft*. La sua forma analitica è la seguente:

$$p_w(w) = \frac{F_1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} \cdot \exp\left[-\frac{(w - \bar{w}_1)^2}{2\sigma_1^2}\right] + \frac{F_2}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} \cdot \exp\left[-\frac{(w - \bar{w}_2)^2}{2\sigma_2^2}\right] \quad [19.141a]$$

dove ciò che è indicato col pedice 1 si riferisce ai *downdraft* e ciò che è indicato col pedice 2 agli *updraft*. In questa relazione sono presenti 6 costanti numeriche a cui è necessario attribuire un valore, dipendente da parametri caratterizzanti il livello di convettività presente. Molti sono i metodi impiegati allo scopo. Facendo riferimento a quanto proposto da Weil (1990), si ha che, una volta nota σ_w , w^* e la skewness S di w , i vari parametri presenti nella relazione precedente possono essere stimati come:

$$\sigma_2/\bar{w}_2 = -\sigma_1/\bar{w}_1 = 1 \quad [19.141b]$$

$$\bar{w}_1/\sigma_w = 0.5[S/2 - (S/4 + 2)^{1/2}] \quad [19.141c]$$

$$\bar{w}_2/\sigma_w = 0.5[S/2 + (S/4 + 2)^{1/2}] \quad [19.141d]$$

$$F_1 = -\bar{w}_2/(\bar{w}_1 - \bar{w}_2) \quad F_2 = +\bar{w}_1/(\bar{w}_1 - \bar{w}_2) \quad [19.141e]$$

Se, per esempio, si considera $\sigma_w = 0.6 \cdot w^*$ e $S = 0.4$, in **Fig.19.47** sono mostrate due distribuzioni p_w per due differenti valori di w^* . È molto evidente la *skewness* che le caratterizza.

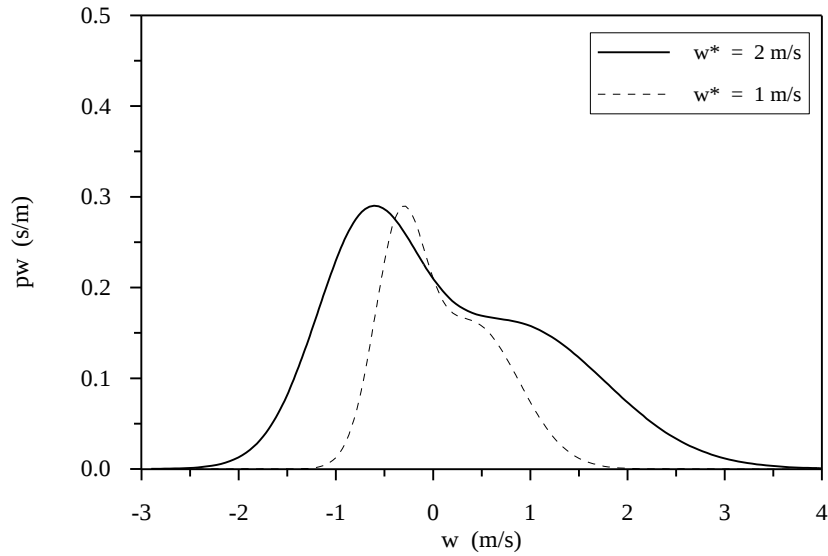


Fig.19.47: funzione di distribuzione di probabilità della componente w .

19.9.2 METODOLOGIA AERMOD PER LA DISPERSIONE NEL PBL CONVETTIVO

Nei modelli Gaussiani convenzionali la dispersione in un *PBL* convettivo di pennacchi dotati di galleggiamento è suddivisa in due regimi, il primo dominato dal galleggiamento stesso (*plume rise*) ed il secondo governato dalla turbolenza atmosferica. In quest'ultimo il pennacchio si comporta come un *plume* passivo emesso ad un'altezza efficace $h = z_s + \Delta h$ dove Δh è l'innalzamento all'equilibrio. Le osservazioni sperimentali in situazioni convettive hanno però evidenziato che tutto ciò è una semplificazione eccessiva della realtà, infatti, si è visto che questi due regimi di fatto non sono separati, ma convivono, determinando comportamenti del pennacchio ben lontani da quanto previsto da questo semplice meccanismo. Dalle misure sperimentali è risultato evidente che, per i pennacchi dotati di galleggiamento, il parametro caratteristico più importante è il *flusso di galleggiamento adimensionale* F^* definito come:

$$F^* = \frac{F_0}{U \cdot w_*^2 z_i} \quad [19.142]$$

dove F_0 è il convenzionale flusso di galleggiamento. Quando F^* è dell'ordine di 0.03, il comportamento del pennacchio è simile a quello di un *plume* passivo dopo un certo innalzamento iniziale. In questo caso il modello concettuale che ben rappresenta questa situazione è costituito da un *plume* catturato dagli *updraft* e dai *downdraft* sufficientemente estesi da trascinare nel loro moto caratteristico intere porzioni di pennacchio, come mostrato nella **Fig.19.48**. Dato che il Tempo di Scala Lagrangiano è praticamente infinito, questi segmenti di pennacchio permangono nella struttura coerente che li hanno catturati finché non raggiungono il suolo o la sommità del *PBL*. Quando, invece, F^* risulta superiore a 0.1, l'innalzamento del pennacchio raggiunge la sommità del *PBL*, dove penetra parzialmente lo strato di *entrainment* e successivamente e gradualmente viene catturato dai *downdraft*. Ciò significa che le velocità verticali indotte dalla forza di galleggiamento sono sufficienti a contrastare per un certo tempo l'inglobamento del fumo nei *downdraft*. In particolare, il pennacchio sale alla sommità del *PBL* e qui indugia allargandosi trasversalmente finché, all'improvviso, un suo segmento viene catturato da un *downdraft* che lo rimescola al suolo (**Fig.19.49**). Questo meccanismo è stato individuato dall'osservazione di alcuni esperimenti realizzati in laboratorio.

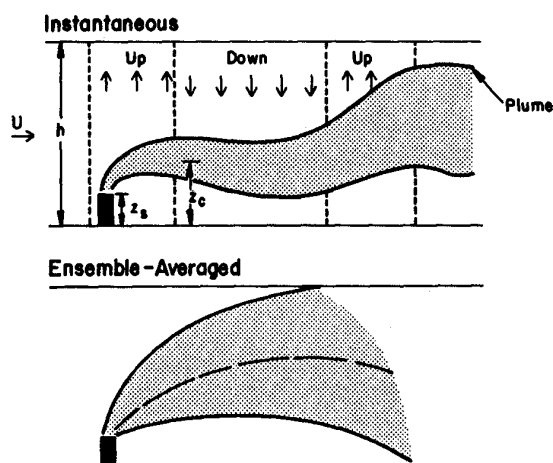


Fig.19.48: modello concettuale della dispersione di un pennacchio galleggiante nel PBL convettivo (da Weil, 1988).

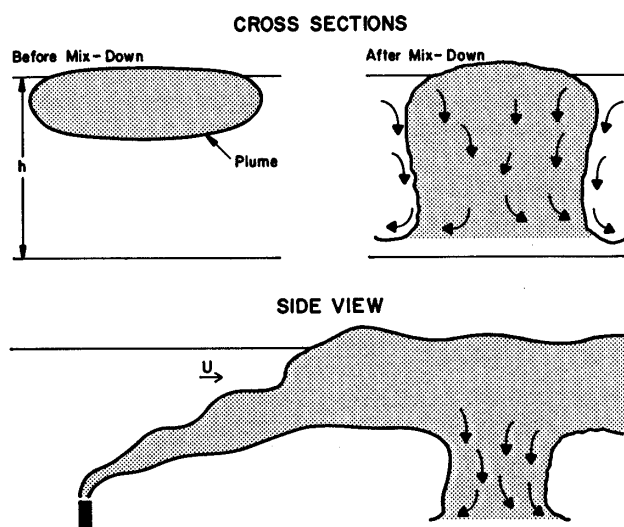


Fig.19.49: descrizione schematica del comportamento di pennacchi con elevato galleggiamento in un PBL convettivo (da Weil, 1988).

Per tener conto di questa complessa realtà, il modello AERMOD nelle situazioni convettive simula l'evoluzione dei fumi emessi, dotati di galleggiamento iniziale, ipotizzando che la concentrazione media rilevabile in un ricettore sottovento (x, y, z) possa essere vista come la sovrapposizione di tre contributi distinti ed indipendenti (**Fig. 19.50**):

- il contributo derivante da un *plume diretto* C_{dir} che rappresenta la porzione di *plume* che, una volta emesso, viene immediatamente diretto verso il suolo;
- il contributo derivante da un *plume indiretto* C_{ind} che rappresenta la porzione di *plume* emesso che inizialmente viene inviato verso l'alto, riflettendosi con l'altezza di rimescolamento;
- il contributo derivante da un *plume penetrato* C_{pen} che agisce se la spinta ascensionale iniziale dei fumi è tale da far penetrare al di sopra del PBL i fumi che, comunque, col tempo tornano a diffondersi verso il basso contribuendo alla concentrazione complessiva

al punto ricettore. Naturalmente, se la spinta di galleggiamento iniziale è insufficiente alla penetrazione della sommità del PBL, questo contributo è nullo.

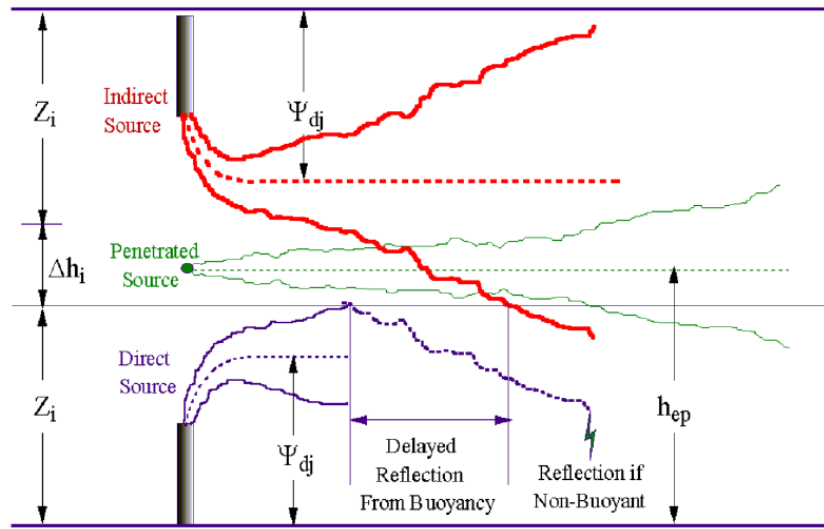


Fig. 19.50: trattamento a tre plume del modello AERMOD

In termini generali, si consideri una *sorgente punto* localizzata all'origine di un sistema di assi cartesiani con l'asse x diretto nella direzione verso cui spira il vento che emette fumi alla quota h_s dotati di una *buoyancy flux* F_0 e di un *momentum flux* M_0 con tasso di emissione costante Q . Inoltre, il terreno su cui è posta la sorgente è piatto ed orizzontalmente omogeneo e si consideri sottovento ad essa un punto ricettore di coordinate (x, y, z) non necessariamente posto al livello del suolo. Inoltre, la situazione del PBL convettivo considerato è stazionaria e orizzontalmente omogenea. In queste condizioni AERMOD ipotizza che la concentrazione media nel ricettore è espressa dalla relazione generale seguente (Cimorelli et al. 2021):

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{\sqrt{2\pi}U} \cdot F_y \cdot [f_p(C_{dir} + C_{ind}) + (1 - f_p) \cdot C_{pen}] \quad [19.143]$$

che rappresenta la *formulazione definitiva e completa* del modello ibrido impiegabile con qualsiasi tipo di emissioni. In essa è presente la funzione F_y che rappresenta la dispersione trasversale dei fumi e f_p che quantifica la penetrazione (o meno) del *plume* sopra il PBL. Nonostante le apparenze, le varie funzioni presenti nella (19.143) sono strutturalmente complesse e dipendenti da una miriade di relazioni semi-empiriche di vario tipo. Nonostante lo sforzo fatto da Cimorelli et al. (2021) per esporre tutto ciò in maniera ordinata e chiara, il risultato ottenuto risulta comunque piuttosto labirintico e complicato da seguire. Per questo, nei punti che seguono si cercherà di presentare solo l'essenziale delle diverse relazioni che determinano la dispersione laterale dei fumi e la loro dispersione verticale simulata dalla dispersione dei tre *plume* utilizzati dal modello, rimandando i dettagli a Cimorelli et al. (2021).

19.2.2.1 Le variabili meteorologiche efficaci

Ogni situazione meteorologica considerata è caratterizzata dalla velocità e direzione media del vento e da una temperatura media, entrambe rilevate ad una quota di riferimento (che può non essere la stessa per il vento e la temperatura). Il livello di turbolenza del PBL convettivo considerato è ovviamente definito una volta nota u_* , H_0 e z_i , cioè la sommità del PBL (l'altezza di rimescolamento). Note queste variabili, con le definizioni standard ben note si ottiene la temperatura di scala T_* , il parametro di stabilità z/L e la velocità convettiva di scala w_* . Questo è il background meteorologico e micrometeorologico di cui dispone il modello.

Cimorelli et al. (2021) hanno realizzato una puntigliosa sintesi delle conoscenze micrometeorologiche attuali ed hanno stabilito per le diverse variabili di interesse la loro variazione verticale, considerando una completa omogeneità orizzontale. In particolare, per ogni quota z , dal suolo fino a quote al di sopra di z_i hanno definito la forma funzionale per:

- il profilo verticale della velocità media del vento
- il profilo verticale della temperatura potenziale media e del suo gradiente verticale,
- il profilo verticale della varianza della componente trasversale del moto σ_v^2 ,
- il profilo verticale della varianza della componente verticale del moto σ_w^2 , tenendo conto sia del contributo dovuto alla turbolenza meccanica che quello dovuto alla turbolenza convettiva,
- il profilo verticale della *skewness*
- il profilo verticale dei Tempi Integrali di scala Lagrangiani.

Tutte queste relazioni sono relazioni di Similarità e molte di esse sono state trattate al Cap. 8. Quindi la prima azione di AERMOD è quella di ricostruire in modo prognostico la struttura meteorologica e micrometeorologica del *PBL*.

Tuttavia, nei vari termini contenuti nella (19.143) sono presenti valori di variabili meteorologiche e micrometeorologiche *rappresentative dell'intero plume* e non puntuali (cioè ad una ben precisa quota z). Questa affermazione chiave richiede una delucidazione visto che non è immediato individuare tali valori, anche conoscendo il profilo verticale delle differenti variabili. In generale sia $\alpha(z)$ una generica variabile meteorologica e si immagini che la porzione prevalente di *plume* si trovi tra le quote z_b e z_t . In questo caso, il *valore efficace della variabile α* (cioè il valore rappresentativo per l'intero *plume*) in generale è dato da:

$$\hat{\alpha} = \frac{1}{z_t - z_b} \cdot \int_{z_b}^{z_t} \alpha(z) \cdot dz \quad [19.144]$$

Le variabili di maggiore interesse sono:

- la velocità media del vento che può essere ben descritta dalla relazione di Similarità riportata nel Cap. 8. Si noti che gli Autori non hanno ritenuto opportuno definire una relazione di Similarità che descrivesse la variazione con la quota della direzione media di provenienza del vento che, perciò, resta costante in tutto il *PBL*;
- la varianza della componente verticale del vento. Nel Cap. 8 sono state presentate delle relazioni di Similarità per tale variabile; tuttavia, qui di seguito viene presentata la metodologia impiegata dal modello AERMOD per il suo calcolo nelle situazioni convettive, metodologia basata sulla constatazione che tale varianza può essere vista come la somma di una componente convettiva σ_{wc}^2 e di una componente meccanica σ_{wm}^2 :

$$\sigma_w^2 = \sigma_{wc}^2 + \sigma_{wm}^2 \quad [19.145a]$$

La relazione di Similarità che descrive la componente convettiva della varianza del moto verticale mostra come essa sia praticamente costante nella parte centrale del *PBL*, rapidamente crescente nel *SL* e rapidamente decrescente al di sopra di z_i :

$$\sigma_{wc}^2 = \begin{cases} 1.6 \cdot (z/z_i)^{2/3} & \text{per } z \leq 0.1z_i \\ 0.35 \cdot w_*^2 & \text{per } 0.1z_i < z \leq z_i \\ 0.35 \cdot w_*^2 \cdot \exp\left[-\frac{6(z - z_i)}{z_i}\right] & \text{per } z \geq z_i \end{cases} \quad [19.145b]$$

La Relazione di Similarità che descrive la componente meccanica della varianza è a sua volta

composta da due termini:

$$\begin{aligned}\sigma_{wm}^2 &= \sigma_{wml}^2 + \sigma_{wmr}^2 \\ \sigma_{wml} &= \begin{cases} 1.3 \cdot u_* \cdot (1 - z/z_i)^{1/2} & \text{per } z < z_i \\ 0 & \text{per } z \geq z_i \end{cases} \quad [19.145c] \\ \sigma_{wmr} &= 0.02 \cdot U(z_i)\end{aligned}$$

- la varianza della componente orizzontale del vento. Nel Cap. 8 sono state presentate delle relazioni di Similarità per tale variabile; tuttavia, qui di seguito viene presentata la metodologia impiegata dal modello AERMOD per il suo calcolo nelle situazioni convettive, metodologia basata sulla constatazione che anche in questo caso tale varianza può essere vista come la somma di una componente convettiva e di una componente meccanica:

$$\sigma_v^2 = \sigma_{vc}^2 + \sigma_{vm}^2 \quad [19.146a]$$

date rispettivamente da:

$$\sigma_{vc}^2 = \begin{cases} 0.36 \cdot w_*^2 = \sigma_*^2 & \text{per } z \leq z_i \\ 0.25 = \sigma_a^2 & \text{per } z \geq 1.2z_i \\ \sigma_a^2 + 5 \cdot (1.2 - z/z_i) \cdot (\sigma_*^2 - \sigma_a^2) & \text{per } z_i < z < 1.2z_i \end{cases} \quad [19.146b]$$

$$\sigma_{vm}^2 = \begin{cases} z \cdot \left[\frac{\sigma_{vm}^2(z_i) - \sigma_{v0}^2}{z_i} \right] + \sigma_{v0}^2 & \text{per } z \leq z_i \\ \sigma_{vm}^2(z_i) = \text{Min}[\sigma_{v0}^2; 0.25] & \text{per } z > z_i \end{cases} \quad [19.146c]$$

$$\sigma_{v0}^2 = 3.6u_*^2 \quad \sigma_{vm} = \text{Max}[\sigma_{vm}; 0.2; 0.05 \cdot U] \quad [19.146d]$$

Per le relazioni di Similarità relative alla *skewness* e ai Tempi Lagrangiani di Scala si rimanda direttamente a Cimorelli et al. (2021).

Nella relazione (19.143) la velocità del vento U non è da intendersi né quella rilevata nei pressi del suolo né quella alla quota di emissione, ma la velocità media del vento efficace alla distanza sottovento x , quindi in realtà al posto di U , nella formula andrebbe inserito $\bar{U}$.

19.9.2.2 Il fattore di penetrazione

Nella (10.143) è presente il fattore di penetrazione f_p che quantifica la frazione di *plume* che è restato entro il *PBL* e non è salito oltre l'altezza di rimescolamento, penetrando l'*entrainment*. Tale fattore di penetrazione può essere calcolato una volta noto:

- la quota fisica dell'emissione h_s ,
- il flusso di galleggiamento all'emissione F_0 ,
- il flusso di quantità di moto all'emissione M_0 ,
- la velocità media del vento U (alla quota di emissione dei fumi)
- la frequenza di Brunt Vaisala N relativa allo strato di *entrainment*.

Per fare ciò, per prima cosa vanno calcolate le grandezze seguenti:

$$\Delta h_h = z_i - h_s \quad [19.147a]$$

$$\Delta h_{eq} = \left[2.6^3 \left(\frac{F_0}{U \cdot N \cdot \Delta h_h^3} \right) + (2/3)^3 \right]^{1/3} \Delta h_h \quad [19.147b]$$

Fatto ciò, è ora possibile stabilire il corretto valore per *fattore di penetrazione* f_p , cioè per la percentuale del *plume* che resta intrappolato all'interno del *PBL*, impiegando la regola seguente:

$$\begin{aligned}
f_p &= 0 & \text{se } \Delta h_h < 0.5\Delta h_{eq} \\
f_p &= 1 & \text{se } \Delta h_h > 1.5\Delta h_{eq} \\
f_p &= \frac{\Delta h_h}{\Delta h_{eq}} - 0.5 & \text{altrimenti}
\end{aligned} \tag{19.147a}$$

19.9.2.3 La dispersione trasversale

A differenza della dispersione verticale, quella trasversale anche nelle situazioni convettive può essere considerata Gaussiana, se si trascura il *meandering*. In questo caso la funzione F_y presente nella (19.143) risulta espressa come consueto da:

$$F_y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_y} \cdot \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \tag{19.148a}$$

Questa relazione è valutata alla distanza sottovento x ed alla distanza trasversale y , oltre che alla quota z del ricettore. Non si dimentichi che la sorgente puntuale considerata è posta in un territorio privo di orografia ed orizzontalmente omogeneo.

Il parametro di dispersione trasversale σ_y presente nella relazione dipende dal valore efficace della velocità media del vento $\bar{U}$ e della varianza della componente trasversale del moto $\hat{\sigma}_v^2$ oltre che dal *plume rise* Δh a x determinabile con le normali relazioni presentate in precedenza. In pratica (per i dettagli si rimanda a Cimorelli et al. 2021):

$$\begin{aligned}
\sigma_y^2 &= \sigma_{ya}^2 + \sigma_b^2 \\
\sigma_{ya} &= \frac{\hat{\sigma}_v^2 \cdot x}{\bar{U} \cdot (1 + 78 \cdot X)^{0.3}} & X &= \frac{\hat{\sigma}_v x}{\bar{U} \cdot z} \\
\sigma_b^2 &= \frac{0.4 \cdot \Delta h(x)}{\sqrt{2}}
\end{aligned} \tag{19.148a}$$

19.9.2.4 Il contributo della sorgente diretta

Per come è stata scritta la relazione (19.143), il contributo C_{dir} del *plume diretto* alla concentrazione totale è in realtà una *Concentrazione Integrata Trasversalmente* e tiene conto del contributo derivante dai fumi inizialmente inviati direttamente al suolo e successivamente riflessi in modo multiplo tra il suolo ed il top del *PBL*, oltre che della forma funzionale bi-Gaussiana della densità di probabilità della componente verticale del moto. Tale contributo, vista la *pdf* bi-Gaussiana che caratterizza il *PBL* convettivo, descrive l'azione congiunta dei *downdraft* (indice $j = 2$) e degli *updraft* (indice $j = 1$) sul *plume* emesso dal camino ed è quantificata dalla complessa relazione seguente:

$$C_{dir} = \sum_{j=1}^2 \frac{\lambda_j}{\sigma_{zj}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp\left(-\frac{(z - \Psi_{dj} - 2nz_i)^2}{2\sigma_{zj}^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z + \Psi_{dj} + 2nz_i)^2}{2\sigma_{zj}^2}\right) \right] \tag{19.149a}$$

Per poter esplicitare i vari parametri presenti in questa relazione è opportuno partire dalla constatazione che il *plume* diretto ha una distribuzione non Gaussiana dovuta alla sovrapposizione di *updraft* e *downdraft* ciascuno caratterizzato da una velocità ascensionale media $\bar{w}_1$ (*updraft*) e $\bar{w}_2$ (*downdraft*) date complessivamente da:

$$\bar{w}_j = a_j \cdot w_* \tag{19.149b}$$

I coefficienti a_j possono essere dedotti dalle caratteristiche proprie della distribuzione ed in particolare sono espressi come:

$$a_1 = \frac{\hat{\sigma}_w}{w_*} \cdot \left[\frac{\alpha S}{2} + \frac{1}{2} \left(\alpha^2 S^2 + \frac{4}{\beta} \right)^{1/2} \right] \tag{19.149c}$$

$$a_2 = \frac{\hat{\sigma}_w}{w_*} \cdot \left[\frac{\alpha S}{2} - \frac{1}{2} \left(\alpha^2 S^2 + \frac{4}{\beta} \right)^{1/2} \right]$$

dove:

$$\alpha = \frac{1 + R^2}{1 + 3R^2} \quad \beta = 1 + R^2 \quad R = 2 \quad [19.149d]$$

$$S = \frac{\bar{w}^3 / w_*^3}{(\hat{\sigma}_w / w_*)^3} \quad \bar{w}^3 = \begin{cases} 0.125 & \text{se } H_p(x) > 0.1z_i \\ 1.25 \cdot H_p(x) / z_i & \text{se } H_p(x) \leq 0.1z_i \end{cases} \quad [19.149e]$$

Nell'ultima relazione compare H_p che è l'altezza del centroide del *plume* diretto, variabile con la distanza sottovento e che corrisponde, nei pressi del punto di emissione, all'altezza del *plume* e, a distanze maggiori, a metà dello strato rimescolato. In particolare, per la sua determinazione si procede nel modo seguente:

- si calcola la distanza $x_m = \hat{U} z_i / \hat{\sigma}_w$;
- si calcola la distanza x_f corrispondente al raggiungimento dell'equilibrio del baricentro del *plume*. In pratica, se U_p è la velocità media del vento alla quota dell'emissione, w_s è la velocità di uscita dei fumi e r_s è il raggio interno del camino:

$\Rightarrow$ se $F_0 > 0$, allora:

$$x_f = \begin{cases} 49F_0^{5/8} & F_0 < 55 \\ 119F_0^{2/5} & F_0 \geq 55 \end{cases} \quad [19.149f]$$

$$\Delta h_m = \Delta h_d = \left(8.333 \frac{M_0 x}{U_p^2} + 4.1667 \frac{F_0 x^2}{U_p^3} \right)^{1/3} \quad [19.149g]$$

$\Rightarrow$ se $F_0 = 0$, allora:

$$x_f = \frac{8r_s(w_s + 3U_p)^2}{w_s U_p} \quad \Delta h_m = 6 \frac{r_s w_s}{U_p} \quad [19.149h]$$

- se $x < x_f$, allora: $H_p(x) = h_s + \Delta h_m$
- se $x > x_m$, allora: $H_p(x) = z_i / 2$
- se $x_f \leq x \leq x_m$, allora: $H_p(x) = H_p(x_f) + (z_i / 2 - H_p(x_f)) \cdot \frac{x - x_f}{x_m - x_f}$

A questo punto :

$$\lambda_1 = \frac{a_2}{a_2 - a_1} \quad \lambda_2 = -\frac{a_1}{a_2 - a_1} \quad [19.149i]$$

Il *plume rise* è descritto dai parametri Ψ_{dj} dati da:

$$\Psi_{dj} = h_s + \Delta h_d + \bar{w}_j \cdot x / \hat{U} \quad [19.150]$$

Per quanto riguarda, invece, la dispersione in verticale, è necessario determinare la deviazione standard relativa agli *updraft* e ai *downdraft* nel modo seguente:

$$\sigma_{zj}^2 = \sigma_{zaj}^2 + \sigma_b^2 \quad [19.151a]$$

dove:

$$\sigma_{zaj}^2 = \sigma_{zej}^2 + \sigma_{zs}^2 \quad [19.151b]$$

$$\sigma_{zej} = a_b \left[b_j \frac{w_* x}{\hat{U}} \right] \quad [19.151c]$$

$$a_b = \begin{cases} 0.6 + 0.4 \cdot \frac{H_p}{\bar{U}} & \text{per } H_p < 0.1z_i \\ 1.0 & \text{per } H_p \geq 0.1z_i \end{cases} \quad [19.151d]$$

$$b_1 = 2a_1 \quad b_1 = -2a_2 \quad [19.151e]$$

$$\sigma_{zs} = \begin{cases} 0.5 \cdot [1 - 10 H_p / z_i] \cdot \left(\frac{u_*}{\bar{U}} \right)^2 \frac{x^2}{|L|} & \text{per } H_p < 0.1z_i \\ 0.0 & \text{per } H_p \geq 0.1z_i \end{cases} \quad [19.151f]$$

19.9.2.5 Il contributo della sorgente indiretta

Il contributo C_{ind} alla concentrazione derivante dal plume indiretto tiene conto delle riflessioni con la sommità del PBL e risulta dato dalla relazione seguente:

$$C_{ind} = \sum_{j=1}^2 \frac{\lambda_j}{\sigma_{zj}} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left[\exp \left(-\frac{(z + \Psi_{rj} - 2nz_i)^2}{2\sigma_{zj}^2} \right) + \exp \left(-\frac{(z - \Psi_{rj} + 2nz_i)^2}{2\sigma_{zj}^2} \right) \right] \quad [19.152a]$$

dove gli unici parametri nuovi risultano essere le altezze dei *plume* indiretti, dati da

$$\Psi_{rj} = h_s + \Delta h_r + \bar{w}_j \cdot x / \bar{U} \quad [19.152b]$$

Va notato che questi parametri, che in qualche modo rappresentano il termine legato al galleggiamento, presentano un'espressione ben differente dall'analogo termine presente nella relazione del *plume diretto*. Infatti:

$$\Delta h_r = \Delta h_d - \Delta h_i \quad [19.152c]$$

$$\Delta h_i = \left(\frac{2F_0 z_i}{1.4 U_p \cdot R_{yz}} \right)^{1/2} \frac{x}{U_p} \quad [19.152d]$$

$$R_{yz} = 0.14(z_i - h_s)^2 + \left(\frac{0.3w_* x}{U_p} \right)^2 \quad [19.152e]$$

19.9.2.6 Il contributo della sorgente penetrata

Quando i fumi emessi possiedono una spinta di galleggiamento tanto elevata da far sì che il fattore di penetrazione sia non unitario, compare un ulteriore contributo, come si vede dalla (10.143), denominato Contributo del Plume Penetrato C_{pen} . Questo contributo simula la situazione in cui il *plume* penetra l'*entrainment*. In questa situazione, un incremento dell'altezza del PBL che inevitabilmente avrà luogo col tempo determinerà un processo di *reintroduzione* del *plume* stesso entro il PBL, cioè una *fumigazione* che non avrà luogo istantaneamente. Di tale fenomeno si hanno solide evidenze sperimentali, tuttavia la sua modellizzazione risulta per il momento decisamente approssimata e prevalentemente basata su dati sperimentali ottenuti in vasca idraulica. Ulteriori dettagli sull'argomento possono essere trovati in Weil e al., (1997). Un semplice modello operativo proposto è dato dalla relazione seguente:

$$C_{pen} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\exp \left(-\frac{(z - h_{ep} + 2nz_{ieff})^2}{2\sigma_{zp}^2} \right) + \exp \left(-\frac{(z + h_{ep} + 2nz_{ieff})^2}{2\sigma_{zp}^2} \right) \right] \quad [19.153a]$$

dove, ricordando la (19.147b):

$$h_{eq} = \frac{h_s + z_i}{2} + 0.75 \cdot \Delta h_{eq} \quad [19.153b]$$

La variabile z_{ieff} è l'altezza della superficie riflettente di uno strato stabile e vale:

$$z_{ieff} = \text{Max}[h_{eq} + 2.15 \cdot \sigma_{zp}(x); z_i] \quad [19.153c]$$

Il parametro di dispersione verticale dipende sia dalla turbolenza che dalla buoyancy propria dei fumi e risulta dato dalla relazione generale:

$$\sigma_{zp}^2 = \sigma_{zap}^2 + \sigma_b^2 \quad [19.153d]$$

dove:

$$\sigma_{zap} = \frac{\hat{\sigma}_w x / \hat{U}}{\left[1 + \frac{\hat{\sigma}_w x / \hat{U}}{2} \cdot \left(\frac{1}{0.36 h_{eq}} + \frac{N}{0.27 \hat{\sigma}_w} \right) \right]^{1/2}} \quad [19.153e]$$

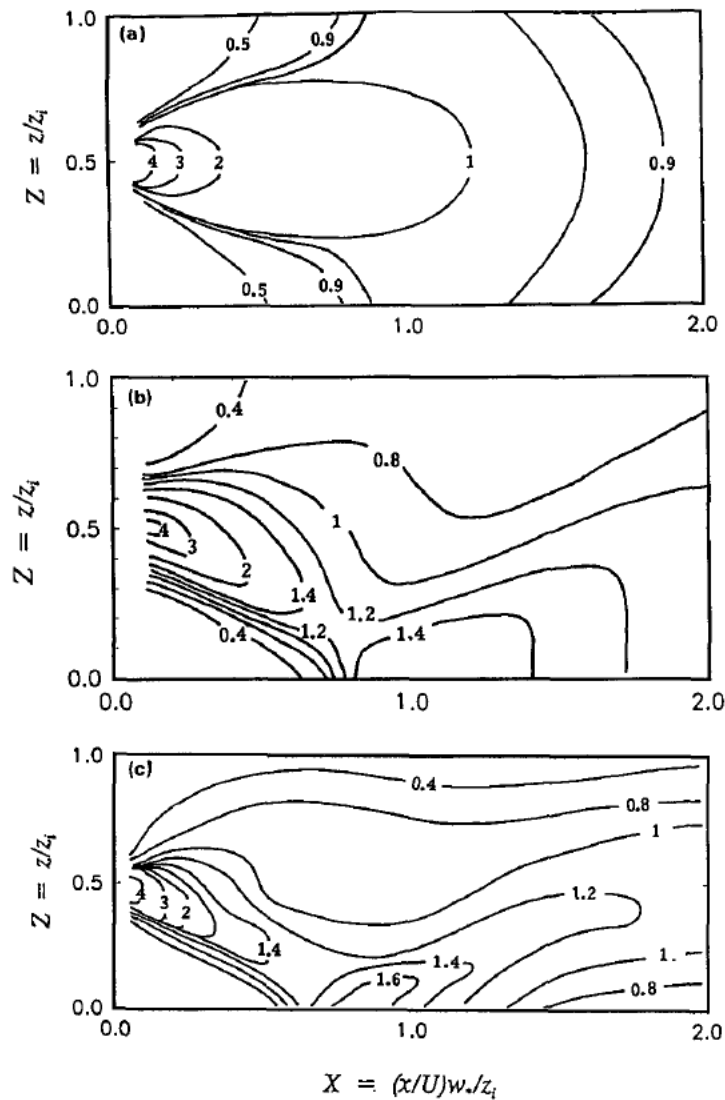


Fig19.51: confronto tra simulazioni da un modello gaussiano (in alto), da un modello ibrido (in mezzo) e risultati ottenuti in water tank (in basso) da Perry e al. (1992).

19.9.2.7 Osservazioni e considerazioni

Un modello di questo tipo, che cerca in tutti i modi di interiorizzare le peculiarità di un *PBL* convettivo, è in grado di simulare in maniera molto realistica la dispersione di inquinanti. Tra le tante comparazioni realizzate, nella **Fig.19.51** viene presentato il raffronto tra i risultati ottenuti in laboratorio (*water tank*) in un esperimento in cui venivano simulate delle situazioni fortemente convettive (in basso in figura) e le previsioni fatte da un modello Gaussiano convenzionale (in alto) e da un modello ibrido di questo tipo (al centro). Come si può notare, la realistica delle

simulazioni del modello ibrido è al di là di ogni dubbio.

In sintesi, ciò che è stato presentato in questo paragrafo riassume la recente attività di ricerca modellistica condotta allo scopo di individuare modelli stazionari *relativamente* semplici in grado di simulare realisticamente la dispersione degli inquinanti in condizioni convettive. Lo scopo da perseguire era quello di ottenere una formulazione modellistica alternativa a quella Gaussiana che consentisse di mantenere pressoché intatta la semplicità algoritmica del modello Gaussiano *Plume*, ma anche di rappresentare realisticamente la dispersione in situazioni convettive. I risultati ottenuti sono estremamente incoraggianti ed hanno prodotto modelli veri e propri in grado di sostituire ormai i celebri modelli Gaussiani Stazionari.

Il primo modello ibrido da citare è sicuramente HPDM (*Hybrid Plume Dispersion Model*) (Hanna e Chang, 1991a e b). Tale modello tratta le situazioni convettive impiegando una teoria simile e molto meno complessa a quella esposta nei paragrafi precedenti, mentre tratta le situazioni stabili seguendo la convenzionale teoria Gaussiana stazionaria. Va però ricordato che la sua applicazione è limitata alle situazioni in cui il territorio che si sta considerando è piatto o poco ondulato.

Considerazioni analoghe valgono per il modello AERMOD (Perry e altri, 1995, 2005). Tale modello, presentato per la prima volta alla *Sixth Conference on Air Quality Modeling* (Washington, DC, 9-10 Agosto 1995) è il risultato del lavoro collegiale della maggior parte dei ricercatori impegnati nello studio della dispersione degli inquinanti in situazioni convettive, sponsorizzato dall'American Meteorological Society e dall'EPA con l'obiettivo di costruire un modello adatto ad essere impiegato nella pratica ingegneristica. Il risultato è molto soddisfacente e sicuramente AERMOD è destinato a sostituire nella pratica corrente il notissimo modello Gaussiano stazionario ISC3. Questo modello è molto più complesso di HPDM, è sicuramente il modello ibrido più completo attualmente realizzato ed in esso compaiono tutte le teorie della dispersione nel *PBL* convettivo presentate in questo Capitolo. Nella versione attuale, AERMOD può trattare anche territori in cui sia presente dell'orografia non trascurabile e di cui tratteremo tra poco.

Da ultimo va segnalato il modello CTDMPLUS (Perry e altri, 1989) che è stato il primo modello ibrido realizzato e disponibile e per questo la teoria su cui si fonda è un poco meno attuale rispetto ai modelli precedentemente citati. Tuttavia, la sua ottima realizzazione informatica ed il fatto che, come si vedrà nel seguito, sia stato realizzato proprio per essere impiegato in situazioni orograficamente complesse, ne fanno uno strumento prezioso nella modellizzazione di prima approssimazione della dispersione degli inquinanti in situazioni non *paradigmatiche*.

19.10 I MODELLI STAZIONARI E L'OROGRAFIA

La presenza di orografia rilevante in un territorio determina un'alterazione del flusso delle masse d'aria molto complessa e difficile a determinarsi. Si hanno delle situazioni tipiche che si incontrano frequentemente nelle zone montagnose:

- fenomeni di incanalamento del flusso d'aria a causa della presenza di passi tra le montagne (**Fig. 19.52**),
- fenomeni di incanalamento del vento in una valle (**Fig. 19.53**),
- fenomeni di generazione di un vento di valle o di monte causati dalla differenza di temperatura del suolo tra la valle e le montagne (**Fig. 19.54**).

La dispersione degli inquinanti in queste situazioni è complessa e di difficile modellizzazione. In generale, sarebbe consigliabile adottare la metodologia seguente:

- si realizzi una ricostruzione molto precisa della meteorologia e della turbolenza nel dominio di calcolo con orografia complessa. Per fare ciò è necessario impiegare un modello numerico di *PBL* (Cap. 7) e si deve considerare un dominio di calcolo sufficientemente

esteso contenente possibilmente anche una porzione di territorio priva di orografia. Dovrebbero essere disponibili sia nelle zone orograficamente complesse che nella zona pianeggiante anche misure meteorologiche al suolo ed in quota (profili) indispensabili alla *calibrazione* del modello;

- una volta disponibile l'evoluzione spazio-temporale della meteorologia e della turbolenza, per modellizzare la dispersione degli inquinanti dovrebbe essere impiegato un modello non stazionario come un modello *puff*, un modello Euleriano o meglio un modello Lagrangiano a particelle, tipologie di modelli che verranno trattati nei capitoli successivi. Il modello Lagrangiano a particelle è praticamente l'unico in grado di simulare realisticamente situazioni di questa complessità. Se, però, l'interesse è centrato su inquinanti chimicamente reattivi, l'unica scelta possibile è il modello Euleriano.

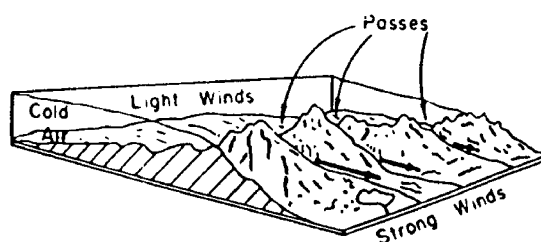


Fig. 19.52: incanalamento attraverso i passi montani

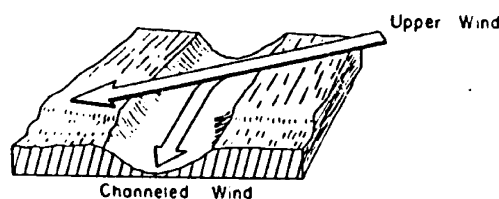


Fig. 19.53: incanalamento del vento in una valle.

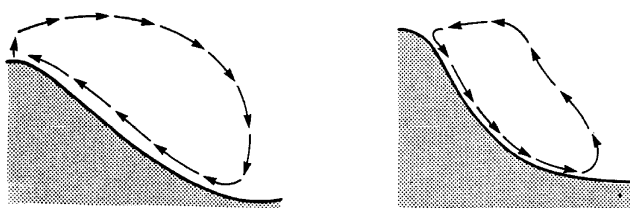


Fig.19.54: vento di monte e di valle.

Questa metodologia *diretta* non la si può usare quando non siano disponibili sufficienti dati meteorologici per la ricostruzione (diagnostica o prognostica) della meteorologia e soprattutto della turbolenza o quando è necessario studiare il comportamento di sorgenti per lunghi periodi (cosa normale per sorgenti di nuova o prossima realizzazione di cui si è necessario quantificarne l'impatto sulla Qualità dell'Aria) senza, però, impegnare uno sforzo computazionale eccessivo. Per far fronte a ciò sono stati messi a punto alcuni metodi semplificati, studiati in modo tale da poter essere inseribili in modo naturale nei modelli stazionari, Gaussiani o meno (Hunt et al., 1979; Schiemeier 1984).

19.10.1 METODO SEMPLIFICATO CTDMPLUS

Uno dei modelli semplificati più interessante e più realistico con cui trattare domini di calcolo con orografia e in situazioni stabili è quello proposto ed implementato da US-EPA nel modello dispersivo CTDMPLUS (Perry, 1992). In sintesi, tale modello si basa sulle considerazioni seguenti:

- è possibile studiare teoricamente il flusso d'aria in una *situazione ideale* costituita da una superficie piana con un'unica *montagna* di forma regolare (per esempio di forma semi-ellissoidale) e in situazioni adiabatiche;
- realizzando simulazioni fisiche in laboratorio, si possono studiare le modifiche che si vengono ad instaurare nel flusso di fluido quando le situazioni sono convettive o, soprattutto, stabili;
- si può stabilire una teoria semiempirica del flusso in questo caso ideale;
- si può stabilire una teoria semiempirica di dispersione degli inquinanti, però di tipo stazionario, valida approssimativamente in questo caso ideale;
- si può modellizzare il territorio come una *composizione* di semi-ellissoidi;
- per ogni *montagna ideale* si può calcolare la dispersione degli inquinanti;
- si può sovrapporre gli effetti derivanti da tutte queste montagne ideali.

Si può senza dubbio osservare che le approssimazioni che questa strategia usa non possono garantire un realismo certo nelle simulazioni. Tuttavia, su tale strategia si basa il modello US-EPA CTDMPLUS, il più famoso nel calcolo della dispersione di inquinanti in un terreno orograficamente complesso. Sulla base dei risultati ottenuti, si può comunque affermare che nonostante la relativa semplicità del modello, i risultati che si ottengono non sono molto lontani dalla realtà.

L'elemento più importante nella modellazione stazionaria della dispersione di inquinanti in orografia complessa ed in situazioni stabili è il concetto (Sheppard, 1956; Snyder et al. 1985) di *dividing streamline* H_c (**Fig. 19.55**) definita implicitamente come:

$$\frac{1}{2} U^2(H_c) = \int_{H_c}^H N^2(z) \cdot (H - z) \cdot dz \quad [19.154a]$$

dove U è la velocità del vento nella parte del dominio di calcolo in cui è assente l'orografia, N è la frequenza di Brunt-Vaisala alla quota generica z e H è la quota della sommità della montagna.

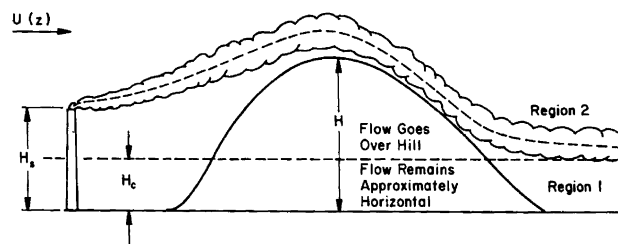


Fig. 19.55: concetto di *dividing streamline*.

In questa relazione il primo termine è l'energia cinetica del fluido alla quota H_c ed il secondo termine è l'energia potenziale del fluido che sale dalla quota $(H - H_c)$ alla sommità H_c della montagna. Si consideri una montagna di forma semplice (un semi-ellissoide). L'equazione precedente, che esprime una fondamentale considerazione energetica, suggerisce la presenza di due strati entro il fluido:

- un flusso sotto H_c che non possiede energia sufficiente per salire sopra la montagna e che

tenderà, quindi, a muoversi attorno ad essa,

- un flusso sopra H_c che può scavalcare la montagna.

Se la velocità del vento lontano dagli ostacoli orografici ed N^2 sono costanti, il bilancio energetico può essere riscritto come:

$$H_c = H \cdot (1 - Fr) \quad [19.154b]$$

dove il numero di Froude è definito come: $Fr = U/(N \cdot H)$. Si può vedere che esistono *due regioni distinte*:

- la **Regione 1** che possiede uno spessore verticale $H - H_c = H \cdot Fr = U/N$. Il concetto di *dividing-streamline* si basa sull'idea che un fluido con velocità U può salire solo fino ad una quota pari a U/N . Il flusso sotto H_c permane orizzontale e si muove attorno all'ostacolo tridimensionale;
- Il flusso al di sopra (**Regione 2**) sale lungo la montagna con:
 - una *convergenza verticale* delle linee di flusso, cosa che determina:
 - un aumento della velocità del fluido,
 - una discesa della traiettoria del baricentro del *plume* contenuto nel fluido,
 - una diminuzione della sua σ_z .
 - una *divergenza delle linee di flusso in orizzontale*, cosa che determina un aumento di σ_y del *plume* contenuto nel fluido.

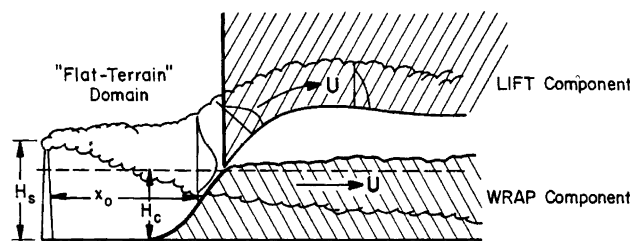


Fig. 19.56: interazione di un pennacchio con una montagna.

Il *plume* di una ciminiera si separa, quindi, in due porzioni (Fig.19.56):

- una componente inferiore (*WRAP component*). Questa è la parte di *plume* che si colloca al di sotto di H_c e che si muove in orizzontale. La concentrazione ad essa associata è quella che si troverebbe con un impatto diretto del *plume* sulla montagna. Per descrivere ciò si possono fare due ipotesi:
 - il flusso si propaga senza interazione fino alla superficie della montagna,
 - quando raggiunge la superficie della montagna, devia attorno ad essa
 - in pratica, l'azione della montagna determina solo una deformazione orizzontale della forma del *plume*.
- una componente superiore (*LIFT component*)
Questa è la parte di *plume* che si trova sopra H_c . In questo caso l'azione della montagna è tale che il *plume* sale lungo la montagna e si deforma in termini tridimensionali.

Questa constatazione ha condotto ad individuare un metodo analitico in grado di trattare sia la componente WRAP che quella LIFT del pennacchio, cosa che è stata effettivamente fatta nel modello CTDMPPLUS cui si rimanda per i complessi dettagli (Venkatram 1988b; Perry et al., 1989; Perry 1992). Il risultato ottenuto è sorprendentemente buono, ma le relazioni analitiche che ne costituiscono la teoria sono notevolmente complesse. Inoltre, il suo utilizzo pratico è piuttosto laborioso perché un territorio caratterizzato da un'orografia reale deve in qualche modo essere

scomposto in tanti semi-ellissoidi elementari a cui viene applicata la teoria.

Da questa ricerca, al di là della complessità del modello ottenuto, deriva la certezza che anche in un modello stazionario *plume* (Gaussiano o meno) è possibile inserire un meccanismo che tenga conto con buon realismo delle distorsioni derivanti dalla presenza di orografia. In realtà, lo sviluppo del modello CTDMPLUS è stato il punto di partenza perché lo stesso gruppo di Autori continuasse la strada della semplificazione fino ad ottenere un meccanismo altrettanto realistico, ma di più semplice impiego pratico.

19.10.2 METODO SEMPLIFICATO AERMOD

La complessità intrinseca al metodo CTDMPLUS ha indotto praticamente lo stesso gruppo di ricercatori a cercare una sua drastica semplificazione che, però, mantenesse un elevato grado di realistica. Il risultato è il metodo proposto nel lavoro di Venkatram e al. (2001) ed integrato nel modello US-EPA AERMOD. Esso, tuttavia, è applicabile anche ai normali modello Guassiani come ISC3 e OML.

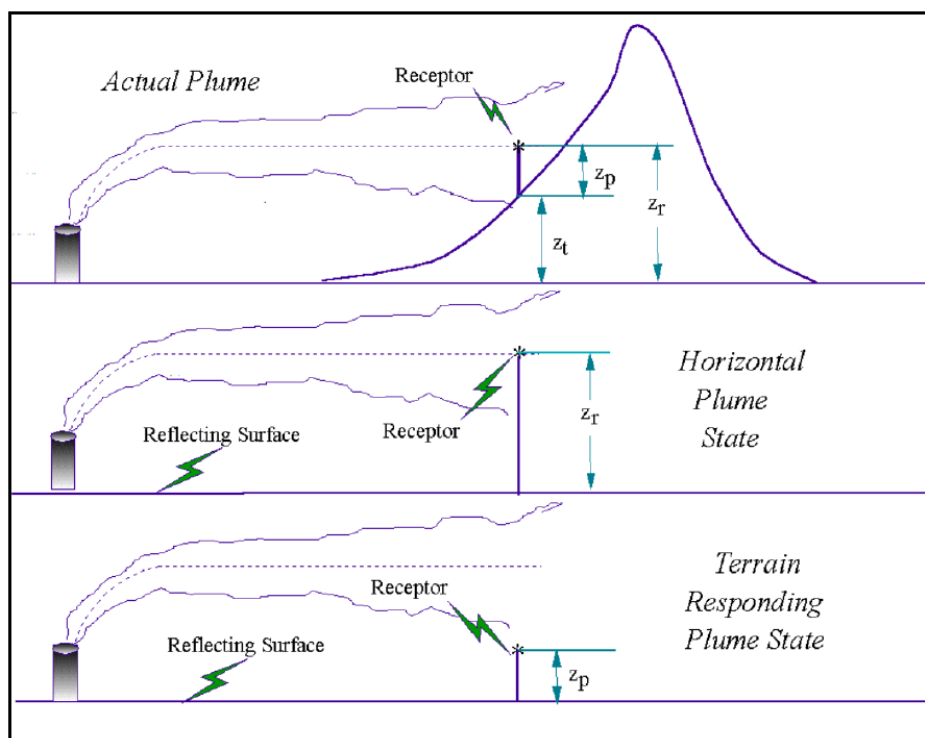


Fig. 19.57: visione fenomenologica del metodo AERMOD (Cimorelli e al., 2021)

Il punto di partenza (**Fig 19.57**) è costituito da una sorgente puntuale (una ciminiera) e da un punto ricevitore sottovento (x,y) posto alla quota z_r rispetto alla base della ciminiera. Là dove si colloca il punto ricevitore, il suolo si viene a trovare ad una quota orografica z_t rispetto alla base della ciminiera (il ricevitore si trova su una collina), quindi nella realtà il ricevitore sta effettivamente ad una quota $z_p = z_r - z_t$ rispetto al suolo.

In presenza di orografia (in questo caso semplice costituita da una collina isolata), due sono le situazioni limite:

- nelle **situazioni ad elevata stabilità**, il flusso d'aria, e quindi un pennacchio che in esso si disperde, tende a rimanere orizzontale anche in presenza di un ostacolo (per esempio una montagna). In questo caso il pennacchio non può fare altro che impattare sull'ostacolo ed

aggirarlo. Se con $C_s(x,y,z)$ si indica la concentrazione che un modello stazionario fornisce in una situazione di terreno piatto, la concentrazione media nel punto riceettore P sarà pari a:

$$C_1 = C_s(x, y, z_r) \quad [19.155a]$$

dove $z_r = z_p + z_t$.

- in **situazioni di elevata convettività**, il flusso d'aria in presenza di un ostacolo possiede energia sufficiente per sormontarlo e scavalcarlo, seguendo fedelmente l'orografia. In questo caso particolare si avrà che la concentrazione sempre nel punto P sarà pari a:

$$C_2 = C_s(x, y, z_p) \quad [19.155b]$$

In generale è difficile che ci si trovi in una delle due situazioni limite, ma piuttosto sarà probabile trovarsi in una situazione intermedia. Da questa constatazione il metodo deriva l'ipotesi che in una generica situazione, quando sia presente l'orografia, la concentrazione nel punto riceettore P dovrà essere una *media pesata* della concentrazione prevista nelle due situazioni limite (**Fig.19.58**):

$$C(x, y, z_r) = f \cdot C_s(x, y, z_r) + (1 - f) \cdot C_s(x, y, z_p) \quad [19.155c]$$

In pratica, tutta la responsabilità di rappresentare l'influenza derivante dall'orografia presente nel dominio di calcolo, il metodo AERMOD la pone sulle spalle della funzione peso f che dovrà dipendere:

- dalle caratteristiche orografiche del dominio di calcolo
- dal livello di stabilità presente nel *PBL* supponendo che non vari nei vari punti del dominio di calcolo
- dalle caratteristiche della sorgente (che qui si considera di tipo puntuale).

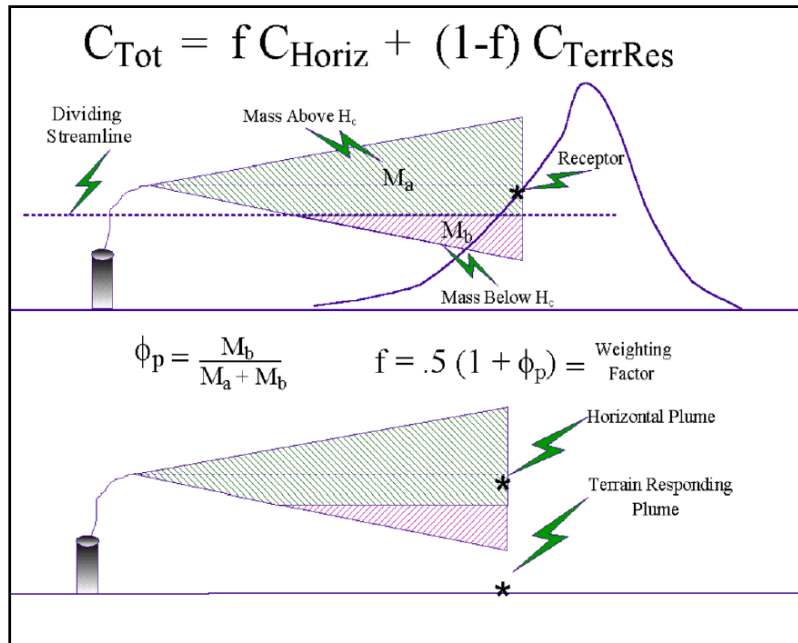


Fig. 19.58: trattamento dell'influenza del terreno per AERMOD (Cimorelli e al., 2021)

In pratica, per poter quantificare nella realtà il peso f attribuito ad ogni possibile riceettore in un dominio di calcolo è necessario prima determinare l'altezza di scala di ogni riceettore, cioè l'influenza che l'orografia circostante ha su un generico riceettore considerato, e poi la *dividing streamline*.

19.10.2.1 Determinazione dell'altezza di scala per un ricettore

Come in ogni modello, anche in questo caso viene definita al suolo una griglia di calcolo dei cui nodi sia nota la rispettiva quota orografica (reticolo orografico). Sia N il loro numero totale di nodi della griglia. Si consideri ora un ben preciso nodo $P_r=(x_r, y_r)$ con quota orografica z_r . L'obiettivo che ci si propone è quello di determinare un parametro, l'*altezza di scala* appunto, che quantifica l'influenza che l'orografia circostante ha su P_r . Per fare ciò, si consideri uno degli altri punti del reticolo orografico $P_t(x_t, y_t)$ con quota z_t . L'influenza di P_t su P_r è rappresentata dalla quota efficace $h_r(x_t, y_t)$ definita come:

$$h_r(x_t, y_t) = z_t \cdot F\left(\frac{x_{rt}}{r_0}\right) \quad [19.156a]$$

dove

$$\begin{aligned} x_{rt} &= \sqrt{(x_r - x_t)^2 + (y_r - y_t)^2} \\ r_0 &= 10 \cdot \Delta h_{max} \\ F\left(\frac{x_{rt}}{r_0}\right) &= \exp\left[-\frac{x_{rt}}{r_0}\right] \end{aligned} \quad [19.156b]$$

con Δh_{max} pari alla differenza tra la quota massima e minima presente nel dominio di calcolo. Per ogni punto P_r vengono calcolati $N-1$ valori $h_r(x_t, y_t)$. Si definisce quindi altezza di scala per il ricettore P_r la grandezza:

$$h_c(x_r, y_r) = \frac{h_r^*}{F^*\left(\frac{x_{rt}}{r_0}\right)} \quad [19.156c]$$

dove h_r^* è il valore massimo ottenuto nella sequenza $h_r(x_t, y_t)$ e F^* è la corrispondente funzione F . In pratica l'altezza di scala riassume sinteticamente l'influenza di tutta l'orografia circostante che si esercita sul punto P_r .

19.10.2.2 Determinazione della dividing streamline height per un ricettore

Un ulteriore passaggio intermedio nella determinazione del valore della funzione peso f per un generico punto di griglia P_r è la determinazione della *dividing streamline height* H_c .

Per iniziare, si consideri una particella d'aria di massa unitaria posta ad una quota h . In un ambiente *stabilmente stratificato* tale particella per salire ad una quota z ha bisogno di una forza che vinca il galleggiamento negativo proprio, il tutto a spese dell'energia cinetica posseduta dalla particella stessa. Se una tale particella è in equilibrio termico con l'aria circostante e θ è la sua temperatura potenziale, un suo spostamento adiabatico alla quota z fa sì che la forza di galleggiamento positiva sia proporzionale alla differenza di temperatura potenziale tra l'aria ambiente (a temperatura potenziale θ_s) e θ (uguale alla temperatura ambiente, però alla quota h). In pratica si ha che:

$$F = \frac{g}{\theta_s} \int_h^z \frac{d\theta}{dz} d\zeta \cong \int_h^z N^2 d\zeta \quad [19.157a]$$

dove con N si è indicata la frequenza di Brunt-Vaisala (in generale variabile con la quota). Se si trascurano le forze di attrito, il lavoro fatto sulla particella per spostarla da h a z risulta pari a:

$$W = \int_h^z (z - \zeta) \cdot N^2 d\zeta \quad [19.157b]$$

Si consideri ora un ricettore alla quota h_c vista in precedenza ed una velocità del vento costante o crescente con la quota. Esisterà un limite inferiore H_c per la quota di provenienza della particella (prima indicata genericamente come h) al di sotto della quale l'energia cinetica posseduta non è sufficiente a farle raggiungere h_c . La quota H_c , detta dividing streamline height si ottiene

formalmente dalla relazione che rappresenta il principio secondo cui tale quota rappresenta quell'altezza sopra cui una particella di fluido possiede energia cinetica sufficiente a salire fino al ricettore. Eguagliando il lavoro necessario per la salita della particella e la sua energia cinetica si ottiene:

$$\frac{1}{2}U^2(H_c) = \int_h^z (z - \zeta) \cdot N^2 d\zeta \quad [19.157c]$$

che, quando sia U che N siano costanti con la quota (almeno in prima approssimazione), diventa:

$$\frac{1}{2}U^2 = \frac{N^2}{2}(h_c - H_c)^2 \quad [19.157d]$$

cioè:

$$H_c = h_c - \frac{U}{N} \quad [19.157e]$$

L'ipotesi della costanza di U con la quota è estremamente forte. Se la si sostituisce con un profilo logaritmico, H_c si ottiene dalla risoluzione (numerica) dell'equazione seguente:

$$H_c = h_c - \frac{u_*}{k \cdot N} \cdot \ln\left(\frac{H_c}{z_0}\right) \quad [19.157f]$$

dove z_0 è la rugosità superficiale. A questo punto si è in grado di determinare H_c per ogni punto ricettore della griglia di calcolo, coincidente con la griglia orografica.

19.10.2.3 Determinazione della frazione di plume sotto la dividing streamline

Immaginiamo per semplicità esplicativa che l'orografia presente sia costituita da un'unica collina. Questa ipotesi, però, è fatta solo per rendere comprensibili i concetti. Tutte le relazioni varranno ancora una volta rimossa tale ipotesi esemplificativa. Il valore di H_c che si è calcolato si riferirà quindi ad essa e un pennacchio in avvicinamento potrà essere rappresentato da due *spezzoni* distinti. Lo spezzone di *plume* che si viene a trovare nella porzione di fluido che scorre sotto H_c impatterà direttamente sulla collina, mentre la parte di *plume* che si trova sopra seguirà il flusso d'aria che vi girerà attorno. Questa constatazione suggerisce che la funzione peso f sia funzione della frazione Φ del *plume* che si viene a trovare sotto H_c , cioè:

$$\Phi = \int_0^{H_c} C(x, y, z) \cdot dz \bigg/ \int_0^{\infty} C(x, y, z) \cdot dz \quad [19.158a]$$

Ovviamente il calcolo della frazione Φ è laborioso, soprattutto se si utilizza per esprimere la concentrazione una formulazione Gaussiana con riflessioni multiple o una formulazione ibrida. Se però per semplicità si considera una semplice formulazione Gaussiana con la presenza della sola riflessione al suolo (più che appropriata per rappresentare le situazioni stabili), la (19.158a) ammette una soluzione analitica data dall'espressione seguente:

$$\Phi = \frac{1}{2} \cdot \left\{ \operatorname{erf}\left(\frac{H_c + H_e}{\sqrt{2}\sigma_z}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{H_c - H_e}{\sqrt{2}\sigma_z}\right) \right\} \quad [19.158b]$$

dove con H_e si è indicata la quota (rispetto ad un terreno piatto) del baricentro del pennacchio. Estendendo questa metodologia anche ad un'orografia realistica, si ottiene per ogni punto ricettore della griglia di calcolo il valore di Φ .

19.10.2.4 Determinazione del peso dell'orografia

A questo punto è finalmente possibile determinare quantitativamente per ogni ricettore della griglia di calcolo il parametro orografico f con la relazione (Venkatram e al., 2001):

$$f = \frac{1}{2} \cdot (1 + \Phi) \quad [19.159]$$

Nelle situazioni convettive ed adiabatiche H_c risulta nulla con conseguente annullamento di Φ . Dalla (19.159) si ha che f è pari a 0.5. In queste situazioni, quindi, la concentrazione ad un ricevitore è il valor medio tra la concentrazione derivante da un *plume* totalmente orizzontale e quella derivante da un *plume* che segue il terreno. Quando, invece, in una situazione stabile il *plume* si trova totalmente al di sotto di H_c , la frazione Φ è pari a 1 ed anche f è 1, quindi la concentrazione risultante è praticamente coincidente con quella dovuta ad un pennacchio che si propaga totalmente in orizzontale. Quando, invece, le situazioni sono ancora stabili, ma il pennacchio si propaga totalmente sopra H_c , Φ risulta nullo e f pari a 0.5.

19.10.2.5 Verifica della bontà del metodo semplificato

Il metodo AERMOD è sensibilmente più semplice di quello impiegato da CTDMPLUS e di applicazione decisamente più agevole. Tutto ciò porterebbe a credere che sia molto meno accurato. In Venkatram et al. (2001) il gruppo di ricercatori che ha sviluppato il metodo (parte dei quali aveva sviluppato precedentemente il metodo CTDMPLUS) ha realizzato una comparazione tra i due metodi ed i risultati sperimentali ottenuti durante una campagna sperimentale (Perry, 19902; Paumier et al. 1992) realizzata al Tracy Power Plant vicino alla città di Reno, nel Nevada (USA). I risultati ottenuti possono essere sinteticamente riassunti nella **Fig. 19.59** da cui si nota non solo l'ottimo accordo tra i due metodi, ma anche la notevole fedeltà di entrambi alla realtà sperimentale considerata.

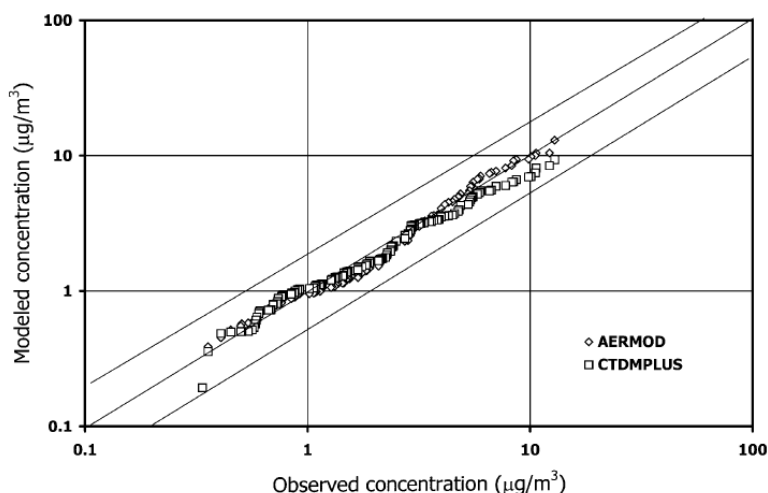


Fig.19.59: confronto tra le misure a Tracy Power Plant in Nevada e il metodo CTDMPLUS e AERMOD (Venkatram et al. 2001)

19.11 LA DISPERSIONE IN ZONE MARINE E COSTIERE

Il problema della dispersione di inquinanti nelle zone marine e costiere è molto complesso per varie ragioni:

- innanzitutto, la conoscenza della micrometeorologia dell'aria sopra il mare è molto scarsa in confronto alle informazioni disponibili per la turbolenza sulla terraferma;
- è molto difficile e costoso fare misure sul mare;
- la presenza della discontinuità terra-mare determina una situazione micrometeorologica particolarmente complessa, come già si è visto al Capitolo 9.

Qui verranno fornite solo poche indicazioni che possono consentire una modellizzazione approssimata della dispersione degli inquinanti in tali zone.

19.11.1 A GRANDE DISTANZA DALLA COSTA

Sul mare, a grande distanza dalla costa (per es. a 100 km dalla costa), l'aria del *PBL* si trova in equilibrio termico con la superficie marina e quasi costantemente in una situazione prossima all'adiabaticità. Se è necessario studiare la dispersione degli inquinanti in una tale situazione:

- si può usare un qualsiasi modello di dispersione, possibilmente di tipo stazionario,
- con parametri di dispersione (σ_y e σ_z) adeguati ad una situazione adiabatica. Se si usano modelli Gaussiani con i parametri di dispersione di Brigg (*open country*), a causa della bassa rugosità della superficie marina è opportuno ridurre tali parametri di un fattore 0.5.

In questa situazione un modello stazionario Gaussiano dovrebbe essere decisamente adeguato, dato che il suo campo di applicabilità si riduce a siti piani e a condizioni prossime all'adiabaticità.

19.11.2 VICINO ALLA COSTA

Vicino alla costa l'aria sopra la superficie del mare può avere una temperatura molto differente da quella dell'acqua marina. Quando, all'inizio dell'inverno, l'aria fredda della costa passa sulla superficie marina, sopra il mare si viene a stabilire una situazione abbastanza convettiva. Al contrario, alla fine dell'estate, quando la massa d'aria continentale passa sopra la superficie marina più fredda, si viene a creare una situazione molto stabile con la formazione di inversioni termiche con base al suolo e con possibilità di nebbie. Non è semplice stabilire quale possa essere la stabilità dell'atmosfera sopra la superficie marina. Una maniera è quella di determinare sperimentalmente (con boe strumentate) le variabili seguenti:

- la velocità del vento U
- la deviazione standard della componente trasversale del vento σ_v
- la deviazione standard della componente verticale del vento σ_w
- la velocità di frizione u_*
- la lunghezza di Monin Obukhov L

e stimare la rugosità della superficie marina che dipende dalle dimensioni delle onde e, alla fine, da u_* . Di ciò si è ampiamente discusso al Cap.9. Con queste informazioni è possibile stimare i parametri di dispersione per un'emissione di tipo puntuale che disperde sulla superficie del mare (un esempio sono le piattaforme petrolifere o le navi stesse). Per un tale cammino, se si trascurano gli effetti derivanti dall'interferenza tra il pennacchio di fumo e le strutture della sorgente emittente, i parametri di dispersione orizzontale e verticale possono essere calcolati come:

$$\begin{aligned}\sigma_y^2 &= \sigma_{yt}^2 + \sigma_b^2 \\ \sigma_z^2 &= \sigma_{zt}^2 + \sigma_b^2\end{aligned}\quad [19.160a]$$

Come consueto, σ_b rappresenta il contributo alla dispersione derivante dalla *buoyancy* propria del *plume* stimabile come $\sigma_b = \Delta h/3.5$, dove Δh è il *plume* rise del pennacchio determinabile con le tecniche riportate in precedenza. I contributi σ_{yt} e σ_{zt} devono essere determinati in base al livello di turbolenza presente sulla superficie marina. In particolare, detta x la distanza sottovento al cammino, si possono impiegare le relazioni seguenti:

$$\begin{aligned}\sigma_y(x) &= \frac{\sigma_v}{U} \cdot x \cdot S_y(x) \\ \sigma_z(x) &= \frac{\sigma_w}{U} \cdot x \cdot S_z(x)\end{aligned}\quad [19.160b]$$

La relazione universale $S_y(x)$ può essere stimata con la relazione seguente:

$$S_y(x) = \left[1 + 0.9 \cdot \left(\frac{x}{1000 \cdot U} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad [19.160c]$$

indipendentemente dalla stabilità del *PBL*. L'effetto della stabilità sul parametro di dispersione orizzontale è completamente rappresentato dalla deviazione standard della componente trasversale del vento che sarà necessario conoscere. Se non fosse possibile la sua determinazione sperimentale, tale parametro potrà comunque essere stimato impiegando le relazioni di Similarità presentate nel Cap. 8. La relazione universale $S_z(x)$ può essere ottenuta dalle relazioni seguenti che tengono conto, almeno parzialmente, della stabilità:

$$\begin{aligned} S_z(x) &= [1 + 0.0015 \cdot x]^{-1/2} && \text{se la classe di stabilità è A, B, C, D} \\ S_z(x) &= [1 + 0.0003 \cdot x]^{-1} && \text{se la classe di stabilità è E, F} \end{aligned} \quad [19.160d]$$

Anche in questo caso è necessario conoscere la deviazione standard della componente verticale del vento. Qualora tale parametro non risultasse misurabile, dovrà essere stimato impiegando le relazioni di Similarità descritte nel Cap. 8.

Per lo studio della dispersione degli inquinanti si può usare in questo caso un modello stazionario con i parametri di dispersione definiti come descritto in precedenza, questo se si stanno considerando distanze non molto grandi. In caso contrario è opportuno utilizzare modelli non stazionari come modelli Euleriani, Lagrangiani puff o meglio Lagrangiani a particelle.

19.11.3 ZONE COSTIERE

In questo caso la situazione è molto più complessa per la presenza dell'interfaccia terra-mare. Molte volte capita che durante le ore diurne la terraferma sia più calda del mare. In questo caso l'aria sopra la terraferma diminuisce la propria densità e si innalza. Ciò genera un flusso di aria a bassa quota dal mare verso terra (*brezza di mare*), bilanciato da un analogo flusso diretto dalla terra al mare, ma posto a quote superiori (**Fig. 19.60**).

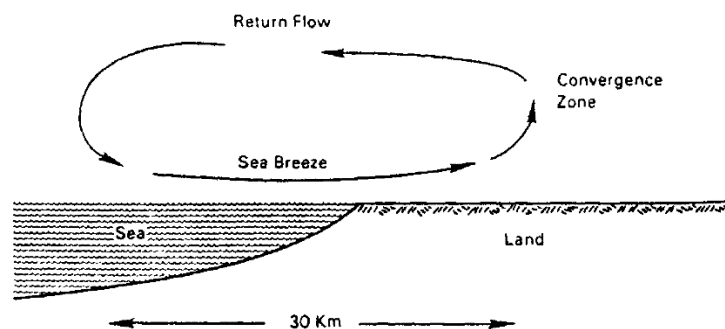


Fig. 19.60: ciclo di brezza di mare

Durante la notte la situazione si ribalta (*brezza di terra*). La superficie marina risulta più calda della terraferma e ciò determina una circolazione di brezza in direzione contraria a quella diurna, da terra verso il mare in prossimità della superficie e dal mare verso terra in quota.

Se si considera la brezza di mare, si vede che il flusso turbolento di calore sensibile sulla terraferma a partire dalla linea di costa determina lo sviluppo di uno strato convettivo, piccolo in prossimità della linea di costa e progressivamente sempre di grande. Il suo limite superiore è costituito dall'altezza di rimescolamento che si riscontra a 20÷30 km dalla linea di costa. Questo strato, come si è visto al Cap. 9, prende il nome di *TIBL* (*Thermal Internal Boundary Layer*). Si può vedere che il *TIBL* $h(x)$ è praticamente nullo in corrispondenza della linea di costa e aumenta con la distanza dalla linea di costa secondo la relazione (**Fig. 19.61** e **Fig. 19.62**):

$$h(x) = \left[2.8 \frac{H_0 x}{\rho C_p \gamma U} \right]^{1/2} \quad [19.161]$$

dove x è la distanza dalla linea di costa, H_0 è il flusso turbolento di calore sensibile sulla terraferma, γ è il gradiente di temperatura potenziale sopra il mare e U è il vento medio in prossimità del suolo. A grandi distanze dalla costa, $h(x)$ raggiunge il valore dell'altezza di rimescolamento tipica della zona continentale.

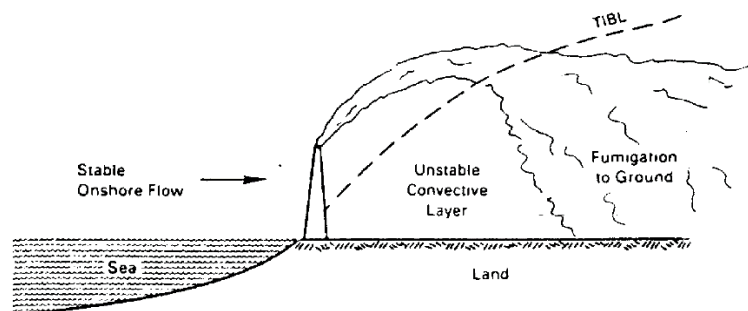


Fig. 19.61: la circolazione costiera (Venkatram, 1988b)

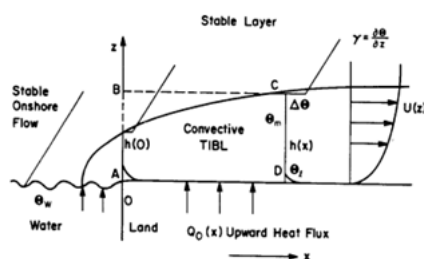


Fig. 19.62: struttura del TIBL (Venkatram, 1988b)

La dispersione da una ciminiera prossima alla linea di costa è piuttosto complessa.

In una situazione di brezza di terra, il *plume* si dirige verso il mare. Anche in questo caso si può usare un modello di dispersione di tipo stazionario con parametri di dispersione che debbono essere adeguati alla stabilità dell'atmosfera. Non è semplice determinare ciò e sarebbe opportuno misurare direttamente σ_v e σ_w in una stazione meteorologica posta nelle immediate vicinanze della linea di costa e dedurre da tali deviazioni standard il valore dei parametri σ_y e σ_z . Se non si ha questa possibilità, conviene assumere l'ipotesi che l'aria sopra la superficie marina sia in una situazione adiabatica.

In una situazione di brezza di mare, il *plume* nella prima parte del suo percorso si trova completamente in una situazione stabile. Ad una distanza x_f (che dipende dell'evoluzione spaziale del TIBL e dalla quota di livellamento del *plume* stesso) il *plume* incontra il TIBL e va ad immettersi in uno strato convettivo. Questo rapido cambio di stabilità determina la fumigazione del plume, fenomeno molto pericoloso che frequentemente si osserva in corrispondenza di impianti termoelettrici localizzati in prossimità della costa (**Fig.19.61**). Facendo riferimento alla **Fig.19.63**, Venkatram (1988b) ha sviluppato un modello semplice basato su una struttura sostanzialmente Gaussiana. Si ipotizzi una geometria bidimensionale (si assume, quindi una completa uniformità orizzontale), si descriva il TIBL con la funzione $h(x)$ e si assuma che l'effetto del pennacchio che viene ad interagire con il TIBL sia condensabile in una sorgente lineare distribuita lungo il TIBL, quasi che il TIBL stesso fosse una sorgente di inquinante. Se si considera un segmento A-B del TIBL e se si desidera stimare il flusso di inquinante che lo attraversa, si può fare l'ipotesi che tale flusso sia la somma del flusso verticale attraverso il segmento lineare C-B e del flusso orizzontale attraverso il segmento lineare A-C.

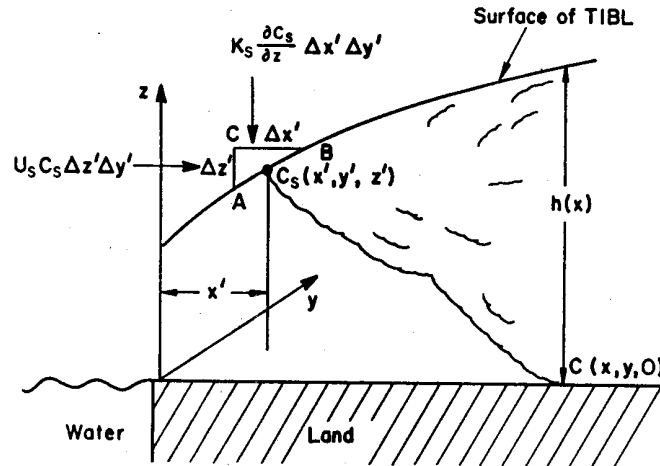


Fig.19.63: geometria usata per lo studio della fumigazione (Venkatram, 1988b)

Il flusso verticale (discendente) di inquinante attraverso C-B dQ_{CB} risulta pari a:

$$dQ_{CB} = K_s \frac{\partial C_s}{\partial z} \cdot \Delta x' \Delta y' \quad [19.162a]$$

con:

$$K_s = \frac{1}{2} \cdot \frac{d\sigma_{zs}^2}{dt} \quad [19.162b]$$

dove il pedice s sta ad indicare che tutte le variabili sono riferite ad una atmosfera stabile. Il flusso attraverso il segmento A-C dQ_{AC} altro non è che l'avvezione di inquinante, quindi:

$$dQ_{AC} = U C_s \Delta z' \Delta x' \quad [19.162c]$$

Dato che si è ipotizzato che il segmento A-B si trova sulla curva che delimita il TIBL, è immediato constatare che:

$$\Delta z' = \frac{dh}{dx} \Delta x' \quad [19.162d]$$

Pertanto, complessivamente entro il TIBL fluisce come contributo del segmento A-B la quantità seguente di inquinante:

$$dQ(x', y', z') = \left(K_s \frac{\partial C_s}{\partial z} + U C_s \frac{dh}{dx} \right) \Delta x' \Delta y' \quad [19.163]$$

Per valutare la (19.163) è necessaria un'espressione per C_s . È ragionevole assumere che la distribuzione nello strato stabile sia Gaussiana e quindi:

$$C_s(x', y', z') = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z U} \cdot \exp \left[-\frac{(h_c - z')^2}{2\sigma_z^2} - \frac{y'^2}{2\sigma_y^2} \right] \quad [19.164]$$

dove h_c è l'altezza efficace del camino. Nello scrivere la relazione precedente si è ipotizzato che il materiale inglobato nel TIBL non possa influenzare la concentrazione nello strato stabile (esterno al TIBL) e questa è la ragione dell'assenza del termine di riflessione nella (19.164). Se si pone $z' = h(x)$ risulta a questo punto possibile il calcolo della concentrazione associata a $dQ(x', y', h(x'))$ nel punto $(x, y, 0)$. Per fare ciò, si ipotizzi che l'inquinante si rimescoli completamente in verticale nel passaggio da x' a x . Adottando come sempre una distribuzione di tipo Gaussiano in senso orizzontale, il contributo alla concentrazione dovuto a dQ risulta pari a:

$$dC(x, y, 0 | x', y', h(x')) = \frac{dQ(x', y', h(x'))}{\sqrt{2\pi}\sigma_y h(x) U} \cdot \exp \left[-\frac{(y - y')^2}{2\sigma_y^2} \right] \quad [19.165a]$$

da cui risulta che:

$$C(x, y, 0) = \frac{Q}{2\pi h(x)} \int_0^x \frac{1}{U\sigma_{ye}} \cdot \exp\left(-\frac{p^2}{2}\right) \frac{dp}{dx'} \cdot \exp\left(-\frac{y'^2}{2\sigma_{ye}^2}\right) dx' \quad [19.165b]$$

dove:

$$p(x') = \frac{h(x') - h_c}{\sigma_{zs}(x')} \quad [19.165c]$$

$$\sigma_{ye}^2 = \sigma_{ys}^2(x') + \sigma_y^2(x, x') \quad [19.165d]$$

$$\sigma_y^2(x, x') = \sigma_y^2(x) - \sigma_y^2(x') \quad [19.165e]$$

È interessante notare come il valore del parametro di dispersione laterale possa essere calcolato con le correlazioni viste al punto precedente. Si può dimostrare che la (19.165b) si può ricondurre alla semplice forma algebrica seguente:

$$C(x, y, 0) = \frac{Q}{2\sqrt{2\pi}U\sigma_y h(x)} \cdot \left\{ 1 + \operatorname{erf} \left[\frac{h(x) - h_e(x)}{\sqrt{2}\sigma_{zs}} \right] \right\} \cdot \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right) \quad [19.166]$$

dove Q è il tasso di emissione, h_e è l'altezza del baricentro del pennacchio, σ_{zs} è il parametro di dispersione verticale nello strato di atmosfera al di sopra del TIBL e σ_y è il parametro di dispersione trasversale anch'esso nello strato stabile.

Questo modello è molto semplice e può essere impiegato solo per fare calcoli di prima approssimazione. Un modo migliore (però più complesso) è ricostruire la meteorologia costiera con un modello di *PBL* e usare un modello Lagrangiano a particelle (Cap. 22) per simulare la dispersione dell'inquinante.

19.12 OSSERVAZIONI CONCLUSIVE

Il Modello Gaussiano *Plume*, l'oggetto principale di questo Capitolo, derivato in maniera semiempirica dall'equazione Euleriana del trasporto e della dispersione degli inquinanti in aria, si basa su un numero talmente elevato di ipotesi restrittive da far temere che altro non sia che un puro e semplice esercizio accademico. Nulla più lontano dalla realtà! Di fatto sono stati realizzati dagli anni '70 ad oggi codici di calcolo basati sulla *filosofia Gaussiana plume* in cui sono stati inseriti in maniera sostanzialmente semiempirica il *plume rise*, la determinazione dei parametri di dispersione, la deposizione secca ed umida, una chimica semplificata degli Ossidi di Azoto e l'influenza derivante da un territorio orizzontalmente non omogeneo in cui era presente dell'orografia. Inoltre, in tali codici venivano trattate anche sorgenti linea, area e volume. Il confronto tra le concentrazioni medie previste da questi tipi di modello e i valori misurati sono risultati sostanzialmente buoni, soprattutto nelle situazioni lontane dalla convettività elevata. Di fatto, questi modelli hanno costituito e continuano a costituire un utile strumento di lavoro nella valutazione preventiva e preliminare dell'impatto ambientale di vari tipi di sorgenti emittenti.

Il grande limite dei modelli Gaussiani *Plume* è costituito dalla loro inadeguatezza a rappresentare le situazioni altamente convettive, ma proprio questo limite ha spinto il mondo della ricerca, soprattutto nell'ambito dell'EPA (US – Environmental Protection Agency), all'individuazione di un modello *plume* alternativo e complementare a quello Gaussiano che, pur mantenendo pressoché intatta la semplicità algoritmica del modello Gaussiano, fosse però in grado di sfruttare al meglio le conoscenze micrometeorologiche del *PBL* convettivo consentendone una rappresentazione realistica. I risultati ottenuti sono estremamente incoraggianti ed hanno prodotto modelli veri e propri, noti come *Modelli Plume Ibridi*, in grado di sostituire ormai i celebri modelli Gaussiani Stazionari. Come già detto, il primo vero modello ibrido realizzato è sicuramente HPDM (*Hybrid Plume Dispersion Model*) (Hanna e Chang, 1991) che tratta le situazioni convettive impiegando una teoria simile, ma non coincidente, con quella esposta nei paragrafi precedenti,

mentre tratta le situazioni stabili seguendo la convenzionale teoria Gaussiana stazionaria. Inoltre, va però ricordato che la sua applicazione è limitata alle situazioni in cui il territorio che si sta considerando è piatto o poco ondulato. Sicuramente il modello ibrido più noto ed utilizzato ancor oggi è il modello AERMOD (Perry e altri, 1995), presentato per la prima volta alla *Sixth Conference on Air Quality Modeling* (Washington, DC, 9-10 Agosto 1995). Tale modello, sponsorizzato dall'American Meteorological Society e dall'EPA, è indiscutibilmente il risultato del lavoro collegiale della maggior parte dei ricercatori impegnati nello studio della dispersione degli inquinanti in situazioni convettive. Questo modello è molto più complesso di HPDM ed è sicuramente il modello ibrido più completo attualmente realizzato ed in esso compaiono tutte le teorie della dispersione nel *PBL* convettivo presentate in questo Capitolo. Nella versione attuale, AERMOD può trattare anche territori in cui sia presente dell'orografia non trascurabile. Di fatto, AERMOD ha praticamente sostituito nella pratica corrente il notissimo modello Gaussiano stazionario ISC3. Va ricordato, poi, il modello CTDMPLUS (Perry e altri, 1989). Anche se tratta le situazioni convettive impiegando una teoria decisamente meno attuale di quella utilizzata da AERMOD, la sua indiscussa importanza sta nello studio e nella parametrizzazione molto originale delle situazioni ad orografia complessa, cosa che rende CTDMPLUS uno strumento prezioso nella modellizzazione di prima approssimazione della dispersione degli inquinanti in queste difficili condizioni.

Per concludere, lungi dall'essere puri e semplici esercizi accademici, questi modelli stazionari (Gaussiani ed Ibridi) ancora oggi costituiscono *un valido aiuto ingegneristico* nella stima di prima approssimazione dell'impatto delle principali sorgenti (industriali, stradali e civili) sull'ambiente. Come più volte sottolineato, essi sono in sostanza modelli di *screening* che forniscono *l'ordine di grandezza del problema* e come tali vanno utilizzati, senza pretendere da essi ciò che essi non possono dare.

PROBLEMI

- P19.01 Si ripercorrano tutti gli sviluppi analitici riassunti nell'Esempio 19.1
- P19.02 Si costruisca una routine in Fortran (o in Python o in Matlab o R) che implementa il metodo delle riflessioni multiple (19.10). Si consideri poi la relazione approssimata seguente che descrive il parametro di dispersione verticale σ_z in funzione della distanza sottovento x :
- $$\sigma_z = 0.06 \cdot x^{0.71}$$
- Se l'altezza di rimescolamento è pari a 1000 m e l'altezza efficace del plume è di 100 m, determinare quante riflessioni sono necessarie perché la funzione f_z non vari per più dell'1% alla distanza sottovento $x = 1000$ m e $x = 10000$ m.
- P19.03 Si realizzi una routine una routine in Fortran (o in Python o in Matlab o R) che implementa le relazioni di Yamartino (19.10c-e) e si riottienga quanto richiesto all'esercizio precedente. Verificare e discutere le differenze ottenute.
- P19.04 Individuare a quale distanza sottovento la Concentrazione Integrata Trasversale C^y presenta il valor massimo se si considera solo la riflessione al suolo, se $z = 0$ e se il parametro σ_z assume la forma:
- $$\sigma_z = 0.06 \cdot x^{0.71}$$
- P19.05 Si consideri una ciminiera con diametro di 3 m da cui escono fumi alla temperatura $T_f = 200^\circ\text{C}$ e con velocità pari a 20 m s^{-1} . Si ipotizzi che la temperatura media dell'aria ambiente sia di 20°C e che la velocità media efficace del vento sia di 3 m s^{-1} . Determinare alle distanze sottovento di 500 e 1000 m il contributo del *transitional plume rise* dovuto alla quantità di moto e alla *buoyancy* ed il *plume rise* complessivo.
- P19.06 Mostrare con l'analisi dimensionale che un plume in assenza di vento si innalza in un'atmosfera stabile raggiungendo la quota di livellamento data dalla relazione:
- $$\Delta h_f = K \cdot F_0^{1/4} S^{-3/8}$$
- P19.07 Ottenere, impiegando solo l'analisi dimensionale, la relazione che esprime il *transitional plume rise* (19.30d) nel caso in cui $M_0 \approx 0$. Ricordare che tutta la fisica di un *plume bent over* di questo tipo è condensata nel rapporto F_0/U .
- P19.08 Sviluppare tutti i calcoli che consentono di giungere alla relazione di *transitional plume rise* (19.30d).
- P19.09 Si ipotizzi di emettere da una sorgente praticamente al suolo con altezza $h_s = 10$ m. Se la velocità media del vento è 2 m/s , u_* è 0.19 m/s σ_v è pari a 0.69 m/s e H_0 è pari a 110 W/m^2 , costruire un programma che calcola la variazione con la distanza sottovento x (da 100 a 10000 m) i parametri di dispersione σ_y e σ_z utilizzando le relazioni di Venkatram (19.72).
- P19.10 Scrivere un programma in Fortran (o Python, Matlab o R) che calcoli e metta a confronto nelle Categorie di Stabilità B e E il valore di parametri di dispersione σ_y e σ_z ottenuti impiegando:
1. le relazioni (19.74)
 2. le relazioni (19.75a)
 3. le relazioni di Briggs open country
 4. le relazioni di Briggs urban
- e discutere il risultato ottenuto dopo averlo graficato.
- P19.11 Scrivere un programma in Fortran (o Python, Matlab o R) che implementa un modello Gaussiano monodimensionale capace di calcolare solo la concentrazione media al suolo solo nella direzione sottovento il punto di emissione. L'asse x con origine nel punto di emissione e positivo sottovento venga discretizzato in N punti equidistanti Δx . Il modello da implementare deve avere le

caratteristiche seguenti:

1. deve prevedere le riflessioni multiple descritte dal modello di Yamartino
2. il plume rise deve essere realizzato secondo quanto descritto al paragrafo 19.2.3.5
3. i parametri di dispersione devono essere calcolati con le relazioni di Briggs open country.

- P19.12 Estendere il programma richiesto nel problema P19.10 in modo che diventi bidimensionale. In particolare si ipotizzi di calcolare la concentrazione media su una griglia regolare di nodi con $\Delta x = \Delta y$ di un dominio di calcolo avente l'asse x concorde con la direzione media verso cui spira il vento e caratterizzato da N_x nodi nella direzione x e N_y nodi nella direzione y .
- P19.13 Scrivere un programma in Fortran (o Python, Matlab o R) che implementa il modello di deposizione secca Source Depletion ed in particolare che implementa la relazione (19.84c). Ipotizzare, inoltre, che il parametro di dispersione verticale sia dato da una relazione del tipo $\sigma_z = a \cdot x^b$ e che il termine Gaussiano di dispersione verticale f_z sia costituito dalla sola riflessione col suolo.
- P19.14 Scrivere un programma in Fortran (o Python, Matlab o R) che implementa il modello di deposizione secca Partial Reflection. In particolare si sviluppi un algoritmo per risolvere la relazione implicita (19.93b) e per determinare il coefficiente di riflessione $\alpha(x)$ nell'ipotesi che il parametro di dispersione verticale del plume sia dato da una relazione del tipo $\sigma_z = a \cdot x^b$.
- P19.15 Scrivere un programma in Fortran (o Python, Matlab o R) che implementa il metodo semplificato di Janssen della chimica degli Ossidi di Azoto.
- P19.16 Dimostrare la relazione (19.126) che stima la concentrazione media derivante da un segmento lineare emittente una sostanza gassosa inquinante.
- P19.17 Scrivere un programma in Fortran (o Python, Matlab o R) che implementa il metodo ATDL per il calcolo della concentrazione media al suolo derivante da un insieme regolare di sorgenti area.

20. MODELLI EULERIANI DI DISPERSIONE DEGLI INQUINANTI IN ARIA

La base teorica di ogni Modello di tipo Euleriano è l'equazione che esprime il bilancio istantaneo di massa scritta per le varie sostanze inquinanti che si è interessati a simulare, siano esse gassose o particellari. Consideriamo, inizialmente per semplicità, una generica sostanza gassosa la cui *concentrazione istantanea* $c(x,y,z;t)$ varia da punto a punto e da istante ad istante visto lo stato di permanente turbolenza che caratterizza il *PBL*. La concentrazione sia espressa in termini di *densità* ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) o di *number density* ($\text{moli}\cdot\text{cm}^{-3}$). L'equazione del bilancio di massa descrive come il *campo istantaneo* $c(x,y,z;t)$ varia nello spazio e nel tempo ed asserisce che tale variazione dipende dal trasporto delle molecole della sostanza dovute al moto turbolento (e quindi caotico) istantaneo (u,v,w) delle masse d'aria in cui la sostanza è rimescolata, dall'emissione di questa sostanza da parte di varie sorgenti (antropiche o naturali) presenti nei vari punti dello spazio, dalla sua interazione chimica e chimico-fisica con le altre sostanze presenti contemporaneamente in atmosfera ed infine dipende dai processi di rimozione (deposizione secca ed umida) attivi in atmosfera. Quindi, in termini matematici del tutto generici, il bilancio istantaneo di massa per una generica sostanza i -esima è dato da:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial(uc_i)}{\partial x} + \frac{\partial(vc_i)}{\partial y} + \frac{\partial(wc_i)}{\partial z} = R_i(c_1, c_2, \dots, c_N) + E_i - S_i \quad [20.1a]$$

dove R_i , che *a priori* dipende dalla concentrazione istantanea di tutte le sostanze presenti, rappresenta sinteticamente tutta la cinetica chimica considerata, mentre il termine E_i rappresenta le sorgenti di inquinanti ed il termine S_i tiene conto globalmente di tutti i processi di rimozione che hanno luogo in atmosfera. Ogni sostanza presente in atmosfera deve ubbidire a questa relazione di bilancio e quindi avremo tante equazioni (20.1a) quante sono le sostanze presenti in atmosfera che, come abbiamo visto, sono migliaia. Ma non solo! È necessario poi, come abbiamo visto al Cap. 2, che questa equazione di bilancio sia affiancata dalle equazioni di Navier-Stokes (che descrivono proprio la variazione spazio-temporale delle componenti cartesiane del moto) oltre che dalle equazioni che descrivono l'evoluzione nello spazio e nel tempo della temperatura potenziale virtuale e della concentrazione di vapor d'acqua, di acqua liquida e di acqua solida. Infine, a tutto ciò si deve aggiungere la legge dei gas, la definizione di temperatura potenziale virtuale e l'insieme di equazioni che descrivono i flussi radiativi in atmosfera. L'insieme di tutte queste equazioni rappresenta la descrizione matematica completa dell'atmosfera e costituisce un sistema chiuso, ma in pratica ben poco utilizzabile visto che tutte le equazioni di bilancio hanno spiccate caratteristiche caotiche. Tuttavia, ignorando per un momento la caoticità del sistema, è immediatamente visibile che la dispersione delle sostanze inquinanti è intrinsecamente connessa con la variazione nello spazio e nel tempo di tutte le altre grandezze che caratterizzano l'atmosfera.

Nel Cap. 5 abbiamo visto come sia possibile descrivere lo stato dell'atmosfera adottando l'Ipotesi di Reynolds secondo cui ogni variabile meteorologica può essere vista come la somma di un valor medio (il valore atteso statistico) lentamente variabile nel tempo e di una fluttuazione turbolenta attorno al valor medio che è considerata un processo stocastico a media nulla. Adottando questa ipotesi si è giunti alla riscrittura delle equazioni di bilancio questa volta riferite, però, al valor medio delle diverse variabili meteorologiche che, assieme alla legge dei gas (espressa in termini di valori medi), è la base di ogni modello prognostico che descrive e prevede lo stato e la dinamica del *PBL*. L'elemento fondamentale che emerge dall'introduzione dell'Ipotesi di Reynolds nelle diverse equazioni di bilancio è che esse non costituiscono più un sistema chiuso, ma in esse sono sempre presenti momenti del secondo ordine che devono essere in qualche modo

parametrizzati adottando appositi modelli di chiusura (Cap. 5, punto 5.4).

Nel Cap. 18 si è spiegata la ragione dell'impossibilità di impiegare direttamente l'equazione di bilancio istantaneo di una generica sostanza gassosa o particellare e della necessità di utilizzare l'Ipotesi di Reynolds secondo cui ogni variabile (anche la concentrazione dei vari inquinanti, quindi) risulta pari $c = C + c'$, cioè pari alla somma di un valore medio lentamente variabile nel tempo C ed una fluttuazione turbolenta c' a media nulla. Applicando tale ipotesi sia ai campi meteorologici che alla concentrazione di una generica sostanza i -esima, ignorando il termine di diffusività molecolare che si dimostra essere trascurabile ed adottando per semplicità l'ipotesi di incomprimibilità del moto, dopo alcune semplificazioni (Seinfeld e Pandis, 1998) si ottiene la relazione seguente che esprime il bilancio di massa in termini di concentrazione media $C(x,y,z;t)$:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \left[U \frac{\partial C_i}{\partial x} + V \frac{\partial C_i}{\partial y} + W \frac{\partial C_i}{\partial z} \right] - \left[\overline{\frac{\partial u'c'_i}{\partial x}} + \overline{\frac{\partial v'c'_i}{\partial y}} + \overline{\frac{\partial w'c'_i}{\partial z}} \right] = R_i(C_1, C_2, \dots, C_N) + E_i - S_i \quad [20.1b]$$

Va subito sottolineato come C_i sia il *valore statistico atteso* della concentrazione della sostanza i -esima e *non* la concentrazione media temporale. Solo introducendo l'ipotesi di ergodicità per il processo stocastico $c(x,y,z;t)$ possiamo ipotizzare che C_i rappresenti *ragionevolmente* anche la concentrazione media temporale che poi è l'unica variabile effettivamente misurabile. Una precisazione. È facile mostrare partendo dalla (18.27a) che la relazione precedente è valida in generale solo quando la concentrazione media è espressa in termini di *mixing ratio*. Essa diventa valida anche quando C_i è espressa in termini di densità (g/m^3) solo se il campo medio di moto è incomprimibile, cioè a divergenza nulla. Nel seguito, per semplicità, ipotizzeremo sempre che il campo di vento medio sia incomprimibile.

Analizzando l'equazione di bilancio (20.1b) si possono fare alcune osservazioni importanti sul significato dei suoi vari termini:

- il primo termine a sinistra rappresenta l'evoluzione nel tempo della concentrazione media della generica sostanza i -esima in un punto dello spazio ed è proprio l'obiettivo principale di un modello stimare come il campo medio di concentrazione varia e quindi come il fenomeno dell'inquinamento atmosferico evolve a causa delle diverse forzanti (meteorologiche ed emissive) attive;
- il secondo termine a sinistra (la prima parentesi quadra) rappresenta il trasporto dell'inquinante causato dal moto medio delle masse d'aria (*avvezione*) rappresentato dalle tre velocità medie cartesiane U, V, W . Naturalmente, perché sia possibile, almeno in linea di principio, risolvere le equazioni (20.1b) per tutte le sostanze inquinanti di interesse è necessario conoscere in tutti i dettagli almeno il campo medio del moto dell'atmosfera e la sua variazione nello spazio e nel tempo;
- il terzo termine rappresenta l'interazione con la turbolenza atmosferica che viene indicata col termine *diffusione turbolenta*. In pratica esso è costituito dalla divergenza dei flussi turbolenti della sostanza considerata. Questo è il termine che caratterizza la *non chiusura* dell'equazione ed è costituito da momenti secondi (covarianza tra le fluttuazioni delle componenti del moto e le fluttuazioni di concentrazione). Il significato profondo di questo termine è che le molecole della sostanza i -esima vengono trasportate in modo turbolento nello spazio in sintonia ed in sincronia con i movimenti turbolenti dell'aria. Insomma, la dispersione in aria di sostanze inquinanti non solo dipende strettamente dal campo di moto medio (velocità e direzione del vento nel punto considerato) ma anche e soprattutto dal livello di turbolenza locale presente. Quindi, il prerequisito essenziale per poter spe rare di descrivere, ricostruire o prevedere la dispersione in aria degli inquinanti è che siano completamente noti il campo medio delle variabili meteorologiche e i campi di tutte

quelle grandezze che ne descrivono la turbolenza e che permettono di sostituire alle covarianze tra le componenti del moto delle opportune espressioni di chiusura;

- il primo termine di destra, che rappresenta globalmente le reazioni chimiche, dipende, con le limitazioni sottolineate da Seinfeld e Pandis (1998), dalla concentrazione media delle N specie inquinanti che interagiscono chimicamente con la specie i -esima considerata, ma non solo. Ricordando quanto presentato al Cap. 17, sia le reazioni di cinetica chimica in fase gassosa che quelle in fase acquosa, sia i vari equilibri chimici che si vengono a determinare tra la fase gassosa e la fase aerosol, sono fortemente ed intrinsecamente legati ai valori assunti dal campo di pressione e temperatura e dal campo della concentrazione di vapor d'acqua e di acqua liquida e solida nel punto in cui avvengono le reazioni, oltre ad essere legati anche al campo della radiazione elettromagnetica a varie lunghezze d'onda che è il motore principale delle reazioni fotochimiche. Questo termine, quindi, lega la dispersione degli inquinanti in aria anche a variabili meteorologiche che non appaiono direttamente ed esplicitamente nella relativa equazione di bilancio. Inoltre, per poter descrivere effettivamente in maniera realistica la dispersione di una sostanza, per esempio NO_2 , non basta considerare l'equazione di bilancio per questa specie chimica, ma anche le equazioni di bilancio di tutte quelle specie che reagiscono in vario modo con il biossido di azoto o che reagendo tra loro alla fine producono NO_2 ;
- il secondo termine di destra rappresenta sinteticamente la variazione nello spazio e nel tempo delle emissioni della sostanza considerata. Su questo termine vanno fatte alcune osservazioni di merito. Esso rappresenta sostanzialmente il *quadro emissivo* considerato nello studio. In pratica, una volta definito un dominio spaziale e temporale di interesse, questo termine, qui espresso in maniera sintetica, in realtà deve descrivere nel dettaglio la tipologia delle varie sorgenti emittenti (emissioni puntuali, areali, lineari, volumetriche), la loro localizzazione nello spazio (per esempio le coordinate geografiche di un camino e la quota di emissione dell'inquinante), le modalità fisiche di emissione (la velocità, la temperatura ed il contenuto di vapor d'acqua dei fumi emessi) e soprattutto come il tasso di emissione (per es. $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$ della sostanza i -esima) varia nel tempo. Ci sono due sottili problemi logici su cui riflettere. In primo luogo, anche se teoricamente sarebbe doveroso considerare le varie sostanze che effettivamente vengono emesse, dal Cap. 17 abbiamo visto come esse siano migliaia e che quindi è necessario *condensare* la chimica dell'atmosfera trattando spesso sostanze in realtà non esistenti, ma che *rappresentano* classi di sostanze reali. In pratica e ricordando quanto detto al Cap. 17, se si adotta per esempio lo schema chimico CB-IV, l'emissione di una certa quantità di propene, congruentemente con questo schema, dovrebbe essere sostituita in maniera opportuna con un'emissione di PAR e OLE. Inoltre, l'equazione di bilancio si riferisce sempre a valori medi statici, cioè a valori attesi, e ciò dovrebbe valere anche per il quadro emissivo, cosa impossibile nella pratica. È normale che il massimo che si riesce a produrre in tutte le applicazioni pratiche è una *stima* più o meno realistica delle diverse emissioni, basata spesso su un numero ridotto di misure (e quindi non di valori attesi) e su *dati statistici* del tutto esogeni come densità demografica, risultati di modelli di traffico, consumi di combustibile e di materie prime, ecc. generalmente affetti da un errore notevole. Inoltre, spesso si è nella necessità di effettuare previsioni a medio-lungo termine dell'evoluzione del fenomeno dell'inquinamento in un dato dominio di interesse (per es. l'intera Europa, l'Italia, ecc.): ciò implica dover formulare *previsioni* sull'evoluzione del quadro emissivo per poter mettere a punto strategie di contenimento delle emissioni che siano in grado di riportare lo Stato di Qualità dell'Aria entro i limiti previsti dalla norma;
- infine, l'ultimo termine di destra rappresenta sinteticamente i processi di rimozione dall'atmosfera della sostanza considerata. Anche questo termine nasconde nel suo interno una complessa interazione con le variabili meteorologiche e micrometeorologiche. La deposizione secca, come si è visto al Cap. 17, è sempre attiva e la sua azione si concretizza

nella rimozione della sostanza prioritariamente all'interfaccia aria-suolo. Quindi, in realtà, questo termine può essere sostituito da una opportuna condizione al contorno secondo la quale all'interfaccia aria-suolo si ha un flusso della sostanza *i-esima* non nullo e completamente descritto dalla velocità di deposizione secca (e dalla velocità di sedimentazione nel caso di materiale particolato). Ma la velocità di deposizione secca dipende non solo dal tipo di specie considerata e dal tipo di suolo presente all'interfaccia (presenza o meno di vegetazione) ma anche e soprattutto dal livello di turbolenza attivo nel *SL* e questo è l'accoppiamento tra la rimozione fisica della sostanza dall'aria e le fluttuazioni delle componenti del moto (cioè le fluttuazioni turbolente). Nel caso, poi, della deposizione umida, l'interazione tra la sostanza considerata e l'acqua in fase liquida (o solida) presente in atmosfera prevalentemente nelle nubi è totale e per una sua descrizione è necessaria la conoscenza dettagliata fisica e chimica delle nubi.

L'equazione di bilancio (20.1b) di cui abbiamo appena discusso il significato fisico dei singoli termini che la compongono e come essi siano intrinsecamente legati alle variabili meteorologiche e micrometeorologiche, *non è chiusa* per la presenza della divergenza dei flussi turbolenti di concentrazione. In linea di principio l'equazione potrà essere chiusa adottando, almeno formalmente, per i flussi turbolenti coinvolti una *forma del tipo K-Theory*, cioè:

$$\overline{u'c_i} = -K_{xx} \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad \overline{v'c_i} = -K_{yy} \frac{\partial C_i}{\partial y} \quad \overline{w'c_i} = -K_{zz} \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad [20.1c]$$

dove i coefficienti K_{xx} , K_{yy} e K_{zz} sono i *coefficienti di diffusività turbolenta*. Con questa ipotesi il modello Euleriano per il trasporto e la dispersione di una specie risulta espresso come:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} + U \frac{\partial C_i}{\partial x} + V \frac{\partial C_i}{\partial y} + W \frac{\partial C_i}{\partial z} + \\ \frac{\partial}{\partial x} \left(-K_{xx} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(-K_{yy} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(-K_{zz} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = \\ R_i(C_1, C_2, \dots, C_N) + E_i - S_i \end{aligned} \quad [20.1d]$$

dove l'indice $i = 1, 2, \dots, N$ rappresenta una specifica sostanza della cui dispersione in aria si è interessati. I coefficienti di diffusività turbolenta, a rigore, *dovrebbero* essere ottenuti in totale congruenza con la chiusura adottata per il modello meteorologico. Per esempio, se il modello meteorologico adotta, come spesso accade, una *Chiusura Locale 2.5 di Mellor-Yamada* (si ricordi in proposito quanto presentato al punto 5.5.4.1) che garantisce una ricostruzione molto accurata dei campi medi e dei campi turbolenti, i coefficienti di diffusività turbolenta da adottare dovrebbero essere quelli previsti da questa chiusura per gli scalari atmosferici, cioè temperatura e concentrazione di vapor d'acqua e di acqua liquida. Spesso, però, per limitare il peso computazionale del modello di dispersione si adottano coefficienti di diffusività turbolenta congruenti con una *Chiusura del Primo Ordine* (si veda punto 5.5.3) perdendo inevitabilmente una parte di realistica nella ricostruzione o nella previsione del trasporto e della dispersione turbolenta della sostanza *i-esima* in aria.

Tutte queste premesse, che sintetizzano velocemente le discussioni fatte al Cap. 2, al Cap. 5 e al Cap. 18, evidenziano come la descrizione della dispersione in aria di una sostanza *i-esima* generica possa essere ripartita in due parti logicamente e gerarchicamente separate, se si trascurasse l'eventuale influenza che la dispersione della sostanza ha sull'evoluzione dei campi meteorologici. Infatti, prima è necessario ricostruire le caratteristiche medie e turbolente dell'atmosfera e successivamente è possibile descrivere come le sostanze in essa emesse vengono trasportate e diffuse. È inevitabile che la presenza di particolato e le reazioni fotochimiche inducano alterazioni nei campi radiativi alle varie lunghezze d'onda di interesse (soprattutto nella banda UV) e che le diverse reazioni chimiche, specie quelle in fase acquosa, possano essere sia esotermiche che endotermiche, con possibili alterazioni del campo di temperatura e quindi anche del campo di pressione, ma in *condizioni normali* tutte queste interazioni tra la sostanza dispersa in aria e le variabili

meteorologiche possono essere ritenute *marginali* e perciò possono essere trascurate; quindi la sostanza può essere considerata *passiva*. In questo caso, la descrizione della dispersione in aria della specie *i*-esima può essere vista come un processo seriale in cui:

- prioritariamente si ricostruisce lo stato fisico dell'atmosfera, cioè i campi medi di moto, di temperatura, di pressione, di concentrazione di vapor d'acqua e di acqua liquida e solida ed i campi radiativi (ad onda lunga e ad onda corta) presenti nel dominio di interesse, oltre al livello di turbolenza presente nelle diverse parti dell'atmosfera considerata. Va sottolineato che la conoscenza della distribuzione spaziale della distribuzione dell'acqua in atmosfera è essenziale per la chimica dell'atmosfera;
- a questo punto, le N relazioni (20.1d), una per ogni sostanza di cui si vuol realizzare la simulazione, risultano fisicamente disaccoppiate dalla meteorologia, ma non disaccoppiate tra loro, e la loro risoluzione (che naturalmente potrà essere solo numerica) la si potrà ottenere conoscendo *a priori* sia i diversi campi meteorologici radiativi che i coefficienti di diffusività turbolenta.

Questa lunga premessa è finalizzata a mettere in luce in maniera corretta i vari aspetti fisici dell'equazione di bilancio per la specie *i*-esima che si intende considerare. Tutto ciò era noto da decenni, ma i problemi ambientali che progressivamente diventavano evidenti hanno fatto sì che, da pure considerazioni teoriche di fluidodinamica, si passasse alla realizzazione di codici di calcolo basati su questa teoria che fossero in grado di affrontarli operativamente.

Inizialmente fu evidente negli anni '70 e '80 l'inquinamento industriale indotto dai processi di combustione soprattutto industriale dovuti all'impiego massiccio del carbone e di idrocarburi pesanti e percepibile nei livelli spesso drammatici raggiunti al suolo dal biossido di zolfo (SO_2), con inevitabili problemi sanitari per la popolazione. La necessità di risolvere il problema pratico di comprendere le cause di questo tipo di inquinamento e di mettere a punto strategie per ridurlo è stato l'elemento scatenante che ha consentito di concretizzare le conoscenze fluidodinamiche relative alla dispersione Euleriana di una sostanza passiva in aria in *codici di calcolo*, cioè in strumenti matematico-numerici da utilizzare per ricostruire, comprendere e prevedere il fenomeno. Un esempio estremamente interessante di ciò è il modello sviluppato da Shir e Shieh (1974) per l'area metropolitana di St. Louis. Rileggendo questo lavoro dopo mezzo secolo si nota per prima cosa la notevole inventiva utilizzata dagli Autori per far fronte ad evidenti carenze di tipo meteorologico, in pratica l'impossibilità di disporre di un modello meteorologico adeguato ad alimentare il modello di dispersione chimica. Per ovviare a questa mancanza gli Autori hanno sviluppato tecniche diagnostiche di ricostruzione del campo di vento a divergenza nulla (si veda il Punto 7.2). Oltre a ciò, nel lavoro viene prestata molta attenzione ai problemi numerici connessi con la risoluzione numerica del termine avveztivo e diffusivo dell'equazione di bilancio, anticipando molti dei lavori successivi dedicati all'individuazione delle tecniche numeriche più adatte a simulare in modo corretto l'avvezione e la diffusione turbolenta. Infine, *timidamente* viene introdotta in maniera molto semplificata la chimica che coinvolge l' SO_2 . Viste le potenzialità di calcolo dell'epoca, il codice ottenuto è sicuramente un'importante novità.

La consapevolezza dell'inquinamento fotochimico, soprattutto nelle grandi aree urbane come quella di Los Angeles, ha stimolato successivamente lo sviluppo di modelli numerici Euleriani in cui finalmente la chimica dell'atmosfera giocava un ruolo essenziale. L'esempio più interessante è lo sviluppo del Modello CALGRID (Yamartino et al. 1982, 1989) che ormai assume la struttura modulare tipica di tutti i modelli Euleriani per la Qualità dell'Aria attuali. La sua novità è il trattare nel dettaglio la cinetica chimica in fase gassosa e la sua architettura è tale da consentire l'utilizzo di schemi chimici diversi a seconda delle necessità applicative. Inoltre, nello sviluppare questo modello, che di fatto sopravvive dignitosamente ancora ai giorni nostri, si è insistito molto sulla sua modularità per renderlo adattabile alle conoscenze sulla chimica dell'atmosfera e sulle caratteristiche dinamiche e chimiche del particolato primario e secondario che si rendevano continuamente disponibili grazie ad un'intensa attività di ricerca nel settore che a

tutt'oggi non si è ancora conclusa. Non va dimenticato, poi, che praticamente in contemporanea con lo sviluppo del modello CALGRID, l'U.S. Environmental Protection Agency (EPA) dava inizio ad un imponente sforzo modellistico per lo sviluppo del modello fotochimico UAM (Urban Airshed Model) che di fatto è ancora attivo. Lo sviluppo di sistemi modellistici come UAM hanno reso evidente che un modello Euleriano fotochimico poteva essere sviluppato solo se alla sua realizzazione partecipava una *comunità* anche piuttosto numerosa di ricercatori, ciascuno dotato di una particolare e specifica competenza (metodi numerici per la risoluzione delle equazioni differenziali alle derivate parziali, meteorologia generale, micrometeorologia, chimica dell'atmosfera, informatica, ecc.). In pratica, CALGRID è l'ultimo modello di dispersione di tipo Euleriano a cui si possa attribuire un ben preciso Autore (nello specifico Yamartino) e tutto ciò è attuale anche ai giorni nostri.

Queste sono sinteticamente le premesse storiche che hanno portato allo sviluppo dei Modelli Euleriani per la qualità dell'aria necessari per la previsione ormai quotidiana dello Stato della Qualità dell'Aria su vasti territori (nazioni, regioni, città) e per la pianificazione delle misure di risanamento ambientale. Gli attuali modelli sono praticamente tutti il risultato di uno sforzo collettivo di uno o più enti e non di singoli ricercatori seguendo le indicazioni di modularità già indicate nello sviluppo di CALGRID. Sono un numero ragguardevole i modelli Euleriani di Qualità dell'Aria attualmente utilizzati e comunque in continuo sviluppo ed i più noti sono sicuramente il modello CAMx (*Comprehensive Air quality Model with extensions*), il sistema previsionale Prev'Air/CHIMERE, il modello FARM ed il modello CMAQ i cui riferimenti sono facilmente reperibili nel WEB, dove è possibile trovare la documentazione del modello di dispersione e dei vari modelli di corredo per il suo utilizzo (preprocessori meteorologici, preprocessori dedicati alla definizione dello scenario emissivo, post-processori per l'interpretazione e la sintesi degli output prodotti dal modello) e dove spesso è possibile ottenere direttamente anche il modello stesso. Va infine considerata l'esperienza ancora in fase di sviluppo del modello meteorologico WRF che ha integrato al proprio interno, seguendo un'impeccabile correttezza teorica, anche un modello di Qualità dell'Aria. Il tutto prende il nome di WRF-CHEM. Va sottolineato come sia il modello meteorologico WRF e che WRF-CHEM siano in continua evoluzione e costituiscano per una schiera nutritissima di ricercatori in tutto il mondo lo strumento principale per verificare l'attendibilità delle ricostruzioni modellistiche (meteorologiche, micrometeorologiche e chimiche). Questa linea di ricerca continuamente attiva produce costantemente essenziali *feed-back* per gli sviluppatori del modello e per un suo costante aggiornamento.

Un moderno modello per lo Stato della Qualità dell'Aria, grazie alle conoscenze scientifiche in continuo sviluppo, è ormai un ambiente complesso, altamente modulare e anche piuttosto difficile da comprendere, anche perché la documentazione disponibile è più orientata all'uso dell'ambiente modellistico che alla presentazione organica ed ordinata della teoria su cui si basa il modello e i pre e post-processori di corredo. In questo capitolo cercheremo di presentare in modo didattico una possibile realizzazione di un Modello Euleriano per la Qualità dell'Aria semplificando il più possibile l'argomento. In particolare, per prima cosa descriveremo un modello di questo tipo quando in esso si tratta esplicitamente la chimica dell'atmosfera in fase gassosa, integrando in essa in modo *bulk* alcuni elementi relativi alla formazione del particolato. Come descrivere la dinamica del particolato atmosferico (primario e secondario), cioè come descrivere la variazione nello spazio e nel tempo della sua concentrazione e del suo contenuto di sostanze inquinanti, è materia in continua evoluzione. I vari ambienti modellistici Euleriani (CAMx, FARM, CHIMERE, WRF-CHEM) hanno implementato vari modelli dell'evoluzione del particolato, in genere diversi da modello a modello, e non è semplice sulla base della documentazione disponibile comprendere esattamente la teoria che ognuno di essi ha implementato e la metodologia utilizzata per l'implementazione. Per questa evidente difficoltà, si è preferito evitare di trattare ciò, rimandando per approfondimenti alla documentazione disponibile e ai lavori che continuamente appaiono nella Letteratura Scientifica.

Proseguiremo il capitolo con la presentazione dei Modelli Euleriani dedicati alla previsione delle intrusioni in atmosfera di polveri di origine desertica (*sahariane*). La polvere risolta dall'azione del vento dalle zone desertiche (del centro Africa o dell'Asia centrale) viene

catturata dai moti medi e turbolenti dell'atmosfera e percorre migliaia di chilometri depositandosi lungo il suo cammino e creando così problemi ambientali di notevole importanza. Vista la frequenza di questi eventi e la loro potenziale pericolosità, sono stati sviluppati modelli che quotidianamente effettuano le previsioni di questi eventi al servizio della comunità.

Infine, concluderemo il Capitolo descrivendo la semplificazione massima di un Modello Euleriano rappresentato dal Modello a Box. La ragione della presentazione di questo modello, che sembrerebbe totalmente anacronistico, sta nel fatto che esso costituisce la controparte numerica della *Smog Chamber* e quindi l'inevitabile banco di prova per ogni meccanismo di chimica dell'atmosfera e di dinamica degli aerosol.

20.1 MODELLI PER LA QUALITÀ DELL'ARIA (AQM)

20.1.1 LE FUNZIONI DI UN AQM

L'inquinamento atmosferico è ormai ubiquitario e le evidenze sanitarie ed epidemiologiche hanno ormai dimostrato la sua pericolosità per la salute umana. Praticamente in tutto il mondo le autorità ambientali e sanitarie, proprio in base alle conoscenze disponibili, hanno stabilito un insieme minimo di specie chimiche (gassose e aerosol) da mantenere sotto costante controllo e dei limiti alle loro concentrazioni in aria in modo almeno da minimizzare, se non annullare, il pericolo sanitario connesso con la loro presenza in atmosfera a livello del suolo. Di tutto ciò abbiamo ampiamente trattato nel Cap. 16 in cui si introduceva il concetto, chiaro nella sua logica ma di difficile realizzazione pratica, di *controllo e previsione della Qualità dell'Aria di un territorio*.

Naturalmente con la tecnologia attuale è possibile misurare direttamente la concentrazione degli inquinanti nelle modalità previste dalle norme, ma ciò può avvenire praticamente solo al livello del suolo e in pochi punti di un territorio, visti i costi ed i problemi logistici connessi con l'installazione di postazioni fisse di monitoraggio (come abbiamo visto al Cap. 16). Ma comunque, anche ipotizzando di infittire il più possibile la rete di controllo della Qualità dell'Aria con un incremento esponenziale di costi e di problemi logistici, il monitoraggio potrebbe avvenire solo al suolo e comunque non potrà ovviamente mai estendersi al futuro, anche prossimo. In sostanza, una delle esigenze pratiche del monitoraggio e del controllo della Qualità dell'Aria, è quella di disporre di uno strumento modellistico capace di simulare nella maniera più realistica possibile la distribuzione spaziale e temporale delle diverse specie inquinanti tenendo conto di tutte le complessità meteorologiche, micrometeorologiche, chimiche e chimico-fisiche che presenta l'atmosfera in generale ed il PBL in particolare. Se un tale strumento modellistico esistesse, esso potrebbe essere utilizzato per:

- ricostruire lo stato presente (*near-realtime*) della Qualità dell'Aria di un territorio, cioè stimare nella maniera più realistica possibile l'intero campo spaziale della concentrazione delle specie inquinanti e quindi il *campo* di Qualità dell'Aria. Va sottolineato che le norme vigenti in tutto il mondo presentano di fatto una filosofia comune: i limiti stabiliti per la Qualità dell'Aria devono essere rispettati ovunque e non solo dove e quando è possibile effettuare misure. Lo strumento modellistico, assimilato alle misure rilevate al suolo, consentirebbe quindi di avere un quadro completo e chiaro della situazione ad ogni istante ed in ogni punto. Inoltre, proprio perché il modello deve simulare i vari fenomeni in atto nell'atmosfera, dalla lettura e dall'interpretazione delle informazioni che produce è possibile determinare la relazione *causa-effetto* tra un evento registrato e le cause che l'hanno prodotto.
- ma cosa ancora più importante, prevedere la Qualità dell'Aria nell'immediato futuro (*forecast* per +24, +48, +72 ore) sia al suolo che nell'intero spazio fisico in modo da fornire agli Enti di Controllo, che hanno il compito di prevenire gli effetti dell'inquinamento, di

agire in modo da prevedere gli eventi critici di inquinamento atmosferico per poter consentire di mettere in atto tempestivamente azioni mitigative (limitazione della circolazione dei veicoli, riduzione delle emissioni industriali, ecc.) che consentano di minimizzare il rischio sanitario per la popolazione per cui l'Ente opera.

Di fatto ogni giorno tutto ciò è una realtà ben consolidata per la meteorologia. Le previsioni meteorologiche realizzate con gli strumenti modellistici di cui abbiamo trattato al Cap. 7 garantiscono praticamente in tutto il mondo una ricostruzione molto realistica dello stato attuale oltre che accurate previsioni per l'immediato futuro che consentono di pianificare le attività umane e di segnalare rischi imminenti (raffiche di vento, alluvioni, situazioni termiche sfavorevoli per l'organismo umano come le onde di calore, ecc.). Facendo tesoro di ciò, la realizzazione di Modelli Euleriani per la dispersione degli inquinanti in aria, che chiameremo AQM (*Air Quality Model*), accoppiati ad accurati modelli meteorologici o addirittura inseriti nel loro interno, può consentire di ottenere i due obiettivi più importanti di un controllo della Qualità dell'Aria: la ricostruzione accurata e spazialmente continua della distribuzione di tutte le specie inquinanti di interesse e la previsione dell'evoluzione nel tempo dell'inquinamento atmosferico ad una risoluzione talmente elevata (dell'ordine del chilometro) da permettere alle Autorità di Controllo di mettere in atto tempestivamente azioni mitigative. Nei lavori di Calori et al. (2006) e D'Allura et al. (2011, 2018) sono presentati alcuni esempi concreti di messa in pratica di questa *filosofia*, mentre nei lavori di Silibello et al. (2014, 2015) si mostrano esempi di come le misure ottenute dalle reti di monitoraggio della Qualità dell'Aria possano essere in concreto *assimilate* nei modelli AQM.

La presenza costante di situazioni critiche di inquinamento atmosferico fanno comprendere anche che non è sufficiente conoscere dettagliatamente lo stato di fatto della Qualità dell'Aria e la sua evoluzione, ma è indispensabile poter agire attivamente perché le cause che provocano l'inquinamento atmosferico si riducano o vengano eliminate. Come dimostra l'esperienza californiana dello smog fotochimico, non è immediato capire su quali cause emissive intervenire e l'esperienza maturata ha dimostrato come l'unica possibilità pratica sia impiegare lo strumento modellistico che, partendo dal quadro emissivo attuale e da una meteorologia tipica di una località, simuli vari scenari emissivi che si ipotizzi possano contribuire al risanamento ambientale e, sulla base dei risultati ottenuti, individuare quale tra gli scenari emissivi previsti, compatibili con le esigenze economiche e sociali della popolazione, sia quello che consente di ridurre i rischi sanitari e di riportare lo Stato della Qualità dell'Aria entro i limiti previsti dalla norma.

A questo punto è chiaro che per raggiungere questi due obiettivi è necessario disporre di un modello altamente realistico per la simulazione meteorologica dell'atmosfera, ma soprattutto di un modello AQM che interiorizzi tutta la complessità fisica, chimica e chimico-fisica che si è cercato di presentare sommariamente al Cap. 17. Questi strumenti modellistici esistono e si sono molto evoluti negli ultimi cinquant'anni, ma si sono anche molto complicati strutturalmente soprattutto a causa dell'esigenza di dover modellizzare il complesso mondo delle polveri sottili di cui nel Cap. 17 abbiamo dato brevi e sintetici cenni e che tanto preoccupa le Autorità Sanitarie in tutto il mondo.

Nei punti che seguono si prenderà in considerazione un possibile AQM, semplificandolo concettualmente, e la semplificazione principale adottata sta nel *condensare* l'enorme complessità della chimica e della chimica-fisica del particolato in un unico schema semplificato. Di fatto, stiamo parlando di un AQM molto simile a CALGRID. Di questo AQM prototipale cercheremo di descriverne i dettagli principali in modo tale che il lettore possa capire come questo oggetto modellistico è fatto nella realtà. L'obiettivo che vogliamo perseguire è prevalentemente didattico ed è quello di far comprendere al lettore come funziona nel suo interno un AQM semplice e ciò dovrebbe consentirgli di comprendere successivamente il meccanismo di funzionamento degli AQM più moderni e complessi, che sfortunatamente sono attualmente corredati da una documentazione tecnica molto scarna, sintetica e spesso criptica, finalizzata più all'utilizzo pratico dello strumento modellistico che alla sua comprensione.

20.1.2 ANATOMIA DI UN AQM SEMPLIFICATO

Il punto di partenza obbligato della nostra discussione è la conoscenza del *dominio di calcolo* e dell'*intervallo temporale* T a partire da un predeterminato istante iniziale t_0 a cui si applica il modello di dispersione Euleriano perché la sua ricostruzione sarà limitata proprio a questa porzione limitata dello spazio e a questo orizzonte temporale. Come vedremo, il dominio di calcolo non può essere ai fini pratici una porzione di spazio continuo, ma dovrà essere discretizzato ed organizzato in un insieme di celle, ciascuna individuabile singolarmente. Anche l'orizzonte temporale non potrà essere continuo ma dovrà essere discretizzato opportunamente. Oltre a ciò, è necessaria una *conoscenza a priori* di tutte le variabili meteorologiche e micrometeorologiche relative al dominio di calcolo e all'orizzonte temporale, conoscenza che, vista la complessità che un tipico AQM si trova a dover simulare, dovrà essere estremamente dettagliata e realistica e non potrà limitarsi al solo *PBL*, ma dovrà coprire anche una opportuna porzione di troposfera sovrastante che comprende anche le nuvole. Naturalmente, tra le variabili di cui si richiede la conoscenza a priori ci sono anche i campi di radiazione alle varie lunghezze d'onda necessarie all'attivazione delle reazioni fotochimiche.

Teoricamente, un AQM dovrebbe essere in grado di ricostruire e prevedere l'evoluzione spaziale e temporale di tutte le principali specie presenti nell'atmosfera contenuta nel dominio di calcolo durante l'orizzonte temporale di simulazione. Tali sostanze saranno sia gas che particelle di varia granulometria.

Consideriamo i gas atmosferici di interesse ed ipotizziamo che siano N_s . Per ciascuno di essi il modello deve considerare la corrispondente equazione di conservazione della massa. Se consideriamo un generico gas i -esimo, la forma più completa (almeno per quanto ci consentono le conoscenze attuali) dell'equazione di conservazione risulta così formulata (Jacobson, 2005):

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(U_j \frac{\partial C_i}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_{jj} \frac{\partial C_i}{\partial x_j} \right) = \\ = R_{emis} + R_{dep} + R_{chim} + R_{nucl} + R_{c/e} + R_{hrg} \end{aligned} \quad [20.2a]$$

Si ricorda che questa forma dell'equazione di bilancio è sempre valida se la concentrazione è espressa in termini di *mixing ratio*. Se, invece, la concentrazione è espressa come densità massa o come *number density* la sua validità si riduce al solo caso in cui è valida l'ipotesi di incomprimibilità. La conoscenza meteorologica e micrometeorologica nota a priori ci garantisce una completa conoscenza del valore medio delle tre componenti cartesiane U_j della velocità del vento e dei coefficienti di diffusività turbolenta K_{jj} in ogni punto di interesse del dominio di calcolo e ad ogni istante di interesse dell'orizzonte temporale di riferimento. Per quanto riguarda poi i coefficienti di diffusività turbolenta, se la conoscenza meteorologica a priori deriva da un modello meteorologico con chiusura superiore al primo ordine (diciamo, per esempio, una chiusura 2.5 Mellor-Yamada) essi potranno essere conosciuti con un elevato grado di realistica sia nelle situazioni convettive che in quelle stabili.

In pratica l'equazione di bilancio (20.2a) asserisce che il tasso di variazione della concentrazione del gas i -esimo ($\text{moli} \cdot \text{cm}^{-3}$ o $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) in un punto $P(x,y,z)$ all'istante t (successivo a t_0 , ma comunque entro l'orizzonte temporale di riferimento) dipende non solo dall'avvezione e dalla diffusione turbolenta, ma anche da una serie di cause elencate nella parte destra dell'equazione. In particolare:

- il termine R_{emis} definisce il tasso di variazione della concentrazione causata dalle emissioni del gas attive nel dominio di calcolo al generico istante t . Naturalmente questo tasso di variazione della concentrazione del gas non potrà mai essere negativo;
- il termine R_{dep} descrive il tasso (negativo) con cui il gas abbandona l'aria depositandosi al suolo. Dato che la deposizione secca, sempre attiva, avviene all'interfaccia aria-suolo,

come vedremo essa potrà essere semplicemente descritta come una condizione al contorno al bordo inferiore del dominio per l'equazione di conservazione. In pratica, in corrispondenza del suolo il flusso turbolento verticale del gas non è nullo, ma è negativo e direttamente proporzionale alla velocità di deposizione secca. Inoltre, la sua entità dipende in modo complesso dalla natura chimica del gas, dalla turbolenza presente entro il *SL* e dal tipo di suolo su cui avviene la deposizione. Diverso è il caso della deposizione umida che agisce su tutta l'aria compresa tra la sommità delle nubi ed il suolo. Come abbiamo visto al Cap. 17 è un fenomeno parecchio complesso e il termine R_{dep} lo descrive nei dettagli tenendo conto anche della presenza di acqua liquida in aria;

- il termine R_{chim} descrive, invece, le reazioni chimiche in fase gassosa in cui è coinvolto il gas che si sta considerando. Questo termine può essere sia positivo che negativo e, nella realtà, è un modello di cinetica chimica in fase gassosa che si applica al punto $P(x,y,z)$ al tempo t . Questo modello di cinetica chimica prevede che più sostanze presenti contemporaneamente nel punto considerato reagiscano tra loro in base a ben precise reazioni chimiche (in fase gassosa) caratterizzate da costanti di reazione che dipendono dalla temperatura, dalla pressione locale e dalla disponibilità di radiazione elettromagnetica ad una frequenza tale da attivare le diverse reazioni fotochimiche presenti nello schema;
- il termine R_{nucl} descrive il complesso processo di nucleazione (omogenea o eterogenea) secondo il quale, come si è visto al Cap. 17, le molecole di alcune sostanze, in opportune condizioni di temperatura e pressione, si aggregano in *cluster* che, raggiunta una dimensione opportuna, abbandonano la fase gassosa per passare alla fase aerosol. Questo termine, naturalmente, non potrà che comportare una perdita netta di gas in quanto tale e quindi non potrà che essere negativo;
- il termine $R_{c/e}$ descrive il processo di condensazione del gas su una particella o l'evaporazione del gas da una particella. Per sua natura, questo termine potrà essere a seconda dei casi sia positivo che negativo;
- il termine R_{hrg} descrive il tasso con cui il gas viene prodotto o consumato nelle reazioni eterogenee.

Se in atmosfera sono presenti N_s gas diversi, ognuno di essi dovrà ubbidire alla relazione di conservazione (20.2a) e quindi il modello dovrà risolvere un sistema di N_s equazioni differenziali non lineari tutte del tipo (20.2a).

In atmosfera, oltre ai gas è presente l'aerosol, cioè particelle caratterizzate da una dimensione ed una composizione chimica estremamente varia. Esse mostrano in atmosfera una distribuzione dimensionale tipica che varia per diversi ordini di grandezza. Anche se tale distribuzione è inevitabilmente continua, per comodità modellistica, è opportuno discretizzarla individuando delle classi granulometriche contigue con cui rappresentare l'intera distribuzione. Quindi sicuramente il particolato dovrà essere descritto badando alla sua dimensione e dovremo quindi individuare un'equazione differenziale per la *number concentration* n_k del particolato appartenente alla distribuzione granulometrica k -esima, espressa come numero di particelle di quella granulometria per unità di volume. Analogamente a quanto fatto per i gas, si giunge immediatamente all'equazione di bilancio per la *number concentration* media che risulta essere espressa come:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_k}{\partial t} + \left(U_j \frac{\partial n_k}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_{jj} \frac{\partial n_k}{\partial x_j} \right) = \\ = R_{emis} + R_{dep} + R_{nucl} + R_{coag} \end{aligned} \quad [20.2b]$$

Tutti i termini di questa equazione sono espressi come *particelle* $m^{-3} s^{-1}$. In realtà, l'equazione di bilancio non è unica ma sono tante equazioni differenziali quante sono le classi granulometriche considerate e, come vedremo subito dopo, esse sono tra loro interconnesse attraverso almeno un

termine di sorgente. In queste equazioni sono presenti diversi termini di sorgente che richiedono una spiegazione e che rappresentano sinteticamente altrettanti meccanismi, tra loro molto diversi, che sono attivi sulle particelle:

- il termine R_{emis} rappresenta sinteticamente la sorgente di particelle della granulometria k derivante dall'emissione diretta in aria delle stesse. Questo termine è sempre positivo o al massimo nullo quando le sorgenti emissive risultano inattive;
- il termine R_{dep} rappresenta sinteticamente tutti i *processi di impoverimento* dovuto alla deposizione secca ed umida ed alla sedimentazione gravitazionale. Questo termine è sempre negativo ed è costantemente una perdita di particolato della granulometria considerata. Di questo meccanismo abbiamo estesamente parlato nel Cap. 17;
- il termine R_{nucl} è un termine che rappresenta il *processo di nucleazione*. In sostanza è un processo per cui alcune molecole di gas si aggregano per formare dei *cluster* che, raggiunta una dimensione critica, diventano stabili. Quindi questo termine di sorgente interconnette le equazioni relative al particolato con quelle relative ai gas ed è sempre non negativo;
- il termine R_{coag} è un termine che rappresenta il *processo di coagulazione*. In sostanza due o più particelle di granulometria k collidono tra loro per formare una singola particella di dimensione maggiore. Pertanto, le particelle che collidono scompaiono dalla classe granulometrica k e compaiono in un'altra classe granulometrica. È questo il termine che connette tra loro le diverse equazioni differenziali che rappresentano il bilancio per le differenti classi granulometriche.

D'altro canto, oltre all'elemento dimensionale, l'interesse sul particolato è rivolto anche alle sostanze chimiche in esso contenute il cui volume varia col tempo a causa di vari processi fisici e chimici. Seguendo Jacobson (2005), consideriamo una particella appartenente ad una generica classe granulometrica k il cui volume totale sia v_k (m^3 /particella). Di questo volume solo $v_{q,k}$ è il volume occupato dalla sostanza chimica q . Ovviamente, la variabile più interessante è il *volume totale* di q presente in tutte le particelle appartenenti alla classe volumetrica k -esima $V_{q,k}$ (m^3 di q/m^3 aria). Se n_k è il numero totale di particelle appartenenti alla classe volumetrica k , allora la *concentrazione volumetrica* di q è definita come:

$$V_{q,k} = n_k v_{q,k} \quad [20.2c]$$

Risulta quindi logico cercare una relazione di bilancio per la sostanza q nella classe granulometrica k ed inevitabilmente essa avrà come variabile la concentrazione volumetrica $V_{q,k}$. In sostanza, essa varierà nel tempo non solo a causa del trasporto medio e della diffusione turbolenta, ma anche a causa di diversi e complessi meccanismi chimici e fisici che coinvolgono la sostanza q in presenza delle particelle della classe granulometrica k . Quindi, la relativa equazione di bilancio risulta così espressa:

$$\begin{aligned} \frac{\partial V_{q,k}}{\partial t} + \left(U_j \frac{\partial V_{q,k}}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_{jj} \frac{\partial V_{q,k}}{\partial x_j} \right) = \\ = R_{emis} + R_{dep} + R_{nucl} + R_{coag} + R_{ev} + R_{eq} + R_{aqv} + R_{hrv} \end{aligned} \quad [20.2d]$$

e, come si vede, in realtà questa equazione rappresenta sinteticamente altrettante equazioni di bilancio in numero pari al numero delle classi granulometriche considerate. Inoltre, questo *blocco* di equazioni differenziali dovrà essere riproposto per ogni sostanza q di interesse. I meccanismi responsabili della variazione di q sono tutti rappresentati da altrettanti termini di sorgente e la maggior parte sono stati trattati a vari livelli di approfondimento nel Cap. 17 (si rimanda comunque a Jacobson, 2005 per una loro trattazione dettagliata). Comunque:

- R_{emis} rappresenta il termine emissivo;

- R_{dep} rappresenta collettivamente tutti i processi di impoverimento della sostanza q costituiti prevalentemente dalla deposizione secca ed umida;
- R_{nucl} evidenzia la variazione di q di cui è responsabile il processo di nucleazione;
- R_{coag} quantifica la variazione di q a causa dei processi di coagulazione;
- R_{ev} tiene conto dei processi di evaporazione e di sublimazione;
- R_{eq} dà conto delle reazioni chimiche di equilibrio reversibili;
- R_{aqv} quantifica la variazione di q a causa delle reazioni chimiche irreversibili in fase acquosa;
- R_{hrv} è il termine di sorgente che quantifica le reazioni eterogenee sulle superfici delle particelle.

Tutte queste equazioni scritte per le varie sostanze q risultano interconnesse tra loro e con le equazioni relative alla *number concentration* in modo piuttosto complesso.

L'insieme di tutte queste equazioni di bilancio costituiscono la base teorica Euleriana di un moderno AQM ma sono impossibili da utilizzare in un esempio didattico il cui obiettivo primario è mostrare come un AQM opera nella realtà. Per questo è conveniente operare una drastica semplificazione del problema e seguire sostanzialmente la logica adottata nel modello CALGRID (Yamartino et al. 1992). In pratica, si ipotizza di *condensare* tutta la complessa chimica e dinamica del particolato nello *schema chimico* che contiene le reazioni chimiche in fase gassosa ma anche alcune pseudo-reazioni dedicate alla dinamica del particolato. Uno schema chimico di questo genere in realtà esiste ed è il *Generic Reaction Set Esteso*. Quindi il Modello Euleriano AQM prenderà in considerazione N_g specie gassose e N_p tipi di particolato, quindi in totale $N_g + N_p$ sostanze. Per la concentrazione media di ognuna di esse varrà la relazione di bilancio:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(U_j \frac{\partial C_i}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} \left(K_{jj} \frac{\partial C_i}{\partial x_j} \right) =$$

$$= R_{emis} + R_{dep} + R_{chim} \quad [20.3]$$

20.1.2.1 Il dominio di calcolo e le coordinate

L'obiettivo che da qui in poi ci proponiamo di perseguire è la risoluzione numerica delle equazioni (20.3) che costituiscono il modello AQM semplificato che costituirà il nostro Modello Euleriano di Riferimento. Come detto, la risoluzione inevitabilmente numerica delle equazioni del modello deve far riferimento ad un dominio spaziale di calcolo e le logiche che devono essere seguite sono del tutto identiche a quelle seguite per i modelli meteorologici di tipo prognostico descritti al punto 7.1.3.

Il dominio di calcolo può essere visto, in generale, come una porzione di spazio di forma parallelepipedica avente come superficie inferiore il suolo e come superficie superiore una superficie piana posta ad una quota o coincidente o superiore alla sommità del *PBL* (**Fig. 20.1**). Normalmente un lato del parallelepipedo sarà orientato nella direzione *W-E*, un altro nella direzione *S-N* ed infine il lato verticale sarà orientato con la verticale. Senza perdere di generalità, si ipotizzi che l'origine (0,0,0) delle coordinate sia lo spigolo SW inferiore del parallelepipedo. Supponendo per il momento che la superficie inferiore sia piana, per ragioni connesse coi metodi numerici usati per la risoluzione dell'equazione del trasporto e della diffusione, a tale dominio di calcolo verrà sovrapposta una *griglia regolare tridimensionale* che lo ripartirà in *celle elementari* aventi lati Δx , Δy e Δz nelle tre direzioni coordinate. Come mostrato nella **Fig. 20.2**, il dominio di calcolo è così costituito da un insieme ordinato di celle adiacenti che, per semplicità, abbiamo considerato tutte identiche tra loro. Nel complesso, i tre lati del dominio di calcolo saranno pari a $L_x = N_x \cdot \Delta x$, $L_y = N_y \cdot \Delta y$ e $L_z = N_z \cdot \Delta z$. In totale il dominio è composto da $N_x \cdot N_y \cdot N_z$ celle identiche. Nei modelli moderni è normale che le celle non abbiano tutte le medesime dimensioni. In particolare, è

normale che la dimensione Δz aumenti con la quota. Tuttavia, per ragioni di semplicità espositiva, considereremo nel seguito solo il caso in cui le celle sono tutte identiche tra loro.

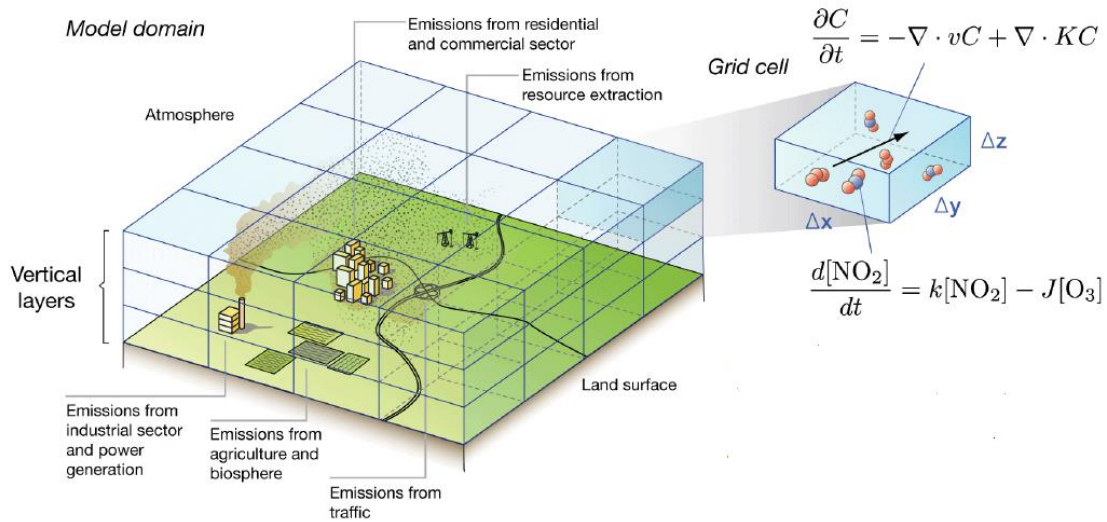


Fig. 20.1: il dominio di calcolo di un AQM. A sinistra si mostra come il dominio possa presentare un land-use disomogeneo. A destra si evidenzia una cella del dominio dove deve valere l'equazione di bilancio della generica sostanza considerata.

Ogni cella è identificabile in maniera univoca da tre indici (i,j,k) che si ottengono nel modo seguente. Si consideri il centro di una cella del dominio le cui coordinate siano (X_c, Y_c, Z_c) . Allora, indicando con $\text{Int}(a)$ l'operatore parte intera del numero reale a , gli indici che caratterizzano univocamente ogni cella del dominio sono dati dalle relazioni:

$$i = 1 + \text{Int}\left(\frac{X_c}{\Delta x}\right) \quad j = 1 + \text{Int}\left(\frac{Y_c}{\Delta y}\right) \quad k = 1 + \text{Int}\left(\frac{Z_c}{\Delta z}\right) \quad [20.4]$$

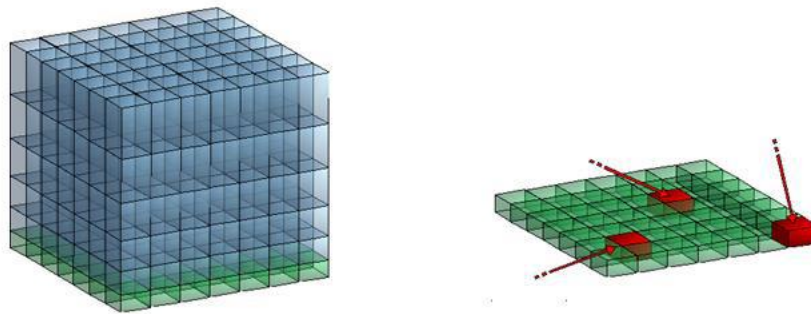


Fig. 20.2: suddivisione del dominio di calcolo in celle elementari (a sinistra). A destra è rappresentato il livello inferiore del dominio dove viene mostrata la possibile variabilità del land-use di ognuna di esse.

Il primo livello verticale del dominio è costituito dall'insieme di tutte le celle contigue caratterizzate dall'avere $k = 1$. La base di queste celle rappresenta il suolo e, come si vede nella Fig. 20.1, le celle del dominio potranno avere caratteristiche diverse tra loro. Alcune di esse si collocheranno su un terreno erboso, altre su terreno con presenza di alberi ad alto fusto, altre ancora si collocheranno su terreno nudo e desertico, altre, infine, potranno collocarsi su una porzione di città. Quindi, la base delle celle presenti al livello inferiore del dominio in generale sarà caratterizzata da un proprio land-use che sarà fondamentale per la stima delle deposizioni, ma non solo.

Il modello inizierà la simulazione ad un certo istante iniziale t_0 e continuerà nel tempo fino a coprire un *orizzonte temporale* T . Anche la dimensione tempo dovrà essere quantizzata ed in particolare l'orizzonte temporale T sarà ripartito in N_n passi per cui $T = N_n \cdot \Delta t$. Quindi ogni passo temporale effettuato dal modello corrisponderà ad un istante $t_n = t_0 + (n-1) \cdot \Delta t$.

Raramente la frontiera inferiore sarà una superficie piana, soprattutto quando il dominio di calcolo copre un'estensione rilevante di territorio (per esempio un territorio di 100 km x 100 km). È normale che sia presente dell'orografia che può essere rappresentata matematicamente dalla quota orografica

$$Z = h(x, y) \quad [20.5a]$$

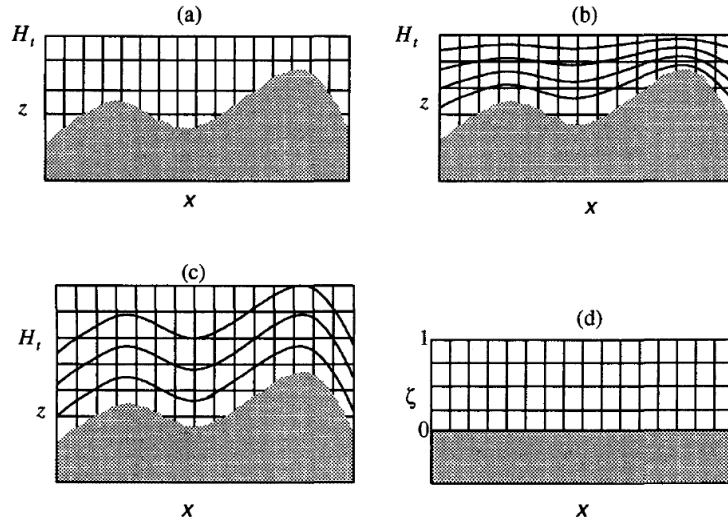


Fig.20.3: coordinate terrain-following. a) orografia in coordinate cartesiane, b) trasformazione (20.5b); c) trasformazione (20.5c); d) risultato ottenuto dopo la trasformazione (Seinfeld e Pandis, 1998)

È possibile mantenere le coordinate cartesiane in cui sono formulate le equazioni di bilancio (20.3) anche quando è presente l'orografia (**Fig.20.3a**), ma è molto scomodo, visto che alcune celle del dominio di calcolo risulterebbero localizzate al di sotto del suolo. Come già abbiamo discusso al Punto 5.7, normalmente si preferisce realizzare una trasformazione di coordinate in cui le coordinate orizzontali restano inalterate, mentre la coordinata verticale, in qualche modo, cerca di seguire le irregolarità orografiche. Questa famiglia di coordinate prende il nome di coordinate *terrain-following*. Se si ipotizza che la superficie superiore del dominio di calcolo stia alla quota assoluta (rispetto al livello del mare) H e se si indica con z la quota assoluta (rispetto al livello del mare), una possibile trasformazione della coordinata verticale è:

$$\zeta = \frac{z - h(x, y)}{H - h(x, y)} \quad [20.5b]$$

Adottando questa trasformazione, ζ varia tra 0 alla base e 1 alla sommità del dominio di calcolo. Una trasformazione decisamente più semplice è la seguente:

$$z' = z - h(x, y) \quad [20.5c]$$

La proprietà più interessante di questa trasformazione, al di là della sua semplicità analitica, sta nel fatto che z' mantiene le dimensioni di un'altezza e non è un numero tra 0 e 1. Nella **Fig.20.3** è presentato tutto ciò nel caso di un dominio bidimensionale.

Queste trasformazioni inducono un cambio di espressione e di significato alla componente verticale del vento. In particolare, le componenti cartesiane del vento (u, v, w) si trasformeranno nelle componenti (u, v, w_ζ). Se si considera la trasformazione (20.5b) si ha che:

$$w_{\zeta} = \frac{1}{\Delta H} \cdot \left[u_z - u \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial x} + z \frac{\partial \Delta H}{\partial x} \right) - v \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial y} + z \frac{\partial \Delta H}{\partial y} \right) - z \frac{\partial \Delta H}{\partial t} \right] \quad [20.6a]$$

dove $\Delta H = H - h(x,y)$. Nel caso, invece, si utilizzi la trasformazione (20.5c), si ha che:

$$w_{\zeta} = w - u \cdot \frac{\partial \Delta H}{\partial x} - v \cdot \frac{\partial \Delta H}{\partial y} \quad [20.6b]$$

La trasformazione di variabili produce un'alterazione anche nell'espressione del coefficiente di diffusività turbolenta verticale. In effetti, nel caso si adotti la trasformazione (20.5b), si ha che:

$$K_{\zeta\zeta} = K_{zz} / \Delta H^2 \quad [20.6c]$$

mentre l'adozione della trasformazione (20.5c) non comporta alcun tipo di variazione nel coefficiente di diffusività verticale.

20.1.2.2 Le sostanze considerate nell'AQM ed il quadro emissivo

Una volta definito il dominio di calcolo e la sua suddivisione in celle, il passo successivo è la scelta delle sostanze (inquinanti) che si intende simulare con un AQM. Questa scelta deve tener presente almeno due elementi fondamentali. In primo luogo, è necessario tener conto del quadro emissivo che si sta considerando (cioè dell'insieme delle sorgenti emittenti attive entro il dominio di calcolo per tutto l'orizzonte temporale considerato) e perciò una parte della scelta delle sostanze da simulare sarà dettata proprio dalle emissioni presenti nel dominio. In secondo luogo, la scelta delle sostanze da considerare è fortemente condizionata dallo schema chimico che l'AQM adotta.

Per essere concreti consideriamo l'AQM semplificato che abbiamo deciso di utilizzare a livello didattico. Come si è detto, lo schema chimico che si intende impiegare è il *Generic Reaction Set Esteso* (si veda punto 17.1.4.4) che prevede di trattare le specie (e pseudo-specie) seguenti:

1. ROG: specie organiche reattive
2. RP: pool di radicali
3. H₂O₂: perossido di idrogeno
4. NO_x: ossidi di azoto pari alla somma di NO e NO₂
5. NO₂: biossido di azoto
6. SO₂: biossido di zolfo
7. PP_x: somma di O₃ e NO₂
8. APM: *airborne particulate matter*, in pratica PM₁₀
9. FPM: *fine particulate matter*, in pratica PM_{2.5}

Questo è l'insieme minimo di specie (o pseudo-specie) che dovremo considerare e consta di 9 specie, alcune realmente esistenti, altre create artificialmente dallo schema chimico. Potremmo anche considerare altre specie importanti per il dominio di interesse e nell'orizzonte temporale considerato dalla simulazione del nostro AQM semplificato, ma in questo caso dovremmo ipotizzare necessariamente che queste specie aggiuntive non siano chimicamente reattive. Come si vede, alcune specie possono essere emesse effettivamente dalle sorgenti presenti, altre invece nascono dalle reazioni di cinetica chimica.

Le emissioni attive durante l'orizzonte temporale nel dominio di calcolo sono spesso (ma non sempre) localizzate al livello del suolo e derivano dalle attività industriali (per esempio dai processi di combustione), dalle emissioni dei centri urbani e dal traffico autoveicolare. Al Cap. 16 abbiamo dato alcune indicazioni sintetiche su come stimare il quadro emissivo; tuttavia, è necessario fare in proposito alcune osservazioni importanti. Le emissioni di ossidi di azoto sono normalmente misurabili all'emissione o stimabili indirettamente come NO_x, mentre è raro avere dati strumentali o di stima per il biossido di azoto. In questo caso si può sempre ipotizzare che il biossido di azoto sia una percentuale piccola (normalmente attorno al 2÷5%) dell'emissione totale

di NO_x . Più complessa, invece, è la stima delle emissioni di ROG. Nell'ambito dello schema chimico che consideriamo, si consiglia di adottare una delle due strategie seguenti (Hurley, 2008):

- se è noto il tasso di emissione Q_{VOC} ($\text{ppb} \cdot \text{s}^{-1}$) dei VOC totali, allora si può ipotizzare che, in termini di ppb, $Q_{\text{ROG}} = 0.0067 \cdot Q_{\text{VOC}}$
- se, invece, sono note alcune informazioni sugli specifici VOC emessi, facendo riferimento alla **Tab. 20.1**, si può utilizzare la relazione:

$$Q_{\text{ROG}} = \sum_{i=1}^K \frac{14 \cdot \text{CN}_i}{\text{MW}_i} \cdot a_i \cdot Q_i \quad [20.7]$$

dove Q_i ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$) è il tasso di emissione di una delle otto classi di VOC considerate nella tabella, CN_i è il relativo *Carbon Number*, mentre MW_i e a_i sono rispettivamente il relativo peso molecolare e la relativa reattività. Questa correlazione empirica è tipica soprattutto in ambiente urbano ma può essere applicata con buona approssimazione anche in ambiente industriale.

<i>Specie</i>	<i>Carbon Number</i> (CN_i)	<i>Peso Molecolare</i> (MW_i)	<i>Reattività</i> ($\text{ppb} \cdot \text{ppbC}^{-1}$)
Formaldeide (CH_2O)	1	30	0.0174
Aldeidi ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)	2	44	-0.00081
Etilene (C_2H_4)	2	28	0.0153
Olefine (C_2H_4)	2	28	0.0127
Paraffine (CH_2)	1	14	0.00095
Toluene (C_7H_8)	7	92	0.0049
Xilene (C_8H_{10})	8	106	0.0145
Isoprene (C_5H_8)	5	68	0.0092

Tab. 20.1: informazioni per la stima delle emissioni di ROG (Hurley, 2008)

Tutto quanto è stato detto si riferisce ad un AQM che utilizza il semplice schema chimico *Generic Reaction Set Esteso* e immediatamente si vede come, anche in questo caso, non ci sia una completa identità tra le sostanze realmente emesse e quelle richieste dallo schema chimico e che quindi vengono considerate dall'AQM. Qui sono state date alcune regole per poter superare le evidenti difficoltà, ma quando lo schema chimico è più complesso, come è il caso del CB-IV, si vede che la maggioranza delle specie (o più spesso pseudo-specie) trattate dall'AQM non coincidono con quelle che realmente vengono emesse. Per superare queste difficoltà, i principali modelli Euleriani sono dotati di opportuni modelli di *pre-processing* delle emissioni anche se spesso sono stati gli utenti stessi a realizzare opportuni *modelli delle emissioni* il cui compito principale è:

- individuare in ogni cella le emissioni delle specie realmente emesse sulla base delle informazioni disponibili localmente (misure direttamente alle emissioni, inventari delle emissioni nazionali, regionali, top-down, bottom-up);
- sulla base delle regole stabilite dallo schema chimico considerato, *tradurre* queste emissioni reali nelle corrispondenti emissioni delle specie richieste dallo schema dallo specifico AQM. Questa traduzione è notevolmente critica e relativamente incerta, soprattutto per certi tipi di emissione.

Non affronteremo questo spinoso problema, ma non si può dimenticare come il quadro emissivo, sia quello reale sia quello richiesto dall'AQM, non può essere statico, ma cambia continuamente nel tempo. Quindi ad ogni sorgente (una ciminiera, un'area urbana, ecc.) dovranno essere associate non delle emissioni statiche delle sostanze richieste dall'AQM ma dei *profili di emissioni* variabili nel tempo. Se una centrale termoelettrica di base presenta profili di emissione circa co-

stanti, le emissioni dal traffico autoveicolare, invece, presentano un chiaro ciclo stagionale, settimanale e giornaliero, così come le emissioni derivanti dalla combustione civile nelle aree urbane. In generale, il preparare in modo realistico il profilo temporale delle emissioni in una data area ed il *tradurre* questi profili secondo i criteri previsti dallo schema chimico è un altro compito del modello delle emissioni che, come si vede, non può essere del tutto generale, ma deve adeguarsi alle informazioni proprie del territorio coperto dal dominio di calcolo ed effettivamente disponibili. A differenza della descrizione fisica e chimica dell'atmosfera che si basa su solide e chiare leggi, la stima delle emissioni e del loro profilo si basa prevalentemente sulla capacità degli utenti di interpretare in termini emissivi il proprio territorio, capacità non facilmente codificabile.

Infine, non va dimenticato che il modello produrrà ad ogni *timestep* i campi tridimensionali delle sostanze previste dallo schema chimico e non quelli delle sostanze reali. Per questo è stato necessario realizzare anche *modelli di post-processing* in grado di *tradurre* i campi prodotti dal modello in campi di inquinanti realmente misurabili.

Tutta questa complicazione è normale quando si devono realizzare ricostruzioni modellistiche di episodi di inquinamento, ma naturalmente la complicazione aumenta a dismisura quando si intendono realizzare previsioni. In questo caso lo sforzo notevole dell'utente è quello di mettere a punto per prima cosa una *previsione dello scenario emissivo* relativa all'orizzonte temporale coperto dalle previsioni (+24, +48, +72 ore), in modo da poterlo tradurre nelle modalità previste dall'AQM.

20.1.2.3 Le condizioni iniziali e al contorno

La soluzione dell'equazione di bilancio delle diverse sostanze considerate nella simulazione richiede che venga specificato il campo iniziale della loro concentrazione media. Per una generica sostanza *i*-esima, la condizione iniziale risulta quindi data da:

$$C_i(x, y, z, 0) = C_i^*(x, y, z) \quad [20.8]$$

Se si considera un modello che opera in un dominio di calcolo reale, si può constatare che fornire la condizione iniziale significa specificare per un numero relevantissimo di punti (tutti i nodi della griglia di calcolo) un valore di concentrazione media per le varie sostanze d'interesse all'istante t_0 a cui inizia la simulazione o la previsione. Ovviamente è impossibile disporre di un numero di misure sufficiente a realizzare ciò, soprattutto perché la maggior parte delle misure di una rete di monitoraggio della qualità dell'aria sono localizzate al livello del suolo, e per questo è stato necessario mettere a punto metodi di interpolazione e di estrapolazione a partire dalle poche misure disponibili capaci di realizzare questa attribuzione. Sfortunatamente l'uso di condizioni iniziali poco accurate induce spesso errori significativi nella prima parte della simulazione, errori che vanno a ridursi esponenzialmente col progredire della simulazione. Per questo è pratica comune attivare la simulazione prima del tempo di inizio t_0 che realmente si richiede alla simulazione, in modo tale che nel vero periodo di simulazione tali errori verranno ridotti drasticamente fino a renderli ininfluenti.

Il modello differenziale richiede poi che vengano specificate ai bordi del dominio di calcolo anche delle condizioni al contorno, due per ciascuna coordinata e per tutto l'orizzonte temporale della ricostruzione o della previsione. Ci si focalizzi sulla sostanza *i*-esima e si voglia attribuire *le condizioni al contorno laterali*, cioè quelle relative ai piani verticali, perpendicolari agli assi *x* e *y* del dominio di calcolo ritenuto a forma parallelepipedica. Ciò significa normalmente specificare la concentrazione nel modo seguente:

$$\begin{aligned} C_i(0, y, z, t) &= C_{i,x0}(y, z, t) \\ C_i(L_x, y, z, t) &= C_{i,x1}(y, z, t) \\ C_i(x, 0, z, t) &= C_{i,y0}(x, z, t) \\ C_i(x, L_y, z, t) &= C_{i,y1}(x, z, t) \end{aligned} \quad [20.9a]$$

dove L_x e L_y sono rispettivamente l'estensione massima lungo l'asse x e y nel dominio di calcolo. Sfortunatamente, è praticamente impossibile conoscere effettivamente i campi di concentrazione delle varie sostanze in tutti i punti della frontiera laterale per tutto l'orizzonte temporale considerato dal modello, specialmente se il modello viene usato per effettuare previsioni. Di fatto, si può procedere in due modi. Nel primo caso, si ipotizza che esista un modello AQM a grande scala (per esempio un AQM che prevede la qualità dell'aria su tutta Italia alla risoluzione di 20 km) e che il dominio di calcolo del nostro modello Euleriano sia *coperto* dalle previsioni di questo modello AQM (per esempio si riferisca all'area metropolitana di Roma), ma con una risoluzione grossolana. In questo caso, mediante metodi di interpolazione si deducono le condizioni al contorno laterali del nostro modello dalle previsioni realizzate nell'orizzonte temporale da noi considerato dalle simulazioni a grande scala. In mancanza di un AQM a grande scala, l'unica possibilità concreta nel caso in cui l'AQM operi in modalità non previsionale è quella di impiegare metodi interpolativi ed estrapolativi utilizzando allo scopo tutte le misure disponibili esterne e quelle relative ad un dominio spaziale che circonda il dominio di calcolo (per esempio tutte le misure della rete di monitoraggio della Qualità dell'Aria presenti nella Regione Lazio). Se, invece, l'AQM opera in modalità previsionale, l'unico modo è ipotizzare che il flusso della sostanza *i-esima* ai confini laterali del dominio sia nulla. A differenza delle condizioni iniziali però, le condizioni al contorno, specialmente quelle sopravvento continuano ad influenzare tutta la simulazione senza mai calare il proprio effetto. Proprio per questo conviene porre i confini laterali del dominio di calcolo in luoghi relativamente puliti (caratterizzati da bassi valori di concentrazione) dove gli eventuali errori di stima dovrebbero essere di ridotta intensità.

La trattazione delle condizioni sulla frontiera superiore ed inferiore è notevolmente differente. Normalmente si sceglie una riflessione totale alla sommità del *PBL* se esso coincide con la sommità del dominio di calcolo, ottenendo la condizione:

$$K_{zz} \left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{z=H} = 0 \quad [20.9b]$$

Per quanto riguarda, invece, la frontiera inferiore, una condizione che tiene conto contemporaneamente sia delle sorgenti al suolo, caratterizzate dal tasso di emissione E_i , che dei processi di deposizione secca caratterizzati dalla velocità di deposizione v_{di} è la seguente:

$$\left(v_{di} C_i - K_{zz} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = E_i \quad [20.9c]$$

Come è evidente da tutto ciò, fornire le condizioni iniziali ed al contorno ad un AQM non è né semplice né immediato e le metodologie utilizzate in pratica variano da utente a utente, a seconda delle sue capacità professionali, dalla disponibilità di potenza di calcolo e del livello di informazioni disponibili. Comunque, la pratica ha evidenziato almeno una possibilità concreta per ottenere le condizioni iniziali e al contorno più realistiche possibili che può essere chiarita usando come esempio concreto la ricostruzione/previsione della Qualità dell'aria sull'Area Metropolitana di Roma. Per prima cosa, con le informazioni disponibili anche se approssimate, conviene effettuare una *ricostruzione/previsione a grande scala* (per esempio con dimensione orizzontale delle celle di 20 km) su tutta l'Italia per l'intero orizzonte temporale di interesse. Dai risultati ottenuti, anche se a bassa risoluzione, si ottengono le condizioni iniziali ed al contorno per un dominio spaziale più ristretto, per esempio l'intera Regione Lazio suddiviso in celle con dimensione orizzontale dell'ordine dei 4 km. Si ricostruisce nuovamente, con il medesimo AQM, la distribuzione spaziale e temporale delle diverse sostanze inquinanti su questo dominio intermedio e per l'intero orizzonte temporale ottenendo ancora una volta gli stessi campi di concentrazione ma ad una risoluzione spaziale media. Ciò costituisce la *ricostruzione/previsione a scala intermedia*. A questo punto dai campi spaziali e temporali così ottenuti si ricavano le condizioni iniziali ed al contorno per un dominio spaziale che finalmente racchiude l'Area Metropolitana di Roma alla risoluzione finale richiesta, per esempio 1 km. Questa procedura operativa ha mostrato

sperimentalmente che gli errori introdotti nelle condizioni iniziali ed al contorno sono ragionevolmente trascurabili. Naturalmente, perché essa possa essere applicabile è indispensabile che siano disponibili ricostruzioni/previsioni meteorologiche a grande scala, alla scala intermedia ed alla scala fine, ciascuna caratterizzata da un dominio di calcolo esattamente identico a quello richiesto dall'AQM alle analoghe scale.

20.1.2.4 Risoluzione numerica delle equazioni dell'AQM col metodo Operator Splitting

Il modello Euleriano di Qualità dell'Aria richiede che, per ogni sostanza *i-esima* considerata, venga risolta entro il dominio di calcolo e per l'intero orizzonte temporale stabilito, l'equazione di conservazione seguente, scritta in coordinate cartesiane ipotizzando l'assenza di orografia nel dominio e considerando le semplificazioni utilizzate dal modello AQM da noi preso a riferimento:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial C_i}{\partial t} + U \frac{\partial C_i}{\partial x} + V \frac{\partial C_i}{\partial y} + W \frac{\partial C_i}{\partial z} - \\ & - \frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(K_{yy} \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(K_{zz} \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = \\ & R_{emis} + R_{dep} + R_{chim} \end{aligned} \quad [20.10a]$$

In sostanza, questa equazione asserisce che la variazione in un punto del dominio e ad un istante dipende dall'azione contemporanea dei seguenti *processi fisici e/o chimici*:

- dall'avvezione lungo la direzione *x*
- dall'avvezione lungo la direzione *y*
- dall'avvezione lungo la direzione *z*
- dalla diffusione turbolenta in *x*
- dalla diffusione turbolenta in *y*
- dalla diffusione turbolenta in *z*
- dalle emissioni attive nel punto e nell'istante considerato
- dai processi di deposizione attivi nel punto e nell'istante considerato
- dalle reazioni chimiche che hanno luogo localmente con le altre specie presenti nel medesimo punto e nel medesimo istante.

Queste equazioni dovrebbero essere risolte *contemporaneamente* per tutte le sostanze considerate e, vista l'impossibilità di ottenere una soluzione analitica continua nello spazio e nel tempo del sistema di equazioni differenziali alle derivate parziali che esse costituiscono, dovranno essere risolte numericamente nel dominio spaziale e temporale discreto che abbiamo sopra descritto. In pratica, ad ogni istante temporale t^n ($n = 1, \dots, N_N$) la soluzione fornirà in ogni cella del dominio identificata dagli indici (i, j, k), $i = 1, \dots, N_x$; $j = 1, \dots, N_y$; $k = 1, N_z$; il valore medio della concentrazione media di tutte le sostanze considerate. In pratica, ad ogni istante (discreto) t^n dal sistema (20.10a) dovremo ottenere la matrice tridimensionale $C(t^n)$ le cui componenti sono la concentrazione media nelle $N_x \cdot N_y \cdot N_z$ celle del dominio di una sostanza q dove $q = 1, \dots, N_C$, se con N_C si indica il numero totale di sostanze considerate.

Il dover tener conto direttamente della contemporaneità di tutti questi eventi rende di fatto impossibile, o comunque terribilmente complessa, la soluzione numerica del sistema di equazioni. Riprendendo, però, quanto già studiato al punto 7.1.3.6, ci si domanda se non sia possibile mettere in atto una strategia risolutiva che, in qualche modo, *rilassi* la contemporaneità degli eventi senza, peraltro, introdurre errori superiori a quelli che vengono già introdotti impiegando le normali tecniche numeriche per la risoluzione delle equazioni differenziali alle derivate parziali. Il tema è stato ampiamente studiato (Yanenko, 1971; Marchuck, 1975; Kim e Cho, 1997; Durran, 1999) ed ha portato alla formulazione del metodo Operator-Splitting (o *fractional time-step*), estremamente vantaggioso dal punto di vista operativo, che consente di *separare* le cause che portano alla variazione temporale della matrice $C(t^n)$ frazionando il problema originario in sotto-problemi per

cui la soluzione è più semplice e componendo alla fine i vari contributi per ottenere la matrice di concentrazione media $\mathbf{C}(t^{n+1})$ alla fine del *time-step*.

Ipotizziamo che al tempo t^n sia nota la matrice $\mathbf{C}(t^n)$ della concentrazione media di una delle sostanze d'interesse. Dopo un *time-step* di durata δt , a causa dei vari processi fisici e chimici intervenuti, la matrice (tridimensionale) della concentrazione media sia pari a $\mathbf{C}(t^{n+1})$. Nel *time-step* δt si assiste quindi ad una variazione di concentrazione media $\delta \mathbf{C}$ che rappresenta l'influenza che *contemporaneamente* l'avvezione, la dispersione turbolenta, le reazioni chimiche, i processi di deposizione e le emissioni hanno avuto sul valore di $\mathbf{C}$. Quindi:

$$\delta \mathbf{C} = \mathbf{C}(t^{n+1}) - \mathbf{C}(t^n) \quad [20.10b]$$

Introduciamo, ora alcuni operatori che rappresentano le singole cause della variazione di $\mathbf{C}(t^n)$. Sia $A_x(\delta t)$ un *operatore* che descrive matematicamente la variazione della concentrazione nel *time-step* dovuta al processo di avvezione di una sostanza q nella direzione x . In pratica:

$$A_x(\delta t) = \delta t \cdot U \cdot \frac{\partial}{\partial x} \quad [20.10c]$$

e quindi:

$$\delta \mathbf{C}_{A_x} = A_x(\delta t) \cdot \mathbf{C} \quad [20.10d]$$

In modo analogo si definisce sia l'operatore $A_y(\delta t)$ per l'avvezione nella direzione y che l'operatore $A_z(\delta t)$ per l'avvezione nella direzione z . Possiamo, poi, introdurre con logiche analoghe gli operatori $D_x(\delta t)$, $D_y(\delta t)$ e $D_z(\delta t)$ che descrivono la diffusione turbolenta della sostanza, l'operatore $F(\delta t)$ che descrive le reazioni chimiche tra la sostanza q e le altre sostanze considerate dal modello, l'operatore $E(\delta t)$ che descrive i processi di deposizione e l'operatore $Q(\delta t)$ che descrive l'influenza dovuta alle emissioni nelle diverse celle del dominio. In questo caso:

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{C}_{A_x} &= A_x(\delta t) \cdot \mathbf{C}(t^n) \\ \delta \mathbf{C}_{A_y} &= A_y(\delta t) \cdot \mathbf{C}(t^n) \\ \delta \mathbf{C}_{A_z} &= A_z(\delta t) \cdot \mathbf{C}(t^n) \\ \delta \mathbf{C}_{D_x} &= D_x(\delta t) \cdot \mathbf{C}(t^n) \\ \delta \mathbf{C}_{D_y} &= D_y(\delta t) \cdot \mathbf{C}(t^n) \\ \delta \mathbf{C}_{D_z} &= D_z(\delta t) \cdot \mathbf{C}(t^n) \\ \delta \mathbf{C}_F &= F(\delta t) \cdot \mathbf{C}(t^n) \\ \delta \mathbf{C}_E &= E(\delta t) \cdot \mathbf{C}(t^n) \\ \delta \mathbf{C}_Q &= Q(\delta t) \cdot \mathbf{C}(t^n) \end{aligned} \quad [20.10e]$$

sono le variazioni della matrice $\mathbf{C}$ nel *time-step* δt , tra t^{n+1} e t^n , se fossero attive solo le singole cause che determinano la variazione di concentrazione media, cioè se fosse attiva solo l'avvezione nella direzione x o la diffusione turbolenta nella direzione z , ecc. Secondo il metodo *Operator-Splitting* la variazione complessiva della matrice di concentrazione media $\mathbf{C}(\delta t)$ nel *time-step* la si può ottenere come:

$$\begin{aligned} \delta \mathbf{C} &= \mathbf{C}(t^{n+1}) - \mathbf{C}(t^n) \\ &= \delta \mathbf{C}_{A_x} + \delta \mathbf{C}_{A_y} + \delta \mathbf{C}_{A_z} + \delta \mathbf{C}_{D_x} + \delta \mathbf{C}_{D_y} + \delta \mathbf{C}_{D_z} + \delta \mathbf{C}_F + \delta \mathbf{C}_E + \delta \mathbf{C}_Q \end{aligned} \quad [20.11]$$

In questo caso, secondo il metodo *Operator-Splitting*, in un *time step* la variazione della matrice delle concentrazioni medie può essere ottenuta con buona approssimazione sommando tra loro i contributi alla variazione di $\mathbf{C}$ dovuti alle singole cause che lo determinano. Questo è un modo parallelo di applicare il *metodo Operator-Splitting*.

È più frequente, però, applicare il metodo *Operator-Splitting* in modo seriale, cioè ipotizzando che le singole cause che determinano la variazione della matrice $\mathbf{C}$ vengano attivate una dopo l'altra, in serie quindi. Per esempio, al tempo t^n sia $\mathbf{C}(t^n)$ la matrice delle concentrazioni

medie. Ora rendiamo attiva solo l'avvezione nella direzione x per la durata del *time-step* e ciò produrrà un nuovo campo di concentrazione media che tiene conto solo di questo processo fisico. In pratica otterremo il campo C^1 dato simbolicamente da:

$$C^1 = A_x(\delta t) \cdot C(t^n) \quad [20.12a]$$

Ora, facciamo intervenire sul campo intermedio C^1 l'avvezione nella direzione y , ottenendo simbolicamente il nuovo campo intermedio C^2 :

$$C^2 = A_y(\delta t) \cdot C^1 = A_y(\delta t) \cdot A_x(\delta t) \cdot C(t^n) \quad [20.12b]$$

Applichiamo poi in successione gli altri operatori nella stessa maniera sopra mostrata e quando finalmente viene applicato l'ultimo operatore, il campo così ottenuto è effettivamente il campo finale $C(t^{n+1})$ corrispondente al tempo t^{n+1} . In pratica, simbolicamente si ha che:

$$C(t^{n+1}) = [Q(\delta t) \cdot F(\delta t) \cdot E(\delta t) \cdot D_z(\delta t) \cdot D_y(\delta t) \cdot D_x(\delta t) \cdot A_z(\delta t) \cdot A_y(\delta t) \cdot A_x(\delta t)] \cdot C(t^n) \quad [20.12c]$$

In questo modo, la complessa evoluzione della concentrazione media nel *time-step* δt viene affrontata attivando in maniera sequenziale sotto-problemi di complessità inferiore per i quali è possibile individuare il metodo numerico di risoluzione più appropriato.

È importante l'ordine con cui i diversi operatori vengono applicati? La risposta pratica a questo quesito è che la loro applicazione dovrebbe ubbidire ad una certa simmetria (McRae e al., 1982). Il metodo più comunemente impiegato è il seguente:

1. per prima cosa, visti gli algoritmi numerici attualmente disponibili, è meglio accorpare l'operatore avvezione all'operatore diffusione turbolenta lungo una direzione cardinale in un unico operatore che indicheremo come $T_x(\delta t)$ o $T_y(\delta t)$ o $T_z(\delta t)$ a seconda della direzione cardinale considerata. L'operatore così definito produrrà l'avvezione e la diffusione turbolenta della sostanza q nella direzione cardinale indicata dal suo pedice;
2. a questo punto, al campo iniziale di concentrazione media $C(t^n)$ per la sostanza q ipotizziamo di applicare per l'intero *time-step* l'operatore Q che tiene conto delle emissioni attive nelle celle del dominio di calcolo al *time step* considerato, ottenendo quindi un nuovo campo di concentrazione media;
3. su di esso ed in sequenza applichiamo gli operatori T_x , T_y , T_z e l'operatore che tiene conto dei processi di deposizione E però per un *time-step* dimezzato. La logica è che per rendere simmetrica l'azione della meteorologia e della micrometeorologia sulla dispersione della sostanza q è opportuno operare in maniera simmetrica prima e dopo l'applicazione dell'operatore che descrive le reazioni chimiche della sostanza q con le altre sostanze presenti;
4. ora, sul campo fin qui ottenuto si applichi per l'intero *time-step* l'operatore chimico F . Perché ciò sia possibile è necessario che le operazioni fin qui descritte vengano effettuate non solo per la sostanza q ma anche per tutte le altre sostanze considerate dal modello AQM;
5. per concludere la ricostruzione del campo spaziale di concentrazione media per la sostanza q (e per tutte le altre sostanze d'interesse) è necessario fornire al sistema la parte mancante di variazione dovuta ai moti medi delle masse d'aria e alla turbolenza atmosferica parzialmente fornite al passo 3. Per fare ciò si applicano in successione ed in ordine inverso, sempre per metà del *time-step*, prima l'operatore E (che tiene conto dei processi di deposizione, poi l'operatore T_z (che tiene conto dell'avvezione e della dispersione turbolenta in direzione z), poi l'operatore T_y ed infine l'operatore T_x . In pratica, lo schema

di soluzione proposto col metodo dell'*Operator-Splitting seriale* può essere scritto simbolicamente come:

$$\begin{aligned} C(t^{n+1}) = & \\ \left[T_x \left(\frac{\delta t}{2} \right) \cdot T_y \left(\frac{\delta t}{2} \right) \cdot T_z \left(\frac{\delta t}{2} \right) \cdot E \left(\frac{\delta t}{2} \right) \cdot F(\delta t) \cdot E \left(\frac{\delta t}{2} \right) \cdot T_z \left(\frac{\delta t}{2} \right) \cdot T_y \left(\frac{\delta t}{2} \right) \cdot T_x \left(\frac{\delta t}{2} \right) \right] \cdot & [20.13] \\ \cdot Q(\delta t) \cdot C(t^n) & \end{aligned}$$

A questo punto risulta effettivamente possibile risolvere numericamente il sistema di equazioni differenziali (20.10a) che compongono l'intero AQM. Infatti, una volta stabilito il *time-step* δt e messi a punto gli schemi numerici più opportuni per descrivere le varie cause fisiche e chimiche che concorrono alla variazione nello spazio e nel tempo del campo di concentrazione, la loro applicazione in sequenza al campo della concentrazione media della sostanza q $C(t^n)$, per esempio secondo la sequenza descritta dalla (20.13), conduce al campo $C(t^{n+1})$. Questa procedura operativa la si inizia al tempo t_0 , avendo a disposizione il campo $C(t_0)$, cioè le condizioni iniziali e ha termine all'istante t^N coprendo così tutto l'orizzonte temporale di simulazione o di previsione voluto. Sarà compito dei singoli operatori tener conto quando necessario delle condizioni al contorno che comunque si suppongono note. In termini pratici, questo algoritmo lo si applicherà *in parallelo* a tutte le sostanze di interesse.

Questo è il metodo con cui un AQM risolve numericamente le equazioni di bilancio che lo caratterizzano tenendo conto non solo del trasporto e della dispersione, ma anche dei processi di deposizione e della chimica dell'atmosfera. Nei più moderni AQM sono presenti anche altri operatori dedicati ai processi chimico-fisici che coinvolgono l'aerosol, ma per motivi di semplicità didattica, l'AQM scelto come esempio ipotizza di inglobare tutto ciò nell'unico operatore dedicato alla chimica dell'atmosfera.

Per una comprensione completa del metodo risolutivo è necessario ora studiare i singoli operatori che il metodo *Operator-Splitting* impiega in sequenza e ciò viene fatto nei punti immediatamente seguenti. Prima però, di descriverli va ricordato che l'intera sequenza di applicazione seriale di operatori viene fatta nell'arco del *time-step* δt che per definizione è fisso per tutti gli operatori. Come si vedrà, quando si considerano i metodi numerici che concretizzano l'azione di ogni singolo operatore, è possibile che tali metodi richiedano un proprio *time-step* Δt inferiore a δt . In questo caso l'algoritmo suddividerà la propria azione in $M = \text{INT}(\delta t / \Delta t)$ sottointervalli temporali consecutivi. In pratica l'avvezione e la diffusione turbolenta della sostanza q , che è un tipico caso che in questa circostanza può avvenire, non avverranno in un solo passo, ma in M passi successivi.

20.1.2.5 L'Operatore del termine sorgente

In ciascuna cella (i,j,k) del dominio di calcolo al tempo t_n è nota la concentrazione media $C_{i,j,k}^n$ della sostanza q che è il risultato finale dell'applicazione dell'*Operator-Splitting* per il *time-step* precedente. La prima azione che effettua l'algoritmo nel nuovo *time-step* dal tempo t^n al tempo t^{n+1} è l'applicazione per il *time-step* Δt dell'Operatore $Q(\Delta t)$ la cui funzione è perturbare la concentrazione media della sostanza q presente nella cella con le emissioni prodotte dalle sorgenti in essa attive. In pratica, l'applicazione dell'algoritmo comporta la soluzione, nell'interno della cella considerata, dell'equazione differenziale:

$$\frac{\partial C_q}{\partial t} = \sum_l S_{l,q} \quad [20.14a]$$

dove la sommatoria è estesa a tutte le sorgenti della sostanza q presenti ed attive nella cella e $S_{l,q}$ è il tasso di emissione della sostanza q dalla sorgente l . La soluzione numerica di questa equazione può essere la seguente:

- in ogni cella in cui risiede una sorgente di inquinante attiva, il campo intermedio di concentrazione media risulterà pari a:

$$C_{i,j,k}^{(1)} = C_{i,j,k}^n + \Delta t \frac{Q_{i,j,k}}{\Delta x \Delta y \Delta z} \quad [20.14a]$$

dove $Q_{i,j,k}$ è la quantità di sostanza q che complessivamente emettono nell'unità di tempo tutte le sorgenti attive nella cella. Come si vede, questo semplice modello ipotizza che ci sia un rimescolamento completo delle emissioni all'interno della cella e che tali emissioni non influiscano sulle celle circostanti;

- in tutte le celle in cui non sono localizzate delle emissioni:

$$C_{i,j,k}^{(1)} = C_{i,j,k}^n \quad [20.14b]$$

Questo è l'algoritmo di base di cui si vedono immediatamente i limiti: l'intera emissione di una sorgente viene rimescolata istantaneamente nella cella in cui si trova e pertanto risulta impossibile stimare le variazioni del campo di concentrazione nei pressi delle sorgenti. In un AQM dedicato alla previsione della qualità dell'aria in un'area metropolitana le dimensioni Δx e Δy attualmente non possono essere inferiori a 1000 metri. Quindi, se immaginiamo che la cella stia sopra il suolo (quindi $k = 1$) in un'area urbanizzata, condizione piuttosto ricorrente, per un'area di 10^6 m^2 la concentrazione media risulterebbe costante, nonostante la distribuzione spaziale delle emissioni in un'area urbana dicano esattamente il contrario. Questo errore si propaga, poi nelle celle circostanti, determinando un campo di concentrazione in diminuzione con l'allontanarsi dal punto di emissione. Tale errore risulta maggiore, e spesso insostenibile, per le sorgenti di tipo puntuale (si pensi ad una ciminiera di una centrale termoelettrica che emette a 100 metri di quota con una velocità verticale di $20 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e una temperatura di 150°C), mentre lo è molto meno per le sorgenti di tipo area, soprattutto quando l'estensione orizzontale della sorgente è dell'ordine di grandezza dell'estensione orizzontale della cella di calcolo.

I più moderni AQM cercano di porre rimedio al problema del rimescolamento completo nella cella delle emissioni da sorgenti puntuali mettendo a punto metodi complessi e un esempio di ciò è il lavoro di Seigneur e al. (1983) che mette a punto quello che si chiama sotto-modello *plume-in-grid*. In estrema sintesi, essi ipotizzano di utilizzare la base modellistica di un modello stazionario Gaussiano per simulare una corretta dispersione del *plume* emesso da una sorgente puntuale e sulla base dei risultati ottenuti ripartire le emissioni tra le diverse celle del dominio dell'AQM come si vede nella Fig. 20.4.

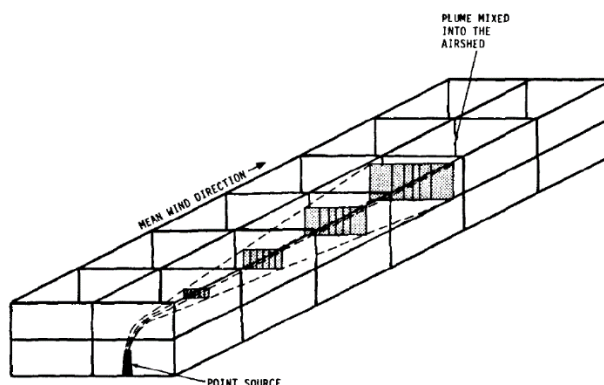


Fig. 20.4: la logica modellistica *plume-in-grid* (Seigneur e al., 1983)

Mathur e al. (1992) presentano una soluzione diversa e molto più complessa del problema. In sostanza essi ipotizzano di infittire opportunamente la griglia del dominio di calcolo dell'AQM in maniera da riprodurre il *plume* delle sorgenti puntuali. Rimandando al riferimento citato per i dettagli, ciò che si può dire immediatamente è che la presenza di una griglia irregolare sovrapposta

al dominio di calcolo complica enormemente gli algoritmi di trasporto e dispersione e non solo. Infine, un'interpretazione moderna del sotto-modello *plume-in grid* viene fornita dal modello CAMx (RAMBOLL, 2020) cui si rimanda per i dettagli.

20.1.2.6 L'Operatore dell'avvezione e della dispersione turbolenta

Consideriamo il trasporto (cioè l'avvezione) e la diffusione turbolenta della sostanza q nella direzione x ignorando tutti gli altri meccanismi che concorrono alla dispersione della sostanza in aria. In generale, in un punto di coordinate (x,y,z) al tempo t il trasporto e la dispersione turbolenta di q devono ubbidire alla relazione differenziale:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial(UC)}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(K_{xx} \frac{\partial C}{\partial x} \right) = 0 \quad [20.15]$$

Questa equazione differenziale, scritta in forma di flusso, è già stata trattata nei modelli meteorologici ed in particolare al punto 7.1.3. Tuttavia, riprendiamo in considerazione l'argomento vista la sua estrema importanza portando alcuni elementi conoscitivi aggiuntivi a quanto detto in precedenza.

In un AQM l'algoritmo numerico che riproduce l'avvezione e la diffusione turbolenta della sostanza q dovrebbe possedere alcune proprietà, le più importanti delle quali sono l'essere stabile e quindi il non produrre oscillazioni spurie nella soluzione, avere un comportamento sostanzialmente indipendente dal valore assunto dai passi spaziale e temporale Δx e Δt e dalla velocità U , non consentire che la concentrazione assuma valori negativi e conservare la massa. Molte sono state le attività di ricerca dedicate all'individuazione di algoritmi numerici stabili, definiti positivi e conservativi e la Letteratura in proposito è enorme, vista l'estrema difficoltà insita nell'individuare schemi numerici adeguati soprattutto quando si considera il processo di avvezione nella dispersione degli inquinanti in aria. Alcuni esempi interessanti di soluzioni sono l'algoritmo SHASTA proposto da Boris e Book (1973), la famiglia di algoritmi proposti da Bott (1989), gli algoritmi formulati da Egan e Mahoney (1972), da Christensen e Prahm (1976), da Smolarkiewicz (1983), da Skamarock (2006) ed altrettanto interessanti sono gli studi finalizzati alla verifica dei vari algoritmi numerici proposti fatti da Chock e Dunker (1983), Chock (1985; 1991), Schere (1983) e Pepper e Cooper (1983). In sintesi, si può dire che per la risoluzione dell'equazione del trasporto e della diffusione turbolenta sono state impiegate tecniche numeriche alle differenze finite, agli elementi finiti, ai volumi finiti oltre che tecniche semi-Lagrangiane e pseudo spettrali. Un'esposizione dettagliata delle varie tecniche numeriche impiegate è presentata in Ferziger e Perić (1997), Durran (1999) e Pielke (2002). Ciò che emerge da questi studi comparativi durati oltre mezzo secolo è che in pratica nessuno degli algoritmi proposti è realmente ottimale per varie ragioni. Il tentativo di eliminare da certi schemi numerici caratteristiche indesiderate porta a proporre sistemi correttivi che appesantiscono notevolmente l'algoritmo originale. Se in un modello meteorologico le equazioni che descrivono l'avvezione e la diffusione turbolenta sono in numero limitato (le tre componenti del moto, la temperatura potenziale e la concentrazione di acqua in fase gassosa, liquida e solida), in AQM queste equazioni da integrare sono pari al numero di sostanze considerate dal modello e perciò sono sicuramente alcune decine, a volte anche dell'ordine del centinaio. In questo caso algoritmi numerici con complesse correzioni possono portare a tempi di calcolo inaccettabili. Comunque, ad oggi, gli algoritmi più promettenti sembrano essere quelli basati sugli elementi finiti e quelli basati su tecniche semi-Lagrangiane.

A scopo didattico, qui di seguito vengono presentati alcuni possibili algoritmi numerici, tutti basati sulla tecnica delle differenze finite a complemento di quanto già si è detto al punto 7.1.3.2 e 7.1.3.3. Per una maggior comprensione della materia conviene che il lettore riveda le basi del metodo alle differenze finite presentato al Punto 7.1.3.1. Dato che l'*Operator Splitting* consente di trattare separatamente l'avvezione e la diffusione turbolenta nelle tre direzioni cardinali, qui prenderemo in considerazione solo l'avvezione e la diffusione nella direzione x . In questo caso dell'intero dominio di calcolo tridimensionale costituito da celle elementari contigue, consi-

deriamo solo una *colonna orizzontale* di celle diretta secondo questa direzione. In pratica consideriamo solo una serie di celle identiche (i,j,k) contigue caratterizzate da un valore qualsiasi degli indici j (direzione y) e k (direzione z) e con l'indice i che va da 1 a N_x . Sia, poi, Δx la dimensione della cella lungo x . Ipotizziamo, inoltre, che all'istante *discreto* t^n sia nota la concentrazione media della sostanza q in ognuna di queste N_x celle e si richieda all'algoritmo di ottenere il valore della concentrazione media al tempo t^{n+1} , dove $\Delta t = t^{n+1} - t^n$. Non va dimenticato che il *time-step* generale del modello AQM è δt e che l'algoritmo numerico potrebbe richiedere che $\Delta t < \delta t$. In questo caso sarà sufficiente iterare l'algoritmo per $M = \text{Int}(\delta t / \Delta t)$ volte. Infine, per semplificare la scrittura delle diverse relazioni, con C_i^n si intende la concentrazione media della sostanza q nella cella (i,j,k) qualunque sia il valore degli indici j e k (visto che consideriamo solo la direzione x) all'istante temporale t^n . Vedremo, poi, che gli algoritmi, per gestire le condizioni al contorno di questo dominio monodimensionale, richiederebbero la conoscenza del valore di concentrazione media in due celle inesistenti, la cella per cui $i = 0$ e la cella per cui $i = N_x + 1$. In questo caso si adotta universalmente la strategia secondo cui $C_0^{n+1} = C_1^n$ e $C_{N_x+1}^{n+1} = C_{N_x}^n$.

Schema di Eulero Forward

Questo schema non è importante in termini applicativi (come vedremo non si può utilizzare veramente in un AQM) ma è fondamentale nella comprensione degli altri schemi numerici alle differenze finite dedicati alla soluzione dell'equazione di trasporto e diffusione turbolenta. Se si utilizza (si ricordi quanto presentato ai punti 7.1.3.1 e 7.1.3.2) una discretizzazione della derivata temporale *forward-in-time* ed una discretizzazione *centrale* per le derivate spaziali, il più semplice algoritmo che si può ipotizzare è il seguente (*Schema di Eulero Forward*) che avrebbe le caratteristiche di essere del primo ordine nel tempo e del secondo ordine nello spazio:

$$\frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} + \frac{(U \cdot C)_{i+1}^n - (U \cdot C)_{i-1}^n}{2\Delta x} - K \frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{(\Delta x)^2} = 0 \quad [20.16a]$$

Nella relazione precedente $(U \cdot C)_{i-1}^n$ è un modo sintetico per scrivere il flusso $U_{i-1}^n \cdot C_{i-1}^n$ e, naturalmente, con K si è inteso K_{xx} .

Questo schema numerico è *totalmente esplicito* nel senso che se si considera una qualsiasi cella di indice i , il valore della sua concentrazione media all'istante t^{n+1} è immediatamente determinabile sulla base del valore assunto della velocità U e dal campo di concentrazione all'istante precedente t^n . Quindi i tempi di calcolo necessari per ottenere il campo di C a t^{n+1} sono estremamente ridotti.

Un'analisi dello schema numerico (si veda per esempio: Durran, 1999 e Pielke, 2002) mostra come tale schema per qualsiasi valore della velocità media del vento U nella direzione x e per grandi valori del coefficiente di diffusività turbolenta K sia sempre instabile, mentre è condizionatamente stabile solo quando:

$$\Delta t < \frac{(\Delta x)^2}{K_{\max}} \quad [20.16b]$$

dove $K_{\max}$ è il massimo valore assunto dal coefficiente di diffusività turbolenta nell'intero dominio monodimensionale. Queste caratteristiche negative dell'algoritmo numerico evidenziano la sua totale inapplicabilità in un AQM.

Schema di Eulero Implicito

Uno schema numerico apparentemente simile al precedente è lo schema di Eulero Implicito secondo cui la (20.15) può essere discretizzata come:

$$\frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} + \frac{(U \cdot C)_{i+1}^{n+1} - (U \cdot C)_{i-1}^{n+1}}{2\Delta x} - K \frac{C_{i+1}^{n+1} - 2C_i^{n+1} + C_{i-1}^{n+1}}{(\Delta x)^2} = 0 \quad [20.17a]$$

La grossa differenza rispetto all'algoritmo Eulero-Forward è che la derivata spaziale questa volta

viene discretizzata utilizzando i valori del campo di concentrazione media C^{n+1} e non come prima C^n . Quindi questo algoritmo è di tipo *totalmente implicito*. Dato che la relazione precedente deve valere per tutti i nodi del dominio monodimensionale, in realtà rappresenta sinteticamente un sistema di equazioni lineari che si presenta così in forma matriciale:

$$\begin{bmatrix} B_1 & D_1 & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ A_2 & B_2 & D_2 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & D_3 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & A_4 & B_4 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ & & \vdots & & \ddots & & & \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{N_x-2} & D_{N_x-2} & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & A_{N_x-1} & B_{N_x-1} & D_{N_x-1} \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & & 0 & A_{N_x} & B_{N_x} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^{n+1} \\ C_2^{n+1} \\ C_3^{n+1} \\ C_4^{n+1} \\ \vdots \\ C_{N_x-2}^{n+1} \\ C_{N_x-1}^{n+1} \\ C_{N_x}^{n+1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_1^n \\ C_2^n \\ C_3^n \\ C_4^n \\ \vdots \\ C_{N_x-2}^n \\ C_{N_x-1}^n \\ C_{N_x}^n \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} A_1 C_0^{n+1} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ D_{N_x} C_{N_x+1}^{n+1} \end{bmatrix} \quad [20.17b]$$

ottenuto riarrangiando, la (20.17b) come:

$$A_i C_{i-1}^{n+1} + B_i C_i^{n+1} + D_i C_{i+1}^{n+1} = C_i^n \quad [20.17c]$$

dove:

$$\begin{aligned} A_i &= -\Delta t \cdot \left(\frac{U}{2\Delta x} + \frac{K}{(\Delta x)^2} \right) \\ B_i &= 1 + \Delta t \cdot \left(\frac{2K}{(\Delta x)^2} \right) \\ D_i &= \Delta t \cdot \left(\frac{U}{2\Delta x} - \frac{K}{(\Delta x)^2} \right) \end{aligned} \quad [20.17d]$$

Il sistema ha una dimensione notevole dato che è costituito da tante equazioni quante sono le celle del dominio di calcolo e, a priori, la sua soluzione richiederebbe un notevole sforzo computazionale. In realtà, è facile vedere che il sistema è tri-diagonale e ciò ne semplifica la soluzione visto che esiste un algoritmo efficiente per risolvere sistemi tri-diagonali. Tale algoritmo si compone di due step successivi:

- lo step di decomposizione in cui vengono calcolate le grandezze γ_i per $i = 1, \dots, N_x$ nel modo seguente:

$$\gamma_1 = -\frac{D_1}{B_1} \quad \gamma_i = -\frac{D_i}{B_i + A_i \gamma_{i-1}} \quad \text{per } i = 2, \dots, N_x \quad [20.17e]$$

$$\alpha_1 = \frac{R_1}{B_1} \quad \alpha_i = -\frac{R_i - A_i \alpha_{i-1}}{B_i + A_i \gamma_{i-1}} \quad \text{per } i = 2, \dots, N_x \quad [20.17f]$$

In queste relazioni $R_1 = C_1^n - A_1 C_0^n$, $R_{N_x} = C_{N_x}^n - D_1 C_{N_x+1}^n$ e per tutti gli altri valori dell'indice i , $R_i = C_i^n$;

- e lo step di sostituzione all'indietro (*backsubstitution*) che finalmente ottiene il campo di concentrazione all'istante t^{n+1} :

$$C_{N_x}^{n+1} = \alpha_1 \quad C_i^{n+1} = \alpha_i + \gamma_i C_{i+1}^{n+1} \quad \text{per } i = 2, \dots, N_x \quad [20.17g]$$

L'analisi di questo algoritmo numerico, che è del primo ordine nel tempo e del secondo ordine nello spazio, ha mostrato come sia stabile e conservativo (cioè conserva la massa della sostanza q trasportata e diffusa) per qualsiasi valore della velocità del vento nella direzione x e per qualsiasi valore del coefficiente di diffusività turbolenta K . L'unico suo effettivo difetto sta nel fatto che è *diffusivo*. In pratica, l'algoritmo aggiunge alla naturale diffusione descritta da K una ulteriore diffusione lungo x del tutto artificiale.

Schema di Crank-Nicolson

Questo celebre e glorioso schema numerico si basa su un opportuno *mixing* dello schema di Eulero esplicito e dello schema di Eulero implicito col vantaggio che alla fine risulta essere del secondo ordine nel tempo. Normalmente si dice che questo schema è *semi-implicito*. Il peso che la parte implicita ha nell'algoritmo è determinato da un parametro μ , il Crank-Nicolson parameter. In termini algoritmici, per la cella i -esima, la discretizzazione della (20.15) risulta data da:

$$\begin{aligned} \frac{C_i^{n+1} - C_i^n}{\Delta t} + \left[\mu \frac{(U \cdot C)_{i+1}^{n+1} - (U \cdot C)_{i-1}^{n+1}}{2\Delta x} + (1 - \mu) \cdot \frac{(U \cdot C)_{i+1}^n - (U \cdot C)_{i-1}^n}{2\Delta x} \right] \\ - K \left[\mu \frac{C_{i+1}^{n+1} - 2C_i^{n+1} + C_{i-1}^{n+1}}{(\Delta x)^2} + (1 - \mu) \cdot \frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{(\Delta x)^2} \right] = 0 \end{aligned} \quad [20.18a]$$

Quando $\mu = 0$, si ha lo schema Eulero Esplicito, mentre quando $\mu = 1$ si ha lo schema implicito.

Riarrangiando la relazione precedente che rappresenta un sistema di tante equazioni algebriche lineari quanti sono le celle del dominio, si ottiene:

$$A_i C_{i-1}^{n+1} + B_i C_i^{n+1} + D_i C_{i+1}^{n+1} = E_i C_{i-1}^n + F_i C_i^n + G_i C_{i+1}^n \quad [20.18b]$$

dove:

$$\begin{aligned} A_i &= -\mu \Delta t \cdot \left(\frac{U}{2\Delta x} + \frac{K}{(\Delta x)^2} \right)_{i-1} & B_i &= 1 + \mu \Delta t \cdot \left(\frac{2K}{(\Delta x)^2} \right)_i \\ D_i &= \mu \Delta t \cdot \left(\frac{U}{2\Delta x} - \frac{K}{(\Delta x)^2} \right)_{i+1} & E_i &= (1 - \mu) \Delta t \cdot \left(\frac{U}{2\Delta x} - \frac{K}{(\Delta x)^2} \right)_{i-1} \\ F_i &= 1 - (1 - \mu) \Delta t \cdot \left(\frac{2K}{(\Delta x)^2} \right)_i & G_i &= -(1 - \mu) \Delta t \cdot \left(\frac{U}{2\Delta x} - \frac{K}{(\Delta x)^2} \right)_{i+1} \end{aligned} \quad [20.18c]$$

Anche questa volta il sistema da risolvere è tri-diagonale e quindi può essere risolto con l'algoritmo a due step descritto in precedenza. In particolare, il primo step di decomposizione definisce le grandezze:

$$\gamma_1 = -\frac{D_1}{B_1} \quad \gamma_i = -\frac{D_i}{B_i + A_i \gamma_{i-1}} \quad \text{per } i = 2, \dots, N_x \quad [20.18d]$$

$$\alpha_1 = \frac{R_1}{B_1} \quad \alpha_i = -\frac{R_i - A_i \alpha_{i-1}}{B_i + A_i \gamma_{i-1}} \quad \text{per } i = 2, \dots, N_x \quad [20.18e]$$

Mentre il secondo step di *back-substitution* porta alla soluzione voluta attraverso le relazioni:

$$C_{N_x}^{n+1} = \alpha_1 \quad C_i^{n+1} = \alpha_i + \gamma_i C_{i+1}^{n+1} \quad \text{per } i = 2, \dots, N_x \quad [20.18f]$$

Gli elementi R_i presenti nelle relazioni (20.18e) sono gli elementi del vettore R così definito in termini matriciali:

$$R = \begin{bmatrix} F_1 & G_1 & 0 & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ E_2 & F_2 & G_2 & 0 & & 0 & 0 & 0 \\ 0 & E_3 & F_3 & G_3 & \dots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & E_4 & F_4 & & 0 & 0 & 0 \\ & \vdots & & & \ddots & & & \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & F_{N_x-2} & E_{N_x-2} & 0 \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & G_{N_x-1} & F_{N_x-1} & G_{N_x-1} \\ & 0 & 0 & 0 & 0 & & 0 & E_{N_x} & F_{N_x} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^n \\ C_2^n \\ C_3^n \\ C_4^n \\ \vdots \\ C_{N_x-2}^n \\ C_{N_x-1}^n \\ C_{N_x}^n \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} E_1 C_0^n - A_1 C_0^{n+1} \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ G_{N_x} C_{N_x+1}^n - D_{N_x} C_{N_x+1}^{n+1} \end{bmatrix} \quad [20.18g]$$

Da un'analisi accurata dell'algoritmo è risultato che quando $\mu = 0.5$, l'algoritmo è incondizionatamente stabile, quindi stabile per ogni valore di U e di K ; perciò, non ci sono limitazioni particolari nel valore del time-step Δt . Con queste caratteristiche questo schema numerico di risoluzione del problema del trasporto e della diffusione turbolenta della sostanza q può essere

utilizzato in un AQM.

Schema di Runge-Kutta del quarto ordine

Per la risoluzione dell'equazione del trasporto e della diffusione turbolenta di una sostanza può essere utilizzato anche uno degli algoritmi di Runge-Kutta, algoritmi ben noti per la risoluzione di equazioni differenziali ordinarie (Press e al. 1992). È interessante notare che questo algoritmo è *totalmente esplicito* e quindi non richiede la soluzione di un sistema di equazioni. Qui consideriamo il metodo Runge-Kutta del quarto ordine.

Senza entrare nei particolari, il vettore della concentrazione media della sostanza q al tempo t^{n+1} si ottiene dal vettore della concentrazione media al tempo t^n secondo la relazione seguente:

$$C_i^{n+1} = C_i^n + \frac{k_1}{6} + \frac{k_2}{3} + \frac{k_3}{3} + \frac{k_4}{6} \quad [20.19a]$$

dove

$$\begin{aligned} k_1 &= \Delta t \cdot \left[-\frac{(U \cdot C)_{i+1}^n - (U \cdot C)_{i-1}^n}{2 \cdot \Delta x} + K \frac{C_{i+1}^n - 2C_i^n + C_{i-1}^n}{(\Delta x)^2} \right] \\ k_2 &= \Delta t \cdot \left[-\frac{(U \cdot C_{est1})_{i+1}^n - (U \cdot C_{est1})_{i-1}^n}{2 \cdot \Delta x} + K \frac{C_{i+1,est1}^n - 2C_{i,est1}^n + C_{i-1,est1}^n}{(\Delta x)^2} \right] \\ k_3 &= \Delta t \cdot \left[-\frac{(U \cdot C_{est2})_{i+1}^n - (U \cdot C_{est2})_{i-1}^n}{2 \cdot \Delta x} + K \frac{C_{i+1,est2}^n - 2C_{i,est2}^n + C_{i-1,est2}^n}{(\Delta x)^2} \right] \\ k_4 &= \Delta t \cdot \left[-\frac{(U \cdot C_{est3})_{i+1}^n - (U \cdot C_{est3})_{i-1}^n}{2 \cdot \Delta x} + K \frac{C_{i+1,est3}^n - 2C_{i,est3}^n + C_{i-1,est3}^n}{(\Delta x)^2} \right] \end{aligned} \quad [20.19b]$$

In queste equazioni:

$$C_{i,est1} = C_i^n + \frac{k_1}{2} \quad C_{i,est2} = C_i^n + \frac{k_2}{2} \quad C_{i,est3} = C_i^n + k_3 \quad [20.19c]$$

Stabilire le caratteristiche di stabilità dell'algoritmo è piuttosto complicato. Se il coefficiente di diffusività K è nullo, l'algoritmo è stabile se (Jacobson, 2005):

$$\begin{aligned} \Delta t &\leq 2\sqrt{2} \frac{\Delta x}{|U_{max}|} \quad \text{se } |U_{max}| > 0 \\ \Delta t &\leq 0.3 \frac{(\Delta x)^2}{K_{max}} \quad \text{se } |U_{max}| = 0 \end{aligned} \quad [20.19d]$$

Nei casi in cui sia $|U_{max}|$ che K_{max} sono entrambi positivi stabilire la stabilità dell'algoritmo è una complessa funzione di $|U_{max}|$ che K_{max} (Ketefian, 2005).

Il metodo di Galerkin agli elementi finiti

Nel modello CALGRID (Yamartino e al., 1992a,b) è stato impiegato con successo come metodo numerico per risolvere numericamente l'equazione dell'avvezione e della diffusione turbolenta il metodo agli elementi finiti di Galerkin. La logica su cui si fonda tale metodo è totalmente differente dalla logica impiegata dai metodi alle differenze finite. Data la complessità logica e formale del metodo, è preferibile non descriverlo in questa sede e si consiglia chi fosse interessato a studiare l'esposizione fatta da Jacobson (2005).

L'avvezione ed il trasporto nelle altre direzioni cardinali

Lo schema di risoluzione numerica dell'equazione del trasporto e della diffusione turbolenta di una sostanza adottato per la direzione orizzontale x di norma viene adottato da tutti gli AQM

anche per descrivere il medesimo processo fisico per la direzione orizzontale y . Per quanto riguarda, invece, il trasporto e la diffusione turbolenta nella direzione verticale z , spesso i diversi AQM impiegano un algoritmo differente, visto che il trasporto verticale normalmente è molto inferiore a quello orizzontale e perciò i problemi di stabilità che presenta un algoritmo numerico per il trasporto verticale non sono così critici come nel caso orizzontale.

I coefficienti di diffusività turbolenta

I moderni AQM normalmente sfruttano le informazioni meteorologiche e micrometeorologiche prodotte da modelli meteorologici sofisticati come WRF e quindi possono adottare i coefficienti di diffusività turbolenta K_{xx} , K_{yy} e K_{zz} congruenti con la chiusura utilizzata dal modello meteorologico. Per esempio, se in WRF si adotta una chiusura Mellor-Yamada 2.5, l'AQM può usare senza problemi i coefficienti di diffusività turbolenti che tale chiusura produce per ogni possibile scalare passivo e che desume dall'energia cinetica turbolenta e dalla varianza della temperatura potenziale. In questo modo la congruenza fisica tra la simulazione prognostica delle variabili meteorologiche e la simulazione della dispersione degli inquinanti in aria è garantita.

Tuttavia, ci sono casi, più numerosi nel passato, in cui l'informazione meteorologica disponibile è *più povera* e si riduce spesso ai soli campi medi (del vento, della temperatura, della pressione, della concentrazione di acqua in fase gassosa, liquida e solida) e ad una stima, spesso molto approssimata, dei parametri che definiscono la turbolenza del *PBL* quali u^* , H_0 , z/L e l'estensione verticale del *PBL* z_i . In questo caso molte sono state le relazioni proposte per la stima dei coefficienti di diffusività turbolenta. Al punto 5.5.3.1, dove è stata trattata la chiusura del primo ordine per un modello prognostico di *PBL*, sono state riportate diverse correlazioni per i coefficienti di diffusività turbolenta relativi ad un generico scalare (temperatura, concentrazione di vapor d'acqua, ecc.) che possono essere direttamente impiegati anche per la dispersione di ogni altro scalare passivo. A titolo di esempio, qui di seguito vengono riportate le relazioni semiempiriche che definiscono i coefficienti di diffusività turbolenta da adottare nelle diverse parti del *PBL* e in diverse condizioni di stabilità.

Per quanto riguarda K_{zz} sono disponibili forme funzionali differenti a seconda dello stato di turbolenza del *PBL*. In particolare:

- nelle situazioni convettive, quando il parametro $z/L < 0$, si ha che

$$K_{zz} = \begin{cases} 2.5w_*z_i \left[k \frac{z}{z_i} \right]^{4/3} \left[1 - 15 \frac{z}{L} \right]^{1/4}, & \text{per } z/z_i < 0.1 \\ w_*z_i f(z/z_i) & , \quad \text{per } z/z_i \geq 0.1 \end{cases} \quad [20.20a]$$

La funzione $f(z/z_i)$ risulta data da:

$$f(z/z_i) = 0.021 + 0.408 \left(\frac{z}{z_i} \right) + 1.351 \left(\frac{z}{z_i} \right)^2 - 4.096 \left(\frac{z}{z_i} \right)^3 + 2.560 \left(\frac{z}{z_i} \right)^4 \quad [20.20b]$$

quando $0.6 > z/z_i \geq 0.1$,

$$f(z/z_i) = 0.2 \exp \left[6 - 10 \left(\frac{z}{z_i} \right) \right] \quad [20.20c]$$

quando $1.1 > z/z_i \geq 0.6$ e da

$$f(z/z_i) = 0.0013 \quad [20.20d]$$

quando $z/z_i > 1.1$ da

- nelle situazioni adiabatiche la relazione per K_{zz} è la seguente:

=> nel Surface Layer:

$$K_{zz} = ku_*z \quad [20.21a]$$

=> quando $z/z_i < 1.1$

$$K_{zz} = ku_*z(1.1 - z/z_i) \quad [20.21b]$$

=> quando $z/z_i > 1.1$

$$K_{zz} = 0. \quad [20.21c]$$

- nelle situazioni stabili K_{zz} vale:

$$K_{zz} = \frac{ku_*z}{0.74 + 4.7(z/L)} \exp\left(-\frac{8fz}{u_*}\right) \quad [20.22]$$

dove f è il parametro di Coriolis.

Per quanto riguarda, invece, i coefficienti di diffusività orizzontale K_{xx} e K_{yy} , normalmente essi vengono considerati uguali e differenti da zero solo nelle situazioni convettive ed entro il *PBL*, dove si può usare la relazione:

$$K_{xx} = K_{yy} = 0.1w_*z_i \quad [20.23]$$

20.1.2.7 L'Operatore della Cinetica Chimica

Premessa

L'applicazione sequenziale degli operatori previsti dall'*Operator Splitting* a partire dell'inizio del *time-step corrente* ha introdotto in tutte le celle del dominio di calcolo le emissioni delle diverse sostanze considerate (attive nel *time-step* δt), ha attivato il trasporto e la diffusione turbolenta nelle tre direzioni cardinali (per metà del *time-step*) e, a questo punto, in ognuna delle $N_x \cdot N_y \cdot N_z$ celle del dominio di calcolo sono noti i valori *preliminari* della concentrazione media delle diverse sostanze di interesse previste dallo schema chimico. Ora, l'applicazione dell'Operatore di Cinetica Chimica considera ognuna di queste celle e fa reagire tra loro, all'interno della cella, le diverse sostanze a seconda del valore delle loro concentrazioni medie e a seconda dello schema chimico adottato dall'AQM.

	Reazione chimica	Tasso di reazione
Reazione 1	$ROC + hv \xrightarrow{O_2} RP + ROC + \eta \cdot SNGOC$	$R_1 = k_1[ROG]$
Reazione 2	$RP + NO \rightarrow NO_2$	$R_2 = k_2[RP] \cdot [NO]$
Reazione 3	$NO_2 + hv \xrightarrow{O_2} NO + O_3$	$R_3 = k_3[NO_2]$
Reazione 4	$NO + O_3 \rightarrow NO_2$	$R_4 = k_4[NO] \cdot [O_3]$
Reazione 5	$RP + RP \rightarrow RP + \alpha H_2O_2$	$R_5 = k_5[RP] \cdot [RP]$
Reazione 6	$RP + NO_2 \rightarrow SGN$	$R_6 = k_6[RP] \cdot [NO_2]$
Reazione 7	$RP + NO_2 \rightarrow SNGN$	$R_7 = k_7[RP] \cdot [NO_2]$
Reazione 8	$RP + SO_2 \rightarrow SNGS$	$R_8 = k_8[RP] \cdot [SO_2]$
Reazione 9	$H_2O_2 + SO_2 \rightarrow SNGS$	$R_9 = k_9[H_2O_2] \cdot [SO_2]$
Reazione 10	$O_3 + SO_2 \rightarrow SNGS$	$R_{10} = k_{10}[O_3] \cdot [SO_2]$

Tab. 20.2: versione estesa dello schema chimico GRS usato nel modello TAPM (Hurley 2008)

Come abbiamo anticipato, per essere più concreti, nell'AQM semplificato che sta alla base della nostra presentazione abbiamo adottato lo Schema Chimico *GRS Esteso* utilizzato nel modello australiano TAMP (Hurley, 2005) vista la sua semplicità. Ricordando quanto detto in proposito al Capitolo 17, le specie e pseudo-specie considerate dallo schema sono: le sostanze organiche reattive (ROC), il pool di radicali (RP), il perossido di idrogeno (H_2O_2), il monossido

di azoto (NO), il biossido di azoto (NO₂) l'ozono (O₃), il biossido di zolfo (SO₂), i composti stabili non gassosi del carbonio (SNGOC), i prodotti gassosi stabili dell'azoto (SGN), i prodotti non gassosi stabili dell'azoto (SNGN) ed i prodotti stabili non gassosi dello zolfo (SNGS). Quindi lo schema non solo considera specie gassose, ma anche prodotti di reazione stabili solidi, in pratica aerosol secondario. In questo modo, possiamo evitare di trattare esplicitamente la chimica e la dinamica del particolato ed anche la generazione del particolato secondario. Le reazioni previste dallo schema chimico *GRS Esteso* sono state presentate al Cap. 17 e sono riportate per comodità nella **Tab. 20.2**.

Per prima cosa conviene avere un'idea quantitativa, anche se di prima approssimazione, delle costanti di reazione e, per fare ciò, prendiamo in considerazione le relazioni presentate al punto 17.1.4.4 che ne permettono la quantificazione. Se si considera una situazione diurna caratterizzata da una radiazione solare globale di 800 W·m⁻², una temperatura di 273 K, un angolo di zenit pari a 30° ed un pH pari a 5, sulla base delle relazioni riportate al punto 17.1.4.4 si ottengono i valori delle dieci costanti di reazione per lo schema chimico *GRS Esteso* riportate in **Tab. 20.3**. Come si nota immediatamente il valore delle diverse costanti di reazione è terribilmente variabile e copre l'intervallo che va da 10⁻¹ a 10⁻¹⁰ ppb⁻¹s⁻¹ e questa è una situazione che si ripete costantemente in ogni schema di chimico.

	Costante di reazione ppb ⁻¹ s ⁻¹	Tasso di reazione
Reazione 1	7.0 10 ⁻⁴	$R_1 = k_1[ROG]$
Reazione 2	2.2 10 ⁻¹	$R_2 = k_2[RP] \cdot [NO]$
Reazione 3	7.3 10 ⁻³	$R_3 = k_3[NO_2]$
Reazione 4	2.8 10 ⁻⁴	$R_4 = k_4[NO] \cdot [O_3]$
Reazione 5	1.7 10 ⁻¹	$R_5 = k_5[RP] \cdot [RP]$
Reazione 6	2.0 10 ⁻³	$R_6 = k_6[RP] \cdot [NO_2]$
Reazione 7	2.3 10 ⁻³	$R_7 = k_7[RP] \cdot [NO_2]$
Reazione 8	1.0 10 ⁻⁴	$R_8 = k_8[RP] \cdot [SO_2]$
Reazione 9	2.7 10 ⁻¹⁰	$R_9 = k_9[H_2O_2] \cdot [SO_2]$
Reazione 10	6.0 10 ⁻⁴	$R_{10} = k_{10}[O_3] \cdot [SO_2]$

Tab. 20.3: costanti di reazione per lo schema chimico *GRS Esteso* usato nel modello TAPM (Hurley 2008)

Come abbiamo visto, per ragioni di semplicità operativa, lo schema introduce due nuove pseudo-specie gassose indicate come NO_x e SP_x le cui concentrazioni (in ppb) sono legate alle analoghe concentrazioni di NO, NO₂ e O₃ dalle relazioni:

$$[NO_x] = [NO_2] + [NO] \quad [SP_x] = [O_3] + [NO_2] \quad [20.24a]$$

quindi:

$$[NO] = [NO_x] - [NO_2] \quad [O_3] = [SP_x] - [NO_2] \quad [20.24b]$$

Queste pseudo-specie, di fatto, sostituiscono NO e O₃. Inoltre, lo schema prevede di ottenere ciò che viene chiamato *Airborne Particulate Matter APM* e *Fine Particulate Matter FPM* a partire dai vari composti stabili non gassosi del carbonio, dell'azoto e dello zolfo previsti dallo schema. In pratica, queste due pseudo-specie possono essere assimilate al PM₁₀ e PM_{2.5} di origine secondaria. Va sottolineato che le varie equazioni cinetiche vengono scritte in modo tale che la concentrazione media di queste due pseudo-specie sia espressa in µg·m⁻³, mentre le concentrazioni medie delle sostanze gassose sono espresse in ppb.

Sulla base di tutte queste informazioni è finalmente possibile scrivere esplicitamente tante

equazioni differenziali ordinarie quante sono le specie (e pseudo-specie) considerate dallo schema. In particolare, seguendo Hurley (2008), si può evitare di scrivere le equazioni per NO e O₃ e per i composti stabili non gassosi, utilizzando al loro posto NO_x, SP_x, APM e FPM. A questo punto, si ottiene immediatamente il sistema di equazioni differenziali ordinarie e non lineari che descrive la variazione di ciascuna specie nel *time-step* dovuta alla reazione con tutte le altre specie presenti nella cella considerata. In pratica ciò che si ottiene è il seguente sistema di equazioni differenziali ordinarie non lineari (anche se a prima vista ciò non appare):

$$\begin{aligned}
 \frac{d[APM]}{dt} &= 0.057 \cdot R_1 + 2.6 \cdot R_7 + 4.0 \cdot (R_8 + R_9 + R_{10}) \\
 \frac{d[FPM]}{dt} &= 0.057 \cdot R_1 + 1.3 \cdot R_7 + 4.0 \cdot (R_8 + R_9 + R_{10}) \\
 \frac{d[SO_2]}{dt} &= -R_8 - R_9 - R_{10} \\
 \frac{d[NO_x]}{dt} &= -R_6 - R_7 \\
 \frac{d[ROC]}{dt} &= 0 \\
 \frac{d[SP_x]}{dt} &= R_2 - R_6 - R_7 - R_{10} \\
 \frac{d[NO_2]}{dt} &= R_2 - R_3 + R_4 - R_6 - R_7 \\
 \frac{d[RP]}{dt} &= R_1 - R_2 - R_4 - R_6 - R_7 - R_8 \\
 \frac{d[H_2O_2]}{dt} &= 0.03 \cdot R_5 - R_9
 \end{aligned} \tag{20.25}$$

Se nelle equazioni precedenti si sostituiscono i tassi di reazione riportati nell'ultima colonna della **Tab. 20.3** si nota immediatamente come queste equazioni differenziali dipendano solo dalle sostanze considerate ed anche in maniera non lineare. Inoltre, la presenza di costanti di reazione variabili tra loro di diversi ordini di grandezza rende questo sistema molto critico da risolvere. Un sistema di equazioni differenziali di questo tipo viene detto un sistema *Stiff*.

Prendiamo ora in considerazione una di queste equazioni differenziali ordinarie, in particolare l'equazione per [NO₂] e scriviamola in maniera esplicita. Ciò che otteniamo è:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[NO_2]}{dt} &= \{k_2[RP][NO_x] + k_4[NO_x][SP_x] + k_4[NO_2]^2\} \\
 &\quad - \{(k_2 + k_3 + k_4[SP_x] + k_4[NO_x] + (k_6 + k_7)[RP])[NO_2]\}
 \end{aligned} \tag{20.26a}$$

È interessante notare come nel membro di destra i termini racchiusi dalla prima parentesi graffa siano, nel complesso, il tasso totale di produzione di NO₂, mentre i termini racchiusi nella seconda parentesi graffa rappresentano il tasso totale di perdita di NO₂. Se prendiamo in considerazione un generico istante *t*, per esempio l'inizio del *time-step*, allora l'equazione precedente può essere riscritta sinteticamente come:

$$\left. \frac{d[NO_2]}{dt} \right|_t = P_{NO_2,t} - L_{NO_2,t} \tag{20.26b}$$

dove con $P_{NO_2,t}$ si è indicato il tasso di produzione di NO₂ all'istante *t*:

$$P_{NO_2,t} = \{k_2[RP][NO_x] + k_4[NO_x][SP_x] + k_4[NO_2]^2\} \tag{20.26c}$$

mentre $L_{NO_2,t}$ rappresenta il tasso di consumo di NO₂,

$$L_{NO_2,t} = \{(k_2 + k_3 + k_4[SP_X] + k_4[NO_X] + (k_6 + k_7)[RP])[NO_2]\} \quad [20.26d]$$

entrambi al tempo t . Se analizziamo con attenzione la (20.26b) e la (20.26d) notiamo un fatto interessante: il tasso di perdita di NO_2 è il prodotto tra la concentrazione di $[NO_2]$, che è la variabile dipendente dell'equazione differenziale, ed un termine che dipende dalle costanti di reazione e dalla concentrazione media delle altre sostanze considerate. Questa non è una circostanza particolare ma è un fatto del tutto generale. Introduciamo ora la variabile $\Lambda_{c,NO_2,t}$ definita come:

$$\Lambda_{c,NO_2,t} = \frac{L_{NO_2,t}}{[NO_2]} \quad [20.26e]$$

Essa rappresenta il tasso di consumo dell'inquinante considerato (NO_2) all'istante t , normalizzato dalla concentrazione media dello stesso e dipendente dall'insieme c delle concentrazioni medie delle altre sostanze considerate dallo schema chimico (RP, NO_X , SP_X , ecc.). Quindi la (20.26b) può essere riscritta come:

$$\left. \frac{d[NO_2]}{dt} \right|_t = P_{NO_2,t} - [NO_2] \cdot \Lambda_{c,NO_2,t} \quad [20.26f]$$

Generalizzando, consideriamo ora una qualsiasi delle equazioni differenziali che costituiscono un generico schema chimico ed in particolare quella dedicata alla concentrazione media di una sostanza i la cui concentrazione media sia C_i . Allora la forma sintetica dell'equazione del suo tasso di variazione può essere scritta in generale come:

$$\left. \frac{dC_i}{dt} \right|_t = P_{c,i,t} - C_i \cdot \Lambda_{c,i,t} \quad [20.27]$$

Algoritmi risolutivi

Il problema pratico, ora, sta nell'individuare un algoritmo numerico per la soluzione del sistema di equazioni differenziali di cui si compone lo schema chimico che si sta considerando. Un esempio particolare è il sistema (20.25). Per ciò che abbiamo appena mostrato, qualunque sia lo schema chimico considerato che considera N_q sostanze, il sistema di equazioni differenziali ordinarie da integrare potrà essere espresso in generale nella forma sintetica seguente:

$$\left. \frac{dC_i}{dt} \right|_t = P_{c,i,t} - C_i \cdot \Lambda_{c,i,t} \quad \text{per } i = 1, \dots, N_q \quad [20.28]$$

A prima vista il problema parrebbe di semplice soluzione visto che l'Analisi Numerica è in grado di proporre numerosi ed efficienti schemi numerici di integrazione. Il problema specifico, però, è che il sistema che deriva da uno schema chimico, qualunque esso sia, è inevitabilmente un sistema *stiff* e ciò mette in crisi la maggior parte degli algoritmi proposti dal Calcolo Numerico. Non dimentichiamo poi che ciò a cui aspiriamo è individuare uno schema numerico di integrazione che sia stabile, definito positivo (cioè la concentrazione non può mai diventare negativa) e che conservi la massa. Un esempio molto evidente della delicatezza dell'integrazione numerica di un sistema *stiff* è stato mostrato da Seinfeld e Pandis (1998) in un esempio numerico (l'Esempio 23.3 a pag. 1225) che qui non riportiamo ma che consigliamo di meditare attentamente.

Qui di seguito prima presentiamo un metodo numerico che sembrerebbe semplice ed efficace, ma che alla prova dei fatti risulta completamente inapplicabile, e continuiamo mostrando come modifiche apparentemente molto lievi alla sua struttura, conducano invece ad algoritmi effettivamente utilizzabili.

⇒ Metodo di Eulero Forward

Il metodo più semplice che si possa immaginare è quello di approssimare la derivata temporale della concentrazione media in modo *forward-in-time* e ritenere che nel *time-step* Δt i termini di produzione e di consumo dipendano dalle concentrazioni medie all'istante iniziale del *time-step* t . In pratica per ogni specie *i-esima* considerata dallo schema chimico:

$$C_i^{t+\Delta t} - C_i^t = \Delta t \cdot (P_{c,i,t} - C_i^t \cdot \Lambda_{c,i,t}) \quad [20.29]$$

Questo schema di integrazione è uno schema totalmente esplicito ed algebrico. Dato che all'inizio del *time step* tutte le N_q concentrazioni medie sono valori noti, con esse si calcola immediatamente il termine di produzione e di consumo e si ottiene immediatamente il vettore delle concentrazioni medie di tutte le sostanze al termine del *time-step* che tiene conto dell'insieme delle reazioni chimiche previste dallo schema.

Come era prevedibile, questo schema esplicito è di fatto inapplicabile a causa della variabilità di diversi ordini di grandezza che caratterizza le costanti di reazione, anche se ha l'ottima proprietà di conservare la massa delle diverse specie considerate, pur consentendo che le concentrazioni medie diventino negative. Per poterlo utilizzare in pratica si dovrebbe adottare un tempo di integrazione Δt piccolissimo, ma difficilmente quantificabile con sicurezza, ed iterare il metodo per M volte dove $M = \text{INT}(\delta t / \Delta t)$. È quindi necessario individuare metodi di applicabilità più generale e più robusti, che però si basino su una logica molto simile e ciò costituisce l'argomento dei punti seguenti.

⇒ Metodo di Eulero Backward

Questo metodo, all'apparenza, differisce di pochissimo dal precedente, anche se deve essere applicato in maniera iterativa.

All'inizio del *time-step*, cioè al tempo t , è ovviamente nota la concentrazione media di tutte le N_q sostanze che tratta lo schema chimico. Indichiamo come C_0 il vettore di queste concentrazioni medie iniziali. Consideriamo una di esse, in particolare la i -esima e calcoliamo per essa sia il termine di produzione $P_{c,i,t}$ che il termine di consumo normalizzato $\Lambda_{c,i,t}$ utilizzando per entrambi i termini queste concentrazioni medie iniziali note. Il tasso di variazione di una sostanza i -esima è sempre dato da un'approssimazione numerica *forward-in time*, ma la concentrazione che moltiplica il tasso di consumo normalizzato è la concentrazione della sostanza i -esima ma al tempo $t+\Delta t$, quindi non nota. In pratica ciò che otteniamo è un'equazione *implicita*:

$$C_i^{t+\Delta t} - C_i^t = \Delta t \cdot (P_{c,i,t} - C_i^{t+\Delta t} \cdot \Lambda_{c,i,t}) \quad [20.30a]$$

da cui si giunge immediatamente a:

$$C_i^{t+\Delta t} = \frac{C_i^t + \Delta t \cdot P_{c,i,t}}{1 + \Delta t \cdot \Lambda_{c,i,t}} \quad [20.30b]$$

Con questa semplice equazione algebrica si ottiene una nuova concentrazione media per la sostanza i -esima che tiene conto delle reazioni chimiche basandosi, però sul valore della concentrazione media delle specie considerate dallo schema relativo all'inizio del *time-step*. A questo punto si ripete esattamente la medesima procedura per le restanti specie contemplate dallo schema chimico ottenendo, alla fine un nuovo *vettore di concentrazioni medie* C_1 che rappresenta la prima iterazione del metodo.

Fatto ciò, si ricomincia dall'inizio la procedura impiegando ora per il calcolo del termine di produzione e di consumo non più le concentrazioni C_0 ma le concentrazioni C_1 ed alla fine si ottiene una nuova valutazione del vettore delle concentrazioni C_2 e si prosegue iterando sino alla convergenza.

La caratteristica positiva di questo metodo di risoluzione delle equazioni di cinetica chimica è che le concentrazioni prodotte non possono mai essere negative qualunque sia il *time-step* utilizzato e ciò è evidente dalla struttura analitica presentata dalla (20.30b). Tuttavia, si può dimostrare che il metodo non conserva esattamente la massa come mostrato concretamente da Jacobson (2005).

⇒ Metodo Esponenziale e Quasi-Steady-State

Il punto di partenza di questo *metodo composito* è sostanzialmente lo stesso del metodo *Eulero-backward*, solo che invece di discretizzare *forward in time* la derivata temporale, la si mantiene

così com'è. In pratica si considera l'equazione differenziale:

$$\left. \frac{dC_i}{dx} \right|_{t+\Delta t} = P_{c,i,t} - C_i^{t+\Delta} \cdot \Lambda_{c,i,t} \quad [20.31a]$$

Il termine di produzione e il termine di consumo normalizzato sono calcolati all'istante t e quindi sono termini noti, mentre la concentrazione media della specie i -esima la si considera all'istante $t+\Delta t$. L'equazione precedente può essere integrata analiticamente, impiegando le normali tecniche dell'Analisi ed ottenendo:

$$C_i^{t+\Delta t} = C_i^t \cdot \exp(-\Delta t \cdot \Lambda_{c,i,t}) + \frac{P_{c,i,t}}{\Lambda_{c,i,t}} \cdot [1 - \exp(-\Delta t \cdot \Lambda_{c,i,t})] \quad [20.31b]$$

In pratica il metodo è identico al metodo *Eulero-backward*, solo che l'integrazione temporale viene fatta analiticamente e non numericamente.

Considerando con attenzione la (20.31b) si vede come siano possibili diverse situazioni limite:

- quando il termine di consumo normalizzato è nullo, allora:

$$C_i^{t+\Delta t} = C_i^t + \Delta t \cdot P_{c,i,t} \quad [20.31c]$$

- quando, invece, il termine di produzione è nullo, allora:

$$C_i^{t+\Delta t} = C_i^t \cdot \exp(-\Delta t \cdot \Lambda_{c,i,t}) \quad [20.31d]$$

- infine, quando il termine di consumo normalizzato è molto elevato, allora la soluzione si semplifica identificandosi con la soluzione stazionaria:

$$C_i^{t+\Delta t} = \frac{P_{c,i,t}}{\Lambda_{c,i,t}} \quad [20.31e]$$

Queste considerazioni stanno alla base del metodo che prende il nome di *Quasi-Steady_State Approximation* (QSSA) secondo cui la soluzione dell'equazione differenziale di cinetica chimica per una sostanza i -esima dipende dal valore assunto dalla grandezza $\Delta t \cdot \Lambda_{c,i,t}$. Di fatto, questa grandezza assume il significato di *vita media della sostanza i-esima*. Se essa assume un valore inferiore a 0.01 la sostanza è a vita media lunga, se invece è compresa tra 0.01 e 10 ha vita media moderata e infine quando essa è superiore a 10 la sua vita media è breve. Con queste premesse il metodo QSSA si articola operativamente nel modo seguente:

$$\begin{aligned} C_i^{t+\Delta t} &= C_i^t + \Delta t \cdot (P_{c,i,t} - C_i^t \cdot \Lambda_{c,i,t}) & \text{se } \Delta t \cdot \Lambda_{c,i,t} < 0.01 \\ C_i^{t+\Delta t} &= C_i^t \cdot e^{-\Delta t \cdot \Lambda_{c,i,t}} + \frac{P_{c,i,t}}{\Lambda_{c,i,t}} \cdot [1 - e^{-\Delta t \cdot \Lambda_{c,i,t}}] & \text{se } 0.01 < \Delta t \cdot \Lambda_{c,i,t} \leq 10 \\ C_i^{t+\Delta t} &= \frac{P_{c,i,t}}{\Lambda_{c,i,t}} & \text{se } \Delta t \cdot \Lambda_{c,i,t} > 10 \end{aligned} \quad [20.32]$$

In questo modo, alla prima applicazione del metodo si ottiene il valore provvisorio della concentrazione della sostanza i -esima ed il procedimento deve essere ripetuto poi per tutte le N_q sostanze previste dallo schema chimico. Fatto ciò, il metodo deve essere iterato impiegando i valori provvisori delle concentrazioni così ottenute fino a raggiungere la convergenza.

⇒ Osservazioni conclusive

Quelli qui presentati sono i metodi più semplici per risolvere il sistema di equazioni differenziali ordinarie non lineari prodotte da uno schema di cinetica chimica, ma la panoramica dei metodi numerici risolutivi è molto più vasta. Infatti, nei lavori di rassegna di Sandu e al. (1996), di Knoth e Wolke (1998) e di Mathur e al. (1998) vengono presentati altri metodi a completamento di

quanto presentato, cui si aggiunge la presentazione estremamente chiara di metodi di complessità molto maggiore fatta da Jacobson (2005). Va sottolineato come in quest'ultimo riferimento venga descritto nei dettagli il celebre metodo di Gaert che sembra essere il metodo di riferimento per la soluzione numerica di un sistema *stiff*, anche se la sua complessità logica e computazione ne limitano l'uso in un AQM. Per una sua descrizione dettagliata si rimanda ancora una volta a Jacobson (2005).

L'importanza di individuare un metodo semplice ma al contempo preciso e realistico per individuare la soluzione del sistema *stiff* di equazioni differenziali ordinarie che si originano dalla cinetica chimica sta nel fatto che per ogni *time-step* e per ognuna delle $N_x \cdot N_y \cdot N_z$ celle del dominio di calcolo devono essere risolte le N_q equazioni differenziali ordinarie della cinetica chimica. Se la griglia di calcolo presenta $100 \times 100 \times 40$ celle e N_q è 40, allora il numero di equazioni differenziali da risolvere ad ogni *time-step* del modello AQM è pari $16 \cdot 10^6$, cioè un numero elevatissimo. È immediato constatare come i tempi di calcolo possano *esplodere* se l'algoritmo impiegato è particolarmente *time-consuming*.

Brevi cenni sulla modellizzazione del particolato

Come abbiamo premesso, non ci è parso opportuno trattare la chimica e la dinamica del particolato in maniera esplicita, vista l'enorme complessità del tema e le notevoli incertezze che ancora permangono sull'argomento. Va però detto che nei moderni AQM ciò viene trattato esplicitamente anche se i metodi utilizzati dai diversi modelli spesso sono molto differenti tra loro. Senza entrare nel dettaglio, di fatto ci sono due approcci principali al problema.

Il primo approccio vede la popolazione del particolato atmosferico, sia primario che secondario, suddivisa in *gruppi (bin)* a seconda delle dimensioni. Dato l'ampio spettro dimensionale che caratterizza il particolato atmosferico, l'ampiezza dei vari bin consecutivi varia geometricamente. Il particolato in ogni *bin*, caratterizzato da una ben precisa dimensione, subisce il trasporto, la diffusione turbolenta, la deposizione, ma soprattutto tiene conto della generazione di nuove particelle per nucleazione, dell'accrescimento dimensionale del particolato di ogni *bin* per condensazione di sostanze in fase gassosa sulle particelle preesistenti e del loro arricchimento nella propria composizione ed infine tiene conto della coagulazione tra le particelle, processo che può trasferire particelle in un *bin* di dimensione superiore. Per poter tener conto della nucleazione, della condensazione e della coagulazione è necessario esplicitare analiticamente tutti questi processi di una complessità formidabile e in parte ancora poco conosciuti. Normalmente a tale scopo vengono impiegate relazioni semiempiriche dedotte dalle misure sperimentali. Un esempio concreto di ciò, documentato in maniera abbastanza chiara, è il meccanismo impiegato nel modello CAMx (RAMBOLL, 2020).

Un metodo completamente diverso, detto *metodo modale*, è stato prima formalizzato nel lavoro di Whitby e al. (1991), che ne definisce chiaramente la base metodologica, e successivamente impiegato in pratica da Binkowski e Shankar (1995) e Binkowski (1999). L'elemento concettuale principale che caratterizza questa filosofia modellistica sta nel ritenere che il particolato in atmosfera sia in realtà costituito da tre *popolazioni (modi)* differenti. Ogni popolazione viene descritta da una funzione di densità di tipo Log-Normale che rappresenta dimensionalmente in maniera *collettiva* tutti i membri della popolazione. Il primo modo è il *modo nuclei o Aitken* e rappresenta la popolazione di particelle di dimensione inferiore. Binkowski (1999) attribuisce a questo *modo* una media ed una deviazione standard geometrica rispettivamente di 0.018 e 1.6 μm . La nucleazione di sostanze condensabili produce nuove particelle solo per questo *modo*. La seconda popolazione considerata è rappresentata dal *modo accumulation* sempre caratterizzata dimensionalmente da una distribuzione Log-Normale questa volta con una media ed una deviazione standard geometrica di 0.21 e 1.8 μm . In questo *modo* non è attiva la nucleazione, ma sono invece attive sia la condensazione che la coagulazione e proprio grazie alla coagulazione il *modo accumulation* riceve nuove particelle dal *modo nuclei*. La terza popolazione è costituita dal *modo coarse* ed è caratterizzata da una distribuzione Log-Normale con media e deviazione standard geometrica rispettivamente di 4.9 e 1.87 μm . Il *modo coarse* non interagisce con gli altri modi e

rappresenta le particelle di particolato primario di origine naturale e antropica. Di fatto questo modo rappresenta una specie chimicamente non reattiva che viene trasportata, diffusa e depositata come tale. Secondo Binkowski (1999) la popolazione del *modo Aitken* più la popolazione del *modo accumulation* costituiscono di fatto il $PM_{2.5}$, mentre l'aggiunta del *modo coarse* porta al PM_{10} . La dinamica dei *modi Aitken* e *accumulation* è descritta in maniera *collettiva* nel senso che ciò che viene trasportato, diffuso, nucleato, condensato e coagulato non è la particella o le particelle di un *bin*, ma è il modo in quanto tale e perciò le variabili considerate non sono la dimensione delle particelle e la loro massa, ma i *momenti* della distribuzione (il momento zero, cioè il numero delle particelle, il momento secondo proporzionale alla superficie delle particelle ed il momento terzo proporzionale al volume delle particelle) e quindi le equazioni della dinamica vedono come variabili proprio i momenti delle due distribuzioni. La descrizione dei processi di nucleazione, condensazione e coagulazione devono essere perciò descritti in termini di modi e ciò comporta qualche problema formale. Per i dettagli, comunque piuttosto complessi, si rimanda ai riferimenti citati.

20.1.2.8 L'Operatore della deposizione

La deposizione secca è un processo di impoverimento dell'aria sempre attivo che agisce all'interfaccia aria-suolo. Come si è visto al Cap. 17, il processo è estremamente complesso, ma può essere sintetizzato ai fini pratici in un unico parametro che è la *velocità di deposizione secca* v_d .

L'operatore che introduce la deposizione secca nella risoluzione numerica dell'equazione di bilancio delle N_q specie q considerate dall'AQM può essere realizzato nel modo seguente che si applica ad ogni *time-step* di durata Δt :

1. si ignorino tutte le celle del dominio di calcolo che non stanno con base al suolo;
2. si consideri una delle $N_x \cdot N_y$ celle con base al suolo, caratterizzata dalla posizione $(i, j, 1)$ e da uno spessore verticale Δz , e sulla base delle caratteristiche del *land-use* proprie della base della cella e sulla base del livello di turbolenza locale (che corrisponde in pratica a quella del Surface Layer), si determini il valore appropriato per la velocità di deposizione secca $v_{d,q}$ utilizzando le relazioni presentate al Cap. 17 per ognuna delle N_q sostanze q (gas o particolato);
3. la variazione nel tempo della concentrazione media della sostanza q nella cella $(i, j, 1)$ nel *time-step* considerato risulterà pari a:

$$\left[\frac{\partial C_q(i, j, 1; t)}{\partial x} \right]_{dry} = - \frac{v_{d,q} \cdot C_q(i, j, 1; t)}{\Delta z} \quad [20.33a]$$

4. questa relazione può essere discretizzata nel modo seguente:

$$C_q^{n+1}(i, j, 1) = \frac{C_q^n(i, j, 1)}{1 + v_{d,q} \frac{\Delta t}{\Delta z}} \quad [20.33b]$$

5. la procedura è ripetuta per tutte le celle con base al suolo;
6. la procedura è ripetuta ad ogni *time-step*.

La deposizione umida, invece, si attiva solo in presenza di pioggia ed impoverisce tutta l'atmosfera che si viene a trovare al di sotto di una nuvola carica di gocce di pioggia. Il processo di deposizione umida è molto complesso e nel Cap. 17 è stato mostrato come stimare in ogni punto dello spazio lo *scavenging coefficient* Λ tenendo conto della presenza delle gocce di pioggia e tenendo conto del tipo di sostanza considerata, gas o particelle. Vista la complessità delle relazioni che portano a Λ è conveniente ipotizzare che la pioggia e le particelle siano entrambe mo-

nodisperse. Si ipotizzi, poi, per semplicità, che ogni cella del dominio di calcolo abbia una dimensione verticale costante e pari a Δz . In pratica, per determinare la variazione di concentrazione di una sostanza q in un time-step di durata Δt , in cui si è riscontrato nel dominio un evento di pioggia, si può procedere nel modo seguente:

1. si consideri una cella al suolo $(i, j, 1)$ e si verifichi che al suolo sia stata stimata un'intensità di pioggia non nulla. Se al suolo non è stata stimata pioggia, vuol dire che tutta la colonna di celle non sarà affetta dalla deposizione umida. Si passi alla cella al suolo successiva;
2. se, invece, è stata stimata pioggia al suolo, si vada ad individuare quale cella della colonna sia la cella più elevata in cui sono presenti gocce di pioggia. Sia K_p l'indice verticale che individua questa cella;
3. per tutte le celle della colonna (i, j, k) con $k = 1, \dots, K_p$ si stimi per ognuna delle sostanze q considerate dall'AQM il *coefficiente di scavenging* locale $\Lambda_q(i, j, k)$;
4. la variazione nel tempo della concentrazione media della sostanza q nella cella $(i, j, 1)$ nel time-step considerato risulterà pari a:

$$\left[\frac{\partial C_q(i, j, k; t)}{\partial t} \right]_{wet} = -\Lambda_q(i, j, k) \cdot C_q(i, j, k; t) \quad [20.34a]$$

5. questa relazione può essere discretizzata nel modo seguente:

$$C_q^{n+1}(i, j, k) = \frac{C_q^n(i, j, k)}{1 + \Lambda_q(i, j, k) \cdot \Delta t} \quad [20.34b]$$

6. si procede nel medesimo modo fino all'esaurimento delle celle con base al suolo.

20.2 MODELLI EULERIANI PER IL TRASPORTO A LUNGA DISTANZA DI POLVERI DESERTICHE

Una delle principali fonti naturali di emissione di particelle di aerosol nell'atmosfera è il sollevamento di polvere dal suolo dovuta all'azione del vento. Il suolo è la materia minerale e organica naturale e non consolidata che si trova al di sopra della roccia sulla superficie della Terra. Un minerale è una sostanza solida naturale, omogenea, inorganica, con una composizione chimica caratteristica, una struttura cristallina, un colore e una durezza. I minerali presenti nel suolo provengono dalla disgregazione delle rocce, mentre la materia organica del suolo proviene dalla decomposizione di piante e animali morti.

La disgregazione delle rocce in materiale del suolo avviene principalmente a causa degli agenti atmosferici fisici, cioè mediante processi che non comportano reazioni chimiche. In particolare, la disintegrazione può avvenire quando si applica una sollecitazione a una roccia, provocandone la frantumazione in blocchi o lastre di dimensioni diverse e, infine, in fini minerali del suolo. Le sollecitazioni cui sono sottoposte le rocce possono derivare da una pressione elevata da parte del suolo stesso o di altre rocce sovrastanti. Le sollecitazioni si hanno anche quando le rocce gelano e poi si scongelano o quando delle soluzioni saline entrano nelle fessure e causano la disintegrazione o la frattura delle rocce. I sali, infatti, hanno coefficienti di dilatazione termica più elevati rispetto alle rocce, quindi quando la temperatura aumenta, i sali all'interno delle fratture della roccia si espandono, costringendo la roccia ad aprirsi e a rompersi. L'erosione fisica delle rocce sulla superficie terrestre può avvenire anche per la loro costante esposizione ai venti o all'acqua corrente, oppure per effetto degli agenti atmosferici chimici.

Le particelle di polvere di suolo sono costituite dai minerali e dal materiale organico che compongono il suolo. La crosta terrestre contiene diversi tipi di minerali quali il quarzo puro e i feldspati, che costituiscono almeno il 50% delle rocce sulla superficie terrestre, l'ematite, la calcite, la dolomite e il gesso. Nel suolo troviamo le argille che sono minerali che derivano dall'erosione delle rocce. Di solito sono morbide, compatte e composte da aggregati di piccoli cristalli. Oltre a contenere minerali, la polvere del suolo contiene materia organica, come lettiere vegetali o tessuti animali decomposti da batteri.

La polvere del suolo viene introdotta nell'aria dell'atmosfera dall'interazione tra le particelle del suolo ed il vento. In particolare, l'entità del sollevamento dipende dalla velocità del vento e dalla massa delle particelle. La maggior parte della massa di polvere di suolo sollevata in aria è costituita da particelle di diametro superiore a $1\ \mu\text{m}$, quindi le particelle di polvere di suolo, in termini di massa, sono prevalentemente particelle nella modalità *coarse*. Quelle di dimensioni superiori a $10\ \mu\text{m}$ cadono abbastanza rapidamente, ma quelle tra 1 e $10\ \mu\text{m}$ possono rimanere in aria per giorni, settimane o più, a seconda dell'altezza a cui sono state originariamente sollevate. Una porzione rilevante di particelle di suolo può rimanere sospesa nell'aria per lungo tempo, percorrendo grandi distanze prima di cadere al suolo. Le regioni di provenienza della polvere di suolo su scala globale includono i deserti (ad esempio, il Sahara in Nord Africa, il Gobi in Mongolia e nella Cina settentrionale, il Mojave nella California sudorientale) e le regioni in cui il fogliame è stato eliminato dalla combustione di biomassa e dall'aratura. I deserti sono in continua espansione a causa del disboscamento e dell'erosione.

L'emissione di polvere dovuta all'azione di movimentazione e risollevaramento del vento è naturalmente favorita dalla aridità del suolo e dalla scarsità di vegetazione. L'attuale disponibilità di *database* geografici che classificano porzioni di suolo in base al loro *land use* e che coprono praticamente tutto il mondo consente di stabilire con buona approssimazione quali porzioni di territorio potranno essere soggette a questo fenomeno e quali meno. Un esempio importante è costituito dal *Global Ecosystem Database* prodotto dall'US EPA. Il suo utilizzo consente, come vedremo, di stabilire se una porzione di territorio di interesse può essere una sorgente di polvere, ponendo le premesse indispensabili alla stima del flusso verticale di polvere risollevata dal vento. Un altro elemento importante che determina l'entità del risollevaramento delle polveri desertiche è la costituzione fisica del suolo. Anche in questo caso, con evidenti sforzi, è stato possibile mettere a punto opportuni *database geografici* che classificano porzioni di suolo in base alla loro *tessitura*. Infine, un elemento molto importante ma molto difficile da ottenere è la conoscenza della distribuzione dimensionale delle particelle presenti sul terreno e che saranno soggette all'azione del vento. Tutti questi elementi, insieme alla conoscenza dello stato di turbolenza meccanica presente nei pressi del suolo, costituiscono l'insieme di informazioni necessarie per stimare il tasso di risollevaramento della polvere dalle aree desertiche o semidesertiche e, grazie ai modelli di dispersione, alla fine consentono di seguire i lunghi percorsi seguiti dalle masse d'aria cariche di polveri e il loro impatto anche su territori molto lontani dal luogo della loro emissione.

20.2.1 PREVISIONI DEL TRASPORTO A LUNGA DISTANZA DELLE POLVERI DESERTICHE

Sono sempre più frequenti ed evidenti i trasporti a lunga distanza delle polveri risollevate dalle aree desertiche del pianeta e ciò porta spesso a situazioni di elevato inquinamento da polveri sottili anche in luoghi normalmente poco inquinati. Nel caso europeo, sono molto frequenti gli episodi in cui le polveri desertiche provenienti dal centro dell'Africa percorrano lunghe traiettorie verso il Nord fino a raggiungere i paesi mediterranei (Portogallo, Spagna, Francia, Italia e Grecia) dove causano situazioni di elevato inquinamento da polveri sottili con valori di concentrazione che possono essere anche superiori ai limiti previsti dalle norme europee. Queste situazioni ricorrenti hanno mostrato la necessità di mettere a punto adeguati sistemi di previsione per poter far fronte a queste criticità peraltro del tutto naturali.

Un sistema di questo genere, anche se non è l'unico a livello mondiale ma che ha aiutato

nella gestione di questi eventi naturali avversi di origine desertica, è il sistema di previsione DREAM (Basart e al, 2012). In estrema sintesi, il sistema DREAM è un sistema di modellizzazione e previsione costantemente attivo che opera nel modo seguente:

- utilizza un modello meteorologico Euleriano prognostico a grande scala per ricostruire e soprattutto prevedere i campi meteorologici e micrometeorologici su grande scala. Come si vede dalla **Fig. 20.5**, il modello prevede di operare prima su una scala che copre una vastissima area che va dal centro Africa al Nord Europa e successivamente un'area più ristretta per focalizzare l'attenzione sulle intrusioni di polveri desertiche nei paesi mediterranei. In entrambi i casi, le celle considerate dal modello presentano dimensioni orizzontali molto maggiori di quelle utilizzate nei modelli a scala limitata, sia meteorologici che di dispersione degli inquinanti. Inoltre, è inevitabile considerare in questo caso la curvatura terrestre e quindi utilizzare come coordinate la latitudine e la longitudine;
- utilizza un Modello di dispersione di tipo Euleriano che considera solo la dispersione delle polveri di origine desertica e non le altre sostanze gassose o particellari emesse da altre sorgenti. In pratica, dopo aver stimato sulla base dal *land cover* e della *tessitura* delle celle del dominio di calcolo a contatto col suolo il flusso verticale di polveri desertiche, le trasporta nell'atmosfera secondo il moto medio delle masse d'aria, le disperde proporzionalmente alla turbolenza incontrata durante il cammino nelle varie parti dell'atmosfera e le fa depositare al suolo attivando sempre la deposizione secca e attivando in presenza di precipitazioni anche la deposizione umida.

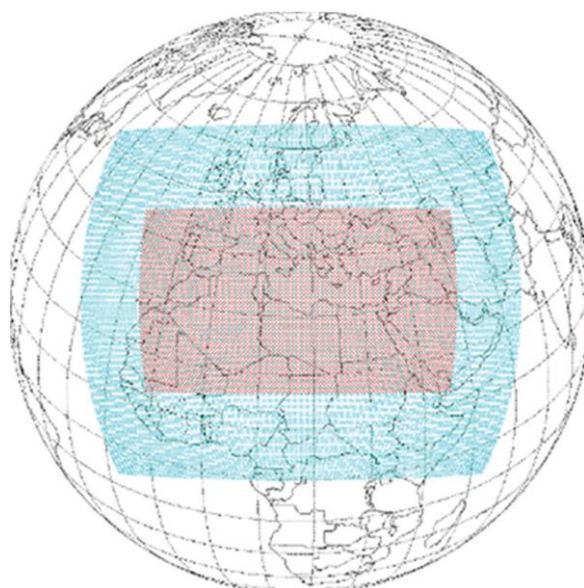


Fig. 20.5: domini di calcolo del sistema DREAM

La disponibilità costante di queste previsioni ha consentito e consente tuttora alle diverse Autorità Ambientali dei paesi mediterranei di prevedere gli eventi di possibile criticità (sahariane) sia nella loro localizzazione geografica sia nella loro intensità e durata.

Vista l'importanza di questo sistema, basato principalmente su un modello Euleriano a grande scala, qui di seguito se ne darà una breve descrizione sottolineando gli aspetti legati al termine di sorgente (cioè al flusso verticale di polvere desertica prodotta dall'azione erosiva del vento) e le peculiarità del fatto di essere un modello a grande scala che copre un dominio di calcolo di almeno un ordine di grandezza superiore a quello tipico di un modello AQM per la previsione della Qualità dell'Aria.

20.2.1.1 Il modello di emissione di polvere desertica per erosione eolica

Se si considera un suolo desertico o semidesertico, l'evidenza sperimentale è che l'azione del vento comporta un'emissione netta di particelle solide in atmosfera. Il meccanismo con cui ciò avviene è stato ed è oggetto di un'intensa attività di ricerca prima sperimentale (Alfaro et al., 1997) e poi teorica (Lu e Shao 1997; Marticorena e Bergametti 1995; Shao Y. 2001; Shao e Dong 2006; Shao e al. 2010; Dentoni e al. 2022). Per semplicità consideriamo una superficie orizzontale interamente ricoperta di particelle di varie dimensioni, come mostrato nella **Fig. 20.6**. Come si vede:

- se consideriamo in particolare una particella per cui l'azione aerodinamica del vento prevale sulla forza di gravità e sulle forze di coesione, essa viene estratta dal letto di particelle e sbalzata nello strato d'aria immediatamente sovrastante. Dopo un breve innalzamento ed una breve traiettoria sottovento, questa particella ritorna alla superficie impattando con le particelle presenti sul suolo;
- da questo impatto si generano sia altre particelle simili, che percorreranno brevi traiettorie in aria, che particelle molto più piccole che resteranno in atmosfera.

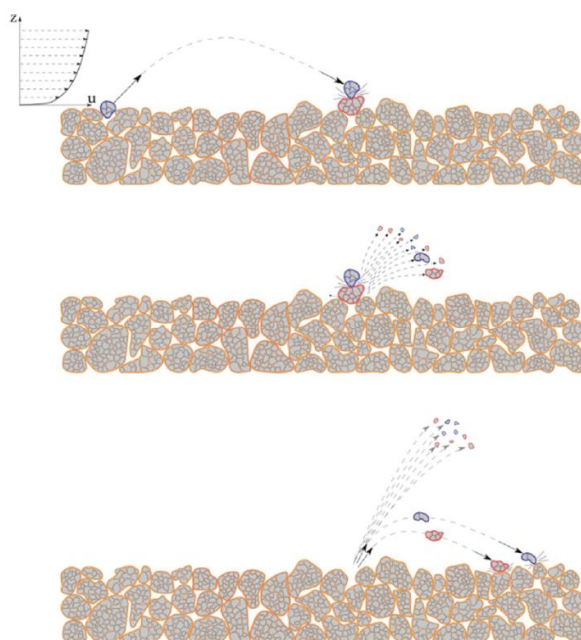


Fig. 20.6: visione schematica del meccanismo di risospensione eolica delle polveri desertiche (Dentoni et al. 2022)

Alla fine, sopra la superficie che stiamo considerando (per esempio la superficie del deserto coperta di grani di sabbia), succederà quanto mostrato nella **Fig. 20.7**. Alcune particelle di dimensioni particolari si muoveranno ciclicamente in uno strato d'aria compreso tra l'estremo superiore del letto di particelle (la superficie del deserto) ed una quota $z_{\max}$ (dell'ordine del metro) rimbalzando entro lo strato. Queste particelle (*saltators*) ogni volta che bombarderanno il letto di particelle producono altri *saltators*, ma soprattutto particelle di minore dimensione che verranno immesse nell'atmosfera con un flusso verticale F_d . Il processo di *saltation* ha luogo solo se la *friction velocity* tipica dell'atmosfera sovrastante supera un certo valore di soglia. Molti sono stati i modelli che hanno cercato di riprodurre quantitativamente questo meccanismo, alcuni semplici, altri molto complessi. A titolo di esempio, qui di seguito viene proposto il meccanismo scelto da Nikkovic e al. (2001) nel modello Euleriano di trasporto e dispersione delle polveri desertiche che fa parte del sistema DREAM.

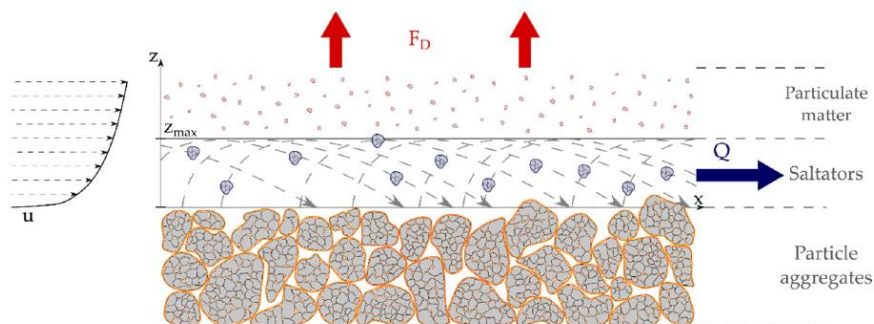


Fig. 20.7: meccanismo di produzione del flusso verticale di polvere desertica (Dentoni et al. 2022)

Consideriamo una cella del modello Euleriano con base al suolo caratterizzata, come consueto, dagli indici i e j che ne definiscono la posizione assunta dalla cella nel dominio di calcolo; l'indice i definisce la posizione lungo l'asse x e l'indice j la posizione lungo l'asse y . La superficie inferiore di questa cella poggia su una porzione di suolo, quindi l'indice k è pari a 1. Dato che il dominio di calcolo del modello è a grande scala, le dimensioni orizzontali della cella saranno dell'ordine della decina di chilometri. Per questo, il suolo visto dalla cella potrà contenere diversi tipi di *land cover*. Sulla base delle informazioni contenute nei *database* che descrivono il *land cover* del suolo praticamente su tutto il mondo sarà possibile stabilire con tecniche opportune un coefficiente $\alpha^{i,j}$ che stabilisce quanto la superficie considerata è di tipo desertico e quindi propizia a subire l'erosione del vento. Nella **Tab. 20.4** viene mostrato il valore di questo indice nel caso in cui la superficie considerata sia omogenea.

<i>Land cover</i>	α
Desert, mostly bare stone, clay and sand	1.0
Sand desert, partly blowing dunes	1.0
Semidesert/desert scrub/sparse grass	0.5
Cool/cold shrub semidesert/steppe	0.5
others	0

Tab. 20.4: valori caratteristici del parametro α

Nel caso la porzione di suolo, per esempio delle dimensioni di $10 \cdot 10 \text{ km}^2$, non sia omogenea, la stima del parametro $\alpha^{i,j}$ potrà essere ottenuta individuando, in primo luogo, i *land cover* elencati nella tabella precedente presenti nella cella e la frazione di superficie di cella da essi occupati. A questo punto del parametro $\alpha^{i,j}$ sarà la media dei valori riportati nella tabella precedente per i *land cover* presenti nella cella pesati per la frazione di superficie occupata da ciascuno di essi.

Soil Type (l)	$\beta_{k,l}$			
	Clay ($k=1$)	Small Silt ($k=2$)	Large Silt ($k=3$)	Sand ($k=4$)
1 Loamy sand	0.12	0.08	0.08	0.8
2 Silty clay loam	0.34	0.56	0.56	0.10
3 Clay	0.45	0.30	0.30	0.25
4 Sandy loam	0.12	0.18	0.18	0.70
5 Sandy clay	0.40	0.10	0.10	0.50
6 Clay loam	0.34	0.36	0.36	0.30
7 Sandy clay loam	0.22	0.18	0.18	0.60

Tab. 20.5: corrispondenza tra classi di tessitura e presenza di argilla, limo e sabbia

Come si è accennato, la capacità di erosione di un suolo da parte del vento dipende dalla sua *tessitura* caratterizzata grossolanamente dai tipi descritti nella prima colonna di **Tab. 20.5**. In base alla tessitura del terreno, è possibile stimare la presenza percentuale $\beta_{k,l}$ dei quattro elementi fondamentali: argilla (*clay*), limo di piccole dimensioni (*small silt*), limo di grandi dimensioni (*large silt*) e sabbia (*sand*) come si vede nelle altre colonne della tabella. L'indice l indica una delle *tessiture* descritte nella prima colonna, mentre l'indice k indica rispettivamente argilla, limo di piccole dimensioni, limo di grandi dimensioni e sabbia.

Terreni di tessitura diversa emetteranno particelle con dimensioni e caratteristiche fisiche diverse a seconda della presenza di argilla, limo e sabbia. In particolare, nella **Tab. 20.6** si mostra quale siano le proprietà dimensionali e fisiche tipiche delle particelle asportate dal vento quando esse siano costituite da argilla, limo sottile, limo grossolano e sabbia. Quindi si considera che possano essere emesse dal suolo solo particelle appartenenti a queste quattro categorie indicate dall'indice k . Come si vede, le particelle di argilla sono quelle a diametro inferiore, mentre quelle di sabbia presentano le dimensioni maggiori. Nell'ultima colonna della tabella viene mostrato il parametro γ_k che rappresenta, per la categoria k -esima, la percentuale di massa totale disponibile alla superficie per il flusso verticale che effettivamente può lasciare il suolo

<i>Tipo</i>	Raggio della Particella R_k (μm)	Densità della particella ρ_k ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	γ_k
Clay ($k=1$)	0.73	2.5	0.08
Small silt ($k=2$)	6.10	2.65	1.00
Large silt ($k=3$)	18.0	2.65	1.00
Sand ($k=4$)	38.0	2.65	0.12

Tab. 20.6: caratteristiche fisiche e dimensionali delle diverse classi di particelle

A questo punto è indispensabile determinare a quanto ammonta la quantità totale teorica di materiale particolato che potrebbe essere asportata per l'azione del vento dal suolo nell'unità di tempo, cioè il flusso verticale teorico di particolato. In pratica, tutti gli algoritmi proposti in Letteratura (Gillette e Passi, 1988; Tegen e Fung 1993; Shao e al., 1993) ipotizzano che il flusso totale verticale teorico F_s di polvere desertica dipenda dalla friction velocity u_* se essa supera un dato valore di soglia u_{*t} . In pratica, Shao e al. (1993) propongono che:

$$F_s = A \cdot u_*^3 \cdot \left[1 - \left(\frac{u_{*t}}{u_*} \right)^2 \right] \quad \text{per } u_* \geq u_{*t} \quad [20.35a]$$

dove A è un'opportuna costante. Questa correlazione è ben supportata da misure in galleria del vento. Se, però, consideriamo la cella posta sopra al suolo ($i,j,1$), il flusso verticale di particolato per le quattro categorie di particelle considerate (indicate dall'indice k) dovrà tener conto della disponibilità di argilla, limo sottile, limo grossolano e sabbia effettivamente presenti. Quindi si avrà per questa cella un flusso effettivo per ogni categoria di particelle pari a:

$$F_{sk}^{Eff} = \alpha \cdot \gamma_k \cdot \beta_k \cdot F_s \quad [20.35b]$$

che è il termine di sorgente della polvere desertica relativa alla cella considerata.

In termini modellistici è più semplice avere al posto del flusso verticale di particolato desertico di ogni categoria che entra nella cella una *concentrazione media* di cella corrispondente C_{sk} corrispondente sempre ad ogni categoria di particolato. Rimandando a Nickovic e al. (2001) per i dettagli, la cella considerata in cui si ha il risollevarimento di polvere desertica sarà caratterizzata dalle quattro concentrazioni ($k = 1, \dots, 4$):

$$C_{sk}(i,j,1) = B \cdot \alpha \cdot \gamma_k \cdot \beta_k \cdot u_*^2 \left[1 - \left(\frac{u_{*t}}{u_*} \right)^2 \right] \quad \text{per } u_* \geq u_{*t} \quad [20.35c]$$

dove $B = 2.4 \cdot 10^4 \text{ m}^{-5} \text{ kg} \cdot \text{s}^{-2}$.

Per poter completare il modello di emissione di polveri desertiche è necessario ora specificare il valore di soglia della friction velocity u_{*t} . Essa dipende, come era da aspettarsi, dalla dimensione (e densità) delle particelle e dal contenuto di acqua del suolo. Se si ipotizza che il suolo sia completamente secco, allora questo valore di soglia dipenderà solo dalla dimensione delle particelle. Dato che, per semplicità, si è ipotizzata l'esistenza di sole quattro categorie di particelle ($k = 1, \dots, 4$) a seconda del contenuto di argilla, limo e sabbia, per ognuna di queste categorie dimensionali il valore di soglia di u_{*t} per un suolo secco potrà essere stimato dalla relazione:

$$U_{*t,k} = A_k \sqrt{2gR_k \frac{\rho_k - \rho_a}{\rho_a}} \quad [20.36a]$$

dove ρ_a è la densità dell'aria, ρ_k è la densità della classe di particelle (**Tab. 20.6**), g è l'accelerazione di gravità e la costante A_k assume valori diversi a seconda della classe di particelle. In particolare, per $k = 1, \dots, 4$, i valori da essa assunti sono 1.0, 0.7, 0.4, 0.25. Nella realtà, il suolo possiede quasi sempre un contenuto d'acqua non nullo e per le quattro classi dimensionali delle particelle il massimo valore possibile w' del rapporto volumetrico tra acqua e materiale solido dipende dal suo contenuto d'argilla e può essere stimato come (Fecan e al., 1999):

$$w' = 0.001(\%clay)^2 + 0.17(\%clay) \quad [20.36b]$$

A questo punto (Fecan e al. 1999) se w è la presenza volumetrica dell'acqua nel suolo, la friction velocity di soglia risulta pari a:

$$\begin{aligned} u_{*t} &= U_{*t,k} & \text{per } w \leq w' (\text{dry soil}) \\ u_{*t} &= U_{*t,k} \sqrt{1 + 1.21(w - w')^{0.68}} & \text{per } w > w' (\text{wet soil}) \end{aligned} \quad [20.36c]$$

Il metodo presentato per il calcolo di u_{*t} è il più semplice anche se non necessariamente il più accurato. Una panoramica sui metodi alternativi, decisamente più complessi, la si trova nel lavoro di Wang e al. (2012) e nei riferimenti che esso cita.

20.2.1.2 Il modello di trasporto e dispersione turbolenta della polvere desertica

Una volta noto il flusso verticale di polvere di origine desertica prodotta per azione eolica alla superficie, la polvere viene trasportata dalle masse d'aria, dispersa dalla turbolenza e soggetta ai processi di deposizione secca ed umida. In realtà, tale polvere potrebbe essere coinvolta anche nella chimica dell'atmosfera, ma nel modello di dispersione utilizzato dal sistema DREAM di ciò non si tiene conto. In pratica, per ognuna delle quattro categorie (classi dimensionali) di polvere asportate ($k=1, \dots, 4$) deve essere risolta la corrispondente equazione differenziale Euleriana:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_k}{\partial t} + U \frac{\partial C_k}{\partial x} + V \frac{\partial C_k}{\partial y} + (W - v_{gk}) \frac{\partial C_k}{\partial z} \\ = - \frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \frac{\partial C_k}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \frac{\partial C_k}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial C_k}{\partial z} \right) - \left(\frac{\partial C_k}{\partial t} \right)_{sink} \end{aligned} \quad [20.37a]$$

In questa equazione v_{gk} è la velocità di sedimentazione gravitazionale relativa alla classe dimensionale k -esima (Cap. 17), K_H e K_z sono il coefficiente di diffusività turbolenta orizzontale e verticale e l'ultimo termine di destra rappresentata in modo compatto i processi di deposizione (secca ed umida). In pratica:

$$\left(\frac{\partial C_k}{\partial t} \right)_{sink} = \left(\frac{\partial C_k}{\partial t} \right)_{dry} + \left(\frac{\partial C_k}{\partial t} \right)_{wet} \quad [20.37b]$$

La concentrazione media totale di polvere di origine desertica in un punto $P(x,y,z)$ al tempo t sarà pari a:

$$C(x, y, z; t) = \sum_{k=1}^4 C_k(x, y, z; t) \quad [20.37c]$$

Prima di continuare, va fatta un'osservazione. L'equazione Euleriana (20.37a) è stata scritta in coordinate cartesiane (x, y, z) anche se, visto il dominio di calcolo di un modello di questo genere, le coordinate orizzontali dovranno necessariamente essere non cartesiane (per esempio longitudine e latitudine) e quella verticale potrebbe essere una coordinata *terrain-following*. Con questo tipo di coordinate, che non solo tengono conto dell'orografia ma anche della curvatura terrestre, le equazioni differenziali (20.37a) inevitabilmente assumono una forma piuttosto differente da quella consueta e, per semplicità, qui ignoreremo il problema. Per chi fosse interessato ai dettagli analitici dell'equazione di conservazione di uno scalare in coordinate non cartesiane (latitudine e longitudine) si rimanda a Jacobson (2005).

Come nel caso AQM, anche in questo caso la soluzione delle quattro equazioni Euleriane di trasporto e diffusione dovranno essere risolte numericamente, impiegando ancora una volta la metodologia dell'*Operator Splitting*, e forniranno un valore di concentrazione media di ognuna delle quattro classi granulometriche in ogni cella del dominio.

Gli operatori di trasporto e diffusione turbolenta che si possono impiegare in un modello di questo genere sono sostanzialmente gli stessi che si usano in un AQM e ad essi si rimanda.

Consideriamo ora, solo le celle a diretto contatto col suolo, cioè le celle $(i, j, 1)$. In esse viene introdotta la polvere desertica risolleata dall'azione eolica e la loro concentrazione media ottenuta con la relazione (20.35c) costituisce una condizione al contorno. Inoltre, in ognuna di queste celle sarà sempre attiva la deposizione secca caratterizzata completamente dalla velocità di deposizione v_{dk} dipendente dalla turbolenza atmosferica attiva e dalle caratteristiche fisiche e dimensionali della classe di particella *k-esima*. Per questo, solo in queste celle si avrà che:

$$\left(\frac{\partial C_k}{\partial t}\right)_{dry} = -\frac{C_k \cdot v_{dk}}{\Delta z} \quad [20.38a]$$

dove Δz è la dimensione verticale della cella. Per tutte le altre celle del dominio questo termine sarà rigorosamente nullo.

In tutte le celle per cui il modello meteorologico prevede un tasso di precipitazione non nullo durante il *time-step* (che indichiamo come $\partial P / \partial t$) sarà attiva anche la deposizione umida. In particolare, se il coefficiente di *washout* è Φ (che in DREAM è una costante pari a $5 \cdot 10^5$), allora:

$$\left(\frac{\partial C_k}{\partial t}\right)_{wet} = -\Phi \frac{\partial}{\partial z} \left(C_k \frac{\partial P}{\partial z} \right) \quad [20.38b]$$

La deposizione alla superficie si realizza nelle celle $(i, j, 1)$ e per esse la relazione precedente si modifica come:

$$\left(\frac{\partial C_k}{\partial t}\right)_{wet} = -\Phi \left(\frac{C_k}{\Delta z} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} \right) \quad [20.38c]$$

20.2.2 EVOLUZIONI IN ATTO

Storicamente i sistemi dedicati alla sola stima dell'emissione di polveri desertiche per azione eolica ed alla previsione del loro trasporto e della loro diffusione turbolenta a lunga distanza sono nati e cresciuti *in parallelo* agli AQM. Gli AQM invece, sono stati dedicati alla stima ed alla previsione dello stato di qualità dell'aria dovuto, principalmente, alle emissioni di origine antropica ed alla chimica dell'atmosfera. Naturalmente gli AQM soffrono dell'impossibilità di tener conto delle polveri di origine desertica, mentre i sistemi di previsione dell'effetto delle polveri desertiche soffrono dell'impossibilità di tener conto degli effetti della chimica dell'atmosfera sul particolato trasportato.

Sarebbe logico realizzare sistemi modellistici che avessero le caratteristiche degli AQM ma che tenessero conto anche delle polveri desertiche, ma tali sistemi dovrebbero considerare domini di calcolo molto estesi e il dover tener conto in ogni cella di questo enorme dominio anche della cinetica chimica (che è una delle parti più *time-consuming* di un modello Euleriano di dispersione) richiederebbe una potenza di calcolo notevole. Quindi, l'ostacolo vero alla fusione di queste due tipologie modellistiche è solo l'indisponibilità di una adeguata potenza di calcolo costantemente disponibile e di un ente (internazionale) che si assuma l'onere della gestione quotidiana del sistema. Comunque, esperimenti in tal senso sono stati realizzati con successo e il lavoro di Wang e al. (2012) ne è un esempio concreto.

20.3 IL MODELLO EULERIANO A BOX

Se consideriamo una porzione di territorio (per esempio una città o una zona industriale) di cui conosciamo la localizzazione e l'entità delle emissioni, può essere importante disporre di un modello Euleriano di semplice applicazione che ci consenta una stima, almeno di prima approssimazione, del suo stato di qualità dell'aria. Questo è un problema piuttosto comune e risolverlo in maniera diretta impiegando un modello AQM complesso potrebbe non essere il modo migliore, soprattutto se l'interesse è concentrato in una stima preliminare dell'influenza che le diverse sorgenti hanno sulla qualità dell'aria complessiva. Se fosse disponibile un modello della AQM ma meno complesso potrebbe essere semplice, veloce ed economico verificare quale possa essere l'effetto di una variazione del quadro emissivo sulla qualità complessiva dell'aria di quel territorio. Quindi, un modello di questo genere potrebbe essere prezioso per una stima preliminare delle possibili azioni di risanamento di un territorio.

Potremmo anche dover risolvere un problema meno istituzionale ma più scientifico come quello di stabilire quale tra i possibili schemi chimici adottare nel ricostruire e prevedere lo stato della qualità dell'aria di una zona in modo tale che le ricostruzioni siano le più fedeli possibili alle misure realizzate da una rete di monitoraggio della qualità dell'aria operante nel territorio. Insomma, potremmo avere l'esigenza di costruire un *laboratorio numerico* per collaudare o verificare un modello cinetico di chimica dell'atmosfera e/o di dinamica del particolato. In sostanza vorremmo costruire una *smog chamber numerica*.

A queste esigenze e a molte altre si rivolge il modello Euleriano a Box che descriveremo nei punti seguenti, prima nella sua essenza matematica generale mostrandone alcuni esempi applicativi concreti, e successivamente mostrando sinteticamente come esso possa fungere da *smog chamber numerica*.

20.3.1 LA MATEMATICA DI UN MODELLO EULERIANO A BOX

Consideriamo un dominio a forma di parallelepipedo con gli spigoli orientati nelle tre direzioni cardinali che include al suo interno una porzione di territorio di interesse di cui siano note le emissioni (magari in forma estremamente aggregata) e le variabili meteorologiche principali che ipotizziamo siano piuttosto uniformi nel dominio (**Fig. 20.8**). La formulazione matematica di un modello Euleriano a Box la si ottiene considerando esclusivamente il bilancio di massa di ognuna delle diverse specie inquinanti i all'interno del box Euleriano che, in quanto tale, resta fisso nello spazio e nel tempo.

Se consideriamo la **Fig. 20.8**, ipotizziamo per semplicità che il vento medio U non vari all'interno del box (né in orizzontale né in verticale e neppure nel tempo) e che sia diretto nella direzione x . Sia poi C_i la concentrazione media che caratterizza l'intero box in cui si ritiene che la sostanza i -esima sia completamente rimescolata e sia C_i^0 la concentrazione di *background*, cioè la concentrazione tipica del territorio fuori dal box ma nelle sue immediate vicinanze. Inoltre, Q_i ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) sia il tasso di emissione complessivo della sostanza i -esima all'interno del dominio (cioè la

somma dei tassi di tutte le sorgenti attive al suo interno), sia poi S_i ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) l'effetto sulla sostanza i dei processi di rimozione (secca ed umida) ed infine sia R_i ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$) il tasso di produzione della sostanza i -esima a causa delle reazioni chimiche attive.

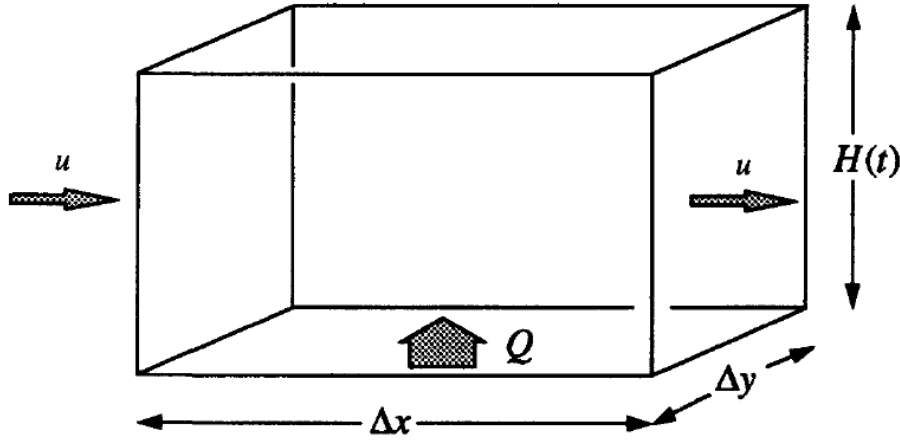


Fig. 20.8: visione concettuale di un box model (Seinfeld e Pandis, 1998)

In generale, se l'estensione verticale H del box non varia nel tempo, il bilancio di massa di ogni sostanza i -esima può essere espresso come:

$$\frac{d}{dt}(C_i \cdot \Delta x \Delta y H) = Q_i + R_i \cdot \Delta x \Delta y H - S_i + U \cdot H \Delta y \cdot (C_i^0 - C_i) \quad [20.39a]$$

Se si divide ogni membro dell'equazione per l'area di base del box, la relazione precedente si riduce a:

$$\frac{d}{dt}(C_i \cdot H) = q_i + R_i \cdot H - s_i + U \cdot \frac{H}{\Delta x} \cdot (C_i^0 - C_i) \quad [20.39b]$$

dove $q_i = Q_i/(\Delta x \Delta y)$ e $s_i = S_i/(\Delta x \Delta y)$, entrambi espressi come ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) sono rispettivamente i tassi di emissione e rimozione di una superficie unitaria. Se poi si ipotizza che non sia attiva la deposizione umida ma solo quella secca completamente caratterizzata dalla velocità di deposizione $v_{d,i}$ e si dividono tutti i membri per l'estensione verticale del box (che abbiamo ipotizzato coincidere con l'estensione verticale del PBL), allora l'equazione di bilancio di massa per la specie i -esima è rappresentata dall'equazione differenziale ordinaria:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{q_i}{H} + R_i - \frac{v_{d,i}}{H} C_i + \frac{U}{\Delta x} \cdot (C_i^0 - C_i) \quad [20.40a]$$

Quindi la variazione della concentrazione media della sostanza i -esima nel box è dovuta, nell'ordine, alle emissioni attive, alle reazioni chimiche in cui la sostanza i -esima è coinvolta, alla deposizione secca al suolo e all'avvezione. Il rapporto $U/\Delta x$ rappresenta il tempo di residenza dell'aria all'interno del box (*flushing time*), cioè:

$$\tau_r = \frac{U}{\Delta x} \quad [20.40b]$$

Una drastica semplificazione della (20.40a) si ottiene se la specie i -esima è inerte (cioè se $R_i = 0$) e se la deposizione secca è trascurabile. In questo caso:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{q_i}{H} + \frac{(C_i^0 - C_i)}{\tau_r} \quad [20.41a]$$

Se al tempo iniziale $t = 0$, $C_i = C_i(0)$, allora l'equazione differenziale precedente può essere integrata analiticamente ottenendo:

$$C_i(t) = C_i(t) \cdot e^{-t/\tau_r} + \left(\frac{q_i \tau_r}{H} + C_i^0 \right) \cdot (1 - e^{-t/\tau_r}) \quad [20.41b]$$

Quindi la variazione col tempo di C_i deriva da due contributi, il primo che dipende dalla concentrazione iniziale e che decade esponenzialmente col tempo ed il secondo che dipende dal tasso di emissione e dall'avvezione. Per $t \gg \tau_r$ la concentrazione C_i tende a raggiungere uno stato stazionario pari a:

$$C_i(t) = \frac{q_i \tau_r}{H} + C_i^0 \quad [20.41c]$$

Ora due semplici esercizi tratti da Seinfeld e Pandis (1998) dovrebbero chiarire meglio di ogni parola il possibile impiego di un modello Euleriano a Box.

Esercizio 20.1

Consideriamo un'area urbana ed una generica specie inerte i che ha una concentrazione iniziale $C_i(0)$ ed è emessa ad un tasso di $q_i = 200 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Assumendo che la concentrazione di background (cioè la concentrazione tipica delle aree suburbane) sia $C_i^0 = 1 \mu\text{g m}^{-3}$, calcolare la concentrazione in condizioni stazionarie sulla città quando la velocità media del vento U , supposta costante in orizzontale e verticale, è di 3 m s^{-1} . Assumiamo poi che la città abbia dimensioni pari a $100 \times 100 \text{ km}^2$ ed un'altezza di rimescolamento costante pari a 1000 m . (Seinfeld e Pandis, 1998, pag. 1198).

La specie considerata è inerte e quindi $R_i = 0$. Non abbiamo informazioni sui processi di rimozione e perciò li assumiamo trascurabili. Quindi la relazione da considerare è la (20.41a) la cui soluzione stazionaria è data dalla (20.41c). Quindi, dopo un tempo molto superiore al *flushing time* $\tau_r = \Delta x/U = 9.25 \text{ h}$, la concentrazione della specie i raggiunge il suo valore di equilibrio che risulta dato dalla (20.41c) che, a conti fatti, risulta pari a circa $3 \mu\text{g m}^{-3}$ che è di $2 \mu\text{g m}^{-3}$ superiore al livello di background. In questo modo abbiamo quantificato in prima approssimazione l'influenza delle emissioni urbane sulla qualità dell'aria della città.

Esercizio 20.2

Si ipotizzi che in un'area urbana venga emesso un flusso di SO_2 q_s di $2000 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. L'altezza di rimescolamento H sia pari a 1000 m , il tempo atmosferico di residenza τ_r sia di 20 h ed ipotizziamo che la SO_2 reagisca ad un tasso medio k del $3\% \text{ h}^{-1}$. Le aree rurali esterne al centro abitato presentano una concentrazione media di SO_2 pari a $2 \mu\text{g m}^{-3}$. Qual è la concentrazione media di SO_2 nell'area urbana in queste condizioni? Assumiamo una velocità di deposizione secca v_s per SO_2 di 1 cm s^{-1} .

La concentrazione di SO_2 sull'area C_s deve soddisfare la relazione di bilancio (20.40a) che può essere riscritta come:

$$\frac{dC_s}{dt} = \frac{q_s}{H} - kC_s - \frac{v_s}{H} C_s + \frac{(C_s^0 - C_s)}{\tau_r}$$

Essa è quindi un'equazione differenziale ordinaria la cui soluzione è pari a:

$$C_s(t) = \frac{A}{B} + \left(C_s(0) - \frac{A}{B} \right) e^{-Bt}$$

dove:

$$A = \frac{q_i}{H} + \frac{C_s(0)}{\tau_r} \quad B = k + \frac{v_s}{H} + \frac{1}{\tau_r}$$

Il termine B rappresenta le varie perdite di SO_2 che hanno luogo all'interno del box ed in particolare le perdite per reazioni chimiche ($k = 0.03 \text{ h}^{-1}$), le perdite per deposizione secca ($v_s/H = 0.036 \text{ h}^{-1}$) e le perdite per il trasporto della sostanza considerata al di fuori dall'area urbana che è pari a $1/\tau_r = 0.05 \text{ h}^{-1}$. Il termine A rappresenta, invece, le sorgenti di SO_2 , cioè le emissioni ($q_s/H = 2 \mu\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$) e l'avvezione nel box dell'aria proveniente dalle

aree suburbane sopravento ($C_s(0)/\tau_r = 0.1 \mu g m^{-3} h^{-1}$). Le emissioni urbane in questo caso sono dominanti e $A = 2.1 \mu g m^{-3} h^{-1}$. La concentrazione $C_s(0)$ è la concentrazione iniziale di SO_2 dell'area urbana, ma indipendentemente dal suo valore la concentrazione prevista $C_s(t)$ raggiunge un valore stazionario per $t \gg 1/B$, cioè per $t \gg 12.5 h^{-1}$ pari a A/B cioè pari a $18.1 \mu g m^{-3}$. Si ricordi che l'assunzione fondamentale del modello a box Euleriano è che l'intera area sia omogenea; quindi, qualsiasi punto del box tenderà ad una concentrazione di equilibrio di $18.1 \mu g m^{-3}$.

Nella realtà, l'altezza di rimescolamento H varia nel tempo normalmente con un tipico ciclo giornaliero. Assumiamo ora quindi che $H = H(t)$. Dal punto di vista fisico, quando H decresce, quella parte dell'aria che originariamente si trovava nella parte superiore del box al tempo t , al tempo $t+\Delta t$ si viene a trovare fuori dal box che è diminuito di altezza. Tuttavia, visto che il volume del nuovo box è diminuito, le sorgenti ed i processi di rimozione avranno un effetto più significativo. Se invece H aumenta, nel box fa il suo ingresso aria dall'alto (*entrainment*) che si rimescola con l'aria già presente al suo interno producendo una diluizione della sostanza i -esima con conseguente variazione di C_i .

Per tener conto di tutto ciò, immaginiamo che ad un certo istante t il box abbia altezza H , concentrazione C_i e che l'aria al di sopra del box abbia concentrazione C_i^a . Al tempo $t+\Delta t$, l'altezza del box sia $H+\Delta H$ e la concentrazione della sostanza i -esima sia $C_i+\Delta C_i$. Allora dal bilancio di massa si ha che:

$$(C_i + \Delta C_i) \cdot (H + \Delta H) = C_i H + C_i^a \cdot \Delta H \quad [20.42a]$$

che, trascurando i termini del secondo ordine, si riduce a:

$$H \cdot \Delta C_i = (C_i - C_i^a) \cdot \Delta H \quad [20.42b]$$

Dividendo per Δt e quando $\Delta t \rightarrow 0$ questa relazione diventa:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{(C_i - C_i^a)}{H} \cdot \frac{dH}{dt} \quad [20.42c]$$

Riassumendo tutto ciò, si può dire che:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{q_i}{H(t)} + R_i - \frac{v_{d,i}}{H(t)} C_i + \frac{(C_i - C_i^a)}{\tau_r} \quad \text{quando } \frac{dH}{dt} \leq 0 \quad [20.43a]$$

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{q_i}{H(t)} + R_i - \frac{v_{d,i}}{H(t)} C_i + \frac{(C_i - C_i^a)}{\tau_r} + \frac{C_i^a - C_i}{H(t)} \cdot \frac{dH}{dt} \quad \text{quando } \frac{dH}{dt} > 0 \quad [20.43b]$$

20.3.2 IL MODELLO EULERIANO A BOX COME UNA SMOG CHAMBER

Spesso in un territorio di interesse, per esempio in una città, è presente una rete di monitoraggio che rileva costantemente la concentrazione media dei principali inquinanti che ne definiscono il suo Stato di Qualità dell'Aria (per esempio la concentrazione media oraria di NO_2 e la concentrazione media giornaliera di PM_{10} e $PM_{2.5}$) per esempio secondo la normativa Europea costituita dalla Direttiva 2008/50/CE. Supponiamo di voler mettere a punto un AQM che consenta di ricostruire *near-realtime* e di prevedere lo Stato di Qualità dell'Aria della città, ma non si è certi di quale schema di cinetica chimica e di dinamica del particolato adottare. La logica vorrebbe che si procedesse nella selezione di un periodo temporale ragionevolmente lungo e rappresentativo delle condizioni meteorologiche e micrometeorologiche del sito e si ricostruisse la qualità dell'aria usando un AQM, ma utilizzando nel suo interno schemi chimici di volta in volta diversi. Lo schema da adottare sarà quello che nel periodo considerato produrrà concentrazioni medie delle specie chimiche di interesse che differiscono il meno possibile dalle misure. Questa procedura è

ovviamente molto onerosa e potrebbe non consentire chiare valutazioni di merito vista la complessità, non solo chimica, che un AQM presenta. Viceversa, impiegando un modello Euleriano a Box questo confronto sarebbe molto più semplice ed immediato. Un problema simile è quello in cui si mette a punto un nuovo schema di cinetica chimica e se ne vuole vedere la realistica sulla base di misure in campo. In pratica, l'impiego di un modello Euleriano a Box equivale all'utilizzo di una *smog chamber numerica*.

20.3.2.1 Chimica del primo ordine

Se si considera una sostanza *i-esima* caratterizzata da una cinetica chimica del primo ordine secondo cui il suo tasso di variazione è direttamente proporzionale ad una costante di reazione *k*, allora, trascurando per semplicità la deposizione umida, si ha che:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{q_i}{H} - kC_i - \frac{v_{d,i}}{H}C_i + \frac{(C_i^0 - C_i)}{\tau_r} \quad [20.44a]$$

Questa equazione differenziale ordinaria ammette la soluzione analitica:

$$C_i(t) = \frac{A}{B} + \left(C_i(0) - \frac{A}{B}\right) \cdot e^{-Bt} \quad [20.44b]$$

dove:

$$A = \frac{q_i}{H} + \frac{C_i^0}{\tau_r} \quad B = k + \frac{v_{d,i}}{H} + \frac{1}{\tau_r} \quad [20.44c]$$

Per tempi $t \gg 1/B$, la variazione temporale della concentrazione media C_i tende ad un valore stazionario $C_{i,s}$ pari a:

$$C_{i,s} = \frac{A}{B} \quad [20.44d]$$

In questo caso il Modello Euleriano a Box costituisce, di fatto, una *smog chamber numerica* in cui è possibile studiare in modo semplice l'effetto separato della cinetica del primo ordine (o una pseudo-cinetica del primo ordine), della deposizione secca e soprattutto dello scenario emissivo. Per esempio, se la velocità del vento U caratteristica del dominio è molto bassa e trascurabile, τ_r è trascurabile così come la deposizione secca, il modello a box in questo caso consente di valutare come la concentrazione nel dominio sia influenzata dall'altezza di rimescolamento e della costante di reazione.

20.3.2.2 Schema chimico complesso

Qualunque sia lo schema chimico che si considera, esso comunque si presenta formalmente come un sistema di equazioni differenziali ordinarie in cui il tasso di variazione di una sostanza *i-esima* può essere visto come la somma di un termine di produzione e di un termine di consumo. In pratica, ad un istante t la variazione della concentrazione media di ogni sostanza *i-esima* considerata dallo schema dovuta, alla sola chimica dell'atmosfera, è rappresentata dall'equazione differenziale se si considera:

$$\left. \frac{dC_i}{dt} \right|_t = P_{i,t} - C_i \cdot \Lambda_{c,i,t} \quad [20.45a]$$

con:

$$\Lambda_{c,i,t} = \frac{L_{i,t}}{C_i} \quad [20.45b]$$

Considerando, invece, anche l'avvezione, le sorgenti e la deposizione secca, il Modello Euleriano a Box ora consta di tante equazioni differenziali ordinarie quante sono le specie considerate dallo schema chimico.

Se consideriamo la sostanza i -esima allora l'equazione differenziale che ne quantifica il tasso di variazione nel box trascurando solo la deposizione umida è della forma:

$$\frac{dC_i}{dt} = \frac{q_i}{H} + P_{i,t} - C_i \cdot \Lambda_{c,i,t} - \frac{v_{d,i}}{H} C_i + \frac{(C_i^0 - C_i)}{\tau_r} \quad [20.46]$$

Questo sistema di equazioni differenziali ordinarie è naturalmente un sistema *stiff* che dovrà essere risolto con gli algoritmi descritti in precedenza. In pratica, si può ancora applicare l'*Operator Splitting* attivando prima l'avvezione, poi la deposizione secca e le emissioni e successivamente la cinetica chimica. La forma degli operatori da utilizzare per simulare i diversi processi è la stessa già discussa per un generico AQM.

Il sistema (20.46) è di fatto un AQM completo nella sua fisica, ma ristretto ad un dominio di calcolo costituito da un'unica cella e perciò è, dal punto di vista logico, del tutto equivalente ad una *smog chamber numerica* in cui possono essere attivati o disattivati l'avvezione, l'emissione, la chimica dell'atmosfera e la deposizione secca. Come tale il Modello Euleriano a Box può essere utilizzato in vari modi. Per esempio, si può valutare la sensibilità della concentrazione media di ogni sostanza alla variazione dell'altezza di rimescolamento H , alla velocità di avvezione U , ma soprattutto si può valutare come la concentrazione media delle diverse sostanze vari al variare dello schema chimico e soprattutto al variare del quadro emissivo.

PROBLEMI

- P20.01 Dimostrare a partire dalla relazione (18.27a) che, se C_i è espressa come densità (g/m^3), la (20.1b) è valida solo quando il campo di moto è a divergenza nulla, e quindi nell'ipotesi di fluido incomprimibile.
- P20.02 Perché è stato affermato che le N equazioni (20.1b) che descrivono la dispersione in aria di altrettante sostanze ritenute passive a priori sono comunque tra loro interconnesse e qual è il termine che determina tale interconnessione?
- P20.03 Consideriamo le quattro classi di particelle di polvere desertica previste nella Tab. 20.6. Stimare, in base alla relazione (20.36a) il valore di soglia della friction velocity oltre la quale si ha il risollevarimento della polvere desertica.
- P20.04 Si consideri una cella al suolo di un modello Euleriano dedicato al trasporto delle polveri desertiche. Si tenga conto delle Tabb. 20.4, 20.5 e 20.6. Se il *land cover* della cella è “*Sand desert*” e il *soil type* è la classe 4, verificare se una *friction velocity* u_* di 0.45 m/s è in grado di produrre risollevarimento delle polveri. In caso affermativo, impiegando la (20.35c) calcolare la concentrazione nella cella di ognuna delle quattro classi di particolato.
- P20.05 Dimostrare la relazione (20.44a) a partire dalla relazione generale di un modello Euleriano a Box e sviluppare tutti i passaggi che conducono alla sua soluzione.
- P20.06 Utilizzando il modello considerato nel problema precedente, calcolare l'evoluzione in un giorno della concentrazione media di SO_2 se si è nelle condizioni seguenti: $q_s = 2000 \mu\text{g/m}^2/\text{h}$, $H = 500 \text{ m}$, $\tau_r = 20 \text{ h}$, $k = 3\%/h$ e $v_d = 2 \text{ cm/s}$.

21. IL MODELLO NON STAZIONARIO PUFF

Il modo più ovvio di trattare una situazione in cui la stazionarietà e l'omogeneità dei campi meteorologici e micrometeorologici viene meno ed in cui le sorgenti che emettono un inquinante presentano tassi di emissione variabili nel tempo è stato quello di rifarsi alla *formulazione puff di base* (Capitolo 18) ottenuta integrando l'equazione Euleriana del trasporto e della diffusione di inquinanti in aria in una situazione altamente idealizzata. Ciononostante, questa soluzione teorica dell'equazione del trasporto e della diffusione turbolenta è stata utilizzata come una sorta di teoria di riferimento cui ancorare la struttura teorica generale di una tipologia di modelli denominati *Modelli Puff*. In realtà, il concetto di modello *puff* ha fondamenti teorici molto più profondi che però richiedono concetti statistici cui si farà riferimento al Capitolo 22 e che hanno portato allo sviluppo dei Lagrangiani a Particelle e ai modelli *particle-puff*. Questa idea di un modello non stazionario in cui l'emissione era considerata come la sovrapposizione di *sbuffi di fumo emessi in successione* ha dato luogo alla realizzazione di una serie di modelli di varia complessità noti come *Modelli Puff* che hanno costituito per molto tempo un'alternativa vantaggiosa all'impiego di modelli Euleriani. Oggi l'importanza di questa tipologia di modelli è stata molto ridimensionata a favore dei modelli Lagrangiani a particelle, anche se il loro utilizzo continua ad essere abbastanza frequente.

Nei decenni successivi alla Seconda Guerra Mondiale, quando l'inquinamento atmosferico era una realtà ancora ben poco nota ed evidente, sono stati realizzati un po' in tutto il mondo centrali nucleari dedicate alla produzione di energia elettrica. Conoscendo bene le potenzialità, ma soprattutto i rischi potenziali legati a questa tipologia impiantistica, fin da subito è nata l'esigenza e l'interesse nella realizzazione di strumenti modellistici capaci di ricostruire la dispersione dei radionuclidi che potevano essere emessi da questa tipologia di impianti sia in condizioni di normale esercizio sia in condizioni incidentali (soprattutto nel caso di incidente LOCA, *LOs- of-Coolant Accident*). È stato questo il momento in cui per la prima volta vennero messe a fattor comune molte conoscenze scientifiche di tipo fluidodinamico e meteorologico finalizzandole ad uno scopo bene preciso, cioè al rispondere alla domanda: i radionuclidi emessi durante un potenziale incidente in una centrale nucleare come si disperderanno nell'aria, su quale territorio andranno ad impattare, quanto tempo dopo il rilascio, la loro concentrazione in aria sarà tale da creare rischi per la salute della popolazione e quale sarà la contaminazione superficiale dei suoli? Il risultato concreto di questo sforzo è stato, di fatto, il manuale redatto da D.H. Slade e pubblicato nel 1968 dalla U.S. Atomic Energy Commission dal titolo molto significativo: "*Meteorology and Atomic Energy 1968*". Una sua rilettura attuale lascia stupiti per la lucidità dell'esposizione e per la sua completezza! In un periodo storico come quello degli anni '70 del secolo scorso, quando le risorse di calcolo erano praticamente inesistenti e le conoscenze meteorologiche, micrometeorologiche e fluidodinamiche erano ancora disperse e settoriali, già si faceva uno sforzo immenso di sintesi, mettendo sul tappeto problemi e possibili soluzioni che ora sono una realtà consolidata ma che allora poteva apparire pura fantascienza. Ritornando a questa pubblicazione che è la pietra miliare da cui è partita la ricerca modellistica della dispersione degli inquinanti che tuttora non ha concluso il suo faticoso cammino, si nota come il concetto fondamentale è quello di mettere a punto metodi modellistici in grado di simulare i rilasci, accidentali o meno, di sostanze pericolose alla salute umana (i radionuclidi allora, le sostanze inquinanti e tossiche oggi) nel loro trasporto in atmosfera da parte delle masse d'aria e nella loro dispersione turbolenta. Quindi nasceva il concetto di uno strumento modellistico dedicato alla sorveglianza continua (*near-realtime*) di particolari sorgenti emittenti (allora le centrali nucleari, oggi impianti industriali di potenziale pericolosità). Il tutto per il timore di possibili incidenti che, all'epoca, si pensava solo ipotizzabili e remoti. Ma il 26 Aprile 1986 la realtà ha superato l'immaginazione e l'esplosione di uno dei

reattori della centrale nucleare URSS di Chernobyl ha mostrato come i peggiori timori soggiacenti alla scrittura del manuale di Slade nel 1968 fossero da ritenersi una premonizione. Durante l'incidente, caratterizzato da varie esplosioni non nucleari conseguenza diretta una catena incredibile di errori tecnici nella gestione del reattore, sono state emesse in aria ingentissime quantità di radionuclidi come Xeno, Iodio, Stronzio, Cesio, isotopi del Plutonio, combustibile nucleare polverizzato e scorie radioattive in genere che sono state trasportate dal moto medio delle masse d'aria e disperse dalla turbolenza atmosferica praticamente su tutta Europa ed anche oltre. L'incidente di Chernobyl (1986) non è stato il primo accaduto in un impianto nucleare, anche se parecchi degli incidenti antecedenti il 1986 sono ancora poco noti e comunque la loro portata è stata in generale di molto inferiore. Un'eccezione significativa a ciò è comunque costituita dall'incidente alla centrale nucleare di Three Mile Island (Pennsylvania – USA) del 1979 (tre anni dopo la pubblicazione del manuale di Slade) di una notevole gravità, anche se di una portata di molto inferiore a quello di Chernobyl). Ma Chernobyl non è purtroppo l'ultimo incidente che si sia verificato in una centrale nucleare. Basti solo ricordare la catena di incidenti accaduti nel 2011 all'impianto nucleare giapponese di Fukushima innescati da una serie di scosse telluriche e probabilmente paragonabile a quello di Chernobyl. Comunque, l'incidente di Chernobyl, ha avuto una portata planetaria e ha finalmente mostrato la necessità dei sistemi modellistica al servizio degli impianti industriali di potenziale pericolosità e del loro inserimento in sistemi di sorveglianza *near-real-time* costantemente attivi.

L'elemento più importante che è emerso dall'incidente di Chernobyl è stata la portata spaziale dell'evento. I radionuclidi emessi a Chernobyl si sono diffusi non solo in tutta Europa, ma anche ben al di là dei confini europei e ciò ha subito posto in luce alcuni problemi ed alcune necessità. Se una prima ricaduta pratica delle conoscenze organizzate nel manuale di Slade è stato indubbiamente il modello Gaussiano Stazionario Plume, Chernobyl ha dimostrato come la portata spaziale e temporale di un possibile incidente nucleare sia talmente vasta da rendere impossibile l'uso di un modello stazionario (giustificabile con alcune limitazioni solo nelle immediate vicinanze dell'impianto) e da rendere necessario un modello non stazionario in grado, da un lato, di tener conto della variabilità temporale delle emissioni e, dall'altro, della variabilità temporale della meteorologia e della capacità disperdente dell'atmosfera. E a questo punto la soluzione teorica *puff* dell'equazione del trasporto e della dispersione ha mostrato di essere (per lo meno all'epoca) una possibile soluzione modellistica al problema. È da qui che sono nati i primi *Modelli Puff* al servizio di impianti potenzialmente pericolosi come gli impianti nucleari. In realtà l'incidente del 10 luglio 1976 a Seveso e il disastro di Bhopal del 3 dicembre 1984 avrebbero dovuto già mettere in guardia sulla necessità della sorveglianza continua di ogni tipo di impianti potenzialmente pericolosi, ma la loro portata *locale* e una limitata sensibilità alla salvaguardia della salute della popolazione non lo ha reso possibile.

Vari sono stati i *Modelli Puff* realizzati con questo scopo e Vever e De Leeuw (1992) ne presentano la struttura tipica su cui si sono basate varie realizzazioni reali, tutte dedicate alla gestione di situazioni emergenziali soprattutto di origine nucleare. Su questo tema hanno dato contributi importanti i lavori di Ludwig e al. (1977), Sheih e al. (1978), Zannetti (1982), Benkley e Bass (1979). Se ci si sofferma sulla data di questi lavori è doveroso ricordare quali fossero gli strumenti di calcolo disponibili all'epoca e quale fosse la loro potenza di calcolo e la loro memoria RAM. Essi era costituiti sostanzialmente da mainFrame IBM, VAX, CRAY dotati di sistemi operativi proprietari, oggi completamente scomparsi, erano sistemi costosi, complessi, ingombranti, poco flessibili e appannaggio di pochi enti e di non semplice utilizzo. I PC erano ancora fantascienza ed il sistema operativo UNIX stava faticosamente nascendo per scopi legati alle telecomunicazioni nei Laboratori Bell dell'AT&T. Su questi strumenti di calcolo per un ricercatore era possibile programmare solo in linguaggio FORTRAN (dell'epoca e non quello attuale) nato sostanzialmente per risolvere problemi legati all'Algebra Lineare, totalmente utilizzabile in un ambito *rigidamente geometrico* come quello che caratterizza i modelli Euleriani, ma in grandi difficoltà a gestire un'entità dinamica come un *puff* (come vedremo tra poco). Va ricordato che proprio nei laboratori Bell dell'AT&T si stava affrontando, anche se in altri ambiti, il problema di gestire strutture informatiche dinamiche e per risolvere questo problema, nel mondo delle

telecomunicazioni però, tra il 1969 e il 1973 D. Ritchie ha prima sviluppato il sistema UNIX e praticamente in contemporanea il linguaggio C, entrambi ancor oggi ben noti e attuali. Erano questi gli strumenti reali con cui concretizzare il concetto dei *puff* dinamici, ma sfortunatamente il mondo modellistico dei *puff* non ha avuto la fortuna di poter dialogare con gli sforzi informatici di sviluppo di UNIX e C e probabilmente questa è una delle ragioni della limitata produzione di *Modelli Puff*.

Senza tentare di menzionare e commentare i vari modelli *puff* effettivamente realizzati, alcuni caratterizzati da una breve vita operativa, altri invece da una longevità sorprendente, val la pena citare innanzitutto il modello danese RIMPUFF che si è sviluppato costantemente in un lungo arco temporale (Mikkelsen e al., 1987; Thiekier-Nielsen e al., 1993; 1999). È un modello a scala locale sviluppato dal Risø DTU National Laboratory for Sustainable Energy della Danimarca e dedicato alla gestione di possibili situazioni di emergenze derivanti da rilasci in atmosfera di sostanze chimiche, biologiche e radiologiche pericolose. Va rimarcato che RIMPUFF è in uso operativo in numerosi sistemi nazionali europei per la gestione di eventi (incidentali o meno) di rilasci nucleari accidentali (RODOS, EURANOS, ARGOS) e per rilasci di sostanze tossiche o virus (ARGOS). Oltre a RIMPUFF è doveroso ricordare i modelli statunitensi sviluppati grazie all'U.S. Environmental Protection Agency ed in particolare INPUFF e MESOPUFF (Benkley e Bass 1979; Scire e al. 1994a, 1994b). Durante lo sviluppo di questi modelli si è assistito al diminuire dell'interesse sul fronte dell'emergenza nucleare e al crescere dell'interesse sul fronte dell'inquinamento atmosferico, aumentandone la portata operativa. Il loro utilizzo, accoppiato con una descrizione sempre più accurata sia del campo di vento che della turbolenza, ha mostrato come la ricostruzione della distribuzione spaziale e temporale della concentrazione media dei diversi inquinanti (o radionuclidi) emessi soprattutto da un numero limitato di sorgenti di tipo puntuale (che è poi una buona schematizzazione di una tipica realtà industriale) siano molto realistiche anche con potenzialità di calcolo limitate. E ciò ha rafforzato la loro posizione nell'universo dei modelli di dispersione. Oggi, con potenze di calcolo inimmaginabili solo pochi decenni orsono, la loro importanza è gradualmente diminuita a favore dei Modelli Lagrangiani a Particelle che, proprio in quei decenni, hanno raggiunto la loro maturità teorica.

Oggi il *Modello Puff* più noto è sicuramente il modello CALPUFF che dagli anni '90 ad oggi è stato mantenuto operativo ed aggiornato costantemente e ancora oggi è spesso un utile strumento di lavoro nella ricostruzione dell'impatto di insediamenti industriali. Nel presentare nei punti che seguono la filosofia e la teoria di un tipico Modello non stazionario Puff faremo riferimento proprio a CALPUFF nella versione documentata da Scire e al. (2000). Come si vedrà, la soluzione *puff* dell'equazione Euleriana del trasporto e della dispersione turbolenta degli inquinanti in aria è solo il punto di partenza teorico sopra il quale è stato costruito, come nel caso dei Modelli Gaussiani e Ibridi, un ponderoso edificio semi-empirico (che presenteremo solo in parte) capace di trattare ciò che la soluzione teorica ignorava, per esempio il *plume rise* dei rilasci, le sorgenti di tipo non puntuale, la deposizione secca ed umida e una limitatissima chimica dell'atmosfera. Va poi ricordato che un posto rilevante tra i Modelli Puff realizzati è occupato dal modello SCIPUFF (Sykes e al., 1998) che probabilmente rappresenta la realizzazione teoricamente più raffinata ed avanzata di un modello *puff*, fluidodinamicamente più corretta di CALPUFF. In tale modello è stata introdotta recentemente una dettagliata chimica dell'atmosfera (Chowdhury e al., 2015) che lo rende unico nel suo genere. Sfortunatamente la disponibilità pratica di SCIPUFF è molto ridotta e di conseguenza il suo uso nelle applicazioni pratiche piuttosto limitato.

Infine, vale la pena ricordare alcuni lavori teorici di particolare importanza quali quello di Mikkelsen e al (1987), quello di Thomson e Manning (2001) e quello di Luhar A.K. (2011). Come vedremo, Luhar e Thomson saranno i protagonisti indiscussi dell'affascinante avventura modellistica che ha portato ai Modelli Lagrangiani a Particelle che, a buon diritto, possiamo considerare i veri eredi dei modelli *puff*.

In questo capitolo si cercherà di presentare nel modo il più corretto possibile la filosofia e la teoria che sta dietro un tipico *Modello Puff* tradizionale come CALPUFF e ci accennerà ad alcune interessanti evoluzioni introdotte dal modello SCIPUFF. Infatti, inizieremo questa presentazione con una introduzione fenomenologica e logica di un modello *puff*, subito seguita da una

discussione della sua struttura matematica ed algoritmica che, partendo dalla soluzione *puff* dell'Equazione Euleriana del trasporto e della diffusione turbolenta di uno scalare emesso da una sorgente puntuale, si sviluppa gradualmente introducendo tutti quegli elementi semiempirici che permettono di passare da una pura soluzione teorica in condizioni estremamente idealizzate ad un modello matematico di dispersione vero e proprio applicabile alla maggior parte delle situazioni reali. Concluderemo, infine, il Capitolo mostrando sinteticamente le evoluzioni teoriche del concetto di Modello Puff secondo la visione di SCIPUFF.

21.1 UN'INTRODUZIONE FENOMENOLOGICA

L'elemento essenziale su cui si basa la famiglia di *Modelli Puff* è il fatto di ritenere che qualsiasi emissione di inquinante, continua o meno, da parte di una sorgente puntuale reale localizzata in un punto $P(x,y,z)$ dello spazio ed al tempo t possa essere vista come l'emissione in successione di una sequenza di *piccoli sbuffi di gas* (*puff* appunto). Tali porzioni di fumo, una volta emessi, evolvono indipendentemente nello spazio e nel tempo in base alle modalità con cui vengono emessi (velocità verticale e temperatura di emissione, diametro del camino) ed in base alle condizioni meteorologiche medie ed alla turbolenza che incontrano nel loro cammino. Questa *filosofia* è ben supportata dalle evidenze sperimentali. La **Fig. 21.1** mostra il fumo emesso durante un incendio e, come si nota, la sua modellizzazione mediante l'emissione di *puff* in sequenza è decisamente immediata.



Fig. 21.1: emissione di fumo da un incendio al suolo (S. Listrani, Arpa Lazio)

Consideriamo, per semplicità espositiva, una sorgente puntuale localizzata in un certo punto dello spazio in cui si abbia un'emissione di una sostanza (inquinante) variabile nel tempo e di durata finita. Ipotizziamo che $q(t)$ sia il tasso di emissione di tale sorgente. La funzione $q(t)$ potrà essere della forma più disparata:

- potrebbe essere una delta di Dirac $\delta(t-t_0)$ e quindi rappresentare un'emissione tutta concentrata in un istante t_0 ben preciso. Questa potrebbe essere un modo per modellizzare le emissioni derivanti da un'esplosione;

- potrebbe essere costante nel tempo e ciò rappresenterebbe una classica sorgente puntuale di tipo industriale asservita ad un impianto a funzionamento continuo;
- potrebbe essere una funzione qualsiasi, per esempio potrebbe essere nulla per $t < t_1$ (istante dell'inizio della situazione incidentale), potrebbe evolvere secondo una funzione $q(t)$ di vario genere fino ad un istante t_2 in cui si annulla (istante in cui le operazioni di contenimento delle emissioni hanno raggiunto il loro scopo).

Per essere più generali consideriamo proprio quest'ultima modalità emissiva, propria di un incendio o comunque di una situazione incidentale ed una generica sostanza inquinante. Tra la quantità totale di inquinante $Q(t_1, t_2)$ emessa nell'intervallo di tempo $t_2 - t_1$ ed il tasso di emissione variabile nel tempo $q(t)$ deve inevitabilmente valere la relazione:

$$Q(t_1, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} q(t) \cdot dt \quad [21.1a]$$

La logica del modello prevede che tale emissione nell'intervallo di tempo $t_1 \div t_2$ venga simulata dall'emissione dalla sorgente di una serie di N puff, uno di seguito all'altro. Ad ogni generico puff j -esimo verrà quindi attribuito una quantità di sostanza inquinante ΔQ_j anche variabile da puff a puff. Comunque, se il puff j -esimo rappresenta l'emissione nell'intervallo temporale $t_{j-1} \div t_j$, il suo contenuto di sostanza inquinante è legata al tasso di emissione della sorgente da:

$$\Delta Q_j = \int_{t_{j-1}}^j q(t) \cdot dt \quad [21.1b]$$

e naturalmente:

$$Q(t_1, t_2) = \sum_{j=1}^N \Delta Q_j \quad [21.1c]$$

Nel caso più semplice in cui nel periodo $t_1 \div t_2$ vengano emessi N puff aventi ciascuno il medesimo carico di sostanza inquinante, allora:

$$\Delta Q_j = \frac{q \cdot (t_2 - t_1)}{N} \quad [21.1d]$$

È evidente come un puff sia di fatto una *particella* di aria in qualche modo *marcata* dalla presenza dell'inquinante nel suo interno. Dal punto di vista concettuale:

- ciascun puff, una volta emesso, incontra lungo il proprio cammino un campo di vento medio, in generale variabile nello spazio e nel tempo, che ne determina il *trasporto*. Da questo punto di vista, nel puff è necessario individuare un *punto di riferimento* che altro non è che il suo baricentro $P_c(x_c, y_c, z_c, t)$ ed il trasporto del puff sarà quindi completamente descritto dalla traiettoria descritta dal proprio baricentro nello spazio, una traiettoria completamente deterministica soggetta alle leggi della cinematica;
- questa *particella di aria* contenente la sostanza emessa, cioè il puff, durante la sua vita varierà la propria dimensione. Sul labile concetto di dimensione del puff ritorneremo tra poco. Il fatto che il puff aumenti la propria dimensione con l'evolvere del tempo, come già descritto al Capitolo 18, è il risultato dell'interazione di questa porzione marcata di aria con i vortici turbolenti presenti nel *PBL*. In particolare, i vortici turbolenti dotati di una dimensione caratteristica non superiore alla dimensione caratteristica del puff verranno progressivamente inglobati al suo interno introducendo in esso dell'aria priva della sostanza emessa. Ciò produce, da un lato, un suo aumento dimensionale e, dall'altro, la diminuzione della sua concentrazione media di inquinante. I modelli puff classici, in generale, ignorano l'azione dei vortici di grandi dimensioni, mentre tengono conto

dell'azione di quelli a dimensione media e piccola, ipotizzando una diffusione turbolenta del *puff* stesso che determina un suo aumento dimensionale.

In pratica, un generico *Modello Puff* segue e studia l'evoluzione nello spazio e nel tempo di ciascun *puff* emesso da ciascuna sorgente presente in un dato dominio di calcolo, calcolando la traiettoria del baricentro di ciascuno e la rispettiva diffusione turbolenta.

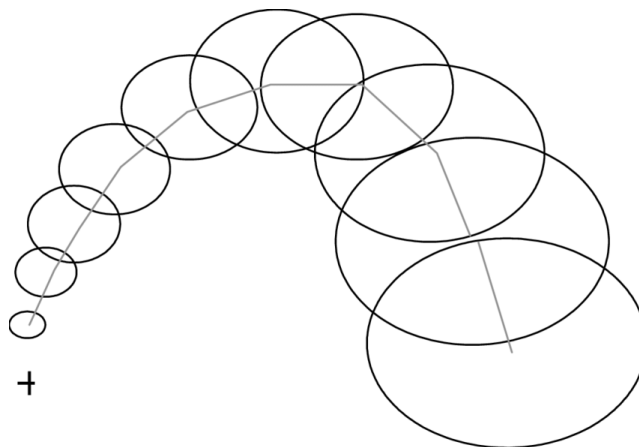


Fig. 21.2: l'evoluzione nello spazio e nel tempo di un puff emesso

L'elemento principale di questo tipo di modello è dunque il *puff* che quindi è di fatto un'entità astratta e deterministica caratterizzata dagli elementi seguenti (Fig. 21.1):

- un baricentro (centroide) che rappresenta il punto caratteristico (di riferimento) di questa struttura, l'elemento che evolve nel tempo in termini rigorosamente deterministici, trasportato rigidamente dal campo medio tridimensionale del vento. All'istante iniziale, quando viene emesso, la posizione del baricentro coincide esattamente con la posizione della sorgente che l'ha emesso;
- delle condizioni iniziali di moto, che rappresentano le modalità con cui è stato emesso dalla sorgente. In pratica queste condizioni si riducono ad una velocità ascensionale determinata dal galleggiamento dovuto alla differente temperatura (e/o densità) posseduta dal gas di cui è costituito il *puff* emesso rispetto alla temperatura dell'aria circostante ed alla velocità vera e propria di emissione (in generale diretta verso l'alto). Tali condizioni verranno progressivamente dimenticate dal *puff* con l'aumentare della sua età (cioè al tempo trascorso dalla sua emissione) a causa del fatto che, progredendo il tempo, si realizzerà un progressivo inglobamento dell'aria ambiente entro il *puff* con una conseguente e progressiva perdita di identità del *puff* stesso;
- una sua caratteristica struttura dimensionale. È qui che le similitudini tra il concetto di particella di aria usata in meteorologia e *puff* cessano. In realtà si ipotizza che il *puff* non sia un'entità delimitata con precisione nello spazio, ma piuttosto un'entità tridimensionale (che potremmo immaginarci come un ellissoide) che, rispetto ad un sistema di assi cartesiani ortogonali centrati sul baricentro e con l'asse x diretto nella direzione del vento medio locale, presenta una concentrazione di inquinante di forma Gaussiana in ognuna delle direzioni coordinate con il valore massimo posto in corrispondenza del baricentro. In questo senso, la dimensione fisica del *puff* è sempre infinita, anche se la maggior parte dell'inquinante costituisce una sorta di nuvola ellissoidale centrata attorno al baricentro. In termini pratici, potremmo definire i confini esterni ellissoidali di un *puff* come il luogo dei punti dello spazio in cui la concentrazione raggiunge una frazione predefinita (per esempio 0.001) di quella massima corrispondente al baricentro. Inizialmente tale nuvola è molto densa attorno al baricentro, poi col tempo avviene l'interazione coi vortici del *PBL*

e quindi un progressivo inglobamento di aria ambiente che aumenta la deviazione standard delle tre distribuzioni Gaussiane e quindi una diffusione turbolenta della nuvola. Tale aumento delle deviazioni standard (e quindi tale aumento dimensionale del *puff*) dipende dalla sua età (dal tempo, cioè, trascorso dalla sua emissione) e dal livello di convettività incontrato dal *puff* nel suo cammino entro il *PBL*. Questa struttura, come si è visto capitare per il *plume*, avrà un'interazione col suolo e con la sommità del *PBL* ed in qualche modo dovrà deformare la propria geometria per tener conto delle riflessioni conseguenti a tali interazioni.

Ogni modello di questa famiglia prende come riferimento spaziale un dominio di calcolo tridimensionale entro cui seguire e studiare l'evoluzione dei vari *puff* emessi dalle diverse sorgenti attive nel dominio. Visto che la caratteristica principale di questa famiglia di modelli è quella di non essere stazionari, è frequente il loro impiego nella simulazione della dispersione di inquinanti a mesoscala e ciò comporta quindi che il dominio di calcolo sia di molto superiore a quello tipico di modello stazionario (Gaussiano o meno). Per semplicità e senza ledere la generalità della discussione, si può ipotizzare che tale dominio sia un parallelepipedo regolare riferito ad un sistema di riferimento cartesiano congruente con le consuetudini meteorologiche (si veda Cap. 1) e con i lati relativi allo spigolo SW paralleli agli assi coordinati. La frontiera inferiore di tale dominio è costituita dal suolo che, a priori, potrà essere caratterizzato anche da orografia piuttosto rilevante.

Anche se lo studio della traiettoria dei *puff* non richiede una grigliatura del dominio di calcolo, tuttavia per la determinazione della concentrazione media al suolo dell'inquinante che si sta considerando, è necessario poter disporre almeno di una griglia bidimensionale localizzata alla superficie inferiore del dominio di calcolo (suolo) ai cui nodi verrà stimata la concentrazione media di inquinante dovuta a tutti i *puff* presenti nel dominio ai vari istanti considerati. Va comunque sottolineato che il funzionamento di qualsiasi modello *puff* è subordinato alla conoscenza del campo di vento medio e del campo di turbolenza, campi che potranno solo derivare dall'impiego esterno di opportuni modelli di *PBL* (prognostici o diagnostici; si veda per esempio quanto detto al Cap. 7) i quali richiedono inevitabilmente una griglia di calcolo. Essa potrà essere a priori qualsiasi, purché contenga il dominio di calcolo usato per il modello *puff*. Detto ciò, il modello opera come segue:

- si considera una successione di istanti temporali t_i , ciascuno separato da un intervallo Δt a partire da un istante iniziale t_0 . Δt può essere più o meno piccolo a seconda del livello di precisione desiderato nella simulazione;
- ad ogni istante t_i deve essere noto il campo tridimensionale del vento medio in tutto il dominio spaziale di interesse e si devono conoscere anche i parametri che caratterizzano la turbolenza del *PBL*. I campi medi meteorologici e micrometeorologici presuppongono un tempo di mediazione che, a rigor di logica, dovrebbe essere dello stesso ordine di grandezza di Δt . Almeno in teoria i parametri micrometeorologici sono costituiti dal campo tridimensionale delle varianze delle tre componenti del vento, dall'altezza della sommità del *PBL* e dai parametri che caratterizzano la turbolenza del *SL*;
- a ciascun istante t_i si emette da ogni sorgente considerata (che in questa discussione sarà di fatto una sorgente puntuale) uno *puff* ciascuno contenente una quantità di inquinante tale da rispettare per ogni sorgente la (21.1c) se si ipotizza per semplicità che in Δt il tasso di emissione della sorgente sia pressoché costante. Oltre a ciò, ciascun *puff* sarà caratterizzato da una ben precisa condizione iniziale rappresentabile come una velocità ascensionale iniziale, un *buoyancy flux* ed un *momentum flux*, dipendenti dalle modalità con cui l'inquinante viene emesso da ciascuna sorgente;
- all'istante t_i , il modello considera ciascun *puff* esistente entro il dominio. Se i è un generico *puff* di questi, il modello per prima cosa calcola la nuova posizione del suo baricentro. Se la posizione del *puff* si viene a collocare al di fuori del dominio di calcolo tale *puff*

verrà eliminato e non verrà preso in considerazione nel proseguo della simulazione. Se invece il *puff* resta nel dominio di calcolo, si calcola il valore corrente delle tre deviazioni standard, tenuto conto del valore che il campo di vento e di turbolenza presenta in corrispondenza del baricentro del *puff*;

- all'istante t_i il modello stima l'effetto dei vari processi di impoverimento che ciascun *puff* subisce (deposizione secca ed umida ed eventualmente trasformazioni chimiche) che avranno come risultato evidente una perdita di massa di inquinante da parte del *puff*;
- all'istante t_i il modello prenderà in considerazione ciascun *puff* e calcolerà il suo contributo di concentrazione media dell'inquinante in esame in ogni nodo della griglia bidimensionale posta al suolo e su cui si viene a calcolare la distribuzione spaziale di inquinamento. Tale contributo verrà opportunamente combinato con il contributo derivante dagli altri *puff* presenti nel dominio ed eventualmente con un valore di *background* in modo da determinare la concentrazione media in ogni nodo della griglia di calcolo.

Quanto qui presentato è la semplificazione della procedura operativa messa in atto da ogni modello di questo tipo. Come si vede, il modello non è stazionario, visto che tiene conto esplicitamente e naturalmente sia della variazione nel tempo dei tassi di emissione delle sorgenti presenti sia delle condizioni meteorologiche e micrometeorologiche. Ciò costituisce però anche un problema operativo importante: un modello *puff*, infatti, non può operare senza un modello meteorologico di *PBL* (nella maggioranza dei casi, un modello di tipo diagnostico) che sia in grado di fornire ai vari istanti desiderati tutti i campi meteorologici e micrometeorologici necessari al suo funzionamento.

21.2 IL MODELLO CLASSICO PER UN PUFF SINGOLO

Tutti i Modelli semiempirici Puff vedono ogni emissione da una sorgente come una continua espulsione di entità denominate *puff* che, al di là della loro parentela formale con la soluzione *puff* dell'equazione Euleriana del trasporto e della dispersione turbolenta di un gas in aria, sono definibili in realtà come entità spaziali individuali a cui sono attribuite alcune proprietà fisiche ben precise:

- al *puff* viene attribuita all'emissione una massa di sostanza emessa dalla sorgente,
- il *puff* è una struttura spaziale teoricamente di dimensioni infinite entro cui questa massa viene distribuita secondo una distribuzione che, come vedremo, può essere assunta almeno in prima battuta come Gaussiana, ma che comunque è centrata attorno ad un punto spaziale ben preciso che è il baricentro (o centroide) del *puff*,
- il centroide del *puff* ha due caratteristiche importanti. La prima caratteristica è la sua mobilità nello spazio. Per questo, il centroide del *puff* evolve nello spazio trascinato passivamente dal moto medio delle masse d'aria, mentre è indifferente alle fluttuazioni turbolente delle componenti del moto. Questo comportamento è sempre vero nelle direzioni orizzontali, mentre in verticale a questo comportamento passivo rispetto all'ambiente esterno si somma un comportamento dettato dalla *memoria* delle condizioni di emissione e questa è la seconda caratteristica del centroide del *puff*. In pratica, se i fumi di cui il singolo *puff* fa parte presentano una temperatura superiore alla temperatura dell'ambiente circostante e/o se questi fumi sono dotati all'emissione di una velocità, normalmente ascensionale, allora il centroide del *puff* ricorda queste condizioni iniziali e sovrappone al movimento verticale passivo dovuto al campo di moto medio un ulteriore movimento, normalmente verticale, dovuto alle condizioni di emissione, che si riduce di importanza col passare del tempo e quindi con l'allontanarsi dal punto di emissione. È immediato

rendersi conto che se si emettono contemporaneamente dalla stessa sorgente due *puff* identici, essi avranno una *vita* completamente identica, in pratica seguiranno la medesima traiettoria e mostreranno la medesima variazione dimensionale. Ciò è l'inevitabile conseguenza del fatto che un *puff* è un'entità del tutto deterministica;

- il centroide del *puff* segue quindi una traiettoria deterministica nello spazio e nel percorrerla si *trascina* l'intera struttura spaziale, l'intero *puff* quindi. Se il centroide del *puff* è del tutto indifferente alle fluttuazioni turbolente delle componenti del moto, il *puff* nel suo complesso è totalmente dominato dalle fluttuazioni turbolente e *reagisce* ad esse aumentando la propria dispersione nelle tre direzioni cardinali attorno al centroide del materiale trasportato. In pratica, se la distribuzione della concentrazione media nel *puff* è descritta da una Gaussiana, l'interazione del *puff* con le fluttuazioni turbolente fa aumentare la deviazione standard della distribuzione in ognuna delle direzioni, abbassandone il valor medio.

Questa è la descrizione fenomenologica di un tipico Modello Puff e nei punti che seguono tale descrizione verrà formalizzata matematicamente.

Comunque, da quanto si è detto, per descrivere matematicamente l'evoluzione di un singolo *puff* nel tempo e nello spazio è naturale trattare separatamente l'evoluzione spazio-temporale del baricentro del *puff* (che evolve seguendo le normali leggi della cinematica) e l'evoluzione della struttura interna del *puff*, cioè della distribuzione tridimensionale della sua concentrazione media relativa al suo baricentro che deriva dall'*entrainment* dell'aria circostante il *puff* causata dalla turbolenza. L'evoluzione della traiettoria del baricentro del *puff* (o del suo centroide che è lo stesso) e l'evoluzione della distribuzione spaziale della concentrazione media di inquinante trasportato dal *puff* attorno al baricentro sono nella logica dei *Modelli Puff* due *storie parallele che non interferiscono l'una con l'altra*, e ciò ci permette di farne una trattazione separata. Entrambe sono processi considerati rigorosamente deterministici. Per semplificare, però, la trattazione consideriamo inizialmente un suolo paradigmatico, cioè perfettamente piano. Va sottolineato che quanto verrà presentato nei punti che seguono si basa prevalentemente sulla teoria utilizzata da CALPUFF (Scire e al., 2000).

21.1.1 IL MOVIMENTO DEL BARICENTRO DI UN SINGOLO PUFF

Il movimento del baricentro di un singolo *puff* emesso da una generica sorgente puntuale all'istante iniziale t_0 dipende da due distinte cause fisiche. In primo luogo il baricentro è, a tutti gli effetti, per prima cosa un punto materiale che rispetta la Cinematica e quindi segue passivamente il movimento medio delle masse d'aria. In un punto $P(x,y,z)$ dello spazio e al tempo t generico, il movimento medio delle masse d'aria è rappresentato dal vettore vento medio $\mathbf{U} = (U,V,W)$. Si ricordi che, almeno in teoria, il tempo di mediazione caratteristico del campo di moto medio dovrebbe essere del medesimo ordine di grandezza dell'intervallo Δt che separa l'emissione di due *puff* successivi. Se il suolo è piatto, nelle sue vicinanze W è nullo per la *no-slip condition*. Comunque, in condizioni normali, anche lontano dal suolo W è di piccola entità e perciò, almeno in prima approssimazione, può essere trascurato. Questo moto passivo del *puff* nello spazio alla mercè del campo di vento medio è vera solo nel caso in cui il *puff* sia passivo, cioè nel caso in cui la sua temperatura sia esattamente uguale alla temperatura ambiente e la sua velocità all'emissione sia esattamente nulla. In caso contrario, al moto passivo del *puff* concorde con il campo medio si sovrappone inevitabilmente una velocità ascensionale di galleggiamento (quindi positiva) derivante dalla sua *buoyancy* e dalla sua quantità di moto iniziale che si somma alla eventuale velocità verticale media del vento. Nel caso in cui, però, la sostanza trasportata dal *puff* è materiale particolato caratterizzato da un diametro aerodinamico dato, allora si dovrà tener conto anche della velocità di sedimentazione gravitazionale, come si è visto al Cap. 17.

21.1.1.1 Traiettorie cinematica di un singolo puff

Ad un certo istante t successivo all'istante di emissione del *puff* si conosca il campo di vento medio $U(x,y,t) = (U,V,W)$ variabile da punto a punto nel dominio di calcolo. Per il momento trascuriamo ogni possibile galleggiamento del *puff*. Se il *puff* si muove passivamente nell'aria, allora la sua velocità, che è pari alla derivata temporale della posizione del baricentro (x_c, y_c, z_c) , dovrà inevitabilmente essere identica alla velocità locale delle masse d'aria, cioè:

$$\begin{aligned}\left. \frac{dx_c}{dt} \right|_t &= U(x_c, y_c, z_c, t) \\ \left. \frac{dy_c}{dt} \right|_t &= V(x_c, y_c, z_c, t) \\ \left. \frac{dz_c}{dt} \right|_t &= W(x_c, y_c, z_c, t)\end{aligned}\quad [21.2a]$$

Quindi, integrando le equazioni del moto nell'intervallo di tempo Δt , la nuova posizione del baricentro sarà determinata da:

$$\begin{aligned}x_c(t + \Delta t) &= x_c(t) + \int_t^{t+\Delta t} U(x_c, y_c, z_c, \tau) \cdot d\tau \\ y_c(t + \Delta t) &= y_c(t) + \int_t^{t+\Delta t} V(x_c, y_c, z_c, \tau) \cdot d\tau \\ z_c(t + \Delta t) &= z_c(t) + \int_t^{t+\Delta t} W(x_c, y_c, z_c, \tau) \cdot d\tau\end{aligned}\quad [21.2b]$$

In pratica non si hanno gli elementi per poter calcolare in maniera esatta gli integrali presenti nelle (21.2b) e risulta quindi indispensabile utilizzare al loro posto uno schema di tipo numerico che utilizza i valori del vettore vento noti in una griglia discreta. Ciò inevitabilmente comporterà errori nella determinazione della nuova posizione del centroide del *puff*, sia derivanti dall'integrazione numerica del sistema di equazioni che ne determinano la traiettoria, sia a causa della parziale conoscenza con cui sono noti i campi meteorologici. Questo tema è ben noto in meteorologia quando si calcolano le traiettorie di particelle d'aria e in Stohl (1998) viene presentata una panoramica esaustiva su tale problema. Un buon compromesso tra precisione ed economicità di calcolo si ha impiegando un algoritmo di tipo *predictor-corrector* che:

- nel primo step calcola la prima approssimazione della nuova posizione del baricentro del *puff* con il normale metodo di Eulero *forward*:

$$\begin{aligned}x_1 &= x_c(t) + U(x_c, y_c, z_c, t) \cdot \Delta t \\ y_1 &= y_c(t) + V(x_c, y_c, z_c, t) \cdot \Delta t \\ z_1 &= z_c(t) + W(x_c, y_c, z_c, t) \cdot \Delta t\end{aligned}\quad [21.2c]$$

- e nel secondo step, utilizzando la prima approssimazione calcola la posizione definitiva con le relazioni:

$$\begin{aligned}x_c(t + \Delta t) &= x_c(t) + U(x_1, y_1, z_1, t) \cdot \Delta t \\ y_c(t + \Delta t) &= y_c(t) + V(x_1, y_1, z_1, t) \cdot \Delta t \\ z_c(t + \Delta t) &= z_c(t) + W(x_1, y_1, z_1, t) \cdot \Delta t\end{aligned}\quad [21.2c]$$

Questo è uno dei tanti possibili schemi di calcolo della traiettoria del baricentro di un *puff* che però risulta essere un buon compromesso tra precisione ed economicità di calcolo.

Ci sono alcune ragioni per cui il baricentro del *puff* non segue passivamente il moto medio delle masse d'aria. Il caso più comune è costituito da un *puff* che all'emissione è caratterizzato da

una temperatura propria e/o da una velocità ascensionale propria diverse da quelle dell'aria circostante. Questo è il tipico caso di *puff* emessi dal camino di una centrale termoelettrica o da un impianto di combustione. Un'altra situazione tipica è costituita da un *puff* che contiene materiale particolato dotato di una velocità di sedimentazione gravitazionale propria. In generale, se il *puff* ha un galleggiamento iniziale, ad ogni istante t possiede una velocità verticale propria (positiva) w_p , che tratteremo dettagliatamente al punto successivo e che diminuirà progressivamente con l'allontanarsi dal punto di emissione, ed una velocità di sedimentazione gravitazione w_g (negativa) che, dipendendo solo dalla dimensione granulometrica e dalla densità del particolato, resterà costante. Quindi, in generale, le (21.2c) si modificheranno in

$$\begin{aligned} x_c(t + \Delta t) &= x_c(t) + U(x_1, y_1, z_1, t) \cdot \Delta t \\ y_c(t + \Delta t) &= y_c(t) + V(x_1, y_1, z_1, t) \cdot \Delta t \\ z_c(t + \Delta t) &= z_c(t) + [W(x_1, y_1, z_1, t) + w_p + w_g] \cdot \Delta t \end{aligned} \quad [21.2d]$$

A questo punto, per concludere la descrizione dell'evoluzione nello spazio e nel tempo del baricentro (o centroide) di un *puff* è necessario studiare quantitativamente l'effetto derivante dalla sua capacità di galleggiamento rispetto all'ambiente esterno.

21.1.1.2 Il plume-rise e la velocità ascensionale di un puff

Per giungere a stimare la velocità ascensionale del baricentro di un *puff* dotato all'emissione di una quantità di moto e di un flusso di galleggiamento iniziale viene utilizzato lo stesso apparato teorico-semiempirico utilizzato per il plume rise nel caso dei *Modelli Stazionari Gaussiani*, cioè la teoria formulata da Briggs (1975).

Immaginiamo di individuare un singolo *puff* in un pennacchio di fumo emesso da una ciminiera industriale (o da un'esplosione in un impianto) avente un diametro interno D ed altezza h_s rispetto al suolo. Il *puff* possiederà le medesime caratteristiche fisiche dei fumi cui appartiene ed in particolare la loro temperatura T e la loro velocità ascensionale w_f . Qui non si considerano fumi emessi in direzioni diverse da quella verticale. Da questo momento isoliamo il *puff* del resto dei fumi (che rappresenteranno altri *puff*) e cerchiamo di capire cosa comporta l'avere queste caratteristiche fisiche all'emissione.

La prima interazione il *puff* l'ha proprio all'emissione. Sia U_s la velocità media del vento alla quota e all'istante dell'emissione. Se il rapporto $w_f/U_s \leq 1.5$ (cioè se siamo in una condizione di vento molto teso) il *puff*, così come il resto dei fumi emessi, subisce quello che viene denominato *stack-tip downwash*. In pratica, il *puff* verrà catturato dalla scia della ciminiera e verrà ributtato verso il basso. Il risultato netto di tutto ciò è che la quota efficace del centroide del *puff* all'emissione sarà:

$$z_c(t_0) = \begin{cases} h_s + 2D \cdot \left(\frac{w_f}{U_s} - 1.5 \right) & \text{se } w_f/U_s < 1.5 \\ h_s & \text{se } w_f/U_s > 1.5 \end{cases} \quad [21.3]$$

Il *puff* emesso alla quota z_c (data dalla relazione precedente) è dotato sia di un *buoyancy flux* iniziale F_0 che di un *momentum flux* M_0 iniziale dati da:

$$F_0 = w_f \frac{D^2}{4} \cdot \frac{T - T_a}{T} \quad M_0 = \frac{T_a}{T} \cdot w_f^2 \cdot \frac{D^2}{4} \quad [21.4]$$

Naturalmente se la temperatura dei fumi T non è superiore a quella dell'aria T_a , $F_0 = 0$.

Nelle situazioni convettive o adiabatiche, indicando con x la distanza percorsa dal centroide del *puff* lungo la direzione sottovento (che per semplicità ipotizziamo coincida con l'asse x), l'innalzamento del baricentro del *puff* h_p può essere descritto dalla relazione generale seguente:

$$h_p = \left[3M_0 x / (\beta_j U_s)^2 + 3F_0 x^2 / (2\beta_j^2 U_s^3) \right]^{1/3} \quad [21.5a]$$

dove U_s è la velocità del vento alla quota di emissione z_c , β vale circa 0.6 e β_j (*jet entrainment*

coefficient) risulta dato da:

$$\beta_j = 1/3 + U_s/w_f \quad [21.5b]$$

È facile verificare che la (21.5a) prevede un innalzamento del centroide del *puff* che cresce all'infinito col crescere della distanza sottovento x , cosa totalmente irrealistica, ma diretta conseguenza delle semplificazioni fisiche adottate per ottenere la (21.5a). In maniera semiempirica, però, è possibile quantificare quando di fatto l'innalzamento cessa. In pratica h_p si stabilizza ad un valore sostanzialmente costante ad una distanza sottovento x_f pari a:

$$x_f = \begin{cases} 3.5 \cdot x^* & \text{se } F_0 > 0 \\ 4D \cdot \frac{w_f + 3U_s}{w_f U_s} & \text{se } F_0 = 0 \end{cases} \quad [21.5c]$$

dove:

$$x^* = \begin{cases} 14 \cdot F_0^{5/8} & \text{se } F_0 \leq 55 \text{ m}^4 \text{s}^{-3} \\ 34 \cdot F_0^{2/5} & \text{se } F_0 > 55 \text{ m}^4 \text{s}^{-3} \end{cases} \quad [21.5d]$$

Riassumendo, nelle situazioni convettive o adiabatiche l'innalzamento verticale del *puff* dovuto al galleggiamento iniziale meccanico e termico è dato dalla (21.5a) finché la distanza sottovento percorsa dal *puff* non è superiore a x_f . Per distanze sottovento superiori l'innalzamento resta costante. Quindi la velocità ascensionale w_p presente nella terza delle (21.2d) e posseduta dal centroide del *puff* tra il tempo t , quando il centroide si trova alla distanza $x(t)$, ed il tempo $t+\Delta t$, quando il centroide si trova alla distanza sottovento $x(t+\Delta t)$, può essere espressa con buona approssimazione da:

$$w_p = \frac{h_p(x_{t+\Delta t}) - h_p(x_t)}{\Delta t} \quad [21.6]$$

se il *time-step* Δt è sufficientemente piccolo.

Nelle condizioni stabili caratterizzate dal parametro di stabilità S espresso in termini di gradiente di temperatura potenziale virtuale θ :

$$S = \frac{g}{T_a} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad [21.7a]$$

l'innalzamento del centroide del *puff* viene ancora una volta stimato con la relazione generale (21.5a) senza, però, che venga superato il valore di livellamento dato pari a:

$$z_{sf} = [3 M_0 / (\beta_j^2 U_s S^{1/2}) + 6 F_0 / (\beta_j^2 U_s S)]^{1/3} \quad [21.7b]$$

dove β_2 vale 0.36. La determinazione della velocità verticale del centroide del *puff* verrà sempre stimata con la (21.6) solo che questa volta la relazione utilizzata per $h_p(x)$ dovrà essere quella congruente con le situazioni stabili.

Tutte queste relazioni sono valide per velocità del vento U_s superiori a $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. In caso contrario:

- nelle situazioni convettive e adiabatiche se $U_s \leq 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, comunque si pone $U_s = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Si usa poi la metodologia sopra descritta per la stima di w_p utilizzando però questo valore limite per la velocità media del vento all'emissione;
- nelle situazioni stabili si utilizza sempre la medesima metodologia sopra descritta, utilizzando ancora una volta la (21.5a) per la stima di h_p che però non deve superare il valore limite determinato dalla relazione:

$$z_{sf} = 4 \frac{F_0^{1/4}}{S^{3/8}} \quad [21.7c]$$

In CALPUFF Scire e al. (2000) cercano di fornire informazioni quantitative sull'innalzamento del centroide di un *puff* quando è presente un'inversione in quota basandosi sulla teoria di

Manins (1979) dedotta da esperimenti di laboratorio in *water tank*. La metodologia proposta è piuttosto contorta e per i suoi dettagli rimandiamo al riferimento citato.

Un'altra situazione di reale interesse pratico è l'interazione dei *puff* emessi da una sorgente con le strutture edilizie vicine ad essa (per esempio capannoni industriali prossimi alle ciminiere da cui vengono emessi i fumi inquinanti). CALPUFF tratta questa situazione con una complessa metodologia mutuata da quella impiegata nei *Modelli Gaussiani Plume* per cui si rimanda ancora una volta a Scire e al. (2000).

Come abbiamo visto nel caso dei Modelli Stazionari Gaussiani, sono state proposte ed utilizzate molte altre strategie per la determinazione del plume rise ed esse potrebbero essere adottate anche da un Modello Puff. Per esempio si potrebbe utilizzare il modello integrale di plume rise descritto al punto 19.2.2, il che significa integrare un sistema di equazioni differenziali che, pur aumentando il realismo della simulazione, contribuiscono ad un aumento sostanziale dei tempi di calcolo.

21.1.2 LA STRUTTURA DI UN PUFF

Studiato e modellizzato il movimento del centroide di un singolo *puff* emesso istantaneamente da un sorgente puntuale, a questo punto è necessario mettere a punto un modello semiempirico che ne descriva la sua struttura interna. L'entità astratta *puff*, per come è risultata dalla soluzione *puff* dell'equazione di conservazione Euleriana, è un volume di aria centrato attorno al centroide in cui la concentrazione media presenta profili Gaussiani nelle tre direzioni cartesiane e per cui è possibile individuare il luogo geometrico dei punti in cui la concentrazione media di materiale raggiunge un valore pari ad una frazione della concentrazione massima (che si colloca in corrispondenza del baricentro). Questa superficie tridimensionale chiusa a forma di ellissoide così individuata può essere identificata proprio con il volume del *puff*.

Nei punti che seguono, partendo proprio dalla soluzione *puff* dell'equazione Euleriana di conservazione, viene sviluppato un modello che descrive come la dimensione di un *puff* in situazioni non idealizzate si espanda nel tempo e come la massa attribuita a questo singolo *puff* nell'emissione istantanea della sorgente puntuale ideale diminuisca nel tempo per l'intervento della deposizione secca, costantemente attiva, e della deposizione umida nelle situazioni in cui si ha pioggia al suolo.

21.1.2.1 La soluzione analitica *puff* dell'equazione Euleriana della dispersione

Se si considera una sostanza gassosa non reattiva e si trascurano i processi di deposizione, l'Equazione Euleriana scritta in normali coordinate cartesiane e che descrive l'evoluzione nello spazio e nel tempo della sua concentrazione media (d'insieme) C presenta la forma seguente, una volta utilizzata un'opportuna chiusura dei flussi turbolenti:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U \cdot \frac{\partial C}{\partial x} + V \cdot \frac{\partial C}{\partial y} + W \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = K_{xx} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + K_{yy} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + K_{zz} \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + S(x, y, z, t) \quad [21.8a]$$

In essa, U , V e W sono le componenti della velocità media dell'aria, K_{xx} , K_{yy} e K_{zz} sono i coefficienti di diffusività turbolenta e S è il generico termine di sorgente. Il campo medio del moto (U, V, W) è in generale variabile nello spazio e nel tempo così come variano spazialmente e temporalmente le diffusività turbolente che presentano una forma più o meno complessa a seconda delle ipotesi di chiusura adottate. Infine il termine di sorgente S rappresenta ogni singola sorgente del gas non reattivo considerato (o del materiale particolato di data granulometria) che risulta attiva nel punto dello spazio (x, y, z) al tempo t . Come si è visto al Capitolo 18, esiste anche una controparte Lagrangiana dell'equazione Euleriana (21.8a) che è a tutti gli effetti equivalente.

La relazione (21.8a) ha rappresentato e rappresenta un'irresistibile attrazione per i Fisici Matematici che, inevitabilmente hanno cercato con ogni mezzo una sua soluzione analitica. Molte

ne sono state ottenute con vari livelli di approssimazione e di limitazione e la *Soluzione Gaussiana Plume*, base teorica dei Modelli Stazionari Gaussiani, ne è un famoso esempio concreto. Consideriamo ora una soluzione analitica della (21.8a) che si basa sulle assunzioni seguenti:

- si consideri un dominio di interesse costituito dall'intero semispazio per cui $z \geq 0$;
- si consideri un sistema di assi cartesiani il cui asse x sia diretto lungo la direzione del vento medio. In questo caso, l'unica componente media del moto non nulla è la componente U ;
- si ipotizzi che la velocità media del vento U resti costante nell'intero dominio di interesse (quindi sia in orizzontale che in verticale, anche al suolo) e ad ogni istante, così come costanti siano sempre ed ovunque i coefficienti di diffusività turbolenta K_{xx} , K_{yy} e K_{zz} ;
- si ipotizzi che l'unica sorgente attiva sia costituita da un'unica sorgente puntuale ideale che emette alla quota h e che le sue coordinate orizzontali siano x_s e y_s . Quindi, le coordinate del punto di emissione sono (x_s, y_s, h) . Da questa sorgente all'istante iniziale $t = 0$ viene emessa in maniera istantanea una quantità Q del gas considerato. Tutto ciò consente di asserire che il termine di sorgente $S(x, y, z, t)$ possa essere espresso matematicamente come:

$$S(x, y, z, t) = Q \cdot \delta(x - x_s) \cdot \delta(y - y_s) \cdot \delta(z - h) \cdot \delta(t) \quad [21.8b]$$

L'uso della funzione generalizzata Delta di Dirac sottolinea con forza il fatto che l'emissione che si considera è geometricamente un punto e che avviene in un istante ben preciso con una durata nulla.

Con queste ipotesi, l'equazione del bilancio di massa per il gas considerato (21.8a) ammette la soluzione analitica seguente, nota come *soluzione base puff*:

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \cdot \exp \left[-\frac{(x - x_s - Ut)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{(y - y_s)^2}{2\sigma_y^2} \right] \cdot \left[\exp \left(-\frac{(z - h)^2}{2\sigma_z^2} \right) + \exp \left(-\frac{(z + h)^2}{2\sigma_z^2} \right) \right] \quad [21.9a]$$

In questa equazione sono presenti ora i *parametri di dispersione* longitudinale σ_x , trasversale σ_y e verticale σ_z che sono legati ai coefficienti di diffusività turbolenta dalle relazioni:

$$\sigma_x^2 = 2K_{zz}t \quad \sigma_y^2 = 2K_{yy}t \quad \sigma_z^2 = 2K_{zz}t \quad [21.9b]$$

Quindi, essendo stati ipotizzati costanti i coefficienti di diffusività turbolenta, i parametri di dispersione variano parabolicamente col tempo. Inoltre, dato che U è costante in tutto il dominio ed in particolare ad ogni quota z , le relazioni precedenti possono essere scritte anche come:

$$\sigma_x^2 = 2K_{zz} \frac{x}{U} \quad \sigma_y^2 = 2K_{yy} \frac{x}{U} \quad \sigma_z^2 = 2K_{zz} \frac{x}{U} \quad [21.9c]$$

Nel caso in cui, oltre alla barriera alla dispersione costituita dal suolo ($z = 0$) esista anche una barriera alla dispersione in corrispondenza della quota z_i (che rappresenta per esempio la sommità del *PBL*), il dominio di interesse risulta limitato verticalmente ($0 \leq z \leq z_i$). In questo caso è ancora possibile ottenere una soluzione analitica per la (21.8a) che ora prende la forma:

$$C(x, y, z, t) = \frac{Q}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \cdot \exp \left[-\frac{(x - x_s - Ut)^2}{2\sigma_x^2} - \frac{(y - y_s)^2}{2\sigma_y^2} \right] \cdot g_z \quad [21.10]$$

$$g_z = \sum_{j=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty} \left\{ \exp \left[-\frac{(z + 2jz_i - h)^2}{2\sigma_z^2} \right] + \exp \left[-\frac{(z + 2jz_i + h)^2}{2\sigma_z^2} \right] \right\}$$

La strana forma matematica assunta dalla funzione di dispersione verticale g_z di fatto tiene conto, come già è accaduto nel caso della Soluzione Gaussiana Plume (Capitolo 19), delle riflessioni multiple del *puff* tra $z = 0$ e $z = z_i$. Va ricordato come queste relazioni siano state dedotte dalla Equazione Euleriana del trasporto e della dispersione turbolenta di un gas ma ad esse si arriva pure considerando la controparte Lagrangiana della (21.8a) come mostrato nel Capitolo 18 del libro di Seinfeld e Pandis (1998).

Nonostante la forma accattivante delle soluzioni (21.9a) e (21.10), esse presentano delle severe limitazioni logiche che ne impediscono ogni tipo di applicazione pratica. Con ordine, conviene effettuare un'analisi critica della (21.9a) che verrà alla fine anche per la (21.10):

1. la (21.9a) rappresenta un'entità spaziale astratta caratterizzata da una concentrazione il cui massimo, ad ogni istante $t > 0$ risulta pari a:

$$C_{max} = \frac{Q}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \quad [21.11a]$$

localizzata nel punto di coordinate $(x_s + Ut, y_s, h)$ che è il baricentro (o centroide) della struttura. La distribuzione della concentrazione media dovuta al *puff* è di tipo Gaussiano in ognuna delle direzioni cardinali. Questa entità astratta possiede sempre un'estensione spaziale infinita nelle tre direzioni cardinali, ma se si ipotizza di individuare il luogo geometrico dei punti per cui la concentrazione risulta pari a una frazione determinata (per es. 99.9%) della concentrazione massima, questo luogo dei punti è un ellissoide con i semiassi proporzionali ai parametri di dispersione σ_x , σ_y e σ_z . Per semplicità espositiva, possiamo ipotizzare che tutto il *puff* sia contenuto in questo ellissoide. Per renderci conto che il *puff* è un'entità spaziale in continua espansione basta constatare che i parametri di dispersione variano parabolicamente col tempo e perciò, da un lato il *puff* (cioè l'ellissoide che lo rappresenta) aumenta di dimensione in ogni direzione cardinale, ma allo stesso tempo la sua concentrazione massima, sempre localizzata nel suo centroide diminuisce di conseguenza. Ma al tempo iniziale $t = 0$, la (21.9a) presenta una singolarità. Infatti, i parametri di dispersione al tempo iniziale sono nulli e quindi il volume dell'ellissoide è nullo, quindi tutta la massa che ad esso è stata attribuita è tutta concentrata in un punto di dimensione nulla con una concentrazione massima ovviamente infinita;

2. un'ipotesi fondamentale su cui si basa la soluzione *puff* è che il modulo e la direzione della velocità media del vento U sia costante in ogni istante e in ogni punto del dominio di interesse, sia in orizzontale che in verticale e che la sua direzione sia sempre diretta nel verso positivo delle x . Quindi che dopo un tempo t dall'attivarsi dell'emissione istantanea, il baricentro del *puff* si sia spostato solo lungo l'asse x (che rappresenta la direzione sottovento al punto di emissione) dalla posizione iniziale $x = x_s$ alla posizione $x = x_s + Ut$ indipendentemente dalla quota di emissione. La realtà del *PBL* è un'altra cosa. Infatti, per la *no-slip condition* U è nullo al suolo (o più precisamente alla quota z_0) e cresce con la quota in modo sostanzialmente logaritmico e questo anche in condizioni di completa omogeneità orizzontale del campo di moto. Inoltre, se si considerano domini di dimensioni di una certa estensione, il campo di moto medio in orizzontale è sempre più o meno disomogeneo in funzione delle dimensioni del dominio e della non omogeneità del suolo;
3. la soluzione analitica (21.9a), per come è stata ottenuta, prevede che i parametri di dispersione varino in modo parabolico col tempo e ciò deriva dal fatto di aver considerato costanti nello spazio e nel tempo i coefficienti di diffusività turbolenta. Anche questa ipotesi è ben lontana dalla realtà del *PBL* visto che nel tempo e nello spazio i coefficienti di diffusività possono variare a seconda del livello di turbolenza presente localmente;
4. la quota del baricentro del *puff* è una costante visto che nel ricavare la (21.9a) si è ipotizzato che il rilascio fosse istantaneo e localizzato nel punto di emissione senza alcuna altra

proprietà (galleggiamento o altro);

5. l'estensione verticale del *PBL* è stata ritenuta una costante nella (21.10) ma, come sappiamo, essa varia durante l'arco della giornata anche di un ordine di grandezza.

Da tutte queste considerazioni risulta evidente come la soluzione *puff* dell'equazione Euleriana di conservazione di un gas (o di materiale particolato) non possa costituire un modello realistico per la dispersione in aria, anche se può costituire lo *scheletro* su cui costruire un modello semiempirico di dispersione.

21.1.2.1 Modello semiempirico non stazionario di un puff

Avendo come base logica la soluzione teorica *puff* dell'Equazione di conservazione di una data sostanza cui siamo interessati (gassosa o meno), mettiamo ora a punto un *modello semiempirico* che descriva l'evoluzione nello spazio e nel tempo di un *puff* singolo emesso da una sorgente posta entro il territorio di nostro interesse e l'evoluzione della concentrazione al suolo che si avrebbe a causa della sua presenza in aria. In sostanza stiamo simulando un'emissione istantanea, in pratica di durata brevissima.

Il dominio di calcolo

Il primo passo nella costruzione di un modello che descrive la concentrazione media di una sostanza di interesse trasportata da un *puff* emesso da una sorgente di tipo puntuale è definire l'ambito territoriale su cui operare. Come nel caso del Modello Stazionario (Gaussiano o Ibrido), anche in questo caso consideriamo una porzione di territorio di forma rettangolare i cui lati siano orientati secondo il sistema di riferimento geografico cioè due lati contrapposti orientati nella direzione *W-E* e gli altri due lati contrapposti nella direzione *S-N*. Ipotizziamo, poi, di traslare l'origine del sistema geografico nello spigolo *SW* del dominio rettangolare e di sovrapporre all'intero dominio una griglia regolare costituita da N_x nodi nella direzione x e N_y nodi nella direzione y . Sia Δx la distanza che separa due nodi contigui nella direzione x (direzione *W-E*) e Δy la distanza che separa due nodi contigui nella direzione y (direzione *S-N*). Ogni nodo della griglia di calcolo potrà essere quindi individuato univocamente dalla coppia di indici (i,j) e quindi dalle coordinate rispetto all'origine degli assi $x_i = (i - 1) \cdot \Delta x$ e $y_j = (j - 1) \cdot \Delta y$.

L'emissione e la traiettoria del puff

Consideriamo una sorgente posta nel punto (x_s, y_s, h_s) che ad un istante t^0 emette in un tempo brevissimo (teoricamente infinitesimo) una quantità Q (g) della sostanza che stiamo considerando. Questa emissione genera un singolo *puff* che a $t = t^0$ si trova esattamente nel punto di emissione e presenta una dimensione nulla. All'emissione, quindi, il *puff* è costituito dal solo baricentro. Ora consideriamo istanti successivi a t^0 che, per comodità, ipotizzeremo equidistanti temporalmente. In pratica verranno considerati gli istanti $t^n = t^0 + n \cdot \Delta t$. Se, per esempio, Δt è pari a 10 minuti, cercheremo di capire che cosa succede nello spazio ogni 10 minuti.

È necessario che ad ogni *time-step* t^n sia noto il campo di vento tridimensionale medio in tutta l'atmosfera che sovrasta il dominio di calcolo e il campo di variabili che ne caratterizzano la turbolenza, in particolare le varianze delle tre componenti del moto.

La prima cosa che succede è che la dimensione del *puff* cresce col tempo, ma di questo parleremo poi. Per il momento seguiamo il baricentro del *puff* generato a t^0 . Tra t^0 e t^1 il *puff* si sarà spostato sulla base del vettore vento incontrato. In pratica a t^0 $x_c = x_s$, $y_c = y_s$ e $z_c = h_s$, mentre a t^1 le nuove coordinate risultano dalla (21.2d). Si ricordi che nel calcolo della posizione verticale nell'ultima delle (21.2d) si è tenuto conto con la velocità w_p della spinta di galleggiamento che il *puff* generato può aver avuto al momento dell'emissione e che siamo in grado di calcolare grazie al valore locale della velocità del vento e del livello di turbolenza in base a quanto abbiamo esposto in precedenza. In pratica, lo spostamento orizzontale del *puff* nel primo *time-step* Δt è pari a:

$$s_1 = \sqrt{(x_c(t^1) - x_c(t^0))^2 + (y_c(t^1) - y_c(t^0))^2} \quad [21.12a]$$

Quindi s_1 è lo spazio in orizzontale percorso dal *puff* nel primo *time-step*, mentre $\tau = \Delta t$ è il tempo di volo (l'età) corrispondente. Al *time-step* n il processo si ripete e in generale si avrà che:

$$s_n^2 = s_{n-1}^2 + (x_c(t^n) - x_c(t^{n-1}))^2 + (y_c(t^n) - y_c(t^{n-1}))^2 \quad [21.12b]$$

$$\tau_n = \tau_{n-1} + \Delta t$$

Quindi, per tutti gli istanti discreti t^n della simulazione siamo in grado di stabilire esattamente dove sta il baricentro del *puff* emesso a t^0 , le sue coordinate $x_c(t^n)$, $y_c(t^n)$, $z_c(t^n)$, lo spazio in orizzontale percorso s_n ed il tempo trascorso dall'emissione τ_n , in pratica l'età del *puff*.

L'incremento volumetrico del puff e la concentrazione media al suolo che ne deriva

All'emissione il *puff* ha dimensione nulla (almeno per il momento ipotizziamo che sia così) e col passare del tempo lungo la traiettoria il *puff* ingloba aria esterna caratterizzata da movimenti fluttuanti di origine turbolenta, distribuendo nello spazio attorno al proprio baricentro la quantità Q acquisita all'emissione. Va fatta subito un'osservazione importante. La quantità Q si conserverebbe nel tempo (e nello spazio) se non fossero attivi i processi di deposizione (secca ed umida) e le reazioni chimiche. Nel primo caso Q non potrebbe che diminuire col tempo, nel secondo caso invece potrebbe sia diminuire che aumentare. Comunque sia, posticipando la quantificazione di come Q può variare nel tempo, ipotizziamo che ad ogni *time-step* t^n la massa della sostanza di interesse contenuta nel *puff* sia $Q(t^n)$.

In termini semiempirici, ipotizziamo che al *time-step* t^n la massa $Q(t^n)$ si distribuisca attorno al centroide del *puff* esattamente come previsto dalla soluzione *puff* dell'Equazione Euleriana di conservazione. Consideriamo, ora, un punto generico al suolo di coordinate $(x,y,0)$. In pratica, la concentrazione media in questo punto al *time-step* t^n dovuta al *puff* emesso a t^0 è data dalla relazione algebrica:

$$C(x, y, 0; t^n) = \frac{Q(t^n)}{2\pi \cdot \sigma_x(t^n) \cdot \sigma_y(t^n)} \cdot \exp\left[-\frac{d_a^2}{2\sigma_x^2(t^n)}\right] \cdot \exp\left[-\frac{d_c^2}{2\sigma_y^2(t^n)}\right] \cdot g \quad [21.13a]$$

$$g = \frac{2}{(2\pi)^{1/2} \cdot \sigma_z(t^n)} \cdot \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(z_c + 2kz_i)^2}{2\sigma_z^2(t^n)}\right]$$

che come, si vede, è formalmente identica alla soluzione *puff* dell'equazione Euleriana di conservazione quando la si calcola al suolo ($z = 0$). In questa equazione d_a e d_c sono rispettivamente la distanza che intercorre tra il punto ricettore ed il baricentro del *puff* nella direzione sottovento e nella direzione trasversale al vento. La presenza di queste due grandezze è estremamente scomoda ai fini pratici perché, ad ogni *time-step* si dovrebbe definire un nuovo sistema di coordinate centrato nel centroide del *puff* ed avente l'asse x diretto lungo la direzione del vento e trasformare nel nuovo sistema di riferimento le coordinate del punto ricettore.

Come si è visto al Capitolo 8, non è effettivamente chiaro se le varianze delle due componenti orizzontali del vento σ_u^2 e σ_v^2 a cui, come vedremo, sono direttamente proporzionali σ_x^2 e σ_y^2 , siano effettivamente diverse tra loro. Ritenendole coincidenti, è ragionevole ipotizzare che $\sigma_x = \sigma_y$ e ciò semplifica notevolmente le cose. Infatti, in questo caso la relazione precedente si riduce a:

$$C(x, y, 0; t^n) = \frac{Q(t^n)}{2\pi \cdot \sigma_y^2(t^n)} \cdot \exp\left[-\frac{R^2}{2\sigma_y^2(t^n)}\right] \cdot g \quad [21.13b]$$

$$g_z = \frac{2}{(2\pi)^{1/2} \cdot \sigma_z(t^n)} \cdot \sum_{k=-\infty}^{\infty} \exp\left[-\frac{(z_c + 2kz_i)^2}{2\sigma_z^2(t^n)}\right]$$

dove R è la distanza tra il centroide del *puff* e il punto $(x,y,0)$. Applicando la relazione precedente

o la (21.13a) a tutti i nodi del dominio si ottiene la distribuzione spaziale al livello del suolo della concentrazione media C dovuta all'unico *puff* emesso al tempo t^0 dalla sorgente. E con ciò avremmo formulato completamente il modello semiempirico di dispersione di un *puff* singolo emesso da una sorgente puntuale istantanea. Ci sono però alcuni possibili perfezionamenti.

Il primo perfezionamento cerca di evitare il fatto che lo schema modellistico sia totalmente *forward-in time* nel senso che la concentrazione media C nel punto ricettore dipenda dai parametri di dispersione e dalla massa presente nel *puff* al tempo t^n , dimenticando il fatto che tali variabili durante il *time-step* variano gradualmente dai valori assunti al tempo t^{n-1} a quelli assunti al tempo t^n . Per ovviare a questo problema è sufficiente utilizzare al posto di $Q(t^n)$ il valor medio tra $Q(t^n)$ e $Q(t^{n-1})$. Per quanto riguarda i parametri di dispersione, che dipendono come vedremo sia dall'età del *puff* cioè da τ che dalle varianze σ_u^2 e σ_v^2 , basterà utilizzare $\tau = \tau_{n-1} + \Delta t/2$ e utilizzare le due varianze corrispondenti al punto di atmosfera avente le coordinate:

$$\begin{aligned} x_* &= \frac{x_c(t^n) + x_c(t^{n-1})}{2} \\ y_* &= \frac{y_c(t^n) + y_c(t^{n-1})}{2} \\ z_* &= \frac{z_c(t^n) + z_c(t^{n-1})}{2} \end{aligned} \quad [21.13c]$$

Un secondo perfezionamento, piuttosto sottile in termini logici, è suggerito da Scire e al. (2000). Il campo medio C ottenuto con il modello semiempirico descritto in realtà è un'immagine istantanea del campo medio che non tiene conto dell'evoluzione spazio-temporale del *puff* durante il *time-step*. In pratica, se nel generico punto ricettore ponessimo uno strumento capace di misurare la concentrazione media della sostanza considerata, in realtà non misureremmo ciò che è previsto dalla (21.13b) ma il suo *valor medio* nel *time-step*. Rimandando per i dettagli a Scire e al. (2000), per prima cosa si definiscono le grandezze seguenti:

$$\begin{aligned} dx &= x_c(t^n) - x_c(t^{n-1}) & dy &= y_c(t^n) - y_c(t^{n-1}) \\ a &= \frac{dx^2 + dy^2}{\sigma_y^2} & b &= \frac{dx \cdot (x_c(t^{n-1}) - x) + dy \cdot (y_c(t^{n-1}) - y)}{\sigma_y^2} \\ c &= \frac{(x_c(t^{n-1}) - x)^2 + (y_c(t^{n-1}) - y)^2}{\sigma_y^2} \end{aligned} \quad [21.14a]$$

$$\begin{aligned} I_1 &= \sqrt{\frac{\pi}{2a}} \exp \left[\frac{b^2}{2a} - \frac{c}{2} \right] \cdot \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{a+b}{\sqrt{2a}} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{b}{\sqrt{2a}} \right] \right\} \\ I_2 &= \frac{-bI_1}{a} + \frac{1}{a} \exp \left[\frac{b^2}{2a} - \frac{c}{2} \right] \cdot \left\{ \exp \left[\frac{-b^2}{2a} \right] - \exp \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(a + 2b + \frac{b^2}{a} \right) \right] \right\} \end{aligned}$$

In queste relazioni σ_y è quella relativa al tempo di volo $\tau = \tau_{n-1} + \Delta t/2$. Note queste grandezze intermedie, la concentrazione media nel punto al suolo $(x, y, 0)$ la si ottiene con la relazione:

$$C(x, y, 0; t^n) = \frac{g}{2\pi \cdot \sigma_y^2(\tau)} \cdot \{Q(t^{n-1}) \cdot I_1 + [Q(t^n) - Q(t^{n-1})] \cdot I_2\} \quad [21.14b]$$

che sostituisce operativamente la (21.13b).

21.1.2.2 I parametri di dispersione

Nelle relazioni che consentono la stima della concentrazione media al suolo dovuta alla presenza di un *puff* emesso istantaneamente a t^0 da una sorgente puntuale è indispensabile conoscere il valore assunto dai parametri di dispersione σ_x , σ_y e σ_z al *time-step* t^n . Se nella soluzione *puff* dell'equazioni di conservazione della sostanza emessa i valori dei parametri di dispersione erano strettamente legati ai valori dei coefficienti di diffusività turbolenta e dipendevano in modo

parabolico dal tempo di volo τ , nelle situazioni operative bisogna inserire elementi semiempirici per poter rappresentare sorgenti non ideali ma reali e la complessa realtà della turbolenza tipica di un *PBL* convettivo e stabile.

Per prima cosa una sorgente puntuale reale è in realtà un camino caratterizzato da un raggio interno r e ciò comporta che all'emissione anche istantanea il *puff* abbia una *dimensione iniziale*. In pratica, all'emissione il *puff* è caratterizzato da un valore iniziale per i parametri di dispersione σ_{x0} , σ_{y0} e σ_{z0} proporzionali al raggio interno r del camino. Una possibile stima del valore iniziale dei parametri dispersione la si può ottenere operando in modo simile a quanto fatto nell'*Esercizio* seguente.

Esercizio 21.1

Si consideri una ciminiera reale con raggio interno r da cui viene emesso in un intervallo di tempo Δt una sostanza con tasso di emissione q ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) con velocità ascensionale w_f . Se consideriamo l'ultimo tratto di ciminiera ed ipotizziamo che la sostanza gassosa nel volume:

$$V = \pi r^2 w_f \Delta t$$

sia ben rimescolata, allora la concentrazione in V sarà pari:

$$C_0 = \frac{q}{\pi r^2 w_f}$$

Appena emesso, il fumo verrà in contatto con l'atmosfera e perderà il suo confinamento orizzontale dovuto alla ciminiera, assumendo una distribuzione di concentrazione nella direzione x e y del tipo:

$$C(\rho) = C_0 \cdot e^{-\alpha \rho^2}$$

dove ρ è la distanza radiale dal baricentro della ciminiera e $\alpha = 1/2\sigma_0$. Quindi la distribuzione spaziale della concentrazione del *puff* appena emesso è ipotizzata isotropa orizzontalmente. Ora per la conservazione della massa è necessario che:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty C_0 \cdot e^{-\alpha \rho^2} dx dy = C_0 \cdot \pi r^2$$

cioè:

$$C_0 \cdot \frac{\pi}{\alpha} = C_0 \cdot \pi r^2$$

quindi:

$$\sigma_0 = \frac{r}{\sqrt{2}}$$

Per l'isotropia orizzontale ipotizzata, $\sigma_{x0} = \sigma_{y0} = \sigma_0$. Estendendo euristicamente l'isotropia anche in verticale, è ragionevole porre anche $\sigma_{z0} = \sigma_0$.

L'Esercizio precedente aiuta a stimare in modo realistico solo la dispersione iniziale di un *puff* emesso da un camino. Ma se la sorgente da cui viene emesso il *puff* non è un camino le cose si complicano di molto. Si pensi, per esempio, al caso dell'esplosione del reattore di Chernobyl o di un incendio di un capannone industriale. Nei lavori riportati in Letteratura di questo problema si parla poco e male. Ciò che ci azzardiamo a proporre, almeno in prima approssimazione, è una metodologia che caratterizzi queste emissioni areali come un *camino equivalente* il cui *raggio* in prima approssimazione potrebbe essere individuato nel raggio che circonda i limiti dell'emissione non puntuale.

All'emissione, il *puff* è dotato di una spinta ascensionale dovuta alla quantità di moto ed al galleggiamento acquisiti allo sbocco in atmosfera. Ciò, come si è visto, ha comportato che il centroide del *puff* fosse dotato di una velocità ascensionale dipendente dalle condizioni meteorologiche all'emissione e decrescente con l'allontanarsi dalla sorgente. Ciò genera una dispersione del *puff* che può essere quantificata mediante i parametri di dispersione σ_{bx} , σ_{by} e σ_{bz} . Normalmente (Scire al. 2000), in completa analogia con la metodica impiegata nei Modelli Gaussiani Plume, questi parametri di dispersione si ipotizzano uguali nelle tre direzioni cardinali e, al *time-step* t^n , possono, essere quantificati come:

$$\sigma_{xb} = \sigma_{yb} = \sigma_{zb} = \frac{z_c(t^n) - z_c(t^0)}{3.5} \quad [21.15]$$

Comunque, la maggior parte della dispersione del *puff* è dovuta alla sua interazione con la turbolenza atmosferica incontrata lungo il suo cammino. Anche se questo problema è stato trattato in modo estremamente rigoroso e complesso (Mikkelsen e al., 1987, Sykes e al., 1998), è consuetudine (Scire e al., 2000) ipotizzare che, una volta definito un sistema di coordinate cartesiane con origine coincidente col baricentro del *puff*, con l'asse x diretto nella direzione locale del vento medio, con l'asse y posto orizzontalmente e perpendicolare a x e l'asse z verticale, il processo di dispersione turbolenta è modellizzabile con una distribuzione della concentrazione media di inquinante di forma Gaussiana nelle tre direzioni coordinate. Per questo, l'elemento chiave della modellizzazione della dispersione turbolenta del *puff* è la deviazione standard σ_x , σ_y , σ_z (o varianze) delle tre distribuzioni Gaussiane lungo gli assi coordinati che dipenderanno principalmente dalla turbolenza del *PBL*. La conoscenza attuale dei processi turbolenti del *PBL* non consente di accertare se la distribuzione rispetto ai due assi coordinati orizzontali sia veramente differente e quindi molto frequentemente si invoca l'ipotesi di simmetria orizzontale del *puff* che porta a dire che $\sigma_{xt} = \sigma_{yt}$. Facciamo, poi, l'ipotesi, che poi rilasceremo, che dall'emissione al tempo t^0 al tempo t^n il *puff* abbia incontrato lungo il suo cammino lo stesso livello di turbolenza. Sulla base delle conoscenze attuali, dato un *puff* con baricentro nel punto $P(\mathbf{x})$ del *PBL*, una forma generale per σ_{yt} e σ_{zt} derivanti dai moti turbolenti dell'atmosfera (Hanna e al., 1977) è la seguente:

$$\begin{aligned} \sigma_{yt}(t) &= \sigma_v \cdot \tau \cdot f_y(\tau/t_{ly}) \\ \sigma_{zt}(t) &= \sigma_w \cdot \tau \cdot f_z(\tau/t_{lz}) \end{aligned} \quad [21.16]$$

dove τ è il *tempo di volo*, in pratica l'età del *puff*, cioè il tempo trascorso dalla sua emissione, σ_v e σ_w sono i valori nel punto P rispettivamente della deviazione standard della componente trasversale e verticale del vento e f_y e f_z sono due funzioni universali dipendenti dal livello di convettività del *PBL* e dai tempi Lagrangiani di scala sia per i movimenti orizzontali (t_{ly}) che per i movimenti verticali (t_{lz}). In sostanza, dalle (21.16) si nota la proporzionalità diretta tra la dispersione turbolenta ed i valori di deviazione standard delle componenti del vento, cosa del tutto prevedibile, visto che tali deviazioni standard rappresentano effettivamente la reale capacità disperdente dell'atmosfera. Nel Capitolo 8 sono state presentate varie relazioni di Similarità utilizzabili per determinare σ_v e σ_w , tuttavia, per comodità qui di seguito vengono riassunte alcune delle relazioni più usate (Scire e al., 2000):

- nelle situazioni convettive o neutre si possono adottare le relazioni seguenti, valide rispettivamente nel *Surface Layer*, nel *Mixed Layer* e nell'*Entrainment Layer*:

⇒ per $z \leq 0.1 z_i$:

$$\begin{aligned} \sigma_v &= (4u_*^2 a_n^2 + 0.35w_*^2)^{1/2} \\ \sigma_w &= (1.6 \cdot u_*^2 a_n^2 + 2.9u_*^2 \cdot (-z/L)^{2/3})^{1/2} \\ a_n &= \exp[-0.9(z/z_i)] \end{aligned} \quad [21.17a]$$

⇒ per $z = 0.1 \div 0.8 z_i$:

$$\begin{aligned} \sigma_v &= (4u_*^2 a_n^2 + 0.35w_*^2)^{1/2} \\ \sigma_w &= (1.15u_*^2 a_n^2 + 0.35w_*^2)^{1/2} \end{aligned} \quad [21.17b]$$

⇒ per $z > 0.8 z_i$:

$$\begin{aligned} \sigma_v &= (4u_*^2 a_n^2 + 0.35w_*^2)^{1/2} \\ \sigma_w &= (1.15u_*^2 a_n^2 + a_{cl} \cdot 0.35w_*^2)^{1/2} \end{aligned} \quad [21.17c]$$

$$a_{cl} = \begin{cases} 1/2 + (h - z)/(0.4h) & \text{per } z = 0.8 \div 1.0 z_i \\ 1/3 + (1.2h - z)/(1.2h) & \text{per } z = 1.0 \div 1.2 z_i \end{cases}$$

- nelle situazioni stabili le relazioni da usare sono invece:

$$\begin{aligned} \sigma_v &= u_* \{1.6 \cdot (1 - z/z_i)^{3/4} \cdot z/L + 1.8a_n\} / (1 + z/L) \\ \sigma_w &= 1.3u_* \{(1 - z/z_i)^{3/4} \cdot z/L + a_n\} / (1 + z/L) \end{aligned} \quad [21.17d]$$

Per quanto riguarda, poi, le funzioni f_y e f_z Irwin (1983) ha proposto le relazioni seguenti:

$$\begin{aligned} f_y &= [1 + 0.9(\tau/1000)^{1/2}]^{-1} \\ f_z &= \begin{cases} [1 + 0.9(\tau/500)^{1/2}]^{-1} & L < 0 \\ [1 + 0.945(\tau/100)^{0.806}]^{-1} & L > 0 \end{cases} \end{aligned} \quad [21.17e]$$

Le relazioni precedenti rappresentano l'azione della sola turbolenza su un singolo *puff*, ipotizzando che la condizione del *PBL* resti inalterata dal momento dell'emissione fino al tempo considerato. Tuttavia va ricordato che nel suo cammino nello spazio, realizzato spesso in tempi piuttosto lunghi se il dominio di calcolo è molto esteso, il generico *puff* è passato attraverso situazioni meteorologiche e micrometeorologiche molto differenti e ciascuna ha lasciato la propria *impronta* nelle deviazioni standard che non possono essere derivate solo dal tempo di volo del *puff* τ . Si immagini di conoscere, per esempio, il valore σ_y al *time-step* t^{n-1} e si conoscano le condizioni micrometeorologiche che si riscontrano a t^{n-1} nel punto occupato dal baricentro del *puff*. Definiamo *tempo virtuale* ξ , quel tempo che giustificerebbe la deviazione standard effettivamente riscontrata per il *puff* se le situazioni micrometeorologiche locali, cioè quelle caratteristiche del punto dello spazio in cui si colloca il centroide del *puff* all'istante t^{n-1} , fossero state incontrate dal *puff* fin dalla sua emissione. In pratica, per calcolare ξ è sufficiente invertire le relazioni (21.16), cosa che dovrà essere fatta impiegando di regola una procedura iterativa vista la complessità delle relazioni coinvolte. Questa procedura resta del tutto identica anche se invece di σ_y si considerasse il parametro di dispersione verticale σ_z . Una volta noto il tempo virtuale ξ , il valore di σ_{yt} e σ_{zt} al $t^n = t^{n-1} + \Delta t$ (alla fine del *time-step*, quindi) sarà pari a:

$$\begin{aligned} \sigma_{yt}^2(t^n) &= \sigma_{yt}^2(\xi) \\ \sigma_{zt}^2(t^n) &= \sigma_{zt}^2(\xi) \end{aligned} \quad [21.17f]$$

La stima ottenuta per i parametri di dispersione del *puff* presuppongono che siano note le variabili principali che caratterizzano la turbolenza del *PBL* o perché misurate direttamente o perché stimate da misure meteorologiche convenzionali utilizzando allo scopo uno dei modelli meteorologici diagnostici. Nel caso del modello CALPUFF, il modello meteorologico diagnostico usato in generale è CALMET le cui caratteristiche, limiti e potenzialità sono descritte in Scire e al. (2000b). Nel caso in cui si volesse usare come indicatore di turbolenza la classica Categoria di Stabilità Atmosferica, in Scire e al. (2000) sono riportate numerose relazioni semiempiriche per i parametri di dispersione che dipendono solo da essa, sostanzialmente uguali a quelle presentate al Capitolo 19 per i Modelli Stazionari Gaussiani.

Poco sopra abbiamo quantificato singolarmente i vari contributi alla variazione dimensionale di un *puff*. Naturalmente essi agiscono contemporaneamente e per questo i parametri di dispersione complessivi che caratterizzano il *puff* si ottengono sommando in modo quadratico i vari contributi, cioè:

$$\begin{aligned} \sigma_y^2(t^n) &= \sigma_{yt}^2(t^n) + \sigma_{yb}^2(t^n) + \sigma_{y0}^2 \\ \sigma_z^2(t^n) &= \sigma_{zt}^2(t^n) + \sigma_{zb}^2(t^n) + \sigma_{z0}^2 \end{aligned} \quad [21.18]$$

Questi sono i parametri di dispersione che descrivono completamente la variazione dimensionale del *puff* al *time-step* t^n .

21.1.2.3 La perdita di massa di un puff

All'istante dell'emissione t^0 al *puff* viene affidata una quantità di sostanza gassosa o particellare $Q(t^0)$ che, se non intervenissero fenomeni di rimozione, resterebbe costante per tutta la vita del *puff*. Nella realtà, è sempre attivo il processo di deposizione secca, mentre si attiva la deposizione umida durante gli eventi meteorologici in cui si hanno precipitazioni. La maggior parte delle sostanze introdotte in atmosfera è spesso chimicamente reattiva e questa è un'altra causa di variazione della massa iniziale trasportata dal *puff*. Tuttavia, la chimica dell'atmosfera verrà di fatto ignorata perché non facilmente inseribile in un contesto modellistico *puff*. Quindi, in generale, tra il *time-step* t^{n-1} ed il *time-step* t^n si avrà un impoverimento del *puff* e cioè $Q(t^{n-1}) > Q(t^n)$. Qui di seguito si presenterà una semplice metodologia operativa da applicare ad un *puff* per determinarne la perdita di massa col tempo basandosi prevalentemente su Scire e al. (2000). Va segnalato che una metodologia decisamente più complessa viene presentata nel lavoro di Hales (2002).

Impoverimento per deposizione secca

Al Capitolo 17 è stato studiato con un certo dettaglio il processo di deposizione secca sia quando la sostanza dispersa in aria è un gas sia quando tale sostanza è materiale particolato caratterizzato da un diametro equivalente noto. Il risultato che si ottiene è che l'intero processo di impoverimento, notevolmente complesso nella sua fisica, può essere completamente caratterizzato da una *velocità di deposizione* v_d in cui sono condensati i vari processi che coinvolgono la parte di *puff* adiacente al suolo ed il suolo stesso. Come abbiamo visto, per la stima di v_d , oltre alla conoscenza del tipo di sostanza che si sta considerando (gas o particolato) e delle sue principali caratteristiche fisico-chimiche, è necessario, o meglio indispensabile, avere una completa conoscenza del tipo di suolo (arido, coperto di vegetazione, costituito da uno specchio d'acqua) e dei parametri che quantificano la turbolenza del *Surface Layer*.

Scire e al. (2000) hanno messo a punto un metodo ragionevolmente semplice per determinare l'impoverimento di massa di un *puff* tra il *time-step* t^{n-1} ed il *time step* t^n . Sintetizzando, per prima cosa se z_i è l'altezza di rimescolamento (convettiva o stabile) e z_s è la quota corrispondente alla sommità del *Surface Layer* (circa $0.1z_i$), è possibile definire una *velocità di deposizione efficace* v_d' definita come:

$$v_d' = \frac{D_{bl} \cdot v_d}{D_{bl} + v_d(z_i - z_s)} \quad [21.19a]$$

dove D_{bl} è un coefficiente di diffusività complessiva del *boudary layer* che, nelle situazioni stabili, può essere stimata pari a (Brost e Wyngaard, 1978):

$$D_{bl} = 0.01 \cdot u_* z_i \quad [21.19b]$$

mentre nelle situazioni adiabatiche e convettive può essere posta pari a:

$$D_{bl} = \text{Max}[0.01 \cdot u_* z_i; 0.1w_* z_i] \quad [21.19c]$$

Inoltre, nel *time-step* considerato, il centroide del *puff* ha realizzato lo spostamento Δs pari a:

$$\Delta s = \sqrt{(x_c^n - x_c^{n-1})^2 + (y_c^n - y_c^{n-1})^2 + (z_c^n - z_c^{n-1})^2} \quad [21.19d]$$

mentre con s^{n-1} viene indicata la lunghezza complessiva della traiettoria del centroide all'inizio del *time-step*.

La massa $Q(t^n)$ posseduta dal *puff* al termine del *time-step* è legata alla massa posseduta all'inizio del *time-step* $Q(t^{n-1})$ dalla relazione:

$$Q(t^n) = Q(t^{n-1}) \cdot \exp \left[-\frac{v_d' \cdot \Delta t}{\Delta s} \cdot \int_{s^{n-1}}^{s^{n-1} + \Delta s} g_z(s') \cdot ds' \right] \quad [21.20a]$$

dove la funzione $g_z(s)$ è la parte di diffusione verticale della relazione standard (21.13a) di diffusione di un singolo *puff*. Come si vede, per la stima di $g_z(s)$ è sufficiente la conoscenza della

coordinata verticale del centroide del *puff* e del coefficiente di dispersione verticale. Come si sarà immediatamente notato, il metodo proposto è esattamente il metodo Source Depletion utilizzato anche dai Modelli Gaussiani Plume. In pratica l'integrale presente nella relazione precedente può essere approssimato come:

$$\int_{s^{n-1}}^{s^{n-1}+\Delta s} g_z(s') \cdot ds' \cong \frac{1}{2} \cdot (g_z(t^{n-1}) + g_z(t^n)) \cdot \Delta s \quad [21.20b]$$

Impoverimento per deposizione umida

La presenza di pioggia determina un dilavamento dell'aria, cioè la cattura di parte della sostanza presente nel *puff* nelle gocce di pioggia, con una conseguente parziale rimozione delle sostanze in essa presente. Di questo complesso argomento si è trattato sinteticamente al Capitolo 17 e qui si introdurrà un semplicissimo modello per il dilavamento della sostanza (gassosa o particellare) trasportata dal *puff*.

Ipotizziamo che al tempo t^{n-1} , inizio di un nuovo *time-step*, $Q(t^{n-1})$ sia la quantità in massa della sostanza trasportata dal *puff* e che durante il *time-step* sia attivo un evento di pioggia con tasso di precipitazione pari a J ($\text{mm} \cdot \text{hr}^{-1}$). In base alle caratteristiche fisico-chimiche della sostanza gassosa o in base alla dimensione granulometrica delle particelle trasportate dal *puff* è possibile quantificare un coefficiente di scavenging λ (s^{-1}). Nella **Tab. 21.1** vengono riportati a titolo di esempio dei valori caratteristici per alcune sostanze di interesse.

Sostanza	λ (s^{-1})
SO_2	$3 \cdot 10^{-5}$
SO_4^{2-}	$1 \cdot 10^{-4}$
NO_x	0
HNO_3	$6 \cdot 10^{-5}$
NO_3^-	$1 \cdot 10^{-4}$
Particolato $> 10 \mu\text{m}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Particolato fine	$3 \cdot 10^{-5}$

Tab. 21.1: valori tipici per alcune sostanze di interesse pratico

Noto il coefficiente di scavenging λ e considerando solo precipitazioni liquide quantificate dal tasso di precipitazione J ($\text{mm} \cdot \text{hr}^{-1}$), è immediato definire il rapporto di scavenging Λ (s^{-1}) come:

$$\Lambda = \lambda \cdot J / J_0 \quad [21.21a]$$

dove J_0 è il tasso di precipitazione di riferimento pari a $1 \text{ mm} \cdot \text{hr}^{-1}$. Dato che il flusso totale depositato alla superficie deve essere pari alla perdita di massa del *puff*, ipotizzando che Λ non vari durante *time-step* e non dipenda dalla quota z (cosa che può essere ritenuta vera entro ogni cella del dominio di calcolo) alla fine si ha che $Q(t^n)$ è legato a $Q(t^{n-1})$ dalla semplice relazione:

$$Q(t^n) = Q(t^{n-1}) \cdot \exp(-\Lambda \cdot \Delta t) \quad [21.21b]$$

21.1.2.4 La presenza dell'orografia

Il modo migliore per tener conto della presenza dell'orografia nel territorio è quella di predisporre dei campi di vento medio e di turbolenza espressi in coordinate *terrain-following* (si veda in proposito quanto presentato al Punto 5.7). L'utilizzo delle coordinate *terrain-following* di fatto tratta l'intero dominio come se, a tutti gli effetti, fosse piatto. Tuttavia, nel Modello *puff* CALPUFF (Scire e al. 2000) hanno deciso che fosse necessario mettere a punto alcuni algoritmi per determinare le perturbazioni indotte alla traiettoria del *puff* e ai suoi parametri di dispersione per tener conto di *ostacoli a piccola scala* che non ritenevano *risolti* da un campo di vento espresso in coordinate *terrain-following* come quello prodotto dal modello CALMET (Scire e al., 2000b).

Essi hanno mutuato questi algoritmi direttamente da quanto fatto nel Modello Stazionario Ibrido AERMOD (Perry e al., 1995). Il risultato ottenuto è di una notevole complessità e comunque piuttosto opinabile. Sempre in CALPUFF, è stato proposto anche un altro metodo, questa volta molto più semplice ma sempre piuttosto opinabile che comunque viene qui di seguito descritto.

Si consideri una sorgente puntuale, per esempio una ciminiera industriale, e si ipotizzi che la quota orografica alla base sia $z_s = 0$. Da essa viene emesso un *puff* che alla distanza sottovento x presenta una quota del centroide pari a $z_p(x)$ calcolata ignorando totalmente la presenza o meno dell'orografia. Se, però, alla distanza sottovento x il suolo si trova alla quota orografica $z_{oro}(x)$ positiva rispetto alla base della sorgente, allora la posizione verticale $z_p(x)$ del *puff* può essere modificata seguendo la regola seguente:

- se $z_p(x) < z_{oro}$ allora la quota modificata è data da:

$$Z_p(x) = z_p(x) - z_{oro}(x) \cdot (1 - C) \quad [21.22a]$$

- se, invece $z_p(x) > z_{oro}$, allora la quota modificata risulterebbe pari a:

$$Z_p(x) = z_p(x) \cdot C \quad [21.22b]$$

La costante C dipende dalla stabilità atmosferica e vale 0.35 per le Classi di Stabilità stabili (E e F), mentre vale 0.5 negli altri casi. In sostanza la regola espressa dalle (21.22) asserisce che quando un *puff* incontra lungo il suo cammino un rilievo orografico la distanza dal suolo del suo centroide si riduce rispetto al valore che avrebbe su terreno piatto e questa riduzione è proporzionale al livello di turbolenza del *PBL*. Le evidenze sperimentali mostrano che ciò può ritenersi una ragionevole approssimazione nelle situazioni adiabatiche e convettive, ma è piuttosto irrealistica nelle situazioni stabili.

21.1.2.5 Reazioni chimiche del primo ordine

Il modello *puff* non è l'ambiente più adatto a trattare in maniera diretta la chimica dell'atmosfera anche se nel lavoro di Chowdhury e al. (2015) viene mostrato un meccanismo estremamente interessante che rimuoverebbe questi vincoli. Sfortunatamente non ci risulta che questa intuizione potenzialmente importante abbia avuto un seguito e sia stata applicata al di fuori del modello SCICHEM, che è il modello SCIPUFF con l'introduzione di questo meccanismo chimico. È indubitabile che questo meccanismo potrebbe essere introdotto con profitto in un Modello Lagrangiano a Particelle dotato di *kernel* (si veda Capitolo 22).

Molto più naturale è trattare reazioni chimiche del primo ordine (Zannetti, 1990). In realtà, quello che vale per le reazioni chimiche del primo ordine vale anche per i processi di decadimento radioattivo e non dimentichiamo che il primo uso fatto dei Modelli Puff (si pensi per esempio a RIMPUFF) era proprio per trattare la dispersione in aria di radionuclidi. Comunque, per trattare una reazione chimica del primo ordine che produce una sostanza B da una sostanza A con tasso di reazione k espressa, per esempio, in $(\% \cdot \text{hr}^{-1})$ è necessario, per prima cosa, modificare una delle proprietà del *puff*. Infatti, in questo caso, si deve ipotizzare che all'emissione al *puff* emesso venga attribuita una quantità di materia Q_A per la sostanza A e Q_B per la sostanza B . Q_B potrebbe anche essere nulla all'emissione. Consideriamo il *time-step* tra t^{n-1} e $t^n = t^{n-1} + \Delta t$. È facile mostrare che durante questo intervallo temporale si ha un impoverimento della quantità della sostanza A posseduta dal *puff* e un conseguente aumento della sostanza B . Indicando con w_A e w_B rispettivamente i pesi molecolari delle due sostanze, si ha che se Δt è espresso in secondi:

$$\begin{aligned} Q_A(t^n) &= Q_A(t^{n-1}) \cdot \exp \left[-k \frac{\Delta t}{360000} \right] \\ Q_B(t^n) &= Q_B(t^{n-1}) + \frac{w_B}{w_A} \cdot \left\{ 1 - \exp \left[-k \frac{\Delta t}{360000} \right] \right\} \end{aligned} \quad [21.22a]$$

Scire e al. (2000) mostrano, in maniera un po' ermetica, come tener conto in prima

approssimazione della chimica che porta alla formazione di particolato secondario costituito da solfati e nitrati. Ciò però comporta che al *puff* venga assegnata all'emissione massa corrispondente a diverse sostanze chimiche e che sia noto anche un *valore locale* per altre sostanze che partecipano alle reazioni chimiche ma che non vengono considerate direttamente dal modello *puff*. Questo esempio interessante non è totalmente convincente e la strada per introdurre seriamente la chimica atmosferica in un Modello Puff probabilmente può essere solo quella indicata da Chowdhury e al. (2015).

21.3 ARCHITETTURA DI UN CLASSICO MODELLO PUFF

Una volta messo a punto il modello matematico che descrive l'evoluzione nello spazio e nel tempo di un singolo *puff* emesso istantaneamente da una sorgente puntuale ideale (emissione rappresentata da una Delta di Dirac), è possibile ora concepire un Modello *puff* più generale che sia in grado di trattare situazioni di reale interesse, in particolare quelle in cui le sorgenti attive sono delle ciminiere. Anche se la sua base teorica è l'equazione Euleriana del trasporto e della diffusione turbolenta di una emissione passiva prodotta da una sorgente puntuale ed istantanea, il modello che si ottiene resta comunque in buona parte un modello semi-empirico.

21.3.1 DOMINIO SPAZIALE E TEMPORALE E LO SCENARIO EMISSIVO

Una simulazione della dispersione in aria di una sostanza inquinante per prima cosa deve riferirsi in maniera univoca ad un dominio spaziale entro cui si vuole conoscere l'andamento nel tempo della concentrazione media dell'inquinante dovuto all'intero scenario emissivo, e un orizzonte temporale entro cui realizzare questa simulazione. Le normali applicazioni prevedono la conoscenza della sola concentrazione media al suolo della sostanza d'interesse e quindi il dominio spaziale che prenderemo in considerazione sarà bidimensionale, anche se, in linea di principio, nulla vieta di considerare un dominio spaziale tridimensionale. Al punto 21.1.2.1 si è descritto il dominio spaziale considerato che è costituito da una porzione di territorio rettangolare orientato in modo tale che un lato sia diretto lungo la direzione x ($W-E$) mentre l'altro lato nella direzione y ($S-N$) con l'origine degli assi localizzato nello spigolo SW del dominio. Ad esso viene sovrapposta poi una griglia regolare di punti. Sia Δx la distanza tra due nodi adiacenti lungo l'asse x e sia Δy la distanza tra due nodi adiacenti in direzione y . Ogni nodo è quindi univocamente individuato da una coppia di indici (i,j) , dove l'indice i definisce la posizione del nodo lungo la direzione x ($i = 1, \dots, N_x$) e l'indice j la sua posizione in direzione y ($j = 1, \dots, N_y$). Per essere concreti si potrebbe assumere $\Delta x = \Delta y = 1000$ m. Quindi il dominio spaziale di interesse è bidimensionale, considera solo punti al suolo (che supponiamo perfettamente piatto) ed è *quantizzato*. Anche l'orizzonte temporale è quantizzato: infatti la simulazione ha inizio ad un istante t^0 e procede ad istanti successivi t^n , equispaziati tra loro nel tempo, dove $n = 1, \dots, N$ e per ogni n $t^n - t^{n-1} = \Delta t$. Per esempio, Δt potrebbe essere pari a 60 minuti. Definito, così, l'ambito spaziale e temporale della simulazione, il Modello Puff si pone come obiettivo la stima ad ogni *time-step* t^n della distribuzione spaziale della concentrazione media che le diverse sorgenti presenti nel dominio producono complessivamente emettendo una data sostanza di interesse, cioè il valore della concentrazione media totale $C(i,j,t^n)$, nei nodi posti al suolo ed individuati dagli indici (i,j) .

Per poter consentire il calcolo della deposizione secca (Cap. 17) è necessario poi che in corrispondenza ad ogni nodo (i,j) del dominio sia noto sia il *land use* che la lunghezza di rugosità z_0 , variabili entrambe che non variano nel tempo.

La causa dell'inquinamento nel dominio sono le emissioni della sostanza di interesse prodotte dalle diverse sorgenti attive nel dominio nell'orizzonte temporale considerato. Per semplicità consideriamo solo sorgenti puntuali reali e qualsiasi altro tipo di sorgente emittente presente nel dominio la possiamo ricondurre ad un insieme di sorgenti puntuali, come accenneremo nel

seguito. Sia k una di queste sorgenti puntuali e K sia il numero totale di sorgenti attive considerate nella simulazione. Ogni sorgente k -esima che il modello considera non è una sorgente puntuale ideale ed istantanea, come quella considerata al Punto 21.2, ma è una sorgente puntuale reale che potremmo visualizzare come una ciminiera industriale caratterizzata da:

- una posizione nello spazio definita dalle coordinate orizzontali (x_k, y_k) riferite al sistema di riferimento cartesiano cui fa riferimento il dominio di calcolo e quindi anche la griglia dei nodi del dominio;
- una quota di emissione h_k rispetto al livello del suolo. È questo il punto da cui nascono i vari *puff* emessi dalla sorgente;
- un raggio interno R_k (m) presentato dalla sorgente alla quota di emissione, una temperatura dei fumi T_k (K) ed una velocità di uscita dei fumi w_k ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), proprietà che determinano la quantità di moto ed il galleggiamento iniziali che la sorgente trasferirà ad ogni *puff* emesso;
- un tasso di emissione $q_k(t)$ ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) con cui la sorgente emette la sostanza inquinante di cui si vuole simulare la dispersione, tasso che potrà variare nel tempo. Per semplicità espositiva, ipotizziamo che tutte le K sorgenti emettano la medesima sostanza inquinante (gassosa o particellare) e se la sostanza è materiale particolato, sia noto il valore del diametro aerodinamico medio delle particelle emesse. Quindi, per ognuna delle K sorgenti saremo sempre in grado di conoscere ad ogni istante t tra t^0 e t^N (cioè durante tutto l'orizzonte temporale di simulazione) il tasso di emissione, non solo ai tempi discretizzati t^n .

21.3.2 LA METEOROLOGIA E LA MICROMETEOROLOGIA

Preliminare ad ogni simulazione è la conoscenza delle variabili meteorologiche (campo del vento medio, temperatura media, precipitazioni, ecc.) e di quelle micrometeorologiche (varianze delle tre componenti del moto, altezza di rimescolamento, friction velocity, lunghezza di Monin-Obukhov, ecc.) necessarie alla descrizione della traiettoria di un generico *puff* in ogni punto del *PBL* che sovrasta il dominio di calcolo bidimensionale e per tutto l'orizzonte temporale della simulazione. In generale, queste informazioni non sono prodotte dal modello *puff*, ma vengono da esso acquisite una volta prodotte da un sistema modellistico esterno. In pratica, allo scopo, si utilizzano spesso modelli meteorologici prognostici e/o diagnostici (si veda Capitolo 7) che sfruttano previsioni e/o ricostruzioni a grande scala, ritagliando dai campi prodotti la porzione spaziale la cui proiezione al suolo coincide con il dominio richiesto dal modello *puff* ed *assimilando* opportunamente le misure realizzate (al suolo o meno) disponibili all'interno e nelle immediate vicinanze del dominio stesso.

La situazione più frequente è che la risoluzione spaziale e temporale dei campi meteorologici medi (quelli relativi alle tre componenti medie del vento U, V, W , della temperatura T e la distribuzione della pioggia al suolo), dei campi delle varianze delle tre componenti del moto (σ_u^2, σ_v^2 e σ_w^2), la distribuzione al suolo della pioggia J e la distribuzione spaziale delle variabili che caratterizzano la turbolenza del *PBL* (la friction velocity u_* , il flusso turbolento di calore sensibile H_0 e la lunghezza di Monin-Obukhov L) oltre all'estensione verticale del *PBL* z_i (cioè l'altezza di rimescolamento) sia diversa da quella richiesta dal modello *puff*. In questo caso, al di là di come viene effettivamente realizzato, ammettiamo di possedere un *Algoritmo* (in pratica almeno un algoritmo interpolativo) che indicheremo come $\text{METEO}(x,y,z,t)$ e che restituisce al modello *puff* il valore di tutte le variabili meteorologiche e micrometeorologiche necessarie al generico punto dello spazio (x,y,z) occupato dal centroide di un *puff* all'istante t . L'esistenza di questo algoritmo garantisce al modello *puff* la completa disponibilità di tutte queste informazioni ogni volta che ne abbia necessità. Un esempio concreto di un tale *Algoritmo* è il modello diagnostico CALMET sviluppato dalla US – EPA per il modello Puff CALPUFF che ricostruisce il campo di vento

medio in maniera diagnostica minimizzandone la varianza e che ricostruisce gli altri campi di interesse con semplici metodi interpolativi.

21.3.3 L'ENTITÀ ASTRATTA PUFF

Il *puff*, che è stato studiato nella sua evoluzione spaziale e temporale al Punto 21.2, è il mezzo fisico e logico che il *modello a puff* utilizza per mettere in relazione le emissioni di una sostanza derivanti dalle diverse sorgenti attive in un istante t alla relativa concentrazione media rilevabile al suolo. Riassumendo e riorganizzando quanto si è detto in precedenza, per *puff* intendiamo un'entità *matematica astratta* che simula una porzione di materia rilasciata ad un certo istante t in un punto P (la quota di emissione di una sorgente). Un generico *puff p-esimo* possiede le proprietà seguenti:

- è un'entità *transitoria*, nel senso che *nasce* in un ben preciso istante t e in un punto P e cessa di esistere quando il punto geometrico che la caratterizza supera i confini laterali del dominio di calcolo;
- è matematicamente costituito da un punto geometrico, il baricentro o centroide, individuabile nello spazio dalle sue coordinate che, per semplicità, riteniamo coordinate cartesiane ortogonali (x_p, y_p, z_p) . In teoria sarebbe probabilmente più opportuno utilizzare coordinate *terrain-following* (vedi Punto 5.7) per poter tener conto dell'orografia presente nel dominio, ma nel seguito per semplicità eviteremo questa complicazione;
- da una quantità di sostanza M_p attribuita al *puff* alla sua nascita da una specifica sorgente k . È sicuramente semplice pensare ad un *puff* a cui venga affidata più di una sostanza, ma per semplicità qui ipotizziamo che l'inquinante sia uno solo. Questa massa si trova distribuita nello spazio generando un campo tridimensionale di concentrazione media centrata nel baricentro del *puff*. La distribuzione di concentrazione media è supposta Gaussiana in ognuna delle direzioni cardinali e naturalmente il suo integrale su tutto lo spazio è esattamente pari a M_p . Dato che la distribuzione di materia nel *puff* è Gaussiana, matematicamente essa è completamente definita da M_p e dalle deviazioni standard σ_x , σ_y e σ_z , cioè dai parametri di dispersione della distribuzione. Essi sono direttamente proporzionali alla deviazione standard delle rispettive componenti del moto e, dato che le evidenze sperimentali non mostrano una sostanziale differenza tra σ_u e σ_v , ipotizziamo che ai fini pratici $\sigma_x = \sigma_y$;
- alla nascita dalla sorgente k il *puff p-esimo* riceve da essa non solo una massa di inquinante, ma anche una quantità di moto e un galleggiamento derivante dalle caratteristiche emissive della sorgente che il *puff* progressivamente *dimenticherà* nella sua evoluzione nello spazio. In pratica riceve un *momentum flux* M_{0p} ed un *buoyancy flux* iniziali F_{0p} ;
- il *puff p-esimo* è un'entità *in evoluzione*. Infatti, nasce da una sorgente k ad un istante t_{0p} e si muove nello spazio per ogni $t > t_{0p}$ fino a scomparire quando supera i confini del dominio spaziale di riferimento. Pertanto per ogni $t \geq t_{0p}$ il centroide del *puff* varierà la propria posizione nello spazio e quindi le sue coordinate $(x_p(t), y_p(t), z_p(t))$ assumeranno valori differenti nel tempo descrivendo una traiettoria spaziale tridimensionale. Perciò, ad ogni istante t è possibile definire l'età del *puff* come $\tau_p = t - t_{0p}$ dove t_{0p} è l'istante della sua emissione. Le leggi cui ubbidisce questa continua variazione della posizione del baricentro del *puff* nello spazio sono descritte dalle relazioni (21.2d). Esse asseriscono che in un intervallo temporale δt il *puff* passerà dalla posizione $P(\mathbf{x})$, posseduta all'inizio dell'intervallo temporale, alla posizione $P(\mathbf{x} + \delta \mathbf{x})$, alla fine dell'intervallo, sulla base del valore locale delle componenti medie del moto delle masse d'aria e sulla base dell'età τ_p del *puff* che è l'elemento determinante per il calcolo della velocità verticale w_p dipendente

dalla memoria delle condizioni iniziali di emissione, memoria inversamente proporzionale all'età τ_p . Il movimento del puff è quindi totalmente deterministico. Questa continua variazione di posizione nello spazio può essere completamente descritta da un Algoritmo, l'Algoritmo MOVE_PUFF, che richiede come informazioni di *input*:

- la posizione $P(\mathbf{x})$ del *puff* all'inizio dell'intervallo temporale,
- l'istante t (a partire dall'istante iniziale t^0 della sua emissione) in cui si desidera conoscere la nuova posizione del *puff*,
- la durata δt dell'intervallo temporale entro cui il *puff* si muove,
- il valore di M_{0p} e F_{0p}
- l'età τ_p del *puff*
- il percorso complessivo s_p fatto dal baricentro del *puff* p -esimo dalla sua nascita nello spazio.

Con queste informazioni, MOVE_PUFF, dopo aver ottenuto grazie all'Algoritmo METEO le informazioni meteorologiche e micrometeorologiche necessarie, produce in *output*:

- le coordinate della nuova posizione del *puff*,
 - la nuova età del *puff*
 - il percorso complessivo aggiornato totalizzato dal *puff* alla fine dell'intervallo temporale.
- durante l'intervallo δt , mentre il baricentro del puff si sposta nello spazio, il *puff* nel suo complesso ridistribuisce la massa che trasporta in una distribuzione spaziale sempre Gaussiana nelle tre direzioni cardinali, ma con deviazioni standard maggiori. Ciò dipende da un lato dall'età del *puff* che è aumentata e dall'altro dal livello di turbolenza incontrato nello spostamento effettuato nell'intervallo temporale δt che determina l'inglobamento nel *puff* di parte dell'aria che lo circonda. Le leggi che descrivono questa variazione nelle caratteristiche della distribuzione di materia attorno al baricentro del *puff* sono state descritte al Punto 21.1.2.1 e possiamo ipotizzare che siano interiorizzate nell'Algoritmo DISPERSION_PARAMETERS che richiede in *input*:
 - il tempo corrente t dall'inizio della simulazione e la durata dell'intervallo δt ,
 - l'età τ_p del *puff* all'inizio dell'intervallo temporale e la sua posizione,
 - il valore dei parametri di dispersione $\sigma_y^2(\tau_p)$ e $\sigma_z^2(\tau_p)$ all'inizio del time-step

e, dopo aver acquisito mediante l'Algoritmo METEO le necessarie informazioni meteorologiche e micrometeorologiche, fornisce in *output* i valori aggiornati dei parametri di dispersione $\sigma_y^2(\tau_p + \delta t)$ e $\sigma_z^2(\tau_p + \delta t)$;

- durante l'intervallo δt , mentre il baricentro del *puff* si sposta nello spazio ed i parametri di dispersione aumentano, il *puff* nel suo complesso perde massa per l'azione costante della deposizione secca e per la deposizione umida se si è in presenza di un evento di pioggia. Le leggi che governano la perdita di massa di un *puff* sono riportate al Punto 21.1.2.3 e possono essere interiorizzate nell'Algoritmo MASS_CHANGE. Tale algoritmo, richiede in *input*:
 - il tempo corrente t dall'inizio della simulazione e la durata dell'intervallo δt ,
 - l'età τ_p del *puff* all'inizio dell'intervallo temporale e la sua posizione,
 - il *land-use* caratteristico del territorio sottostante la posizione del *puff*
 - il tipo di sostanza trasportata dal *puff*

e con queste informazioni, dopo aver acquisito con l'Algoritmo METEO il valore dei parametri che caratterizzano la turbolenza nella posizione del *puff*, determina la velocità

di deposizione w_d appropriata. Una volta che essa è nota, grazie alla (21.20a) si ottiene il nuovo valore della massa trasportata dal *puff*. Se poi è attivo un evento di pioggia, allora questa massa verrà ulteriormente diminuita grazie alla deposizione umida impiegando la relazione (21.21b).

In questo modo il *puff*, la sua traiettoria, la sua dispersione e il suo impoverimento hanno ricevuto una descrizione algoritmica che dovrebbe semplificare la descrizione della struttura di un semplice Modello Puff.

21.3.4 IL MECCANISMO DI EMISSIONE DALLE SORGENTI

Dopo l'istante iniziale t^0 le K sorgenti puntuali sono attive e ciascuna di esse presenta un *profilo emissivo* descritto matematicamente dal tasso di emissione $q_k(t)$ della sostanza considerata nella simulazione. Nell'intervallo temporale tra t^{n-1} e t^n , qualunque sia n e per ogni sorgente k -esima, il processo secondo cui le emissioni reali della sorgente nell'intervallo temporale considerato, variabili nel *time-step*, vengono trasformate in nuovi *puff* emessi dalla sorgente e con cui questi nuovi *puff* acquisiscono le loro caratteristiche iniziali può essere descritta algebricamente nel modo seguente:

- si suddivide l'intero intervallo temporale tra t^{n-1} e t^n in M sottointervalli equispaziati di durata δt . Quindi nel sottointervallo m -esimo ($m = 1, \dots, M$) che andrà da $t^{n-1} + (m-1) \cdot \delta t$ e $t^{n-1} + m \cdot \delta t$, la sorgente k -esima avrà emesso complessivamente una quantità di sostanza $M_m^n = q_k(t^{n-1} + (m-1) \delta t) \cdot \delta t$;
- in questo sottointervallo viene creato un *singolo nuovo puff* a cui vengono attribuite le seguenti proprietà:
 - il nuovo *puff* ha per definizione età nulla, cioè $\tau = 0$, e ha totalizzato un percorso nello spazio nullo, cioè $s = 0$;
 - il centroide del nuovo *puff* assume le coordinate del punto di emissione, cioè:

$$x_c(\tau) = x_s \quad y_c(\tau) = y_s \quad z_c(\tau) = h_s$$
 - la massa attribuita al *puff* è esattamente pari a $M_m^n = q_k(t^{n-1} + (m-1) \cdot \delta t) \cdot \delta t$;
 - il nuovo *puff* è caratterizzato da un *momentum flux* iniziale M_0 e da un *buoyancy flux* F_0 che derivano dalle modalità di emissione proprie della sorgente k -esima;
 - i parametri di dispersione del nuovo *puff* sono pari a $\sigma_y = \sigma_z = \sigma_0$, cioè quelli legati alle dimensioni fisiche della sorgente;
 - se la sostanza emessa è materiale particolato, si attribuisce al nuovo *puff* l'opportuna velocità di sedimentazione gravitazionale (si veda Punto 17.4).

In sostanza, nell'intervallo temporale tra t^{n-1} e t^n vengono generati da ogni sorgente puntuale reale k -esima M nuovi *puff* in successione che inizieranno la propria vita muovendosi e disperdendosi nello spazio. Quindi, in questo intervallo temporale complessivamente verranno generate $K \cdot M$ nuovi *puff*. In questo modo si è passati dal considerare un insieme reale di sorgenti che emettono in modo continuo una sostanza inquinante al considerare una serie di *puff* emessi in successione a cui viene ceduta la massa emessa dalle diverse sorgenti e a cui vengono trasmesse le modalità emissive della stessa.

Spesso in una simulazione di un'area industriale o di un'area urbana, è necessario trattare non solo le emissioni prodotte dalle sorgenti puntuali, con cui si schematizzano le ciminiere industriali reali, ma anche quelle prodotte da sorgenti lineari (che sono un'astrazione, per esempio, delle strade e del relativo traffico di autoveicoli) e da sorgenti areali (astrazione di intere aree,

come per esempio i depositi di idrocarburi in una raffineria o di intere aree urbane). Dal punto di vista matematico, ogni sorgente lineare e areale può essere vista come un insieme opportunamente organizzato di infinite sorgenti puntuali ideali. Come si è visto al Capitolo 19, per i Modelli Stazionari (Gaussiani o meno) sono state messe a punto tecniche analitiche per rappresentare queste due tipologie di sorgenti. Un esempio di ciò è l'algoritmo presentato da Atchinson e al. (1997) per rappresentare una sorgente areale nel contesto di un normale Modello Gaussiano. Anche se Scire e al. (2000) hanno adattato in modo piuttosto complesso queste tecniche di calcolo al caso di un Modello Puff, sembra comunque preferibile ripartire la sorgente linea o area reale in un insieme finito e limitato di sorgenti puntuali dotate di un'opportuna dimensione caratteristica che determina nei *puff* che ciascuna di esse emette un opportuno valore per σ_0 .

21.3.5 ARCHITETTURA DI UN SEMPLICE MODELLO PUFF

Basandosi su quanto presentato ai Punti precedenti, è ora possibile descrivere sommariamente l'architettura generale di un *Tipico Modello Puff* le cui limitazioni sono il non considerare l'orografia eventualmente presente nel dominio ed il non considerare la chimica dell'atmosfera. Si ricordi che tutte le K sorgenti attive nel dominio di calcolo e durante l'orizzonte temporale della simulazione emettono la stessa sostanza inquinante che potrà essere sia un gas (di cui si dovranno conoscere le principali caratteristiche chimico-fisiche) sia materiale particolato (di cui si dovrà conoscere il *diametro aerodinamico medio*).

Riassumendo, la griglia di calcolo usata dal modello *puff* è una griglia bidimensionale regolare di nodi con N_x nodi in direzione $W-E$ (equispaziati di Δx) e N_y nodi in direzione $S-N$ (equispaziati di Δy). L'orizzonte temporale che abbraccia l'intera simulazione parte dall'istante t^0 e procede per N *time-step* di ampiezza Δt fino a totalizzare un periodo totale di simulazione $N \cdot \Delta t$. Agli istanti $t^n = n \cdot \Delta t$ si richiede al modello il calcolo della concentrazione media al suolo della sostanza emessa dalle K sorgenti attive. In pratica si richiede che il modello calcoli per ogni nodo (i,j) della griglia la concentrazione media $C(i,j,t^n)$. Le K sorgenti attive nel dominio e durante l'orizzonte temporale di simulazione emettono ciascuna uno dopo l'altro M *puff* durante ogni *time step* e ognuno di questi *puff* viene inserito in una *lista di puff* che continuamente si aggiorna *time-step* dopo *time-step*, incrementandosi, ma anche riducendosi quando un *puff* esce dai confini laterali del dominio. In questo caso, il *puff muore*, nel senso che viene eliminato dalla lista dei *puff* vivi e non contribuisce più alla concentrazione media al suolo.

La tipica struttura algoritmica generale di un semplice modello *puff*, indipendentemente dalla sua implementazione in un linguaggio di programmazione, è costituita dai passi seguenti:

Passo 0: all'inizio della simulazione, cioè al tempo t^0 , vengono acquisite tutte le informazioni generali che la caratterizzano cioè:

- le informazioni che descrivono nel dettaglio la griglia di calcolo (in pratica, le coordinate geografiche dell'angolo SW della griglia, i passi spaziali Δx e Δy , il numero totale di nodi N_x e N_y nelle due direzioni). Inoltre, per ogni nodo della griglia è necessario conoscere il *land use* e la rugosità superficiale z_0 ;
- le informazioni relative all'orizzonte temporale della simulazione, cioè l'istante iniziale t^0 , la durata del *time-step principale* Δt , il numero totale N di *time-step* che coprono l'intero orizzonte temporale della simulazione ed il numero di sottointervalli M di ampiezza δt utilizzati per simulare l'emissione continua delle diverse sorgenti;
- le informazioni relative allo scenario emissivo, cioè il numero totale K di sorgenti puntuali attive. In pratica per ogni sorgente *k-esima* si dovranno fornire al modello:

- le coordinate geografiche (x_{sk}, y_{sk}) della sorgente riferite al sistema di riferimento della griglia di calcolo,
- la quota di emissione h_{sk} ,
- le modalità di emissione, cioè la temperatura dei fumi emessi T_k e la velocità (verticale) degli stessi w_f al punto di emissione,
- il profilo temporale del tasso di emissione della sostanza considerata $q_k(t)$;
- le informazioni relative alla sostanza emessa: se è un gas le informazioni sono le sue caratteristiche chimico-fisiche, mentre se è materiale particolato il suo diametro aerodinamico. Ciò è indispensabile per la stima dell'impoverimento dei *puff*.

A questo punto la lista dei *puff* è vuota ed il numero totale di *puff* presenti nel dominio è $M_p = 0$ e si è pronti ad affrontare il primo *time-step* e per questo $n = 0$.

Passo 1: si consideri il *time-step* tra t^{n-1} e t^n . Usando l'Algoritmo METEO, si acquisiscono tutte le informazioni meteorologiche e micrometeorologiche relative all'intervallo temporale considerato. Questo intervallo temporale, di ampiezza Δt viene suddiviso in M sottointervalli temporali successivi di ampiezza δt .

Passo 2: si consideri ciascuno degli M sottointervalli in cui è suddiviso il *time-step* corrente, in particolare il sottointervallo m -esimo e la sorgente k -esima. Da questa sorgente viene emesso un nuovo *puff* che si va ad aggiungere agli altri (se ce ne sono) presenti nella lista dei *puff*. Quindi il *contatore* dei *puff* si incrementa di una unità, cioè $M_p := M_p + 1$. Al nuovo *puff* generato la sorgente attribuisce le caratteristiche iniziali di posizione:

$$x_{M_p}(t^{n-1}) = x_{sk}, \quad y_{M_p}(t^{n-1}) = y_{sk}, \quad z_{M_p}(t^{n-1}) = h_{sk}$$

il *momentum flux* e il *buoyancy flux* iniziali M_{0,M_p} , F_{0,M_p} , la massa iniziale della sostanza di cui si simula la dispersione in aria:

$$Q_{M_p}(t^{n-1}) = q_{sk}(t^{n-1}) \cdot \delta t$$

ed i parametri di dispersione iniziali:

$$\sigma_{y,M_p}(t^{n-1}) = \sigma_{z,M_p}(t^{n-1}) = \sigma_{0,k}.$$

Ad ogni nuovo *puff* compete una *età* $\tau_{M_p} = 0$ ed un percorso nel dominio $s_{M_p} = 0$. Una volta scanditi tutti i sottointervalli in cui è stato suddiviso il *time-step* corrente, dalla sorgente k -esima sono stati emessi M nuovi *puff* che simulano la sua emissione durante il *time-step*.

Passo 3: si ripete il passo 2 emettendo M nuovi *puff* da ciascuna delle K sorgenti restanti. Ogni nuovo *puff* emesso viene introdotto nella lista dei *puff* presenti nel dominio di calcolo con il conseguente incremento del contatore M_p dei *puff* presenti nella lista.

Passo 4: si scandisce la lista dei *puff* presenti nel dominio ed il baricentro di ciascuno di emessi viene trasportato nello spazio in accordo all'Algoritmo MOVE_PUFF. Al termine del trasporto, i parametri che caratterizzano il centroide di ogni *puff* della lista vengono aggiornati in base al nuovo tratto di traiettoria percorso, in particolare viene calcolata la nuova posizione sulla base delle componenti medie del campo di vento e della velocità ascensionale dovuta alla quantità di moto e al *buoyancy flux* del *puff* e, se la sostanza è materiale particolato, anche in base alla velocità di sedimentazione. Inoltre, viene aggiornata l'*età* di ogni singolo *puff* k -esimo τ_k e la distanza percorsa lungo la traiettoria fin qui percorsa s_k .

Passo 5: si scandisce la lista dei *puff* di cui si è aggiornata la posizione e, per ognuno di essi, si determinano con l'Algoritmo DISPERSION_PARAMETERS i valori aggiornati dei suoi coefficienti di dispersione $\sigma_{x,j}(t^n) = \sigma_{y,j}(t^n)$ e $\sigma_{z,j}(t^n)$ dove si è indicato con l'indice $j = 1, \dots, M_p$ uno dei *puff* presenti nella lista. Inoltre, si determina la nuova massa posseduta da ogni singolo *puff* impiegando l'Algoritmo MASS_CHANGE che tiene conto della deposizione secca e della deposizione umida se si è in presenza di pioggia al suolo.

Passo 6: a questo punto si è arrivati alla fine del *time-step* principale. Si scandisce la lista dei *puff*. Se uno di essi è uscito dai confini laterali della griglia di calcolo viene eliminato definitivamente dalla lista. Per ognuno dei *puff* sopravvissuti si calcola con la relazione (21.13a) il contributo al tempo t^n della concentrazione media al suolo in ogni nodo (i,j) della griglia di calcolo dovuto ad ognuno dei *puff* vivi. In pratica, per ogni *puff* p -esimo si calcola il campo bidimensionale di concentrazione media $C_p(i,j,0;t^n)$. Il campo di concentrazione media al suolo della sostanza considerata nella simulazione lo si ottiene sommando ad ogni nodo il contributo degli M_p *puff* vivi cioè:

$$C(i,j,0;t^n) = \sum_{p=1}^{M_p} C_p(i,j,0;t^n)$$

Passo 7: si ripete la procedura dal Passo 1 al Passo 7 esaurendo tutti gli N *time-step* previsti per l'orizzonte di simulazione.

Questa è l'architettura logica di un tipico Modello Puff e corrisponde sostanzialmente a quella adottata dal modello RIMPUFF, ma sono possibili numerose varianti che dovrebbero rendere più realistica la simulazione. In particolare, una possibilità concreta, consentita dalle potenze di calcolo e dalla disponibilità di memoria attualmente disponibili, è quella di:

- calcolare la concentrazione media in ogni nodo (i,j) della griglia di calcolo in ognuno degli M sottointervalli temporali in cui è suddiviso il *time-step* $t^{n-1} \div t^n$;
- stimare la concentrazione media al tempo t^n come il valor medio dei campi ottenuti in questi M sottointervalli del *time-step*.

Ciò può essere realizzato in modo analitico e più raffinato utilizzando quanto suggerito da Thomson e Manning (2001) e da Luhar A.K. (2011).

21.4 PUFF SPLITTING E MERGING

Per superare in modo semiempirico alcuni dei limiti del concetto di *puff*, soprattutto legati al suo continuo aumento *dimensionale*, sono stati messi a punto metodi che variano a seconda delle implementazioni reali dei Modelli Puff. Sofferiamoci ora su alcuni di questi aspetti.

Col passare del tempo e quindi con l'aumentare dell'età, la dispersione orizzontale e verticale del *puff* continua a crescere inevitabilmente. Il risultato finale di tutto ciò è che i *puff* sono inevitabilmente destinati ad assumere dimensioni enormi. Pur essendo intrinseco nella formulazione del modello, tale comportamento non è fisicamente accettabile. In effetti questa crescita indefinita non è compatibile con un campo di vento e di turbolenza molto disomogenei come spesso è il caso quando si considera la dispersione su territori di vaste proporzioni e con orografia significativa. In questi casi, un *puff* di grandi dimensioni verrebbe trasportato in base ai valori di vento caratteristici del proprio centroide, ignorando completamente le variazioni che invece si incontrano all'interno del *puff* stesso. Quando i campi meteorologici non sono omogenei,

l'accuratezza del calcolo può essere mantenuta solo suddividendo il *puff* (*splitting*) in *puff* di dimensione inferiore che possano essere sensibili esplicitamente alle variazioni della meteorologia. Molti sono stati i metodi proposti per lo *splitting* dei *puff* (Thykier-Nielsen e al., 1999; Scire a al., 2000); qui di seguito viene presentata una semplificazione del metodo proposto da Sykes e al. (1998). Si consideri per esempio la direzione x e sia σ_x la dispersione del *puff* in tale direzione. Se σ_x eccede un valore prefissato Λ (arbitrario, ma che spesso viene posto pari alla dimensione caratteristica della griglia orizzontale di calcolo) il *puff* viene sostituito da due nuovi *puff* aventi le caratteristiche seguenti:

- detta x_0 la posizione del centroide del *puff* originale, la posizione x_1 e x_2 dei centroidi dei due nuovi *puff* è data dalla relazione:

$$x_{1,2} = x_0 \pm r \cdot \sigma_x \quad [21.23a]$$

dove r è un parametro che governa il piazzamento del centroide dei *puff* figli rispetto al centroide del *puff* padre. Sykes e al. (1998) hanno mostrato numericamente che un valore opportuno per r che riduce gli errori di calcolo è 0.75;

- i *puff* figli dovranno *conservare* anche i momenti del *puff* padre. In questa presentazione semplificata relativa a *puff* di tipo Gaussiano, si avrà che la dispersione secondo x dei *puff* figli sarà pari a:

$$\sigma_{x1,2}^2 = \sigma_x^2 (1 - r^2) \quad [21.23b]$$

- la massa di inquinanti contenuta dai due *puff* figli sarà pari alla metà della massa del *puff* padre.

Dato che nella maggior parte dei modelli *puff* si usa la parametrizzazione per i parametri di dispersione secondo cui la dispersione secondo x risulta pari a quella secondo y , risulta inevitabile che quando un *puff* supera la dimensione critica relativamente alla direzione x , lo stesso accada anche per la dimensione y . In questo caso, operativamente prima verrà realizzato lo *splitting* rispetto a x e successivamente un analogo *splitting* rispetto ad y impiegando ancora una volta le relazioni (21.23) sostituendo a x la coordinata y . Ovviamente alla fine il *puff* padre avrà generato quattro *puff* figli, ciascuno contenente un quarto della massa iniziale. Si può notare che i *puff* figli presentano un certo grado di sovrapposizione gli uni con gli altri, garantendo così un buon livello di continuità nel calcolo della concentrazione, pur consentendo una maggiore sensibilità agli *shear* presenti nel campo di vento.

Ovviamente sarà possibile e consigliabile definire una dimensione limite anche per la coordinata z ed anche in questo caso si potrà realizzare lo *splitting* (verticale questa volta) usando le relazioni (21.23) con z al posto di x .

Durante uno *splitting* verticale può accadere che il centroide di uno dei due *puff* figli si vada a collocare al di sotto del suolo. In questo caso si effettuerà una riflessione della coordinata verticale del centroide in modo che si ricollochi al di sopra del suolo. In modo simile si può trattare il caso in cui il centroide di uno dei due *puff* figli, durante una situazione convettiva, si vada a porre sopra la sommità del *PBL*. Anche in questo si opererà una riflessione della coordinata verticale riposizionando il centroide al di sotto della sommità del *PBL*.

Una situazione del tutto complementare si ha quando, per esempio in situazioni caratterizzate da venti deboli, esiste una notevole quantità di *puff* vicini con un buon grado di sovrapposizione reciproco. In questo caso questa situazione non genera perplessità di tipo fisico (la situazione risulta modellizzata correttamente), ma sicuramente richiede un incremento dei tempi di calcolo non giustificato. In tal caso è possibile operare una *fusione* (*merging*) di *puff* vicini in un unico *puff* che li rappresenti collettivamente sia dal punto di vista della massa trasportata che dal punto di vista della conservazione dei momenti (in particolare della varianza). Sempre facendo riferimento a Sykes e al. (1998), si può operare nel modo seguente:

- si stabilisca una distanza D di riferimento,
- se la distanza tra i centroide di due *puff* vicini è inferiore a D allora si opera il *merging* che darà luogo ad un unico *puff*,
- la massa Q del nuovo *puff* risulterà pari alla massa di inquinante trasportata dai due *puff* originali (Q_1 e Q_2),
- la coordinata x_* del centroide del nuovo *puff* si otterrà sulla base della coordinata x_1 e x_2 dei due *puff* originali nel modo seguente:

$$Qx_* = Q_1x_1 + Q_2x_2 \quad [21.24a]$$

Analoghe relazioni consentiranno di ottenere le altre due coordinate del nuovo centroide.

- si consideri, per semplicità la coordinata x . Se si indica con σ_{x1} e σ_{x2} le dispersioni rispetto a x dei due *puff*, la dispersione σ_x del nuovo *puff* si otterrà come:

$$Q\sigma_x^2 = Q_1(\sigma_{x1}^2 + (x_1 - x_*)^2) + Q_2(\sigma_{x2}^2 + (x_2 - x_*)^2) \quad [21.24b]$$

Analoghe relazioni varranno per le altre due coordinate.

21.5 MODELLI PUFF DI NUOVA GENERAZIONE

Sykes e al. (1998) hanno realizzato un modello *puff* di nuova concezione e di più complessa struttura (SCIPUFF) che rivoluziona notevolmente la famiglia dei modelli *puff*. Per prima cosa, SCIPUFF impiega come forma del campo della concentrazione una distribuzione Gaussiana generalizzata della forma:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{(2\pi)^{3/2} (Det(\tau))^{1/2}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \sum_{i,j} [\tau_{i,j}^{-1} \cdot (x_i - \bar{x}_i) \cdot (x_j - \bar{x}_j)] \right] \quad [21.25]$$

dove con τ è stato indicato il tensore dei momenti statistici della distribuzione, i cui elementi diagonali rappresentano le varianze nei tre assi coordinati e quindi la dispersione in queste direzioni, mentre gli elementi fuori dalla diagonale danno conto delle possibili deformazioni del *puff* derivanti dallo *shear* e da altre non omogeneità atmosferiche. Per l'uso operativo della (21.25) è necessario specificare i vari momenti statistici implicati che devono soddisfare le relazioni seguenti in cui si fa uso dell'operatore media spaziale (su tutto lo spazio) indicato col simbolo $\langle \cdot \rangle$:

- Momento di ordine zero:

$$Q = \langle c \rangle \quad [21.26a]$$

- Momenti del primo ordine:

$$Q\bar{x}_i = \langle cx_i \rangle \quad [21.26b]$$

- Momenti del secondo ordine

$$Q\tau_{ij} = \langle c(x_i - \bar{x}_i)(x_j - \bar{x}_j) \rangle \quad [21.26c]$$

In pratica a questo modello è necessaria la conoscenza di 10 numeri che rappresentano la massa del *puff*, le 3 coordinate che ne definiscono il centroide e le 6 componenti del tensore simmetrico τ . Sykes e al. (1998) hanno sviluppato un complesso edificio teorico basato su una chiusura del

secondo ordine in grado di ottenere tali grandezze e la loro evoluzione nel tempo a partire dalla conoscenza delle normali variabili meteorologiche e micrometeorologiche. Data la loro complessità, si rimanda per i dettagli alla bibliografia citata. In pratica, tutto ciò porta a dire che la teoria cui si è accennato consente a questo modello di fornire simulazioni corrette della dispersione degli inquinanti anche in situazioni in cui siano presenti notevoli disomogeneità nei campi meteorologici.

Comunque, la caratteristica e l'importanza principale di SCIPUFF consiste nel fatto che tale modello presenta anche un aspetto *probabilistico*, rappresentato dalla capacità di ricostruire in ogni punto del dominio di calcolo la varianza della concentrazione. Per fare ciò, Sykes e al. (1998) hanno sviluppato un modello che si basa sull'equazione Euleriana che descrive l'evoluzione spazio-temporale della varianza della concentrazione. Non è possibile descrivere nel dettaglio in questa sede la complessa teoria coinvolta e la metodologia che sovrintende alla sovrapposizione del contributo alla varianza della concentrazione dovuta ai vari *puff* presenti, metodologia notevolmente complessa vista la non linearità del fenomeno che preclude l'impiego dalla sovrapposizione degli effetti. Una volta noti i primi due momenti della distribuzione della concentrazione (la media e la varianza) risulta possibile fornire una descrizione, anche se approssimata, della distribuzione della concentrazione nello spazio e nel tempo. In effetti, detto μ_c il valor medio della concentrazione ad un istante t e in un punto del *PBL* e con σ_c la relativa deviazione standard, e se si ipotizza che tale distribuzione possa essere adeguatamente descritta da una distribuzione Gaussiana troncata, essa sarà quantificata dalla relazione:

$$p_G(C) = \gamma \cdot \delta(C) + \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_G} \cdot \exp\left(-\frac{(C - \mu_G)^2}{2\sigma_G^2}\right) \quad [21.27a]$$

dove con $\delta(c)$ si è indicata la funzione generalizzata Delta di Dirac, con γ è il coefficiente di intermittenza dato da:

$$\gamma = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{\mu_G}{\sqrt{2}\sigma_G}\right) \right] \quad [21.27b]$$

e dove le due variabili μ_G e σ_G sono legate ai due momenti μ_c e σ_c dalle relazioni:

$$\begin{aligned} \mu_c &= \frac{\sigma_G}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\mu_G^2}{2\sigma_G^2}\right)\right] + \frac{\mu_G}{2} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\mu_G}{\sqrt{2}\sigma_G}\right) \right] \\ \sigma_c^2 &= -\mu_c^2 + \sigma_G^2 \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\mu_G}{\sqrt{2}\sigma_G}\right) \right] + \mu_G \mu_c \end{aligned} \quad [21.27c]$$

Qui abbiamo solo accennato alle caratteristiche salienti della complessa teoria su cui si basa il modello SCIPUFF. Per chi fosse interessato ad approfondire il tema è indispensabile lo studio attento della bibliografia citata, comunque di non facile lettura.

21. 6 OSSERVAZIONI CONCLUSIVE

Negli anni anche ai modelli *puff* è capitato ciò che si è visto capitare per i modelli *plume*, cioè si è cercato di inserire nella sua struttura elementare una serie di meccanismi semi-empirici che li rendessero capaci di trattare anche situazioni particolarmente complesse. In questa sede non si è voluto entrare in tutti questi dettagli e per essi si faccia riferimento a Scire e al. (2000). Vale solo la pena elencare i principali meccanismi semi-empirici considerati nelle principali implementazioni (in particolare nel modello U.S. EPA CALPUFF):

- è stato introdotto un modello semi-empirico per tener conto delle perturbazioni indotte alla dispersione dei *puff* da parte degli edifici adiacenti alle sorgenti di emissione. Di fatto ciò che si è fatto è adattare i meccanismi visti al Capitolo 19 a proposito dei modelli

stazionari alla filosofia propria di un modello *puff*;

- si è introdotto un meccanismo per tener conto della presenza dell'orografia. Mentre il campo di vento tiene conto autonomamente delle distorsioni indotte al flusso medio delle masse d'aria e quindi si incarica di trasportare in maniera corretta il baricentro del *puff*, questi meccanismi si dedicano principalmente alla descrizione delle perturbazioni indotte sui parametri di dispersione di *puff*;
- sono stati introdotti meccanismi per simulare sorgenti non lineari, in particolare areali e lineari. Il concetto base è quello di simulare tali sorgenti con l'emissione di più *puff* in una porzione di spazio congruente con la forma della sorgente; tuttavia, si è poi giunti ad individuare modelli semi-empirici per rendere meno pesanti i tempi di calcolo del modello e quindi ridurre il numero di *puff* generati

Tutte queste *aggiunte semi-empiriche* direttamente mutate dai Modelli Gaussiani Plume, pur nell'intenzione di rendere più potenti ed applicabili i modelli *puff* (soprattutto CALPUFF), ci sembrano mal adattarsi alla logica semplice e chiara di un modello *puff*.

Infine, se si esclude l'esempio isolato, ma molto interessante e promettente, costituito da SCICHEM (Chowdhury e al. 2015), a tutt'oggi non si è operato molto sull'introduzione di reazioni chimiche, limitandosi a trattarne un numero estremamente limitato. Di fatto, mentre i modelli *puff* mostrano la loro notevole potenza nella simulazione a mesoscala della dispersione di inquinanti inerti o particolati, essi non sembrano poter competere con i modelli Euleriani quando il problema è la simulazione di inquinanti chimicamente reattivi. Comunque, l'esempio di SCICHEM trasposto, però, nell'ambito dei Modelli Lagrangiani a Particelle con kernel, potrebbe forse contraddire questa drastica affermazione.

Non sono molti i modelli *puff* realmente disponibili per un utente. Sicuramente i più noti ed impiegati sono il modello US-EPA CALPUFF (Scire e al., 2000) ed il modello RIMPUFF (Thyker-Nielsen e al., 1999), entrambi basati sulla teoria classica *puff*. Mentre il secondo è decisamente *spartano* nella sua concezione e realizzazione, il primo col passare degli anni si è arricchito di un numero enorme di opzioni che, se da un lato ne fanno uno strumento estremamente versatile, dall'altro ne complicano non poco l'uso e fanno seriamente riflettere sull'opportunità di appesantire un modello concettualmente semplice con una *plethora* di semi-empirismi appannaggio naturale di modelli di maggiore complessità.

Accanto a questi due modelli, ma su un piano completamente diverso, si colloca il modello SCIPUFF (Sykes e al., 1998). Tale modello non solo si basa su un modello fisico di *puff* non tradizionale e molto sofisticato, ma dichiaratamente si dedica alla ricostruzione di tutte quelle informazioni necessarie per definire la statistica della concentrazione nello spazio e nel tempo. Questa caratteristica, all'apparenza molto *esotica*, ne fa uno strumento indispensabile per poter gestire situazioni incidentali caratterizzate da rilasci di sostanze pericolose e lo studio sistematico della propagazione degli odori. Sfortunatamente questo modello si è sviluppato al di fuori del mondo della Ricerca e la sua disponibilità reale per un potenziale utente è decisamente problematica.

PROBLEMI

- P21.01 Si ipotizzi che all'istante $t_0 = 0$ si abbia un'esplosione in un impianto industriale. Dall'istante t_0 in poi dal luogo dell'incidente, che ipotizziamo sia assimilabile ad una sorgente puntuale, viene emessa una quantità Q di sostanza tossica e, sulla base di considerazioni tecniche, si assume che il tasso di emissione vari nel tempo secondo la legge:

$$q(t) = \begin{cases} 0 & \text{per } t < t_0 \\ Q_0[1 - e^{-t/\tau}] & \text{per } t_0 \leq t \leq t_1 \\ 0 & \text{per } t > t_1 \end{cases}$$

Quindi per tempi successivi a t_1 l'incidente è stato domato. Calcolare qual è il tasso di emissione all'istante t_0 conoscendo sia Q (per es. 100 kg) e τ (per esempio 50 h).

- P21.02 Studiamo il medesimo incidente considerato nel problema precedente. Se si ipotizza di schematizzare l'emissione di sostanza tossica con l'emissione di N puff consecutivi, distanziati temporalmente di Δt , ottenere una relazione generale che determina il contenuto di sostanza tossica trasportata da ogni puff. Si ricordi che la forma del tasso di emissione presentata al problema precedente impone che l'emissione dei puff cessi a tempi successivi a t_1 .

- P21.03 Simuliamo in maniera semplice l'evoluzione di un'esplosione localizzata in un punto dello spazio di coordinate cartesiane (0.0; 0.0) in un orizzonte temporale di un'ora. Immaginiamo che il risultato di questa esplosione sia un solo puff di sostanza passiva emesso alla quota di 10 metri dal suolo caratterizzato da una temperatura $T = 600^\circ\text{C}$ e da una velocità ascensionale di $V = 30$ m/s. Per semplicità si immagini che tale esplosione sia equivalente all'emissione da un camino di raggio 5 metri. Si simuli nell'orizzonte temporale di un'ora la traiettoria spaziale del puff emesso utilizzando un time-step di 1 minuto. Il campo medio del vento sia omogeneo spazialmente ma variabile ogni dieci minuti ed i valori delle due componenti orizzontali U e V sono quelli riportati nella tabella seguente.

tempo (minuti)	U (m/s)	V (m/s)
0	2.0	2.0
10	2.1	1.0
20	2.5	0.5
30	2.0	0.0
40	1.0	-0.8
50	0.5	-1.2
60	0	-1.5

Avendo necessità di avere le componenti U e V in tempi intermedi a quelli indicati in tabella, le si stimino impiegando una semplice interpolazione lineare. Si ipotizzi, poi, che l'esplosione sia avvenuta in un'ora convettiva caratterizzata da una friction velocity $u_* = 0.2$ m/s, un flusso turbolento di calore sensibile $H_0 = 400$ W/m² e un'altezza di rimescolamento di 1000 m.

- P21.04 Sulla base dei dati riportati al problema precedente, si determini l'incremento dimensionale del puff generato dall'esplosione intendendo per dimensione del puff l'ellissoide i cui assi principali siano pari al 90% dei parametri di dispersione nelle tre direzioni cardinali.

22. MODELLO LAGRANGIANO A PARTICELLE

Al Capitolo 18 ed in particolare al punto 18.3.1.1 abbiamo giustificato in maniera un po' naïf un metodo totalmente campionario e Lagrangiano di descrivere la dispersione nel *PBL* turbolento di una sostanza passiva emessa da una generica sorgente. Tutto ciò nasceva spontaneamente dalle conoscenze generali dei processi stocastici, dalle Ipotesi di Kolmogorov e dalle osservazioni sperimentali che gradualmente risultavano disponibili sia in atmosfera reale che in laboratorio. Sono state proprio queste evidenze e queste considerazioni a sostenere una vivace attività di ricerca che, nell'arco di pochi decenni a partire dagli anni '80, ha consentito la formulazione di una teoria, solida matematicamente e numericamente, e quindi la realizzazione di modelli di dispersione efficienti e realistici effettivamente utilizzabili nelle applicazioni pratiche. È affascinante seguire anno dopo anno, congresso dopo congresso, l'evoluzione di questa teoria che presenta connotazioni ben diverse da quella Euleriana cui siamo più abituati.

Ma il primo passo in questa direzione viene dal passato, in particolare dal lontano 1827 quando il botanico Robert Brown studiò il movimento altamente irregolare di minuscoli grani di polline sospesi in acqua, fenomeno che ora porta il suo nome. Un'evidenza sperimentale sconcertante che richiedeva una spiegazione convincente ma che sfuggiva alle consuete manipolazioni matematiche. Fu Einstein nel 1905 a formulare la prima spiegazione teorica del moto Browniano, convincente e decisamente insolita che, per chi fosse interessato, può essere ritrovata nel libro di Gardiner (1985, pag. 3) e, sulla scorta di ciò, Langevin (1908) pubblicò un altrettanto celebre lavoro che affrontava il problema da un punto di vista molto differente. Curiosamente, la modellizzazione Lagrangiana a particelle moderna utilizza entrambi i modi di procedere in maniera complementare, come vedremo in seguito. In sostanza, per la prima volta, si descriveva un processo inequivocabilmente deterministico utilizzando un formalismo totalmente statistico: il *processo stocastico*, un'entità matematica *astratta* le cui proprietà e le cui caratteristiche descriveremo subito nel seguito. A quell'epoca la teoria matematico-statistica dei processi stocastici era ancora da sviluppare, ma nel 1912 il matematico e statistico russo Andrej Andrejevič Markov pubblicò un lavoro fondamentale in proposito, anche se si giunse a disporre di adeguate basi matematiche solo 40 anni dopo con i lavori del giapponese Kiyosi Ito.

La turbolenza atmosferica e la dispersione delle sostanze in essa sembravano sostanzialmente immuni da *contaminazioni* di tipo statistico finché il celebre lavoro di Taylor (1921) sviluppò una convincente descrizione statistica della dispersione di una sostanza passiva in un ambiente turbolento quale è il *PBL*, teoria che già abbiamo avuto occasione di trattare in precedenza e che affascina per la sua apparente semplicità ed immediatezza. Ma l'idea di entrare coraggiosamente nella descrizione statistica della dispersione di sostanze passive in atmosfera la si deve ad un'idea rivoluzionaria del solito Obukhov (1959), accolta inizialmente con molto scetticismo (mancavano ancora le evidenze sperimentali che ci hanno consentito di costruire la spiegazione naïf riportata al punto 18.3.1.1). Se l'anno 1905 ed il lavoro di Einstein segnano sicuramente l'inizio dell'introduzione dei processi stocastici nella trattazione dei fenomeni fisici, è però l'anno 1959 e l'intuizione di Obukhov a segnare l'ingresso della descrizione statistica nella dispersione di una sostanza passiva nell'atmosfera turbolenta. Da questo momento si assiste ad autentica esplosione di iniziative di ricerca che sono progredite con la velocità con cui crescevano le capacità dei mezzi di calcolo.

All'inizio il cammino è stato piuttosto incerto, intuitivo ed euristico, e le proposte pionieristiche dei diversi Autori sono state molto varie e non sempre convincenti. In proposito conviene riferirsi al lavoro di Durbin (1983), che cerca di sistematizzare la materia piuttosto magmatica prodotta, al lavoro di Sawford (1985) ed infine al lavoro di de Baas e al. (1986) che si può considerare l'ultimo lavoro pionieristico sull'argomento. Ma nel 1987 Thomson pubblicò un ponderoso e, per certi versi criptico, lavoro che chiuse definitivamente la fase pionieristica della Teoria

Lagrangiana della dispersione di una sostanza passiva nel *PBL* dando inizio alla nuova era di modellistica Lagrangiana che è quella che effettivamente verrà descritta in questo capitolo. Non è il caso qui di continuare la descrizione storica del rapido cammino della modellistica Lagrangiana. Per gli interessati si rimanda ai lavori di Sawford (1993), Wilson e Sawford (1996), Rodean (1996), Yeung (2002), Brouwers (2002), Anfossi e Physick (2004) e Lin e al. (2012).

Nei paragrafi che seguono svilupperemo solo la teoria che ci consente di modellizzare la concentrazione media derivante dall'emissione nel *PBL* di una sostanza passiva, in sostanza ciò che nella terminologia moderna si indica come *One-Particle Model*. I modelli che si basano su di essa prendono il nome di *Modelli Lagrangiani a Particelle*, anche se spesso vengono denominati Modelli Monte Carlo o Modelli Random Walk. Rimandiamo al Cap. 23, invece, la descrizione Lagrangiana che consente, pur con un certo grado di incertezza, la descrizione e la ricostruzione delle fluttuazioni di concentrazione dovute alla turbolenza grazie alla descrizione Lagrangiana della Varianza delle stesse (*Two-Particle Models*).

22.1 PREMESSA

22.1.1 CONCENTRAZIONE MEDIA E PARTICELLE LAGRANGIANE

Come mostrato al Cap. 18, un modo per descrivere le modalità con cui una *sostanza passiva* (priva cioè di galleggiamento proprio e non reattiva chimicamente) si disperde una volta introdotta in un fluido (per esempio nell'aria del *PBL*) in moto turbolento è quello di porsi in una prospettiva Lagrangiana, per esempio in una prospettiva di campo. In questo caso, si ha che la concentrazione media (d'insieme) C della sostanza passiva in una generica posizione $\mathbf{x}(x,y,z)$ del dominio spaziale d'interesse e in un generico istante t è data in generale dalla relazione:

$$C(\mathbf{x}, t) = \int_{-\infty}^t \int_V P(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t') \cdot S(\mathbf{x}', t') \cdot d\mathbf{x}' dt \quad [22.1]$$

dove V è il volume del dominio d'interesse, $S(\mathbf{x}', t')$ è il termine di sorgente (che rappresenta la sostanza che viene introdotta nel dominio nel punto $\mathbf{x}'$ al generico istante t') e $P(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t')$ è la densità di probabilità (di *transizione*) che una particella, posta nella posizione $\mathbf{x}'$ al tempo t' , si sposti al tempo t nella nuova posizione $\mathbf{x}$. Questa relazione tiene conto di tutte le emissioni che sono avvenute all'interno del dominio di interesse da un imprecisato passato (dall'istante meno infinito) fino al tempo presente. Come abbiamo visto, il cuore del modello Lagrangiano è costituito proprio dalla densità di probabilità $P(\mathbf{x}, t | \mathbf{x}', t')$ dipendente dalle caratteristiche del campo di moto turbolento che, pur essendo fisicamente deterministico con spiccate caratteristiche caotiche, ai fini pratici abbiamo sempre ritenuto un campo stocastico. Sempre al Cap. 18 ci siamo resi conto che la determinazione analitica di questa densità di probabilità, necessaria per ottenere dalla (22.1) la distribuzione nello spazio e nel tempo della concentrazione media C , la si può ottenere solo in casi estremamente semplificati e poco utili ai fini pratici.

Proprio per questo, al Cap. 18 abbiamo introdotto un approccio Lagrangiano Campionario. In pratica abbiamo ipotizzato di conoscere perfettamente le caratteristiche statistiche del campo di moto del fluido in cui introduciamo la sostanza passiva (il campo medio ed i campi dei momenti statistici di ordine superiore) ed abbiamo ipotizzato, inoltre, che la sostanza passiva fosse presente nel fluido e venisse introdotta in esso sotto forma di *particelle*, cioè sotto forma di piccole *entità* di gas (ma non solo) occupanti un volume praticamente infinitesimo, ma chiaramente distinguibili l'una dall'altra e dal fluido in cui esse si vengono a trovare. Una volta introdotte nel fluido, queste particelle si muovono al suo interno in una maniera sostanzialmente stocastica, in qualche modo legata alle caratteristiche stocastiche del fluido che le trasporta. Un supporto visivo di ciò è dato dalla **Fig. 22.1** che rappresenta la fotografia istantanea del rilascio in due punti molto vicini tra loro di due sostanze gassose distinguibili per il proprio colore. Al di là di ogni altra

considerazione, ciò che emerge immediatamente è la stocasticità del movimento delle particelle appartenenti ai due rilasci e ciò ci aiuta a comprendere come particelle diverse e distinguibili rilasciate praticamente nel medesimo punto nel medesimo istante presentino *storie* completamente differenti ed andamenti istantanei decisamente stocastici.



Fig. 22.1: fotografia istantanea di due rilasci di gas colorati emessi da due sorgenti puntuali molto vicine tra loro (Thomson et al. 2011).

Prima di cercare di determinare le leggi cui ubbidisce il movimento di una singola particella Lagrangiana, ipotizziamo per il momento che tali leggi siano note e cerchiamo di capire come il concetto di particelle possa portarci ad individuare la concentrazione media (d'insieme) della sostanza passiva entro il fluido. Per fare ciò conviene per un momento affrontare il problema impiegando la legge Euleriana generale di conservazione di una generica sostanza passiva.

Consideriamo la concentrazione istantanea c in aria di una generica sostanza passiva registrata ad un istante t in un punto $\mathbf{x} = (x, y, z)$. Come noto, in assenza di sorgenti, $c(\mathbf{x}, y, z; t)$ (espressa in *mixing ratio*) è descritta dall'equazione di conservazione:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u_\alpha \frac{\partial c}{\partial x_\alpha} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(K_\alpha \frac{\partial c}{\partial x_\alpha} \right) \quad [22.2a]$$

in cui le componenti u_α della velocità dell'aria sono anch'esse dei valori istantanei e K_α sono i coefficienti di diffusività molecolare. Come sappiamo, la (22.2a) formalmente può anche essere riscritta usando il concetto di derivata sostanziale e la sua espressione alternativa è:

$$\frac{Dc}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_\alpha} \left(K_\alpha \frac{\partial c}{\partial x_\alpha} \right) \quad [22.2b]$$

Il significato fisico di questa relazione è molto interessante (Wilson e Sawford, 1996), infatti essa descrive l'evoluzione nel tempo della concentrazione di una particella di aria (cioè di un volume ridottissimo ma non infinitesimo) che si muove nel *PBL* con una velocità avente componenti $\{u_j, j = 1, 2, 3\}$ identiche a quelle del fluido in cui è immersa. Da questa descrizione emerge il fatto che, in assenza di processi di rimozione (sia di tipo chimico che di tipo fisico) ed in assenza di sorgenti, la particella che stiamo considerando varia la propria concentrazione solo a causa della diffusione molecolare. In un fluido ad elevato numero di Reynolds, la diffusione molecolare risulta del tutto trascurabile (Monin e Yaglom 2007, pag. 591) e ciò fa sì che la (22.2b) si riduca

alla forma conservativa seguente:

$$\frac{Dc}{Dt} = 0 \quad [22.2c]$$

Il risultato sconcertante ottenuto è che, se la diffusione molecolare è trascurabile (cosa vera nei fluidi ad elevato numero di Reynolds come l'aria del PBL), una particella di sostanza passiva conserva nel tempo la massa posseduta all'origine e quindi conserva la propria concentrazione, naturalmente quando sono assenti le sorgenti ed i processi di rimozione. Come abbiamo visto, ciò è vero anche se la concentrazione è espressa come densità di sostanza passiva (cioè come massa per unità di volume), purché il campo di moto sia a divergenza nulla (cioè il fluido sia incompressibile).

Ma se la particella mantiene la propria concentrazione nel tempo, come si può spiegare l'evidenza Euleriana secondo cui nel punto x la concentrazione della sostanza varia nel tempo? La spiegazione è abbastanza semplice. Immaginiamo di suddividere tutto lo spazio in particelle, ognuna delle quali avrà ad un certo istante iniziale t_0 una concentrazione c_i della sostanza passiva in esame. Negli istanti successivi ogni particella si muoverà irregolarmente nello spazio rispettando però la legge di conservazione (22.2c), tuttavia è pur vero che ogni singola particella sarà in movimento continuo e irregolare. Se un osservatore Euleriano fotografasse la situazione a differenti istanti t_i , rileverebbe l'esistenza di un campo di concentrazione C variabile da punto a punto e da istante ad istante. Se però lo stesso osservatore potesse seguire nella loro evoluzione spazio-temporale tutte le particelle in cui è stato suddiviso il PBL, si accorgerebbe che le varie particelle (ciascuna distinguibile dall'altra e con la propria concentrazione iniziale immutata) si distribuiscono e si addensano nello spazio in maniera variabile da istante ad istante. Per stabilire la concentrazione $C(x,y,z)$, l'osservatore dovrà individuare attorno ad un punto x un volume V , piccolo a piacere. Se in V si trovano al tempo t N particelle ognuna di volume δV_i e con concentrazione c_i , la concentrazione media che tale osservatore riscontrerebbe in questo volume risulterebbe pari a:

$$C(x, t) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^N \delta V_i \cdot c_i \quad [22.3]$$

Quindi se fossimo in grado di seguire e descrivere ad ogni istante t la traiettoria di tutte le particelle presenti nello spazio, saremmo in grado di quantificare una particolare realizzazione del campo medio $C(x,y,z;t)$ (quella relativa alla realizzazione $\mathbf{u}$ del campo di velocità) evidente ad una visione Euleriana, ma saremmo in grado anche di definire in maniera campionaria la densità di probabilità $P(x, t | x', t')$ che costituisce il cuore del modello Lagrangiano generale. In sostanza, la traiettoria di ogni singola particella di sostanza passiva costituisce una realizzazione del campo stocastico medio $C(x,y,z;t)$ (Monin e Yaglom, 2007a, pag. 209).

Ma ciò che abbiamo appena descritto è solo una delle infinite distribuzioni di particelle possibili al tempo t , particelle che, ad un istante iniziale t_0 , occupavano una ben precisa posizione (per esempio il punto di emissione). Questo perché infiniti sono i possibili campi di moto dell'aria a parità di condizioni iniziali ed al contorno e a parità di forzanti esterne. Quindi, se fossimo in grado di ricostruire le traiettorie seguite da tutte le particelle negli infiniti campi di moto istantaneo, avremmo la possibilità di definire sperimentalmente una densità di probabilità $p(x; t)$ tale che, per ogni x e, per ogni t , $p(x; t) \cdot dx$ quantifica la probabilità di presenza delle particelle nel punto volume dx centrato su x al tempo t .

Dobbiamo ora comprendere meglio il significato di densità di probabilità e di concentrazione media $C(x,t)$. Ipotizziamo che al generico tempo t siano presenti nell'intero dominio di calcolo complessivamente N particelle indipendentemente da dove e da quando esse sono state emesse da specifiche sorgenti. Come possiamo visualizzare la densità di probabilità $p(x; t)$ in ogni punto del dominio di calcolo? Consideriamo un volume d'aria generico ΔV , ma piccolo a piacere, centrato sul punto x , e sia N_x il numero di particelle presenti in esso al tempo t . Dalla conoscenza del numero totale N di particelle complessivamente presenti nel dominio (al tempo) e dal numero

N_x di particelle effettivamente presenti nel volume di controllo ΔV , si può dire che:

$$p(\mathbf{x}; t) \lim_{\substack{\Delta V \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}} \left(\frac{1}{\Delta V} \cdot \frac{N_x}{N} \right) \quad [22.4a]$$

Ma ogni particella che *fotografiamo* all'istante t nel dominio di calcolo non solo si colloca in una precisa posizione $\mathbf{x}$, ma è caratterizzata anche da una ben precisa velocità istantanea $\mathbf{u}$. Quindi, se consideriamo una velocità istantanea di particella $\mathbf{u}$, tra $\mathbf{u}$ e $\mathbf{u} + \Delta \mathbf{u}$ nel volume di controllo ΔV delle N_x particelle presenti al tempo t solo $N_{x,u}$ avranno questa caratteristica. In maniera un po' astratta potremmo ipotizzare che il dominio di calcolo non sia costituito da un normale spazio cartesiano tridimensionale, ma da uno spazio costituito dall'insieme dello spazio cartesiano delle posizioni (il normale spazio fisico) e da uno spazio tridimensionale delle velocità. A questo spazio astratto a sei dimensioni viene dato il nome di Spazio delle Fasi. Se selezioniamo un *punto* $\mathbf{P}$ nello spazio delle fasi di coordinate $(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ ed indichiamo con $\Delta \mathcal{R}$ un *volume* a sei dimensioni nello spazio delle fasi centrato su $\mathbf{P}$, il numero di particelle presenti in esso al tempo t sarà proprio $N_{x,u}$. Quindi a questo punto possiamo definire una nuova densità di probabilità $p(\mathbf{x}, \mathbf{u}; t)$ che, moltiplicata per $\Delta \mathcal{R}$, rappresenta la probabilità che in questo volumetto siano presenti delle particelle Lagrangiane con la velocità richiesta. Essa può essere definita in maniera campionaria come:

$$p(\mathbf{x}, \mathbf{u}; t) \lim_{\substack{\Delta V \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty \\ \Delta \mathbf{u} \rightarrow 0}} \left(\frac{1}{\Delta V} \cdot \frac{1}{\Delta \mathbf{u}} \cdot \frac{N_{x,u}}{N} \right) \quad [22.4b]$$

dove $\Delta \mathbf{u} = \Delta u \Delta v \Delta w$. Più semplicemente, ragionando nello spazio delle fasi:

$$p(\mathbf{x}, \mathbf{u}; t) \lim_{\Delta \mathcal{R} \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\Delta \mathcal{R}} \cdot \frac{N_{x,u}}{N} \right) \quad [22.4c]$$

È possibile anche definire una *densità di probabilità condizionata* $p(\mathbf{u}|\mathbf{x}; t)$ che rappresenta la probabilità di trovare nel volume di controllo ΔV centrato in $\mathbf{x}$ particelle con velocità $\mathbf{u}$. In pratica:

$$p(\mathbf{u}|\mathbf{x}; t) = \lim_{\substack{\Delta V \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty \\ \Delta \mathbf{u} \rightarrow 0}} \left(\frac{1}{\Delta V} \cdot \frac{1}{\Delta \mathbf{u}} \cdot \frac{N_{x,u}}{N_x} \right) \quad [22.4d]$$

quindi:

$$p(\mathbf{x}, \mathbf{u}; t) = p(\mathbf{u}|\mathbf{x}; t) \cdot p(\mathbf{x}; t) \quad [22.4e]$$

Se $C(\mathbf{x}, t)$ è la concentrazione media in $\mathbf{x}$ (per semplicità espressa come massa per unità di volume), allora la massa totale di sostanza passiva in ΔV sarà pari a $C(\mathbf{x}, t) \cdot \Delta V$. D'altro canto, se ogni particella ha associata una massa di sostanza passiva m , allora la massa totale di sostanza nel volumetto considerato sarà pari a $N \cdot m \cdot p(\mathbf{x}; t) \cdot \Delta V$. Quindi $C(\mathbf{x}, t) = N \cdot m \cdot p(\mathbf{x}; t)$. Da ciò si può concludere che, a parte una costante di proporzionalità, la concentrazione media e la densità di probabilità sono sostanzialmente sinonimi (Tampieri, 2017).

In questo Capitolo cerchiamo quindi di sviluppare un modello che descriva la dispersione di una sostanza passiva nel *PBL* seguendo l'evoluzione spazio-temporale delle singole particelle di fluido. Dal punto di vista concettuale, quindi, un tale modello si limita a determinare la traiettoria delle singole particelle che vengono emesse dalle sorgenti indipendentemente l'una dall'altra e che vagano per il *PBL*; ciascuna di esse rappresenta quindi una possibile realizzazione del campo di concentrazione media $C(x, y, z; t)$. Questo modello prende il nome di One-Particle Model.

22.1.2 IL MOTO DI UNA PARTICELLA IN UN CAMPO TURBOLENTO

Per come è stata definita, una particella Lagrangiana è una porzione molto piccola (idealmente infinitesima) di fluido, sempre identificabile e sempre distinguibile dal fluido circostante e dalle altre particelle Lagrangiane presenti nel dominio, caratterizzata dall'appartenenza ad una specifica sostanza passiva. Ipotizziamo che essa all'istante t_0 (istante iniziale, in larga misura arbitrario)

si trovi in un punto (x_0, y_0, z_0) specifico dello spazio. La sua *traiettoria* ad ogni $t > t_0$ è costituita dalle posizioni che occupa col trascorrere del tempo e è descritta dalle equazioni del moto:

$$\begin{aligned}x_p &= x(x_0, y_0, z_0, t_0; t) \\y_p &= y(x_0, y_0, z_0, t_0; t) \\z_p &= z(x_0, y_0, z_0, t_0; t)\end{aligned}\quad [22.5a]$$

Dato che la particella Lagrangiana si comporta di fatto come un punto materiale che si muove liberamente nello spazio, le componenti cartesiane U_p , V_p e W_p della sua *velocità istantanea* saranno le derivate temporali della posizione assunta dalla stessa al tempo t . In termini puramente formali, le componenti cartesiane della velocità della particella risultano pari a:

$$\begin{aligned}U_p &= \frac{\partial x_p}{\partial t} = U_p[x(t), y(t), z(t)] \\V_p &= \frac{\partial y_p}{\partial t} = V_p[x(t), y(t), z(t)] \\W_p &= \frac{\partial z_p}{\partial t} = W_p[x(t), y(t), z(t)]\end{aligned}\quad [22.5b]$$

Quindi, ogni particella Lagrangiana si muove in maniera stocastica nello spazio fisico seguendo una ben precisa traiettoria $\mathbf{x}_p = (x_p, y_p, z_p)$ con una velocità istantanea $\mathbf{U}_p$ variabile da istante a istante. Ma seguirà una *traiettoria* anche nello *spazio delle velocità*. In pratica, ogni particella Lagrangiana nel tempo seguirà una ben precisa traiettoria $(\mathbf{x}_p, \mathbf{U}_p)$ nello spazio delle fasi. Considerazioni fisiche legate al fatto che il tempo più breve di osservazione è superiore al tempo caratteristico di Kolmogorov portano a dire che la traiettoria nello spazio delle fasi (e quindi nello spazio fisico e nello spazio delle velocità) è una traiettoria continua, ma non necessariamente derivabile.

La particella fa parte di un fluido turbolento (l'aria del *PBL*) e quindi anche il suo moto sarà *turbolento*, ma per quanto appena detto, tale moto sarà continuo nello spazio e nel tempo. Tuttavia, non è difficile convincerci del fatto che il moto della particella può essere visto come la sovrapposizione di due tipi di moto profondamente diversi:

- un moto di puro trasporto operato dal fluido in cui è immersa la particella. In pratica la particella viene *trascinata* dall'aria del *PBL* nel suo moto medio, caratterizzato dalla velocità media del vento di componenti U , V , W ;
- un moto puramente turbolento causato dalla presenza della turbolenza nel fluido in cui è immersa la particella. A questa sollecitazione esterna, che varia lungo la traiettoria, la particella reagisce inducendo variazioni alla propria velocità che dipendono sia dalla *sollecitazione* che incontra in un dato punto della traiettoria ad un istante t che dalla *storia* passata della particella. Indichiamo con u_p , v_p , w_p queste componenti turbolente della velocità della particella. Nel seguito, per chiarezza e per sottolineare la natura *aleatoria* di tali componenti, le indicheremo col termine componenti stocastiche della velocità della particella.

Per tutto ciò, una particella emessa a t_0 nella posizione (x_0, y_0, z_0) , al tempo t avrà una velocità:

$$\begin{aligned}U_p &= U(t) + u_p \\V_p &= V(t) + v_p \\W_p &= W(t) + w_p\end{aligned}\quad [22.5c]$$

quindi il suo *movimento* sarà in parte deterministico (il trasporto operato dai moti medi del *PBL* e rappresentato da U , V , W) ed in parte stocastico, cioè aleatorio (rappresentato da u_p , v_p , w_p e dovuto all'azione della turbolenza del *PBL* sul moto della particella). Lo *spostamento* della particella lungo la *traiettoria* tra l'istante t e l'istante $t + dt$ sarà, dunque, pari a:

$$\begin{aligned}
 dx_p &= U(t) \cdot dt + u_p(t) \cdot dt \\
 dy_p &= V(t) \cdot dt + v_p(t) \cdot dt \\
 dz_p &= W(t) \cdot dt + w_p(t) \cdot dt
 \end{aligned}
 \tag{22.5d}$$

relazioni che evidenziano il fatto che *la traiettoria della particella è in parte determinabile deterministicamente* (seguendo le normali leggi della cinematica) *ed in parte è di natura puramente stocastica*. Anche se nella Letteratura Scientifica specifica spesso non si tiene conto esplicitamente di questa decomposizione di Reynolds della velocità istantanea di una particella Lagrangiana, per maggiore semplicità nell'esposizione che qui faremo tale decomposizione verrà utilizzata quasi costantemente.

Come descrivere la natura stocastica del movimento della particella? L'osservazione sperimentale evidenzia come i traccianti particellari si muovano in un fluido turbolento seguendo traiettorie continue caratterizzate da improvvisi cambi di direzione, sostanzialmente casuali. Queste improvvise accelerazioni a prima vista appaiono quindi completamente non correlate le une alle altre e questo è ciò che risulta evidente dall'osservazione *macroscopica* di un ambiente turbolento. Al paragrafo 18.3.1.1. abbiamo presentato un lungo ragionamento semi-quantitativo, basato prevalentemente sull'evidenza sperimentale, che ci ha portato a dire che il movimento di una particella Lagrangiana in un fluido turbolento poteva essere considerato un processo stocastico Markoviano continuo. Questa ipotesi era stata già avanzata nel 1959 da Obukhov (Monin e Yaglom, 2007b, pag. 571) e si basava su una serie di ragionamenti formulati da Monin e Yaglom (2007b, pag. 370). Infatti, secondo gli Autori, in un fluido in moto turbolento con un elevato numero di Reynolds, l'accelerazione Lagrangiana di una particella in movimento a due istanti successivi t_1 e t_2 resta significativamente correlata solo se il *time-lag* ($t_2 - t_1$) risulta inferiore al tempo caratteristico di scala di Kolmogorov τ_η (si veda il punto 4.7.3). Quindi le accelerazioni Lagrangiane assunte da una particella nei generici istanti t_1 e t_2 sono sostanzialmente tra loro indipendenti solo se $\Delta t = t_2 - t_1 \gg \tau_\eta$ e la frequenza $1/\Delta t$ si colloca entro l'*inertial subrange*. Naturalmente anche in questo caso le accelerazioni non sono completamente indipendenti, altrimenti la varianza della velocità Lagrangiana delle particelle tenderebbe all'infinito. Per tener conto di questa dipendenza residua, si assume che gli incrementi di velocità della particella tra due istanti dipendano dalla velocità e dalla posizione della particella stessa. Tutto ciò comporta secondo gli Autori che la posizione e la velocità di una particella evolvano congiuntamente secondo un processo Markoviano continuo ad incrementi indipendenti (si veda il punto 4.7.1). Naturalmente l'assunzione di questa ipotesi impedisce di rappresentare in modo corretto i dettagli del moto di una particella per scale temporali dell'ordine di τ_η , cosa irrilevante dal punto di vista pratico.

Alla luce di tutto ciò, sviluppiamo in questo capitolo un modello Lagrangiano di tipo campionario in cui la posizione e la velocità di ogni particella utilizzata per ottenere una realizzazione del processo stocastico di dispersione di una sostanza passiva in aria evolvono congiuntamente secondo la Teoria dei Processi Stocastici Markoviani. Inizialmente introdurremo nella maniera più semplice possibile la Teoria dei processi Markoviani. Anche se i libri di Gardiner (1997) e di Van Kampen (2007) costituiscono solidi riferimenti sull'argomento, la nostra trattazione seguirà il più fedelmente possibile l'esposizione di Gillespie (1992), estremamente chiara e meno complessa dal punto di vista formale, evitando per quanto possibile complicazioni matematiche non strettamente necessarie. Nella trattazione che faremo studieremo direttamente la natura stocastica della velocità della particella in moto turbolento e spesso non sarà immediatamente evidente la natura stocastica della sua posizione; in sostanza sembrerebbe che stiamo trattando il processo stocastico costituito dalla sola velocità della particella. In realtà, la natura stocastica della posizione della particella è la *conseguenza* diretta della natura stocastica della sua velocità descritta dalla semplice relazione cinematica (22.5d) che è stocastica solo perché lo è la velocità.

Successivamente la Teoria dei processi Markoviani la specializzeremo alla dispersione di particelle Lagrangiane in un *PBL* turbolento, tenendo conto sia delle situazioni convettive che di quelle stabili. Inoltre, rimuoveremo una dopo l'altra, le limitazioni connesse con la passività delle

particelle tenendo conto sia del fatto che esse, quando rappresentano le emissioni da ciminiera industriali, sono inevitabilmente dotate di galleggiamento proprio, sia del fatto che possono essere caratterizzate da una densità maggiore rispetto a quella dell'aria del *PBL*. A questo aggiungeremo poi anche alcune considerazioni utili per trattare, anche se in forma semplificata, una parte della chimica dell'atmosfera ed i processi di deposizione. Particolare attenzione sarà dedicata a mostrare come la teoria che verrà sviluppata progressivamente in questo capitolo possa dar luogo ad un effettivo modello numerico di dispersione normalmente indicato come Modello Lagrangiano a Particelle (*LPM*).

22.2 IL PROCESSO MARKOVIANO IN UNA DIMENSIONE

Per dominare la complessa realtà fin qui delineata, che è non stazionaria ed è sicuramente tridimensionale, concentriamoci inizialmente su una *situazione relativamente semplice* costituita da una particella che si trova in un fluido ipotetico in cui siano assenti i moti medi ed in cui la *turbolenza agisca solamente lungo la direzione verticale*. Quindi la *particella oscillerà in modo stocastico* solo lungo la verticale con velocità (stocastica) w a valore medio nullo. Di fatto, studiamo un processo stocastico ad una sola dimensione nel dominio delle velocità. Nei punti che seguono dedurremo le caratteristiche di un Processo Stocastico Markoviano Continuo ad una sola dimensione (che successivamente estenderemo a più dimensioni) rappresentato dalla velocità verticale della particella Lagrangiana w e per fare ciò ci avvarremo della bellissima (e chiarissima!) esposizione di Gillespie (1992). Il considerare un Processo Stocastico ad una sola dimensione, nel nostro caso la velocità verticale w di una particella Lagrangiana, ignorandone esplicitamente la posizione z è solo un modo per introdurre i concetti relativi ai Processi Markoviani Continui, all'Equazione di Langevin e all'Equazione di Fokker-Planck in maniera analiticamente semplice e dominabile, anche se saremo comunque costretti ad usare semplificazioni ed approssimazioni. Tuttavia, alla fine saremo convinti che il concetto di Processo Markoviano Continuo, Equazione di Langevin e di Equazione di Fokker-Planck non sono *concetti piovuti dal cielo* ma ad essi ci siamo arrivati con le nostre mani e con i nostri ragionamenti. Quando, però, i *giochi si fanno più duri* e le dimensioni dello Spazio delle fasi aumentano (com'è la realtà fisica del movimento di una particella Lagrangiana nello spazio) dovremo arrenderci all'evidenza che la matematica necessaria da utilizzare è talmente complessa e sottile da essere patrimonio esclusivo degli specialisti dei Processi Stocastici e quindi dovremo *fidarci* dei risultati da loro ottenuti. Ma almeno saremo in grado di utilizzare consapevolmente questi risultati (anche se non saremo in grado di dedurli) senza ritenerli degli assiomi piovuti chissà da dove come spesso accade leggendo le poche presentazioni disponibili relative alla Teoria del Modello One-Particle.

22.2.1 DEFINIZIONE DI UN PROCESSO MARKOVIANO

Se si considera un *sistema fisico* caratterizzato da una variabile che evolve nel tempo, la *funzione* che ne specifica il valore (cioè una sua *realizzazione*) ad ogni istante prende il nome di processo. Nel caso che stiamo considerando:

- il sistema fisico è la *particella Lagrangiana* considerata, posta in un fluido turbolento,
- la variabile caratteristica è la *velocità verticale* w ,
- il processo è la *funzione matematica* (per il momento ignota) Σ , che ad ogni istante $t > t_0$, fornisce il valore w , cioè:

$$w = \Sigma(t) \quad [22.6]$$

Un processo si dice stocastico, se le sue realizzazioni non sono prevedibili con certezza; più precisamente, un processo si dice stocastico se la conoscenza dei suoi valori fino al tempo t (incluso)

ci consente di predire solo in termini probabilistici il corrispondente valore all'istante $t+dt$. Quanto conosciamo sulla natura imprevedibile della velocità verticale della particella Lagrangiana ci porta a formulare l'ipotesi che essa sia effettivamente un processo stocastico.

Dalla definizione data di processo stocastico, può nascere la legittima domanda: quanto il passato di un processo stocastico può influenzarne il futuro? Ovviamente non esiste una risposta generale e convincente al quesito, anche se, nell'ottica della ricerca della massima semplicità, possiamo sicuramente cercare di individuare il processo stocastico più semplice in assoluto, cioè quel processo il cui futuro immediato è determinato solo dal presente ed è indipendente dal passato. Un processo di questo tipo è un processo senza memoria e prende il nome di processo Markoviano, dal nome del matematico russo Markov cui si deve lo studio sistematico e rigoroso di tale tipo di processo stocastico. Come evidenziato da Wilks (2011), un processo Markoviano continuo altro non è che processo Autoregressivo AR(1).

Il processo Σ è un processo Markoviano? Per rispondere a questa domanda, si considerino due istanti successivi t_1 e $t_2 = t_1 + \Delta t$. Secondo la Teoria di Kolmogorov l'accelerazione di una particella in un fluido turbolento al tempo t_2 è significativamente correlata con l'accelerazione a t_1 solo se Δt è inferiore al tempo di scala caratteristico di Kolmogorov $\tau_\eta = (\nu/\varepsilon)^{1/2}$ dove ν è la viscosità cinematica dell'aria (circa $1.461 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) e ε è il tasso medio di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta. Nel PBL τ_η è dell'ordine di $10^{-1} \div 10^{-2} \text{ s}$. Se consideriamo intervalli temporali Δt maggiori di τ_η le accelerazioni agli istanti t_1 e t_2 non sono tra loro significativamente correlate e ciò è sufficiente a garantire che il processo Σ possa essere considerato a tutti gli effetti un processo Markoviano. Per questo, quando si applicherà la teoria che andiamo sviluppando, sarà necessario considerare scale temporali superiori a τ_η .

Ogni processo stocastico, dal punto di vista operativo, può essere visto come un'entità matematica astratta che, una volta interrogata, produce valori stocastici, cioè sue realizzazioni. La legge probabilistica che il processo stocastico segue per produrre in modo aleatorio le proprie realizzazioni è descritta in maniera completa e compatta da una funzione di densità di probabilità (pdf). Nel caso specifico della velocità verticale di una particella Lagrangiana, al processo Σ (per ora del tutto generico) è associata una pdf $P_\Sigma(w)$, tale che $P_\Sigma(w) \cdot dw$ è la probabilità che il processo Σ produca un valore di velocità verticale della particella compreso entro l'intervallo w e $w + dw$. La pdf dovrà possedere le consuete proprietà:

- $P_\Sigma(w)$ definisce completamente il processo stocastico Σ ;
- deve valere la condizione di normalizzazione:

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_\Sigma(w) \cdot dw = 1 \quad [22.7a]$$

cioè il processo stocastico Σ dovrà sempre fornire un valore di w , qualunque esso sia;

- la probabilità che il processo Σ produca un valore entro un intervallo finito $[a,b]$ è per definizione pari a:

$$\text{Prob}[w \in (a, b)] = \int_a^b P_\Sigma(w) \cdot dw \quad [22.7b]$$

- il valore medio (d'insieme) dei valori prodotti dal processo Σ è pari a:

$$\langle w \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P_\Sigma(w) \cdot w \cdot dw \quad [22.7c]$$

- il momento di ordine n-esimo è definito dalla relazione seguente:

$$\langle w^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} P_{\Sigma}(w) \cdot w^n \cdot dw \quad [22.7d]$$

Se $n = 2$, otteniamo facilmente la definizione di varianza e di deviazione standard del processo:

$$\sigma_w^2 = \langle (w - \langle w \rangle)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (w - \langle w \rangle)^2 P_{\Sigma}(w) \cdot dw \quad [22.7e]$$

$$\sigma_w = \sqrt{\sigma_w^2} = \sqrt{\langle w^2 \rangle - \langle w \rangle^2}$$

Esercizio 22.1

Per meglio comprendere *in pratica* cosa sia un processo stocastico, immaginiamo che il processo Σ (di cui per il momento ignoriamo se sia Markoviano o meno) sia caratterizzato da una *p.d.f.* Gaussiana a media nulla e deviazione standard unitaria. Mettiamo a punto ora un metodo numerico per ottenere un numero qualsiasi di realizzazioni di un tale processo.

Il punto di partenza è individuare un *generatore di numeri casuali*. Nei testi di Analisi Numerica (per esempio, Press e al., 1992) esiste sempre un capitolo dedicato alla generazione di una sequenza di numeri pseudo-casuali distribuiti in maniera uniforme tra 0 e 1 $U(0,1)$. Uno dei metodi più semplici e più usati allo scopo è il *Linear Congruential Method*. Consideriamo, per prima cosa, l'operatore MOD definito in maniera tale che, dati due interi N e m , l'intero K definito come: $K = \text{MOD}(N, m) = N - \text{Int}(N/m) \cdot m$. A questo punto, si può costruire una sequenza di numeri interi con l'algoritmo iterativo:

$$I_{j+1} = \text{MOD}((aI_j + c), m)$$

utilizzando come valore iniziale I_0 un intero qualsiasi inferiore a m e non nullo ed ottenendo una sequenza di numeri pseudo-random $r_{j+1} = I_{j+1}/m$. Si dimostra che la sequenza r_j è costituita da numeri reali distribuiti secondo una $U(0,1)$. La scelta delle costanti intere a , c e m è un argomento piuttosto criptico (e magico). Rimandano a Press et al. (1992) per i dettagli, una possibile scelta è $a = 69069$, $c = 1$, $m = 2^{31}$. La sequenza r_j che si ottiene è pseudo-random nel senso che si ripete con periodo m . Se partissimo da un valore iniziale I_0 diverso, otterremmo ancora una volta una sequenza di numeri casuali distribuiti uniformemente tra 0 e 1, ma completamente diversa dalla precedente. In FORTRAN 90 esiste la Subroutine RANDOM_NUMBER che ad ogni chiamata restituisce un vettore di data dimensione di numeri distribuito uniformemente tra 0 e 1.

Ma il nostro processo stocastico possiede una *pdf* Gaussiana e quindi è necessario avere a disposizione un algoritmo che produca numeri pseudo-casuali distribuiti secondo una Gaussiana a media m e deviazione standard σ . Il metodo più utilizzato prevede di partire da due distinti numeri casuali r_1 e r_2 estratti da una distribuzione uniforme tra 0 e 1. I numeri g_1 e g_2 ottenuti dalle relazioni seguenti:

$$g_1 = \sqrt{-2 \ln r_1} \cdot \cos(2\pi r_2) \cdot \sigma + m$$

$$g_2 = \sqrt{-2 \ln r_1} \cdot \sin(2\pi r_2) \cdot \sigma + m$$

si dimostra che sono due numeri pseudo-casuali estratti da una distribuzione Gaussiana.

Ora si ha tutto ciò che serve per scrivere un programma in FORTRAN 90 seguente in grado di produrre un numero qualsiasi di sequenze di realizzazioni del processo Gaussiano Σ .

```
! =====
!                                     PROGRAMMA ESEMPIO
! =====
! Vengono simulate 2 sequenze w1 e w2 di realizzazioni di un processo sto-
! castico con pdf Gaussiana a media nulla e deviazione standard unitaria.
! -----
! IMPLICIT NONE
! INTEGER          :: i
! REAL             :: r1, r2
! REAL, DIMENSION(1000) :: w1, w2
! -----
! DO I = 1,1000
!     Call GAUSS(r1,r2)
```

```

        w1(i) = r1
        w2(i) = r2
    EndDO

    OPEN(8, FILE='E22_1.dat')
    DO i=1,1000
        WRITE(8,*) i, w1(i), w2(i)
    EndDO
    CLOSE(8)

    END

!
! =====
Subroutine GAUSS(r1,r2)
! =====
REAL                :: r1, r2
REAL, DIMENSION(2) :: u(2)
REAL, PARAMETER    :: p2 = 6.2831853
! -----
Call RANDOM_NUMBER(u)
!
alu = SQRT(-2.*ALOG(u(1)))
ang = p2*u(2)
r1  = alu*COS(ang)
r2  = alu*SIN(ang)
!
END

```

Il cuore del programma è la Subroutine GAUSS che produce due numeri pseudo-casuali r_1 e r_2 estratti da una distribuzione Gaussiana con media nulla e deviazione standard unitaria utilizzando l'algoritmo sopra descritto dopo aver ottenuto dalla Subroutine della libreria FORTRAN RANDOM_NUMBER due numeri casuali distinti $u(1)$ e $u(2)$ estratti da una distribuzione uniforme $U(0,1)$. Il programma principale, altro non fa che chiamare 1000 volte la Subroutine GAUSS ottenendo le due distinte sequenze riportate in Fig. 22.2. Come si nota, le due sequenze ottenute, pur essendo entrambe comunque costituite da numeri estratti da una distribuzione Gaussiana a media nulla e deviazione standard unitaria, sono tra loro ben differenti. Per concludere, va ricordato che ogni metodo che simula numericamente il comportamento di una entità stocastica prende il nome di Metodo Montecarlo.

Esercizio 22.2

Un modo per ottenere una realizzazione di una variabile stocastica Gaussiana a media e varianza data, diverso da quello usato nell'Esercizio precedente, si basa sul ben noto Teorema del Limite Centrale.

Secondo tale Teorema, una variabile pari alla somma di N variabili casuali distribuite ciascuna secondo un'identica *pdf* è a sua volta una variabile casuale distribuita secondo una Gaussiana, indipendentemente dalla *pdf* propria dei singoli addendi e purché N sia sufficientemente elevato. Questo Teorema è il candidato ideale per generare una sequenza di numeri pseudo-casuali a distribuzione Gaussiana a data media e varianza. Un esempio è dato dalla FUNCTION FORTRAN seguente. In essa, ad ogni chiamata, si sommano N numeri pseudo-random estratti da una distribuzione $U(0,1)$ ottenendo la variabile reale Val . È facile mostrare come la variabile $ran = Val - 0.5 \cdot N$ è distribuita secondo una Gaussiana a media nulla e varianza unitaria $N(0,1)$.

```

!
! =====
Function GAUSS_NEW(Media, Varianza)
! =====
! Generazione di un numero pseudo-casuale distribuito secondo una pdf
! Gaussiana con media e varianza data.
! Utilizzo del Teorema del Limite Centrale
!
Media    = media della Gaussiana
Varianza = varianza della Gaussiana
! -----
IMPLICIT NONE

```

```

INTEGER, PARAMETER      :: N = 12
INTEGER                  :: i
REAL                     :: Media, Varianza
DOUBLE PRECISION         :: u, Val
REAL                     :: GAUSS_NEW
-----
!
Val = 0.0
DO i = 1, N
    Call RANDOM_NUMBER(u)
    Val = Val + u
End DO
!
GAUSS_NEW = (Val - FLOAT(N)/2.0) * SQRT(Varianza) + Media

END

```

In questa Function si è ipotizzato di sommare $N = 12$ numeri pseudo-casuali distribuiti secondo una distribuzione uniforme $U(0,1)$.

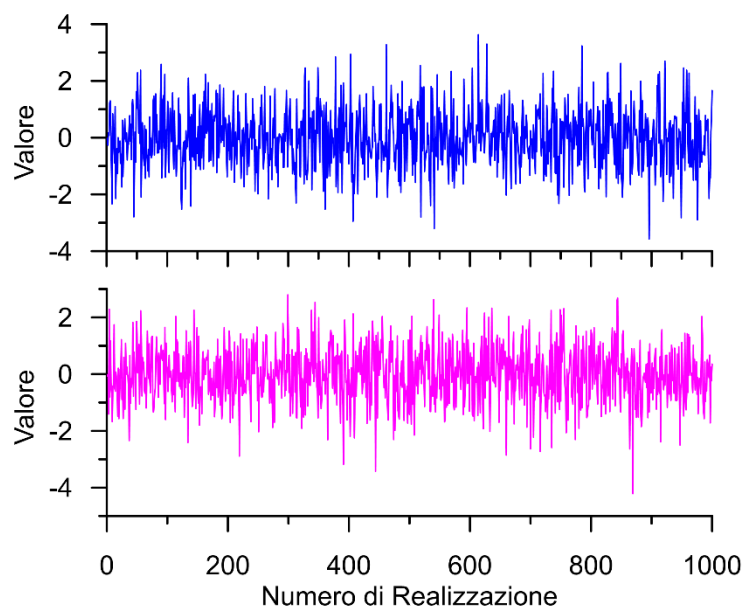


Fig. 22.2: esempio di simulazione Montecarlo di due sequenze di numeri pseudo-casuali estratti da una pdf Gaussiana a media nulla e deviazione standard unitaria.

22.2.2 L'EQUAZIONE DI LANGEVIN

L'obiettivo che ora ci proponiamo è l'ottenimento dell'Equazione di Langevin del moto verticale della particella Lagrangiana impiegando la minor quantità possibile di argomenti matematici e statistici e per fare ciò, utilizziamo il metodo proposto da Gillespie ((1992).

Consideriamo ora con maggior attenzione il processo stocastico Σ . Al tempo iniziale t_0 , il valore da esso assunto sia $w_0 = \Sigma(t_0)$ e sia noto il valore $w = \Sigma(t)$ al generico istante t . Quale sarà il valore che il processo produrrà al tempo $t + dt$ (in cui, come si è visto, $dt > \tau_n$)? Formalmente possiamo dire che:

$$w_{t+dt} = \Sigma(t + dt) = w_t + \xi = \Sigma(t) + d\Sigma(dt; w, t) \quad [22.8]$$

in cui $d\Sigma$ è un ulteriore processo, propagatore del processo Markoviano Σ , che gestisce la *transizione* tra lo stato del sistema all'istante t e lo stato al tempo $t + dt$. Essendo la differenza di due processi stocastici, sarà esso pure un *processo stocastico* che dipenderà sia dall'intervallo di tempo dt che dal valore assunto dal processo al tempo t . Il propagatore $d\Sigma$ è quindi un processo stocastico che al tempo t produce il valore ξ (che è quindi una variabile stocastica) e la *probabilità*

che ciò accada è completamente definita da una opportuna *pdf* che indichiamo col simbolo $\Pi(\xi | dt; w, t)$. Non dimentichiamo che il processo cui siamo interessati è la velocità verticale w di una particella Lagrangiana in un ambiente turbolento quale il *PBL*. L'ipotesi più vicina alle evidenze sperimentali è che l'evoluzione nel tempo di w sia rappresentabile da una funzione continua. Per questo tra i vari processi Markoviani, adottiamo come modello di w un processo Markoviano Continuo. Di fatto è stata proprio l'adozione di questa ipotesi da parte di Thomson (1987) a dare inizio alla nuova era della dispersione Lagrangiana a particelle.

Quindi il processo Markoviano Σ è un *processo continuo* e questo implica (Gillespie, 1992) che la *funzione di densità di probabilità* Π del propagatore $d\Sigma$ vari in maniera regolare e continua con dt , w e t . Se capita ciò, la maggior parte dei differenti ξ prodotti del propagatore sarà concentrata attorno al valore $\xi = 0$ (in parole povere, in un intervallo di tempo dt molto piccolo non ci si può aspettare che w vari in maniera particolarmente drammatica!). Quest'ipotesi, del tutto ragionevole, comporta anche che per il propagatore $d\Sigma$ siano definibili un valore medio atteso ed una varianza, entrambi funzioni regolari di dt , w e t .

Nonostante tutto ciò, la relazione (22.9) resta ancora del tutto generica e ben poco operativa. In realtà, seguendo Gillespie, si può ottenere molto di più. In particolare, è opportuno seguire il processo logico seguente:

- si suddivide l'intervallo di tempo tra t e dt in un numero arbitrario n di sottointervalli, ciascuno di durata dt/n . Gli istanti di osservazione sono quindi $t_0 = t$, $t_i = i \cdot dt/n$, ..., $t_n = t + dt$. Ad un generico istante t_i il processo Σ sarà dato da:

$$\Sigma(t_i) = \Sigma(t_{i-1}) + d\Sigma_i\left(\frac{dt}{n}; \Sigma(t_{i-1}), t_{i-1}\right) \quad [22.9a]$$

cioè:

$$\Sigma(t_i) - \Sigma(t_{i-1}) = d\Sigma_i\left(\frac{dt}{n}; \Sigma(t_{i-1}), t_{i-1}\right) \quad [22.9b]$$

La successione di tutti questi stati intermedi dovrà, comunque, portare allo stato finale richiesto al tempo t_i e quindi è immediato verificare che:

$$\sum_{i=1}^n [\Sigma(t_i) - \Sigma(t_{i-1})] = \Sigma(t_n) - \Sigma(t_0) = d\Sigma(dt; w, t) \quad [22.10a]$$

ma anche che:

$$d\Sigma(dt; w, t) = \sum_{i=1}^n d\Sigma_i\left(\frac{dt}{n}; \Sigma(t_{i-1}), t_{i-1}\right) \quad [22.10b]$$

I propagatori presenti nella parte destra della relazione precedente e quello della parte sinistra differiscono, in primo luogo, per il fatto che dipendono da valori w assunti dal processo Σ in tempi differenti, comunque appartenenti all'intervallo dt , già molto piccolo: ciò renderebbe i vari $d\Sigma_i$ tra loro statisticamente dipendenti. Tuttavia, dato che stiamo trattando un processo Markoviano continuo in intervalli di tempo molto piccoli, seguendo Gillespie (1992), possiamo introdurre la *ragionevole ipotesi semplificativa* che i differenti $d\Sigma_i$ non dipendano da $\Sigma(t_{i-1})$ e da t_{i-1} ma *direttamente* da $w = \Sigma(t)$ e t . In pratica ammettiamo che nell'intervallo di tempo dt , in pratica infinitesimo, la velocità w non vari apprezzabilmente. Con questa ipotesi si ha quindi che:

$$d\Sigma(dt; w, t) = \sum_{i=1}^n d\Sigma_i\left(\frac{dt}{n}; w, t\right) \quad [22.11]$$

L'introduzione di questa ipotesi semplificativa comporta che i vari $d\Sigma_i$ siano *statisticamente indipendenti*.

- il problema che ci poniamo ora è: quale sarà la media e la varianza dei valori prodotti dal processo $d\Sigma(dt;w,t)$? Per prima cosa possiamo affermare che, per quanto detto, si ha:

$$Media [d\Sigma(dt;w,t)] = \sum_{i=1}^n Media \left[d\Sigma_i \left(\frac{dt}{n}; w, t \right) \right] \quad [22.12]$$

$$Varianza [d\Sigma(dt;w,t)] = \sum_{i=1}^n Varianza \left[d\Sigma_i \left(\frac{dt}{n}; w, t \right) \right] \quad [22.13]$$

Non dimentichiamo che, associato al processo $d\Sigma$, esiste la *pdf* Π e che le $d\Sigma_i$ presenti nei membri di destra delle relazioni precedenti sono *n copie statisticamente indipendenti* del processo $d\Sigma(dt/n;w,t)$. Ad esse è associata la *medesima pdf*, cosa che ci porta a dire che:

$$Media [d\Sigma(dt;w,t)] = n \cdot Media \left[d\Sigma_i \left(\frac{dt}{n}; w, t \right) \right] \quad [22.14a]$$

$$Varianza [d\Sigma(dt;w,t)] = n \cdot Varianza \left[d\Sigma_i \left(\frac{dt}{n}; w, t \right) \right] \quad [22.14b]$$

- che cos'altro possiamo dire ora? Le relazioni (22.14) mettono in relazione il processo $d\Sigma(dt;w,t)$ a cui è associata la *pdf* $\Pi(dt;w,t)$ con il processo $d\Sigma_i(dt/n;w,t)$ cui è associato la *pdf* $\Pi(dt/n;w,t)$. Esiste un *Teorema della Statistica* (non molto noto, ma facile da dimostrare e riportato in Gillespie, 1992, pag. 114) secondo cui:

se una funzione regolare $h(z)$ soddisfa l'equazione $h(z) = n \cdot h(z/n)$ per ogni valore positivo n , allora è vero che $h(z) = C \cdot z$, dove C è una costante indipendente da z .

In effetti le (22.14) ci presentano la situazione considerata dal teorema, in cui la funzione h è la media nella (22.14a) e la varianza nella (22.14b). Nel nostro caso si ha che $z = dt$, quindi l'applicazione del teorema ricordato ci porta a dire che:

$$Media [d\Sigma(dt;w,t)] = A(w,t) \cdot dt \quad [22.15a]$$

$$Varianza [d\Sigma(dt;w,t)] = D(w,t) \cdot dt \quad [22.15b]$$

a parte infinitesimi dell'ordine di dt . A e D non dipendono, per quanto detto, da dt , ma solo da w e t . Dato che la varianza non può essere negativa, $D(x,t) \geq 0$.

- riprendiamo in considerazione la relazione (22.11). Alla luce di quanto abbiamo fin qui scoperto, sappiamo che i diversi $d\Sigma_i$ sono *n copie statisticamente indipendenti* di $d\Sigma(dt/n;w,t)$, processo stocastico con media $A(w,t) \cdot dt/n$ e varianza $D(w,t) \cdot dt/n$. Sappiamo, inoltre, che $d\Sigma(dt;w,t)$ è la somma dei vari $d\Sigma_i(dt/n;w,t)$. A tutti questi processi statistici è associata la medesima *pdf* Π . Il *Teorema del Limite Centrale* a questo punto ci garantisce che Π sarà praticamente coincidente con una *distribuzione normale* avente media $A(x,t) \cdot dt$ e varianza $D(x,t) \cdot dt$. Dato che dw è il valore prodotto dal processo $d\Sigma$ ed indicando con $N(\mu, \sigma^2)$ una realizzazione di una distribuzione normale con media μ e varianza σ^2 , si ha:

$$dw = N[A(w,t) \cdot dt, D(w,t) \cdot dt] \quad [22.16]$$

- siamo riusciti a fare molta strada dall'iniziale formulazione dell'equazione stocastica (22.8), ma non abbiamo ancora finito! Un altro teorema della Statistica ci aiuta ad arrivare al termine del nostro percorso logico. Tale teorema, detto *Teorema della Trasformazione Lineare*, riportato e dimostrato ancora una volta in Gillespie (1992, pag. 27), ci assicura che detto $N(0,1)$ il valore di un processo statistico con *pdf normale* (cioè Gaussiana a media 0 e varianza 1) e detto $N(a,d)$ il valore di un processo statistico con media a e varianza d , si ha che :

$$N(a,d) = a + N[0,1] \cdot d^{1/2} \quad [22.17]$$

Questo teorema è sicuramente applicabile alla (22.16), ottenendo l'equazione seguente:

$$dw = A(w, t) \cdot dt + \sqrt{D(w, t)} \cdot dt \cdot N[0,1] \quad [22.18a]$$

che è la celebre **Equazione di Langevin**.

L'equazione di Langevin è il *vero modello* per il sistema monodimensionale che stiamo trattando e ci dice che la variazione stocastica dw della velocità verticale turbolenta della particella Lagrangiana in realtà è la *somma di due contributi distinti*:

- un contributo deterministico proporzionale ad $A(w, t)$, detto **termine di drift**,
- un contributo stocastico proporzionale a $D(w, t)$, detto **termine di diffusione**.

Quello che ci resta ancora da fare è individuare una *forma funzionale* per $A(w, t)$ e $B(w, t)$, ma questo problema lo tratteremo più avanti. Si può inoltre dimostrare semplicemente che la relazione (22.18a) può essere riscritta anche nel modo seguente:

$$dw = A(w, t) \cdot dt + \sqrt{D(w, t)} \cdot dW \quad [22.18b]$$

in cui dW è la realizzazione di un *processo stocastico* a media nulla, con distribuzione Gaussiana e varianza pari a dt , detto Processo Incrementale di Wiener (questa definizione non è del tutto rigorosa dal punto di vista teorico, ma può essere adottata pragmaticamente per i nostri scopi pratici). Di tale processo avremo modo di parlare ancora tra poco in maniera un po' più formale.

Per concludere, occupiamoci con un po' di attenzione dei momenti di vario ordine del propagatore. Seguendo quanto detto in precedenza, il momento di ordine n -esimo del propagatore $d\Sigma$, la cui generica realizzazione è indicata come dw ed anche ξ , si definisce come:

$$\langle d\Sigma(dt; w, t)^n \rangle = \langle dw^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} [\xi^n \cdot \Pi(\xi|w, t)] \cdot d\xi \quad [22.19a]$$

Come sottolineato da Gillespie (1992), il generico momento di ordine n dipende dal valore della realizzazione del processo Σ , dal tempo t e, soprattutto, dall'intervallo temporale dt in cui avviene la transizione del sistema da uno stato all'altro. In base alle caratteristiche della *pdf* Π , si è soliti approssimare il momento di ordine n del propagatore con il prodotto tra una funzione $B_n(w, t)$ (detta Funzione del momento n -esimo del propagatore) e dt . Si può mostrare che gli errori di approssimazione sono proporzionali a dt e che la (22.19a) può essere riscritta come:

$$\langle d\Sigma(dt; w, t)^n \rangle = \langle dw^n \rangle = B_n(w, t) \cdot dt + O(dt) \quad [22.19b]$$

che in pratica risulta essere la definizione della funzione B_n . Ma possiamo dire qualcosa di più su queste funzioni? Certamente! Abbiamo visto poco prima che il propagatore è un *processo stocastico con distribuzione Gaussiana* avente:

- un valore medio pari a $A(w, t) \cdot dt$
- una varianza pari a $D(w, t) \cdot dt$

cosa che ci porta a dire che:

$$B_1 = A(w, t) \cdot dt \quad B_2 = D(w, t) \cdot dt \quad [22.19c]$$

Per quanto riguarda i momenti del propagatore di ordine $n > 2$, si può dimostrare che essi sono tutti dell'ordine di $O(dt)$ e quindi risulta una buona approssimazione ritenerli nulli.

Prima di presentare un semplice Esercizio che dovrebbe consentire di *dare forma evidente* a tutte queste relazioni teoriche conviene fare due puntualizzazioni importanti. In primo luogo, la particella Lagrangiana si muove nello spazio bidimensionale delle fasi costituito dallo spazio fisico in cui evolve col tempo la coordinata verticale z e nello spazio della velocità in cui evolve w . Quindi, la *traiettoria nello spazio delle fasi* della particella è complessivamente descritta dal

sistema stocastico costituito dall'Equazione di Langevin per w e dalla relazione cinematica del moto per z , cioè da:

$$\begin{aligned} dw &= A(w, t) \cdot dt + \sqrt{D(w, t)} \cdot dW \\ dz &= w \cdot dt \end{aligned} \quad [22.20]$$

In secondo luogo, nell'Equazione di Langevin compare il processo stocastico dW cui abbiamo attribuito il nome di Processo Incrementale di Wiener. Nei testi dedicati ai processi stocastici tale processo viene trattato estesamente ed in modo spesso piuttosto criptico. Per i nostri scopi possiamo semplificare dicendo che ad un certo tempo t il Processo Incrementale di Wiener ha le seguenti caratteristiche:

$$\overline{dW} = 0 \quad \overline{dW^2} = dt \quad [22.21a]$$

Inoltre, se consideriamo due istanti temporali generici s e t , gli incrementi $dW(s)$ e $dW(t)$ sono tra loro indipendenti; quindi, la covarianza del processo a tempi differenti risulta pari a:

$$\overline{dW(s) \cdot dW(t)} = \delta_{s,t} \cdot \delta(t - s) \quad [22.21b]$$

dove $\delta_{s,t}$ è la funzione di Kronecker e $\delta(\cdot)$ è la funzione generalizzata delta di Dirac. In parole povere, realizzazioni di processi di Wiener in istanti differenti sono tra loro statisticamente indipendenti. Non dovrebbe essere necessario aggiungere altro sull'argomento. Per chi fosse interessato ad un approfondimento si rimanda al paragrafo 3.8.1 di Gardiner(1985).

Esercizio 22.3

Per chiarire quanto fin qui mostrato, si consideri il moto di una particella in un piano bidimensionale (x, z) entro un fluido turbolento. Si prenda in considerazione, per il momento, solo il suo movimento verticale (lungo l'asse z) e s'immagini che la deviazione standard della componente verticale della velocità dell'aria in cui è immersa la particella sia pari a $\sigma_w^2 = 0.9 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$. Dato che è immersa in un fluido turbolento, anche la particella in esame mostrerà un movimento w lungo l'asse di tipo turbolento ed immaginiamo, inoltre, che w sia, con buona approssimazione, la realizzazione di un processo stocastico di tipo Markoviano. Da quanto visto, se si considerano istanti temporali equidistanti spazati da un intervallo temporale dt superiore al tempo caratteristico di Kolmogorov, l'equazione che descrive la *variazione* di w da un istante all'altro è l'equazione di Langevin:

$$dw = A(w, t) \cdot dt + \sqrt{D(w, t)} \cdot dt \cdot N(0,1)$$

L'obiettivo della prima parte di questo esercizio è la visualizzazione dell'andamento nel tempo della velocità verticale w della particella Lagrangiana. Per fare questo, è necessario definire:

- una velocità iniziale w_0 per la velocità verticale della particella,
- un valore per A e D ,
- la durata della simulazione.

Immaginiamo, per esempio, che:

- la velocità verticale iniziale w_0 sia pari a $0 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,
- il coefficiente di *drift* dipenda solo da w e sia pari a $A(w, t) = -0.03 w$,
- il coefficiente di diffusione D non dipenda dall'istante temporale considerato ma sia legato a σ_w dalla relazione $D(w) = 2 \cdot \sigma_w^2 / 30$,
- che la simulazione inizi al tempo $t = 0$ e termini a $t = 1000 \text{ s}$ e due istanti successivi siano separati da un intervallo temporale dt pari a 1 s .

L'andamento nel tempo di w ad un istante k è quindi dato dalla relazione ricorsiva seguente:

$$w_k = w_{k-1} + A \cdot dt + \sqrt{D \cdot dt} \cdot \eta$$

cioè da:

$$w_k = w_{k-1} - 0.3w_{k-1} \cdot dt + \sqrt{(2 \cdot 0.9/30) \cdot dt} \cdot \eta$$

Con η si è indicata una *realizzazione di una distribuzione normale con media nulla e varianza unitaria*. Nell'esercizio precedente si è messa a punto una metodologia (ed una routine

FORTRAN) adatta allo scopo che ora impiegheremo. A questo punto, con un qualsiasi linguaggio di programmazione è possibile costruire un programma che implementi l'equazione di Langevin. I risultati ottenuti sono rappresentati dalla traccia continua riportata nella **Fig. 22.3**. Come si può notare, l'andamento della velocità verticale della particella è estremamente irregolare, come tipico di una particella che si muove in un fluido turbolento.

Riprendiamo ora in considerazione il movimento della particella nel fluido turbolento. Si immagini che al tempo $t = 0$ essa si trovi nel punto $(0,0)$ dello spazio bidimensionale (x,y) . Immaginiamo inoltre che il movimento della particella lungo l'asse orizzontale x sia puramente traslazionale con velocità costante $U = 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, mentre lungo l'asse verticale z presenti il movimento stocastico descritto prima. La traiettoria della particella ad un generico istante $t+dt$ sarà data dalle relazioni seguenti:

$$x(t + dt) = x(t) + U \cdot dt$$

$$z(t + dt) = z(t) + w(t) \cdot dt$$

È semplice quindi individuare la traiettoria della particella nello spazio (x,y) durante i 1000 secondi di simulazione. È prevedibile che la traiettoria della particella sia molto irregolare e assomigli al *cammino di un ubriaco* (*drunkard's walk*). Tuttavia, è molto più interessante complicare ulteriormente l'esempio ed immaginare che *ad ogni istante* a partire da $t = 0$ venga rilasciata nel medesimo punto $(0,0)$ dello spazio *una nuova particella*. Vogliamo vedere dopo 1000 secondi quale sia la distribuzione spaziale delle particelle via via emesse dal punto $(0,0)$. Gli elementi per realizzare la simulazione li abbiamo tutti ed il risultato è riportato in **Fig. 22.4**. È il primo risultato molto rilevante che siamo riusciti ad ottenere. In effetti, le 1000 particelle rilasciate tutte nello stesso punto e con le medesime condizioni iniziali (la velocità iniziale è sempre nulla) grazie alla natura stocastica della loro velocità verticale si vanno a distribuire nello spazio bidimensionale (x,z) in modo da formare il tipico *pennacchio* tanto evidente nella realtà. Ovviamente, con le informazioni che per il momento abbiamo, non siamo in grado di mettere in relazione la *forma* del pennacchio con i coefficienti di *drift* e di diffusione A e D presenti nell'equazione di Langevin; per questo dovremo attendere i paragrafi seguenti.

Per chi è interessato a capire come sia stata effettivamente realizzata questa simulazione, alleghiamo il programma *FORTRAN* impiegato in cui sono stati posti molti commenti per permettere la completa comprensione dei dettagli implementativi.

```
! =====
!   Programma per la simulazione della dispersione di 1000 particelle
!   che si muovono in uno spazio bidimensionale, deterministicamente
!   nella direzione x ed in modo stocastico nella direzione z.
!   =====
      IMPLICIT NONE

!
      INTEGER                :: Np, i, j
      REAL                   :: dt, su2, U
      REAL, DIMENSION(1000) :: x, z, w

!   -----
!   Parametri della Simulazione Monteclarlo
      dt = 1.           ! Time step
      su2 = 0.9         ! Varianza della velocità verticale del fluido
      U = 1.            ! Velocità media di traslazione del fluido in x
!   -----
!   Simulazione Monteclarlo
!
      Np = 0             ! Contatore delle particelle
!   Loop sugli istanti temporali
      DO i = 1,1000
!       A) Emetto una nuova particella
          Np = Np + 1
          x(Np) = 0.
          z(Np) = 0.
          w(Np) = 0.
!       B) Sposto tutte le particelle emesse
          DO j = 1, Np
              Call GAUSS(r1,r2)
              w(j) = (1.-0.03*dt)*w(j) + SQRT(2.*dt*su2/30)*r1
              x(j) = x(j) + U*dt
              z(j) = z(j) + w(j)*dt
          
```

```

      EndDO
EndDO
!
! -----
! Scrittura del risultato ottenuto
OPEN(8,FILE='E4_13.dat')
DO i = 1,1000
    WRITE(8,*) x(i),z(i)
EndDO
CLOSE(8)
!
END

```

Come si vede in questo esercizio si è utilizzata la Subroutine GAUSS sviluppata all'Esercizio 22.1 e qui non riportata.

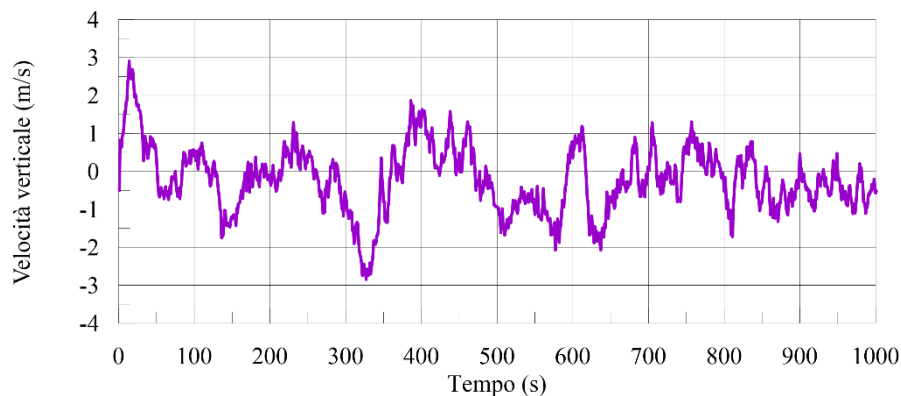


Fig.22.3: andamento nel tempo della velocità verticale della particella in un fluido turbolento.

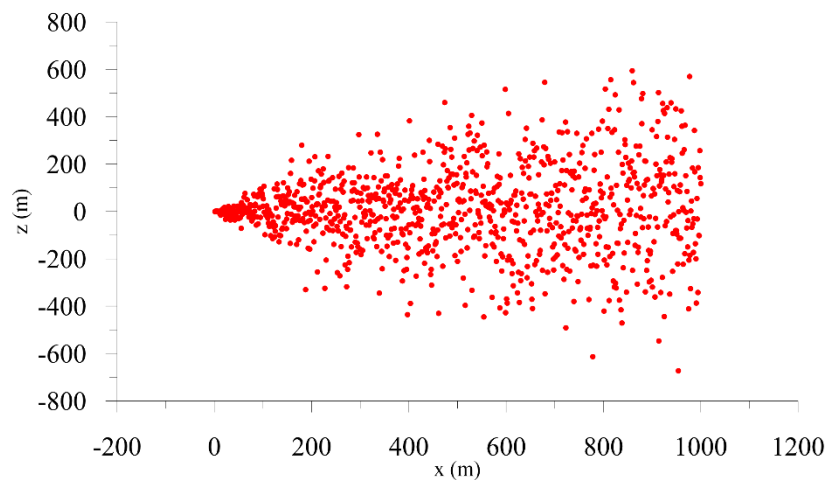


Fig. 22.4: distribuzione di particelle nello spazio bidimensionale (x,y).

Esercizio 22.4

Consideriamo un processo stocastico Markoviano $x(t)$ descritto dall'equazione di Langevin:

$$dx = a(x,t) \cdot dt + b(x,t) \cdot dW$$

Nella Letteratura specializzata questo processo Markoviano prende il nome di Processo di Ito. Ipotizziamo, poi, di considerare una funzione qualsiasi di tale processo. L'applicazione di una tale funzione al processo di Ito dà luogo ad un differente processo Markoviano. Indichiamo genericamente con $f(x(t),t)$ tale funzione ed ipotizziamo siano continue sia le derivate prime che le derivate seconde. L'obiettivo che ci si pone è quello di comprendere come sia espresso, salvo infinitesimi di ordine superiore, l'incremento temporale infinitesimo di f , cioè il differenziale df .

La risposta al quesito sembrerebbe banale ed immediatamente ottenibile con l'ordinario calcolo differenziale, se non fosse che la funzione f dipende direttamente da un processo di Ito. Seguendo una strada analitica non completamente rigorosa dal punto di vista formale, ma che conduce al risultato esatto, per prima cosa sviluppiamo la funzione $f(x(t), t)$ in serie di Taylor:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial t} dt + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} dx^2 + \text{termini di ordine superiore}$$

Se trascuriamo i termini in dt superiori al secondo ordine e sostituiamo a dx l'equazione di Langevin per il processo stocastico $x(t)$, otteniamo in generale la relazione seguente:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} \cdot [a \cdot dt + b \cdot dW] + \frac{\partial f}{\partial t} dt + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} [a^2 dt^2 + 2ab \cdot dt \cdot dW + b^2 dW^2]$$

Ora, però, per continuare è necessario fare alcune osservazioni. Il termine in dt^2 è sicuramente del secondo ordine e come consueto può essere ignorato quando dt tende a zero. Il termine dW^2 , invece, cioè il quadrato di un processo incrementale di Wiener, è dell'ordine di dt e quindi deve inevitabilmente essere considerato. Il termine $dt \cdot dW$, invece, è di ordine $dt^{3/2}$ e quindi può anch'esso essere ignorato. Da tutto ciò risulta che:

$$df(x, t) = \left[a(x, t) \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{2} b(x, t)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right] \cdot dt + b(x, t) \cdot dW$$

risultato ben diverso da quello che si otterrebbe applicando il normale calcolo differenziale. Questa è la ben nota *Formula di Ito*, molto usata nella Teoria dei processi stocastici.

Un risultato interessante che deriva da questo ragionamento è che l'incremento infinitesimo (cioè il differenziale) di una funzione di un Processo di Ito ubbidisce ad un'equazione di Langevin e quindi è esso stesso un Processo di Ito.

22.2.3 L'EQUAZIONE DI FOKKER-PLANCK

Fin qui abbiamo descritto un processo stocastico Markoviano in un modo estremamente diretto e l'equazione di Langevin ne è il risultato principale. Nell'esempio considerato, il processo stocastico era una particella in moto casuale (turbolento) in uno spazio monodimensionale e di tale processo fisico l'aspetto considerato era solo la velocità w di tale particella. La descrizione che deriva dall'equazione di Langevin è una *descrizione individuale*, cioè una descrizione che si riferisce ad una *ben precisa particella marcata*, che possiamo seguire nella sua evoluzione nel tempo. Questa è quindi una descrizione Lagrangiana che si prende carico della particella e la segue, *senza invocare esplicitamente funzioni di densità di probabilità*.

Un modo completamente *parallelo* che può essere seguito per descrivere questo processo è quello di impiegare direttamente il concetto di probabilità. Se consideriamo il solito processo stocastico Σ il cui valore (*stato*) al tempo t è $w = \Sigma(t)$ ed il cui stato a t_0 è pari a $w_0 = \Sigma(t_0)$ (*stato iniziale*), la probabilità che agli istanti intermedi $t_1, t_2, \dots, t_N$ ($t_0 < t_1 < t_2 < \dots < t_N$) il processo assuma i valori compresi negli intervalli seguenti $w_1 \div w_1 + dw_1, w_2 \div w_2 + dw_2, \dots, w_N \div w_N + dw_N$ risulta formalmente pari a:

$$P[w_N, t_N; w_{N-1}, t_{N-1}; \dots; w_1, t_1 | w_0, t_0] \cdot dw_1 \cdot dw_2 \cdots dw_N \quad [22.22]$$

La funzione $P[\dots]$ è la *funzione di densità di probabilità congiunta*, (o *condizionata*), cioè una sorta di *traiettoria scritta in termini di probabilità*. Essa afferma infatti che il processo considerato al tempo t_0 ha assunto il valore w_0 e fornisce la probabilità che tale processo assuma agli istanti successivi t_i ben precisi valori w_i a meno di una incertezza dw_i .

Si può leggere la (22.22) in due modi abbastanza differenti. Se consideriamo una particella marcata che a t_0 possiede lo stato w_0 , la (22.22) ci fornisce la probabilità che questa particella raggiunga agli istanti successivi i valori compresi nell'intervallo $w_i \div w_i + dw_i$. È possibile anche una chiave di lettura differente, infatti la (22.22) può essere vista *anche* come la probabilità che ha una generica e qualsiasi particella (che a t_0 si trova nello stato w_0) di raggiungere agli istanti t_i i valori w_i ; ciò si può riferire a qualsiasi particella o meglio a **tutte** quelle particelle caratterizzate dallo stato iniziale indicato, che possono essere a priori infinite. Come si può notare, si vede

immediatamente come si stia abbandonando una descrizione decisamente individuale a favore di una descrizione molto più collettiva.

Sono molti i tipi di funzioni di densità di probabilità congiunta che si possono definire, pur rimanendo nell'ambito monodimensionale. Per esempio, si può definire la probabilità:

$$P[w_N, t_N; w_{N-1}, t_{N-1}; \dots; w_3, t_3; w_2, t_2 | w_1, t_1; w_0, t_0] \cdot dw_2 \cdot dw_3 \cdots dw_N \quad [22.23a]$$

che rappresenta la probabilità che un processo, che a t_0 valeva w_0 e a t_1 valeva w_1 , raggiunga agli istanti successivi $t_i > t_1 > t_0$ valori entro l'intervallo $w_i \div w_i + dw_i$. Consideriamo ora il caso particolare dato dalla *pdf* seguente:

$$P[w_J, t_J | w_{J-1}, t_{J-1}; \dots; w_1, t_1; w_0, t_0] \quad [22.23b]$$

Questa *pdf* descrive *probabilisticamente* la *transizione* da w_{J-1} a w_J e, a priori, tale probabilità, come espressamente indicato nella (22.23b), dipenderà dalla storia passata, rappresentata dagli stati w_i raggiunti ai vari tempi t_i posteriori all'istante iniziale. Ma se consideriamo un processo Markoviano, tale processo è senza memoria e quindi deve valere la relazione seguente:

$$P[w_J, t_J | w_{J-1}, t_{J-1}; \dots; w_1, t_1; w_0, t_0] = P[w_J, t_J | w_{J-1}, t_{J-1}] \quad [22.24]$$

Infatti, per un processo Markoviano la probabilità di transizione dallo stato w_{J-1} allo stato w_J non dipende dalla storia passata. La probabilità $P[w_J, t_J | w_{J-1}, t_{J-1}]$ è detta normalmente *Markov State Density Function*. Consideriamo ora una situazione particolare, il processo Markoviano Σ la cui realizzazione al tempo t_0 vale w_0 . La *pdf* che rappresenta la sua transizione *prima* a w_1 al tempo t_1 e *poi* a w_2 al tempo t_2 è data da:

$$P[w_2, t_2; w_1, t_1 | w_0, t_0] \quad [22.25a]$$

È facile vedere come la natura Markoviana del processo richieda che:

$$P[w_2, t_2; w_1, t_1 | w_0, t_0] = P[w_1, t_1 | w_0, t_0] \cdot P[w_2, t_2 | w_1, t_1] \quad [22.25b]$$

secondo cui la *traiettoria* $(t_0, w_0) \rightarrow (t_1, w_1) \rightarrow (t_2, w_2)$ è descritta probabilisticamente dal prodotto delle probabilità di transizione $(t_0, w_0) \rightarrow (t_1, w_1)$ e $(t_1, w_1) \rightarrow (t_2, w_2)$. La relazione (22.25b) può essere ovviamente generalizzata nel modo seguente:

$$P[w_N, t_N | w_{N-1}, t_{N-1}; \dots; w_1, t_1 | w_0, t_0] = \prod_{i=1}^N P[w_i, t_i | w_{i-1}, t_{i-1}] \quad [22.25c]$$

Fin qui abbiamo considerato in dettaglio la *traiettoria* seguita negli istanti $t_0, t_1, t_2, \dots, t_N$. Poniamoci ora un problema *filosoficamente* ben differente. Consideriamo *tre* istanti successivi t_1, t_2, t_3 e proponiamoci di calcolare la probabilità di transizione dallo stato w_1 al tempo t_1 allo stato w_3 al tempo t_3 , senza dire nulla su quanto accade al tempo t_2 . Sicuramente ci saranno un'infinità di particelle, tutte nello stato w_1 al tempo t_1 , che giungeranno allo stato w_3 al tempo t_3 , ma che al tempo t_2 hanno posseduto differenti stati w_2 . Quello a cui siamo veramente interessati è la probabilità che una qualsiasi particella partita dallo stato w_1 raggiunga lo stato w_3 all'istante t_3 . Non è difficile dimostrare (Gillespie, 1992, pag. 62) che:

$$\begin{aligned} P[w_3, t_3 | w_1, t_1] &= \int_{-\infty}^{\infty} P[w_3, t_3; w_2, t_2 | w_1, t_1] \cdot dw_2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \{P[w_2, t_2; w_1, t_1] \cdot P[w_3, t_3; w_2, t_2]\} \cdot dw_2 \end{aligned} \quad [22.26]$$

In sintesi, la (22.26) rappresenta la densità di probabilità di trovare a t_3 una particella nello stato $w_3 + dw_3$ che a t_1 stava nello stato w_1 . Questa è una visione concettualmente ben diversa da quella presentata dall'equazione di Langevin. Non sono più *interessato* al comportamento di *una ben precisa particella* marcata, ma ad *uno stato ben preciso* in un tempo ben preciso e mi domando quale potrebbe essere la probabilità che tale stato venga raggiunto da una qualsiasi particella a

partire da una data condizione iniziale. Dato che l'interesse è rivolto ad un ben preciso punto dello spazio delle fasi (w_3), questa visione è di fatto una visione tipicamente Euleriana.

La (22.26) può essere generalizzata ad un numero n di punti dello spazio delle fasi, giungendo alla fine all'equazione seguente, detta **equazione di Chapman-Kolmogorov** :

$$P[w_n, t_n | w_0, t_0] = \int_{-\infty}^{\infty} dw_1 \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \prod_{i=1}^n P[w_i, t_i; w_{i-1}, t_{i-1}] \cdot dw_n \quad [22.27]$$

che nella formulazione presentata è valida solo per un processo Markoviano.

Prima di procedere è importante ricordare che al punto 22.2 era stata introdotta la funzione densità di probabilità $P(w, t)$ e ci si chiederà certamente quale possa essere la relazione tra questa *pdf* non condizionata e le *pdf* condizionate appena considerate. $P(w, t)$ indica la probabilità che il processo Σ al tempo t si ritrovi nello stato w indipendentemente dallo stato assunto al tempo iniziale t_0 ed allo stato assunto agli istanti intermedi; considerando l'esempio monodimensionale delle particelle, la probabilità che una particella al tempo t possieda la velocità w non potrà essere che la “somma” della probabilità che una generica particella, di provenienza e storia qualsiasi, al tempo t possieda *proprio* la velocità w , cioè:

$$P(w, t) = \int_{-\infty}^{\infty} P[w, t | w_1, t_1] \cdot dw_1 \quad [22.28]$$

Con queste premesse che focalizzano l'attenzione direttamente sulle funzioni di densità di probabilità (condizionate o meno) del processo stocastico Σ , ci si potrebbe porre la domanda se sia possibile una descrizione del processo stocastico Σ alternativa all'equazione di Langevin. La risposta è affermativa e cercheremo ora di ottenerla nel semplice caso monodimensionale.

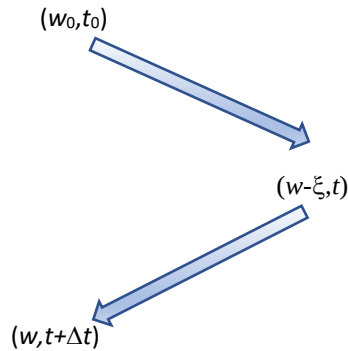


Fig. 22.5: doppia transizione nello spazio delle fasi.

Consideriamo ancora una volta una generica particella Lagrangiana che si muove nello spazio monodimensionale delle velocità e poniamo attenzione alla *doppia transizione* illustrata schematicamente nella **Fig. 22.5**. L'equazione di Chapman-Kolmogorov per questa doppia transizione può essere scritta nella forma seguente:

$$P(w, t + \Delta t) = \int_{-\infty}^{\infty} \{P[w, t + \Delta t | w - \xi, t] \cdot P[w - \xi, t | w_0, t_0]\} \cdot d\xi \quad [22.29a]$$

Se, per semplicità di scrittura, definiamo la funzione $f(w)$ come:

$$f(w) \equiv P[w + \xi, t + \Delta t | w, t] \quad [22.29b]$$

allora l'integrando della (22.29a) può essere indicato formalmente come $f(w - \xi)$. Assumendo che tale funzione sia infinitamente differenziabile, il suo sviluppo in serie di Taylor risulterà pari a:

$$f(w - \xi) = f(w) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-\xi)^n}{n!} \cdot \frac{\partial^n f}{\partial w^n} \quad [22.29c]$$

che sostituito nella (22.29a) porta alla relazione seguente, dall'apparenza estremamente complessa:

$$\begin{aligned} P(w, t + \Delta t | w_0, t_0) &= \int_{-\infty}^{\infty} \{P[w + \xi, t + \Delta t] \cdot P[w, t | w_0, t_0]\} \cdot d\xi + \\ &\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \cdot \frac{\partial^n}{\partial w^n} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \xi^n \cdot P[w + \xi, t + \Delta t | w, t] \cdot P[w, t | w_0, t_0] \cdot d\xi \right\} \end{aligned} \quad [22.30a]$$

Questa complessa relazione richiede ulteriori manipolazioni per renderla più adatta all'uso. A tale scopo consideriamo il suo primo termine di destra. Esso, ricordando la relazione (22.8a), si può riscrivere nella più conveniente forma seguente:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \{P[w + \xi, t + \Delta t] \cdot P[w, t | w_0, t_0]\} \cdot d\xi \\ = P[w, t | w_0, t_0] \cdot \int_{-\infty}^{\infty} P[w + \xi, t + \Delta t | w, t] \cdot d\xi = P[w, t | w_0, t_0] \end{aligned} \quad [22.30b]$$

Una volta inserita questa relazione nella (22.30a) e divisa quest'ultima per Δt , si giunge alla relazione seguente che altro non è che la relazione (22.30a) riscritta in maniera più conveniente:

$$\begin{aligned} \frac{P[w, t + \Delta t | w_0, t_0] - P[w, t | w_0, t_0]}{\Delta t} = \\ \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \cdot \frac{\partial^n}{\partial w^n} \left\{ \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^n \cdot P[w + \xi, t + \Delta t | w, t] \cdot P[w, t | w_0, t_0] \cdot d\xi \right\} \end{aligned} \quad [22.30c]$$

Sull'incremento temporale Δt finora non si è detto nulla. Se lo si facesse tendere a zero, il termine in parentesi graffa nella parte destra della relazione precedente diventerebbe:

$$\begin{aligned} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^n \cdot P[w + \xi, t + \Delta t | w, t] \cdot P[w, t | w_0, t_0] \cdot d\xi \\ = \frac{1}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^n \cdot P[w + \xi, t + dt | w, t] \cdot d\xi \end{aligned} \quad [22.31a]$$

È facile dimostrare (Gillespie, 1992, pag. 69) che tra $P[w + \xi, t + dt | w, t]$ e la *pdf* del propagatore Markoviano Σ sussiste la relazione:

$$P[w + \xi, t + dt | w, t] = \Pi(\xi | t) \quad [22.31b]$$

È proprio questa osservazione e la definizione di *funzione del momento n-esimo del propagatore*, data alla (22.19), che ci consentono di riscrivere la (22.31a) nel modo seguente:

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} \int_{-\infty}^{\infty} \xi^n \cdot P[w + \xi, t + \Delta t | w, t] \cdot d\xi = B_n(w, t) \quad [22.31c]$$

A questo punto abbiamo tutti gli elementi per migliorare la scrittura della relazione (22.30c) che, nel caso in cui $\Delta t \rightarrow 0$, si riduce alla forma seguente:

$$\frac{\partial P[w, t | w_0, t_0]}{\partial t} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \cdot \frac{\partial^n}{\partial w^n} \{B_n(w, t) \cdot P[w, t | w_0, t_0]\} \quad [22.32]$$

equazione fondamentale, nota come **equazione di Kramers-Moyar**.

Tutta questa discussione è stata fatta in termini molto generali, senza tener conto delle peculiarità del propagatore Σ . Ma, come si è visto al paragrafo precedente, di tutte le funzioni del momento n -esimo del propagatore B_n , le uniche non nulle sono le funzioni B_1 e B_2 e ciò riduce drammaticamente la complessità dell'equazione di Kramers-Moyar. Ricordando poi le relazioni (22.20), tale equazione si trasforma nella relazione seguente:

$$\frac{\partial P[w, t|w_0, t_0]}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial w} [A(w, t) \cdot P[w, t|w_0, t_0]] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial w^2} [D(w, t) \cdot P[w, t|w_0, t_0]] \quad [22.33a]$$

che prende il nome di **equazione di Fokker-Planck**. Entrambi i membri di questa equazione possono essere integrati per tutti i possibili valori di w_0 a t_0 e ciò consente di avere l'equazione di Fokker-Planck espressa in termini di *pdf* non condizionata, cioè nella forma:

$$\frac{\partial P(w, t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial w} [A(w, t) \cdot P(w, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial w^2} [D(w, t) \cdot P(w, t)] \quad [22.33b]$$

L'equazione di Fokker-Planck è la controparte Euleriana dell'equazione di Langevin e come quest'ultima descrive l'evoluzione del processo stocastico Markoviano nello spazio delle fasi, ma mentre la descrizione Lagrangiana (cioè l'equazione di Langevin) ci presenta una *descrizione individualistica* (l'evoluzione, cioè, di una ben precisa particella marcata), l'equazione di Fokker-Planck si dedica ad una *descrizione collettiva* dell'intera popolazione di particelle. Il legame fra le due equazioni è estremamente forte visto che le funzioni $A(w, t)$ e $D(w, t)$ presenti nelle relazioni (22.33) sono proprio il coefficiente di *drift* ed il coefficiente di diffusione che compaiono anche nell'equazione di Langevin. Le due equazioni sono effettivamente alternative, ma come vedremo, solo dall'impiego combinato di entrambe è possibile ottenere modelli Lagrangiani a particelle effettivamente utilizzabili.

Per concludere questo argomento, va rilevato che l'equazione di Fokker-Planck appena ottenuta descrive in termini probabilistici l'evoluzione del processo stocastico $w(t)$ da un istante iniziale t_0 ad un generico istante t d'interesse. Per la precisione, essa comunemente è indicata col nome **Forward Fokker-Planck Equation**. È immediatamente chiaro che la condizione iniziale con cui integrare l'equazione al fine di ottenere la probabilità $P(w, t)$ è:

$$P[w, t = t_0|w_0, t_0] = \delta(w - w_0) \quad [22.33c]$$

Si può ragionare anche in maniera opposta, descrivendo il processo stocastico all'indietro nel tempo. In pratica è come se volessimo conoscere quale velocità possedeva all'istante iniziale t_0 una particella, catturata con velocità w all'istante *finale* t , descrivendo *all'indietro* l'evoluzione stocastica del processo. Rimandando per i dettagli a Gillespie (1992) e a Gardiner (1983), l'evoluzione *backward* del processo stocastico è completamente descritto dall'equazione differenziale stocastica seguente, nota come **Backward Fokker-Planck Equation**:

$$-\frac{\partial P[w, t|w_0, t_0]}{\partial t_0} = A(w_0, t_0) \cdot \frac{\partial P[w, t|w_0, t_0]}{\partial w_0} + \frac{1}{2} D(w_0, t_0) \frac{\partial^2 P[w, t|w_0, t_0]}{\partial w_0^2} \quad [22.34a]$$

per integrare la quale è necessario adottare la condizione finale seguente:

$$P[w, t|w_0, t_0 = t] = \delta(w - w_0) \quad [22.34b]$$

Queste lunghe considerazioni hanno consentito di individuare un modo alternativo per descrivere l'evoluzione stocastica nel tempo e nello spazio di un processo Markoviano continuo, altrimenti descritto dall'equazione di Langevin. È stato un percorso piuttosto impegnativo che segue abbastanza fedelmente l'esposizione di Gillespie (1992), comunque meno complesso di altre deduzioni dell'equazione di Fokker-Planck che richiedono una conoscenza molto più approfondita della Teoria delle Equazioni Stocastiche, come per esempio quella proposta da Rodean (1996, Cap. 5, pag. 19-24).

22.2.4 PROCESSI STOCASTICI STAZIONARI

La turbolenza presente nel *PBL* a rigore non è né stazionaria né omogenea e perciò tutti i ragionamenti fatti finora hanno ipotizzato che la il propagatore $d\Sigma(dt;w,t)$ e la densità di probabilità $\Pi(\xi|dt;w,t)$ dipendessero esplicitamente dal tempo. Se ciò non è, il processo $w(t)$ è un processo omogeneo nel tempo; in questo caso il coefficiente di *drift* $A(w,t)$ ed il coefficiente di diffusione $D(w,t)$ non dipendono esplicitamente dal tempo, cioè si avrebbe $A(w)$ e $D(w)$. Tuttavia, pur non sussistendo nel *PBL* condizioni di omogeneità e di stazionarietà generali, molto spesso la variazione temporale delle proprietà statistiche delle diverse variabili micrometeorologiche che lo caratterizzano è piuttosto lenta e quindi, su tempi di scala dell'ordine dello *spectral gap*, quindi dell'ordine dell'ora, si può ipotizzare una sostanziale e completa stazionarietà. Cosa comporta ciò dal punto di vista di un processo stocastico?

Per simulare l'evoluzione quasi-stazionaria di una variabile micrometeorologica e, nello specifico, la velocità verticale delle particelle Lagrangiane che si disperdono in aria utilizzando come modello un processo stocastico Markoviano, è necessario che tale processo sia omogeneo nel tempo. È necessario, però, indicare chiaramente che cosa si intenda con ciò. Intuitivamente, un processo stocastico stazionario, lontano dal transitorio iniziale, dovrà presentare un comportamento statistico non dipendente dal tempo e dall'istante iniziale. In sostanza bisogna che esista, per la velocità verticale della particella Lagrangiana, la probabilità $P_s(w)$ tale che:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} P(w, t | w_0, t_0) = P_s(w) \quad [22.35a]$$

e ciò comporta, anche, che:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\partial P(w, t | w_0, t_0)}{\partial t} = 0 \quad [22.35b]$$

Se si considera l'equazione di Fokker-Planck per $t \rightarrow \infty$, sfruttando queste considerazioni si giunge alla seguente equazione differenziale che è un'equazione differenziale ordinaria visto che l'unica variabile indipendente è w :

$$0 = -\frac{d}{dw} [A(w) \cdot P_s(w)] + \frac{1}{2} \frac{d^2}{dw^2} [D(w) \cdot P_s(w)] \quad [22.36a]$$

equivalente formalmente a:

$$\frac{d}{dw} \left\{ -A(w) \cdot P_s(w) + \frac{1}{2} \frac{d}{dw} [D(w) \cdot P_s(w)] \right\} = 0 \quad [22.36b]$$

Quindi, ciò che sta racchiuso in parentesi graffa non può che essere una costante. Se assumiamo ragionevolmente che la condizione di normalizzazione della funzione di densità di probabilità implichi che per tempi tendenti all'infinito $P_s(w)$ tenda ad annullarsi, allora tale costante dovrà essere zero. Quindi:

$$\frac{d}{dw} [D(w) \cdot P_s(w)] = 2A(w) \cdot P_s(w) \quad [22.36c]$$

Assumendo che sia $D(w)$ che $P_s(w)$ non si annullino, è possibile integrare la relazione precedente (Gillespie, 1992 pag. 151), ottenendo:

$$P_s(w) = \frac{2K}{D(w)} \cdot \exp[-\Phi(w)] \quad [22.36d]$$

dove:

$$\Phi(w) = -\int_{-\infty}^w \frac{2A(x)}{D(x)} dx \quad \frac{1}{K} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{2}{D(w)} \cdot \exp\left[\frac{2A(w)}{D(w)}\right] dw \quad [22.36e]$$

22.3 IL MOTO MONODIMENSIONALE DI UNA PARTICELLA LAGRAGIANA

Studiamo ora con maggior rigore il movimento di una *particella* di una sostanza passiva, anche se per semplicità limitiamoci per il momento a considerarne il *solo movimento verticale* senza dire nulla del suo movimento orizzontale. Realisticamente, il movimento verticale di una generica particella, ovunque sia stata generata ad un arbitrario istante iniziale t_0 , sarà estremamente irregolare a causa della turbolenza che caratterizza il *PBL* e la sua velocità verticale w , per intervalli temporali dt superiori a τ_η potrà essere vista come la realizzazione di un processo stocastico Markoviano descritto dall'equazione di Langevin, come già detto. Si ricordi, poi, che il processo w ha media nulla per soddisfare la *no-slip condition*. Quindi, dal punto di vista della velocità, la particella durante la sua vita percorrerà una *traiettoria* più o meno irregolare nello *spazio monodimensionale delle velocità w* . Come *conseguenza* di ciò, la velocità della particella genererà uno *spostamento* della stessa e quindi la particella percorrerà una vera e *propria traiettoria nello spazio monodimensionale della coordinata verticale z* . Normalmente si riassume tutto ciò dicendo che la *particella* nel tempo percorre una *traiettoria nello spazio bidimensionale delle fasi (z, w)* . Se l'equazione di Langevin è lo strumento ideale per descrivere la velocità verticale w , lo spostamento z della particella, e quindi la sua traiettoria, è efficacemente descritta dalla normale cinematica. In sintesi, il movimento verticale di una generica particella nello spazio delle fasi può essere considerato un Processo Stocastico Markoviano Continuo delle due variabili stocastiche $z(t)$ e $w(t)$. Esso è descritto dal **Sistema Differenziale Stocastico**:

$$\begin{aligned} dw &= a_w(z, w, t) \cdot dt + b_w(z, w, t) \cdot dW \\ dz &= w \cdot dt \end{aligned} \quad [22.37a]$$

Nella prima equazione, che descrive il *movimento secondo w* , si distinguono immediatamente il *coefficiente di drift* $a_w(z, w, t)$, il *coefficiente di diffusione* $b_w(z, w, t)$ e la realizzazione di un processo incrementale di Wiener $dW(t)$, cioè di realizzazioni non correlate nel tempo con distribuzione Gaussiana a media nulla e varianza dt . La seconda equazione, dedicata alla descrizione dello spostamento fisico della particella nello spazio reale, è la normale legge dello spostamento della cinematica che è stocastica solo perché w ha natura stocastica.

Come sappiamo, il sistema (22.37a) non è l'unico modo con cui descrivere il moto verticale della particella; infatti, a questa descrizione Lagrangiana si affianca anche una descrizione Euleriana in cui viene impiegata la controparte Euleriana dell'equazione di Langevin, cioè l'equazione di Fokker-Planck. In tale equazione compare la *pdf* $P(z, w, t)$ il cui ovvio significato è la probabilità che al tempo t esista una particella nella posizione $z \div z + dz$ con velocità verticale $w \div w + dw$. Dato che stiamo *considerando uno spazio delle fasi bidimensionale*, l'equazione di Fokker-Planck sarà simile ma non uguale a quella dedotta in precedenza. Essa potrà essere dedotta sostanzialmente come abbiamo fatto nel caso precedente, utilizzando la forma corretta dell'espansione in serie di Taylor di una funzione a due variabili, anche se è un'impresa non banale (Rodean, 1992 pag. 10-24). In definitiva, la sua forma corretta è la seguente:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(z, w, t)}{\partial t} = & \\ - \frac{\partial}{\partial z} [w \cdot P(z, w, t)] - \frac{\partial}{\partial w} [a_w \cdot P(z, w, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial w^2} [b_w^2 \cdot P(z, w, t)] & \end{aligned} \quad [22.37b]$$

È suggestivo interpretare l'Equazione di Fokker-Planck come il bilancio Euleriano della probabilità $P(z, w, t)$ nello spazio delle fasi.

La particella, di fatto, si muoverà in un *PBL* reale che, per semplicità, possiamo per ora considerare omogeneo in senso orizzontale e quasi-stazionario. In sostanza, la turbolenza che lo caratterizza potrà essere descritta in questo caso da un profilo verticale del vento medio e , almeno in teoria, dal profilo della *pdf* relativa alla componente verticale w del moto dell'aria. Più realisticamente, invece del profilo verticale della *pdf* ciò che supponiamo noto è il profilo verticale della

varianza di w e di altri (pochi) momenti di ordine superiore (in generale il momento terzo ed il momento quarto). Quindi, il movimento irregolare verticale della particella Lagrangiana sarà inevitabilmente l'effetto dell'azione della turbolenza del *PBL* sulla particella stessa. Il problema della dispersione Lagrangiana verticale di particelle risulta a questo punto formalmente definito. Il problema che dobbiamo affrontare ora è il seguente:

- il modello ideale con cui descrivere il moto della particella è sicuramente il sistema differenziale stocastico (22.37a) in cui però sono presenti i coefficienti di *drift* e di diffusione a priori del tutto incogniti;
- tali coefficienti sono presenti anche nell'equazione di Fokker-Planck (22.37b), controparte Euleriana dell'equazione di Langevin;
- nell'equazione (22.37b) è presente inoltre la *pdf* $P(z,w,t)$ che, per quel che ne sappiamo, rappresenta le proprietà statistiche del movimento delle particelle della sostanza passiva, impossibile da determinare visto che a priori potrebbe differire dalla *pdf* che rappresenta il movimento verticale dell'aria del *PBL* nella medesima posizione e nello stesso istante.

Nei punti che seguono risolveremo uno dopo l'altro tutti questi interrogativi.

22.3.1 LA WELL-MIXED CONDITION

Quello che nella realtà siamo in grado di misurare o stimare sono solo le *proprietà statistiche del fluido turbolento* in cui si muovono le particelle di inquinante (in pratica il campo medio ed il campo dei principali momenti centrali) e proprio a ciò è dedicata l'intera Micrometeorologia. Sarebbe auspicabile *gettare un ponte* tra le proprietà statistiche del fluido e quelle delle particelle e ciò consentirebbe forse di uscire da questa situazione di blocco logico. Questo *ponte* è stato realizzato da Thomson (1987) che formulò la celebre **Well-Mixed Condition** da cui sono nati tutti gli sviluppi teorici ed applicativi successivi.

Partiamo domandandoci per prima cosa quale sia il significato di *concentrazione nello spazio delle fasi* (z,w) di una generica sostanza, inquinante o meno. Sia $P_a(z,w,t)$ la *pdf* associata al fatto che una generica particella di aria (cioè un *elemento di fluido*) possiede al tempo t una posizione z ed una velocità verticale w , proprietà statistica che è realistico poter conoscere o stimare dalla Micrometeorologia. La *pdf* $P(z,w,t)$ è invece associata alle particelle del fluido *marcate*, alla cui evoluzione spazio-temporale siamo interessati, che al tempo t si vengono a trovare nella posizione z con velocità verticale w . Il fatto che siano marcate indica che ad esse sono state attribuite caratteristiche particolari, come per esempio quella di essere di una ben precisa specie chimica. Secondo (Thomson, 1987), $P(z,w,t)$ è una frazione di $P_a(z,w,t)$ e quindi, in termini probabilistici, la concentrazione si può definire in maniera rigorosa come:

$$C(z, w, t) = \frac{P(z, w, t)}{P_a(z, w, t)} \quad [22.38a]$$

Tra le tante situazioni possibili possiamo considerare anche quella in cui le particelle di inquinante siano *ben rimescolate* col fluido ad un certo istante t^* . Ciò comporta inevitabilmente che:

$$C(z, w, t^*) = \text{costante} \quad [22.38b]$$

Perché mai questa situazione dovrebbe mutare nel tempo in assenza di sorgenti perturbatrici? Un mutamento di concentrazione sarebbe irrealistico e quindi la relazione (22.38b) dovrà essere valida anche per ogni $t > t^*$. Se ciò è vero in generale, tra $P(z,w,t)$ e $P_a(z,w,t)$ dovrà valere la relazione:

$$P(z, w, t) = \text{costante} \cdot P_a(z, w, t) \quad [22.38c]$$

Quindi, la statistica Lagrangiana della particella coincide con la statistica Euleriana del *PBL* a meno di una costante. Questo *criterio*, semplice e intuitivo, è stato postulato da Thomson (1987)

ed è noto come *Well-Mixed Condition* (WMC); di fatto la WMC rappresenta in un certo senso un *criterio di chiusura*. Questa relazione è di fondamentale importanza dato che costituisce il *ponte cercato* (e sperato) tra la *pdf* Euleriana del fluido (misurabile) e quella Lagrangiana delle particelle di inquinante (non misurabile).

La relazione precedente ha tacitamente ipotizzato che la densità dell'aria $\rho(z)$ fosse costante con la quota z . In realtà, tra $P(z, w, t)$ e $P_a(z, w, t)$ vale la relazione seguente, indicando con K una costante di proporzionalità:

$$P(z, w, t) = K \cdot \rho(z) \cdot P_a(z, w, t) \quad [22.38d]$$

Per il momento ipotizziamo che lo sviluppo verticale del *PBL* non sia eccessivo (in pratica sia inferiore a 1000 m); in questo caso possiamo considerare costante ρ (con un po' di errore naturalmente) e considerare la (22.38c).

Introdurre la *Well-Mixed Condition* nell'ipotesi semplificata in cui la densità dell'aria non varia con la quota, comporta una riscrittura dell'equazione di Fokker-Planck. Infatti, se utilizziamo la (22.38c) nella (22.37b) otteniamo una nuova versione per l'equazione di Fokker-Planck:

$$\begin{aligned} \frac{\partial P_a(z, w, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} [w \cdot P_a(z, w, t)] = \\ - \frac{\partial}{\partial w} [a_w \cdot P_a(z, w, t)] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial w^2} [b_w^2 \cdot P_a(z, w, t)] \end{aligned} \quad [22.38e]$$

La (22.37b) e la (22.38e) sono formalmente identiche salvo che P_a sostituisce P e questa non è una variazione puramente cosmetica! Infatti, stabilita l'equivalenza fra le due equazioni, da questo momento $P_a(z, w, t)$ non è più un'incognita del problema, dato che in qualche modo siamo in grado di misurarla o stimarla (in pratica tutta la Micrometeorologia è finalizzata proprio a questo).

Le uniche incognite presenti nella relazione (22.38d) sono rimaste ora i coefficienti a_w e b_w , gli stessi presenti nel sistema stocastico (22.37a). La nostra intenzione è ora quella di:

- usare il sistema (22.37a) per descrivere numericamente la dispersione delle particelle nello spazio impiegando un metodo Montecarlo;
- usare l'equazione di Fokker-Planck (22.38e) come *equazione di servizio* in modo tale che essa e la conoscenza analitica della densità di probabilità $P_a(z, w, t)$ ci consenta di determinare i coefficienti incogniti a_w e b_w .

22.3.2 DETERMINAZIONE DEL COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE.

L'incremento temporale dt , per le considerazioni fatte in precedenza, deve essere molto superiore al tempo caratteristico di Kolmogorov τ_η e perciò la frequenza $1/dt$ deve stare all'interno dell'*Inertial Subrange*. Quindi dalla Seconda Ipotesi di Kolmogorov (si veda quanto riportato al Cap.4), nell'*Inertial Subrange* la statistica della velocità di un fluido turbolento ad elevato numero di Reynolds è indipendente dalla propria viscosità dinamica ν ed è funzione *solo* del tasso medio di dissipazione di energia cinetica turbolenta ε . In particolare, Monin e Yaglom (1971b) hanno mostrato come nell'*Inertial Subrange* (si veda ancora il Paragrafo 4.7.1) la *Funzione di Struttura Lagrangiana del Secondo Ordine della velocità di una particella* ammetta una Relazione di Similitudine. Si ricordi che questa funzione di struttura è definita come:

$$D(dt) = \overline{(w(t + dt) - w(t))^2} \quad [22.39a]$$

Se si considera l'equazione di Langevin (22.37a), si vede come in realtà essa descriva analiticamente gli incrementi della velocità Lagrangiana della particella, che sono l'ingrediente essenziale nella definizione della Funzione di Struttura. Introducendo l'equazione di Langevin nella definizione di Funzione di Struttura del secondo ordine si ha che:

$$D(dt) = \overline{(a_w \cdot dt + b_w \cdot dW)^2} = a_w^2 dt^2 + 2a_w b_w \overline{dt \cdot dW} + b_w^2 \cdot \overline{dW^2} \quad [22.39b]$$

A questo punto è necessario ricordare le proprietà del Processo Incrementale di Wiener dW brevemente accennate in precedenza. In primo luogo, dW è processo stocastico a media nulla e con varianza $\overline{dW^2} = dt$. Ma non basta. Nella relazione precedente è presente il termine $\overline{dt \cdot dW}$ che richiede qualche attenzione in più. Seguendo Gardiner(1983) e Rodean (1996), si può dimostrare che $\overline{dt \cdot dW}$ è dell'ordine di dt^2 , cioè è $O(dt^2)$. Se nella (22.39b) trascuriamo tutti gli addendi in dt di ordine superiore al primo, otteniamo:

$$D(dt) = b_w^2 \cdot dt \quad [22.39c]$$

Ma secondo la Teoria di Kolmogorov, per $D(dt)$ nell'*Inertial Subrange* vale la Relazione di Similarità:

$$D(dt) = C_0 \varepsilon \cdot dt \quad [22.40a]$$

che eguagliata alla (22.39c) porta alla relazione seguente che ci permette finalmente di stimare il coefficiente di diffusione b_w :

$$b_w = \sqrt{C_0 \cdot \varepsilon} \quad [22.40b]$$

In questa relazione compare C_0 che è una Costante Universale di cui si è discusso al punto 4.8.3. Spesso essa viene posta pari a 3, ma al punto citato si è visto come sia complesso quantificare tale costante. In pratica ciò che appare dalle misure micrometeorologiche è che C_0 varia a seconda della componente del moto considerata. Ritourneremo in seguito sull'argomento. Comunque, l'importante risultato ottenuto finora consiste nel fatto che nel sistema stocastico (22.37a) ora a_w è l'unica incognita rimasta.

22.3.3 DETERMINAZIONE DEL COEFFICIENTE DI DRIFT

Una volta noto il coefficiente di diffusione b_w dalla teoria dell'*Inertial Subrange* di Kolmogorov, è ora possibile determinare il coefficiente di *drift* a_w , impiegando allo scopo direttamente l'equazione di Fokker-Planck (22.38e). Come vedremo, ciò è in pratica piuttosto laborioso, ma inevitabile. In sostanza, in condizioni di turbolenza ambientale generica (quindi non è necessario essere in condizioni o stazionarie o omogenee o isotrope), detta $P_a(z, w, t)$ la *pdf* congiunta della velocità verticale w del moto del *PBL* nella posizione z , l'equazione di Fokker-Planck monodimensionale risulta espressa come:

$$\frac{\partial P_a}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} [w \cdot P_a] = - \frac{\partial}{\partial w} [a_w \cdot P_a] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial w^2} [b_w^2 \cdot P_a] \quad [22.41a]$$

che è un'equazione differenziale alle derivate parziali nel tempo, nella coordinata verticale z e nella velocità verticale w . Invece di usarla in questa forma, è consuetudine riscriverla (Thomson, 1987) nel modo seguente:

$$\begin{aligned} a_w \cdot P_a &= \frac{\partial}{\partial w} [b_w^2 \cdot P_a] + \Phi(z, w, t) \\ \frac{\partial \Phi}{\partial t} &= - \frac{\partial P_a}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial z} [w \cdot P_a] \end{aligned} \quad [22.41b]$$

che evidenzia come, una volta ottenuta la soluzione Φ (detta *Probability Current*) della seconda equazione, il coefficiente di *drift* lo si ottiene immediatamente dalla prima equazione che non è un'equazione differenziale. Per poter risolvere l'equazione differenziale alle derivate parziali per la variabile Φ , si deve porre una condizione di regolarità sull'andamento della funzione P_a quando il modulo della velocità w tende all'infinito. In primo luogo, P_a deve tendere a zero al tendere all'infinito della velocità, altrimenti si avrebbero velocità infinite per le particelle. Queste considerazioni ed altre portano a dire che $\Phi \rightarrow 0$ quando $|w| \rightarrow \infty$. Quindi, il coefficiente di *drift* è la soluzione dell'equazione differenziale di Fokker-Planck, una volta noto il coefficiente di diffusione b_w (cosa semplice) e, soprattutto, una volta nota la *pdf* $P_a(z, w, t)$, cioè una volta noto lo stato

turbolento del *PBL*. A priori, questa conoscenza è possibile; per esempio un modello numerico di *PBL* con adeguata chiusura o alcune delle Relazione di Similarità possono essere sufficienti allo scopo. In pratica, però, possiamo limitarci a considerare solo due casi tipici che, di fatto, esauriscono le diverse possibilità che si riscontrano nella realtà del *PBL*:

- una turbolenza caratterizzata da una statistica ben rappresentata da una *pdf* Gaussiana, tipica di tutte le *situazioni stabili, adiabatiche e poco convettive*;
- una turbolenza non Gaussiana, con *skewness* positiva e moda negativa, tipica di tutte le *situazioni fortemente convettive*.

Dato che la transizione da situazioni fortemente convettive e situazioni debolmente convettive ed adiabatiche è quasi sempre graduale e continua nella realtà, sarà importante che anche il coefficiente a_w ottenuto in situazioni non Gaussiane con *skewness* positiva si riduca con *continuità* al valore di a_w tipico delle situazioni Gaussiane quando la *skewness* tende a 0.

Finora abbiamo considerato solo il movimento verticale di particelle Lagrangiane in un *PBL* in cui la componente media verticale del moto è nulla e quindi in situazione di assenza di orografia. Se considerassimo il movimento orizzontale di una particella Lagrangiana (longitudinale o trasversale alla direzione media del vento), sulla base delle evidenze sperimentali notiamo che la P_a relativa è Gaussiana e quindi a tale moto si dovranno applicare le considerazioni del punto successivo, cosa che verrà utile successivamente.

22.3.3.1 Turbolenza Gaussiana

Un'approssimazione abbastanza realistica della statistica della componente verticale w del moto in un *PBL* non molto discosto dall'adiabaticità è l'approssimazione Gaussiana secondo cui, ad una data quota z e ad un certo istante t la *pdf* di w è data dalla distribuzione Normale a media nulla e con varianza σ_w^2 . Come noto, il momento terzo della distribuzione risulta nullo e ciò rende notevolmente più semplici i calcoli per individuare il coefficiente di *drift* a_w . Qui di seguito tratteremo tre casi distinti di turbolenza Gaussiana:

- il caso in cui la varianza della distribuzione varia sia col tempo t che con la quota z e questo è il caso più generale possibile, adatto a descrivere specialmente le situazioni di transizione tra due regimi fluidodinamici differenti (per esempio la transizione convettività - stabilità e viceversa);
- il caso in cui la varianza della distribuzione è stazionaria, ma varia con la quota;
- il caso più teorico che reale in cui si considera una turbolenza Gaussiana stazionaria ed isotropa.

In tutti questi casi ipotizzeremo che la densità dell'aria ρ resti costante con la quota, rimandando la discussione di cosa comporti rimuovere questa ipotesi al successivo punto 22.3.3.3.

a) Situazione generale non Stazionaria e non Omogenea

Anche se tale situazione è più teorica che reale, tuttavia nella realtà del *PBL* rappresenta con notevole realismo molte situazioni reali (stabilità, adiabaticità e bassa convettività). Il punto di partenza della deduzione, quindi, è che la *pdf* della velocità verticale ad un certo istante t e ad una certa quota z sia descritta dalla relazione:

$$P_a(z, w, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_w} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{w}{\sigma_w} \right)^2 \right] \quad [22.42]$$

dove σ_w può variare, a priori, sia con la quota z che col tempo t .

L'espressione analitica per il coefficiente di *drift* a_w la si deduce, quindi, nel ritenere assente ogni movimento verticale medio della particella, nell'introdurre la *pdf* Gaussiana (22.42)

nell'equazione di Fokker-Planck (22.41b), nel ricordare che il termine diffusivo b_w è dato dalla (22.40b) e nel risolvere l'equazione differenziale che ne risulta. Lo sviluppo dei calcoli necessari per risolvere questa equazione differenziale alle derivate parziali è concettualmente semplice, anche se laborioso (Rodean, 1996). Nell'Esercizio 22.5 vengono riportati in dettaglio tutti gli sviluppi analitici. Il risultato finale a cui si perviene è il seguente:

$$a_w(z, w, t) = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_w^2}\right) \cdot w + \frac{\Phi}{P_a} \quad [22.43a]$$

dove:

$$\frac{\Phi}{P_a} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} + \frac{1}{2\sigma_w^2} \cdot \left(\frac{\partial \sigma_w^2}{\partial t}\right) \cdot w + \frac{1}{2\sigma_w^2} \cdot \left(\frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z}\right) \cdot w^2 \quad [22.43b]$$

Congruentemente col fatto che la *pdf* P_a è *Gaussiana*, per la determinazione del coefficiente a_w è necessaria *solo* la conoscenza della varianza σ_w^2 in funzione del tempo e della quota. Questa soluzione generale, che si dimostra essere unica, la si può ulteriormente *semplificare* per adeguarsi a situazioni realmente riscontrabili nel *PBL*.

Esercizio 22.5

Deduciamo ora le relazioni (22.43) ipotizzando che le proprietà statistiche della velocità verticale media dell'aria e della particella Lagrangiana siano descritte dalla *pdf* Gaussiana espressa dalla (22.42) che, per convenienza, può essere riscritta in termini logaritmici:

$$\ln(P_a) = -\frac{1}{2} \ln(2\pi) - \ln(\sigma_w) - \frac{1}{2} \left(\frac{w}{\sigma_w}\right)^2 \quad [E3.1]$$

Dato che le variabili z , w e t nell'equazione di Fokker-Planck sono variabili indipendenti, si ha:

$$\frac{\partial \ln(P_a)}{\partial w} = -\frac{w}{\sigma_w^2} \quad [E3.2a]$$

$$\frac{\partial \ln(P_a)}{\partial t} = -\frac{\partial \ln \sigma_w}{\partial t} - \frac{w^2}{2} \cdot \frac{\partial \sigma_w^{-2}}{\partial t} \quad [E3.2b]$$

$$\frac{\partial \ln(P_a)}{\partial z} = -\frac{\partial \ln \sigma_w}{\partial z} - \frac{w^2}{2} \cdot \frac{\partial \sigma_w^{-2}}{\partial z} \quad [E3.2c]$$

Tenendo conto dell'espressione (22.40b) che esprime il coefficiente di diffusione b_w , dalla relazione (22.42a) si ottiene facilmente:

$$a_w = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_w^2}\right) \cdot w + \frac{\Phi}{P_a} \quad [E3.3]$$

Il prossimo passo è l'ottenimento di Φ/P_a . A questo proposito, ricordando sempre che z e w sono variabili indipendenti, possiamo riscrivere l'equazione (22.42b) come:

$$\frac{1}{P_a} \frac{\partial \Phi}{\partial w} = -\frac{\partial \ln(P_a)}{\partial t} - w \frac{\partial \ln(P_a)}{\partial z} \quad [E3.4]$$

che, per le relazioni (E3.2), diventa:

$$\frac{1}{P_a} \frac{\partial \Phi}{\partial w} = \frac{\partial \ln \sigma_w}{\partial t} + w \frac{\partial \ln \sigma_w}{\partial z} + \frac{w^2}{2} \frac{\partial \sigma_w^{-2}}{\partial t} + \frac{w^3}{2} \frac{\partial \sigma_w^{-2}}{\partial z} \quad [E3.5]$$

Consistentemente con le proprietà di una distribuzione Gaussiana, assumiamo che Φ/P_a sia una funzione quadratica in w del tipo:

$$\Phi/P_a = \alpha + \beta w + \gamma w^2 \quad [E3.6]$$

che differenziata rispetto a w e combinata con la (E3.2a) conduce alla relazione:

$$\frac{1}{P_a} \frac{\partial \Phi}{\partial w} = \beta + \left(2\gamma - \frac{\alpha}{\sigma_w^2}\right) \cdot w - \frac{\beta}{\sigma_w^2} w^2 - \frac{\gamma}{\sigma_w^2} w^3 \quad [E3.7]$$

Confrontando membro a membro la (E3.5) con la (E3.7) si ottiene:

$$\beta = \frac{\partial \ln \sigma_w}{\partial t} \quad \gamma = \frac{\partial \ln \sigma_w}{\partial z} \quad \alpha = \sigma_w^2 \frac{\partial \sigma_w}{\partial z}$$

Quindi:

cioè:

$$\frac{\Phi}{P_a} = \sigma_w^2 \frac{\partial \ln \sigma_w}{\partial z} + w \frac{\partial \ln \sigma_w}{\partial t} + w^2 \frac{\partial \ln \sigma_w}{\partial z}$$

$$\frac{\Phi}{P_a} = \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} + \frac{1}{2\sigma_w^2} \left(\frac{\partial \sigma_w^2}{\partial t} \right) \cdot w + \frac{1}{2\sigma_w^2} \left(\frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} \right) w^2$$

Una volta ottenuta la forma analitica del coefficiente di *drift* a_w valido per una turbolenza Gaussiana non stazionaria e non omogenea e quella del coefficiente di diffusione b_w , è ora finalmente possibile scrivere la forma definitiva per l'equazione di Langevin che descrive la variazione nel tempo della velocità verticale della particella. La sua forma analitica generale, scritta nella forma teorica in cui compare l'incremento infinitesimo di w è la seguente:

$$dw = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_w^2}\right) \cdot w \cdot dt + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{w}{\sigma_w}\right)^2 \right] \cdot \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} dt + \frac{w}{2\sigma_w^2} \cdot \left(\frac{\partial \sigma_w^2}{\partial t}\right) dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot dW(t) \quad [22.44a]$$

È conveniente identificare nel Tempo Caratteristico Lagrangiano di Scala per l'auto-correlazione della velocità verticale della particella proprio l'inverso del primo addendo del membro di destra della relazione (22.44a), cioè:

$$T_{Lw} = \frac{2\sigma_w^2}{C_0 \varepsilon} \quad [22.44b]$$

Tenendo conto di ciò, un'espressione alternativa per l'Equazione di Langevin adeguata a rappresentare la dispersione di una sostanza passiva in un PBL caratterizzato da turbolenza Gaussiana non stazionaria e non omogenea è la seguente:

$$dw = -\frac{w}{T_{Lw}} dt + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{w}{\sigma_w}\right)^2 \right] \cdot \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} dt + \frac{w}{2\sigma_w^2} \cdot \left(\frac{\partial \sigma_w^2}{\partial t}\right) dt + \sqrt{\frac{2\sigma_w^2}{T_{Lw}}} \cdot dW(t) \quad [22.44c]$$

Finalmente abbiamo raggiunto il termine del percorso e, se la turbolenza del PBL è Gaussiana (non necessariamente omogenea o stazionaria), il modello di dispersione Lagrangiano è completamente espresso dalla (22.44a) o (22.44c). Per un suo uso pratico, al posto dell'incremento infinitesimo dw di velocità verticale, che ha luogo in un intervallo temporale infinitesimo dt , dovremo sostituire un incremento finito Δw , che ha in un intervallo temporale finito Δt , oltre, naturalmente, conoscere σ_w^2 e le sue necessarie derivate, ma di tutto ciò tratteremo nel seguito.

b) Situazione Stazionaria

Spesso nella realtà la variazione nel tempo di σ_w^2 è estremamente lenta e viene quindi naturale in queste situazioni (che sono molto frequenti) *invocare l'ipotesi di stazionarietà*. Perciò σ_w^2 non dipende da t ma solo dalla quota z entro il PBL. In questo caso monodimensionale, la varianza della componente verticale del moto (e quindi la varianza della velocità verticale della particella) presenterà un gradiente verticale variabile da quota a quota. È immediato constatare che in queste condizioni le relazioni (22.43a e b) conducono alla seguente relazione per il coefficiente di *drift*:

$$a_w(z, w) = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_w^2}\right) \cdot w + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{w}{\sigma_w}\right)^2 \right] \cdot \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} \quad [22.45a]$$

Quindi, l'equazione di Langevin adatta a descrivere la dispersione di un passivo nel PBL caratterizzato da turbolenza stazionaria ma non omogenea può essere scritta nelle due forme equivalenti:

$$dw = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_w^2}\right) \cdot w \cdot dt + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{w}{\sigma_w}\right)^2 \right] \cdot \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot dW(t) \quad [22.45b]$$

$$dw = -\frac{w}{T_{Lw}} dt + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{w}{\sigma_w}\right)^2 \right] \cdot \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} dt + \sqrt{\frac{2\sigma_w^2}{T_{Lw}}} \cdot dW(t) \quad [22.45c]$$

A questa stessa relazione erano giunti, anche se con metodi diversi, Thomson (1987) e Wilson e al. (1983).

Una turbolenza Gaussiana, stazionaria e non omogenea in verticale a rigore non si riscontra nella realtà, anche se rappresenta con notevole realismo una vasta gamma di situazioni reali di un *PBL* in lenta evoluzione in cui σ_w^2 varia apprezzabilmente con la quota ed in cui la *pdf* di w è *Gaussiana*. Proprio per questa ragione, la (22.45b) è una delle relazioni più usate per rappresentare il movimento verticale di una particella nelle situazioni stabili o poco convettive o in quei modelli sviluppati per descrivere la dispersione di inquinante su domini di calcolo molto estesi. Si veda per esempio Stohl e al. (1998, 2005) e Ryall e Maryon (1998).

c) Stazionarietà ed omogeneità.

Se oltre che stazionaria, la turbolenza Gaussiana è anche omogenea spazialmente, allora σ_w^2 risulta indipendente sia dal tempo t che dalla posizione verticale z e ciò comporta una drastica semplificazione nella (22.43a) che si riduce alla semplice relazione seguente:

$$a_w(z, w) = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_w^2}\right) \cdot w \quad [22.46a]$$

e ciò comporta che l'equazione di Langevin corrispondente assuma le seguenti due forme analitiche equivalenti:

$$dw = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_w^2}\right) \cdot w \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot dW(t) \quad [22.46b]$$

$$dw = -\frac{w}{T_{Lw}} dt + \sqrt{\frac{2\sigma_w^2}{T_{Lw}}} \cdot dW(t) \quad [22.46c]$$

La situazione considerata si riferisce a tutte quelle situazioni a lenta evoluzione temporale e con gradienti verticali di σ_w^2 molto modesti.

La sua applicabilità pratica nella descrizione del movimento verticale di una particella (e quindi della dispersione verticale di una sostanza passiva) è molto limitata. Se però considerassimo la dispersione trasversale (rispetto alla direzione del vento medio) di una sostanza passiva indipendente dalla dispersione verticale, modellizzata dal moto verticale di particelle Lagrangiane, effettivamente la *pdf* relativa al movimento orizzontale Lagrangiano di particelle nel *PBL* sarebbe molto prossima ad una Gaussiana con σ_v^2 lentamente variabile nel tempo e con modesti gradienti rispetto alla variabile y . Inoltre, il movimento medio trasversale delle particelle sarebbe nullo. Perciò sarebbe corretto utilizzare la relazione (22.46b-c) sostituendo la velocità verticale w con la velocità trasversale v , σ_w^2 con σ_v^2 e T_{Lw} con T_{Lv} . In questo caso lo spazio delle fasi da considerare sarebbe (y, v) .

Esercizio 22.6

La forma dell'equazione di Langevin nel caso di turbolenza Gaussiana, stazionaria ed omogenea è particolarmente adatto ad ottenere altre importanti informazioni sul moto stocastico delle particelle Lagrangiane sottoposte alla turbolenza del *PBL*. In termini un po' semplificati, essa è la più vicina a descrivere i movimenti turbolenti nelle situazioni stazionarie e localmente isotrope cui fa riferimento la Teoria della turbolenza di Kolmogorov.

Per semplicità grafica, le relazioni (22.46b e c) possono essere riscritte sinteticamente nella forma:

$$dw = -a \cdot w \cdot dt + b \cdot \xi(t) \cdot dt \quad [a]$$

dove il processo incrementale di Wiener è stato sostituito dal processo $\xi(t)$ a media nulla e varianza unitaria. Nella teoria dei processi stocastici un processo descritto da un'equazione di questo tipo prende il nome di Processo di Ornstein-Uhlenbeck. La sua soluzione la si può ottenere

semplicemente impiegando il normale calcolo integrale. Se al tempo $t = 0$ la velocità verticale era w_0 , allora:

$$w(t) = w_0 \cdot e^{-at} + b \cdot e^{-at} \int_0^t e^{as} \xi(s) \cdot ds \quad [\beta]$$

A ciò si giunge ricordando che la soluzione generale di un'equazione differenziale ordinaria:

$$\frac{dy}{dt} + p(t) \cdot y = r(t)$$

è data dalla relazione:

$$y(t) = e^{-h} \left[\int e^h \cdot r \cdot dt + C \right] \quad h = \int p(t) \cdot dt$$

Per continuare bisogna fare alcune considerazioni. In primo luogo, il processo $\xi(t)$ ha media nulla e varianza unitaria. In secondo luogo, il valore medio del processo stocastico stazionario $w(t)$ ha media nulla. Inoltre, i processi $w(t)$ e $\xi(t)$ non sono tra loro correlati, quindi:

$$\overline{w(t) \cdot \xi(t)} = 0$$

Infine, se s e t sono due istanti successivi, allora:

$$\overline{\xi(s) \cdot \xi(t)} = \delta(t - s)$$

Mediando il quadrato della relazione (β) otteniamo la varianza della velocità verticale che, in generale, dipende dal tempo trascorso dall'istante iniziale:

$$\sigma_w^2(t) = \sigma_w^2(0) \cdot e^{-2at} + \frac{b^2}{2a} \cdot [1 - e^{-2at}]$$

Ma in una situazione stazionaria la varianza σ_w^2 non varia nel tempo, quindi bisogna che:

$$\sigma_w^2(t) = \sigma_w^2(0) = \sigma_{wE}^2 = \frac{b^2}{2a}$$

Moltiplicando ora la relazione (β) per $w(0)$, mediando e tenendo conto della non correlazione tra il processo $\xi(t)$ ed il processo $w(t)$, si ottiene che:

$$\overline{w(t) \cdot w(0)} = \overline{w(0)^2} \cdot e^{-at}$$

Quindi, ricordando la definizione di Funzione di Autocorrelazione Lagrangiana $R(t)$ ed il fatto che $a = 1/T_L$, si ha che:

$$R(t) = e^{-at}$$

che è la forma di funzione di Autocorrelazione prevista dalla Teoria di Kolmogorov.

La densità spettrale la si ottiene immediatamente una volta nota la funzione di Auto-Correlazione. In particolare la densità spettrale $S(\omega)$ *one-sided* risulta data in generale da:

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty R(\tau) \cdot \cos(\omega\tau) \cdot d\tau$$

Utilizzando la relazione esponenziale individuata per la Funzione di Autocorrelazione Lagrangiana e ricordando l'integrale notevole:

$$\int \cos(bx) \cdot e^{-ax} dx = \frac{a}{a^2 + b^2}$$

si ha che:

$$S(\omega) = \frac{k/\pi}{a^2 + \omega^2}$$

Riassumendo, se si considera una turbolenza Gaussiana, stazionaria ed isotropa, quindi nelle stesse condizioni per cui è stata sviluppata la teoria Lagrangiana della turbolenza di Kolmogorov, e si utilizzano solo considerazioni legate alle caratteristiche del processo stocastico, si ottiene una funzione di Autocorrelazione di forma esponenziale decrescente ed una densità spettrale che, alle alte frequenze, diminuisce proporzionalmente con ω^{-2} .

Alle stesse conclusioni, per altra via, era giunta la teoria di Kolmogorov.

22.3.3.2 Turbolenza non Gaussiana stazionaria

L'aver assunto un *PBL* caratterizzato da una turbolenza Gaussiana è un'approssimazione non accettabile per le situazioni altamente convettive in cui sono presenti vortici di dimensioni paragonabili all'estensione verticale dell'intero *PBL* e che determinano correnti asimmetriche ascendenti (*updraft*) e discendenti (*downdraft*). Di tutto ciò si è trattato ampiamente nel Cap.8 e nel Cap.19 è stata presentata una classe di modelli stazionari per la simulazione della dispersione degli inquinanti in grado di rappresentare con sufficiente realismo queste situazioni, purché siano verificate le condizioni di validità di un modello stazionario. Qui di seguito, ci accingiamo ora alla determinazione di una metodologia per la stima del coefficiente di *drift* a_w presente nell'equazione di Langevin (22.41a) adeguata a rappresentare la dispersione verticale degli inquinanti in una situazione altamente convettiva. Dato che in proposito sono state presentate diverse soluzioni al problema, qui esse verranno presentate nella maniera più dettagliata possibile, evidenziandone gli aspetti applicativi principali.

a) La PDF Bi-Gaussiana

Le evidenze sperimentali (per es. Taconet e Weill, 1982; Caughey e al., 1983), i risultati ottenuti in laboratorio (per es. Willis e Deardorff, 1974, Deardorff e Willis, 1985) e le sperimentazioni numeriche (Deardorff, 1973) hanno chiaramente evidenziato come la *pdf* della componente verticale w del moto in un *PBL* convettivo non sia Gaussiana, ma possieda una moda negativa ed una *skewness* positiva. Questa *asimmetria* della *pdf* è più marcata nella parte centrale del Mixed Layer e dipende direttamente dalla velocità convettiva di scala w_* definita come:

$$w_* = \left(\frac{g}{T} \cdot \overline{w'\theta'} \cdot z_i \right)^{1/3} \quad [22.47a]$$

Avvicinandosi alle *barriere* costituite dal suolo ($z=0$) e dalla sommità del *PBL* ($z=z_i$) l'*asimmetria* nella *pdf* tende progressivamente a diminuire e la *pdf* tende a diventare una Gaussiana. Un esempio evidente di ciò è presentato nella **Fig. 22.6** dove sono riportate le *pdf* relative a tre diverse quote entro un *PBL* convettivo.

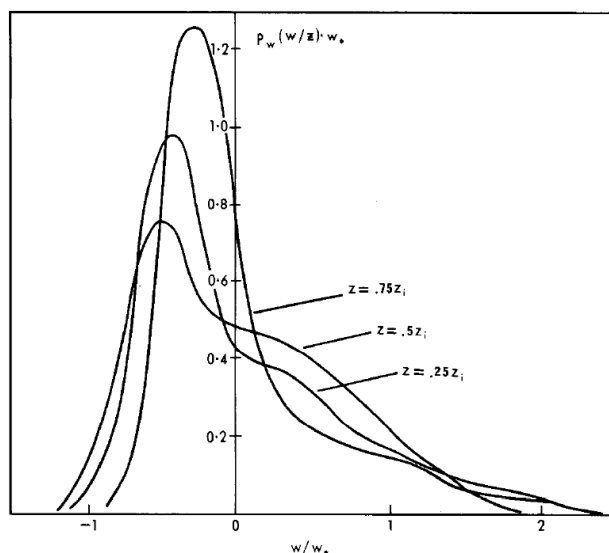


Fig. 22.6: la *pdf* della componente verticale del moto a tre quote relative nel *PBL* convettivo ($z/z_i = 0.25, 0.5$ e 0.75) (Caughey e al., 1983)

Come già illustrato al Cap. 8, in un *PBL* convettivo si stabilisce una circolazione di grandi vortici con lunghezza di scala proporzionale all'estensione verticale z_i del *PBL* stesso. La loro parte ascendente dà luogo agli *updraft* e la parte discendente ai *downdraft*. Seguendo Baerentsen

e Berkowicz(1984), se consideriamo la componente w del moto all'interno degli *updraft*, la *pdf* relativa può essere considerata una distribuzione Gaussiana del tipo:

$$P_A(z, w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{w - m_1}{\sigma_1} \right)^2 \right] \quad [22.47b]$$

dove m_1 è la velocità media ascendente negli *updraft* e σ_1 è la rispettiva deviazione standard. Analogamente, il moto discendente nei *downdraft* può essere descritto statisticamente da una distribuzione Gaussiana caratterizzata da una velocità media discendente m_2 (quindi negativa) e da una deviazione standard σ_2 . Quindi, la *pdf* caratteristica dei *downdraft* può essere descritta analiticamente da:

$$P_B(z, w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{w - m_2}{\sigma_2} \right)^2 \right] \quad [22.47c]$$

Per chiarezza qui è stata adottata la convenzione di Rodean (1996) secondo cui m_2 è la effettiva velocità del *downdraft* (quindi negativa), mentre molti Autori usano il modulo di questa velocità nelle proprie formule. Ciò comporta una variazione di segno nella relazione (22.47c) ed in tutte le relazioni che da essa derivano. Campionando la velocità verticale w ad una quota z per un tempo dell'ordine di z_i/w_* , otterremmo in modo campionario la *pdf* di w che varia con la quota, come si vede in **Fig. 22.6**. Tuttavia, è immediato verificare come ad ogni quota la *pdf* possa essere descritta analiticamente come una *combinazione lineare* della *pdf* degli *updraft* e di quella dei *downdraft*, cioè da una relazione del tipo:

$$P(z, w) = \frac{A_1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{w - m_1}{\sigma_1} \right)^2 \right] + \frac{A_2}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{w - m_2}{\sigma_2} \right)^2 \right] \quad [22.47d]$$

Come si nota, $P(w, z)$ è la somma di due *pdf* Gaussiane, la prima (contraddistinta dall'indice 1) relativa agli *updraft* e la seconda (contraddistinta dall'indice 2) relativa agli *downdraft*. I coefficienti A_1 e A_2 rappresentano le probabilità di occorrenza delle due strutture coerenti verticali in un periodo di osservazione dell'ordine del tempo caratteristico convettivo $t_* = z_i/w_*$, dove z_i è l'estensione verticale del *PBL* e w_* è la velocità convettiva di scala. In un tale periodo di osservazione, gli *updraft* occupano un'area proporzionale ad A_1 (pari a circa 0.4), possiedono una velocità ascensionale media m_1 (positiva) e la deviazione standard della loro velocità verticale è pari a σ_1 , mentre i *downdraft* occupano un'area proporzionale ad $A_2 > A_1$ (pari a circa 0.6) e possiedono una velocità verticale media m_2 (negativa ed in modulo inferiore a m_1) ed una deviazione standard σ_2 . Ovviamente, i vari parametri presenti nell'espressione della *pdf* bi-Gaussiana devono essere tali per cui, quando w_* tende a zero, la *pdf* tende ad una normale Gaussiana.

È opportuno osservare che nella relazione (22.47d) non è presente la variabile tempo, non tanto perché $P(z, w)$ sia stazionaria in assoluto, quanto piuttosto perché l'evoluzione temporale di un *PBL* convettivo è lenta e perché una tale approssimazione diminuisce la complessità della trattazione, che nonostante tutto resta comunque elevata.

Prima di procedere nella determinazione del coefficiente di *drift* (che, come vedremo, si realizzerà seguendo una metodologia analoga a quella impiegata per la turbolenza Gaussiana), è necessario domandarsi se sia possibile misurare tutti i parametri presenti nella relazione (22.47d). La risposta è sostanzialmente negativa, visto che sarebbe necessario fare un *conditional sampling* dei dati meteorologici per separare gli *updraft* dai *downdraft*. Ciò che invece può essere misurato sono alcuni dei *momenti complessivi* della velocità verticale dell'aria, non tutti però con la medesima e necessaria precisione. Quello che emerge dallo stato attuale della tecnologia è che si possono ragionevolmente misurare solo i momenti fino al terzo ordine.

Da queste considerazioni sono partiti Luhar e al. (1996) che si sono dedicati ad individuare una metodologia per determinare il coefficiente di *drift* nell'equazione di Langevin valido per le situazioni convettive, tenendo conto di lavori precedenti sull'argomento (Baerentsen e Berkowicz, 1984; de Baas e al., 1986; Sawford e Guest, 1987; Luhar e Britter, 1989; Weil, 1990; Du e al. 1994). Utili complementi a questi riferimenti bibliografici sono i lavori di Anfossi e al.

(1997a) e Ferrero e al. (1997). Il metodo prende le mosse dal fatto che per poter utilizzare in pratica la *pdf* bi-Gaussiana (22.47d) sarebbe necessario conoscere le sei variabili A_1 , A_2 , m_1 , m_2 , σ_1 , σ_2 che, come detto, non possono essere determinate sperimentalmente, mentre al contrario possiamo ipotizzare (e sperare) di stimare sperimentalmente i vari momenti della componente verticale del moto w . Quindi abbiamo bisogno di scrivere sei equazioni che rappresentino, ognuna, i primi sei momenti (da quello di ordine 0 a quello di ordine 5). Per fare ciò, ricordiamo che un generico momento di ordine n per la variabile w è definito come:

$$\overline{w^n} = \int_{-\infty}^{+\infty} w^n P(z, w) \cdot dw \quad [22.48]$$

Se nella relazione precedente si pone l'espressione analitica di $P(z, w)$ fornita dalla (22.47d), le sei relazioni cercate risultano essere le seguenti (la prima esprime il momento di ordine 0, la seconda il momento di ordine 1 e così via):

$$A_1 + A_2 = 1 \quad [22.49a]$$

$$A_1 m_1 + A_2 m_2 = \bar{w} = 0 \quad [22.49b]$$

$$A_1 (m_1^2 + \sigma_1^2) + A_2 (m_2^2 + \sigma_2^2) = \sigma_w^2 \quad [22.49c]$$

$$A_1 (m_1^3 + 3m_1 \sigma_1^2) + A_2 (m_2^3 + 3m_2 \sigma_2^2) = \bar{w}^3 \quad [22.49d]$$

$$A_1 (m_1^4 + 6m_1^2 \sigma_1^2 + 3\sigma_1^4) + A_2 (m_2^4 + 6m_2^2 \sigma_2^2 + 3\sigma_2^4) = \bar{w}^4 \quad [22.49e]$$

$$A_1 (m_1^5 + 10m_1^3 \sigma_1^2 + 15m_1 \sigma_1^4) + A_2 (m_2^5 + 10m_2^3 \sigma_2^2 + 15m_2 \sigma_2^4) = \bar{w}^5 \quad [22.49f]$$

Ricordiamo ancora una volta che in molti riferimenti bibliografici la velocità media m_2 dei *downdraft* assume segno opposto rispetto alla convenzione qui adottata, rappresentando in realtà il modulo di m_2 . Una volta risolto questo sistema di equazioni, in linea di principio otterremmo in maniera *naturale* le sei incognite m_1 , m_2 , σ_1 , σ_2 , A_1 , A_2 . Così facendo, a fronte della chiusura naturale del sistema di equazioni, che sicuramente rappresenta una circostanza positiva, ci scontreremmo inevitabilmente con *due* problemi pratici. In primo luogo, come abbiamo detto, è molto difficile se non addirittura impossibile misurare momenti di ordine superiore al terzo sia al suolo, dove si può sfruttare l'anemometro ultrasonico triassiale, sia soprattutto in quota. In secondo luogo, anche se ciò non costituisse un problema, è evidente che il sistema algebrico che ne è derivato non è lineare e che, perciò, richiede un metodo numerico per la sua soluzione, cosa che ne limita fortemente l'applicabilità pratica. È quindi necessario limitare il numero di equazioni del sistema (in pratica è necessario escludere alcune delle equazioni relative ai momenti di ordine superiore) e parametrizzare le variabili in eccesso e proprio in questi due aspetti differiscono le varie soluzioni proposte in Letteratura che costituiscono vere e proprie *chiusure* distinte.

Modello 1

Una metodologia seguita (Baerentsen e Berkowicz, 1984; Weil, 1990) è quella di considerare solo le prime quattro equazioni del sistema precedente, le equazioni quindi che si riferiscono ai momenti di ordine 0, 1, 2 e 3, e di introdurre un'ipotesi di chiusura che coinvolga il rapporto tra la velocità media e la deviazione standard sia per gli *updraft* che per i *downdraft*. In particolare, combinando tra loro le equazioni (22.49a-b) si ottiene una soluzione per A_1 e A_2 :

$$A_1 = \frac{m_2}{m_2 - m_1} \quad A_2 = \frac{-m_1}{m_2 - m_1} \quad [22.50a]$$

Dato che in un *PBL* convettivo la turbolenza è interamente governata dai moti ascendenti e discendenti, la velocità media m_1 degli *updraft* è convertita nell'energia cinetica rappresentata da σ_1^2 e lo stesso accade per i *downdraft*. Sulla base di queste considerazioni si è ipotizzato che:

$$R = \frac{\sigma_1}{m_1} = -\frac{\sigma_2}{m_2} \quad [22.50b]$$

Così facendo, sono state eliminate due variabili una volta quantificato il rapporto R . De Baas e al.

(1986), Baerentsen e Berkowicz (1984), Sawford e Guest (1987) e Luhar e Britter, (1989) hanno assunto $R = 1$, mentre Weil (1990) ha proposto $R = 3/2$ come compromesso del fatto che dalle osservazioni disponibili e dagli esperimenti in laboratorio al suolo e alla sommità del *PBL* il parametro R varrebbe 2, mentre nella sua parte mediana R varrebbe 1. Oltre a ciò, invece del momento terzo, consideriamo la skewness definita come:

$$S = \frac{\overline{w^3}}{\sigma_w^3} \quad [22.50c]$$

Weil (1990), per ottenere una soluzione relativamente semplice al problema, introduce, per convenienza le due variabili:

$$\alpha = \frac{1 + R^2}{1 + 3R^2} \quad \beta = 1 + R^2 \quad [22.50d]$$

Con tutto ciò, dopo un'impegnativa manipolazione algebrica, si giunge alle soluzioni seguenti:

$$\begin{aligned} \frac{m_1}{\sigma_w} &= \frac{1}{2} \left[\alpha S + \left(\alpha^2 S + \frac{4}{\beta} \right)^{1/2} \right] \\ \frac{m_2}{\sigma_w} &= \frac{1}{2} \left[\alpha S - \left(\alpha^2 S + \frac{4}{\beta} \right)^{1/2} \right] \end{aligned} \quad [22.50e]$$

A questo punto abbiamo caratterizzato completamente la *pdf* (22.47d) avendone stimato tutti i parametri sulla base della conoscenza della varianza e della skewness della componente verticale del moto ad ogni quota di interesse z entro il *PBL* convettivo.

A queste relazioni si è giunti, considerando costante il rapporto R , tuttavia Luhar e al. (1996) hanno dimostrato come R non possa essere una costante perché tale costanza inevitabilmente condurrebbe ad un fastidioso *paradosso*: il modello di *pdf* (22.47d), che rappresenta bene le situazioni convettive, non si ridurrebbe ad una *pdf* Gaussiana al tendere a zero di w^* , cioè allo scomparire della convettività, o che è lo stesso, al tendere a zero del momento terzo. Essi trovarono allora che tale continuità di comportamento veniva garantita solo adottando per R la forma:

$$R^{-1} = cS^{1/3} \quad [22.51]$$

dove c è una costante numerica pari a $2/3$. Impiegando ancora una volta le prime quattro equazioni del sistema (22.49), che ora costituiscono un sistema chiuso, si giunge a:

$$A_1 = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{r}{4+r} \right)^{1/2} \right] \quad A_2 = 1 - A_1 \quad [22.52a]$$

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_w} = \left[\frac{A_2}{A_1(1 + R^{-2})^2} \right]^{1/2} \quad \frac{\sigma_2}{\sigma_w} = \left[\frac{A_1}{A_2(1 + R^{-2})^2} \right]^{1/2} \quad [22.52b]$$

dove:

$$r = \frac{(1 + R^{-2})^3 S^2}{(3 + R^{-2})^2 R^2} \quad [22.52c]$$

Il valore di m_1 e m_2 lo si ottiene impiegando la relazione (22.50a). A questo punto abbiamo completamente definito la *pdf* (22.47d) che rappresenta le situazioni convettive stazionarie (o meglio quasi-stazionarie) e, come si vede, per la sua definizione è necessaria la conoscenza solo di σ_w e S tendo conto dell'ipotesi espressa dalla (22.50b). Nel Cap.8 abbiamo presentato delle Relazioni di Similarità che ne descrivono il profilo verticale sia in situazioni convettive che nelle situazioni stabili. Ovviamente l'impiego di un modello prognostico di *PBL* con chiusura non di tipo K (per esempio una delle chiusure della famiglia Mellor-Yamada) consente sicuramente la determinazione della distribuzione spaziale di σ_w e, con alcune considerazioni aggiuntive, anche di S . In un punto successivo, per comodità pratica, riproporremo le relazioni di Similarità per i diversi momenti della velocità verticale dell'aria più frequentemente utilizzate.

Per avere un'idea quantitativa di tutto ciò, conviene presentare alcuni risultati ottenuti da Luhar e al. (1996). Per prima cosa gli Autori hanno realizzato esperimenti di laboratorio in una *water tank* che simulava diverse situazioni convettive ottenendo per il momento secondo e terzo della componente verticale del moto i profili (scalati dalla velocità convettiva di scala w^*) riportati nella **Fig. 22.7**. Sulla base di questi profili, essi hanno poi ottenuto i profili di m_1 , m_2 , σ_1 , σ_2 e A_1 (indicati rispettivamente come $\bar{w}_A$, $\bar{w}_B$, σ_A , σ_B , A) presentati nella **Fig. 22.8** in cui compaiono per confronto anche i risultati sperimentali ottenuti nella *water tank*. In questa figura questi parametri sono stati ottenuti utilizzando $R = 1$ (*Closure 1*), $R = 3/2$ (*Closure 2*) e R dato dalla (22.51a) (*New Closure*). Come si vede, la chiusura di Luhar e al. (1996), indicata in figura come la *New Closure*, riproduce piuttosto bene i risultati sperimentali.

I metodi di stima dei parametri della *pdf* bi-Gaussiana non si esauriscono con quanto sopra presentato. Come esempio di metodologie alternative a quella presentata val la pena ricordare quanto proposto da Anfossi e al. (1997a) e di Du e Yee (1994).

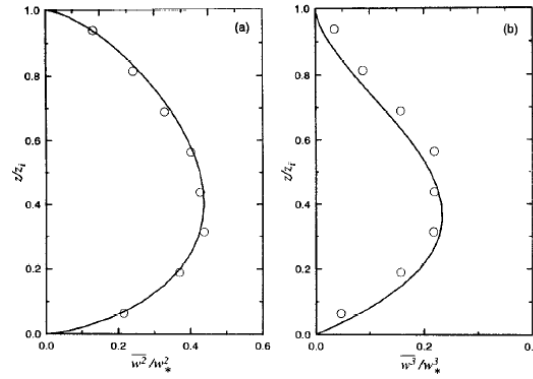


Fig. 22.7: profilo verticale di σ_w^2 e del momento terzo di w scalati da w^* (Luhar e al. 1996)

A questo punto è ora possibile determinare il coefficiente di *drift* a_w impiegando l'equazione di Fokker-Planck, cosa che è stata realizzata indipendentemente da Luhar e Bitter (1989), da Weil (1990) e da Luhar e al. (1996). Nonostante il problema sia monodimensionale, la soluzione è notevolmente complessa, anche se si considerano solo situazioni stazionarie, e per i dettagli si rimanda a Rodean (1996) e Luhar e al. (1996). Il risultato finale è che il coefficiente di *drift* è dato dalla relazione seguente:

$$a_w = \frac{-(C_0 \varepsilon / 2) \cdot Q + \Phi}{P(z, w)} \quad [22.53a]$$

dove $P(z, w)$ è la *pdf* (22.47d) di cui sono noti i parametri grazie alle considerazioni precedenti ed alla conoscenza di σ_w e S alle varie quote di interesse. Il coefficiente Q risulta pari a:

$$Q = \frac{A_1(w - m_1) \cdot P_A}{\sigma_1^2} + \frac{A_2(w - m_2) \cdot P_B}{\sigma_2^2} \quad [22.53b]$$

in cui le funzioni P_A e P_B sono date dalle relazioni (22.47a) e (22.47b). Ovviamente tale coefficiente varia con la quota z al variare di σ_w e S . La funzione *probability current* Φ è molto complessa e risulta costituita dalla somma di due addendi, il primo relativo agli *updraft* ed il secondo relativo ai *downdraft*:

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2 \quad [22.53c]$$

Ciascun addendo Φ_i ($i = 1(A), 2(B)$) risulta così espresso (Rodean, 1996):

$$\begin{aligned} \Phi_i = & \sigma_i^2 P_i \frac{\partial A_i}{\partial z} + \frac{A_i P_i}{2} \left(1 + \frac{w^2}{\sigma_i^2} \right) \cdot \frac{\partial \sigma_i^2}{\partial z} - \\ & \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial z} (A_i m_i) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{w - m_i}{\sqrt{2} \sigma_i} \right) + A_i P_i \cdot w \cdot \left(\frac{\partial m_i}{\partial z} - \frac{1}{2} \frac{m_i}{\sigma_i^2} \frac{\partial \sigma_i^2}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad [22.53d]$$

ed essi sono diversi da zero solo se si hanno gradienti verticali per $A_1, A_2, m_1, m_2, \sigma_1, \sigma_2$.

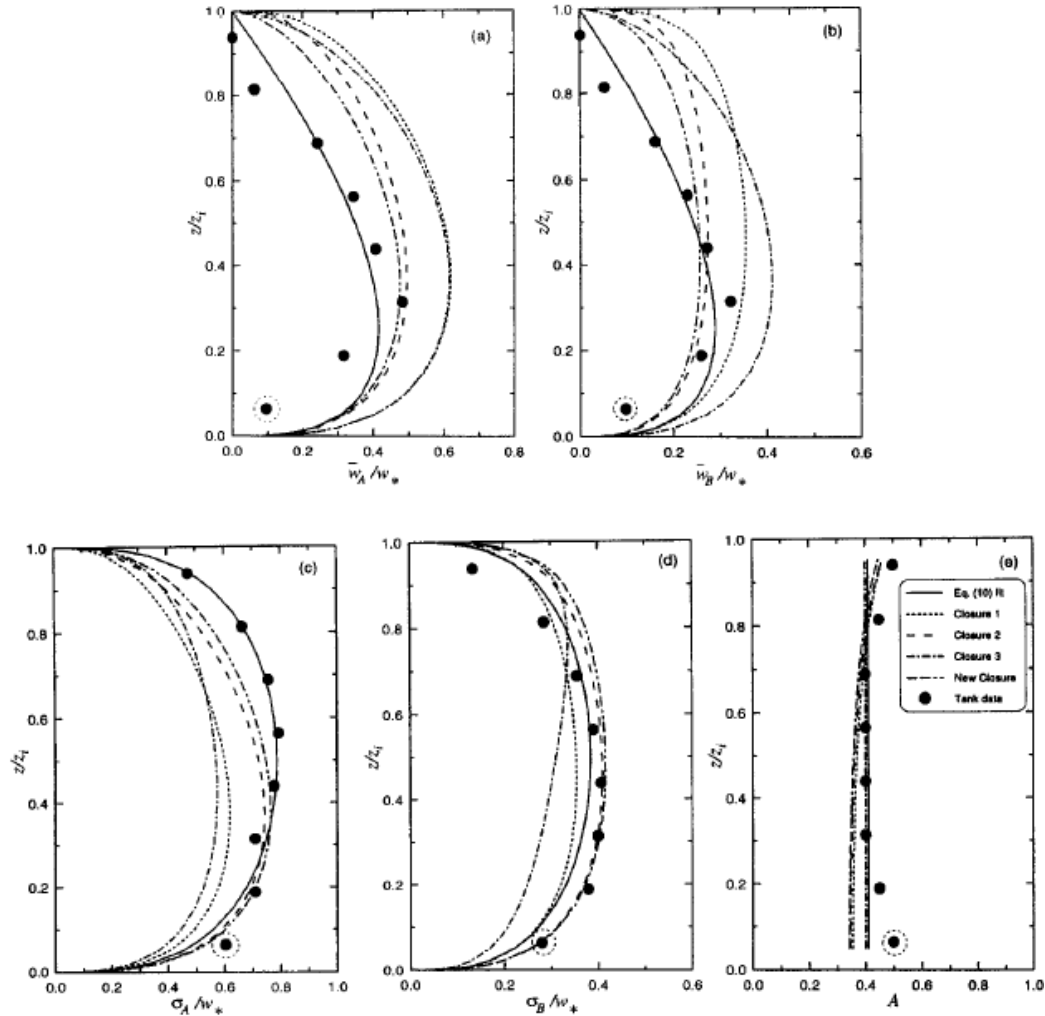


Fig. 22.8: profilo verticale dei parametri che caratterizzano la pdf (22.37c) (Luhar e al. 1996)

Modello 2

Il modello appena presentato, abbastanza generale da tener conto direttamente dei gradienti verticali, risulta decisamente *pesante* nelle applicazioni pratiche. Hurley e Physick (1993a) hanno osservato che, realisticamente, nelle situazioni convettive il *ML* occupa una porzione percentualmente molto grande dell'intero *PBL* (in generale la porzione prevalente) e quindi le zone del *PBL* in cui sono riscontrabili apprezzabili gradienti verticali sono limitate al *SL* ed all'*Entrainment Layer* (che normalmente sono entrambe una porzione molto ridotta del *PBL*). Se si accetta di commettere un errore (piuttosto ridotto) in tali zone, è possibile invocare un'ipotesi semplificativa di omogeneità spaziale che si ripercuote nell'annullamento della funzione Φ . Sotto tale ipotesi, risulta quindi che:

$$a_w = \frac{-C_0 \varepsilon}{2} \cdot \frac{A_1 \cdot N(m_1, \sigma_1) \cdot \frac{w - m_1}{\sigma_1^2} + A_2 \cdot N(m_2, \sigma_2) \cdot \frac{w - m_2}{\sigma_2^2}}{A_1 \cdot N(m_1, \sigma_1) + A_2 \cdot N(m_2, \sigma_2)} \quad [22.54a]$$

dove $N(m_i, \sigma_i)$ è la funzione Gaussiana a media m_i e varianza σ_i^2 (22.47a-b). Se poi, sempre per semplicità, si adotta l'ulteriore ipotesi $R = 1$ (con la controindicazione più teorica che pratica di cui si è detto), si ha che:

$$A_1 = \frac{1}{2} \cdot \left[1 - \sqrt{\frac{S^2}{8 + S^2}} \right] \quad A_2 = 1 - A_1 \quad [22.54b]$$

$$\sigma_1^2 = m_1^2 = \frac{1}{2} \sigma_w^2 \cdot \frac{1 - A_1}{A_1} \quad m_2 = -m_1 \cdot \frac{A_1}{1 - A_1} \quad \sigma_2^2 = |m_2|^2 \quad [22.54c]$$

La drastica semplificazione adottata comporta, però, che tutto il *PBL* convettivo sia caratterizzato da un solo valore di σ_w , di ε e di S , cosa che non si può desumere direttamente o da simulazioni modellistiche o da relazioni di Similarità. Sulla base di convincenti considerazioni, gli Autori propongono le relazioni seguenti, dipendenti solo dalla velocità convettiva di scala w_* e dall'estensione verticale del *PBL* z_i :

$$\sigma_w = 0.6 \cdot w_* \quad \varepsilon = 0.6 \cdot \frac{w_*^3}{z_i} \quad S = 0.4 \quad [22.54d]$$

oltre ad aver attribuito a C_0 il valore 2.

b) La PDF di Gram-Charlier

Anche se la maggior parte delle ricostruzioni Lagrangiane della dispersione di sostanze passive in un *PBL* convettivo sono state realizzate ipotizzando una *pdf* bi-Gaussiana per la componente verticale del moto, questo non è l'unico modo di procedere. Esempi alternativi sono mostrati in diversi lavori, come per esempio nei lavori di Du e al. (1994, 1997), di Maurizi e Tampieri (1999) e di Manomaiphiboon e Russel (2003). In questi lavori sono stati studiati e proposti metodi alternativi con cui esprimere la *pdf* di w in condizioni convettive basandosi solamente sui momenti misurabili senza ipotizzare una forma analitica *a priori* per la distribuzione.

Un ulteriore esempio di ciò è costituito dai lavori di Anfossi e al. (1997a) le cui conclusioni sono state utilizzate con successo in modelli Lagrangiani a particelle operativi. Secondo questa metodologia, nelle situazioni convettive la *pdf* per la variabile adimensionale $x = w/\sigma_w$ ad una generica quota z entro il *PBL* non assume una forma analitica definita a priori e della quale è necessaria la stima dei parametri sulla base di ipotesi di lavoro e di misure dei momenti di w , ma può espressa invece da una particolare espansione in serie di polinomi:

$$P_a(x) = \sum_{j=0}^{\infty} K_j H_j(x) \cdot \alpha(x) \quad [22.55a]$$

In essa sono presenti i polinomi di Hermite $H_j(x)$ di grado j e la funzione Gaussiana standardizzata $\alpha(x)$ per la variabile standardizzata x :

$$\alpha(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{x^2}{2} \right] \quad [22.55b]$$

Per ottenere il valore dei vari coefficienti K_j bisogna moltiplicare la relazione (22.55a) per qualsiasi polinomio $H_r(x)$ ed integrarla fra meno infinito e più infinito, tenendo però presente le condizioni di ortogonalità dei polinomi di Hermite:

$$K_r(x) = \frac{1}{r!} \int_{-\infty}^{+\infty} P_a(x) \cdot H_r(x) \cdot dx \quad [22.56a]$$

Per comodità, di seguito vengono date le forme esplicite dei polinomi di Hermite fino al 4 grado:

$$\begin{aligned} H_0 &= 1 & H_1 &= x & H_2 &= x^2 - 1 \\ H_3 &= x^3 - 3x & H_4 &= x^4 - 6x^2 + 3 \end{aligned} \quad [22.56b]$$

Sostituendo nell'espressione funzionale che esprime i differenti coefficienti K_r le espressioni esplicite dei diversi polinomi $H_r(x)$ e considerando i momenti centrati della distribuzione di x , si ha che i coefficienti K_r risultano definiti come:

$$\begin{aligned}
K_0 &= 1 & K_1 &= 0 & K_2 &= \frac{1}{2}(\mu_2 - 1) \\
K_3 &= \frac{1}{6}\mu_3 & K_4 &= \frac{1}{24}(\mu_4 - 6\mu_2 + 3)
\end{aligned}
\tag{22.56c}$$

dove col simbolo μ_i è stato indicato il momento i -esimo della distribuzione.

Una volta operate tutte le opportune sostituzioni, la densità di probabilità cercata per la variabile adimensionale x risulta essere la seguente:

$$\begin{aligned}
P_a(x) &= \alpha(x) \cdot [K_0 H_0(x) + K_1 H_1(x) + K_2 H_2(x) + K_3 H_3(x) + K_4 H_4(x) + \dots] \\
&= \alpha(x) \cdot \left[1 + \frac{1}{6}\mu_3 H_3(x) + \frac{1}{24}(\mu_4 - 3)H_4(x) + \dots \right]
\end{aligned}
\tag{22.57}$$

Questa particolare espressione della *pdf* è chiamata espansione di Gram-Chalier tipo A ed è quella effettivamente utilizzata nelle implementazioni reali. Nel caso considerato, $x = w/\sigma_w$ ed il nostro interesse sta nella individuazione di una relazione per la *pdf* della componente verticale del moto w impiegando solo momenti fino al terzo ordine. Si ha quindi che:

$$\begin{aligned}
P_a(x) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{x^2}{2}\right] \cdot [1 + K_3 H_3(x)] \\
H_3 &= x^3 - 3x & K_3 &= \frac{1}{6} \frac{\overline{w^3}}{\sigma_w^3}
\end{aligned}
\tag{22.58}$$

A questo punto ci sono tutti gli elementi per ottenere il coefficiente di *drift* $a_w(z, w)$. Se si ricorda che per i polinomi di Hermite vale la proprietà:

$$-\frac{d^r \alpha(x)}{dx^r} = H_r(x) \cdot \alpha(x)
\tag{22.59a}$$

allora si ottiene la forma analitica per la funzione Φ presente nell'equazione di Fokker-Planck che risulta essere la seguente:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{\partial \sigma_w}{\partial z} \cdot \exp\left[-\frac{x^2}{2}\right] \cdot [1 + x^2 - 2K_3 x^3 + K_3 x^5]
\tag{22.59b}$$

e quindi:

$$a_w(x, z) = \sigma_w(z) \cdot \frac{\frac{T_1}{T_{Lw}} + \frac{\partial \sigma_w}{\partial z} T_2}{T_3}
\tag{22.59c}$$

In questa relazione:

$$\begin{aligned}
T_1 &= -3K_3 - x + 6K_3 x^2 - K_3 x^4 \\
T_2 &= 1 + x^2 - 2K_3 x^3 + K_3 x^5 \\
T_3 &= 1 - 3K_3 x + K_3 x^3
\end{aligned}
\tag{22.59d}$$

e:

$$T_{Lw} = \frac{2\sigma_w^2}{C_0 \varepsilon}
\tag{22.59e}$$

Il vantaggio di questo metodo sta nel fatto che non viene postulata una forma analitica per la *pdf* della componente del moto, ma che se ne costruisce una *ad hoc* avente esattamente gli stessi momenti della turbolenza misurata.

c) Forma quadratica del coefficiente di drift

Un altro modo di formulare la *pdf* della componente verticale del moto senza ipotizzarne una forma bi-Gaussiana è stato proposto da Franzese e al. (1999) nel caso in cui la turbolenza sia stazionaria. Le ipotesi di base del metodo sono:

- non si fa alcuna ipotesi *a priori* sulla forma funzionale della *pdf* $P(z, w)$;
- di essa si ipotizza di conoscere σ_w , la *skewness* S ed anche la *Kurtosis* $K_z = \overline{w^4}/\sigma_w^4$;

- si ipotizza, come ipotesi di chiusura, che il coefficiente di *drift* (che di fatto rappresenta l'accelerazione non stocastica della particella) sia rappresentabile dalla funzione parabolica seguente:

$$a_w(z, w) = \alpha(z) \cdot w^2 + \beta(z) \cdot w + \gamma(z) \quad [22.60a]$$

Il metodo per ottenere i tre parametri α , β , γ presenti nell'espressione del coefficiente di *drift* prende le mosse dall'equazione di Fokker-Planck (22.37b). Innanzitutto si moltiplica questa equazione per la potenza n -esima di w ($n = 1, 2, \dots, N$), ottenendo un sistema lineare di equazioni del tipo:

$$\alpha(z) \cdot \overline{w^{n+1}} + \beta(z) \cdot \overline{w^n} + \gamma(z) \cdot \overline{w^{n-1}} = \frac{1}{n} \frac{\partial \overline{w^{n+1}}}{\partial z} - \frac{n-1}{2} \cdot C_0 \cdot \varepsilon(z) \cdot \overline{w^{n-1}} \quad [22.60b]$$

Visto che il sistema è lineare, per ottenere i tre parametri è sufficiente considerare il sistema costituito dalle prime tre equazioni ($n = 1, 2, 3$). Per ragioni fisiche, $\overline{w^1} = \overline{w} = 0$ e per definizione di pdf $\overline{w^0} = 1$. Tenendo conto di tutto ciò, il sistema risulta così espresso in notazione matriciale:

$$\begin{bmatrix} \overline{w^2} & 0 & 1 \\ \overline{w^3} & \overline{w^2} & 0 \\ \overline{w^4} & \overline{w^3} & \overline{w^2} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \alpha(z) \\ \beta(z) \\ \gamma(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \overline{w^3}}{\partial z} - C_0 \varepsilon \right) \\ \frac{1}{3} \frac{\partial \overline{w^4}}{\partial z} \\ \frac{\partial \overline{w^2}}{\partial z} \end{bmatrix} \quad [22.60c]$$

Risolvendolo si ottengono le espressioni analitiche per i coefficienti $\alpha(z)$, $\beta(z)$ e $\gamma(z)$ che risultano dipendere solo dai primi quattro momenti di w e dai rispettivi gradienti verticali. In particolare:

$$\begin{aligned} \alpha(z) &= \frac{\frac{1}{3} \frac{\partial \overline{w^4}}{\partial z} - \frac{\overline{w^3}}{2 \overline{w^2}} \left[\frac{\partial \overline{w^3}}{\partial z} - C_0 \varepsilon \right] - \overline{w^2} \frac{\partial \overline{w^2}}{\partial z}}{\overline{w^4} - \frac{\overline{w^3}^2}{\overline{w^2}} - \overline{w^2}^2} \\ \beta(z) &= \frac{1}{2 \overline{w^2}} \left[\frac{\partial \overline{w^3}}{\partial z} - 2 \overline{w^3} \cdot \alpha(z) - C_0 \varepsilon \right] \\ \gamma(z) &= \frac{\partial \overline{w^2}}{\partial z} - \overline{w^2} \cdot \alpha(z) \end{aligned} \quad [22.60d]$$

Il pregio di questo modello di chiusura sta nel fatto che, pur tenendo conto dei gradienti di σ_w , S e K_z , presenta una formulazione decisamente più semplice della (22.53), pur avendo la medesima caratteristica di ricondursi al valore di a_w per una turbolenza omogenea, quando i gradienti verticali tendono a zero. Inoltre, anche in questo caso a_w si riduce alla forma prevista per la turbolenza Gaussiana quando S tende a zero e K_z a 3 (valore tipico della distribuzione Gaussiana). L'unico problema che si ha è la necessità di conoscere il coefficiente della Kurtosis. Per semplicità si può adottare una delle due strategie seguenti:

- porre un valore costante per K_z , pari a $K_z = \overline{w^4} / \sigma_w^4 = 3.5$. Oltre a ciò, si può utilizzare per il tasso di dissipazione di energia cinetica turbolenta la relazione $\varepsilon = 0.4 w_*^3 / z_i$;
- adottare la più realistica relazione seguente:

$$K_z = \frac{(1+r) \cdot (3 + 6R^2 + R^{-4})}{(1 + R^{-2})^2} \quad [22.60e]$$

dove r è dato dalla relazione (22.52c) e R dalla (22.51).

Questo metodo *non parametrico* per la stima del coefficiente di *drift*, valido sia in condizioni

convettive che in condizioni stabili, è di semplice applicazione una volta nota la forma funzionale del profilo della varianza di w e del suo momento terzo e quarto e per questo è stato adottato da numerosi modelli Lagrangiani a particelle operativi quali, per esempio, GRAL (Oettl, 2016) e LAPMOD (Bellasio e al., 2017) capaci di realizzare simulazione su domini spaziali di medie dimensioni.

22.3.3.3 Turbolenza non Gaussiana non stazionaria

Tutta questa lunga analisi del moto monodimensionale di una particella in un fluido con turbolenza convettiva è stata prevalentemente condotta ipotizzando una stazionarietà del fenomeno. Come già si è detto, ciò non è un'ipotesi troppo restrittiva nelle normali situazioni (se si eccettuano condizioni meteorologiche caratterizzate da fenomeni violenti e a rapida evoluzione). Comunque, è opportuno ricordare che è possibile ottenere il termine di *drift* a_w anche tenendo conto dell'evoluzione temporale del fenomeno e quindi rilassando il vincolo della stazionarietà. Un esempio significativo di ciò è costituito dal lavoro di Weil (1992) che estende alle situazioni non stazionarie la stima del coefficiente di *drift* ottenuta nelle situazioni stazionarie ipotizzando una *pdf* bi-Gaussiana. Un modo simile di procedere è stato seguito nel lavoro di Taylor e al. (2014). In entrambi i casi le espressioni analitiche per il coefficiente a_w sono notevolmente complesse e per esse si rimanda ai lavori citati.

Molto meno complessa è l'estensione del metodo che ipotizza una forma quadratica per il coefficiente di *drift* realizzata da Hurley (2008) ed introdotta nel codice TAPM v.4. In particolare, il coefficiente di *drift* risulta dato dalla relazione quadratica seguente:

$$a_w(z, w, t) = a_0(z, t) + a_1(z, t) \cdot w + a_3(z, t) \cdot w^2 \quad [22.61a]$$

I tre coefficienti presenti nella relazione variano con la quota z e con t a seguito del variare con z e t della varianza di w , del suo momento terzo e quarto e delle rispettive derivate spaziali e temporali. In particolare:

$$a_2(z, t) = \frac{\frac{1}{3} \left(\frac{\partial \overline{w^3}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{w^4}}{\partial z} \right) - \frac{\overline{w^3}}{2\overline{w^2}} \cdot \left(\frac{\partial \overline{w^2}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{w^3}}{\partial z} - C_0 \varepsilon \right) - \overline{w^2} \frac{\partial \overline{w^2}}{\partial z}}{\overline{w^4} - \frac{\overline{w^3}^2}{\overline{w^2}} - \overline{w^2}^2} \quad [22.61b]$$

$$a_1(z, t) = \frac{1}{2\overline{w^2}} \left(\frac{\partial \overline{w^2}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{w^3}}{\partial z} - C_0 \varepsilon - 2\overline{w^3} \cdot a_2 \right) \quad [22.61c]$$

$$a_0(z, t) = \frac{\partial \overline{w^2}}{\partial z} - \overline{w^2} \cdot a_2 \quad [22.61d]$$

A questo punto è però d'obbligo una considerazione fondamentale di ordine pratico. Come effettivamente è possibile ottenere le variazioni temporali dei momenti di w richiesti dalle parametrizzazioni considerate nei lavori citati? Certamente ciò non è possibile impiegando delle relazioni di Similarità che, per definizione e costruzione, sono stazionarie. Resta come unica possibilità operativa l'ottenere questi profili verticali da modelli prognostici di *PBL* che però devono essere basati su chiusure raffinate di ordine elevato. A pensarci bene si va ben oltre le ben note chiusure di Mellor e Yamada. Hurley (2008) a tale proposito ha ottenuto il profilo di σ_w^2 e della sua variazione temporale e spaziale da un modello prognostico di *PBL* con chiusura standard $E-\varepsilon$, mentre per gli altri momenti di ordine superiore ha adottato opportune relazioni diagnostiche.

L'inevitabilità di dover avere a supporto del modello Lagrangiano a particelle un sofisticato modello meteorologico preclude la possibilità di operare nella maggior parte delle situazioni pratiche. Quindi l'ipotizzare, come quasi sempre si fa, la variazione temporale della turbolenza del *PBL* come una sequenza di situazioni quasi-stazionarie spesso è una necessità operativa obbligata più che una scelta basata su solidi fondamenti teorici.

22.3.3.4 Correzioni per la variabilità della densità dell'aria

Quando abbiamo introdotto al punto 22.3.1 la *Well-Mixed-Condition*, siamo partiti dalla constatazione che tra la *pdf* $P_a(z, w, t)$ che descrive statisticamente ad una quota z ed ad un istante t la distribuzione delle particelle d'aria aventi velocità verticale w e la *pdf* $P(z, w, t)$ che descrive statisticamente le particelle Lagrangiane con velocità verticale w ben rimescolate nel *PBL* allo stesso istante ed allo stesso punto con velocità w , doveva valere una relazione di proporzionalità diretta. In particolare, doveva valere la relazione:

$$P(z, w, t) = K \cdot \rho(z) \cdot P_a(z, w, t) \quad [22.62]$$

dove con K si è indicata una opportuna costante di normalizzazione (irrilevante nei calcoli) e con $\rho(z)$ la densità dell'aria che varia (diminuisce) con la quota z . Tutti i metodi che finora abbiamo presentato per la stima del coefficiente di *drift* a_w , sia in condizioni di turbolenza Gaussiana che in condizioni di turbolenza non Gaussiana, erano basati sull'ipotesi che la densità dell'aria ρ fosse costante entro tutto il *PBL* e quindi indipendente da z . Questa ipotesi di lavoro è ben verificata quando l'estensione verticale del *PBL* non è eccessiva (dell'ordine o inferiore a 1000 metri), ma quando si ha a che fare con un *PBL* la cui sommità giunge a quote dell'ordine dei 2000÷3000 metri, non si può ignorare che la densità alla sommità del *PBL* risulta dell'ordine dell'80% di quella al suolo. In questo caso un modello a particelle basato su un coefficiente di *drift* ottenuto con i metodi precedenti può comportare una sostanziale sovrastima delle concentrazioni al suolo. Per ovviare a ciò, è necessario ripercorrere il cammino fatto in precedenza per dedurre le espressioni analitiche di a_w , impiegando ora l'ipotesi di variabilità della densità dell'aria con la quota.

Questo tema è stato affrontato per la prima volta nel lavoro di Stohl e Thomson (1999), limitatamente ad una turbolenza Gaussiana, stazionaria e non omogenea. Come si è visto, queste condizioni rappresentano notevolmente bene la maggior parte delle situazioni di pratico interesse. Utilizzando le metodiche sviluppate al punto 22.3.3.1, essi sono giunti ad una nuova espressione per a_w data dalla relazione seguente (per i dettagli ci si può riferire al lavoro citato):

$$a_w(z, w) = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_w^2}\right) \cdot w + \frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{w}{\sigma_w}\right)^2 \right] \cdot \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} + \frac{\sigma_w^2}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial z} \quad [22.63]$$

del tutto identica alla (22.45a), salvo l'essersi aggiunto un nuovo termine inversamente proporzionale alla densità locale dell'aria (cioè alla quota z a cui si trova la particella) e direttamente proporzionale alla varianza della componente verticale del moto ed al gradiente locale di densità. Quindi il considerare la variabilità verticale della densità dell'aria comporta per la particella Lagrangiana una nuova accelerazione verticale che non può essere trascurata quando l'estensione del *PBL* convettivo raggiunge quote rilevanti. Come si vede, questa nuova relazione per a_w non è molto più complessa della (22.45a).

Sarebbe opportuno considerare il problema della variabilità verticale della densità dell'aria anche nel caso in cui il *PBL* è sede di turbolenza convettiva non omogenea e non Gaussiana, cioè sede di *up-draft* e di *down-draft*. Il problema, concettualmente semplice, ma piuttosto intricato in termini analitici, è stato affrontato dal lavoro di Cassiani e al. (2015). Gli Autori hanno pazientemente ripercorso le metodologie esposte al punto 22.3.3.2 tenendo conto della variabilità della densità dell'aria con la quota, ma ipotizzando una situazione stazionaria. I calcoli sono molto laboriosi, ma il risultato finale espresso secondo la terminologia e le convenzioni adottate al punto 22.3.3.2 è che il coefficiente di *drift* a_w è espresso dalla complessa relazione analitica seguente:

$$a_w(z, w) = -\frac{C_0 \varepsilon}{P(z, w)} \cdot Q + \Phi_z \quad [22.64a]$$

dove $P(z, w)$ è la *pdf* relativa alla velocità verticale delle particelle d'aria, data dalla relazione bi-Gaussiana (22.47d). La funzione Q , dipendente dalle caratteristiche asimmetriche della distribuzione e dalla densità dell'aria, risulta data da:

$$Q(z, w) = \frac{A_1 \rho(w - m_1)}{\sigma_1^2} \cdot P_A(z, w) + \frac{A_2 \rho(w - m_2)}{\sigma_2^2} \cdot P_B(z, w) \quad [22.64b]$$

La funzione Φ_z invece assume la complessa forma analitica seguente:

$$\Phi_z(z, w) = \Phi_A(z, w) + \Phi_B(z, w) \quad [22.64c]$$

dove:

$$\begin{aligned} \Phi_A(z, w) = & -\frac{1}{2} \cdot \left[A_1 \rho \frac{\partial m_1}{\partial z} + \rho \cdot m_1 \frac{\partial A_1}{\partial z} + A_1 m_1 \frac{\partial \rho}{\partial z} \right] \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{w - m_1}{\sqrt{2} \sigma_1} \right) + \sigma_1 P_A(z, w) \\ & \cdot \left\{ A_1 \rho \frac{\partial \sigma_1}{\partial z} \left(\frac{w^2}{\sigma_1^2} + 1 \right) + \frac{A_1 \rho \cdot w}{\sigma_1^2} \left(\sigma_1 \frac{\partial m_1}{\partial z} - m_1 \frac{\partial \sigma_1}{\partial z} \right) \right. \\ & \left. + \sigma_1 \left(\rho \frac{\partial A_1}{\partial z} + A_1 \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) \right\} \end{aligned} \quad [22.64d]$$

$$\begin{aligned} \Phi_B(z, w) = & -\frac{1}{2} \cdot \left[A_2 \rho \frac{\partial m_2}{\partial z} + \rho \cdot m_2 \frac{\partial A_2}{\partial z} + A_2 m_2 \frac{\partial \rho}{\partial z} \right] \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{w - m_2}{\sqrt{2} \sigma_2} \right) + \sigma_2 P_A(z, w) \\ & \cdot \left\{ A_2 \rho \frac{\partial \sigma_2}{\partial z} \left(\frac{w^2}{\sigma_2^2} + 1 \right) + \frac{A_2 \rho \cdot w}{\sigma_2^2} \left(\sigma_2 \frac{\partial m_2}{\partial z} - m_2 \frac{\partial \sigma_2}{\partial z} \right) \right. \\ & \left. + \sigma_2 \left(\rho \frac{\partial A_2}{\partial z} + A_2 \frac{\partial \rho}{\partial z} \right) \right\} \end{aligned} \quad [22.64e]$$

Cassiani e al. (2005) hanno anche considerato la situazione di un *PBL* convettivo caratterizzato da una *pdf* bi-Gaussiana non stazionaria. In questo caso, impiegando ancora la simbologia utilizzata al punto 22.3.3.2, la *pdf* dipende dal tempo t oltre che dalla quota z e risulta pari a:

$$P(z, w, t) = \rho(z) \cdot A_1(z, t) \cdot P_A(z, w, t) + \rho(z) \cdot A_2(z, t) \cdot P_B(z, w, t) \quad [22.65a]$$

Dopo calcoli molto laboriosi che non riportiamo, si giunge finalmente alla seguente espressione per il coefficiente di *drift*:

$$a_w(z, w, t) = -\frac{C_0 \varepsilon}{P(z, w, t)} \cdot Q + \Phi_z + \Phi_t \quad [22.65b]$$

dove il nuovo termine Φ_t presenta l'espressione analitica seguente:

$$\begin{aligned} \Phi_t(z, w, t) = & -\frac{1}{2} \cdot \left(\rho \cdot \frac{\partial A_1}{\partial t} \right) \left[\operatorname{erf} \left(\frac{w - m_1}{\sqrt{2} \sigma_1} \right) + 1 \right] - \rho A_1 P_A \left(-\frac{w - m_1}{\sigma_1} \cdot \frac{\partial \sigma_1}{\partial t} - \frac{\partial m_1}{\partial z} \right) \\ & -\frac{1}{2} \cdot \left(\rho \cdot \frac{\partial A_2}{\partial t} \right) \left[\operatorname{erf} \left(\frac{w - m_2}{\sqrt{2} \sigma_2} \right) + 1 \right] - \rho A_2 P_A \left(-\frac{w - m_2}{\sigma_2} \cdot \frac{\partial \sigma_2}{\partial t} - \frac{\partial m_2}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad [22.65c]$$

Da tutto ciò risulta evidente come la variabilità verticale della densità dell'aria dovrebbe essere considerata quando le particelle Lagrangiane si muovono in un *PBL* convettivo e molto esteso in verticale. Tuttavia, la complessità della soluzione trovata da Cassiani e al. (2005) rende problematico tutto ciò. Molto meno complessa è la situazione in cui è possibile considerare una turbolenza Gaussiana, stazionaria e non isotropa come fatto da Stohl e Thomson (1999) ed è questa la ragione per cui nei modelli Lagrangiani a particelle operativi spesso si adotta questa semplificazione: si rinuncia ad una trattazione dettagliata della turbolenza non Gaussiana, senza però rinunciare alla perturbazione indotta nel moto delle particelle dal gradiente verticale di densità dell'aria.

22.4 MOTO TRIDIMENSIONALE DI UNA PARTICELLA

Fin qui abbiamo studiato con un certo dettaglio la dispersione di particelle Lagrangiane che simulano la dispersione reale di sostanze gassose emesse in aria in uno spazio fisico monodimensionale (in pratica la dispersione verticale). A questo punto risulta inevitabile affrontare il problema della dispersione nel reale spazio fisico che inevitabilmente è tridimensionale e lo faremo adottando anche in questo caso la logica campionaria Lagrangiana. Quindi dovremo studiare come le particelle Lagrangiane si muovono in modo stocastico nello spazio delle fasi, ora a sei

dimensioni: tre dimensioni che caratterizzano il sottospazio del movimento delle particelle e le altre tre che caratterizzano il sottospazio delle velocità Lagrangiane delle particelle. Il problema che ci accingiamo ad affrontare, pur essendo un'estensione multidimensionale di quanto abbiamo studiato finora, presenta una complessità analitica e formale eccezionale e l'argomento è ancora attivamente studiato nel mondo della ricerca. Data la sua notevole complessità, cercheremo di evitare ogni tipo di deduzione analitica, privilegiando esclusivamente gli aspetti applicativi del problema. Per i dettagli teorici, i principali riferimenti bibliografici considerati e consigliati sono Thomson (1987) e Rodean (1996).

22.4.1 LE EQUAZIONI STOCASTICHE DI UNA PARTICELLA

Il movimento di una particella Lagrangiana nello spazio fisico tridimensionale è definito dalla sua traiettoria, cioè dalle funzioni nel tempo $x = X(t)$, $y = Y(t)$, $z = Z(t)$, o, che è lo stesso, $\mathbf{x} = \mathbf{X}(t)$. In ogni punto dello spazio fisico, una particella Lagrangiana possiede quindi una velocità istantanea $\tilde{\mathbf{U}}_L = (\tilde{U}_L, \tilde{V}_L, \tilde{W}_L)$ ed una posizione $\mathbf{x}$. La velocità Lagrangiana istantanea della particella può essere vista anche come la somma di una velocità media $\mathbf{U}_L$ e di una fluttuazione $\mathbf{u}$. Tuttavia, è necessario ricordare che nello stesso punto dello spazio (x, y, z) e nello stesso istante t considerato il campo di moto medio Euleriano delle masse d'aria è pari a $\mathbf{U}$ e coincide con $\mathbf{U}_L$. Questa osservazione sarà molto importante nel seguito visto che $\mathbf{U}$ può essere ottenuto direttamente o da osservazioni o meglio da simulazioni modellistiche prognostiche o diagnostiche.

Indicando in modo compatto la generica coordinata spaziale x_i ($x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$) della particella ed una qualsiasi delle sue componenti di velocità $\tilde{U}_{L,i}$ ($\tilde{U}_{L,1} = \tilde{U}$, $\tilde{U}_{L,2} = \tilde{V}$, $\tilde{U}_{L,3} = \tilde{W}$), il moto istantaneo e totale della generica particella è dato ancora una volta dalle equazioni di Langevin che costituiscono il seguente sistema differenziale stocastico:

$$\begin{aligned} d\tilde{U}_{L,i} &= a_i(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{U}}_L) \cdot dt + \sum_{j=1}^3 b_{ij} \cdot dW_j \\ dx_i &= \tilde{U}_{L,i} \cdot dt \end{aligned} \quad [22.66a]$$

Con dW_j (diversi per ciascuna componente del moto) sono stati indicate tre diverse realizzazioni indipendenti di un *processo incrementale di Wiener*, in sostanza la realizzazione di un processo Gaussiano a media nulla e varianza pari a dt . Ricordiamo poi che un'importante proprietà del processo incrementale di *Wiener* è: $\overline{dW_i(t) \cdot dW_j(t)} = \delta_{ij}dt$, proprietà che sottolinea come dW_i e dW_j , relativi a due componenti diverse della velocità o a due istanti diversi, *siano completamente non correlati tra loro*.

Come nel caso monodimensionale, per prima cosa ci dedichiamo alla determinazione degli elementi della matrice $[b_{ij}]$. Ancora una volta, come nel caso multidimensionale, devono valere le considerazioni di Similarità di Kolmogorov per la funzione di struttura del secondo ordine della velocità. Seguendo Thomson (1987), l'applicazione della Relazione di Similarità per la Funzione di Struttura del secondo ordine e le proprietà del processo incrementale di *Wiener* consentono di giungere alla relazione:

$$b_{ij} = \delta_{ij} \sqrt{C_0 \varepsilon} \quad [22.66b]$$

dove δ_{ij} è la funzione di *Kronecker*. L'inserimento di questa equazione nel sistema stocastico (22.66a), lo trasforma nel modo seguente:

$$\begin{aligned} d\tilde{U}_{L,i} &= a_i(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{U}}_L) \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot dW_i \\ dx_i &= \tilde{U}_{L,i} \cdot dt \end{aligned} \quad [22.66c]$$

con un'indubbia semplificazione formale.

A questo punto, l'unica incognita presente nel sistema è costituita dal vettore dei coefficienti di *drift* $[a_i]$ e per la sua determinazione l'unico strumento che è pensabile impiegare, come

si è fatto nel caso monodimensionale, è la controparte Euleriana dell'equazione di *Langevin*, cioè l'equazione di *Fokker-Planck*. Nel caso multidimensionale essa risulta così espressa:

$$\frac{\partial P_L}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\tilde{U}_{L,i} P_L) = - \frac{\partial}{\partial \tilde{U}_{L,i}} (a_i P_L) + \frac{\partial^2}{\partial \tilde{U}_{L,i}^2} \left(\frac{1}{2} C_0 \varepsilon \cdot P_L \right) \quad [22.67]$$

dove $P_L(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{U}}_L, t)$ è la densità di probabilità (non condizionata) nello spazio delle fasi per la generica particella o , che è lo stesso, la probabilità che in un intorno di un punto $(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{U}}_L)$ dello spazio delle fasi si incontri una particella.

Anche in questo caso l'equazione di Fokker-Planck è stata scritta in termini di P_L , *pdf* relativa alla statistica della particella, e non in termini di $P_a(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)$, *pdf* relativa alla statistica del fluido turbolento *entro* cui si muove la particella, l'unica statistica che si può sperare di determinare in pratica. Applicando anche in questo caso la *Well-Mixed Condition*, si ha come risultato che l'equazione di *Fokker-Planck* dovrà valere sia nel caso in cui in essa sia presente P_E , sia quando a P_E si sostituisce P_a . In pratica, la forma della (22.67) che verrà usata, una volta tenuto conto della *Well-Mixed Condition*, è la seguente

$$\frac{\partial P_a}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\tilde{U}_{L,i} P_a) = - \frac{\partial}{\partial \tilde{U}_{L,i}} (a_i P_a) + \frac{\partial^2}{\partial \tilde{U}_{L,i}^2} \left(\frac{1}{2} C_0 \varepsilon \cdot P_a \right) \quad [22.68a]$$

Thomson (1987) ha mostrato come la (22.68a) possa essere riscritta in una maniera formalmente differente, da cui risulta più *semplice* ottenere i tre coefficienti di *drift*. Di fatto, la (22.68a) risulta del tutto equivalente a:

$$a_i P_a = \frac{\partial}{\partial \tilde{U}_{L,i}} \left(\frac{C_0 \varepsilon}{2} P_a \right) + \Phi_i \quad [22.68b]$$

che fornisce immediatamente i coefficienti di *drift* una volta risolta l'equazione differenziale supplementare seguente per la *Probability Current* Φ :

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial \tilde{U}_{L,i}} = - \frac{\partial P_a}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x_i} (\tilde{U}_{L,i} P_a) \quad [22.68c]$$

Questa equazione dovrà soddisfare le condizioni: $\Phi_i \rightarrow 0$ quando $\tilde{U}_L \rightarrow \infty$. La soluzione di queste equazioni porterà alla determinazione del vettore $[a_j]$ e la soluzione sarà unica se e solo se le (22.68c) forniranno una ed una sola funzione Φ_i . Si sottolinea ancora una volta che nelle equazioni precedenti compaiono le componenti istantanee totali della velocità istantanea della particella e non le relative fluttuazioni attorno alla media.

Per concludere questa discussione introduttiva, si deve rilevare che il coefficiente di diffusione b_{ij} è stato determinato dalle considerazioni di Similarità derivanti dalla Teoria di Kolmogorov che vede la Funzione di Struttura del secondo ordine della velocità Lagrangiana proporzionale al tasso medio di dissipazione di energia cinetica turbolenta ε . Come abbiamo brevemente accennato al Cap. 4, tale teoria non risulta totalmente soddisfacente, anche se nella pratica corrente le implicazioni di ciò possono essere del tutto trascurate. Duman e al. (2014), nella loro applicazione di un modello Lagrangiano a particella allo studio della *canopy* vegetale e sulla base del lavoro di Pope e Chen (1990), hanno utilizzato una versione rivista della teoria di Kolmogorov ed hanno concluso che il coefficiente di diffusione dovrebbe essere riscritto come:

$$b_{ij} = \delta_{ij} \sqrt{C_0 \varepsilon^*} \quad [22.69a]$$

dove ε^* è il *tasso istantaneo di dissipazione di energia cinetica turbolenta*. Ovviamente ciò porta con sé la necessità di conoscere (o meglio stimare) ad ogni *time-step* ε^* , cosa non semplice. La soluzione trovata dagli Autori sta nell'ipotizzare che la quantità $\chi = \ln(\varepsilon^*/\varepsilon)$ sia distribuita secondo una Normale avente media nulla e varianza σ . Dalle misure sperimentali disponibili si è ottenuto per σ il valore 2.5. Il fatto che nel coefficiente di diffusione sia presente una variabile stocastica implica la necessità di stimare, sempre in maniera stocastica, il valore di ε^* o, che è lo stesso, di

χ . Per questo, al sistema stocastico originario gli Autori hanno aggiunto un'ulteriore equazione di Langevin per la variabile χ che risulta espressa come:

$$d\chi = -(\chi - \bar{\chi}) \frac{dt}{T_\chi} + \sqrt{\frac{2\sigma^2}{T_\chi}} \cdot dW_\chi \quad [22.69b]$$

dove dW_χ è una realizzazione del processo incrementale di Wiener e T_χ è un Tempo Lagrangiano di Scala pari a $T_\chi = 1/(C_\chi \omega)$ dove $\omega = \varepsilon/TKE$ e C_χ è un coefficiente numerico posto pari a 1.6.

22.4.2 LA DETERMINAZIONE DEL COEFFICIENTE DI DRIFT

La risoluzione dell'equazione di Fokker-Planck dovrebbe consentirci di individuare il vettore dei coefficienti di *drift* [a_j]. La prima domanda che ci poniamo è se la soluzione che cerchiamo sia unica o meno. Purtroppo, Sawford e Guest (1988) hanno dimostrato che la soluzione non è unica nemmeno in caso di turbolenza Gaussiana ed omogenea, e ciò presenta un grave problema, soprattutto teorico. Come c'era da aspettarsi, il problema della chiusura, immediatamente evidente in un contesto Euleriano, era inevitabile che si dovesse presentare anche in un contesto Lagrangiano. Il problema, estremamente intricato, è stato oggetto di numerosi lavori di ricerca tesi ad individuare ulteriori condizioni, oltre al criterio del *Well-Mixed-Condition*, con cui individuare una potenziale soluzione ottimale (si veda, per esempio, Monti e Leuzzi, 1996; Borgas e al., 1997; Wilson e Flesch, 1997; Reynolds 1998; Sawford, 1999), senza, però, giungere ad una soluzione soddisfacente del problema. Di fatto, la maggior parte della ricerca svolta ha consentito di individuare alcune soluzioni particolari. La non unicità della soluzione dell'equazione di Fokker-Planck tridimensionale è sicuramente un problema teorico rilevante, anche se le soluzioni particolari finora ottenute sono in grado di riprodurre con notevole realismo le situazioni reali.

22.4.2.1 La soluzione di Thomson

La versione originale

Se si considera una situazione di turbolenza Gaussiana tridimensionale non stazionaria e non omogenea, Thomson (1987) ha individuato una possibile soluzione al problema (nota come *Thomson's simplest solution*) e, nelle medesime condizioni di turbolenza, Sawford e Guest (1988) hanno ottenuto due soluzioni particolari, entrambe estremamente complesse, una delle quali coincidente con quella di Thomson. I principali dettagli degli sviluppi analitici che portano alla soluzione di Thomson e di Sawford e Guest sono riportati in Rodean (1996, Cap.8); essi sono di una complessità eccezionale e per questa ragione non ne facciamo cenno.

Comunque, il punto di partenza per l'ottenimento della soluzione è l'ipotesi che la turbolenza nel *PBL* sia tridimensionale, Gaussiana, non stazionaria e neppure omogenea. In ogni istante ed in ogni punto si ipotizza poi di conoscere gli *stress Euleriani di Reynolds* τ_{ij} che, nel complesso costituiscono gli elementi della *matrice di varianza-covarianza* τ delle fluttuazioni istantanee delle componenti del moto (coincidente, per la *Well-Mixed Condition*, con l'analogica matrice relativa alle fluttuazioni delle componenti della velocità della particella):

$$\tau = [\tau_{ij}] = [\overline{u_i u_j}] \quad [22.70a]$$

Se indichiamo con λ_{ij} gli elementi della matrice $\Lambda = \tau^{-1}$ e con $\det(\tau_{ij})$ il determinante della matrice τ , allora la *pdf* Gaussiana considerata risulta espressa nella forma seguente:

$$P_a(x, \tilde{u}, t) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \sqrt{\det(\tau_{ij})}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} (\tilde{u}_i - u_i) \cdot \lambda_{ij} \cdot (\tilde{u}_j - u_j) \right] \quad [22.70b]$$

Si noti come la *pdf* P_a dipenda solo da grandezze Euleriane che, almeno in linea di principio,

possono essere conosciute o mediante misurazione diretta o mediante l'impiego di un sofisticato modello numerico di *PBL*. Ricordiamo ancora una volta che la velocità istantanea di una particella può essere vista, invocando l'ipotesi di Reynolds, come $\tilde{U}_{L,i} = U_{L,i} + u_{L,i}$, cioè la velocità istantanea della particella è la somma di una velocità media e di una fluttuazione, e che la velocità media della particella $U_{L,i}$ coincide localmente con la velocità media U_i del fluido.

Rimandando a Rodean (1996) per i dettagli analitici, la soluzione proposta da Thomson in questa situazione di turbolenza, soluzione che, come abbiamo visto non è l'unica possibile, porta a dire che il vettore dei coefficienti di *drift* è dato da (Weil, 2008):

$$a_i(\mathbf{x}, \tilde{\mathbf{U}}, t) = -\frac{C_0 \varepsilon}{2} \delta_{ij} \cdot \lambda_{ij} \cdot (\tilde{U}_k - U_k) + \frac{\Phi_i}{P_a} \quad [22.70c]$$

con la *Probability Current* Φ_i soluzione dell'equazione differenziale alle derivate parziali:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_i}{P_a} = & \frac{1}{2} \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_l} + \frac{\partial U_i}{\partial t} + U_l \frac{\partial U_i}{\partial x_l} + \\ & \left[\frac{1}{2} \lambda_{lj} \left(\frac{\partial \tau_{il}}{\partial t} + U_m \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_m} \right) + \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right] \cdot (\tilde{U}_j - U_j) + \frac{1}{2} \lambda_{lj} \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_k} \cdot (\tilde{U}_j - U_j) \cdot (\tilde{U}_k - U_k) \end{aligned} \quad [22.70d]$$

In queste relazioni i vari pedici presenti variano da 1 a 3 ed i termini che compongono la relazione per la *Probability Current* di ogni dimensione sono ben 73. Come si può notare, nonostante la turbolenza sia Gaussiana, la soluzione ottenuta è di una complessità straordinaria e di fatto inapplicabile nella pratica. Anche se si ipotizzasse una *situazione stazionaria*, si avrebbe che:

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_i}{P_a} = & \frac{1}{2} \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_l} + U_l \frac{\partial U_i}{\partial x_l} + \\ & \left[\frac{1}{2} \lambda_{lj} \left(U_m \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_m} \right) + \frac{\partial U_i}{\partial x_j} \right] \cdot (\tilde{U}_j - U_j) + \frac{1}{2} \lambda_{lj} \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_k} \cdot (\tilde{U}_j - U_j) \cdot (\tilde{U}_k - U_k) \end{aligned} \quad [22.70e]$$

solo lievemente più semplice della precedente. Una cosa interessante da notare a questo punto è che nelle relazioni precedenti, che complessivamente definiscono il vettore dei coefficienti di *drift*, compaiono solo i valori medi del campo di moto (ed i relativi gradienti) oltre che le fluttuazioni della velocità della particella Lagrangiana e non la sua velocità istantanea. Quindi i coefficienti di *drift* dipendono esclusivamente dal campo medio dell'aria e dalle fluttuazioni turbolente del moto della particella. Ma non dimentichiamo che, comunque, l'incremento di velocità della particella Lagrangiana stabilito dall'equazione di Langevin è e resta un incremento di velocità istantanea, cosa piuttosto scomoda nelle applicazioni pratiche.

La versione con velocità Lagrangiane come deviazione dalla media Euleriana

Nelle situazioni di interesse pratico si ipotizza sempre di conoscere nei suoi dettagli il campo Euleriano medio del moto o attraverso misure dirette o attraverso un modello diagnostico di campo di vento a divergenza nulla o, più spesso, mediante l'impiego di un modello Euleriano prognostico di *PBL*. In questo caso, oltre al campo medio spaziale e temporale, risulterebbero anche noti i campi turbolenti e, almeno in teoria, la matrice degli stress di Reynolds in ogni punto del dominio di calcolo. Per questo, sarebbe desiderabile giungere ad un modello stocastico del movimento di una particella Lagrangiana scritto in termini di fluttuazione delle componenti di velocità piuttosto che scritto in termini di velocità istantanea della particella come fatto finora. Per giungere a ciò, conviene fare alcune osservazioni (Weil, 2008; Tampieri, 2017). Per definizione, l'incremento infinitesimo (il differenziale Lagrangiano, quindi) delle componenti del moto di una particella risulta pari a:

$$\begin{aligned} d\tilde{U}_{L,i} = d(U_i + u_{L,i}) = & \left[\frac{\partial U_i}{\partial t} + (U_k + u_{L,k}) \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \right] \cdot dt = \\ & \left[\frac{\partial U_i}{\partial t} + U_k \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \right] \cdot dt + \left[\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_{L,k} \frac{\partial u_{L,i}}{\partial x_k} \right] \cdot dt + \left[U_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + u_{L,k} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \right] \cdot dt \cong \end{aligned} \quad [22.71a]$$

$$dU_i + du_{L,i} + \left[U_k \frac{\partial u_i}{\partial x_k} + u_{L,k} \frac{\partial U_i}{\partial x_k} \right] \cdot dt \cong dU_i + du_{L,i}$$

Quindi, con ottima approssimazione, possiamo concludere che l'incremento infinitesimo di velocità totale di una particella Lagrangiana è la somma di un incremento medio di velocità Euleriana dU (totalmente quantificabile una volta noto il campo di moto del fluido in cui si muove la particella) e di una fluttuazione Lagrangiana du , totalmente descritta dalle equazioni di Langevin.

Sulla base di ciò, nelle ipotesi considerate di turbolenza Gaussiana non stazionaria e non omogenea, Flesch e al. (2002) hanno riscritto la (22.70d) in termini di fluttuazioni di velocità Lagrangiana della particella, giungendo alla relazione seguente:

$$\frac{\Phi_i}{P_a} = \frac{1}{2} \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_l} + \left[\frac{1}{2} \lambda_{lj} \left(\frac{\partial \tau_{il}}{\partial t} + U_m \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_m} \right) \right] \cdot u_{L,j} + \frac{1}{2} \lambda_{lj} \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_k} \cdot u_{L,j} \cdot u_{L,k} \quad [22.71b]$$

Questa relazione è decisamente più maneggevole della (22.70d), anche se ancora terribilmente complicata nella sua forma analitica e costituita da un numero ingente di termini. Oltre alla complicazione formale, un problema pratico nella sua applicazione sta nel dover conoscere (o meglio stimare) le variazioni nel tempo degli stress di Reynolds, cosa decisamente non facile anche disponendo di campi prodotti da modelli meteorologici prognostici Euleriani basati su chiusure di ordine elevato. È quindi più realistico procedere per stati quasi-stazionari, impiegando una versione stazionaria della relazione precedente che risulta espressa come:

$$\frac{\Phi_i}{P_a} = \frac{1}{2} \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_l} + \left[\frac{1}{2} \lambda_{lj} U_m \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_m} \right] \cdot u_{L,j} + \frac{1}{2} \lambda_{lj} \frac{\partial \tau_{il}}{\partial x_k} \cdot u_{L,j} \cdot u_{L,k} \quad [22.71c]$$

Per riassumere e chiarire quanto esposto, se si segue, come si fa frequentemente, la strada di considerare le componenti Lagrangiane della velocità della particella $U_{L,i}$ come somma della componente media Euleriana e di una fluttuazione, cioè $\tilde{U}_i = U_i + u_{L,i}$, allora la variazione della velocità e della posizione della particella tra il tempo t ed il tempo $t+dt$ la si ottiene facendo queste considerazioni:

- al tempo t ed in tutti gli istanti successivi è noto il campo medio Euleriano del moto U_i ed il tensore Euleriano degli stress di Reynolds τ . Sempre al tempo t è noto il valore delle fluttuazioni Lagrangiane $u_{L,i}$;
- con queste informazioni, usando la (22.71b) si ottengono i valori della *Probability Current* espressa in termini di fluttuazioni Lagrangiane della velocità rispetto al valore medio Euleriano. Noto ciò, con la (22.70c) si ottengono i tre coefficienti di *drift* a_i per le tre componenti cartesiane:

$$a_i = -\frac{C_0 \varepsilon}{2} \delta_{ij} \lambda_{jk} u_{L,k} + \frac{\Phi_i}{P_a} \quad [22.72a]$$

- noti i coefficienti di *drift* a_i , mediante l'equazione di Langevin si ottengono le variazioni avvenute nell'intervallo dt delle componenti cartesiane della velocità Lagrangiana della particella:

$$du_{L,i} = a_i \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot dW_i \quad [22.72b]$$

- le componenti istantanee Lagrangiane della velocità della particella si otterranno dalle sue variazioni intervenute nell'intervallo dt e dalla conoscenza del campo Euleriano del moto medio all'istante $t+dt$:

$$\tilde{U}_{L,i} = U_i(t+dt) + du_{L,i} \quad [22.72c]$$

Quindi al tempo di $t+dt$ le fluttuazioni delle componenti della velocità Lagrangiane della particella saranno pari a $u_{L,i}(t+dt) = du_{L,i}$.

- infine, la posizione assunta dalla particella all'istante $t+dt$ sarà:

$$x(t + dt) = x(t) + \tilde{U}_{L,i} \cdot dt \quad [22.72d]$$

Semplificazioni

La soluzione completa tridimensionale non omogenea e non stazionaria Gaussiana proposta da Thomson, anche se non unica ed ottenuta per il caso più semplice di turbolenza, è decisamente troppo complicata per gli utilizzi pratici. In pratica è sostanzialmente impossibile conoscere l'intera variazione spaziale e temporale della matrice degli stress di Reynolds. Risulta quindi necessario, ai fini applicativi, cercare semplificazioni, pur nell'ambito di una turbolenza Gaussiana, che rappresentino situazioni realistiche.

Iniziamo questa opera di semplificazione considerando un *PBL* non eccessivamente convettivo caratterizzato da una situazione:

- di completa stazionarietà. Quindi tutte le derivate temporali sono trascurabili;
- di completa omogeneità orizzontale e non omogeneità verticale. Quindi le uniche derivate spaziali non nulle sono quelle rispetto alla direzione z ;
- di completo disaccoppiamento tra la turbolenza trasversale e quella verticale;
- in cui l'unica componente media non nulla della velocità sia la componente U lungo la direzione x , che risulta essere la direzione *stream-line*. Per soddisfare questa condizione basta un'opportuna rotazione degli assi.

In pratica, si ipotizza un accoppiamento tra il moto longitudinale della particella e quello verticale, mentre il suo movimento trasversale risulta sostanzialmente indipendente. In questa situazione semplice ma realistica la matrice di varianza-covarianza per le fluttuazioni delle componenti della velocità del fluido (e della particella) e quindi la matrice τ degli stress di Reynolds risulta pari a:

$$\tau = \begin{bmatrix} \sigma_u^2 & 0 & \overline{u'w'} \\ 0 & \sigma_v^2 & 0 \\ \overline{u'w'} & 0 & \sigma_w^2 \end{bmatrix} \quad [22.73]$$

la cui inversa λ ha gli elementi seguenti:

$$\begin{aligned} \lambda_{11} &= \frac{1}{\sigma_u^2 - \overline{u'w'}^2 / \sigma_w^2} & \lambda_{11} &= \frac{1}{\sigma_v^2} \\ \lambda_{33} &= \frac{1}{\sigma_w^2 - \overline{u'w'}^2 / \sigma_u^2} & \lambda_{13} = \lambda_{31} &= \frac{1}{\overline{u'w'} - \sigma_u^2 \sigma_w^2 / \overline{u'w'}} \\ \lambda_{11} &= \lambda_{21} = \lambda_{23} = \lambda_{32} = 0 \end{aligned} \quad [22.74]$$

Tutte queste semplificazioni, peraltro molto realistiche, fanno sì che la soluzione ottenuta originariamente da Thomson si semplifichi (almeno in parte), giungendo alle relazioni seguenti che esprimono le variazioni delle componenti cartesiane di velocità Lagrangiana della particella rispetto al valore medio (per brevità, da ora in poi, ometteremo il pedice L):

$$\begin{aligned} du &= \left\{ -\frac{C_0 \varepsilon}{2} [\lambda_{11} u + \lambda_{13} w] + \frac{1}{2} \frac{\partial \overline{u'w'}}{\partial z} \right\} \cdot dt \\ &+ \left\{ \frac{\partial \sigma_u^2}{\partial z} [\lambda_{11} u + \lambda_{13} w] + \frac{\partial \overline{u'w'}}{\partial z} [\lambda_{13} u + \lambda_{33} w] \right\} \frac{w}{2} \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot d\xi_1 \end{aligned} \quad [22.75a]$$

$$dv = \left\{ -\frac{C_0 \varepsilon}{2} \lambda_{22} v + \frac{\partial \sigma_v^2}{\partial z} \lambda_{22} v \cdot \frac{w}{2} \right\} \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot d\xi_2 \quad [22.75b]$$

$$\begin{aligned} dw &= \left\{ -\frac{C_0 \varepsilon}{2} [\lambda_{13} u + \lambda_{33} w] + \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} \right\} \cdot dt \\ &+ \left\{ \frac{\partial \overline{u'w'}}{\partial z} [\lambda_{11} u + \lambda_{13} w] + \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} [\lambda_{13} u + \lambda_{33} w] \right\} \frac{w}{2} \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot d\xi_3 \end{aligned} \quad [22.75c]$$

In queste equazioni, per evitare confusioni, le realizzazioni indipendenti dei processi incrementali di Wiener nelle tre direzioni sono stati indicati col simbolo $d\xi_j$. Si sottolinea ancora una volta che tali relazioni si riferiscono alle fluttuazioni stocastiche di velocità delle particelle (variazioni rispetto al valore medio) e non al valore istantaneo di velocità. Nonostante la notevole semplificazione adottata per descrivere la turbolenza, la soluzione individuata è ancora molto complessa.

Anfossi e al. (2010) hanno considerato una situazione profondamente differente dalla precedente. Pur considerando ancora una situazione stazionaria, in questo caso il campo medio del moto varia sia in orizzontale che in verticale e la turbolenza è totalmente rappresentata da una matrice degli stress di Reynolds diagonale, cioè dalla varianza delle tre componenti del moto, che possono variare sia in orizzontale che in verticale. In queste condizioni, indicando con u , v e w le variazioni delle rispettive componenti Lagrangiane rispetto al relativo valor medio Euleriano, le variazioni di velocità totale della particella Lagrangiana attorno al valor medio risultano pari a:

$$d\tilde{U} = \left\{ -\frac{C_0\varepsilon}{2\sigma_u^2}u + \sigma_u \frac{\partial \sigma_u}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial x}\tilde{U} + \frac{\partial U}{\partial y}\tilde{V} + \frac{\partial U}{\partial z}\tilde{W} + \frac{u}{\sigma_u} \left[\frac{\partial \sigma_u}{\partial x}\tilde{U} + \frac{\partial \sigma_u}{\partial y}\tilde{V} + \frac{\partial \sigma_u}{\partial z}\tilde{W} \right] \right\} \cdot dt + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot d\xi_1 \quad [22.76a]$$

$$d\tilde{V} = \left\{ -\frac{C_0\varepsilon}{2\sigma_v^2}v + \sigma_v \frac{\partial \sigma_v}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x}\tilde{U} + \frac{\partial V}{\partial y}\tilde{V} + \frac{\partial V}{\partial z}\tilde{W} + \frac{v}{\sigma_v} \left[\frac{\partial \sigma_v}{\partial x}\tilde{U} + \frac{\partial \sigma_v}{\partial y}\tilde{V} + \frac{\partial \sigma_v}{\partial z}\tilde{W} \right] \right\} \cdot dt + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot d\xi_2 \quad [22.76b]$$

$$d\tilde{W} = \left\{ -\frac{C_0\varepsilon}{2\sigma_w^2}w + \sigma_w \frac{\partial \sigma_w}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial x}\tilde{U} + \frac{\partial W}{\partial y}\tilde{V} + \frac{\partial W}{\partial z}\tilde{W} + \frac{w}{\sigma_w} \left[\frac{\partial \sigma_w}{\partial x}\tilde{U} + \frac{\partial \sigma_w}{\partial y}\tilde{V} + \frac{\partial \sigma_w}{\partial z}\tilde{W} \right] \right\} \cdot dt + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot d\xi_3 \quad [22.76c]$$

Sono ovviamente possibili altre semplificazioni della soluzione di Thomson. Infatti, un altro modo spesso utilizzato è quello proposto da Flesch e al. (2002). In questo caso si è ipotizzata una situazione stazionaria in cui il moto medio verticale sia nullo (quindi di considera assente ogni forma di orografia) ed una completa omogeneità orizzontale che rende nulle tutte le derivate spaziali rispetto a x e y . Inoltre, la turbolenza considerata era rappresentata solo dalle varianze delle tre componenti variabili solo in verticale. In questo caso, le equazioni di Langevin per le fluttuazioni di velocità della particella risultano pari a:

$$\begin{aligned} du &= \left\{ -\frac{C_0\varepsilon}{2\sigma_u^2}u + \frac{1}{2\sigma_u^2} \frac{\partial \sigma_u^2}{\partial z} u \cdot w \right\} \cdot dt + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot d\xi_u \\ dv &= \left\{ -\frac{C_0\varepsilon}{2\sigma_v^2}v + \frac{1}{2\sigma_v^2} \frac{\partial \sigma_v^2}{\partial z} v \cdot w \right\} \cdot dt + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot d\xi_v \\ dw &= \left\{ -\frac{C_0\varepsilon}{2\sigma_w^2}w + \frac{1}{2\sigma_w^2} \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} \left(\frac{w^2}{\sigma_w^2} + 1 \right) \right\} \cdot dt + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot d\xi_w \end{aligned} \quad [22.77a]$$

Queste sono in assoluto le soluzioni più *semplici* ottenute con il minor numero possibile di semplificazioni. Se però si considerasse il caso in cui:

- $\overline{u'w'} \ll \sigma_u^2, \sigma_v^2, \sigma_w^2$
- $\sigma_u^2, \sigma_v^2, \sigma_w^2$ indipendenti da z ,

tutto si semplificherebbe drasticamente, giungendo alle relazioni seguenti:

$$\begin{aligned} du &= \left\{ -\frac{C_0\varepsilon}{2\sigma_u^2}u \right\} \cdot dt + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot d\xi_u \\ dv &= \left\{ -\frac{C_0\varepsilon}{2\sigma_v^2}v \right\} \cdot dt + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot d\xi_v \end{aligned} \quad [22.77b]$$

$$dw = \left\{ -\frac{C_0 \varepsilon}{2 \sigma_w^2} w \right\} \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot d\xi_w$$

Quindi, il moto tridimensionale della particella nello spazio è la sovrapposizione di tre moti monodimensionali indipendenti rispetto alle tre direzioni cardinali.

Sono abbastanza numerosi i lavori pubblicati sulla descrizione del moto tridimensionale di una particella anche con turbolenza non Gaussiana e quelli pubblicati da Sawford (1999) e Monti e Lezzi (1996) ne sono un esempio importante, tuttavia, data la complessità delle soluzioni individuate, ci è sembrato opportuno ometterne la presentazione.

22.4.2.2 L'Approssimazione Quasi Tridimensionale.

Consideriamo ancora una volta la soluzione di Thomson per il caso di turbolenza Gaussiana omogenea in orizzontale e stazionaria (22.75). Come si vede, le equazioni di Langevin per le tre componenti istantanee del moto sono tra loro accoppiate. Tuttavia, se si considera la (22.75b) per la componente trasversale v , si nota come essa risulti accoppiata alla componente w solo per la presenza del gradiente $\partial \sigma_v^2 / \partial z$. Da quanto presentato al Cap.8 emerge però che la variazione con la quota della varianza delle componenti orizzontali del vento può essere trascurata, soprattutto durante le situazioni convettive e nel *ML*. Quindi la (22.75b) si riduce alla forma:

$$dv = -\frac{C_0 \varepsilon}{2} \frac{v}{\sigma_v^2} \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot d\xi_v \quad [22.78]$$

Il risultato ottenuto applicando questa semplificazione è il seguente:

- il moto di una particella lungo la direzione trasversale y è *completamente disaccoppiato* da quello che la particella presenta sul piano (x, z) ed è descritto dall'equazione (22.78) coincidente con l'equazione di Langevin per un moto monodimensionale in turbolenza Gaussiana, omogenea ed isotropa;
- il moto della particella sul piano (x, z) è più complesso ed è descritto dalle equazioni (22.75a) e (22.75c).

Se però, come evidenziato nel Cap.8, σ_u^2 praticamente non varia con la quota e se si trascura il gradiente verticale di $\overline{u'w'}$ che, nel caso di u_* dell'ordine di $10^{-1} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ e z_i dell'ordine di 10^3 , risulta dell'ordine di 10^{-5} , le due equazioni precedenti si semplificano nel modo seguente (Du e Venkatram, 1988):

$$du = \left\{ -\frac{C_0 \varepsilon}{2} [\lambda_{11} u + \lambda_{13} w] \right\} \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot d\xi_u \quad [22.79a]$$

$$dw = \left\{ -\frac{C_0 \varepsilon}{2} [\lambda_{13} u + \lambda_{33} w] + \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} \right\} \cdot dt + \left\{ \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} [\lambda_{13} u + \lambda_{33} w] \right\} \frac{w}{2} \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot d\xi_w \quad [22.79b]$$

Il risultato ottenuto è molto importante. In una situazione di turbolenza Gaussiana omogenea e stazionaria, il *moto tridimensionale* di una particella può essere visto come la *sovrapposizione* di due moti, *uno monodimensionale* nella direzione trasversale y , descritto dall'equazione di Langevin (22.78), ed *uno bidimensionale* nel piano (x, z) descritto dalle (22.79). Questo è un risultato di notevole rilevanza applicativa anche se si riferisce a situazioni poco convettive ed è stato ottenuto dalla soluzione tridimensionale di Thomson che sappiamo non essere unica. Va rilevato a margine di questa discussione che neppure il moto bidimensionale ha una sola soluzione.

Per studiare con sufficiente realismo ma con limitata complessità *anche le situazioni fortemente convettive* in cui la turbolenza non può più essere considerata Gaussiana, si è adottata un'ipotesi semplificativa secondo cui, anche in questo caso, il moto di una particella nello spazio poteva essere visto come la sovrapposizione di due moti distinti, uno monodimensionale nella direzione y , descritto dalla (22.78), e l'altro bidimensionale nel piano (x, z) . Per quest'ultimo problema sono stati proposti numerosi modelli che tengono conto della forte convettività del *PBL*, i

principali dei quali sono quelli di Flesch e Wilson (1992), Rotach e al. (1996) e Luhar e Sawford (1995) e Anfossi e al. (1997a). Nei riferimenti citati sono presentati tutti i dettagli analitici del caso. Qui di seguito vengono riassunti i risultati ottenuti da Luhar e Sawford (1995) nella descrizione del moto bidimensionale (nel piano x, z) della particella. Si ipotizzi che il campo di moto medio sia non nullo solo lungo l'asse x e pari a U , mentre sia nullo in senso trasversale e verticale. Il modello bidimensionale nel piano (x, z) per le componenti u (che questa volta è il valore medio più la fluttuazione relativa) e w (che è la sola fluttuazione turbolenta visto che la velocità media verticale del moto è nulla) della velocità di una generica particella Lagrangiana è dato dal sistema differenziale stocastico seguente:

$$\begin{aligned} du &= \alpha_u dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot dW_u \\ dw &= \alpha_w dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot dW_w \end{aligned} \quad [22.80a]$$

in cui, come sempre, dW_u e dW_w sono realizzazioni di un processo stocastico incrementale di Wiener a media nulla, varianza dt e *non correlati* tra loro. Per ottenere i coefficienti di *drift* α_u ed α_w del moto bidimensionale è stata impiegata ancora una volta l'equazione di Fokker-Planck che, in questo caso, assume la *forma stazionaria* seguente:

$$u \frac{\partial P_a}{\partial x} + w \frac{\partial P_a}{\partial z} + \frac{\partial(\alpha_u P_a)}{\partial u} + \frac{\partial(\alpha_w P_a)}{\partial w} = \frac{C_0 \varepsilon}{2} \left[\frac{\partial^2 P_a}{\partial u^2} + \frac{\partial^2 P_a}{\partial w^2} \right] \quad [22.80b]$$

già espressa in termini di *pdf* del fluido P_a . L'ipotesi adottata dagli Autori è che:

$$P_a = g_u(x, z, u) \cdot g_w(x, z, w) \quad [22.81a]$$

cioè che la *pdf* del fluido sia il prodotto di due funzioni distinte, una dipendente dalla componente u , l'altra dalla componente w , entrambe stazionarie e dipendenti solo dalle coordinate x e z . Per la *pdf* della componente longitudinale $g_u(x, y, u)$ è stata adottata come consueto la forma Gaussiana del tipo:

$$g_u(x, z, u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_u} \cdot \exp \left[-\frac{(u - U)^2}{2\sigma_u^2} \right] \quad [22.81b]$$

mentre per la *pdf* della componente verticale $g_w(x, y, w)$ è stata impiegata una forma funzionale che garantisca contemporaneamente una relativa semplicità formale ad una *skewness* positiva, caratteristica delle situazioni fortemente convettive. Analogamente a quanto fatto nel caso monodimensionale (punto 22.3.3.2), la forma scelta è caduta sulla formulazione bi-Gaussiana seguente che riesce a simulare la presenza in un *PBL* convettivo dei grandi moti ascendenti e discendenti:

$$g_w = A \cdot P_A + B \cdot P_B \quad [22.81c]$$

In essa la *pdf* P_A relativa agli *updraft*, aventi velocità media W_A , è data da:

$$P_A(x, z, w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_A} \cdot \exp \left[-\frac{(w - W_A)^2}{2\sigma_A^2} \right] \quad [22.81d]$$

mentre la *pdf* P_B relativa ai *downdraft*, aventi velocità media W_B , è pari a:

$$P_B(x, z, w) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_B} \cdot \exp \left[-\frac{(w + W_B)^2}{2\sigma_B^2} \right] \quad [22.81e]$$

Gli Autori hanno impiegato poi come relazione di chiusura l'ipotesi che $\sigma_A = W_A$ e $\sigma_B = W_B$. Per determinare tutti i parametri incogniti presenti nelle (22.81d) e (22.81e) si rimanda alle relazioni riportate al punto 22.3.2.2 con il parametro $R = 1$. Si ponga particolare attenzione al fatto che con W_B si intende il modulo della velocità media del *down-draft* mentre nelle relazioni del punto citato si usava m_2 che era effettivamente la velocità (e non il modulo) dello stesso. Quindi $m_2 = -W_B$.

La soluzione che si ottiene sfruttando l'equazione di Fokker-Planck è piuttosto complessa e risulta data dalle relazioni seguenti:

$$\alpha_u = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_u^2}\right) \cdot (u - U) + \frac{\Phi_u}{P_a} \quad [22.82a]$$

$$\alpha_w = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_w^2}\right) \cdot Q + \frac{\Phi_w}{P_a} \quad [22.82b]$$

$$Q = \frac{A(w - W_A)}{\sigma_A^2} \cdot P_A + \frac{B(w + W_B)}{\sigma_B^2} \cdot P_B \quad [22.82c]$$

$$\frac{\Phi_u}{P_a} = \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_u^2}{\partial x} \left(1 + \frac{u^2}{\sigma_u^2} - u \frac{U}{\sigma_u^2}\right) \quad [22.82d]$$

$$\begin{aligned} \frac{\Phi_w}{P_a} = \frac{1}{g_w} \left\{ \Phi_{LB} - (I_1 + I_2) \cdot \left[\frac{u - U}{\sigma_u^2} \cdot \frac{\partial U}{\partial z} + \frac{1}{2\sigma_u^2} \frac{\partial \sigma_u^2}{\partial z} \left[\frac{(u - U)^2}{\sigma_u^2} - 1 \right] \right] \right. \\ \left. - u \left[\frac{1}{2} \frac{\partial A}{\partial x} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{w - W_A}{\sqrt{2}\sigma_A} \right) + 1 \right] + \frac{1}{2} \frac{\partial B}{\partial x} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{w + W_B}{\sqrt{2}\sigma_B} \right) + 1 \right] \right] \right. \\ \left. - AP_A \left[\frac{\partial W_A}{\partial x} + \frac{(w - W_A)}{\sigma_A} \cdot \frac{\partial \sigma_A}{\partial x} \right] - BP_B \left[-\frac{\partial W_B}{\partial x} + \frac{(w + W_B)}{\sigma_B} \cdot \frac{\partial \sigma_B}{\partial x} \right] \right\} \end{aligned} \quad [22.82e]$$

dove:

$$I_1 = \frac{A}{2} W_A \left[\operatorname{erf} \left(\frac{w - W_A}{\sqrt{2}\sigma_A} \right) + 1 \right] - A\sigma_A^2 P_A \quad [22.82f]$$

$$I_2 = -\frac{B}{2} W_B \left[\operatorname{erf} \left(\frac{w + W_B}{\sqrt{2}\sigma_B} \right) + 1 \right] - A\sigma_B^2 P_B \quad [22.82g]$$

e:

$$\begin{aligned} \Phi_{LB} = -\frac{1}{2} \left(A \frac{\partial W_A}{\partial z} + W_A \frac{\partial A}{\partial z} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{w - W_A}{\sqrt{2}\sigma_A} \right) \\ + \sigma_A \left[A \frac{\partial \sigma_A}{\partial z} \left(\frac{w^2}{\sigma_A^2} + 1 \right) + \frac{A \cdot w}{\sigma_A^2} \left(\sigma_A \frac{\partial W_A}{\partial z} - W_A \frac{\partial \sigma_A}{\partial z} \right) + \sigma_A \frac{\partial A}{\partial z} \right] \cdot P_A \\ + \frac{1}{2} \left(B \frac{\partial W_B}{\partial z} + W_B \frac{\partial B}{\partial z} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{w + W_B}{\sqrt{2}\sigma_B} \right) \\ + \sigma_B \left[B \frac{\partial \sigma_B}{\partial z} \left(\frac{w^2}{\sigma_B^2} + 1 \right) + \frac{B \cdot w}{\sigma_B^2} \left(-\sigma_B \frac{\partial W_B}{\partial z} + W_B \frac{\partial \sigma_B}{\partial z} \right) + \sigma_B \frac{\partial B}{\partial z} \right] \cdot P_B \end{aligned} \quad [22.82h]$$

Il modello così ottenuto è molto interessante ma esageratamente complesso per molte applicazioni, anche operando ulteriori semplificazioni derivanti dalla constatazione che spesso tutti i gradienti rispetto a x ed alcuni gradienti verticali possono essere considerati pressoché nulli.

Quando è necessario realizzare modelli a particelle tridimensionali di tipo operativo (e non di ricerca) le limitazioni tuttora attuali dei sistemi di calcolo impongono inevitabilmente drastiche semplificazioni. Tra i modelli operativi attualmente disponibili è interessante considerare come esempio significativo il modello LADM (*Lagrangian Atmospheric Dispersion Model*) descritto in Physick e al. (1994). Questo modello, dedicato alla simulazione della dispersione di inquinanti su domini di calcolo di media estensione, ha semplificato drasticamente il modello tridimensionale, considerando, di fatto, il moto di una particella come la combinazione di tre moti monodimensionali del tutto indipendenti tra loro. Se si indica, come consueto con u e v le fluttuazioni orizzontali della velocità della particella e con w le relative fluttuazioni verticali, si ha che:

- il moto longitudinale lungo la direzione sottovento x presenta un coefficiente di *drift* coincidente con quello derivato per un moto monodimensionale in turbolenza Gaussiana omogenea, cioè:

$$\alpha_u = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_u^2}\right) \cdot u \quad [22.83a]$$

- il moto lungo la direzione orizzontale y , trasversale alla direzione sottovento, presenta un

coefficiente di *drift* anche in questo caso coincide con quello relativo ad un moto monodimensionale in turbolenza Gaussiana omogenea, cioè:

$$\alpha_v = -\left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_v^2}\right) \cdot v \quad [22.83b]$$

- per il moto verticale il relativo coefficiente di *drift*, *durante le situazioni convettive* è quello che è stato derivato per una particella che si muove in un fluido caratterizzato da una turbolenza non stazionaria e non Gaussiana ed in particolare quello descritto dalle relazioni (22.61). Questo modello per il coefficiente di *drift* consente di tener conto sia delle situazioni convettive che di quelle stabili

La medesima strategia di non dipendenza reciproca delle tre componenti della velocità di una particella Lagrangiana è stata utilizzata anche in altri modelli operativi quali MLCD (Flesch e al., 2002), GRAL (Oettl, 2016), LAPMOD (Bellasio e al., 2017). In quest'ultimo modello per il coefficiente di *drift* verticale α_w è stato però utilizzato il modello stazionario rappresentato dalle relazioni (22.60).

22.4.2.3 Il modello di Rotach

Il metodo di risoluzione dell'equazione di Fokker-Planck che ora presentiamo è quello proposto da Rotach e al. (1996) per il caso bidimensionale, esteso alle tre dimensioni da de Haan e Rotach (1998), Kljun e al. (2002), Stockl (2015) e Stockl e al. (2018), tenendo conto delle osservazioni di Gibson e Sailor (2012). Questo metodo è tridimensionale, ma stazionario, e ciò comporta che sia in grado, una volta noto il campo di moto medio ed i necessari campi delle variabili turbolente, di ottenere i coefficienti di *drift* presenti nel sistema stocastico di moto delle particelle:

$$\begin{aligned} du_i &= a_i(\mathbf{x}, \mathbf{U}, t) \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot dW_i \\ d\mathbf{x} &= \mathbf{U} \cdot dt \end{aligned} \quad [22.84]$$

In queste equazioni è presente il vettore posizione della particella $\mathbf{x}$ ed il vettore delle velocità $\mathbf{U}$ che è pari a $\mathbf{U} = (U + u, v, w)$, quindi si è ipotizzato di porsi in un sistema di riferimento in cui l'asse x punta nella direzione del vento medio U .

Il metodo ipotizza di considerare un *PBL* in situazioni stazionarie ed omogenee orizzontalmente. In questo caso il vento medio presenta un profilo verticale che si suppone noto e la turbolenza del *PBL* è completamente caratterizzata dalla friction velocity u_* e dal flusso turbolento di calore sensibile H_0 . Da questi parametri è semplice individuare il valore della Lunghezza di Monin-Obukov L . L'estensione verticale del *PBL* è z_i (anch'essa deve essere nota) e, se la turbolenza è convettiva, la velocità convettiva di scala sarà w_* che tenderà ad annullarsi con l'avvicinarsi alla adiabaticità, permanendo nulla nelle situazioni stabili. La disomogeneità verticale del *PBL* è caratterizzata dal profilo verticale della varianza delle tre componenti del moto σ_u^2 , σ_v^2 , σ_w^2 e dal profilo della covarianza $\overline{u'w'}$, mentre, sulla base anche delle evidenze sperimentali, i profili verticali delle altre covarianze possono essere ritenuti nulli. Infine, si ipotizza noto il profilo verticale del tasso medio di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ε .

Per poter procedere è necessario conoscere la *pdf* Euleriana del campo di moto turbolento presente nel dominio di calcolo e per fare ciò è necessario fare alcune considerazioni fenomenologiche sulla turbolenza di un *PBL*. Sulla base delle evidenze sperimentali dirette e dei risultati di laboratorio è ormai chiaro che, in generale, lo stato di turbolenza del *PBL* può essere visto come una sorta di *combinazione lineare* di due situazioni limite:

- una *situazione completamente convettiva* in cui, di fatto, non si ha correlazione tra le fluttuazioni della componente verticale del moto w e quelle della componente longitudinale u . Mentre la componente longitudinale è caratterizzata da una *pdf* Gaussiana P_u , la componente verticale del moto w presenta una *pdf* asimmetrica P_C che ben può essere

rappresentata da una distribuzione bi-Gaussiana come si è già visto in precedenza (Luhar e Britter, 1989), cioè dalla combinazione lineare delle due Gaussiane P_A e P_B :

$$P_C = A \cdot P_A + B \cdot P_B \quad [22.85a]$$

dove P_A e P_B sono le *pdf* relative rispettivamente agli *updraft* e ai *downdraft* e le costanti A e B sono proporzionali alla loro estensione orizzontale;

- una situazione neutra/stabile in cui le fluttuazioni turbolente della componente longitudinale del moto e della componente verticale del moto sono tra di loro correlate e distribuite congiuntamente secondo una *pdf* Gaussiana P_G .

Le evidenze confermano, poi, che la componente trasversale del moto v è sostanzialmente sempre non correlata con le altre componenti, sia nelle situazioni convettive che in quelle stabili e la sua *pdf* può essere modellizzata da una Gaussiana P_v che, come consueto, ha la forma seguente:

$$P_v = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_v} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{v^2}{\sigma_v^2} \right] \quad [22.85b]$$

In genere la turbolenza del *PBL* si trova in uno stato intermedio tra i due stati limite ed evolve lentamente nel tempo con continuità. Quindi, la *pdf* totale P_{tot} che caratterizza la turbolenza del *PBL* e che verrà impiegata nell'equazione di Fokker-Planck, è data dalla relazione:

$$P_{tot} = \mathfrak{F} \cdot \underbrace{P_u P_v P_C}_{convettivo} + (1 - \mathfrak{F}) \cdot \underbrace{P_G}_{stabile} \quad [22.86a]$$

dove con $\mathfrak{F}$ è stata indicata una *funzione di transizione* che rappresenta la frazione di stato convettivo presente nello stato corrente. Essa dovrà essere funzione della quota, dell'estensione verticale del *PBL* e dello stato di turbolenza del *SL*, quantificato per esempio dalla lunghezza di Monin-Obukhov L . Tale funzione risulta definita empiricamente dalla relazione seguente:

$$\mathfrak{F} = \left[0.5 - \frac{0.5\alpha_1 w_*}{\alpha_2 + u_*} \right] \cdot \left[\frac{1 + \frac{\alpha_1 w_*}{\alpha_2 + u_*}}{1 - \frac{\alpha_1 w_*}{\alpha_2 + u_*}} - \cos \left\{ \pi \cdot \left(11 - 1.65 \frac{u_*^2}{w_*^2} \right) \cdot \left(1 - \exp \left(\frac{z}{L} \right) \right) \right\} \right] \quad [22.86b]$$

dove le costanti α_1 e α_2 sono state determinate sulla base delle misure disponibili e risultano rispettivamente pari a 0.025 e 0.01 ms⁻². $\mathfrak{F}$ è pari a 1 se la turbolenza è completamente convettiva, mentre è pari a 0 se è completamente adiabatica/stabile.

Quantitativamente, la *pdf* Gaussiana P_G risulta espressa dalla relazione seguente in cui compare la *pdf* P_v già definita in precedenza:

$$P_G = P_u P_v P_w P_{uw} \quad [22.87a]$$

Le singole *pdf* presenti in essa risultano pari a:

$$P_u = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{uG}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{u'^2}{(1 - \rho^2)\sigma_{uG}^2} \right] \quad [22.87b]$$

$$P_w = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{wG}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{w^2}{(1 - \rho^2)\sigma_{wG}^2} \right] \quad [22.87c]$$

$$P_{uw} = \frac{1}{\sqrt{1 - \rho^2}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2} \frac{\rho \cdot u' \cdot w}{(1 - \rho^2)\sigma_{uG}\sigma_{wG}\sigma_w^2} \right] \quad [22.87d]$$

dove sono presenti la deviazione standard σ_{uG} e la correlazione ρ che sono date dalle relazioni seguenti in cui si ipotizza di conoscere la forma funzionale per la funzione di transizione $\mathfrak{F}$:

$$\sigma_{uG}^2 = \overline{u^2} + \mathfrak{F} \cdot \frac{\overline{u'w_G^2}}{\sigma_w^2} \quad \sigma_{wG} = \sigma_w \quad \rho = \frac{\overline{u'w_G}}{\sigma_{uG}\sigma_{wG}} \quad [22.87e]$$

$$\overline{u'w_G} = \frac{\overline{u'w'}}{1 - \mathfrak{F}} \quad \sigma_{uwG} = \sqrt{\overline{u'w_G}}$$

Per quanto riguarda la *pdf* P_C , essa è complessivamente data dalla (22.1a) in cui compaiono le *pdf* relative agli *updraft* e ai *downdraft* espresse come:

$$P_A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_A} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{w - w_A}{\sigma_A}\right)^2\right] \quad P_B = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_B} \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{w - w_B}{\sigma_B}\right)^2\right] \quad [22.88a]$$

In queste relazioni, come consueto, con w_A e w_B sono stati indicate le velocità medie degli *updraft* e dei *downdraft*. Seguendo quanto proposto da Luhar e Britter (1989) ed adattandolo alla situazione considerata si ha che i diversi parametri in essa presenti sono calcolabili mediante le relazioni seguenti:

$$\sigma_A = w_A \quad \sigma_B = w_B \quad [22.88b]$$

$$w_B = \frac{\sqrt{(w'^3)^2 + 8 \cdot \mathfrak{F}^2 (\sigma_w^2)^3 - w'^3}}{4\mathfrak{F}\sigma_w^2} \quad w_A = \frac{\sigma_w^2}{2w_B} \quad [22.88c]$$

$$A = \frac{q \cdot w_B}{w_A + w_B} \quad B = \frac{q \cdot w_A}{w_A + w_B} \quad q = \frac{1}{\sqrt{1 - \rho^2}} \quad [22.88d]$$

A questo punto, noti i profili delle varie grandezze che quantificano la turbolenza del *PBL* e la funzione di transizione, la *pdf* P_{tot} risulta completamente definita e nota ad ogni quota e si può procedere alla ricerca di una soluzione per l'equazione di Fokker-Planck.

Sostituendo l'espressione analitica individuata nell'equazione di Fokker-Planck, dopo complessi e lunghi calcoli per cui si rimanda ai riferimenti citati, alla fine si ottengono i tre coefficienti di *drift* a_i dati, in generale, dalla relazione:

$$a_i = \frac{1}{P_{tot}} \left(-\frac{C_0 \varepsilon}{2} \cdot Q_i + \Phi_i \right) \quad [22.89a]$$

dove (come consueto: $i = 1 = u$, $i = 2 = v$, $i = 3 = w$):

$$Q_i = \frac{\partial P_{tot}}{\partial U_i} \quad [22.89b]$$

Noto u_* , L e z_i , tutte le varie *pdf* coinvolte sono definite e quindi è possibile calcolare (con molta pazienza) le tre differenti funzioni Q_i che sono date da:

$$Q_u = \frac{u}{(1 - \rho^2) \cdot \sigma_{uG}^2} P_{tot} + (1 - \mathfrak{F}) \cdot \frac{\rho \cdot w}{(1 - \rho^2) \cdot \sigma_{uG} \cdot \sigma_{wG}} P_G \quad [22.90a]$$

$$Q_v = \frac{v}{\sigma_v^2} P_{tot} \quad [22.90b]$$

$$Q_w = \mathfrak{F} \cdot P_v P_u Q_c + (1 - \mathfrak{F}) \cdot \left(\frac{w}{(1 - \rho^2) \cdot \sigma_{wG}^2} + \frac{-\sigma_{uwG} u'}{(1 - \rho^2) \cdot \sigma_{uG}^2 \cdot \sigma_{wG}^2} \right) \cdot P_C \quad [22.90c]$$

dove:

$$Q_c = \frac{A \cdot (w - w_A)}{w_A^2} P_A + \frac{B \cdot (w + w_B)}{w_B^2} P_B \quad [22.90d]$$

Le tre funzioni Φ_i sono state derivate ipotizzando una situazione di turbolenza stazionaria e orizzontalmente omogenea. Rimandando ai riferimenti citati per i dettagli, le espressioni analitiche generali per i tre valori della *Probability Current* sono:

$$\Phi_u = P_v (\Phi_u^C + (1 - \mathfrak{F}) \cdot \Phi_u^G + \Phi_u^*) \quad [22.91a]$$

$$\Phi_v = u \cdot w P_{tot} \cdot \frac{1}{\sigma_v} \frac{\partial \sigma_v}{\partial z} \quad [22.91b]$$

$$\Phi_w = P_v \cdot (\Phi_w^C + (1 - \mathfrak{F}) \cdot \Phi_w^G + \Phi_w^*) \quad [22.91c]$$

dove funzioni Φ_u e Φ_w contengono una componente convettiva Φ_i^C , una componente Gaussiana Φ_i^G ed una componente solenoidale Φ_i^* ottenuta assicurando che complessivamente Φ_i tende ad annullarsi quando il modulo del vettore vento tende all'infinito. Le relazioni seguenti si riferiscono alle singole componenti delle *Probability Current* relative alla parte convettiva:

$$\Phi_u^C = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial z} \cdot \exp\left[-\frac{w^2}{2\sigma_w^2}\right] \cdot \frac{w}{2\sqrt{2\pi}\sigma_w^2} \cdot (\text{erf}[\hat{u}] + 1) \quad [22.92a]$$

$$\Phi_w^C = [I_1 + I_2] \cdot \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial z} P_u + \mathfrak{F} \frac{\partial P_u}{\partial z}\right) + \mathfrak{F} P_u \cdot \Phi_w^{1D} \quad [22.92b]$$

dove:

$$\hat{u} = \frac{1}{\sqrt{2(1 - \rho^2)} \cdot \sigma_{uG}} \cdot \left(u' - w \frac{\rho \sigma_{uG}}{\sigma_{wG}}\right)$$

$$\begin{aligned} \Phi_w^{1D} = & \frac{1}{2} \left[\left(-A \frac{\partial w_A}{\partial z} - w_A \frac{\partial A}{\partial z}\right) \cdot \text{erf}\left(\frac{w - w_A}{\sqrt{2} w_A}\right) + \left(B \frac{\partial w_B}{\partial z} + w_B \frac{\partial B}{\partial z}\right) \cdot \text{erf}\left(\frac{w + w_B}{\sqrt{2} w_B}\right) \right] \\ & + w_A P_A \left(A \frac{\partial w_A}{\partial x} \left(\frac{w^2}{w_A^2} + 1\right) + w_A \frac{\partial A}{\partial z} \right) \\ & + w_B P_B \left(B \frac{\partial w_B}{\partial x} \left(\frac{w^2}{w_B^2} + 1\right) + w_B \frac{\partial B}{\partial z} \right) \end{aligned}$$

$$I_1 + I_2 = -(A P_A w_A^2 + B P_B w_B^2) + \frac{1}{2} \left[A w_A \cdot \text{erf}\left(\frac{w - w_A}{\sqrt{2} w_A}\right) - B w_B \cdot \text{erf}\left(\frac{w - w_B}{\sqrt{2} w_B}\right) \right]$$

Le relazioni che si riferiscono alle singole componenti delle *Probability Current* relative alla componente Gaussiana sono espresse invece dalle relazioni:

$$\begin{aligned} \Phi_u^G = & \frac{P_G}{2P_v} \left[\left(\frac{\sigma_w^2}{\sigma_{uG}^2 \sigma_{wG}^2 - \sigma_{uwG}^2} \frac{\partial \sigma_{uG}^2}{\partial z} + \frac{-\sigma_{uwG}}{\sigma_{uG}^2 \sigma_w^2 - \sigma_{uwG}^2} \frac{\partial \sigma_{uwG}}{\partial z} \right) \cdot u' \cdot w \right. \\ & + \left(\frac{-\sigma_{uwG}}{\sigma_{uG}^2 \sigma_w^2 - \sigma_{uwG}^2} \frac{\partial \sigma_{uG}^2}{\partial z} + \frac{-\sigma_{uG}^2}{\sigma_{uG}^2 \sigma_{wG}^2 - \sigma_{uwG}^2} \frac{\partial \sigma_{uwG}}{\partial z} \right) \cdot w^2 + 2 \frac{\partial U}{\partial z} \\ & \left. + \frac{\partial \sigma_{uwG}}{\partial z} \right] \quad [22.93a] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Phi_w^G = & \frac{P_G}{2P_v} \left[\left(\frac{\sigma_w^2}{\sigma_{uG}^2 \sigma_w^2 - \sigma_{uwG}^2} \frac{\partial \overline{u'w'}}{\partial z} + \frac{-\sigma_{uwG}}{\sigma_{uG}^2 \sigma_w^2 - \sigma_{uwG}^2} \frac{\partial \sigma_w^2}{\partial z} \right) \cdot u' \cdot w \right. \\ & + \left(\frac{-\sigma_{uwG}}{\sigma_{uG}^2 \sigma_w^2 - \sigma_{uwG}^2} \frac{\partial \sigma_{uwG}}{\partial z} + \frac{-\sigma_{uG}^2}{\sigma_{uG}^2 \sigma_w^2 - \sigma_{uwG}^2} \frac{\partial \sigma_{wG}^2}{\partial z} \right) \cdot w^2 + \frac{\partial \sigma_{wG}^2}{\partial z} \left. \right] \quad [22.93b] \end{aligned}$$

Infine, le relazioni che si riferiscono alle singole componenti delle *probability current* solenoidali sono le seguenti:

$$\Phi_u^* = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial z} \cdot \left[\frac{\exp\left(-\frac{w^2}{2\sigma_w^2}\right)}{2\sqrt{2\pi}\sigma_{wG}} \right] \cdot w \cdot (\text{erf}(u') + 1) \quad [22.94a]$$

$$\Phi_w^* = -\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial z} \cdot \left[\frac{\exp\left(-\frac{w^2}{2\sigma_w^2}\right)}{2\sqrt{2\pi}\sigma_{wG}} \right] \cdot \text{erf}(u'^2) \quad [22.94b]$$

È doveroso ricordare al lettore che dovesse programmare queste relazioni di ricontrollarle

attentamente con i riferimenti originali perché, vista la loro complessità analitica, non sono improbabili errori di trascrizione.

A questo punto il metodo per esprimere i coefficienti di *drift* risulta completo, salvo esprimere in qualche modo i profili verticali del vento medio, delle varianze e della correlazione tra le componenti del moto u e w . È immediato constatare quanto complesso sia questo metodo, anche se decisamente meno complesso del metodo originale di Thomson, ma la sua importanza applicativa sta soprattutto nella capacità di riprodurre fedelmente le non omogeneità della dispersione delle particelle nei pressi del suolo, importante quando si tratta la dispersione in zone urbane (Rotach, 2001; Rotach e al., 2004) o quando si calcola il *footprint* (Kljun e al., 2002).

22.5 PARAMETRIZZAZIONE DELLA TURBOLENZA

Al di là delle differenze e dei diversi gradi di complessità, le relazioni analitiche che esprimono il coefficiente di diffusione e soprattutto i coefficienti di *drift* dell'equazione di Langevin per il moto di una particella Lagrangiana in un *PBL* convettivo o stabile evidenziano una dipendenza diretta e complessa da alcune delle grandezze che descrivono la turbolenza del *PBL*. In particolare, se si prende a riferimento il modello di Thomson o quello di Rotach, entrambi tridimensionali, per poter simulare effettivamente il movimento delle particelle, è necessario conoscere sicuramente il campo tridimensionale del vento medio ed i campi della varianza delle tre componenti del moto e del tasso di dissipazione medio di energia cinetica turbolenta (o in alternativa i campi del Tempo Integrale di Scala). Inoltre, nel caso di *PBL* convettivo, è necessaria la conoscenza almeno della distribuzione spaziale del momento terzo e quarto della componente verticale del moto w . Da dove ottenere tutte queste informazioni?

Il metodo più diretto e più immediato per ottenere tutte queste informazioni è farle produrre da un modello meteorologico prognostico dotato di opportuna chiusura (che dovrà essere almeno una della famiglia Mellor-Yamada). Di tutto ciò si è ampiamente trattato al Cap.5. Come abbiamo visto, la cosa non è semplice e richiede modelli prognostici di *PBL* piuttosto sofisticati e complessi. Tuttavia, se non è mai un problema ottenere da un modello meteorologico i campi medi delle componenti del moto, i profili verticali di varianza della componente verticale del moto e , con qualche difficoltà, i profili verticali del tasso medio di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta, non sempre è possibile ottenere informazioni sui momenti di ordine superiore. Come sia possibile ottenere ciò lo si può vedere considerando quanto viene fatto col modello TAMPM (Hurley, 2008). E comunque non sempre si è nelle condizioni di poter utilizzare un modello meteorologico prognostico di tale complessità.

Come si è visto al Cap. 8, un metodo alternativo per descrivere la struttura turbolenta specialmente verticale di un *PBL*, convettivo o stabile, è quello di utilizzare le Relazioni di Similitudine, metodo che di fatto è il più utilizzato nella pratica corrente. In sostanza, una volta noto ad un certo istante il valore nel *SL* dei parametri descrittivi della turbolenza, cioè di u_* e di H_0 e nota l'estensione verticale del *PBL* (convettivo o stabile) z_i , le relazioni di Similitudine si incaricano di determinare il profilo verticale delle variabili richieste dalle relazioni per il coefficiente di *drift* e di diffusione. Non vanno mai dimenticati due problemi insiti nell'utilizzo delle relazioni di Similitudine. Il primo sta nel fatto che tutte le relazioni di Similitudine, per il *SL* o per l'intero *PBL*, si riferiscono senza eccezioni a situazioni caratterizzate da spiccata omogeneità orizzontale (non valgono a priori in terreno complesso) e sono sostanzialmente stazionarie. La loro applicazione in situazioni differenti è problematica e, a rigore, non corretta. Il secondo problema è legato proprio al concetto di Similitudine. Una relazione di Similitudine, come si è visto al Cap.8, definisce l'esistenza di una relazione funzionale derivante da alcune considerazioni fisiche (che definiscono le variabili chiave da prendere in considerazione) e soprattutto da ragionamenti dimensionali. Invariabilmente, ci sono da definire i dettagli delle diverse Funzioni Universali presenti in queste relazioni, dettagli che si possono ottenere solo avendo a disposizione dati sperimentali. Se nel *SL*

le misure sono relativamente semplici ed abbondanti, cosa che ha consentito di ottenere Funzioni Universali relativamente affidabili per lo meno in situazioni non altamente convettive e non profondamente stabili (si pensi alle ben note Funzioni Universali per il profilo del vento e della temperatura media, per le varianze delle componenti del moto, ecc.), in quota misurare è ancora un problema e le varie relazioni di Similarità utilizzabili possono far riferimento ad un numero limitato di evidenze sperimentali. Le correlazioni che presenteremo qui di seguito di fatto si riferiscono ad un numero limitato di campagne sperimentali in atmosfera reale (si vedano ad esempio i lavori di Izumi e Caughey, 1976; di Lenschow e al, 1980; di Brost e al, 1982, Young, 1988), ad alcune misure sistematiche realizzate in laboratorio (per esempio: Willis e Deardorff, 1974; Hibberd e Sawford, 1994; Luhar e al, 1996) e, recentemente da simulazioni numeriche realizzate con sofisticati modelli *LES* e *DNS*. L'eterogeneità insita in queste misure, peraltro scarse nelle situazioni ad elevata stabilità, e le diverse metodologie utilizzate per ottenerle fanno sì che le Relazioni di Similarità prodotte dai diversi Autori siano spesso piuttosto differenti tra di loro, anche se formalmente basate sulla medesima base informativa. Per renderci conto di ciò, è interessante osservare la Fig. 22.9 in cui sono raccolte molte delle informazioni disponibili per la varianza σ_w^2 (che sicuramente è la variabile turbolenta di cui si possiede la maggior disponibilità sperimentale) e per il momento terzo di w nelle situazioni convettive.

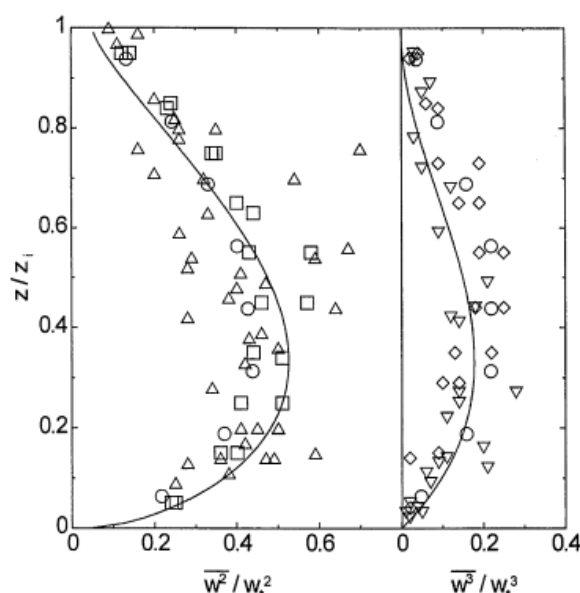


Fig.22.9: misure di varianza e di momento terzo della componente verticale del moto. Triangoli: Young (1988), Triangoli rovesciati: Lenschow e al. (1980). Cerchi: Luhar e al. (1996). Quadrati: Willis e Deardorff (1974). Losanghe: Baerentsen e Berkowicz (1984)

In questa figura sono presentate sia misure ottenute nel *PBL* reale sia misure ottenute in laboratorio ed è immediato constatare come il profilo verticale delle due grandezze (normalizzate dalla velocità convettiva di scala w_*) sia *intuibile* anche se la dispersione dei dati a tutte le quote (normalizzate da z_i) sia notevolmente elevata. Da qui il sorgere di Relazioni di Similarità diverse tra loro la cui appropriatezza nell'impiego in un modello Lagrangiano a particelle può essere giudicata solo in base alla bontà delle ricostruzioni delle concentrazioni medie realizzate da quest'ultimo. A questo proposito, esempi di lavori in cui vengono messi a confronto metodologie diverse per determinare il coefficiente di *drift* dell'equazione di Langevin in condizioni convettive e Relazioni di Similarità diverse per esprimere i profili verticali delle principali variabili turbolente sono Ferrero e al. (1997) e Trini Castelli e Anfossi (1997). Va poi rilevato che le informazioni disponibili per determinare la turbolenza nelle situazioni stabili sono tutt'oggi ancora molto scarse e perciò la Relazioni di Similarità per un *PBL* stabile soffrono di un elevato grado di incertezza.

Nonostante le limitazioni, le relazioni di Similarità per i profili verticali costituiscono ancora oggi lo strumento principale con cui esprimere alle varie quote (nel *PBL* o al di sopra di esso) il coefficiente di *drift* e di diffusione da impiegare nelle equazioni di Langevin. Nel Cap.8 sono state presentate molte di queste relazioni di Similarità, ma qui di seguito presentiamo una rassegna di esse specificatamente finalizzata all'impiego nei modelli Lagrangiani a particelle. Per essere più specifici, verranno presentati alcuni gruppi di relazioni che sono state effettivamente impiegate o in modelli operativi o in lavori di ricerca di ampio respiro. Per prime presenteremo le relazioni per il profilo verticale della varianza delle componenti orizzontali del moto (u e v) e quelle per la componente verticale w . Successivamente presenteremo le relazioni di profilo per il tasso medio di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ϵ , in alternativa a quest'ultima variabile, quelle per i Tempi Integrali di Scala. Infine, presenteremo le relazioni per il momento terzo, per il momento quarto e per la covarianza tra la componente u e la componente w .

22.5.1 PARAMETRIZZAZIONI PER IL PROFILO DI VARIANZA DELLA COMPONENTE VERTICALE DEL MOTO

È conveniente presentare in gruppi omogenei le relazioni di profilo utilizzate dai diversi Autori che già hanno verificato la loro correttezza applicativa. Nelle relazioni che definiscono il coefficiente di *drift* sia nelle situazioni convettive che in quelle stabili è presente la derivata rispetto alla quota di σ_w^2 : dato che tutte le relazioni di profilo presentate una forma analitica relativamente semplice, la loro derivazione non presenta certo un problema insormontabile.

a) Parametrizzazione di Ryall e Maryon (1998)

Le relazioni di Similarità per la varianza della componente verticale del moto presentate nel lavoro di Ryall e Maryon (1998) ed utilizzate operativamente nel modello di dispersione NAME derivano principalmente dalle attività sperimentali di Brost e al. (1982) e di laboratorio di Hibberd e Sawford (1994) per quanto attiene alle situazioni convettive, mentre per le situazioni stabili gli Autori fanno riferimento ad Hanna (1982). Le simulazioni prodotte dal modello NAME impiegando queste relazioni di Similarità sono state confrontate sistematicamente con osservazioni sperimentali che hanno confermato la loro bontà.

Nelle situazioni stazionarie ed orizzontalmente omogenee, la relazione analitica che descrive il profilo verticale della varianza σ_w^2 , in situazioni orizzontalmente omogenee e stazionarie, dipende dalle condizioni di stabilità del *PBL*. Ricordando che nelle situazioni non convettive la velocità convettiva di scala w^* è nulla, la relazione di profilo per σ_w^2 , valida sia in condizioni convettive che in condizioni stabili, è la seguente:

$$\sigma_w^2 = 1.2 \cdot w_*^2 \cdot \left(1 - 0.9 \frac{z}{z_i}\right) \cdot \left(\frac{z}{z_i}\right)^{2/3} + \left(1.8 - 1.4 \frac{z}{z_i}\right) \cdot u_*^2 \quad [22.95a]$$

Nelle situazioni stabili, una relazione alternativa è quella proposta da Hanna (1982):

$$\sigma_w^2 = 1.69 \cdot u_*^2 \cdot \left(1 - \frac{z}{z_i}\right)^2 \quad [22.95b]$$

Oltre la sommità del *PBL*, quindi nell'atmosfera libera, si ipotizza un valore costante per σ_w pari a $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ed un suo gradiente verticale nullo.

b) Parametrizzazione di Rodean (1996)

Nella pubblicazione monografica di Rodean (1996), in cui viene presentata per la prima volta in maniera sistematica la teoria della modellizzazione Lagrangiana a particelle, viene dato ampio spazio alle parametrizzazioni per i profili verticali dei parametri di turbolenza richiesti dalle relazioni che esprimono analiticamente il coefficiente di *drift* ed il coefficiente di diffusione dell'equazione di Langevin. Queste parametrizzazioni sono la sintesi realizzata dall'Autore di

parametrizzazioni parziali allora già esistenti basate su differenti basi sperimentali. Si rimanda direttamente al lavoro citato per riferimenti relativi.

Indicando con L è la lunghezza di Monin-Obukhov, la relazione che descrive il profilo verticale della varianza della componente del moto risulta data, sia nelle condizioni convettive che in quelle stabili, dalla relazione seguente:

$$\frac{\sigma_w^2}{u_*^2} = 1.96 \cdot \left(1 - \frac{z}{z_i}\right)^{3/2} + C \cdot \left[\left(\frac{z}{z_i}\right) \cdot \left(\frac{z_i}{-L}\right)\right]^{2/3} \cdot \left(1 - 0.8 \frac{z}{z_i}\right)^2 \quad [22.95c]$$

dove C è nulla nelle situazioni stabili, mentre risulta pari a 2.4 nelle situazioni convettive.

Oltre la sommità del *PBL*, quindi nell'atmosfera libera, si ipotizza un valore costante per σ_w e pari a $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ed un suo gradiente verticale nullo.

c) Parametrizzazione di Hanna (1982)

Nel 1982 Hanna presentò una parametrizzazione completa della turbolenza del *PBL* sia nelle condizioni convettive che in quelle stabili e tale parametrizzazione ancora oggi è una delle più utilizzate nei modelli Lagrangiani a particelle operativi.

Per stimare σ_w sulla base di u_* , L e z_i l'Autore ha presentato una parametrizzazione che assume forme funzionali differenti a seconda della quota relativa (z/z_i) che si prende in considerazione. In particolare, nelle situazioni convettive si ha che:

$$\begin{aligned} \sigma_w &= 0.96 \cdot w_* \left[\frac{3z}{z_i} - \frac{L}{z_i} \right]^{1/3} & z/z_i < 0.03 \\ \sigma_w &= w_* \cdot \text{Min} \left\{ 0.96 \cdot \left[\frac{3z}{z_i} - \frac{L}{z_i} \right]^{1/3} ; 0.763 \frac{z^{0.175}}{z_i} \right\} & 0.03 < z/z_i \leq 0.4 \\ \sigma_w &= 0.722 \cdot w_* \left[1 - \frac{z}{z_i} \right]^{0.207} & 0.4 < z/z_i \leq 0.96 \\ \sigma_w &= 0.37 \cdot w_* & 0.96 < z/z_i \leq 1 \end{aligned} \quad [22.95d]$$

Nelle situazioni stabili invece la relazione di Similarità prende la forma seguente:

$$\sigma_w = 1.3 \cdot u_* \cdot \left(1 - \frac{z}{z_i}\right) \quad [22.95e]$$

d) Parametrizzazione di Mayer e al (2008)

A differenza delle precedenti, questa parametrizzazione fornisce una relazione analitica per la deviazione standard della componente verticale del moto e non per la varianza. Ricordando che nelle situazioni stabili, per convenzione si considera nulla la velocità convettiva di scala, in ogni situazione di stabilità vale la relazione seguente:

$$\sigma_w = \left\{ \left[1.3u_* \cdot \exp\left(-\frac{z}{z_i}\right) \right]^3 + \left[1.3w_* \cdot \left(\frac{z}{z_i}\right)^{1/3} \left(1 - 0.8 \frac{z}{z_i}\right) \right]^3 \right\}^{1/3} \quad [22.95f]$$

Anche in questo caso, le correlazioni valgono solo entro il *PBL*. Al di sopra si devono utilizzare i valori di default per le varianze dati in precedenza.

e) Parametrizzazione di Rotach, Gryning e Tassone (1996)

Una volta definita la grandezza $\zeta = z/z_i$, il profilo verticale della varianza della componente verticale del moto è espresso dalla relazione analitica seguente, valida in ogni condizione di stabilità:

$$\sigma_w^2 = 1.5 \cdot \zeta^{2/3} \exp[-2\zeta] \cdot w_*^2 + (1.7 - \zeta) \cdot u_*^2 \quad [22.95g]$$

che vale fino a $\zeta \leq 1.1$. Al di sopra la deviazione standard viene posta pari a 0.1 ms^{-1} .

f) Altre parametrizzazioni proposte per le situazioni convettive

Molti lavori di ricerca sono stati realizzati considerando solo le situazioni convettive ed in essi spesso sono state adottate apposite parametrizzazioni per il profilo verticale della varianza della componente verticale del moto. Senza particolari dettagli, qui di seguito vengono riportate tali parametrizzazioni, utilizzando per brevità $\zeta = z/z_i$

Franzese, Luhar e Borgas (1999)

$$\frac{\sigma_w^2}{w_*^2} = 0.05 + 1.7 \cdot \zeta^{2/3} (1 - \zeta)^{4/3} \quad [22.96a]$$

Weil (1990, 1992)

$$\frac{\sigma_w^2}{w_*^2} = \left[\frac{u_*^3}{w_*^3} (1.6 - \zeta)^{3/2} + 1.2\zeta(1 - 0.98\zeta)^{3/2} \right]^{2/3} \quad [22.96b]$$

Luhar e Britter (1989)

$$\frac{\sigma_w^2}{w_*^2} = 1.1 \cdot \zeta^{2/3} (1 - \zeta)^{2/3} \left[1 - \frac{4(\zeta - 0.3)}{2 + |\zeta - 0.3|^2} \right] \quad [22.96c]$$

Baerentsen e Berkowicz (1984)

$$\frac{\sigma_w^2}{w_*^2} = 1.54 \cdot \zeta^{2/3} \exp[-2\zeta] \quad [22.96d]$$

Hurley e Physick (1993)

$$\sigma_w = 0.6 \cdot w_* \quad [22.96e]$$

22.5.2 PARAMETRIZZAZIONI PER IL PROFILO DI VARIANZA DELLE COMPONENTI ORIZZONTALI DEL MOTO

Le misure che si riferiscono al profilo verticale della varianza delle componenti orizzontali del moto sono molto scarse. Nonostante ciò, sono state proposte alcune relazioni di Similarità che, alla luce dei risultati ottenuti, possono essere impiegate con ragionevole confidenza.

a) Parametrizzazione di Ryall e Maryon (1998)

Gli Autori hanno ritenuto identiche le varianze delle componenti orizzontali del moto alla varie quote z entro il *PBL*. In particolare, essi hanno proposto la relazione seguente, valida sia in condizioni convettive che in situazioni stabili, ricordando che w_* è diverso da zero solo quando è presente la convettività:

$$\sigma_u^2 = \sigma_v^2 = 0.4 \cdot w_*^2 + \left(5 - 4 \frac{z}{z_i} \right) u_*^2 \quad [22.97a]$$

Al di sopra del *PBL* gli Autori consigliano un valore costante pari a $0.06 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$.

b) Parametrizzazione di Rodean (1996)

Sempre ricordando che w_* è non nullo solo in condizioni convettive, l'Autore, sulla base di diverse evidenze sperimentali, propone la relazione di profilo seguente per σ_u^2 e σ_v^2 ritenute identiche:

$$\frac{\sigma_u^2}{u_*^2} = \frac{\sigma_v^2}{u_*^2} = 4.5 \left(1 - \frac{z}{z_i} \right)^{3/2} + C \left(\frac{z}{-L} \right)^{2/3} \quad [22.97b]$$

dove la costante C è nulla nelle situazioni stabili e pari a 0.6 nelle situazioni convettive. Va

osservato che questa relazione presenta delle evidenti criticità alla sommità del *PBL* dove si annulla nelle condizioni stabili.

c) Parametrizzazione di Hanna (1982)

Nelle situazioni convettive σ_u e σ_v vengono ritenute identiche alle diverse quote entro il *PBL* e la relazione proposta è la seguente:

$$\frac{\sigma_u}{u_*} = \frac{\sigma_v}{u_*} = \left(12 + \frac{z_i}{2 \cdot |L|}\right)^{1/3} \quad [22.97c]$$

Mentre nelle situazioni stabili la relazione proposta è di tipo lineare e leggermente diversa per le due varianze. In particolare:

$$\frac{\sigma_u}{u_*} = \frac{\sigma_v}{u_*} = C \cdot \left(1 - \frac{z}{z_i}\right) \quad [22.97d]$$

dove la costante C vale 2.0 per σ_u e 1.3 per σ_v .

d) Parametrizzazione di Mayer e al (2008)

Anche in questo caso le due componenti orizzontali del moto presentano alle varie quote una varianza lievemente diversa dovuta al diverso contributo meccanico. In ogni condizione di stabilità vale la relazione seguente:

$$\begin{aligned} \sigma_u &= [(2.4 \cdot u_*)^3 + (0.59 \cdot w_*)^3]^{1/3} \exp\left(-\frac{z}{z_i}\right) \\ \sigma_v &= [(1.8 \cdot u_*)^3 + (0.59 \cdot w_*)^3]^{1/3} \exp\left(-\frac{z}{z_i}\right) \end{aligned} \quad [22.97e]$$

e) Parametrizzazione di Rotach, Gryning e Tassone (1996)

Gli Autori ritengono anche in questo caso che le due componenti orizzontali del moto abbiano varianza lievemente differente e presentano relazioni differenti a seconda della stabilità del *PBL*. In particolare, nelle situazioni convettive:

$$\sigma_{u,v}^2 = 0.35 \cdot w_*^2 + u_*^2 \left(C_1 - C_2 \frac{z}{z_i}\right) \quad [22.97f]$$

dove le costanti C_1 e C_2 valgono rispettivamente 5 e 4 per la componente u e 2 e 1 per la componente v . Quando si è attorno alla adiabaticità ($|L| > 9000$ m), esse si riducono alla forma seguente:

$$\sigma_{u,v}^2 = u_*^2 \left(C_1 - C_2 \frac{z}{z_i}\right) \quad [22.97g]$$

Quando, infine si è in situazioni stabili, la relazione risulta espressa come:

$$\sigma_{u,v}^2 = C \cdot u_*^2 \left(1 - \frac{z}{z_i}\right)^{3/2} \quad [22.97h]$$

dove la costante C assume il valore 4.2 per u ed il valore 2.9 per v . Anche in questo caso il valore delle deviazioni standard da considerare al di sopra del *PBL* può essere posto a 0.1 ms^{-1} .

22.5.3 PARAMETRIZZAZIONE PER IL PROFILO DELLO STRESS TURBOLENTO

Pochi sono i metodi di stima del coefficiente di *drift* che richiedono la conoscenza del profilo verticale della covarianza tra la componente longitudinale del moto u e la componente verticale w per stabilire un accoppiamento tra la dispersione longitudinale della particella Lagrangiana e quella verticale. Le misure sperimentali disponibili per la determinazione di una Relazione di similarità sono veramente poche e perciò la relazione seguente deve essere vista come una

necessaria approssimazione. De Haan e Rotach (1998) hanno proposto la relazione seguente valida sia nelle condizioni convettive che in quelle stabili:

$$\overline{u'w'} = -u_*^2 \left(1 - \frac{z}{z_i}\right)^\alpha \cdot \Psi^{-1} \quad [22.98a]$$

dove l'esponente α assume i valori 1 e 3/2 rispettivamente nelle situazioni convettive e adiabatiche e stabili. La funzione Ψ presente in questa relazione modifica il profilo originario, consentendo allo stress di restare approssimativamente costante nella *SL*. Una volta definita ξ come:

$$\xi = 10 \left(\sqrt{\frac{z}{z_i}} - 0.5 \right) \quad [22.98a]$$

e la funzione *logit* come:

$$\text{logit}(\xi) = \frac{\exp(\xi)}{1 + \exp(\xi)} \quad [22.98b]$$

la funzione Ψ è data dalla relazione seguente:

$$\Psi^{-1} = \text{logit}(\xi) + \{1 - \text{logit}(\xi)\} \cdot \left(1 - \frac{z}{z_i}\right)^\alpha \quad [22.98c]$$

22.5.4 PARAMETRIZZAZIONE DEL PROFILO DEI MOMENTI DI ORDINE SUPERIORE

Una degli elementi ricorrenti nella formulazione del coefficiente di *drift* dell'equazione di Langevin in condizioni convettive è il momento terzo della componente del moto w . Inoltre, nella formulazione di Franzese e al. (1999) è presente anche il momento quarto di w . Entrambe queste caratteristiche statistiche della turbolenza del *PBL* convettivo sono ben difficili da misurare, soprattutto lontano dal suolo, e ben poco si sa in proposito. Alla fine, si può far riferimento solo su quanto riportato nei lavori di De Baas e al. (1986), Luhar e Britter (1989), Sorbjan (1990), Weil (1990) e di Rotach e al. (1996).

Per il momento terzo della componente verticale w del moto:

- una relazione proposta è del tipo:

$$\frac{\overline{w^3}}{w_*^3} = C \cdot \left(\frac{z}{z_i}\right) \cdot \left(1 - \frac{z}{z_i}\right)^2 \quad [22.99a]$$

dove la costante C vale 1.3 per Rotach e al. (1996) e 1.1 per Franzese e al. (1999);

- un'altra relazione ha la forma seguente Weil (1990;1992)

$$\frac{\overline{w^3}}{w_*^3} = C_1 \cdot \left(\frac{z}{z_i}\right) \cdot \left(1 - C_2 \frac{z}{z_i}\right) \quad [22.99b]$$

dove C_1 e C_2 assumono i valori 0.64 e 1 per Weil (1990;1992) e 0.72 e 1/3 per Luhar e Britter (1989);

- due ulteriori relazioni sono state proposte da Baerentsen e Berkowicz (1984). Esse sono rispettivamente:

$$\frac{\overline{w^3}}{w_*^3} = 0.8 \cdot \left(\frac{z}{z_i}\right) \cdot \left(1 - \frac{z}{z_i}\right) \cdot \left(1 + \frac{2}{3} \frac{z}{z_i}\right)^{-1} \quad [22.99c]$$

$$\frac{\overline{w^3}}{w_*^3} = \left[\frac{-1.2 \cdot (z/z_i)^2 - 3.6(z/z_i) + 1.8}{((z/z_i) + 1.5)^2} \right] \quad [22.99d]$$

- nel lavoro di De Bass e al. (1986) è stata proposta la relazione:

$$\frac{\overline{w^3}}{w_*^3} = 1.4 \cdot \left(\frac{z}{z_i}\right) \cdot \exp\left(-2.5 \frac{z}{z_i}\right) \quad [22.99e]$$

Tutti i metodi che richiedono il momento quarto della componente verticale del moto, di cui praticamente non si hanno misure in un *PBL* reale, ipotizzano che il profilo relativo sia legato a quella della varianza della componente verticale del moto dalla relazione:

$$\overline{w^4} = 3.5 \cdot [\sigma_w^2(z)]^2 \quad [22.100]$$

22.5.5 PARAMETRIZZAZIONE DEL PROFILO DEL TASSO MEDIO DI DISSIPAZIONE DI ENERGIA CINETICA TURBOLENTA

Concludiamo questa rassegna sulle relazioni di Similarità trattando il profilo verticale del tasso medio di dissipazione di energia cinetica turbolenta, parametro di difficile stima anche entro il *SL* impiegando strumentazione al suolo. Qui di seguito presentiamo alcune delle relazioni effettivamente impiegate e presentate in Letteratura:

a) Parametrizzazione di Ryall e Maryon (1998)

Facendo riferimento ai lavori di Luhar e Britter (1989) e di Grant (1992), la relazione generale che esprime alle varie quote d'interesse il tasso medio di dissipazione di energia cinetica turbolenta, sia in condizioni convettive che in situazioni stabili (quando w_* è nullo), è la seguente:

$$\varepsilon = \frac{w_*^3}{z_i} \cdot \left[1.5 - 1.2 \left(\frac{z}{z_i}\right)^{1/3} \right] + \frac{u_*^3}{kz} \left(1 - 0.8 \left(\frac{z}{z_i}\right) \right) \quad [22.101a]$$

Al di sopra del *PBL*, ad ε può essere attribuito un valore costante e pari a $0.05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$. Ciò comporta un tempo Lagrangiano di decorrelazione T_{Lz} dell'ordine delle centinaia di secondi.

b) Parametrizzazione di Rodean (1996)

Nella rassegna di Rodean è stata proposta la relazione di profilo seguente basata sulle evidenze sperimentali e di laboratorio disponibili. In particolare, nelle situazioni convettive questa relazione risulta così espressa:

$$\varepsilon = \frac{u_*^3}{kz} \left\{ 1 + 0.75 \left(\frac{z}{z_i}\right) \cdot \left(\frac{z_i}{-L}\right) \right\} \left(1 - 0.85 \frac{z}{z_i} \right)^{3/2} + 0.3 \frac{u_*^3}{k} \left(\frac{1}{-L} \right) \quad [22.101b]$$

mentre nelle situazioni stabili si ha che:

$$\varepsilon = \frac{u_*^3}{kz} \left\{ 1 + 3.7 \left(\frac{z}{z_i}\right) \cdot \left(\frac{z_i}{L}\right) \right\} \left(1 - 0.85 \frac{z}{z_i} \right)^{3/2} \quad [22.101c]$$

È facile verificare che le due relazioni convergono verso il medesimo valore quando $|1/L|$ tende a zero. Al di sopra del *PBL*, ad ε può essere attribuito un valore costante e pari a $0.05 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ s}^{-3}$. Anche in questo caso ciò comporta un tempo Lagrangiano di decorrelazione T_{Lz} dell'ordine delle centinaia di secondi.

c) Parametrizzazione di Hanna (1982)

Invece di fornire delle relazioni per il tasso medio di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta, l'Autore ha scelto di sostituire tale parametro con il Tempo Lagrangiano caratteristico di Scala, diverso per le tre componenti del moto T_{Lu} , T_{Lv} e T_{Lw} .

Se z_0 è la rugosità superficiale, T_{Lw} risulta espresso dalle relazioni seguenti a seconda della quota relativa del *PBL* a cui ci si riferisce. In particolare, nelle situazioni convettive si ha che:

$$\begin{aligned}
T_{Lw} &= 0.1 \frac{z}{\sigma_w} \cdot \frac{1}{0.55 + 0.38 \cdot (z - z_0)/L} & \frac{z}{z_i} < 0.1 & \text{ AND } -\frac{z - z_0}{L} < 1 \\
T_{Lw} &= 0.59 \frac{z}{\sigma_w} & \frac{z}{z_i} < 0.1 & \text{ AND } -\frac{z - z_0}{L} > 1 \\
T_{Lw} &= 0.15 \frac{z_i}{\sigma_w} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{5z}{z_i}\right) \right] & \frac{z}{z_i} > 0.1 &
\end{aligned} \quad [22.101d]$$

mentre nelle situazioni stabili si ha invece che:

$$T_{Lw} = 0.1 \frac{z_i}{\sigma_w} \left(\frac{z}{z_i} \right)^{0.8} \quad [22.101e]$$

Per i Tempi Integrali di Scala delle due componenti orizzontali del moto sono state fornite analoghe relazioni di profilo. In particolare. Nelle situazioni convettive:

$$T_{Lu,v} = 0.15 \frac{z_i}{\sigma_{u,v}} \quad [22.101f]$$

mentre nelle situazioni stabili:

$$T_{Lu,v} = C \cdot \frac{z}{\sigma_{u,v}} \left(\frac{z}{z_i} \right)^{0.5} \quad [22.101g]$$

dove la costante C vale 0.15 per la componente u e 0.07 per la componente v .

d) Parametrizzazione di Mayer e al (2008)

In questo caso la relazione di Similarità che consente la quantificazione del profilo verticale di ε nelle situazioni convettive risulta essere la seguente:

$$\varepsilon = \text{Max} \left\{ \frac{u_*^3}{kz}; \frac{u_*^3}{kz} \left[\left(1 - \frac{z}{z_i} \right)^2 + 2.5 \frac{kz}{z_i} \right] + \frac{w_*^3}{z_i} \left[1.5 - 1.3 \left(\frac{z}{z_i} \right)^{1/3} \right] \right\} \quad [22.101h]$$

mentre nelle situazioni stabili si ha che:

$$\varepsilon = \frac{u_*^3}{kz} \cdot \left(1 + 4 \frac{z}{z_i} \right) \quad [22.101i]$$

e) Parametrizzazione di Rotach, Gryning e Tassone (1996)

Facendo riferimento a Stockl (2015), il tasso medio di dissipazione di energia cinetica turbolenta varia con la quota all'interno del PBL e dipende dalla sua stabilità. In particolare, vicino all'adiabaticità, quando $|L| > 9000$ m, vale la relazione seguente:

$$\varepsilon = \frac{u_*^3}{kz} \quad [22.101j]$$

In condizioni convettive, combinando precedenti correlazioni proposte nei lavori di Luhar e Britter (1989), Brost e al. (1982) e Grant (1992) si ha che:

$$\varepsilon = \frac{u_*^3}{z_i} \left(1.07 \cdot \frac{(1 - z/z_i)^2}{kz/z_i} \right) + \frac{w_*^3}{z_i} (1.5 - 1.2 \cdot (z/z_i)^{1/3}) \quad [22.101k]$$

In condizioni stabili, invece, vale la relazione seguente:

$$\varepsilon = \frac{3.7 u_*^3 (1 - z/z_i)}{k L_L} \quad [22.101l]$$

dove:

$$L_L = \frac{L}{1 - z/z_i} \quad [22.101m]$$

Queste relazioni valgono fino a $z/z_i \leq 1.1$. Al di sopra il tasso di dissipazione media di energia cinetica turbolenta a $0.05 \cdot 10^{-3}$.

f) Altre parametrizzazioni proposte per le situazioni convettive

Molti lavori di ricerca sono stati realizzati considerando solo le situazioni convettive ed in essi spesso sono state adottate parametrizzazioni per il profilo verticale del tasso medio di dissipazione di energia cinetica turbolenta. Senza particolari dettagli, qui di seguito vengono riportate tali parametrizzazioni. Per brevità $\zeta = z/z_i$

Franzese, Luhar e Borgas (1999)

$$\varepsilon = 0.4 \frac{w_*^3}{z_i} \quad [22.102a]$$

Weil (1990, 1992)

$$\varepsilon = \frac{w_*^3}{z_i} \cdot \{1.15 \cdot \exp(-12.5\zeta) - 0.2 \cdot \exp[-50(1 - \zeta)] + 0.3\} \quad [22.102b]$$

Luhar e Britter (1989)

$$\varepsilon = \frac{w_*^3}{z_i} [1.5 - 1.2(\zeta)^{1/3}] \quad [22.102c]$$

Hurley e Physick (1993)

$$\varepsilon = 0.6 \frac{w_*^3}{z_i} \quad [22.102d]$$

22.6 LE CONDIZIONI ALLA FRONTIERA

Finora abbiamo considerato il movimento delle particelle Lagrangiane in uno spazio fisico illimitato e quindi non esisteva alcun tipo di *frontiera* al moto. In una situazione di interesse pratico, però, si è costretti a considerare la dispersione delle particelle in un dominio di calcolo tridimensionale di dimensioni finite che, per esempio, può essere costituito da un parallelepipedo con base inferiore coincidente con il suolo (per semplicità piatto ed orizzontale) e la cui base superiore è posta ad una quota superiore all'estensione massima del PBL (z_i). È quindi necessario definire il comportamento del moto delle particelle Lagrangiane in presenza di frontiere sia orizzontali che verticali e lo faremo considerando un terreno piatto (senza quindi la presenza di orografia) ed ipotizzeremo, inoltre, che siano assenti processi di deposizione (secca o umida). Come sottolineato da Rodean (1996, Cap. 11), questo tema ha ricevuto poca attenzione da parte degli studiosi e a torto, visto che un modo non corretto di trattare il moto delle particelle in corrispondenza delle frontiere (soprattutto quella inferiore) può portare alla violazione della *Well-Mixed-Condition* con conseguenti errori nella stima della concentrazione in corrispondenza delle stesse.

Per evitare complicazioni, non considereremo casi molto complessi quali la dispersione delle particelle Lagrangiane in aree urbane caratterizzate da una complessa geometria degli edifici e la dispersione nella *canopy* vegetale. Per quanto riguarda la dispersione in aree ad orografia complessa (ma non di complessità estrema), l'uso delle coordinate *terrain following* riconduce la discussione, di fatto, alla dispersione di particelle in terreno piatto.

22.6.1 LE FRONTIERE LATERALI

Con le limitazioni appena introdotte, in ogni applicazione pratica, il dominio di calcolo è un

parallelepipedo di dimensioni laterali L_x e L_y e di dimensione verticale L_z . Se consideriamo il movimento orizzontale delle masse d'aria in coordinate cartesiane (o in coordinate *terrain following* nel caso di presenza di orografia), notiamo subito che esse *percorreranno* il dominio di calcolo indisturbate. In sostanza, in assenza di orografia o di ostacoli, il movimento orizzontale delle masse d'aria è senza limitazioni particolari. Se in queste masse d'aria si muovono particelle Lagrangiane, anche il loro moto resterà indisturbato e quindi le condizioni al contorno relative alla superficie laterale del dominio di calcolo sono facilmente definibili: *se una particella supera nel suo moto tali frontiere viene considerata definitivamente persa dal modello*. Inoltre, se il modello non tiene conto di sorgenti collocate al suo esterno, *il flusso di particelle entranti lateralmente nel dominio non può che essere nullo*.

22.6.1 LA FRONTIERA INFERIORE

Delle due frontiere che limitano il movimento verticale delle particelle, per prima cosa consideriamo la frontiera inferiore del dominio di calcolo normalmente costituita dal suolo: essa è inevitabilmente una frontiera rigida che si interpone al moto delle particelle. La sua presenza comporta una improvvisa variazione del vettore velocità delle diverse particelle tale per cui le stesse non possono attraversare la frontiera. In pratica, il flusso verticale di particelle al suolo deve essere inevitabilmente nullo, ovviamente in assenza dei fenomeni di deposizione secca ed umida. Quindi, raggiunto il suolo, le particelle verranno riflesse in qualche modo ricordando che prioritariamente deve essere soddisfatta la condizione di flusso verticale nullo ed in secondo luogo le particelle riflesse dovranno soddisfare la *Well-Mixed-Condition*. Se soddisfare la condizione di flusso verticale nullo non è poi così difficile, molto più complesso è soddisfare la *Well-Mixed-Condition*, come ben mostrato dal lavoro teorico di Wilson e Flesch (1993) e di Nasstrom e Ermak (1999).

Se conoscessimo esattamente i campi turbolenti di moto dell'aria anche a distanze dal suolo arbitrariamente piccole, il meccanismo stocastico che muove le particelle sarebbe del tutto sufficiente ad assicurare una riflessione al suolo che soddisfi le condizioni volute. Il problema è che lo strato di aria dello spessore dell'ordine della lunghezza di rugosità z_0 è inaccessibile sia alle misure sia alle considerazioni teoriche e, come abbiamo visto in precedenza (si ricordi quanto presentato al punto 8.3.9), per descriverne le proprietà di fatto si estrapola la Teoria della Similitudine di Monin-Obukhov fino alla quota $z = 0$. In pratica è decisamente realistico far sì che tutti i profili rilevati, quello della velocità media del vento, quelli delle diverse deviazioni standard delle componenti del moto e quello del tasso di dissipazione di energia cinetica turbolenta, diminuiscano fino ad annullarsi al suolo. Come mostrato da Wilson e Flesch (1993), ciò è concettualmente possibile, ma richiede che il *time-step* Δt usato nell'equazione di Langevin per le componenti del moto (in particolare per quella verticale) si riduca sempre di più con conseguenti tempi di calcolo elevatissimi, al limite infiniti. Inoltre, l'edificio teorico del Modello a Particelle prescrive, come si è visto, che il *time-step* resti ben superiore al Tempo Caratteristico di Kolmogorov. È quindi inevitabile individuare meccanismi di riflessione realistici ma che comunque non richiedano sforzi computazionali eccessivi.

22.6.1.1 La riflessione perfetta

Il meccanismo più semplice pensabile è che una particella, raggiunta la superficie, venga riflessa in maniera perfetta, cioè come risulta per un punto materiale della Cinematica che urti in modo completamente elastico una superficie rigida.

Consideriamo una generica particella Lagrangiana che, alla fine di uno spostamento durante l'intervallo temporale Δt , si troverebbe ad avere una velocità verticale w_i e *teoricamente* si troverebbe ad una quota $z_c < z_b$, dove z_b è la quota a cui si trova la superficie di base del dominio di calcolo (*quota orografica*). Ovviamente tale particella non potrà penetrare nel suolo e subirà una riflessione perfetta, ponendosi alla quota z_r con una velocità verticale w_r , date dalle relazioni:

$$\begin{aligned} z_r &= 2z_b - z_c \\ w_r &= -w_i \end{aligned} \quad [22.103]$$

Questo meccanismo, estremamente semplice, rispetta ovviamente la condizione di flusso verticale nullo di particelle all'interfaccia aria-suolo, ma non è detto che soddisfi la *Well-Mixed-Condition*. Nel complesso lavoro di Wilson e Flesch (1993), approfondito da Rodean (1996), viene mostrato come tale meccanismo risulti effettivamente corretto solo se la *pdf* che descrive la turbolenza del fluido è Gaussiana, cioè è valido solo in condizioni stabili, adiabatiche e leggermente convettive. Inoltre, gli Autori sottolineano come, per soddisfare la *Well-Mixed-Condition*, sarebbe necessario cambiare di segno non solo alla velocità verticale della particella, ma anche alle componenti orizzontali della stessa, cosa decisamente poco naturale e intuibile.

22.6.1.2 La riflessione in situazioni convettive

Quando la turbolenza non è Gaussiana tutto si complica e ciò è vero soprattutto nelle condizioni altamente convettive. Ipotizziamo, per semplicità, di considerare situazioni con turbolenza non Gaussiana ma omogenea in orizzontale. In questo caso la funzione di densità di probabilità per le fluttuazioni verticali di velocità $p_a(z, w)$ sarà dotata di *skewness* e, come si è visto in precedenza, può essere modellizzata come somma di due distribuzioni Gaussiane, una relativa agli *updraft* e l'altra relativa ai *downdraft*.

Weil (1990) ha considerato proprio questa situazione, evidenziando chiaramente come l'adozione di una riflessione perfetta al suolo comporti una violazione spesso drammatica della *Well-Mixed-Condition*. Senza entrare nei complessi particolari, l'Autore è giunto alla conclusione che se la velocità verticale della particella in avvicinamento alla frontiera rigida è w_i , la sua velocità dopo la riflessione w_r dovrebbe soddisfare la relazione seguente:

$$\frac{\int_{w_r}^{\infty} p_a(z, w) \cdot dw}{\int_0^{\infty} p_a(z, w) \cdot dw} = \frac{\int_{-\infty}^{w_i} p_a(z, w) \cdot dw}{\int_0^0 p_a(z, w) \cdot dw} \quad [22.104a]$$

Purtroppo, questa equazione integrale non ammette una soluzione analitica e per renderla comunque usabile in pratica, l'Autore ha ottenuto numericamente una relazione del tipo:

$$w_r = \gamma(S) \cdot w_i \quad [22.104b]$$

La funzione γ dipende dalla *skewness* S della distribuzione e per S pari a 0.5 e 1.0 γ assume i valori rispettivamente di 0.75 e di 0.59. A posteriori, Wilson e Flesch (1993) hanno mostrato come tale meccanismo di riflessione rispetti solo approssimativamente la *Well-Mixed-Condition*.

Anche nel lavoro di Hurley e Physick (1993) si è messo a punto un meccanismo di riflessione delle particelle al suolo adatto a considerare situazioni di turbolenza convettiva e non Gaussiana. Si ricordi che la situazione convettiva considerata dagli Autori era omogenea non solo in orizzontale ma anche in verticale. In pratica, la particella dopo la riflessione al suolo assumerà la posizione:

$$z_r = 2z_b - z_c \quad [22.105a]$$

Ricordando, come visto al punto 22.3.3.3, che gli Autori hanno considerato una turbolenza non-Gaussiana, ma omogenea in verticale (e quindi $p_a(z, w) = p_a(w)$), e hanno simulato la distribuzione $p_a(w)$ come la somma pesata di due distribuzioni Gaussiane, una relativa agli *updraft* N_+ ed una relativa ai *downdraft* N_- , cioè: $p_a(w) = p \cdot N_+ + (1 - p) \cdot N_-$, la velocità della particella riflessa al suolo risulterà data:

$$w_r = -\frac{1-p}{p} w_i \quad [22.105b]$$

dove il parametro p dipende dalla *skewness* S secondo la relazione:

$$p = \frac{1}{2} \left[1 - \sqrt{\frac{S^2}{8 + S}} \right] \quad [22.105c]$$

Anche in questo caso la *Well-Mixed-Condition* risulta soddisfatta in maniera approssimata.

Thomson e Montgomery (1994) hanno riconsiderato sistematicamente il problema alla luce dei meccanismi individuati in precedenza, e sopra descritti sommariamente, e sono giunti a giustificare con solide considerazioni teoriche una regola generale che garantisce la correttezza della riflessione delle particelle. In pratica, tra la velocità della particella in avvicinamento al suolo w_i e la velocità della particella dopo la riflessione w_r deve sussistere la relazione seguente, completamente dipendente dalla funzione di densità di probabilità $p_a(z, w)$:

$$\int_{w_r}^{\infty} w \cdot p_a(z, w) \cdot dw + \int_{-\infty}^{w_r} w \cdot p_a(z, w) \cdot dw = 0 \quad [22.106a]$$

Questa relazione non è certo comoda da applicare nelle situazioni pratiche, richiedendo una sua integrazione numerica.

Molto interessante a questo proposito è il lavoro di Anfossi e al. (1997b) che integra sistematicamente la relazione precedente per un intervallo significativo di *skewness* S , di velocità incidenti della particella w_i e di deviazione standard della componente del vento σ_w . Questo esteso lavoro numerico ha dato luogo ad una correlazione analitica tra w_i e w_r del tutto equivalente alla (22.106a) ed espressa come:

$$w_r = -\frac{w_i}{\gamma_2} \quad [22.106b]$$

La funzione $1/\gamma_2$ è una funzione algebrica di S e del parametro $V = w_i/\sigma_w$ ed è espressa dalla relazione seguente:

$$\frac{1}{\gamma_2} = 1 + (-1.2451 \cdot S + 0.1842 \cdot S^2 + 0.1168 \cdot S^3 - 0.0501 \cdot S^4) \cdot (-1.1251 - 1.8674 \cdot V - 2.0772 \cdot V^2 - 1.0072 \cdot V^3 - 0.1797 \cdot V^4) \quad [22.106c]$$

Questa correlazione è stata ottenuta impiegando per $p_a(z, w)$ il modello proposto da Baerentsen e Berkowicz (1984) ed in teoria dovrebbe essere rivista se si considerano modelli di *pdf* differenti, anche se può essere impiegata con forme diverse di *pdf* convettive probabilmente con un errore sostanzialmente minimo.

Alla luce di quanto mostrato nel lavoro di Thomson e Montgomery (1994) l'adozione del modello espresso dalla (22.106a) soddisfa le richieste relazioni per la riflessione al suolo.

Nulla si dice esplicitamente in Letteratura sulle componenti orizzontali della particella dopo la riflessione. Restano solo le riflessioni di Wilson e Flesch (1993) secondo cui esse dovrebbero coincidere con quelle possedute prima della riflessione, ma col segno cambiato.

22.6.1 LA FRONTIERA SUPERIORE

La sommità del *PBL* non può essere considerata una frontiera rigida, ma un limite sopra il quale la turbolenza si riduce drasticamente sostanzialmente annullandosi. Una particella che superasse tale quota si troverebbe in un'atmosfera ben poco turbolenta; per questo finirebbe per avere fluttuazioni di velocità tendenti a zero e ciò sarebbe ancora più vero per la sua componente verticale, facendo sì che la particella di fatto interrompa il proprio movimento verticale in atmosfera. Tuttavia, da quanto si è visto fin qui, la sommità del *PBL* è ben poco evidente quando ci si trova in situazioni stabili. In pratica, in queste situazioni, si assiste in generale ad una progressiva e decisa diminuzione della turbolenza con l'aumentare della quota, mentre nelle situazioni convettive la sommità del *PBL* rappresenta una netta demarcazione tra lo strato di aria vicino al suolo, caratterizzata da livelli elevati di turbolenza, e l'atmosfera libera praticamente non turbolenta. Da tutto ciò risulta evidente come nelle situazioni stabili non si debba prevedere alcun tipo di riflessione

delle particelle che dal suolo raggiungono la sommità del *PBL*. Il problema della riflessione quindi non si pone. Ben diverso è il caso in cui una particella si innalza in un *PBL* convettivo fino a raggiungerne la sommità. L'evidenza sperimentale conferma che la *maggior parte* delle particelle di questo tipo non supererà la sommità del *PBL*.

Una drastica semplificazione del problema è ipotizzare che *tutte* le particelle che raggiungono la sommità di un *PBL* convettivo vengano riflesse con un qualche tipo di meccanismo, anche se è un'evidenza il fatto che una porzione di esse può transitare dal *PBL* all'atmosfera libera. Un meccanismo per tener conto di ciò e per decidere se una particella supera o meno il top del *PBL* è descritto nel lavoro di Thomson e al. (1997) ed utilizzato nel modello Lagrangiano NAME (Ryall e Maryon, 1998). Rimandando per i dettagli al lavoro originale, consideriamo una particella generica che tenderebbe a superare la sommità del *PBL* convettivo e sia w_{old} la sua velocità ascensionale immediatamente prima di raggiungerla e $\sigma_{w,old}$ la deviazione standard della componente del moto prima del suo possibile passaggio nell'atmosfera libera o della sua riflessione. Nell'atmosfera libera la deviazione standard della componente verticale del moto è $\sigma_{w,new}$, molto inferiore a quanto si avrebbe nel *PBL*. Se la grandezza seguente:

$$Arg^2 = \frac{w_{old}^2}{\sigma_{w,old}^2} + \ln \left(\frac{\sigma_{w,new}^2}{\sigma_{w,old}^2} \right) \quad [22.107a]$$

è positiva, allora la particella supererà la barriera costituita dalla sommità del *PBL* convettivo e al termine del passaggio avrà una velocità verticale finale pari a:

$$w_{new} = Arg \cdot \sigma_{w,new} \quad [22.107b]$$

Le particelle che non superano la sommità del *PBL* convettivo vengono da esso riflesse e per questa riflessione, completamente opposta e simmetrica a quella subita al suolo, è necessario individuare idonei meccanismi:

- la più semplice possibilità, molto usata e sostanzialmente corretta per un *PBL* debolmente convettivo è costituito dalla *riflessione perfetta*. Se z_T è la sommità del *PBL*, z_c e z_r sono rispettivamente la posizione verticale della particella prima della riflessione e la posizione verticale che la particella assumerebbe se non ci fosse la riflessione, si ha che:

$$z_r = 2z_T - z_c \quad [22.107c]$$

Naturalmente la velocità verticale discendente w_r assunta da una particella riflessa che si avvicinava alla sommità del *PBL* con velocità w_i sarà data da:

$$w = -w_i \quad [22.107d]$$

- se il *PBL* è altamente convettivo, può essere impiegato ancora una volta il meccanismo di riflessione proposto Hurley e Physick (1993). In particolare, la posizione verticale della particella riflessa sarà sempre data dalla (22.107c), mentre la sua velocità verticale a riflessione avvenuta sarà pari a:

$$w_r = -\frac{p}{1-p} w_i \quad [22.107e]$$

In realtà, in situazioni altamente convettive con turbolenza non omogenea in verticale si dovrebbe considerare ed integrare numericamente la relazione (22.106a), cosa operativamente piuttosto disagiata. Ma anche in questo caso viene in aiuto il lavoro di Anfossi e al. (1997) in cui è stata predisposta una relazione algebrica valida per la riflessione alla sommità del *PBL*. In questo caso, la velocità verticale w_r della particella, una volta avuto luogo la riflessione, risulta legata alla velocità ascensionale originaria della stessa w_i dalla relazione:

$$w_r = -\gamma_1 w_i \quad [22.108a]$$

dove:

$$\gamma_1 = 1 + (-0.6869 \cdot S + 0.3868 \cdot S^2 - 0.2104 \cdot S^3 + 0.0603 \cdot S^4) \cdot (0.1008 + 1.6280 \cdot V - 1.0160 \cdot V^2 + 0.2795 \cdot V^3 - 0.028 \cdot V^4) \quad [22.108b]$$

Anche in questo caso nulla si dice esplicitamente della sorte delle componenti orizzontali di velocità. Nella maggior parte delle applicazioni esse mantengono il segno posseduto prima della riflessione, anche se a rigore dovrebbero valere ancora una volta le riflessioni di Wilson e Flesch (1993) secondo cui il segno dovrebbe cambiare.

22.7 IL CALCOLO DELLA CONCENTRAZIONE MEDIA ED IL PROBLEMA DEL KERNEL

Un modello Lagrangiano a particelle, qualunque sia la sua complessità, ad un dato istante t produce come risultato la distribuzione spaziale delle particelle e non un campo di concentrazione di inquinanti come fanno tutti gli altri tipi di modelli di simulazione della dispersione di inquinanti in aria. Ovviamente questo non è il tipo di *output* che ci si aspetta da un modello!

A questo punto dobbiamo ricordare che una particella Lagrangiana non è un'entità fisica in senso stretto, ma piuttosto un'entità matematica astratta che rappresenta il movimento nello spazio di porzioni estremamente piccole di una sostanza gassosa. Fin qui abbiamo descritto un modello matematico di tipo stocastico che consente di determinare, ad ogni istante successivo all'emissione della particella, la velocità e la posizione di quest'ultima. L'emissione da una sorgente di un numero N di particelle, una consecutiva all'altra, simula l'emissione di una sorgente continua (per esempio una ciminiera) e la distribuzione nello spazio delle particelle emesse rappresenta in qualche modo, nell'ambito di un *one-particle model* (che si fonda sulla teoria fin qui esposta), la distribuzione della *concentrazione media*. Ma bisogna definire quale sia la relazione tra la distribuzione di particelle nello spazio ad un istante t , $N(\mathbf{x}, t)$, e la concentrazione media caratteristica del punto $C(\mathbf{x}, t)$. Ad oggi sono stati proposti (ed utilizzati) tre diversi punti di vista:

- Il primo punto di vista, che possiamo chiamare campionario, considera una particella come una ben precisa entità fisica discreta dotata di massa e quindi, in un certo istante ed in un certo punto, una volta individuato un volume campione posto attorno ad esso, è immediato conteggiare quante particelle stanno nel volume campione e totalizzare la massa ad esse associata. La concentrazione nel campione è semplicemente la massa divisa per il volume campione. Ovviamente, questo punto di vista è il più immediato. Indicheremo questo metodo per la stima della concentrazione media in un punto come Box Counting Method.
- Il secondo punto di vista è una generalizzazione stocastica del concetto di *puff*. In sostanza, si ipotizza di associare ad ogni particella una distribuzione di massa fisica, in sostanza un *puff* di inquinante. Quindi ogni singola particella potremmo considerarla un *puff* il cui baricentro si viene a trovare in corrispondenza della posizione della particella Lagrangiana e la cui *distribuzione di materia* è centrata sul baricentro e diminuisce rapidamente allontanandosi da esso, senza mai annullarsi. Quindi, ogni particella avrebbe un'*influenza fisica* in tutto lo spazio e, di contro, ogni punto dello spazio $\mathbf{x}$ ad un certo istante t sarebbe influenzato da tutti i *puff* presenti nel dominio di calcolo ed ognuno di essi peserà in modo inversamente proporzionale alla distanza tra punto riceettore $\mathbf{x}$ e baricentro del *puff*. Questa distribuzione di materia si allargherà con l'aumentare del tempo di volo della particella, cioè col tempo trascorso tra l'emissione e l'istante t considerato. Ad un certo istante t , in un punto $\mathbf{x}$ ogni particella produrrà un *contributo di concentrazione media* e per conoscere la concentrazione media $C(\mathbf{x}, t)$ della sostanza di interesse basta sommare i differenti contributi. Questo metodo verrà indicato come Physical Kernel Method.

- Il terzo punto di vista, più astratto ma forse più coerente con la natura astratta di un modello stocastico Lagrangiano a particelle, è il ritenere che ad ogni particella sia associata una distribuzione probabilistica della massa di inquinante. Operativamente questo punto di vista è simile al precedente, solo che è il significato di distribuzione che è diverso: nel primo caso la distribuzione è di materia, mentre nel secondo caso la distribuzione è di probabilità. A questo metodo attribuiamo il nome di Statistical Kernel Method.

Questo problema è solo marginalmente trattato nei lavori apparsi in Letteratura, anche se di importanza capitale e qui di seguito faremo ampio riferimento agli approfondimenti fatti da De Haan (1999) rielaborando il lavoro di Lorimer (1986).

22.7.1 IL BOX-COUNTING METHOD

Il modo più ovvio per ottenere al tempo t la concentrazione media C in un punto $P(x,y,z)$ è quello di considerare un parallelepipedo di lati Δx , Δy e Δz centrato su P e di *contare* il numero di particelle che tale parallelepipedo contiene. Se le particelle contenute sono N_p , ad ognuna delle quali è associata una massa m_k della sostanza emessa (inquinante), la concentrazione media $C(x,y,z;t)$ sarà pari a:

$$C(x,y,z;t) = \frac{1}{\Delta x \Delta y \Delta z} \cdot \sum_{k=1}^{N_p} m_k \quad [22.109a]$$

Purtroppo, questa definizione presenta un *elevato grado di arbitrarietà* come sottolineato da de Hann (1999) che prende in considerazione numerosissimi lavori proposti in Letteratura. In primo luogo, il campo di concentrazione dipende fortemente dal numero di particelle emesse. Se tale numero è molto elevato, lo spazio sarà decisamente molto “pieno” di particelle ed il calcolo della concentrazione col metodo di campionamento rappresentato dalla (22.109a) fornirà un campo decisamente regolare. Al contrario se il numero di particelle emesse è limitato (situazioni desiderabile dal punto di vista dei tempi di calcolo) il campo che si otterrà lo sarà molto di meno. Ovviamente, a parità di distribuzione di particelle, il campo della concentrazione sarà tanto più regolare quanto maggiore è la dimensione del volume di campionamento. Non esiste una “*regola aurea*” per risolvere questo problema! Analizzando i lavori pubblicati si può dire che una *situazione di compromesso* può essere quella in cui il numero di particelle emesse in un’ora sia dell’ordine di alcune centinaia di migliaia ed il volume di campionamento presenti una dimensione orizzontale caratteristica dell’ordine di 50÷100 metri ed una dimensione verticale dell’ordine della decina di metri. Inoltre, a parità di numero e distribuzione di particelle, il campo di concentrazione varierà a seconda delle dimensioni adottate per i tre lati del volume con cui si è campionato.

Ci sono poi noti problemi connessi con questo tipo di metodo. Se consideriamo, per esempio, un camino elevato ed un numero di particelle emesse, a distanze medie e a grandi distanze dall’emissione la concentrazione è sufficientemente regolare nel piano verticale, mentre a distanze abbastanza vicine alla sorgente il campo sarà decisamente irregolare e potranno apparire piccole zone con concentrazione diverse da zero in ampie zone di concentrazione nulla. Questa irregolarità la si riscontra anche al suolo dove spesso è più importante avere stime realistiche. In pratica, non è raro che la distribuzione spaziale della concentrazione media sia a *macchia di leopardo*. Questa irregolarità, intrinseca al metodo e difficile da prevenire, rende problematico se non impossibile quantificare i gradienti spaziali di concentrazione media, spesso utili per quantificare le fluttuazioni di concentrazione come vedremo al Cap. 23.

Questo metodo di stima della concentrazione media al tempo t ipotizza di analizzare la distribuzione spaziale delle particelle al tempo considerato e dal conteggio di quante particelle stanno nel volume di conteggio si deduce la concentrazione media $C(\mathbf{x},t)$. Il fatto che sia una concentrazione media e non una concentrazione istantanea deriva dalla teoria su cui si basa un *one-particle model*: ogni particella, indipendentemente dalle altre, simula in maniera campionaria il campo medio di concentrazione presente all’istante t e la media cui si fa riferimento è

inevitabilmente la media d'insieme. Tuttavia, nella maggior parte delle applicazioni si ipotizza di considerare situazioni quasi-stazionarie che perdurano per un periodo temporale T (in generale un'ora). In sostanza, durante il periodo T il campo di moto medio ed i campi turbolenti (cioè la statistica delle fluttuazioni di velocità, di temperatura e di scalari) entro cui si muovono le particelle non variano nel tempo, oltre al fatto che, in generale, durante T anche il tasso di emissione delle diverse sorgenti permane costante. È evidente che in questo caso nel punto $\mathbf{x}$ si dovrebbe *teoricamente* avere in tutti gli istanti t' del periodo T il medesimo valore di concentrazione media $C(\mathbf{x}, t)$ dove t è un opportuno istante appartenente al periodo considerato (per esempio, se t_1 è l'istante d'inizio del periodo T e t_2 è l'istante finale, l'istante t potrebbe essere $t = (t_1 + t_2)/2$). Viceversa, anche in queste situazioni stazionarie, il modello stocastico produrrà in ogni istante t' distribuzioni spaziali di particelle diverse ed applicando ad esse il metodo *Box-Counting* descritto si otterrà ad ogni t' il valore di concentrazione $C^*(\mathbf{x}, t')$ diverso da istante ad istante. Quindi paradossalmente nel periodo T il modello Lagrangiano produce un valore non costante di concentrazione media anche in situazioni stazionarie, cosa ovviamente non vera. In realtà, il modello stocastico ad ogni istante t' stima *una realizzazione* ben precisa della variabile stocastica *concentrazione media*. Quindi una sua stima *unbiased* è data in maniera corretta dalla relazione:

$$C(\mathbf{x}; t) = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \int_{t_1}^{t_2} C^*(\mathbf{x}; t') \cdot dt' \quad [22.109b]$$

mentre la variabile:

$$\sigma_C^2(\mathbf{x}; t) = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \int_{t_1}^{t_2} [C^*(\mathbf{x}; t') - C(\mathbf{x}; t)]^2 \cdot dt' \quad [22.109c]$$

non rappresenta la varianza della concentrazione (ciò sarebbe in contrasto con le basi teoriche del *one-particle model*) ma rappresenta, viceversa, l'incertezza intrinseca alla stima campionaria della concentrazione media. Naturalmente, le relazioni precedenti non sono direttamente utilizzabili in un reale modello a particelle, ma si possono adottare allo scopo alcune strategie diverse:

- una possibilità è la seguente. Si ipotizzi che il periodo T di mediazione sia suddiviso in M time-step ed alla fine di ognuno di essi venga calcolato con il metodo *box-counting* la realizzazione $C_k(\mathbf{x})$ della concentrazione media nel volume di controllo attorno al punto $\mathbf{x}$. La stima della concentrazione media sarà data da:

$$C(\mathbf{x}; t) = \frac{1}{M} \cdot \sum_{k=1}^M C_k(\mathbf{x}; t) \quad [22.109d]$$

mentre l'incertezza intrinseca di tale stima risulta pari a:

$$\sigma_C^2(\mathbf{x}; t) = \frac{1}{M} \cdot \sum_{k=1}^M [C_k(\mathbf{x}; t) - C(\mathbf{x}; t)]^2 \quad [22.109e]$$

- una seconda possibilità è considerare il volume di controllo attorno al punto $\mathbf{x}$ e determinare le M particelle che nel periodo di mediazione T lo hanno attraversato. Sia τ_k il tempo trascorso dalla generica particella k nel volume di controllo durante il periodo di mediazione T e sia m_k la massa di sostanza passiva ad essa associata. In questo caso, la stima della concentrazione media nel punto $\mathbf{x}$ al tempo t risulta data dalla relazione:

$$C(\mathbf{x}; t) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{k=1}^M m_k \frac{\tau_k}{T} \quad [22.109f]$$

dove $V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$ è il volume di controllo. In questo caso non è immediato scrivere una relazione generale per la stima dell'incertezza della stima.

Queste considerazioni partono tutte dal presupposto che la situazione simulata sia sostanzialmente stazionaria. Come abbiamo visto, considerare situazioni non stazionarie è possibile

anche se la stima delle derivate temporali dei parametri che definiscono la turbolenza del *PBL* è quanto mai arduo e le relazioni che definiscono il coefficiente di *drift* risultano in generale notevolmente complesse. Nel caso in cui il modello a particelle sia stato formulato per una situazione non stazionaria (si veda il punto 22.3.3.3) l'unica stima possibile per la concentrazione media relativa al punto x e all'istante t è quella data dalla (22.109a), senza però poter stimare l'incertezza di stima associata.

22.7.2 IL PHYSICAL KERNEL METHOD

Un modo completamente differente di affrontare il problema è basato sul concetto di *area fisica di influenza di una particella*. Secondo questa visione, la singola particella più che mimare l'evoluzione media nello spazio di una singola molecola, rappresenta un gruppo numeroso di molecole (*cluster* di molecole o *puff*) tra loro correlate. La posizione della particella rappresenterebbe quindi il *baricentro del puff*, sottoposto ad oscillazioni a bassa frequenza, in cui però le differenti molecole tenderebbero col tempo ad allontanarsi le une dalle altre provocando, quindi, una diffusione *relativa* rispetto al baricentro. In questa visione, quindi, ogni particella sarebbe un'entità *fisica* che, oltre a possedere i normali *attributi* di una particella, cioè:

- una posizione
- una velocità media
- una velocità "turbolenta"
- una massa di inquinante

sarebbe caratterizzata anche da:

- un'età, pari alla differenza tra tempo attuale e tempo di emissione,
- una dimensione, in generale proporzionale all'età.

Come sia fatta spazialmente la particella e come in essa sia distribuita la massa di sostanza gassosa considerata è di fatto il problema da risolvere. A questa distribuzione di massa daremo il nome di *kernel fisico*.

Un caso particolare (sicuramente il più usato in pratica) è il *Kernel Gaussiano*, secondo cui la massa trasportata da una generica particella risulta distribuita secondo una densità di probabilità pari al prodotto di tre funzioni Gaussiane (una per ciascuna direzione cardinale) tra loro indipendenti. Come si vede, la dimensione della particella a tutti gli effetti si estende in tutti i punti del dominio di calcolo. Quindi, il contributo $C_k(x,y,z;t)$ alla concentrazione totale media di inquinante al tempo t , nel punto $P(x,y,z)$ dovuta ad una particella k -esima che si trova nella posizione (x_k, y_k, z_k) e a cui è associata una massa m_k di inquinante è pari a:

$$C_k(x, y, z; t) = \frac{m_k}{(2\pi)^{3/2} \sigma_x \sigma_y \sigma_z} \cdot \exp \left[-\frac{(x_k - x)^2}{2\sigma_x^2} \right] \cdot \exp \left[-\frac{(y_k - y)^2}{2\sigma_y^2} \right] \cdot \left\{ \exp \left[-\frac{(z - z_k)^2}{2\sigma_z^2} \right] + \exp \left[-\frac{(z + z_k)^2}{2\sigma_z^2} \right] \right\} \quad [22.110a]$$

Questa relazione (Yamada e Bunker, 1988) ipotizza che ci sia una *riflessione al suolo* del *Kernel* verticale. Per prima cosa si nota immediatamente come la (22.110a) sia formalmente identica alla formulazione base di un *modello Gaussiano puff* già vista in precedenza ed è per questo che un modello Lagrangiano a particelle con *Kernel Gaussiano* prende il nome di *Particle-Puff Model*. La profonda differenza tra la (22.110a) e l'analoga formulazione *puff* sta nel fatto che in un modello puramente *puff* le coordinate (x,y,z) del *puff* sono deterministiche, dovute al solo trasporto del baricentro del *puff* da parte del campo medio del vento, mentre in un modello *Particle-Puff* tali coordinate sono *parzialmente stocastiche* (dovute alla turbolenza e descritte dalle equazioni di Langevin).

L'applicazione pratica della (22.110a) è subordinata alla definizione delle deviazioni standard σ_x , σ_y e σ_z del *Kernel* Gaussiano. La scelta più naturale sta nell'adottare le conclusioni della teoria di Taylor della diffusione omogenea (Yamada e Bunker, 1988; Hurley, 1994), secondo cui, se per esempio si considera la direzione trasversale y , si ha che:

$$\sigma_y^2 = 2\sigma_v^2 \int_0^t \int_0^\tau R(\tau) \cdot d\tau \cdot dt \quad [22.110b]$$

che può essere approssimata come:

$$\begin{aligned} \sigma_y^2 &= \sigma_v^2 \cdot t^2 & t \ll T_{Ly} \\ \sigma_y^2 &= 2\sigma_v^2 T_{Ly} \cdot t & t \gg T_{Ly} \end{aligned} \quad [22.110c]$$

La versione operativa delle relazioni precedenti è però la seguente:

$$\begin{aligned} \sigma_y(t + \Delta t) &= \sigma_y(t) + \sigma_v \cdot \Delta t & t \leq 2T_{Ly} \\ \sigma_y^2(t + \Delta t) &= (t) + 2\sigma_v^2 T_{Ly} \cdot \Delta t & t > T_{Ly} \end{aligned} \quad [22.110d]$$

Analoghe relazioni valgono per la direzione x e z a patto di utilizzare i valori appropriati per il Tempo Lagrangiano di Scala. A proposito del Tempo Lagrangiano di Scala, è opportuno fare alcune considerazioni di utilità pratica:

- esiste un Tempo Lagrangiano di Scala per ogni direzione (*streamline*, trasversale e verticale), e rappresenta in pratica il tempo di *decorrelazione del moto della particella* nella direzione data;
- esiste una relazione tra Tempo Lagrangiano di Scala, varianza della componente del vento relativa alla direzione che si sta considerando e tasso di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta che, per il caso verticale è data dalla relazione:

$$T_{Lz} = \frac{2\sigma_w^2}{C_0 \varepsilon} \quad [22.110e]$$

e per le altre direzioni valgono relazioni analoghe in cui compare il valore appropriato della varianza della componente del vento relativa.

Le relazioni appropriate per stimare nelle varie situazioni di turbolenza e per le varie quote i Tempi Lagrangiani di Scala possono essere trovate al paragrafo 22.5.

Non sarà certo sfuggita una *grave incongruenza fisica* nella formulazione *Particle-Puff* fin qui presentata. Il fatto che in questo modello le coordinate (x,y,z) della particella subiscano variazioni stocastiche e che σ_x , σ_y e σ_z aumentino, evidenziando un progressivo incremento della turbolenza *interiorizzata* da un *puff*, fa sì che di fatto questo modello tenga conto *due volte* della turbolenza del *PBL*, cosa ovviamente scorretta (De Haan e Rotach, 1995; Reynolds, 2000). Perché, viceversa, tale modello risulti fisicamente corretto è necessario che la turbolenza atmosferica totale *interiorizzata* dalla particella venga *ripartita* tra le variazioni stocastiche del baricentro e l'incremento delle deviazioni standard del *Kernel* Gaussiano. Un possibile metodo è stato messo a punto da De Haan e Rotach (1998) e si basa sulla constatazione che:

- i vortici di dimensioni inferiori o paragonabili alla dimensione della particella contribuiscono esclusivamente al suo incremento dimensionale;
- i vortici di dimensione maggiore determinano la variazione stocastica della posizione del baricentro della particella rispetto alla traiettoria deterministica imposta dal campo di vento medio.

Come vedremo al Cap. 23, queste considerazioni portano anche ad un semplice ma efficace modello semplificato per la stima delle fluttuazioni di concentrazione. Soffermiamoci inizialmente sulla prima delle due affermazioni. Considerando come *dimensione caratteristica* della particella

nelle tre dimensioni cardinali (direzione *streamline*, direzione trasversale e direzione verticale) rispettivamente le tre deviazioni standard σ_x , σ_y e σ_z . Vortici con frequenza superiore a:

$$n_x^* = \frac{U}{2\sigma_x} \quad n_y^* = \frac{U}{2\sigma_y} \quad n_z^* = \frac{U}{2\sigma_z} \quad [22.111a]$$

contribuendo direttamente all'incremento dimensionale della particella (e quindi già conteggiato in σ_x , σ_y e σ_z), non dovranno contribuire alla variazione nel tempo della velocità (e quindi della posizione) del baricentro della particella. Ma il meccanismo di generazione delle componenti della velocità della particella, costituito sostanzialmente dalle equazioni di Langevin, tiene conto inevitabilmente dei vortici di ogni dimensione. Quindi, una volta generate le nuove componenti della velocità della particella, perché esse non vengano apprezzabilmente *contaminate* dai vortici che già hanno contribuito al suo incremento dimensionale, è necessario operare un loro *filtraggio numerico* con un filtro *passa-basso* avente una frequenza di taglio prossima a n_x^* per la componente u della velocità, n_y^* per la componente v e n_z^* per la componente w . De Haan e Rotach (1998) hanno impiegato a questo proposito un filtro di Kalman, anche se (Reynolds, 2000) si possono utilizzare allo scopo altri tipi di filtri numerici di più semplice applicazione. La discussione fin qui condotta è stata focalizzata interamente su come applicare correttamente il *kernel Gaussiano*. Va comunque rilevato, a margine di tutta la discussione, che molto spesso l'azione di filtraggio numerico sulle componenti della velocità della particella viene ignorata, soprattutto in quei modelli che trattano la dispersione di inquinanti a mesoscala.

Comunque, fin qui si è definito il contributo di ogni singola particella-*puff* alla concentrazione in un punto dello spazio ad un istante t e tale contributo è dato dalla relazione (22.110a). Pertanto, all'istante t una delle possibili realizzazioni della *concentrazione media totale* relativa al punto P è data dalla somma dei contributi derivanti da tutte le particelle presenti nel dominio di calcolo, cioè da:

$$C^*(x, y, z; t) = \sum_{k=1}^N C_k(x, y, z; t) \quad [22.111b]$$

dove N è il numero totale di particelle presenti.

Va comunque sottolineato che la relazione (22.111a) fornisce però solo una *realizzazione* della *concentrazione media* dell'inquinante in quel punto all'istante t . Nella maggior parte dei casi si è però interessati alla determinazione della *concentrazione media di una sostanza gassosa in un periodo temporale* compreso tra l'istante t_1 e l'istante $t_2 = t_1 + T$. Tipicamente l'intervallo di interesse è l'ora. In questo caso la concentrazione media di periodo la si ottiene integrando le realizzazioni della concentrazione media ottenibili in ogni istante del periodo. In particolare:

$$C(x, y, z; t) = \frac{1}{T} \int_{t_1}^{t_2} C^*(x, y, z; t) \cdot dt \quad [22.111c]$$

Dato che, come si vedrà immediatamente nel seguito, le equazioni di Langevin che compongono il modello stocastico che descrive il movimento nello spazio della particella devono essere discretizzate per poter essere risolte, l'intervallo temporale $T = t_2 - t_1$ verrà suddiviso in m sottointervalli uguali di ampiezza Δt tali che $t_j = t_{j-1} + \Delta t$ (per $j=0$ $t_0 = t_1$, per $j=m$ $t_m = t_2$) e per ogni istante t_j sarà disponibile la relativa concentrazione istantanea data dalla (22.111a). La concentrazione media nel periodo tra t_1 e t_2 sarà quindi approssimata dalla relazione:

$$C(x, y, z; t) = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m C^*(x, y, z; t_j) \quad [22.111d]$$

Prima di concludere, val la pena ricordare che, adottando il *kernel fisico*, le concentrazioni medie che si ottengono sono piuttosto regolari e normalmente non compaiono irregolarità a *macchia di leopardo*. Inoltre, la relazione che descrive la concentrazione media al tempo t o nel periodo tra

t_1 e t_2 presenta la gradevole proprietà di essere differenziabile senza alcuna difficoltà, consentendo la stima dei gradienti spaziali di concentrazione media.

22.7.3 LO STATISTICAL KERNEL METHOD

Questo metodo, apparentemente simile al precedente, ipotizza che la concentrazione associata ad una posizione $\mathbf{x}$ dipenda statisticamente dalla posizione $\mathbf{x}_i$ di N particelle e dalla massa ad esse attribuita alla loro emissione (o alla loro massa residua, se sono attivi processi di deposizione o di reattività chimica). La teoria su cui si fonda tale metodo è una generalizzazione della teoria statistica dell'interpolazione di variabili distribuite irregolarmente nello spazio. De Hann (1999) affronta con rigore l'argomento specializzandolo alla ricostruzione del campo di concentrazione derivante dalla distribuzione spaziale di particelle Lagrangiane e basandosi sul lavoro precedente di Lorimer (1986), mentre Vitali e al. (2006) e Monforti e al. (2006) forniscono elementi applicativi di indubbio interesse pratico. Nel seguito seguiremo prevalentemente Vitali e al. (2006).

Consideriamo, quindi, un istante generico t ed un punto ricettore $P(x, y, z)$ in cui si vuole stimare la concentrazione media $C(x, y, z; t)$ sulla base di N particelle che al medesimo istante si trovano distribuite irregolarmente nello spazio nella posizione (x_i, y_i, z_i) con massa m_i . L'ipotesi su cui si basa il metodo è che ogni particella eserciti nello spazio circostante una sorta di influenza statistica che è descritta matematicamente da una opportuna funzione, detta *kernel*. Un significato possibile del valore assunto dalla funzione *kernel* è quanta della massa attribuita ad una particella nella posizione $\mathbf{x}_i$ determinerà la concentrazione nel punto ricettore $\mathbf{x}$. Questa influenza statistica sarà massima quando la posizione della particella coinciderà con la posizione del ricettore, diminuendo sempre di più con l'aumentare della distanza tra particella e ricettore.

Le possibili funzioni *kernel* con cui descrivere analiticamente questa reciproca influenza sono numerose e ognuna di esse produce una diminuzione di influenza con la distanza dipendente da un parametro noto come larghezza di banda. Questa funzione *kernel* è tridimensionale in essenza e De Hann (1996) così la tratta, anche se è più intuitivo ed anche più semplice ipotizzare che sia il prodotto di tre distinte funzioni *kernel monodimensionali* ciascuna delle quali quantifica l'influenza nelle tre direzioni cardinali. In effetti, questa influenza statistica dipende strettamente dalla densità delle particelle attorno al punto ricettore che può essere spazialmente anisotropa. Ipotizziamo di scegliere una forma funzionale K_j per il *kernel monodimensionale* nella direzione j -esima; essa dipenderà dal parametro adimensionale seguente:

$$u_j = \left| \frac{x_j - x}{\lambda_j} \right| \quad [22.112a]$$

dove λ_j è la larghezza di banda nella direzione j -esima, che in pratica è una proprietà geometrica della funzione *kernel* adottata. Non poniamoci ora il problema di quanto valga λ_j e di come tale valore possa essere ottenuto. Seguendo Vitali e al. (2006), la concentrazione media nel punto ricettore considerato dovuta alla presenza nel dominio di calcolo di N particelle distribuite irregolarmente nello spazio al tempo t la si ottiene ipotizzando che ognuna di esse presenti un'influenza statistica separatamente nelle tre direzioni cardinali e decrescente proporzionalmente alla distanza che separa la particella dal punto ricettore in cui si desidera conoscere la concentrazione media. In pratica la concentrazione media risulta espressa dalla relazione:

$$C(x, y, z; t) = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{m_i}{\lambda_x \lambda_y \lambda_z} \cdot K_x \left(\frac{x_i - x}{\lambda_x} \right) \cdot K_y \left(\frac{y_i - y}{\lambda_y} \right) \cdot K_z \left(\frac{z_i - z}{\lambda_z} \right) \right\} \quad [22.112b]$$

in cui si ipotizza che l'influenza nella generica direzione i -esima sia completamente definita dalla forma funzionale della rispettiva funzione di *kernel* K_i (K_x o K_y o K_z) e dalla loro larghezza di banda λ_i . Per esempio, se la funzione di *kernel* adottata è una funzione Gaussiana, λ altro non è che la relativa deviazione standard. È interessante notare che in realtà $C(\mathbf{x})$ è una funzione analitica continua e derivabile ovunque se la funzione *kernel* è derivabile ovunque. In questo caso i

gradienti di concentrazione risultano determinabili analiticamente col normale calcolo differenziale. Inoltre, la funzione *kernel* è adimensionale ed il suo integrale su tutto lo spazio è unitario. Questa proprietà ci assicura il significato statistico del *kernel*. Le funzioni *kernel* che possono essere impiegate sono numerosissime e qui presentiamo quelle più frequentemente impiegate.

La funzione di *kernel* concettualmente più semplice è quella Gaussiana. Se consideriamo una generica particella *j-esima* che possiede al tempo *t* la posizione *x* ed indichiamo con r_x la distanza adimensionale tra particella e punto ricettore *x*, cioè $r_x = (x_j - x) / \lambda_x$, allora la funzione di *kernel* KG risulta data dalla relazione seguente:

$$K_G(r_x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \exp\left[-\frac{r_x^2}{2}\right] \quad [22.112c]$$

che è una funzione continua e derivabile a supporto infinito. Quindi, adottando un *kernel* Gaussiano, in pratica si ricade nella logica *particle-puff*, salvo definire in maniera opportuna la larghezza di banda.

Nonostante l'indubbio effetto tranquillizzante esercitato dal *kernel* Gaussiano, nelle applicazioni pratiche viene più frequentemente impiegata un'altra famiglia di funzioni *kernel*, le funzioni di Epanechnikov. In particolare, per una particella *i*, consideriamo, per esempio, la direzione *x* e definiamo $u_x = (x_i - x) / \lambda_x$, allora la forma funzionale per un *kernel* di questa famiglia è:

$$K_{\alpha,x}^i(u_x) = \begin{cases} C_\alpha \cdot (1 - u_x^2)^\alpha & \text{per } |u_x| \leq 1 \\ 0 & \text{per } |u_x| > 1 \end{cases} \quad [22.112d]$$

In realtà tutti i *kernel* della famiglia presentano una forma simile ed hanno caratteristiche simili, salvo il *kernel* con l'esponente $\alpha=1$. Essi differiscono per la *coda destra* della distribuzione e per la loro derivabilità. Se $\alpha = 1$, allora il *kernel* è continuo ma non derivabile, mentre per $\alpha > 1$ il *kernel* è anche derivabile. Il fattore di normalizzazione C_α , che fa sì che l'integrale della funzione *kernel* sia unitario, assume valori differenti a seconda dell'esponente α . In particolare, per α da 1 a 4 esso vale rispettivamente 3/4, 15/16, 105/96 e 945/768. Relazioni del tutto analoghe valgono per le altre due direzioni cardinali.

Per poter utilizzare operativamente questo metodo manca solo un metodo in grado di quantificare la larghezza di banda, per esempio λ_x , sulla base della distribuzione spaziale delle particelle al tempo *t* e su questo argomento molto si dice nei riferimenti citati. Riferendoci a Vitali e al. (2006), consideriamo un generico ricettore con coordinata *x*. Di tutte le *N* particelle presenti all'istante *t* nel dominio di calcolo individuiamo le *N/8* particelle aventi x_i più vicino a *x* e contenenti complessivamente 1/8 dell'intera massa di sostanza inquinante presente nel dominio. La larghezza di banda λ_x è posta uguale alla massima distanza dal ricettore presentata da questo sottoinsieme di particelle.

A questo punto tutti gli elementi necessari per calcolare la concentrazione media $C(x)$ data (22.112b) sono tutti noti. Il risultato che si ottiene è un campo di concentrazione decisamente regolare ed anche derivabile se si sceglie un *kernel* con α almeno pari a 2.

La metodologia sopra delineata, pur essendo logica e chiara, presenta aspetti computazionali preoccupanti, come evidenziato da Shao e Lee (2004) e da Vitali e al. (2006). È abbastanza semplice verificare che il tempo di calcolo necessario semplicemente per individuare le *N/8* particelle influenti sulla concentrazione media di ciascun punto ricettore è dell'ordine di N^2 . Anche se l'uso del *kernel* consente di ridurre notevolmente le particelle Lagrangiane emesse, comunque nelle applicazioni pratiche un simile tempo di calcolo è di fatto improponibile. Shao e Yee (2004) presentano un algoritmo in grado di abbassare notevolmente la complessità computazionale insita nel metodo del *kernel*. Rimandando per i dettagli al riferimento citato, una possibile strategia operativa potrebbe essere la seguente:

- si sovrapponga al dominio di calcolo una griglia Euleriana costituita, per semplicità, da celle dello stesso tipo aventi lati Δx , Δy e Δz . Siano N_x , N_y e N_z il numero di celle nelle

tre direzioni cardinali. Quindi ogni griglia del reticolo tridimensionale sarà univocamente determinata da una terna di indici (i,j,k) ;

- al termine di ogni *time-step*, una particella si troverà in posizione (X_p, Y_p, Z_p) e da queste coordinate è immediato individuare gli indici (i,j,k) che stabiliscono la cella in cui essa si viene a trovare. Quindi, al termine di ogni *time-step* l'insieme delle particelle presenti nel dominio avranno come attributo proprio anche l'indicazione della cella in cui risiedono;
- stabilito un punto ricettore è possibile stimare col metodo del *kernel* la concentrazione media relativa. In pratica tutte le particelle presenti nella cella in cui si colloca il punto ricettore contribuiranno alla relativa concentrazione media e ad esse si aggiungeranno le particelle presenti nelle celle limitrofe finché si soddisfa un opportuno criterio, per esempio finché il numero di particelle considerate risulta pari ad un numero prefissato (per esempio $N/8$). Così facendo non sarà necessario eseguire un ordinamento decrescente delle particelle in base alla loro distanza dal punto ricettore, ma sarà sufficiente scandirne la lista e considerare solo quelle che soddisfano il criterio prestabilito.

Per concludere val la pena ricordare che Stohl e al. (1998) hanno proposto una forma sostanzialmente differente di *kernel*, in particolare un *kernel* parallelepipedo, molto efficiente dal punto di vista computazionale, ma molto meno convincente dal punto di vista teorico.

22.8 IL GALLEGGIAMENTO DELLE PARTICELLE

Il modello stocastico Lagrangiano del movimento di particelle nello spazio reale e nello spazio delle fasi presuppone implicitamente che la densità delle particelle della sostanza gassosa considerata (in genere inquinante) sia uguale o poco differente dalla densità del fluido turbolento entro cui tali particelle si muovono, cioè dell'aria. Nel caso reale, tuttavia, è frequente che i fumi emessi dalle ciminiere industriali possiedano una temperatura notevolmente più elevata rispetto a quella dell'aria circostante ed una velocità ascensionale spesso di un ordine di grandezza superiore alla velocità media orizzontale del vento e quindi una densità inferiore all'aria ambiente. Perciò le particelle emesse che simulano i fumi caldi di una ciminiera, caratterizzati spesso da una velocità ascensionale elevata, devono possedere inevitabilmente un proprio *galleggiamento* (*buoyancy*). Come si è già visto al Cap.19, questo è il ben noto fenomeno di *Plume Rise* che, per il momento, non è stato trattato dalla teoria Lagrangiana che abbiamo presentato.

Finora non è stata presentata in Letteratura una trattazione del *plume rise* effettivamente Lagrangiana, ma le teorie proposte si limitano a *perturbare* in maniera sostanzialmente euristica la velocità verticale delle particelle in funzione della velocità verticale e della temperatura possedute dai fumi all'istante ed al punto di emissione. Nonostante ciò, alla luce dei fatti, si è potuto constatare come tali metodologie semiempiriche abbiano comunque consentito ai modelli Lagrangiani a Particelle di ricostruire con notevole realismo la realtà dei fatti. Quindi queste metodologie, pur *teoricamente deboli*, sono risultate perfettamente applicabili alle situazioni reali. Nei paragrafi che seguono vengono descritti nel dettaglio tre metodi comunemente utilizzati a tale scopo nei modelli Lagrangiani a Particelle attualmente realizzati.

22.8.1 IL METODO DI BRIGGS “MODIFICATO”

Questo semplice metodo ipotizza che si possa dedurre in modo semiempirico dalle note relazioni di Briggs per il *plume rise* una *perturbazione* alla velocità verticale posseduta da una particella all'emissione quando i fumi in uscita da un camino sono caldi e dotati di velocità ascensionale. Tali relazioni sono state trattate estesamente al punto 19.2 e ad esse si rimanda per le considerazioni fisiche del caso. Il primo lavoro che ha proposto una tale metodologia è stato quello

presentato da Zannetti e Al-Madani (1984), ma un sostanziale completamento di questa metodologia semiempirica la si deve al lavoro di Anfossi e al. (1993) che presentiamo nei dettagli qui di seguito. Il lavoro di Luhar e Britter (1992) presenta una metodologia per trattare il galleggiamento delle particelle Lagrangiane un po' differente ma che si riconduce sostanzialmente al medesimo modo di procedere.

Il punto di partenza è la Teoria di Briggs del *plume rise*, descritta e giustificata al punto 19.2. Essa, in sostanza, ipotizza che esista una relazione tra il *plume rise* Δh di un pennacchio di fumo ad una distanza sottovento all'emissione x ed una serie di variabili, tra cui il galleggiamento dei fumi (determinato dalla differenza di temperatura tra fumi e atmosfera e dalla velocità ascensionale del *plume* all'emissione) e le condizioni meteorologiche e di stabilità incontrate dal *plume* nella sua fase ascensionale. Come abbiamo visto, in realtà questa relazione analitica prende forme diverse a seconda delle caratteristiche di emissione dei fumi e delle caratteristiche meteorologiche incontrate dagli stessi. Una relazione *unificante* che esprime Δh in funzione della distanza sottovento x o meglio del tempo di volo del *plume* ($t = x/U$, dove U è la velocità media del vento alla quota del baricentro del *plume*) è stata individuata da Anfossi (1985) e risulta essere data da:

$$\Delta h(t) = 2.6 \cdot \left(\frac{F_0}{U}\right)^{1/3} t^{2/3} \cdot (t^2 s + 4.3)^{-1/3} \quad [22.113a]$$

In questa relazione F_0 è il *buoyancy flux* all'emissione, che è la spinta ascensionale iniziale dei fumi dovuta alla loro velocità verticale all'emissione ed alla loro differenza di temperatura con l'aria esterna. Se si indica con T_a e con T_f rispettivamente la temperatura dei fumi e quella dell'aria al punto di emissione, con w_f la velocità ascensionale iniziale posseduta dal *plume* e con R il raggio interno del camino, F_0 è definito come:

$$F_0 = g \cdot w_f R^2 \frac{T_f - T_a}{T_f} \quad [22.113b]$$

Nella relazione (22.113a) è presente, oltre alla velocità del vento medio U , anche il parametro di stabilità s , pari al quadrato della frequenza di Brunt Vaisala e definito, quando il gradiente verticale di temperatura potenziale del *PBL* è positivo, come:

$$s = \frac{g}{T_a} \cdot \frac{\partial \theta}{\partial z} \quad [22.113c]$$

mentre è nullo in un'atmosfera neutra o convettiva.

Questo è solo il punto di partenza del metodo semi-empirico proposto per tener conto del galleggiamento di una particella. In pratica, si ipotizza che ogni particella emessa possieda una velocità ascensionale w_b derivante dalle condizioni di emissione (cioè da F_0) che si viene a sommare alla velocità ascensionale w_t derivante dalla turbolenza atmosferica così come determinata dall'Equazione di Langevin. Questo *eccesso di velocità* w_b si riduce progressivamente col tempo fino a scomparire quando i fumi hanno perduto completamente il proprio galleggiamento iniziale. Formalmente la velocità w_b risulta pari a:

$$w_b = \frac{\partial \Delta h}{\partial t} \quad [22.114a]$$

Se si considera la relazione (22.113a), si ha che ad un certo tempo di volo t (cioè dopo un tempo t dall'istante dell'emissione) la particella Lagrangiana, oltre ad una fluttuazione di velocità verticale dovuta alla turbolenza del *PBL* avrà anche una ulteriore velocità verticale dovuta alla *buoyancy* iniziale:

$$w_b(t) = 7.4533 \cdot \left(\frac{F'_0}{U}\right)^{1/3} t^{-1/3} \cdot (t^2 s + 4.3)^{-4/3} \quad [22.114b]$$

che si riduce alla forma seguente se la particella si trova in una parte del *PBL* con gradiente verticale di temperatura potenziale non negativo:

$$w_b(t) = 1.73 \cdot \left(\frac{F'_0}{U} \right)^{1/3} t^{-1/3} \quad [22.114c]$$

Come si nota, nelle relazioni precedenti compare una *buoyancy flux* iniziale F'_0 . Se si ignorasse la turbolenza intrinseca ai fumi emessi, F'_0 coinciderebbe con F_0 . Anfossi e al. (1993) invece (a differenza di Zannetti e al-Madani, 1984), tengono conto della turbolenza dei fumi all'emissione, attribuendo a ciascuna particella emessa un valore di buoyancy F'_0 ottenuta estraendo un valore casuale da una distribuzione Gaussiana avente media F_0 e varianza $F_0/3$.

Col crescere del tempo di volo t della particella, la velocità ascensionale ad essa relativa si riduce sempre più, ma le relazioni precedenti evidenziano come di fatto tale extra-velocità non si annulli mai, cosa non realistica. Anfossi ed al. (1993), in base alle evidenze sperimentali, suggeriscono che w_b si annulli quando viene soddisfatta una delle due condizioni seguenti:

- a) la pendenza locale del baricentro del *plume* è minore di un valore prefissato (gli Autori suggeriscono 0.005). Quindi la sua w_b di una particella si annullerà se:

$$\frac{\partial \Delta h}{\partial x} = \frac{\partial \Delta h}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial x} = \frac{1}{U} \frac{\partial \Delta h}{\partial t} \leq 0.005 \quad [22.114d]$$

- b) la extra-velocità w_b della particella che si viene a trovare in un punto (x,y,z) risulta inferiore al valore locale della deviazione standard σ_w della componente verticale del moto.

Una strategia alternativa, totalmente mutuata dai metodi di calcolo impiegati dai modelli Gaussiani stazionari, prevede che l'innalzamento della particella per galleggiamento prosegua finché il tempo di volo t non supera un tempo massimo t_{max} determinato dalla relazione:

$$t_{max} = \text{Min} \left[\left(10 \cdot \frac{h_s}{U} \right) ; t_s \right] \quad [22.115a]$$

dove h_s è l'altezza ha cui ha avuto luogo l'emissione (in pratica l'altezza fisica della ciminiera) e t_s è un tempo caratteristico di livellamento che dipende dalla stabilità del PBL. In particolare:

- in condizioni convettive o adiabatiche si ha che il tempo caratteristico di livellamento dipende solo F_0 e dalla velocità media del vento U alla quota di emissione secondo la relazione:

$$t_s = \begin{cases} \frac{49 \cdot F_0^{5/8}}{U} & \text{se } F_0 < 55 \text{ m}^4 \text{s}^{-3} \\ \frac{119 \cdot F_0^{2/5}}{U} & \text{se } F_0 \geq 55 \text{ m}^4 \text{s}^{-3} \end{cases} \quad [22.115b]$$

- in condizioni stabili si ha che il tempo caratteristico di livellamento dipende dal parametro di stabilità s secondo la relazione:

$$t_s = \frac{2}{\sqrt{s}} \quad [22.115c]$$

Quanto detto vale per fumi *galleggianti* cioè fumi in cui prevale la spinta di galleggiamento determinata da F_0 . Se, invece, la spinta di galleggiamento dovuta alla velocità dei fumi all'emissione è prevalente, è necessario modificare in parte la strategia. Per prima cosa, si consideri il *flusso di quantità di moto* F_m all'emissione definito come:

$$F_m = R^2 w_f^2 \cdot \frac{T_a}{T_f} \quad [22.115d]$$

Per sapere se prevale il galleggiamento per *buoyancy* o per quantità di moto, secondo la teoria di Briggs è necessario calcolare preventivamente una *differenza di temperatura critica* definita nelle condizioni convettive o adiabatiche come:

$$\Delta T_c = \begin{cases} 0.0297 \frac{T_f w_f^{1/3}}{(2R)^{2/3}} & \text{se } F_0 < 55 \text{ m}^4 \text{s}^{-3} \\ 0.0297 \frac{T_f w_f^{2/3}}{(2R)^{1/3}} & \text{se } F_0 \geq 55 \text{ m}^4 \text{s}^{-3} \end{cases} \quad [22.115e]$$

mentre nelle situazioni stabili:

$$\Delta T_c = 0.019582 \cdot T_f \cdot w_f \cdot s \quad [22.115f]$$

Se la differenza di temperatura tra fumi e aria supera ΔT_c , allora prevale la *buoyancy* e valgono le relazioni date finora. Se non è così prevale la quantità di moto acquisita dai fumi all'emissione e ciò comporta che il metodo proposto si potrà ancora applicare una volta sostituita la relazione di innalzamento (22.113a) con la seguente:

$$\Delta h(t) = 2.3 \cdot \left(\frac{F_m}{U} \right)^{1/3} t^{1/3} \quad [22.115g]$$

e, *nelle situazioni convettive ed adiabatiche*, il moto ascendente della particella si arresterà quando l'innalzamento massimo raggiunto z_f è pari a:

$$z_f = B \cdot \frac{F_m^2}{U} \quad B = \frac{0.9}{u_*^{1/2} (0.4 + 1.2 \cdot U/w_f)} \quad [22.115h]$$

mentre *nelle situazioni stabili*, quando si ha:

$$z_f = \begin{cases} 1.5 \cdot \left(\frac{F_m}{U \cdot s} \right)^{1/3} & \text{se } U > 1 \text{ ms}^{-1} \\ 4 \cdot (F_m \cdot s) & \text{se } U < 1 \text{ ms}^{-1} \end{cases} \quad [22.115i]$$

L'inserimento di questo modello semi-empirico di *plume rise* in un Modello Lagrangiano a Particelle comporta l'introduzione nell'equazione di Langevin relativa al moto verticale di ogni particella di una extra-velocità w_b data dalle relazioni (22.114) in cui, però compare sia la velocità locale media del vento U che il parametro di stabilità locale s e ciò complica il suo calcolo. Consideriamo una particella che ad un certo istante t si trovi nella posizione $P = (x, y, z)$. Un modo semplice è utilizzare i valori di U e s relativi al punto P per ottenere direttamente w_b , senza però tener conto del fatto che durante il time-step Δt la particella ha incontrato nel suo cammino valori diversi di U e s . Un modo più corretto (ma più dispendioso in termini di tempi di calcolo) lo si può dedurre dalle considerazioni di Zannetti e Al-Madani (1984):

- inizialmente si calcola w_b usando i valori di U e s della posizione iniziale della particella;
- ignorando l'innalzamento (o l'abbassamento dovuto alla turbolenza atmosferica) si calcola una ipotetica posizione verticale della particella $z' = z + w_b \cdot \Delta t$;
- si calcola w_b nella nuova posizione;
- il valore di w_b da utilizzare è la media dei due valori così ottenuti.

Nonostante la semplicità del metodo, che comporta limitati sforzi computazionali, i risultati che si ottengono sono decisamente buoni se confrontati con le evidenze sperimentali, come sottolineato da Anfossi e al. (1993). Un metodo simile per la stima dell'innalzamento delle particelle Lagrangiane è stato proposto da Luhar e Britter (1992) cui si rimanda per i dettagli.

22.8.2 IL METODO “MACROSCOPICO”.

Questo metodo è un modello ibrido proposto da Hurley e Physick (1993) e da Hurley (2008) che l'ha inserito nel modello TAMP-LSDM. Tale metodo suppone che, essendo una generica particella una porzione *macroscopica* di aria, ad essa possano essere applicate le equazioni

differenziali di *Plume Rise* proposte da Briggs (1975) che normalmente descrivono come si innalzano i fumi di un pennacchio. Un metodo del tutto equivalente è stato proposto da Webster e Thomson (2002) ed è stato inserito nel modello Lagrangiano a Particelle NAME (Maryon e al., 1999). Secondo questa teoria, come già detto al punto 19.2, i fumi emessi da una ciminiera sono caratterizzati da:

- un flusso di galleggiamento F_0 (*buoyancy flux*) che, all'emissione, è definito dalla (22.113b);
- un flusso di quantità di moto M_0 (*momentum flux*) che, all'emissione, risulta dato dalla (22.115d), mentre, per la porzione di fumo che si viene a trovare alla quota $z_r = z - z_s$ (z_s è la quota di emissione), può essere espresso dalla relazione:

$$M = w_p \cdot U \cdot \beta_R^2 \cdot z_r^2 \quad [22.116a]$$

dove w_p è la velocità ascensionale di questa porzione di fumo a z_r , U è la velocità media orizzontale del vento a questa quota e β_R è il parametro di entrainment, pari a 0.6.

Secondo Briggs, all'emissione il fumo già possiede un *valore iniziale di innalzamento*, pari a:

$$z_{or} = \frac{R}{\beta_R} \cdot w_f \cdot \frac{T_a}{T_f} \quad [22.116b]$$

Secondo Hurley e Physick:

- ogni singola particella emessa possiede, come caratteristiche che le derivano dalla sorgente emittente, un *buoyancy flux* F_0 , un *momentum flux* M_0 , un innalzamento z_{or} ed una velocità ascensionale w_p ;
- nel movimento ascensionale della particella, il *buoyancy flux* F ed il *momentum flux* M varieranno col tempo t e con essi anche la velocità ascensionale w_p (che inizialmente valeva w_f) e la quota raggiunta $z = z_s + z_r$. Le leggi che governano tutto ciò sono (Briggs, 1975):

$$\begin{aligned} \frac{dF}{dt} &= -\frac{sM}{2.25} \\ \frac{dM}{dt} &= F \\ \frac{dz_r}{dt} &= w_p \end{aligned} \quad [22.116c]$$

Integrando questo sistema di equazioni differenziali ordinarie le cui condizioni iniziali sono $F = F_0$, $M = M_0$, $w_p = w_f$ a $t = 0$, si ottiene la velocità ascensionale w_p posseduta dalla particella ad un generico istante t . Va notato che s è il parametro di stabilità definito a seconda del livello di turbolenza come:

$$s = \begin{cases} 0 & \text{se } \frac{d\theta}{dz} > 0 \\ \frac{g}{T_a} \cdot \frac{d\theta}{dz} & \text{se } \frac{d\theta}{dz} < 0 \end{cases} \quad [22.116d]$$

È interessante notare che finché la particella si trova ad una quota in cui il gradiente di temperatura potenziale dell'aria circostante è negativo o nullo mantiene inalterato il proprio *buoyancy flux*, come si può notare dalla (22.116c).

- il moto ascensionale della particella si arresta quando risulta verificata un'opportuna regola di arresto. In particolare, se la particella si trova ad una quota dove il gradiente di temperatura potenziale è negativo o nullo, essa si arresterà quando la dissipazione di energia cinetica propria dei fumi, data da $\varepsilon_f = 1.5 \cdot w_p^3 / z_r$, risulta minore o uguale alla

dissipazione di energia cinetica ε dell'aria circostante. Se quest'ultima è approssimata dalla semplice relazione $\varepsilon = 0.6w_*/z_i$, allora la regola di arresto è che:

$$w_p = 0 \quad \text{se} \quad w_p \leq 0.74(w_* \cdot z_r/z_i) \quad [22.117]$$

Se invece la particella sta in atmosfera stabile ($\partial\theta_a/\partial z > 0$) la particella arresterà la propria fase ascensionale per galleggiamento quando $F=0$.

Un'interessante estensione del metodo è riportata in Bisignano e Devenish (2015).

Per chiarire meglio l'impiego di queste relazioni, si consideri una particella ad una generica quota z , con *buoyancy flux* F e *momentum flux* M . Si consideri, inoltre, un intervallo di tempo dt e si integri analiticamente o numericamente il sistema (22.116c) ottenendo la velocità w_p dovuta al galleggiamento. Allo stesso tempo con uno dei modelli stocastici presentati nei punti precedenti si determini la variazione dw della velocità verticale dovuta alla sola turbolenza atmosferica. La effettiva velocità della particella sarà:

$$w(t + dt) = w(t) + dw + w_p \quad [22.118a]$$

e quindi la nuova quota della particella sarà pari a:

$$z(t + dt) = z(t) + w(t + dt) \cdot dt \quad [22.118b]$$

Come si è visto in precedenza, normalmente nelle situazioni convettive si ipotizza che una particella venga riflessa in corrispondenza della sommità del *PBL* che si configura come una barriera rigida riflettente nei confronti del suo moto. Se però la particella non ha esaurito la propria spinta ascensionale, Hurley e Physick ipotizzano che tale barriera non debba aver alcun effetto sul moto ascensionale della particella stessa.

Un metodo alternativo di procedere, che terrebbe conto in misura maggiore dell'interazione tra la spinta di galleggiamento della particella e la turbolenza dell'ambiente in cui essa si viene a trovare, è stato proposto da Hurley (2008). Sfruttando una serie di considerazioni legate al modello di Briggs del *plume rise* si giunge a dire che il galleggiamento subito dalla particella determina un'accelerazione della particella non solo in senso verticale, ma anche in senso orizzontale. Senza entrare nei dettagli, è possibile stimare un'incertezza intrinseca alla velocità verticale di galleggiamento w_p che può essere quantificata in una deviazione standard σ_{wp} dipendente sia da w_p che dal campo di moto medio secondo la relazione:

$$\sigma_{wp} = \frac{\alpha \cdot w_p^2 + \beta \cdot u_\alpha w_p}{3\sqrt{2} \cdot u_p} \quad [22.118c]$$

dove i coefficienti α e β valgono rispettivamente 0.1 e 0.6, mentre:

$$u_\alpha = \sqrt{U^2 + V^2} \quad u_p = \sqrt{u_\alpha^2 + w_p^2} \quad [22.118d]$$

Oltre ad una velocità verticale di ascesa, con incertezza intrinseca σ_{wp} la particella acquisirebbe anche una perturbazione stocastica delle componenti orizzontali del suo moto, quantificate dalle deviazioni standard:

$$\sigma_{up} = \sigma_{vp} = 2 \cdot \sigma_{wp} \quad [22.118e]$$

In pratica, alla fine del *time step*, le componenti cartesiane del moto di una particella Lagrangiana saranno date dalla somma della soluzione delle equazioni di Langevin, che rappresentano le perturbazioni del moto dovute alla sola turbolenza atmosferica, e delle perturbazioni al moto dovute al galleggiamento u'_p, v'_p, w'_p , anch'esse stocastiche che dipendono da w_p , ma anche dal campo di moto incontrato dalla particella. Se con ξ_u, ξ_v e ξ_w si indicano tre realizzazioni indipendenti di un processo stocastico a media nulla e varianza unitaria, si ha che:

$$\begin{aligned} u'_p &= \sigma_{up} \cdot \xi_u \\ v'_p &= \sigma_{vp} \cdot \xi_v \end{aligned} \quad [22.118f]$$

$$w'_p = w_p + \sigma_{wp} \cdot \xi_w$$

Un altro metodo *macroscopico* interessante è quello proposto nel lavoro di Janicke e Janicke (2001). L'algoritmo è tridimensionale e può essere utilizzato anche quando il campo di vento medio è strettamente tridimensionale e molto complesso. Inoltre, può essere applicato anche a situazioni in cui la temperatura dei fumi all'emissione T_f è molto maggiore della temperatura atmosferica T_a . Ciò comporta che sia adatto a trattare una vasta gamma di tipologie di sorgenti, dalle torri di raffreddamento (dove T_f differisce solo di qualche decina di gradi da T_a) ai camini dotati di *scrubber* (dove T_f differisce da T_a anche per centinaia di gradi). Inoltre, è possibile simulare l'emissione con una direzione arbitraria di uscita e di considerare sia fumi umidi (saturi e non saturi) sia fumi secchi. Per i dettagli e la sua applicazione in un contesto Lagrangiano si rimanda al riferimento citato.

22.8.3 I METODI “MICROSCOPICI”.

I due metodi appena presentati costituiscono due meccanismi con cui tener conto in un modello Lagrangiano a particelle del galleggiamento posseduto dai fumi all'emissione e la loro progressiva omogeneizzazione con l'aria ambiente a sufficiente distanza dalla sorgente. Come sicuramente sarà apparso evidente, entrambi i metodi trasferiscono euristicamente alle particelle Lagrangiane meccanismi sviluppati (e verificati sperimentalmente) per *plume* continui. Proprio per questo potremmo considerarli dei *metodi macroscopici*. In alternativa a questo modo di procedere, si è cercato di inserire il meccanismo del galleggiamento delle particelle attribuendo loro, oltre alla velocità ed alla posizione, proprio il galleggiamento come ulteriore proprietà individuale. Un esempio di ciò, in un contesto di elevata convettività, è il lavoro di Weil (1988), ma il lavoro di Van Dop (1992) e Yamada (2000) e soprattutto i recenti lavori di Alessandrini e al. (2013) e di Ferrero e al. (2019) hanno portato a schemi modellistici realmente Lagrangiani. Nei punti che seguono verranno descritti nel dettaglio gli schemi *microscopici* di Van Dop e di Alessandrini.

22.5.3.1 Lo schema Lagrangiano microscopico di Van Dop (1992)

Come evidenziato da Van Dop (1992), i due aspetti principali che distinguono la dispersione dei fumi *galleggianti* da quella dei fumi *passivi* sono che:

- le particelle con cui vengono rappresentati i fumi *galleggianti* emessi da una sorgente (per esempio una sorgente puntuale) *creano un proprio campo di turbolenza* in un ambiente caratterizzato da una turbolenza di diversa origine e con diverse caratteristiche. Ciò è immediatamente comprensibile quando, per esempio, si considerano i fumi emessi da un incendio: nel dominio spaziale in cui si vengono a trovare i fumi i campi meteorologici medi e i campi turbolenti vengono profondamente alterati rispetto alle zone di atmosfera in cui essi non sono presenti e questa differenza di caratteristiche dinamiche dell'atmosfera si attenuano progressivamente allontanandosi dalla zona in cui l'incendio si è sviluppato;
- queste particelle dotate di *galleggiamento* scambiano in continuazione la propria *buoyancy* con l'ambiente circostante e questo è il meccanismo principale che porta, allontanandosi dalla sorgente, ad un progressivo impoverimento di *buoyancy* da parte delle particelle fino ad una loro completa omogeneizzazione con l'ambiente circostante.

Per simulare ciò, Van Dop (1992) parte considerando il consueto sistema di equazioni differenziali stocastiche che governano il moto delle particelle Lagrangiane. Se, per semplicità, si considera solo il movimento verticale delle particelle e si indica con W e Z rispettivamente la velocità verticale istantanea e la relativa posizione verticale di una generica particella Lagrangiana, se a è il generico coefficiente di *drift* (dipendente dalla turbolenza del *PBL*) e b il

coefficiente di diffusione, sinteticamente il sistema stocastico che descrive il moto di una particella lo si può scrivere come:

$$\begin{aligned} dW &= -a \cdot dt + b \cdot d\eta \\ dZ &= W \cdot dt \end{aligned} \quad [22.119]$$

dove $d\eta$ è un processo incrementale di Wiener. Questo sistema stocastico di equazioni, come si è mostrato, ben descrive il moto di particelle *non galleggianti*. Se si considerano ora delle particelle *galleggianti*, cioè appartenenti a fumi caldi e dotati di quantità di moto iniziale propria emessi da una sorgente generica, Van Dop ipotizza che a ciascuna di esse possa essere attribuita un'ulteriore proprietà individuale B (la *buoyancy* acquisita all'emissione) definita come:

$$B = \frac{g}{T_a} (\Theta - \Theta_a) \quad [22.120]$$

dove Θ è la temperatura potenziale dei fumi all'emissione e Θ_a è la temperatura potenziale locale dell'aria ambiente. La particella sarà quindi soggetta ad un galleggiamento B che le procurerà una velocità ascensionale W , positiva o negativa a seconda del segno di B . Ipotizzando ciò, il sistema di equazioni stocastiche (22.119) si modifica nei termini seguenti:

$$\begin{aligned} dW &= -a \cdot dt + B \cdot dt + b \cdot d\eta \\ dZ &= W \cdot dt \end{aligned} \quad [22.121a]$$

Inoltre, considerazioni legate alla turbolenza localmente isotropa dell'*Inertial Subrange* portano ad ipotizzare valida la seguente Equazioni di Langevin per la temperatura delle particelle Lagrangiane:

$$d\Theta = \frac{(\Theta - \Theta_a)}{T_B} \cdot dt + c \cdot d\xi \quad [22.121b]$$

dove T_B è un opportuno tempo di scala, c un coefficiente dipendente dal livello di turbolenza e $d\xi$ è un processo incrementale di Wiener non correlato a $d\eta$. Dalle relazioni (22.121) e (22.120), dopo alcuni passaggi algebrici, alla fine si giunge al seguente sistema di equazioni stocastiche che descrivono il moto di una generica particella Lagrangiana *galleggiante* ed il suo scambio di galleggiamento con l'ambiente circostante:

$$\begin{aligned} dW &= -a \cdot dt + B \cdot dt + b \cdot d\eta \\ dB &= -\frac{B}{T_B} \cdot dt - N^2 W \cdot dt + c \cdot d\xi \\ dZ &= W \cdot dt \end{aligned} \quad [22.121c]$$

Nella seconda equazione del sistema compare la frequenza di Brunt Vaisala N che deriva dalla considerazione seguente:

$$\frac{g}{T_a} d\Theta_a = \frac{g}{T_a} \frac{d\Theta_a}{dz} \cdot \frac{dz}{dt} \cdot dt = N^2 W \cdot dt \quad [22.121d]$$

La quantificazione dei coefficienti a e b nella prima delle equazioni del sistema stocastico non è un problema per quanto abbiamo fin qui visto, ma tutt'altra cosa è la quantificazione del coefficiente c . Per aggirare il problema, l'Autore effettua una mediazione delle equazioni che compongono il sistema stocastico con l'obiettivo di individuare una velocità ascensionale w_p da attribuire a ciascuna delle particelle Lagrangiane *galleggianti* emesse. Se con w_p indichiamo questa velocità verticale di galleggiamento di ogni particella e con T_w un tempo di scala per il suo moto, si ha che:

$$\begin{aligned} \frac{dw_p}{dt} &= -\frac{w_p}{T_w} + B \\ \frac{dB}{dt} &= -\frac{B}{T_B} - s \cdot w_p \end{aligned} \quad [22.122a]$$

dove s è dato dalla (22.113c) e le due variabili T_w e T_B sono *tempi caratteristici di rilassamento* dati dalla relazione:

$$T_w = T_B = A \cdot (t + t_0) \quad [22.122b]$$

dove A e t_0 valgono rispettivamente $3/4$ e 1 secondo e t è il tempo di volo della particella, cioè il tempo trascorso dalla sua emissione. In termini pratici, il meccanismo di *buoyancy* proposto da Van Dop (1992) ed inserito da Yamada (2000) nel proprio modello RAPTAD può essere sintetizzato nei passi seguenti:

- ad un certo istante t si abbia alla quota z , dove la temperatura potenziale è pari a Θ_a , una particella con temperatura Θ_p ;
- la soluzione dell'equazione di Langevin che descrive il moto verticale della particella nell'atmosfera turbolenta sia pari a w_L , che rappresenta la velocità verticale della particella al netto degli effetti di galleggiamento;
- si integri il sistema (22.122) ottenendo la velocità della particella dovuta al solo galleggiamento;
- al tempo t , la velocità complessiva della particella sarà pari a:

$$w(t) = w_L + w_p \quad [22.123a]$$

e quindi il suo spostamento verticale nell'intervallo temporale successivo sarà:

$$z(t + dt) = z(t) + w(t) \cdot dt \quad [22.123b]$$

Come sottolineato da Yamada (2000), questa metodologia potrebbe essere impiegata, sostanzialmente senza variazioni, per descrivere particelle caratterizzate da una densità ρ_p anche molto superiore a quella dell'aria ρ_a , una volta definito il galleggiamento come:

$$B = \frac{\rho_a - \rho_p}{\rho_a} g \quad [22.123c]$$

In realtà la cosa non è semplice come potrebbe sembrare, visto che la particella durante la sua vita incorporerà una parte più o meno rilevante dell'aria circostante, diminuendo progressivamente la propria densità ρ_p . Una discussione sul problema è riportata in Gopalakrishnan e Sharam (1997).

22.5.3.2 Lo schema Lagrangiano microscopico di Alessandrini e al. (2013)

Questo schema modellistico, decisamente più *microscopico* del precedente, in realtà è uno schema *ibrido*, nel senso che gli scambi di quantità di moto e di *buoyancy* vengono calcolati ad ogni *time-step* in una griglia Euleriana sovrapposta al dominio di calcolo, mentre il moto delle particelle resta completamente Lagrangiano. Questo schema è stato descritto nei lavori di Alessandrini e al. (2013) e di Ferrero e al. (2019). Sostanzialmente simile è lo schema proposto da Kaplan (2015).

Ad ogni particella Lagrangiana, emessa da una sorgente ed appartenente a fumi *galleggianti*, viene attribuita non solo, come consueto, una massa propria, proporzionale al tasso di emissione della sorgente, ma anche altre due grandezze scalari cui si può attribuire il significato (ma non la dimensione) di una *massa equivalente*. In particolare, indicando con T_a la temperatura dell'aria al punto di emissione, con T_p la temperatura dei fumi all'emissione, con w_i la loro velocità verticale iniziale, con S l'area del punto di emissione (l'area interna della ciminiera allo sbocco), con Δt il *time-step* considerato e con N_p il numero di particelle emesso dalla sorgente nel *time-step*, ipotizzando che la componente verticale media del moto dell'aria sia nulla, all'istante iniziale, cioè all'emissione, a ciascuna particella verranno attribuite le due grandezze scalari seguenti:

- la temperature mass che rappresenta il galleggiamento della particella dovuta alla differenza tra la temperatura dei fumi emessi e la temperatura dell'aria ambiente. Essa è definita come:

$$m_{Ti} = \frac{[T_p - T_a] \cdot w_u \cdot S \cdot \Delta t}{N_p} \quad [22.124a]$$

- la momentum mass che rappresenta la quantità di moto associata alla particella emessa e derivante dalla velocità con cui i fumi vengono emessi dalla sorgente. Tale scalare è definito all'emissione come:

$$m_{wi} = \frac{w_u \cdot |w_u| S \cdot \Delta t}{N_p} \quad [22.124b]$$

Una volta emesse al tempo t_0 , le particelle si distribuiscono nello spazio a seconda della turbolenza propria del *PBL*. Se si sovrappone all'intero dominio di calcolo una griglia Euleriana che definisce un insieme di celle di dimensione fissa e di volume V_c , in una generica di queste celle si verranno a trovare M particelle Lagrangiane, ognuna delle quali sarà caratterizzata da un proprio m_{Ti} e m_{wi} . Ciò comporta che alla generica cella c considerata si possa associare una velocità verticale $w_c(t_0)$ e una differenza di temperatura $\Delta T_c(t_0)$ che rappresentano rispettivamente lo scambio di termico e di quantità di moto tra le particelle Lagrangiane presenti nella cella c e l'aria presente in essa. Esse risultano espresse come:

$$\Delta T_c(t_0) = \frac{\sum_{i=1}^M m_{Ti}(t_0)}{V_c} \quad \Delta w_c(t_0) = \frac{\sum_{i=1}^M m_{wi}(t_0)}{V_c} \quad [22.124c]$$

Durante il *time-step* Δt , ogni generica cella c muterà la propria differenza di temperatura e di velocità verticale. In particolare, al termine del *time-step* cioè al tempo $t_1 = t_0 + \Delta t$, $\Delta T_c(t_1)$ e $w_c(t_1)$ saranno differenti da quelli iniziali. In particolare, se z_c è una quota rappresentativa della cella (per esempio la quota del suo baricentro), si avrà che:

- la differenza di temperatura di cella aggiornata sarà data dalla relazione:

$$\Delta T_c(t_1) = \Delta T_c(t_0) + \Gamma(z_c) \cdot w_c(t_0) \cdot \Delta t - 0.0098 \cdot w_c(t_0) \cdot \Delta t \quad [22.125a]$$

dove Γ è il gradiente di temperatura caratteristico della cella. In particolare, il secondo termine del membro di destra aggiorna la differenza di temperatura tra cella ed ambiente considerando le originarie disomogeneità termiche verticali, mentre il terzo termine di destra tiene conto dell'espansione adiabatica dovuta al moto ascensionale del *plume*.

- la velocità ascensionale caratteristica di cella aggiornata, indicato con ρ_a e ρ_p rispettivamente la densità dell'aria e quella dei fumi emessi, sarà data dalla relazione:

$$w_c(t_1) = w_c(t_0) + \frac{\Delta T_c(t_0)}{T_a(z_c) + \Delta T_c(t_0)} g \cdot \Delta t - \frac{0.5 \cdot c_D \cdot S \cdot w_c^2(t_0) \cdot \rho_a}{\rho_p \cdot V_c} \cdot \Delta t \quad [22.125b]$$

In questa relazione è presente il *coefficiente di drag* c_D . Dalle evidenze sperimentali è risultato che a tale parametro può essere attribuito il valore 0.3.

Una volta noti in una generica cella c $w_c(t_1)$ e $\Delta T_c(t_1)$, è possibile aggiornare le masse equivalenti delle particelle presenti in tale cella impiegando le relazioni seguenti proposte originariamente in un contesto differente da Chock e Winkler (1994 a, b):

$$m_{Ti}(t_1) = \frac{m_{Ti}(t_0) \cdot \Delta T_c(t_1)}{\Delta T_c(t_0)} \quad m_{wi}(t_1) = \frac{m_{wi}(t_0) \cdot w_c(t_1)}{w_c(t_0)} \quad [22.125c]$$

A questo punto le componenti del moto di ogni particella vengono ottenute impiegando il consueto sistema di equazioni differenziali stocastiche (che non tengono conto del galleggiamento). In particolare, la componente verticale del moto della particella i -esima appartenente alla

cella c dovuta alla sola turbolenza del *PBL* sarà w_i . Di fatto la particella i -esima avrà una velocità verticale W_i pari alla somma della componente media del moto (se non nulla), di $w_c(t_1)$ e di $w_i(t_1)$ e la sua posizione verticale al tempo t_1 sarà:

$$z(t_1) = z(t_0) + W_i \cdot \Delta t \quad [22.126]$$

Analoghi ragionamenti possono essere fatti per tutti i *time-step* successivi.

Il modello qui presentato descrive in maniera notevolmente realistica lo scambio di calore e di quantità di moto tra le particelle Lagrangiane che rappresentano i fumi emessi da una sorgente calda e l'ambiente circostante. Ciò consente non solo di ricostruire il termini Lagrangiani il *plume rise*, ma permette anche di descrivere la temperatura interna ai fumi stessi. Ciò è stato sfruttato da Ferrero e al. (2019) per ricostruire gli incendi, ottenendo risultati decisamente realistici.

22.8.4 Lo STACK-TIP DOWNWASH

Questo fenomeno, già trattato a proposito dei modelli stazionari, può aver luogo quando il rapporto tra la velocità di uscita dei fumi w_u dal punto di emissione e la velocità del vento alla bocca del camino U è piccola. In tal caso il *plume* può essere catturato dalla scia del camino e spostato rigidamente verso il basso, col risultato di aumentare i valori di concentrazione immediatamente sottovento allo stesso.

Nell'ambito di un modello Lagrangiano a particelle, quando si intende tenere conto di questo fenomeno si può procedere euristicamente in modo simile a come si è fatto per i modelli Gaussiani stazionari. In pratica si ipotizza che tale fenomeno abbia luogo quando $w_u/U < 1.5$ e quando ciò avviene la quota effettiva di emissione h^* delle particelle sarà inferiore alla quota fisica h_s del camino e sarà quantificata dalla relazione:

$$h^* = h_s + 2D \cdot \left(\frac{w_u}{U} - 1.5 \right) \quad [22.127]$$

dove con D si è indicato il diametro interno della ciminiera.

22.9 STABILITÀ E MEANDERING

22.9.1 LA FENOMENOLOGIA

La teoria della dispersione Lagrangiana di particelle in aria sviluppata finora tiene conto, direttamente o indirettamente, sia della variabilità spaziale e temporale del movimento medio delle masse d'aria, che della complessa turbolenza presente in atmosfera. Se fossimo in grado sempre di conoscere con esattezza questi campi meteorologici spatio-temporali non avremmo nulla da aggiungere. La conoscenza dei campi meteorologici la possiamo ottenere, per lo meno al livello di complessità così elevato, solo impiegando modelli Euleriani prognostici che, però, non sono ad oggi completamente in grado di ricostruire e prevedere una serie di movimenti delle masse d'aria caratterizzati da una scala temporale intermedia tra la turbolenza e i moti a mesoscala, cioè i moti *submeso*. Questi movimenti delle masse d'aria pseudo-periodici, praticamente orizzontali ed a frequenza relativamente lenta sono sempre presenti nel *PBL* ma, nelle situazioni convettive, sono sostanzialmente *mascherati* dai grandi moti convettivi. Nelle situazioni stabili, quando la turbolenza è debole, essi emergono nella loro evidenza e di essi si deve tener conto nella stima della dispersione in aria delle sostanze inquinanti. Un'importante frazione dei moti submeso è costituita da ondeggiamenti orizzontali delle masse d'aria, lentamente variabili e pseudo-armonici, cui viene dato il nome di *meandering* di cui si è trattato al Paragrafo 8.8. Associate a queste oscillazioni orizzontali di velocità son visibili anche oscillazioni del tutto simili di temperatura, mentre la componente verticale del moto sembra presentare solo le irregolarità tipiche della turbolenza. Di fatto, nelle situazioni in cui la velocità media del vento (stabilita in un intervallo

temporale compatibile con lo *spectral gap*) è piuttosto bassa e soprattutto (ma non esclusivamente) nelle situazioni stabili o comunque caratterizzate da una debole turbolenza meccanica, le masse d'aria oscillano lentamente in orizzontale, ma non in verticale, e ciò comporta che le componenti orizzontali del moto e la temperatura rilevate in un punto fisso del *PBL* mostrino un andamento nel tempo in cui sono visibili oltre le fluttuazioni turbolente ad alta frequenza, anche ondeggiamenti vagamente armonici a bassa frequenza.

Il fenomeno del *meandering* costituisce tuttora oggetto di indagine scientifica come dimostrano i numerosi lavori volti alla sua individuazione e caratterizzazione sperimentale. In particolare, interessanti a questo proposito sono i lavori di Anfossi e al. (2005), Mortarini e al. (2013, 2016) e Mortarini e Anfossi (2015), che hanno evidenziato il fenomeno e che hanno cercato di descriverlo almeno in termini semiempirici.

Sperimentalmente evidente, il fenomeno del *meandering* non è facile da giustificare sulla base delle leggi della fluidodinamica. I lavori di Oetl e al. (2005) e di Goulard e al. (2007) hanno affrontato il problema. Lungi dall'essere meri esercizi accademici, in questi lavori si è cercato di riscrivere le equazioni che governavano il movimento delle masse d'aria (le equazioni di Navier-Stokes) semplificandole nell'ipotesi che gli stress di Reynolds tendessero ad annullarsi. Ciò ha consentito l'ottenimento di una soluzione analitica al problema che presentava un chiaro andamento oscillante. Inoltre, da questa soluzione semplificata è stato possibile ottenere la funzione di auto-correlazione per le componenti orizzontali del moto che assumeva una forma singolare: essa risultava essere la normale funzione esponenziale decrescente, funzione del Tempo Euleriano di Scala, moltiplicata per una funzione cosinusoidale, funzione del tempo e dei gradienti di pressione. In pratica si giungeva alla inaspettata conclusione che il *meandering* è di fatto una proprietà intrinseca alle leggi del moto, normalmente poco evidente, ma che diventa tale quando i flussi di quantità di moto tendono ad annullarsi. Nonostante questa convincente spiegazione, la ricostruzione e soprattutto la previsione del *meandering* con i modelli meteorologici prognostici Euleriana risulta ad oggi estremamente difficile (Belusic e Guttler 2010; Guttler e Belusic 2012; Seaman et al. 2012).

Il *meandering* non è una semplice curiosità meteorologica; la sua importanza pratica sta nel fatto che le oscillazioni lente orizzontali delle masse d'aria, additive alle fluttuazioni turbolente, incrementano notevolmente la dispersione laterale dei *plume* emessi dalle diverse sorgenti presenti in un territorio, cambiando radicalmente il campo di concentrazione al suolo che ne deriva. Vista l'importanza del fenomeno e la difficoltà nel ricostruire in maniera diretta la sua presenza nel campo di vento, parecchio lavoro è stato concentrato nel parametrizzarlo in modo opportuno e nell'introdurre tale fenomeno direttamente in un modello Lagrangiano a particelle.

Riassumendo quanto già esposto al Paragrafo 8.8, due sono ad oggi i principali metodi con cui si è cercato di parametrizzare il *meandering* ed entrambe le parametrizzazioni sono state impiegate nell'ambito del Modello Lagrangiano a Particelle.

Il modo più naturale ed immediato per caratterizzare quantitativamente il *meandering* è quello proposto da Maryon (1998). Si consideri una lunga serie storica di dati elementari del vettore vento, per esempio la serie storica delle componenti istantanee u , v e w rilevate alla frequenza di 10 Hz da un anemometro ultrasonico triassiale nell'intervallo temporale di un giorno. Si ipotizzi, poi, che il modello a particelle debba ricevere nuove informazioni meteorologiche ogni T_f secondi (per esempio ogni 3600 s). Il metodo procede applicando alla serie storica *grezza* considerata (cioè separatamente alle serie di u , v e w) un opportuno filtro *low-pass* (per esempio una Media Mobile MA o un filtro RC) le cui caratteristiche siano tali da filtrare le fluttuazioni turbolente presenti nei dati grezzi. In termini pratici dovrebbe essere sufficiente che il filtro elimini dai segnali originali tutte quelle fluttuazioni che presentano un periodo superiore ad alcuni minuti. Ciò che resta delle tre serie di dati è la sovrapposizione di un segnale a mesoscala e di un segnale submeso. Se, a questo punto si opera un'ulteriore azione di filtraggio tale da eliminare le oscillazioni con periodo superiore a T_f , ciò che resta realisticamente è la componente submeso originariamente presente nei segnali. Per concludere la procedura elaborativa, le serie storiche prodotte dai due filtri in cascata vengono ora suddivise in blocchi di durata T_f (per esempio blocchi orari) ed alle misure di ciascun blocco viene applicata una rotazione degli assi in modo

tale da ottenere un valor medio per la componente streamline e trasversale del modo nonché le rispettive varianze σ_{um}^2 e σ_{vm}^2 che quantificano la variabilità delle oscillazioni di *meandering* nel periodo T_f . Sulla base del valore della velocità del vento nel periodo T_f e delle due varianze così ottenute è stato possibile ottenere la seguente relazione empirica:

$$\sigma_{um}^2 = \sigma_{vm}^2 = 2 \cdot C \cdot U \quad [22.128]$$

dove la costante C dipende da T_f . In particolare, se T_f assume i valori 6h, 3h, 1h, allora C vale rispettivamente 0.0196, 0.0260 e 0.0332. Flesch e al. (2002) hanno esteso questa tecnica giungendo alla stima del rapporto σ_m/u_* , dove σ_m è la deviazione standard del segnale di velocità orizzontale del vento filtrato dalle fluttuazioni turbolente. Inoltre, analizzando statisticamente il segnale filtrato, sono giunti ad una stima del Tempo Euleriano di Scala T_m caratteristico delle oscillazioni integrando la funzione di auto-correlazione del segnale filtrato fino al primo *zero-crossing*. A fini puramente modellistici essi hanno stimato che se si considerano osservazioni orarie, σ_m/u_* risulterebbe pari a 0.78 e T_m sarebbe pari a 40 minuti.

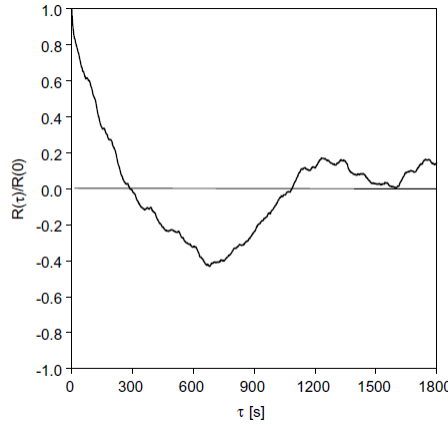


Fig. 22.10: esempio di funzione di auto-correlazione della velocità del vento in presenza di *meandering* (Anfossi e al. 2005).

Ben diversa è la quantificazione adottata da Anfossi e al. (2005) e da Oettl e al. (2005), sempre basata sulle numerosissime evidenze sperimentali disponibili, ma supportata dalle analisi teoriche di Oettl e al. (2005) e da Goulard e al. (2007). Analizzando le misure ottenute entro il *SL* prevalentemente in situazioni stabili e con velocità media del vento bassa, è emersa incontestabile la tipica fenomenologia del *meandering* la cui manifestazione principale è costituita da una funzione di auto-correlazione per le componenti orizzontali del moto e per la temperatura rapidamente decrescente col *time-lag*, ma con un evidente lobo negativo. Un esempio significativo di ciò è riportato in **Fig. 22.10**. L'analisi della funzione di autocorrelazione della velocità del vento ha mostrato poi come fosse possibile una sua rappresentazione analitica, almeno approssimata, mediante la relazione:

$$R(\tau) = e^{-p\tau} \cos(q\tau) \quad [22.129a]$$

in cui compaiono i due parametri p e q . Mentre il parametro p è strettamente legato al Tempo Euleriano di Scala T_E caratteristico della turbolenza, il parametro q è associato alle oscillazioni di *meandering*. In particolare, il *periodo di meandering* T^* , cioè il periodo delle oscillazioni armoniche equivalenti alle oscillazioni di *meandering* nel segnale delle componenti orizzontali della velocità del vento e della temperatura e il Tempo Euleriano di scala sono dati da:

$$T^* = \frac{2\pi}{q} \quad T_E = \frac{p}{p^2 + q^2} \quad [22.129b]$$

Il rapporto $m = q/p$ (*rapporto di loop*) mostra poi l'importanza relativa del *meandering* rispetto

alla turbolenza, che prevale tanto più m tende a zero. Altri particolari interessanti su questa metodologia per la caratterizzazione del *meandering* possono essere trovati al Paragrafo 8.8.

22.9.2 INSERIMENTO DEL MEANDERING NEL MODELLO LAGRANGIANO

Dopo alcuni tentativi preliminari di inserimento totalmente semiempirico del *meandering* nel contesto di un modello stocastico di dispersione di particelle Lagrangiane (un esempio interessante in proposito è costituito dal lavoro di Brusasca e al., 1992), i due modi ormai consolidati per tener conto effettivamente di questo fenomeno nell'ambito di un modello Lagrangiano a particelle sono quelli direttamente conseguenti ai due modi discussi per caratterizzare sperimentalmente il *meandering*.

Il primo metodo sfrutta la caratterizzazione del *meandering* attraverso i due parametri σ_m e T_m ed è stato impiegato nel modello NEMO (Ryall e Maryon, 1998) e nel modello MLCD (Flesch e al., 2002). In pratica, il modello Lagrangiano a particelle utilizzato in entrambi i casi ipotizza che le componenti orizzontali del moto delle particelle siano la somma delle velocità medie, delle fluttuazioni turbolente e delle oscillazioni di *meandering*, mentre la componente verticale della velocità della particella è la somma della componente media del moto (se non nulla), dell'eventuale *plume rise* e delle sole fluttuazioni turbolente. In pratica, ignorando per semplicità il *plume rise*, le equazioni di Langevin per le tre componenti del moto delle particelle Lagrangiane sono in totale cinque: le prime tre sono le consuete equazioni stocastiche che consentono di determinare le fluttuazioni di velocità della particella dovute alla sola turbolenza del *PBL* e ad esse si aggiungono le due equazioni stocastiche seguenti che permettono di determinare le fluttuazioni di velocità u^m e v^m che rappresentano separatamente il contributo del *meandering* al moto della particella:

$$\begin{aligned} du^m &= -\frac{u^m}{T_m} dt + \sqrt{\frac{2\sigma_m^2}{T_m}} \cdot d\xi_u \\ dv^m &= -\frac{v^m}{T_m} dt + \sqrt{\frac{2\sigma_m^2}{T_m}} \cdot d\xi_v \end{aligned} \quad [22.130]$$

In queste equazioni stocastiche, come consueto, con $d\xi_u$ e $d\xi_v$ sono state indicate due realizzazioni indipendenti di un processo incrementale di Wiener a media nulla e varianza dt . Così facendo, il movimento delle particelle Lagrangiane tiene conto contemporaneamente del campo medio di moto (nelle tre direzioni), delle fluttuazioni turbolente di velocità (nelle tre direzioni) e dei lenti movimenti di *meandering* (solo nelle direzioni orizzontali) che sono ritenuti, comunque, delle realizzazioni di un ulteriore processo stocastico e non una componente deterministica del campo di moto medio.

Prendendo, invece, come riferimento la caratterizzazione del *meandering* in termini di funzione di autocorrelazione delle componenti orizzontali della velocità del vento, Carvalho e de Vilhena (2005) e Anfossi e al. (2006b), facendo riferimento al lavoro di Wang e Stock (1992), hanno proposto un metodo che inserisce direttamente nelle equazioni di Langevin per le fluttuazioni delle componenti orizzontali del moto delle particelle Lagrangiane il *meandering*. Come sottolineato da Luhar (2012), l'ipotesi fondamentale adottata nel lavoro di Anfossi (2006) è che, in prima approssimazione e in mancanza di specifiche informazioni in proposito, la funzione di autocorrelazione Euleriana, dedotta dalle evidenze sperimentali, coincida con la relativa controparte Lagrangiana. Il risultato ottenuto è che il modello Lagrangiano che descrive il moto delle particelle nello spazio è ancora costituito da tre equazioni stocastiche, una per ciascuna direzione cardinale. Per essere più chiari, si consideri una situazione stazionaria e completamente omogenea in orizzontale. In questo caso, le equazioni di Langevin per le fluttuazioni delle componenti orizzontali della velocità delle particelle risultano così espresse:

$$du = -(pu + qv) \cdot dt + \sigma_u \sqrt{2p} \cdot d\xi_u \quad [22.131]$$

$$dv - (-qu + pv) \cdot dt + \sigma_v \sqrt{2p} \cdot d\xi_v$$

In queste equazioni, p e q sono i due parametri che caratterizzano il tempo di scala e le oscillazioni di *meandering* presenti nella funzione di autocorrelazione (22.129a).

Per estendere l'applicabilità pratica del modello a situazioni meteorologiche più generali e più complesse, Anfossi (2006) ha considerato anche una situazione con un campo di moto medio variabile anche in orizzontale (oltre che in verticale come consueto) e con una turbolenza non omogenea (in orizzontale). In questo caso gli Autori hanno preso a riferimento il modello di Thomson e, indicando con U e V le componenti orizzontali della velocità totale della particella e con u , e v le relative fluttuazioni rispetto alla media, le due equazioni di Langevin che tengono conto direttamente anche del *meandering* assumono l'aspetto seguente:

$$\begin{aligned} dU = & \left\{ -p \cdot u - q \cdot v + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} + \sigma_u \frac{\partial \sigma_u}{\partial x} + \frac{u}{\sigma_u} \left[\frac{\partial \sigma_u}{\partial x} U + \frac{\partial \sigma_u}{\partial y} V \right] \right\} dt + \\ & \sigma_u \sqrt{2p} \cdot d\xi_u \\ dV = & \left\{ q \cdot u - p \cdot v + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} + \sigma_v \frac{\partial \sigma_v}{\partial y} + \frac{v}{\sigma_v} \left[\frac{\partial \sigma_v}{\partial x} U + \frac{\partial \sigma_v}{\partial y} V \right] \right\} dt + \\ & + \sigma_v \sqrt{2p} \cdot d\xi_v \end{aligned} \quad [22.132]$$

L'equazione di Langevin per la componente verticale del moto delle particelle non viene alterata dal *meandering*. Luhar (2012) ha fornito un'approfondita analisi sull'applicabilità di un modello Lagrangiano a particelle in condizioni di elevata stabilità e di bassa velocità media del vento e ha mostrato come la soluzione precedente sia del tutto corretta e congruente con una famiglia di soluzioni proposte da Borgas e al. (1997) dotate di particolari proprietà di simmetria.

Per concludere, va sottolineato come i metodi proposti per inserire il *meandering* in un modello Lagrangiano a particelle ipotizzino comunque una qualche caratteristica stocastica insita in queste oscillazioni, cosa che non è detto sia la realtà delle cose.

22.10 DISPERSIONE LAGRANGIANA DI PARTICOLATO

Tutta la teoria sviluppata finora si riferisce esclusivamente alla dispersione di sostanze gassose caratterizzate da una densità dello stesso ordine di grandezza della densità dell'aria. Ma se siamo interessati alla dispersione nel *PBL* del particolato di qualunque granulometria, dobbiamo rivedere profondamente tutto ciò. Ricordiamo che un valore tipico della densità dell'aria ρ_a nel *PBL* è dell'ordine di $1.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, mentre la densità tipica del particolato ρ_p è di $1 \div 5 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$; quindi, il rapporto tra le due densità è dell'ordine di 10^{-3} . Il tema è piuttosto complesso e per una sua sintesi si può fare riferimento a Tampieri (2017, pag. 181). Riferimenti altrettanto importanti in proposito sono Sawford e Guest (1991), Wilson (2000), Li e Taylor (2005) e Boehm e Aylor (2005). Per evitare ogni confusione semantica, in questo paragrafo col termine *particella* (o *particella pesante*) si intenderà sempre un piccolo grano di particolato ad elevata densità (in generale solido, ma non necessariamente), mentre ciò che prima chiamavamo *particella* ora verrà indicato col termine di *particella di aria*.

22.10.1 GENERALITÀ

Il moto di una *particella* si differenzia da quello di una *particella d'aria* essenzialmente per due ragioni. In primo luogo, una *particella solida e pesante* presenta una propria inerzia al moto di trascinamento determinato dall'aria circostante, inerzia proporzionale alla differenza tra la propria velocità e la velocità del fluido in cui è immersa. Inoltre, una *particella pesante* possiede una propria velocità media relativa al fluido circostante causata da forze esterne che agiscono su di

essa; in generale esse si riducono alla forza di gravità ovviamente diretta verso il basso.

Indichiamo con $\mathbf{u}_p = (u_p, v_p, w_p)$ la velocità istantanea della particella e, come consueto, con $\mathbf{u} = (u, v, w)$ le componenti della velocità istantanea dell'aria; inoltre sia $\mathbf{x}$ la posizione generica di una particella d'aria e sia $\mathbf{x}_p$ la posizione generica di una particella. Ipotizziamo, ora che ad certo istante t una particella stia nella posizione $\mathbf{x}_p$ con velocità $\mathbf{u}_p$ e nella stessa posizione una particella d'aria (quindi a t , $\mathbf{x} = \mathbf{x}_p$) possieda una velocità $\mathbf{u}$. Tenendo conto dell'interazione tra particella e fluido circostante e della gravità, il moto della particella, in prima approssimazione, può essere descritto dal sistema delle relazioni differenziali seguenti:

$$\begin{aligned}\frac{du_p}{dt} &= + \frac{u(t) - u_p(t)}{T_p} \\ \frac{dv_p}{dt} &= + \frac{v(t) - v_p(t)}{T_p} \\ \frac{dw_p}{dt} &= + \frac{w(t) - w_p(t)}{T_p} - g'\end{aligned}\quad [22.133a]$$

In esse il complesso delle interazioni tra particella e fluido circostante viene quantificato complessivamente dal primo termine a destra delle equazioni che dipende dal particle relaxation time T_p che, supposta valida la legge di Stokes, è dato da:

$$T_p = \frac{2 \rho_p}{9 \rho_a} \cdot \frac{r^2}{\nu} \quad [22.133b]$$

dove r è il raggio della particella (supposta sferica) e ν è la viscosità cinematica dell'aria (un valore tipico è $1.46 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Il tempo di scala della particella T_p nella teoria di Stokes è legato alla cosiddetta velocità terminale verticale w_g (o velocità di sedimentazione) dalla relazione:

$$w_g = -g \cdot T_p \quad [22.133c]$$

Il segno meno presente in questa relazione evidenzia come la velocità di sedimentazione sia sempre una velocità di caduta. Come si sarà notato, nella relazione (22.133a) non è presente l'accelerazione di gravità g ma una grandezza indicata come g' (accelerazione di gravità ridotta) che a sua volta è definita come:

$$g' = g \cdot \frac{\rho_p - \rho_a}{\rho_a} \quad [22.133d]$$

anche se è facile verificare come tra g e g' ci sia ben poca differenza.

Per renderci conto di cosa succeda alla particella, ipotizziamo per semplicità di considerare un intervallo temporale molto piccolo ma non infinitesimo $t_2 - t_1$ ed una posizione ben precisa dello spazio in cui si trova questa particella. Marchiamo idealmente la particella d'aria che si trova all'istante t_1 nella stessa posizione della particella (*pesante*). Ignoriamo, per il momento, l'influenza del *drag* tra particella e fluido circostante così che sia la particella che la particella di aria vengano trasportate dal moto medio orizzontale delle masse d'aria in maniera identica, ed ipotizziamo infine che il moto medio verticale dell'aria sia nullo. Tra l'istante t_1 e l'istante t_2 la traiettoria seguita dalla particella e la traiettoria seguita dalla particella d'aria marcata saranno differenti, visto che la gravità agirà sulla particella pesante ma, in pratica, non agirà sulla particella d'aria. Infatti, suddividiamo l'intervallo considerato in sottointervalli di ampiezza quasi infinitesima dt . Il movimento verticale della particella d'aria marcata seguirà la consueta equazione di Langevin che tiene conto, semplificando, della turbolenza incontrata dalla stessa lungo la traiettoria percorsa della posizione iniziale nell'intervallo dt . Anche la particella farà lo stesso, ma a questa fluttuazione di velocità verticale si sommeranno inevitabilmente le accelerazioni dovute alle forze esterne, in particolare la gravità che la trascinerà più in basso rispetto alla particella d'aria. Le due particelle ora affronteranno il prossimo *time-step* in posizioni differenti e con condizioni di turbolenza differente e perciò, alla fine, si verranno a trovare con velocità verticali ed in posizione ancora più differenti. In pratica, la particella nel suo moto continuerà ad incrociare traiettorie seguite da altre particelle d'aria che al tempo t_1 si trovavano in posizioni ben diverse

da quelle della particella d'aria marcata. Tutto ciò spiega in maniera molto rudimentale perché tra l'istante t_1 e l'istante t_2 la particella e la particella d'aria marcata seguano traiettorie diverse e *sentano* turbolenze diverse. Se applicassimo alle particelle le equazioni di Langevin così come le abbiamo presentate finora, riprodurremmo in maniera realistica solo il moto delle particelle d'aria ma non quello delle particelle pesanti e l'errore che si commetterebbe facendo ciò risulterebbe direttamente proporzionale alla dimensione delle particelle e alla loro densità.

22.10.2 L'INERTIAL PARTICLE LAGRANGIAN MODEL

Per descrivere in modo realistico il movimento (velocità e posizione) delle particelle (*pesanti*) col *meccanismo* di un modello stocastico Lagrangiano bisogna in qualche modo inserire in esso sia l'inerzia subita dalla particella per l'azione del fluido circostante sia il meccanismo semplificato di *caduta* della particella entro l'aria del *PBL* a causa della gravità. I lavori di Sawford e Guess (1991) e di Wilson (2000) si sono concentrati proprio in questo. In sintesi, l'idea seguita è consistita:

- nell'introdurre direttamente la sedimentazione gravitazionale nelle equazioni del moto nel modo più naturale possibile;
- nel *perturbare* la turbolenza incontrata dalla particella nella sua traiettoria rispetto alla turbolenza incontrata da una particella d'aria.

Inoltre, Li e Taylor (2005) hanno inserito un semplice meccanismo che tiene conto anche del *drag* tra particelle e fluido circostante. Nel seguito presenteremo entrambi gli approcci che conducono a risultati decisamente realistici. Prima di procedere, però, va sottolineato il fatto che finora le equazioni di Langevin le abbiamo scritte quasi sempre evidenziando la costante di Kolmogorov C_0 ed il tasso di dissipazione medio di energia cinetica turbolenta ε , evitando normalmente di evidenziare il Tempo Integrato di Scala, cioè il *tempo di decorrelazione tipico delle particelle d'aria* nelle tre direzioni cardinali. Per la direzione verticale T_L è definito formalmente come:

$$T_L = \frac{2\sigma_w^2}{C_0\varepsilon} \quad [22.134a]$$

A questo punto, seguendo i riferimenti citati, è più conveniente utilizzare forme dell'equazioni di Langevin in cui compare esplicitamente T_L .

Il cuore di un modello stocastico Lagrangiano per particelle pesanti (*Modello IP*) è costituito dalla metodologia con cui si tiene conto della sistematica differenza tra la turbolenza sentita da una particella d'aria e la turbolenza *sentita* da una particella pesante. In pratica si tratta di descrivere nella maniera più sintetica possibile il continuo *incrocio* di traiettorie di particelle d'aria realizzate dalla particella *pesante*. Sawford e Guess (1991) hanno ipotizzato che questa sistematica differenza potesse essere quantificata globalmente dalla sistematica differenza tra il Tempo Integrato di Scala T_L di una particella d'aria ed i Tempi Integrali di Scala della particella pesante nelle tre direzioni cardinali che rappresentano la sistematica variazione nella turbolenza vista dalla particella durante il suo moto. Semplificando ulteriormente ed ipotizzando che solo la scala temporale verticale sia influenzata, tra T_L , data dalla relazione precedente, e la scala integrale per la particella T_p sussiste secondo gli Autori la relazione:

$$T_p = \frac{T_{Lz}}{\sqrt{1 + \left(\frac{\beta w_g}{\sigma_w}\right)^2}} \quad [22.134b]$$

Senza entrare nei dettagli, alla costante empirica e adimensionale β , presente nella relazione, è stato attribuito il valore di 1.5 (Wilson, 2000).

Per renderci conto di come tutto ciò possa funzionare nei fatti, prendiamo come

riferimento il sistema di equazioni stocastiche tridimensionali derivate dalla soluzione di Thomson (Li e Taylor, 2005) per un *PBL* prossimo all'adiabaticità e l'asse x sia orientato secondo la direzione del vento medio U . Esse forniscono la descrizione stocastica delle accelerazioni che una particella (in questo caso *pesante*) subisce nel punto $\mathbf{x}$ in cui si trova, dovute alla sola turbolenza del *PBL* incontrata. Dalla loro integrazione si giunge poi alla posizione nello spazio. Tale sistema è costituito dalle equazioni di Langevin:

$$du = \left\{ -\frac{\sigma_w^2}{T_p} [\lambda_{uu}(u - U) + \lambda_{uw}] + \frac{\partial U}{\partial z} \right\} \cdot dt + \sqrt{\frac{2}{T_p}} \sigma_w \cdot d\xi_1(t) \quad [22.135a]$$

$$dv = -\frac{\sigma_w^2}{T_p} \lambda_{vv} \cdot v \cdot dt + \sqrt{\frac{2}{T_p}} \sigma_w \cdot d\xi_2(t) \quad [22.135b]$$

$$dw = -\frac{\sigma_w^2}{T_p} [\lambda_{uw}(u - U) + \lambda_{ww}] \cdot dt + \sqrt{\frac{2}{T_p}} \sigma_w \cdot d\xi_1(t) \quad [22.135c]$$

In queste equazioni u , v e w sono le velocità totali della particella, mentre, come consueto, con $d\xi_1$, $d\xi_2$ e $d\xi_3$ sono state indicate tre realizzazioni indipendenti di un processo incrementale di Wiener (a media nulla e varianza dt). Inoltre, nelle equazioni compaiono alcuni dei termini presenti nella inversa della matrice di varianza-covarianza, in particolare:

$$\lambda_{uu} = \left[\sigma_u^2 - \frac{u_*^4}{\sigma_w^2} \right]^{-1} \quad \lambda_{vv} = [\sigma_v^2]^{-1} \quad \lambda_{uw} = \left[\frac{\sigma_u^2 \sigma_w^2}{u_*^2} - u_*^2 \right]^{-1} \quad [22.135d]$$

A questo punto, Sawford e Guest (1991), Wilson (2000) e Boehm e Aylor (2005) assumono che le relazioni (22.133) siano effettivamente le relazioni da cui dedurre le componenti cartesiane della velocità delle particelle dovute alla turbolenza del *PBL*, salvo sottrarre alla velocità verticale la velocità di sedimentazione w_g . Fatto ciò, ottenere la posizione della singola particella emessa è immediato. Questo metodo tiene conto sicuramente della differenza di turbolenza *vista* dalla particella pesante nel suo moto ma non della sua inerzia, cioè della resistenza al moto dovuta all'azione di *drag* dell'aria circostante.

Il lavoro di Li e Taylor (2005) cerca di modellizzare proprio questo. Gli Autori sottolineano come le particelle, in realtà, non assumano effettivamente le accelerazioni descritte dal sistema stocastico precedente, visto che debbono interagire con il fluido circostante presentando quindi un'inerzia nel loro movimento. Di fatto, la loro accelerazione sarà data da:

$$\begin{aligned} \frac{du_p}{dt} &= A |\mathbf{u} - \mathbf{u}_p| \cdot (u - u_p) \\ \frac{dv_p}{dt} &= A |\mathbf{u} - \mathbf{u}_p| \cdot (v - v_p) \\ \frac{dw_p}{dt} &= A |\mathbf{u} - \mathbf{u}_p| \cdot (w - w_p) - g' \end{aligned} \quad [22.136a]$$

dove le velocità u , v e w sono la soluzione del sistema stocastico precedente. In queste relazioni con $|\mathbf{u} - \mathbf{u}_p|$ si è indicato il modulo della differenza tra il vettore della velocità del fluido e quello della velocità della particella. Di fatto, il primo membro a destra delle equazioni rappresenta il *rallentamento* che l'aria esercita sulla particella in movimento. La costante A che quantifica il *drag* tra particella pesante, supposta sferica con raggio r , ed aria risulta data dalla relazione:

$$A = \frac{3}{8} \frac{\rho_a C_d}{\rho_p r} \quad [22.136b]$$

dove è presente il *coefficiente di drag* C_d che, secondo gli Autori, è stimabile come:

$$C_d = \frac{24}{Re} (1 + 0.0806 \cdot Re) \quad [22.136c]$$

una volta definito come *Numero di Reynolds della particella*:

$$Re = \frac{2r|\mathbf{u} - \mathbf{u}_p|}{\nu} \quad [22.136d]$$

A questo punto il modello Lagrangiano *IP* può ritenersi completo per particolato caratterizzato da un raggio r . Qui lo abbiamo presentato impiegando la soluzione Gaussiana di Thomson, ma può essere a rigore formulato anche per soluzioni diverse, come quelle dedicate alla descrizione di un *PBL* altamente convettivo.

Nel *PBL* incontriamo particolato la cui dimensione aerodinamica è distribuita su uno spettro molto ampio, come abbiamo visto al Cap. 17. Per tener conto di ciò, possiamo ripartire l'intero spettro granulometrico in un numero opportuno di intervalli, caratterizzare ogni intervallo con un raggio equivalente e applicare le considerazioni modellistiche fin qui fatte ad ognuno di questi intervalli.

22.11 PROCESSI DI IMPOVERIMENTO

La teoria della dispersione di particelle Lagrangiane in aria fin qui presentata potrebbe ritenersi completa se la sostanza dispersa fosse completamente passiva, non presentasse reattività chimica e non interagisse con la superficie terrestre e con l'acqua presente in atmosfera. Nella realtà ciò non è mai vero e quindi in qualche modo è necessario introdurre nel meccanismo di dispersione Lagrangiana anche i fenomeni di impoverimento descritti al Cap. 17. Prima di farlo, però, bisogna fare qualche osservazione in merito.

Nella maggior parte delle applicazioni pratiche, un modello Lagrangiano a particelle viene utilizzato per descrivere la dispersione di sostanze (in genere inquinanti) in un dominio spaziale abbastanza ridotto con l'obiettivo dichiarato di descrivere con un elevato dettaglio le peculiarità di questa dispersione. Proprio per questo, nella maggior parte dei casi, l'estensione verticale del dominio non supera la sommità del *PBL* e la sua dimensione orizzontale caratteristica è dell'ordine delle decine di chilometri. In questo caso di tutti i processi di impoverimento il più importante è sicuramente la deposizione secca che è sempre attiva. Naturalmente, nelle situazioni in cui si hanno precipitazioni meteoriche (pioggia o neve), sarà attiva anche la deposizione umida derivante dal dilavamento diretto del materiale disperso in atmosfera. L'impoverimento dovuto alla deposizione umida entro le nubi in generale ha luogo al di fuori del dominio di calcolo. Questo in generale, anche se si devono registrare notevoli eccezioni che sono la diretta conseguenza del fatto che le ottime qualità di un modello a particelle hanno spinto a realizzare modelli dedicati alla dispersione su grande scala. Esempi di ciò sono costituiti dal modello NAME e dal modello FLEXPART. In questo caso è stato necessario entrare più nel dettaglio dei processi di impoverimento e, nel caso della deposizione umida, è stato necessario modellizzare in maniera opportuna il trasferimento di materia dall'atmosfera alle nubi.

E la chimica dell'atmosfera? Come abbiamo visto al Cap. 20, la capacità di trattare la trasformazione chimica delle diverse sostanze presenti in atmosfera è una delle ragioni dell'utilizzo massiccio dei modelli Euleriani nel monitoraggio della qualità dell'aria a livello regionale e nazionale. È possibile trattare queste trasformazioni in un contesto Lagrangiano? Dal punto di vista teorico, la chimica dell'atmosfera come processo non lineare non può essere trattata direttamente nel contesto *one-particle*, anche se, almeno in teoria, potrebbe esserlo in un contesto *two-particle* e ciò chiuderebbe la questione. In realtà, come tra poco vedremo, sono state proposte metodologie ibride piuttosto promettenti che sembrano consentire la trattazione della chimica dell'atmosfera, almeno in fase gassosa. Ad oggi la questione è ancora aperta con risultati sostanzialmente positivi. Vista la capacità di un modello Lagrangiano a particelle di tener conto in maniera diretta delle caratteristiche *fini* della turbolenza del *PBL*, sarebbe auspicabile che questi

sforzi di ricerca continuassero fino a consentire la realizzazione di modelli Lagrangiani di dispersione capaci di descrivere realisticamente la dispersione e la trasformazione degli inquinanti emessi in domini spaziali di grandi dimensioni.

2.11.1 LA DEPOSIZIONE SECCA

Come abbiamo visto al Cap. 17, le sostanze gassose e particellari che si disperdono nel *PBL*, anche se non reattive chimicamente e anche in assenza di pioggia, quando vengono in contatto col suolo subiscono un continuo e costante processo di impoverimento, noto come deposizione secca. Di fatto, nelle immediate vicinanze del suolo, si viene ad instaurare un flusso discendente di materia dipendente dal tipo di sostanza interessata, dalla tipologia di suolo (per esempio, presenza o meno di una *canopy* vegetale) e dalle caratteristiche della turbolenza del *PBL*. Già di ciò abbiamo trattato al punto 17.5 e qui vale la pena solo sottolineare come l'intero processo di impoverimento per deposizione secca di sostanze gassose, molto complesso se si considerano le cause che lo determinano, può essere riassunto da un unico parametro denominato *velocità di deposizione* w_d ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) in cui è interiorizzata la complessità dell'intero fenomeno. Come si è visto, anche per il particolato solido si può procedere in maniera analoga. Infatti, dato un insieme di particelle solide aventi un diametro d e densità ρ_p , è ancora possibile definire una velocità di deposizione w_d oltre ad una *velocità di sedimentazione* w_s ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) che tiene conto in maniera complessiva dell'influenza della gravità sul moto delle particelle solide. Con questi elementi ci proponiamo di inserire in un modello Lagrangiano a particelle il processo di deposizione secca. Alcune complesse considerazioni a proposito della deposizione secca in presenza di una *canopy* vegetale sono riportate nel lavoro di Bailey e al. (2018). Qui di seguito ci si limiterà a presentare i due metodi più comunemente utilizzati nella pratica.

Due sono i metodi principali con cui tale processo di impoverimento è stato introdotto nella dispersione stocastica Lagrangiana delle particelle. Il primo, decisamente semplice ma piuttosto semiempirico, consiste in un continuo impoverimento delle particelle che si disperdono nel *PBL* ed è stato adottato soprattutto in quei modelli Lagrangiani dedicati alla dispersione in domini di calcolo estremamente estesi. Il secondo metodo, invece, cerca di riprodurre, anche se in maniera semplificata, le complesse interazioni che hanno luogo tra il materiale disperso ed il suolo sia esso *nudo* o coperto da una *canopy* vegetale.

22.11.1.1 Metodo della perdita di massa delle particelle

Questo metodo, inizialmente proposto da Zannetti e Al-Madani (1983) e ripreso in molte realizzazioni modellistiche, specialmente in quei modelli Lagrangiani specializzati nella dispersione a grande distanza, ipotizza che il processo di deposizione secca possa essere simulato riducendo la massa delle particelle. Questo metodo, concettualmente molto semplice, è stato reso operativo in maniere molto differenti tra loro. In pratica, quando una particella Lagrangiana, nel suo moto disordinato entro il *PBL* si viene a trovare alla fine del *time-step* ad una quota $z < z_r$, che è una opportuna quota di riferimento, si ritiene che tale particella sia soggetta alla deposizione secca che agirà riducendone la massa trasportata. In particolare, la massa di una particella alla fine del *time-step* Δt si riduce dell'ammontare seguente, dipendente dalla velocità di deposizione, dalla quota di riferimento e dalla durata del *time-step*:

$$\Delta m(t + \Delta t) = m(t) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{w_d|_{z_r/2} \cdot \Delta t}{z_r}\right) \right] \quad [22.137a]$$

Quindi, si ha che:

$$m(t + \Delta t) = m(t) \cdot \exp\left(-\frac{w_d|_{z_r/2} \cdot \Delta t}{z_r}\right) \cong m(t) \cdot \left[1 - \left(-\frac{w_d|_{z_r/2} \cdot \Delta t}{z_r}\right) \right] \quad [22.137b]$$

L'approssimazione indicata è giustificata sia per la brevità inevitabile del *time-step* che per il fatto

che la velocità di deposizione assume normalmente valori piuttosto ridotti.

La dipendenza dalla quota z_r di riferimento, altamente arbitraria, è uno degli elementi che condizionano la riduzione di massa della particella. Stohl e al. (2005) e Bellasio e al. (2017), sulla base delle considerazioni già fatte al punto 17.5, suggeriscono di porre z_r pari allo spessore tipico del *SL*, quindi indicativamente ad una quota di circa il 10% dell'estensione verticale del *PBL*. Comunque, Webster e Thomson (2011) hanno mostrato numericamente come entro ampi limiti la scelta della quota di riferimento non comporti sensibili variazioni alla stima della deposizione secca. Questi stessi Autori hanno però suggerito un sottile miglioramento al metodo. Si consideri una particella di massa m al tempo t_{n-1} che al tempo t_n si viene a trovare ad una quota z inferiore a z_r e sia f la frazione di *time-step* passata al di sotto di tale quota. In questo caso la riduzione di massa della particella risulta data dalla relazione:

$$\Delta m(t + \Delta t) = m(t) \cdot \left[1 - \exp \left(- \frac{w_d |_{z_r/2} \cdot f \cdot \Delta t}{z_r} \right) \right] \quad [22.137c]$$

Pur essendo molto utilizzato, questo metodo è decisamente euristico e poco adatto a simulare la deposizione secca a distanze medio-brevi dalla sorgente. Non è raro che in alcuni modelli a particella il processo di riduzione della massa delle particelle sia mantenuto sempre attivo per tutte le particelle in movimento indipendentemente dalla loro quota, cosa apparentemente poco logica, visto che la deposizione secca è attiva solo in prossimità della superficie. Tuttavia questa modalità di deposizione in fondo è giustificabile a sufficienti distanze dalla sorgente, quando le particelle sono ben rimescolate verticalmente in tutto il *PBL*.

Come è evidente, questo modo di trattare il processo di impoverimento dipende solo dalla velocità di deposizione secca che può essere definita sia per le sostanze gassose che per il particolato; quindi, l'applicabilità delle relazioni proposte è del tutto generale.

22.11.1.2 Il metodo della riflessione parziale al suolo

Come già sottolineato al punto 17.5, se si considera un piano di riferimento posto alla quota z_r sopra la *superficie* (ipotizzata piana) e se c è la concentrazione istantanea di una generica sostanza gassosa soggetta a deposizione secca, allora il flusso verticale complessivo F_r che attraversa tale piano, inevitabilmente somma di un flusso ascendente $F_r^\uparrow$ e di un flusso discendente $F_r^\downarrow$, è il flusso di materia che si allontana dall'aria e viene catturato più o meno irreversibilmente dal suolo generando la deposizione secca. Tale flusso risulta dato dalla covarianza tra la concentrazione istantanea della sostanza c e la velocità verticale dell'aria w alla quota di riferimento. Tenendo conto che un flusso è positivo se rivolto verso l'alto:

$$F_r = -(\overline{w'c'})_{z=z_r} = F_r^\downarrow - F_r^\uparrow \quad [22.138a]$$

Questo flusso dipende dal tipo di sostanza considerata, dallo stato dell'atmosfera, dallo stato della *canopy* vegetale (se presente), dallo stato del suolo sottostante e dalla quota di riferimento considerata, il tutto condensato nella definizione di *velocità di deposizione secca* w_d . Come si è visto al punto 17.5, l'introduzione di w_d consente di esprimere il flusso di deposizione in funzione della *concentrazione media* C_r della sostanza che può essere sia gassosa che particellare, anche se in quest'ultimo caso ipotizziamo che il particolato considerato sia fine come lo è il PM_{10} , il PM_{10} e il $PM_{2.5}$. Quindi la relazione precedente può essere riscritta come:

$$F_r = -(\overline{w'c'})_{z=z_r} = C_r w_d = F_r^\downarrow - F_r^\uparrow \quad [22.138b]$$

In un modello stocastico Lagrangiano di dispersione in aria di particelle, la deposizione secca al suolo è inevitabilmente legata al fatto che alcune delle particelle, durante il loro movimento stocastico, raggiungono il suolo. Se fosse del tutto assente questo fenomeno, tutte le particelle Lagrangiane verrebbero riflesse secondo i meccanismi illustrati in precedenza, in pratica rispettando la *well-mixed condition*. Se invece, la deposizione secca è attiva, in questo contesto essa potrebbe essere simulata ipotizzando che *solo alcune* delle particelle che raggiungono il suolo

vengano riflesse e la scelta di quale particella debba riflettersi e di quale no potrebbe essere definita da una opportuna probabilità R (ovviamente da determinare, ma che in qualche modo dovrà essere parente della velocità di deposizione w_d). Questo meccanismo è decisamente convincente e pare anche realistico, ma richiede un metodo per quantificare questa probabilità R , cosa che faremo sulla base del lavoro di Wilson e al. (1989). Per prima cosa va detto che dalla relazione (22.138a) risulta immediatamente che la probabilità di riflessione parziale R altro non è che il rapporto $R = F_r^\uparrow / F_r^\downarrow$ e quindi:

$$F_r = (1 - R) \cdot F_r^\downarrow \quad [22.139a]$$

ma anche:

$$R = 1 - C_r \frac{w_d}{F_r^\downarrow} \quad [22.139b]$$

Per rendere tutto ciò operativo è necessario quantificare in qualche modo il flusso discendente $F_r^\downarrow$ che, in generale, dipenderà da molte variabili, tra cui l'istante temporale considerato ed i dettagli della turbolenza. Per procedere, ipotizziamo che sia la velocità istantanea del moto w che la concentrazione istantanea c possano essere decomposte secondo la regola di Reynolds nella somma di un valor medio e di una fluttuazione. Inoltre, assumiamo per semplicità che i due processi siano Gaussiani con deviazione standard rispettivamente σ_w e σ_c e che essi siano correlati negativamente con coefficiente di correlazione γ (<0) in modo tale che:

$$\overline{w'c'} = \gamma \cdot \sigma_w \sigma_c \quad [22.140a]$$

Che la correlazione debba essere negativa dipende dal fatto che il flusso deve essere discendente, quindi negativo. Perciò, un possibile modello stocastico per i due processi correlati w e c può essere il seguente, dove con r_1 e r_2 sono stati indicati due distinti processi stocastici Gaussiani indipendenti a media nulla e varianza unitaria:

$$\begin{aligned} w &= \sigma_w \cdot r_1 \\ c &= \bar{c} + \gamma \cdot \sigma_c r_1 + \sqrt{1 - \gamma^2} \cdot \sigma_c \cdot r_2 \end{aligned} \quad [22.140b]$$

Con questo modello Gaussiano possiamo stimare il flusso discendente di particelle $F_r^\downarrow$. In primo luogo, se ipotizziamo fisso r_1 , vediamo che la covarianza *condizionata* (cioè la covarianza che si ottiene per un generico e fissato r_1) risulta data da:

$$(\overline{w'c'|r_1}) = \sigma_w \bar{c} \cdot r_1 + \gamma \cdot \sigma_w \sigma_c r_1^2 \quad [22.140c]$$

Naturalmente il flusso di deposizione lo si avrà solo se r_1 assume valori negativi e ciò deriva dalla prima delle equazioni (22.140b) e dal fatto che la particella deve esse in avvicinamento al suolo. Stabilito ciò, a conti fatti il flusso di deposizione complessivo risulta dato da:

$$F_r^\downarrow = (\overline{w'c'|r_1 < 0}) = \int_{-\infty}^0 [\sigma_w \bar{c} \cdot r_1 + \gamma \cdot \sigma_w \sigma_c r_1^2] \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{r_1^2}{2}\right] \cdot dr_1 \quad [22.140d]$$

Ricordando (Gillespie, pag. 535) i seguenti integrali notevoli:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} x \cdot \exp[-a^2 x^2] \cdot dx &= 0 & \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \cdot \exp[-a^2 x^2] \cdot dx &= \sqrt{2\pi} \\ \int_0^{+\infty} x \cdot \exp[-a^2 x^2] \cdot dx &= 1/2 & \int_0^{+\infty} x^2 \cdot \exp[-a^2 x^2] \cdot dx &= \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 \cdot \exp[-a^2 x^2] \cdot dx \end{aligned} \quad [22.140e]$$

si ottiene infine che:

$$F_r^\downarrow = \frac{\sigma_w \bar{c}}{\sqrt{2\pi}} - 0.5 \gamma \cdot \sigma_w \sigma_c \quad [22.140f]$$

Quindi il flusso discendente di materia dipende dalla deviazione standard dei due processi e dal loro coefficiente di correlazione. Se si opera in maniera analoga e con le medesime ipotesi non è difficile dimostrare come il flusso ascendente di materiale sempre alla quota di riferimento sia:

$$F_r^\uparrow = \frac{\sigma_w \bar{c}}{\sqrt{2\pi}} + 0.5 \gamma \cdot \sigma_w \sigma_c \quad [22.140g]$$

A questo punto è immediato giungere alla relazione conclusiva che consente di determinare la probabilità di riflessione R sulla base degli elementi noti per il processo di deposizione secca che sono di fatto la velocità di deposizione w_d e la deviazione standard della componente verticale del moto. Tale relazione risulta essere:

$$\frac{1 - R}{1 + R} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{w_d}{\sigma_w} \quad [22.141a]$$

cioè:

$$R = \frac{1 - \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{w_d}{\sigma_w}}{1 + \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{w_d}{\sigma_w}} \quad [22.141b]$$

Gli Autori hanno dimostrato che questa relazione per la probabilità R poteva essere ottenuta in maniera formalmente più generale anche utilizzando direttamente l'equazione di Fokker-Planck. Da queste considerazioni è poi possibile ottenere una *regola pratica di riflessione parziale* da utilizzare all'interno dei modelli Lagrangiani a particelle. In sintesi, e semplificando, si consideri una particella che al *time-step* t_n si trova nei pressi del suolo con velocità verticale w_n :

- se la sua velocità verticale w_n è positiva, la particella durante il *time-step* non potrà interagire col suolo e procederà tra t_n e t_{n+1} secondo il modello stocastico di Langevin comunque allontanandosi dal suolo;
- se invece w_n è negativa e tra t_n e t_{n+1} la particella giunge al suolo, allora si procederà, per prima cosa, calcolando la probabilità di riflessione R usando la relazione (22.141b) in cui compare la velocità di deposizione della sostanza e la deviazione standard della velocità Euleriana dell'aria nella posizione in cui si trova la particella. Si estragga, poi, da una distribuzione uniforme $U(0,1)$ un numero random ξ . Se $\xi < R$, allora la particella si depositerà definitivamente al suolo e verrà eliminata dalla lista delle particelle in movimento nel *PBL*. Se, invece, $\xi \geq R$, allora la particella verrà riflessa e al termine del *time-step* avrà una velocità verticale pari a $w_{n+1} = -w_n$.

Una metodologia simile è stata proposta da Näslund e Karlsson (1995), anche se invece di considerare la probabilità di riflessione R gli Autori considerano la probabilità di deposizione $P = 1 - R$.

Questa metodologia è convincente e relativamente semplice da utilizzare in pratica, ma si riferisce solo alla deposizione secca di gas e di particolato fine caratterizzato da particelle cui è stata assegnata la stessa massa. Quando, però, le particelle vengono emesse da sorgenti differenti con massa differente il metodo, così come è stato proposto, non è più applicabile. Per ovviare a ciò, Flesch e al. (2002) suggeriscono di applicare esattamente la metodologia precedente, solo che dopo la riflessione la particella sopravvissuta alla deposizione, cui inizialmente era stata assegnata una massa M , si ritroverà con una massa ridotta M' legata alla probabilità R dalla relazione seguente:

$$M' = M \cdot R \quad [22.141c]$$

Questa metodologia può essere applicata sia alle sostanze gassose che al particolato fine caratterizzato da una velocità di sedimentazione relativamente bassa. In sostanza, questa

metodologia può essere applicata sia al PM_1 che al PM_{10} , ricordando, però, di utilizzare nelle equazioni di Langevin del trasporto e della diffusione delle particelle descritte al punto 22.10.

Se però si sta trattando del particolato grossolano caratterizzato da un diametro d elevato e da una velocità di sedimentazione predominante rispetto alla velocità di deposizione, conviene applicare la metodologia proposta da Aylor e Flesch (2001). In pratica, consideriamo una particella *pesante* che si muove tra l'istante t e l'istante $t + \Delta t$ secondo le relazioni di Langevin descritte al punto 22.10 e che sia caratterizzata da una velocità di sedimentazione w_s . Se essa giunge al suolo con una velocità verticale w , allora è possibile definire una *Probabilità di Deposizione* G_g definita come:

$$G = \begin{cases} 2 \cdot \frac{w_s}{w_s - w} & \text{per } w < -w_s \\ 1 & \text{per } |w| < w_s \end{cases} \quad [22.142a]$$

Calcolata la probabilità G_g appropriata per la particella considerata, si estrae da una distribuzione uniforme $U(0,1)$ un numero casuale ξ :

- se $\xi < G_g$, allora la particella *pesante* verrà depositata al suolo irreversibilmente;
- se, invece, $\xi \geq G_g$, la particella verrà riflessa. Se z_{old} , u_{old} e w_{old} erano rispettivamente la posizione verticale della particella all'inizio del *time-step*, la sua velocità longitudinale e la sua velocità verticale originaria prima della riflessione, dopo la riflessione essa sarà caratterizzata da una posizione z_{new} , da una velocità longitudinale u_{new} e da una velocità verticale w_{new} date dalle regole di riflessione seguenti:

$$\begin{aligned} z_{new} &= z_{old} - 2 \cdot w_s \cdot \Delta t \\ u_{new} &= -[u_{old} - U(z_{old})] + U(z_{new}) \\ w_{new} &= -w_{old} \end{aligned} \quad [22.142b]$$

In queste relazioni $U(z)$ è la velocità media del vento alla quota z .

22.11.2 LA DEPOSIZIONE UMIDA

La presenza di acqua (in fase liquida o solida) in atmosfera come noto rimuove molte sostanze gassose o particellari presenti nell'aria, inglobandole nelle gocce di acqua o di ghiaccio e questo è, in essenza la deposizione umida. Questo trasferimento di materia dall'aria all'acqua è molto complesso, come abbiamo visto, ed i meccanismi che lo determinano sono molto più facilmente inseribili direttamente in un modello di dispersione Euleriano. Nel caso di un modello Lagrangiano a particelle, quali meccanismi di deposizione umida possono essere trattati e come, dipende in primo luogo dall'estensione verticale del dominio di calcolo oltre che dal tipo di informazione meteorologica che si possiede. Qui di seguito descriviamo brevemente un possibile inserimento della deposizione umida in un modello Lagrangiano a particelle, prendendo a riferimento il modello FLEXPART (Grythe e al., 2017; Pisso e al. 2018) in cui è stata inserito un meccanismo di deposizione umida per gas e particelle decisamente completo e adatto a trattare il fenomeno anche su scale spaziali medio - grandi.

22.11.2.1 Caratterizzazione delle nubi

Le informazioni meteorologiche fornite da un normale modello meteorologico di tipo prognostico sono organizzate in un dominio Euleriano che possiamo, per semplicità, ritenere costituito da un insieme di celle identiche accostate e sovrapposte le une alle altre. Ipotizziamo poi che il dominio spaziale del modello Lagrangiano coincida col dominio del modello meteorologico Euleriano. In questo caso il dominio del modello Lagrangiano risulterà anch'esso suddiviso in celle regolari e identiche. Di questo dominio consideriamo una colonna verticale di celle che parte dal suolo e raggiunge la sommità del dominio ed ipotizziamo, cosa normale in FLEXPART, che la sommità

stia ben al di sopra del *PBL*. Se alla base della colonna si riscontra la presenza di pioggia, allora le particelle che attraverseranno la colonna d'aria considerata subiranno una deposizione umida, cioè perderanno parte della massa ad esse attribuita che verrà *catturata* dalle gocce di acqua liquida o dalle particelle di neve o ghiaccio attraverso un insieme di complessi processi fisico-chimici (*scavenging*).

Senza entrare nel dettaglio, il processo di *scavenging* è differente se le particelle vengono a trovarsi *entro una nube* oppure *sotto una nube*. Nel primo caso si dice che è in atto un processo di *rainout*, mentre nel secondo caso di *washout*. Per poter discriminare tra i due meccanismi di *scavenging* è quindi necessario individuare la nube, o meglio le celle della colonna considerata che stanno nella nube o sotto la nube. Il metodo con cui fare questa classificazione delle celle dipende dalle informazioni meteorologiche disponibili. In particolare:

- per i modelli meteorologici più semplici ed antichi, l'unica informazione disponibile è costituita dall'umidità relativa RH delle celle della colonna. In questo caso una cella sta entro la nube se l'umidità relativa $RH > 80\%$. Inoltre, avendo poche informazioni in merito, il contenuto d'acqua complessivo della nube, visto come somma del contenuto di tutte le celle nella nube, è stato parametrizzato impiegando una relazione basata esclusivamente sulla pioggia presente alla base della colonna. Indicando con I_s ($\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$) una variabile proporzionale alla pioggia effettiva I riscontrata alla base della colonna e di cui parleremo tra poco, il contenuto d'acqua complessivo nelle celle della colonna che si trovano nella nube (in $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$) può essere parametrizzato sulla base delle osservazioni disponibili impiegando la relazione:

$$c_l = 0.5 \cdot I_s^{0.36} \quad [22.144a]$$

- se, invece, le informazioni provengono da un modello meteorologico di ultima generazione, esse normalmente sono costituite dal *contenuto di specifico di acqua liquida della nube* ($CLWC$, in $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$) e dal *contenuto di specifico di acqua solida della nube* ($CIWC$, in $\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$), oppure, in alternativa, è disponibile la somma delle due grandezze precedenti indicata solitamente come q_c ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Una cella della colonna sta nella nube se $q_c > 0$. Il contenuto d'acqua complessivo c_l ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}$) considerato dalla parametrizzazione dello *scavenging* che ha luogo entro la nube lo si ottiene integrando q_c in verticale nel modo seguente:

$$c_l = \sum_z q_c(z) \cdot \rho_a(z) \cdot \Delta z \quad [22.144b]$$

dove q_c e ρ_a sono il contenuto specifico totale d'acqua nella cella posta alla quota z e la densità dell'aria alla stessa quota. Inoltre, la sommatoria è estesa a tutte le celle che si collocano entro la nube e Δz è la dimensione verticale della cella.

Il processo di deposizione umida si attiva quando alla base della colonna verticale di celle si riscontra una precipitazione I , che è la precipitazione media rilevabile alla base della colonna e che può essere vista come la somma delle precipitazioni a grande scala I_l e delle precipitazioni convettive I_c , tutte espresse come ($\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$). La precipitazione I ed anche I_l e I_c sono precipitazioni medie relative alla base della colonna che hanno perduto una loro precisa localizzazione spaziale. Per conto della variabilità *subgrid* si definisce una *precipitazione subgrid* I_s impiegando la relazione (Stohl e al., 2005):

$$I_s = \frac{I}{F} = \frac{I_l + I_c}{F} \quad [22.144c]$$

In sostanza, le precipitazioni *subgrid* sono proporzionali ma non coincidono con le precipitazioni medie. I_s risulta noto se si è in grado di calcolare il parametro *subgrid* F . Facendo riferimento a Stohl e al. (2005), indicando con cc la *total cloud cover*, il coefficiente di aggiustamento F lo si ottiene dalla relazione:

$$F = \max \left[0.05; cc \cdot \frac{I_l f_l + I_c f_c}{I_l + I_c} \right] \quad [22.144d]$$

I pesi f_l e f_c che compaiono nella relazione sono diversi per le precipitazioni a grande scala e per le precipitazioni convettive e nella **Tab. 22.1** sono stati riportati i valori normalmente considerati.

	I_l o I_c (mm·h ⁻¹)				
	≤1	1÷3	3÷8	8÷20	> 20
f_l	0.5	0.65	0.80	0.90	0.85
f_c	0.4	0.55	0.70	0.80	0.90

Tab. 22.1: coefficienti della relazione per la precipitazione I_s .

Come si vede, impiegando questa metodologia sono state individuate le celle della colonna verticale che possono essere considerate dentro la nube e quelle che se ne stanno al di sotto. Inoltre, vengono quantificati il contenuto d'acqua della nube e le precipitazioni *subgrid* da considerare nel processo di *scavenging*. Tutto ciò è il prerequisito per la stima del *coefficiente di scavenging*, cioè del parametro che quantifica il trasferimento di materia dalle particelle Lagrangiane che eventualmente attraversano le celle della colonna e le gocce d'acqua (o dei grani di ghiaccio o dei fiocchi di neve) che giungeranno a terra e che, a loro volta, trasferiranno la massa sottratta alle particelle al suolo.

22.11.2.2 Il coefficiente di scavenging delle celle

Una volta noto il contenuto di acqua nella nube e l'intensità delle precipitazioni *subgrid* I_s è possibile stimare nelle varie celle della colonna il *coefficiente di scavenging* Λ , cioè il trasferimento dei gas e del particolato atmosferico nell'acqua meteorica. Senza entrare nei complessi meccanismi che determinano questo trasferimento, ci limiteremo qui a presentare le parametrizzazioni utilizzate in FLEXPART.

Scavenging nella nube (Rainout)

Il *coefficiente di scavenging* Λ derivante dall'inglobamento del particolato e dei gas presenti in aria nell'acqua (liquida e/o solida) della nube può essere stimata impiegando la relazione generale proposta da Grythe e al. (2017) valida sia per i gas che per il particolato:

$$\Lambda = ic_r \cdot S_i \cdot I_s \quad [22.145a]$$

dove ic_r è un coefficiente che è stato determinato empiricamente ed è risultato pari a 0.62, mentre la costante S_i dipende dalla sostanza interessata allo *scavenging*.

Se si sta considerando il particolato, lo *scavenging* deriva dal fatto che le particelle in aria possono diventare nuclei di condensazione per l'acqua meteorica. Ciò comporta che l'acqua meteorica si *condensi* attorno alla particella, incorporandola secondo complessi meccanismi che, ai fini modellistici, possono essere sinteticamente condensati nel coefficiente S_i dato in prima approssimazione dalla relazione:

$$S_i = \frac{F_{nuc}}{c_l} \quad [22.145b]$$

Il coefficiente S_i risulta quindi inversamente proporzionale a c_l e direttamente proporzionale all'efficienza di nucleazione F_{nuc} che, in prima approssimazione, può essere posta pari a 0.9.

Lo *scavenging* di una sostanza gassosa, invece, dipende dalla sua solubilità in acqua, quantificata dalla costante di Henry H . Tenendo conto di ciò si ha che:

$$S_i = \frac{1}{(1 - c_l)/(H \cdot RT) + c_l} \quad [22.145c]$$

dove R è la costante dei gas e T è la temperatura locale dell'aria (K).

Si noti come il coefficiente di *scavenging* Λ dipenda sicuramente dal contenuto d'acqua della nube, ma anche della sostanza trasportata dalla particella Lagrangiana che la attraversa.

Scavenging sotto la nube (Washout)

In ogni cella della colonna verticale che si colloca sotto la nube, lo *scavenging* deriva direttamente dal dilavamento operato dalla pioggia (o della neve) ed è molto diverso per i gas e per il particolato.

Nel caso dei gas, il coefficiente di *scavenging* Λ dipende non linearmente dalla precipitazione subgrid I_s secondo la relazione:

$$\Lambda = A \cdot I_s^B \quad [22.146a]$$

dove i coefficienti A e B dipendono dal gas considerato.

Il particolato subisce un processo di *washout* che dipende dal tipo di precipitazione. Nel caso precipitazioni liquide (pioggia) si può impiegare il metodo proposto da Laakso e al. (2003), mentre in caso di precipitazioni nevose il metodo da adottare è quello di Kyro (2009). In entrambi i casi la stima del coefficiente di *scavenging* Λ (s^{-1}) lo si ottiene dalla relazione:

$$\log_{10} \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right) = C^* \left[a + b \cdot D_p^{-4} + c \cdot D_p^{-3} + d \cdot D_p^{-2} + e \cdot D_p^{-1} + f \cdot \left(\frac{I_s}{I_0} \right)^{0.5} \right] \quad [22.146b]$$

con:

$$D_p = \log_{10} \left(\frac{d_p}{d_{p0}} \right) \quad [22.146c]$$

In queste relazioni d_p è il diametro *fisico* del particolato (m), d_{p0} è un diametro del particolato di riferimento pari a 1 m, $\Lambda_0 = 1 s^{-1}$ e $I_0 = 1 mm \cdot h^{-1}$. I valori assunti dai diversi coefficienti numerici presenti nella relazione precedente sono differenti a seconda si tratti di pioggia o neve. Essi sono riportati in entrambi i casi nella **Tab. 22.2**.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>C</i> [*]
<i>Pioggia</i>	274.36	332839.6	226656	58005.9	6588.38	0.24498	1.0
<i>Neve</i>	22.7	0.0	0.0	1321	381	0	1.0

Tab. 22.2: valori numerici per i coefficienti della relazione (22.146b) sia in caso di pioggia che in caso di neve.

Anche in questo caso, il coefficiente di *scavenging* Λ non è una proprietà delle celle, ma dipende fortemente dal tipo di sostanza attribuita a ciascuna particella Lagrangiana che la attraversa.

22.11.2.3 L'impoverimento delle particelle

Consideriamo un generico *time-step* di un modello Lagrangiano a particelle ed una cella della colonna (sia nella nube che sotto la nube). Ipotizziamo, poi che tra il tempo t ed il tempo $t + \Delta t$ nella cella considerata transiti una generica particella Lagrangiana a cui sono state attribuite K masse m_k relative ad altrettante sostanze emesse che possono essere sia sostanze gassose che particelle aventi una data dimensione granulometrica. Sulla base del modello presentato, per ciascuna sostanza è possibile stimare il relativo coefficiente di *scavenging* Λ_k che dipende:

- dal fatto che la cella si trovi nella nube o sotto di essa
- dalla natura della sostanza considerata
- dal contenuto d'acqua della nube e dall'intensità e dalla tipologia delle precipitazioni riscontrate alla base della colonna.

Se la cella si trova sopra la nube tutti i Λ_k saranno identicamente nulli. Se così non è, si consideri la k -esima delle K sostanze attribuite alla particella nella cella e sia m_k la massa relativa. Per lo

scavenging, durante il *time-step* la massa m_k si ridurrà secondo la relazione generale:

$$m_k(t + \Delta t) = m_k(t) \cdot \exp[-\Lambda_k \cdot \Delta t] \quad [22.147]$$

Quindi, ogni sostanza trasportata dalla particella subirà uno *scavenging* differente a seconda delle proprie caratteristiche chimiche e fisiche.

22.11.3 LE REAZIONI CHIMICHE

Tutto quello che abbiamo presentato finora evidenzia come un modello Lagrangiano a particelle costituisca un modo altamente realistico per rappresentare la dispersione in aria di sostanze passive (gassose e particellari), anche in situazioni meteorologiche e orografiche molto complesse ed anche quando le emissioni da simulare sono dotate di galleggiamento. Come abbiamo appena visto, questo tipo di modellizzazione può essere anche esteso per tener conto della deposizione secca, sempre attiva, ed anche, con maggiore difficoltà, della deposizione umida. Ma è in grado di tener conto anche delle complesse reazioni chimiche che hanno luogo nel *PBL*? Per rispondere a questa domanda è necessario ricordare che la teoria su cui si fonda il sistema di equazioni stocastiche che rappresentano il cuore teorico del modello ignora la diffusione molecolare e ciò costituisce uno scoglio teorico fondamentale per la rappresentazione delle reazioni chimiche. Per poterne tener conto si dovrebbe andare oltre la teoria che si fonda sul *one-particle model* e mettere a punto modelli Lagrangiani in grado di simulare non solo la concentrazione media di uno scalare, ma anche le relative fluttuazioni di concentrazione. Ci sono vari metodi Lagrangiani che possono farlo, ma di ciò ci occuperemo al Cap. 23. Qui presenteremo alcuni metodi che sono stati proposti per introdurre, anche se in prima approssimazione, la chimica dell'atmosfera in un normale modello Lagrangiano *one-particle*.

22.11.3.1 Metodi totalmente euristici

Una possibilità realistica per inserire alcuni elementi della chimica dell'atmosfera in un modello Lagrangiano a particelle è quella di utilizzare modelli euristici che semplificano l'insieme delle reazioni chimiche e fotochimiche presenti in atmosfera, finalizzandole alla trattazione di specifici problemi quali la chimica dell'azoto e la trasformazione degli ossidi di zolfo e azoto (gassosi) in solfati e nitrati (solidi) soprattutto nelle immediate vicinanze del punto di emissione.

Per quanto riguarda la chimica dell'azoto, di fatto la maggior parte dei metodi di chimica semplificata messi a punto per i modelli stazionari Gaussiani (e riportati al punto 19.6) possono essere facilmente adattati alla logica di un modello Lagrangiano a particelle. Per fare un esempio concreto, si può considerare il metodo proposto da Janssen e al. (1988) per rappresentare la chimica dell'azoto derivante dalle emissioni di ossidi di azoto da una sorgente localizzata, di cui si è trattato estesamente al punto 19.6.2.4. Un suo adattamento alla logica Lagrangiana potrebbe essere il seguente:

- si ipotizzi di conoscere in ogni punto del dominio di calcolo la concentrazione di ozono di background e si ipotizzi che essa non venga sensibilmente alterata dalle reazioni chimiche e fotochimiche indotte dalle emissioni che si vengono a considerare;
- le emissioni di ossidi di azoto da una ciminiera industriale vengono simulate emettendo, come consueto, particelle Lagrangiane a cui viene attribuita una massa iniziale di NO e di NO₂ proporzionale al tasso di emissione della sorgente;
- secondo il modello di Janssen, ad una distanza sottovento x dal punto di emissione il rapporto tra la concentrazione di NO₂ e di NO (entrambi in ppb) dipende dalla concentrazione (in ppb) di ozono e risulta data dalla relazione:

$$\frac{[NO_2]}{[NO]} = \left(\frac{k_2}{k_1[O_3]} + 1 \right)^{-1} [1 - \exp(-\alpha x)] = \mathfrak{I}(x) \quad [22.148a]$$

dove k_1 (valore tipico $4.83 \cdot 10^{-4}$ ppb $^{-1}$ s $^{-1}$) è la costante di reazione tra NO e O₃ e k_2 (valore tipico $5.83 \cdot 10^{-3}$ s) è il tasso di fotodissociazione da NO₂ a NO. Per il coefficiente α si rimanda al punto 19.6.2.4.

- per la conservazione dell'azoto, la somma (in ppb) di NO e di NO₂, che indichiamo come NO_x, non varia con la distanza sottovento x . Quindi si avrà che alla distanza sottovento x la concentrazione dei due ossidi risulta pari a:

$$[NO] = \frac{[NO_x]}{1 + \mathfrak{Z}(x)} \quad [NO_2] = [NO] \cdot \mathfrak{Z}(x) \quad [22.148b]$$

- ipotizziamo, ora, che il modello di Janssen si applichi ad ogni singola particella Lagrangiana. In questo caso valgono ancora le relazioni precedenti salvo sostituire le concentrazioni con le masse relative e la distanza sottovento con la *distanza di volo della particella* cioè la distanza percorsa dalla particella dal suo punto di emissione fino al punto in cui si viene a trovare la particella all'istante di interesse t . In particolare, all'emissione ogni particella avrà associata una massa m_{NO}^0 e $m_{NO_2}^0$ dei due ossidi di azoto e quindi $m^0 = m_{NO}^0 + m_{NO_2}^0$ resterà costante;
- alla fine di ogni *time-step*, dopo aver mosso le varie particelle presenti nel dominio secondo le equazioni di Langevin, si calcolerà in maniera opportuna $\mathfrak{Z}(x)$ e la massa di NO (che sarà diminuita) e quella di NO₂ (che sarà aumentata) di ogni particella verrà calcolata come:

$$m_{NO} = \frac{m^0}{1 + \mathfrak{Z}(x)} \quad m_{NO_2} = m_{NO} \cdot \mathfrak{Z}(x) \quad [22.148c]$$

Coefficienti	<i>Estate</i>	<i>Inverno</i>
$A(SO_x)$	4.290	4.29
$A(NO_x)$	2.760	2.76
$k_t(SO_x)$	0.050	0.04
$k_t(NO_x)$	0.065	0.05
$P_k(SO_x)$	0.600	0.80
$P_k(NO_x)$	0.600	0.80

Tab. 22.3: Coefficienti tipici per il modello JEA

Per quanto riguarda la trasformazione degli ossidi gassosi dello zolfo (SO_x) in solfati (SO₄²⁻) e degli ossidi gassosi di azoto (NO_x) in nitrati (NO₃⁻), quindi una trasformazione da gas a particolato secondario, si può utilizzare la logica adottata dal modello JEA (*Japan Environment Agency Model*) estendendola ad ogni singola particella Lagrangiana presente nel dominio. In pratica, se si indica con $[Gas]$ la concentrazione di SO_x o di NO_x e con $[SPM]$ la concentrazione di solfato o nitrato, l'interscambio tra costituenti gassosi e particellari risulta governata dalle relazioni empiriche:

$$\begin{aligned} \frac{d[Gas]}{dt} &= -P_k k_t [Gas] + (1 - P_k) \frac{k_t}{A} [SPM] \\ \frac{d[SPM]}{dt} &= P_k A k_t [Gas] - (1 - P_k) k_t [SPM] \end{aligned} \quad [22.149]$$

I valori numerici tipici per i coefficienti A , k_t e P_k relativi al periodo estivo e invernale sono riportati in **Tab. 22.3**. Queste relazioni valgono per le concentrazioni e una possibile loro estensione è che valgano anche per le particelle una volta sostituite le concentrazioni con le masse. Quindi, al termine di ogni *time-step*, quando le particelle Lagrangiane sono state ridistribuite nel dominio di calcolo secondo le equazioni di Langevin, si risolvono le due relazioni differenziali precedenti da cui si avrà una continua diminuzione della massa del costituente gassoso ed un continuo aumento del costituente particellare che, essendo particolato finissimo, potrà essere trattato dal modello a particelle come un passivo gassoso.

22.11.3.2 Metodi Ibridi Lagrangiani-Euleriani

Un metodo per tener conto in un Modello Lagrangiano a Particelle, almeno in prima approssimazione, delle reazioni chimiche che hanno luogo nel *PBL* è quello suggerito da Chock e Winkler (1994 a, b) e perfezionato da Alessandrini e Ferrero (2009, 2011). Questo metodo è stato adottato in diversi modelli Lagrangiani a particelle (si veda per esempio Monforti e al., 2006 e Oettl e Uhrner 2011). In pratica si considera un normale modello Lagrangiano *one-particle* che si incarica di descrivere la dispersione delle particelle nel dominio di calcolo. Mentre fin qui le particelle Lagrangiane avevano come attributi caratteristici la posizione $\mathbf{x}$ nello spazio, la loro velocità $\mathbf{U}$ e una massa di una specie passiva, ora ad esse si attribuiscono più masse, una per ciascuna specie chimica di interesse e per cui si considera la reattività in atmosfera. Inoltre, il dominio di calcolo viene fin dall'inizio ripartito in celle e si ipotizza che le particelle presenti ad ogni *time-step* in ogni cella interagiranno in maniera opportuna per simulare le reazioni chimiche che verranno considerate. Il punto di partenza del modello è stabilire quale schema chimico considerare, cioè quali specie verranno considerate e quali reazioni chimiche e fotochimiche le coinvolgeranno. Di ciò già abbiamo parlato al Cap. 20 dedicato ai modelli Euleriani. In pratica, la scelta dello schema chimico definisce univocamente le M specie chimiche da considerare e ciò comporta anche che ad una generica particella j venga attribuita alla sua emissione una massa m_j^k per ciascuna delle specie k .

In pratica il metodo prevede che le particelle emesse vengano disperse nel dominio di calcolo secondo le normali leggi Lagrangiane *one-particle*, mentre prevede di tener conto delle reazioni chimiche integrando in termini Euleriani le normali leggi della cinetica chimica, come fatto nel caso dei modelli Euleriani del Cap. 20. Per fissare le idee, consideriamo un generico istante $t - dt$. L'evoluzione del sistema nel *time-step* dt avverrà secondo i passi seguenti:

- tutte le particelle presenti nel dominio di calcolo al tempo $t - dt$ vengono mosse nel dominio di calcolo secondo quanto previsto dalle equazioni di Langevin raggiungendo una nuova posizione al tempo t . Durante questo spostamento non si tiene conto delle reazioni chimiche e la nuova posizione delle particelle determinerà una nuova distribuzione spaziale dell'intera popolazione di particelle;
- dato che il dominio di calcolo è suddiviso in celle (per semplicità ipotizziamo che abbiano il medesimo volume V), è possibile individuare quelle particelle che risiedono entro una specifica particella. Ciascuna di esse trasporterà una massa di ciascuna delle specie chimiche considerate. Per fissare le idee, consideriamo una ben precisa specie k . La relativa concentrazione media nella cella considerata risulta data da:

$$C_k^*(t) = \frac{1}{V} \sum_j m_j^k \quad [22.150]$$

dove m_j^k è la massa della specie k -esima trasportata dalla particella j -esima e la sommatoria è estesa a tutte le particelle presenti nella cella considerata. Questa sarebbe la concentrazione nella cella della specie k -esima se non si tenesse conto della chimica. In modo analogo si giunge alla determinazione dell'analoga concentrazione media per tutte le specie per cui si considereranno le reazioni chimiche. In questo passo, come risulta subito evidente, si è abbandonata completamente la logica Lagrangiana per giungere ad una quantificazione Euleriana (per cella e non per particella) del campo di concentrazione media.

- a questo punto, in ogni cella verranno risolte le equazioni di cinetica chimica previste dallo schema adottato impiegando gli stessi metodi numerici descritti al Cap. 20. In questo modo si giungerà alla stima della concentrazione media Euleriana $C_k(t)$ per ciascuna specie considerata dallo schema, propria della cella considerata e dell'istante t ;

- l'ultimo passo consiste ora nel ritornare alla logica Lagrangiana ridistribuendo in maniera opportuna la massa di ciascuna specie prevista dallo schema alle diverse particelle Lagrangiane presenti nella cella.

Lo schema chimico cui si fa riferimento può anche essere molto complicato ed i tempi di calcolo possono diventare proibitivi con l'aumentare della relativa complessità. Un esempio concreto è presentato nella **Tab. 22.4** (Chock e Winkler, 1994).

Reazione		Tasso di reazione
HC + OH	$\rightarrow 4\text{RO}_2 + 2\text{HCHO}$	$k_1 = 6.0 \cdot 10^{-12}$
HCHO + hv	$\rightarrow 2\text{HO}_2 + \text{CO}$	$J = 7.8 \cdot 10^{-5} \exp(-0.87/\cos\theta)$
RO ₂ + NO	$\rightarrow \text{NO}_2 + \text{HCHO} + \text{HO}_2$	$k_3 = 8.0 \cdot 10^{-12}$
NO + HO ₂	$\rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$k_4 = 8.3 \cdot 10^{-12}$
NO ₂ + hv	$\rightarrow \text{NO} + \text{O}_3$	$J_5 = 1.0 \cdot 10^{-2} \exp(-0.39/\cos\theta)$
NO + O ₃	$\rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_6 = 1.6 \cdot 10^{-14}$
O ₃ + hv	$\rightarrow \text{O}_2 + \text{O}(^1\text{D})$	$J = 1.9 \cdot 10^{-4} \exp(-1.9/\cos\theta)$
O(^1D) + H ₂ O	$\rightarrow 2\text{OH}$	$k_8 = 2.3 \cdot 10^{-11}$
NO ₂ + OH	$\rightarrow \text{HNO}_3$	$k_9 = 1.0 \cdot 10^{-11}$
CO + OH	$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}_2$	$k_{10} = 2.9 \cdot 10^{-13}$

Tab. 22.4: Schema chimico semplificato (Chock e Winkler, 1994). θ è l'angolo di zenit

Per essere più concreti, consideriamo per semplicità (Alessandrini e Ferrero, 2009) uno schema costituito dalla semplice reazione $A+B \rightarrow C$ dove le sostanze chimiche A e B reagiscono tra loro per dare la sostanza C con tasso di reazione k . In pratica le equazioni di cinetica chimica asseriscono che:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_B}{dt} = -\frac{dc_C}{dt} = -k \cdot c_A \cdot c_B \quad [22.151a]$$

In queste reazioni compaiono le concentrazioni istantanee c_A , c_B e c_C . Consideriamo una cella nella posizione $\mathbf{x}$. Ignorando per ora la correlazione tra le fluttuazioni di concentrazione e mediando, nel *time-step* Δt si ha che la relazione tra le concentrazioni medie nella cella prima della reazione $C^*(\mathbf{x})$ e dopo la reazione $C(\mathbf{x})$ per la specie A e C è data da:

$$\begin{aligned} C_A(\mathbf{x}) &= C_A^*(\mathbf{x}) - k \cdot \Delta t \cdot C_A^*(\mathbf{x}) \cdot C_B^*(\mathbf{x}) \\ C_C(\mathbf{x}) &= C_C^*(\mathbf{x}) + k \cdot \Delta t \cdot C_A^*(\mathbf{x}) \cdot C_B^*(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad [22.151b]$$

Quindi nella cella considerata A è diminuita e C è aumentata. Questo è il più semplice passo Euleriano possibile. A questo punto la massa di A , B e C presente nella cella dopo la reazione deve essere ridistribuita alle particelle Lagrangiane presenti nella cella stessa. Se consideriamo una particella generica n presente nella cella e la sostanza k , la massa di k che essa trasporterà dopo la reazione sarà data dalla regola seguente:

$$\begin{aligned} m_k^n &= C_k(\mathbf{x}) \cdot \frac{V}{N} & \text{se } C_k^*(\mathbf{x}) &= 0 \\ m_k^n &= m_{0,k}^n \frac{C_k(\mathbf{x})}{C_k^*(\mathbf{x})} & \text{altrimenti} \end{aligned} \quad [22.151c]$$

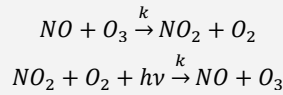
dove $m_{0,k}^n$ è la massa della sostanza k -esima trasportata dalla particella prima che avvenisse la reazione, V è il volume della cella e N è il numero di particelle in essa presenti all'istante t . Inoltre, si deve verificare la consistenza dello schema (Alessandrini e Ferrero, 2009), cioè bisogna che sia verificata la conservazione della massa totale dei reagenti durante la reazione:

$$m_C^n = m_{0,C}^n + \left[m_{0,A}^n - m_A^n \right] \cdot \frac{P_C}{P_A} \quad [22.151d]$$

dove P_A e P_C sono i pesi molecolari delle due specie.

Esercizio 22.7

Consideriamo un camino che emette NO in un ambiente in cui è presente O_3 . Ciò comporta che si formi dalla reazione delle due specie della NO_2 con tasso di reazione k (dell'ordine di $0.4 \text{ ppm}^{-1}\text{s}^{-1}$) ma, nelle ore diurne, la NO_2 viene foto-dissociata dalla radiazione ultravioletta ($h\nu$) con tasso di foto-dissociazione J (dell'ordine di 0.4 min^{-1}). In pratica:



Nell'ambito del modello esposto sopra, lo schema chimico che ha luogo in una generica cella centrata in $\mathbf{x}$ all'istante t risulta dato da:

$$\begin{aligned} C_{NO}(\mathbf{x}) &= C_{NO}^*(\mathbf{x}) - k \cdot \Delta t \cdot C_{NO}^*(\mathbf{x}) \cdot C_{O_3}^*(\mathbf{x}) + J \cdot \Delta t \cdot C_{NO_2}^*(\mathbf{x}) \\ C_{NO_2}(\mathbf{x}) &= C_{NO_2}^*(\mathbf{x}) + k \cdot \Delta t \cdot C_{NO}^*(\mathbf{x}) \cdot C_{O_3}^*(\mathbf{x}) - J \cdot \Delta t \cdot C_{NO_2}^*(\mathbf{x}) \\ C_{O_3}(\mathbf{x}) &= C_{O_3}^*(\mathbf{x}) - k \cdot \Delta t \cdot C_{NO}^*(\mathbf{x}) \cdot C_{O_3}^*(\mathbf{x}) + J \cdot \Delta t \cdot C_{NO_2}^*(\mathbf{x}) \end{aligned}$$

Le relazioni (22.151b) sono state ottenute ipotizzando di trascurare la covarianza tra le fluttuazioni di concentrazione. In realtà le (22.151b) dovrebbero essere riscritte come:

$$\begin{aligned} C_A(\mathbf{x}) &= C_A^*(\mathbf{x}) - k \cdot \Delta t \cdot C_A^*(\mathbf{x}) \cdot C_B^*(\mathbf{x}) \cdot \overline{c'_A c'_B} \\ C_C(\mathbf{x}) &= C_C^*(\mathbf{x}) + k \cdot \Delta t \cdot C_A^*(\mathbf{x}) \cdot C_B^*(\mathbf{x}) \cdot \overline{c'_A c'_B} \end{aligned} \quad [22.152a]$$

Si dovrebbe, quindi, tener conto di ciò che viene denominato segregation attraverso il coefficiente α (segregation coefficient) definito come:

$$\alpha = \frac{\overline{c'_A c'_B}}{C_A C_B} \quad [22.152b]$$

Dato che la covarianza tra le concentrazioni è in generale negativa, ignorare la *segregation* significa ritenere la reazione più veloce del reale. Per tener conto effettivamente del fenomeno dovrebbe essere noto il valore di α e per questo si rimanda a Alessandrini e Ferrero (2009) e a Brown e Bilger (1998).

Stein e al. (2000) nel modello HYSPLIT hanno utilizzato sostanzialmente la stessa tecnica per tener conto della chimica dell'atmosfera, modificando, però, il metodo di ridistribuzione delle masse alle particelle Lagrangiane una volta integrate le equazioni di cinetica chimica. In particolare:

- se la concentrazione media $C^k(\mathbf{x}, t+dt) > C^k(\mathbf{x}, t)$, si possono avere due regole distinte per la ridistribuzione della massa della sostanza k -esima alle particelle. In particolare, per tutte le particelle che al tempo t possedevano una massa di k non nulla si avrà che:

$$m_k^n(t+dt) = \left(1 - \frac{n_k}{N}\right) \cdot \frac{C_k(\mathbf{x}, t+dt)}{C_k(\mathbf{x}, t)} \cdot m_k^n(t) \quad [22.153a]$$

dove n_k è il numero di particelle nella cella che presentano massa nulla per la sostanza k . Per queste ultime si ha invece che:

$$m_k^n(t+dt) = \frac{1}{N} \cdot C_k(\mathbf{x}, t+dt) \cdot V \quad [22.153b]$$

- se, invece, $C^k(\mathbf{x}, t+dt) \leq C^k(\mathbf{x}, t)$ la massa viene ridistribuita solo a quelle particelle che in origine già avevano massa non nulla con la legge seguente:

$$m_k^n(t+dt) = \frac{C_k(\mathbf{x}, t+dt)}{C_k(\mathbf{x}, t)} \cdot m_k^n(t) \quad [22.153c]$$

Per concludere, il metodo proposto risulta essere totalmente Lagrangiano per quanto attiene allo spostamento nello spazio delle particelle Lagrangiane e totalmente Euleriano per quanto attiene alle reazioni chimiche in atmosfera. Per il primo aspetto si utilizza la teoria Lagrangiana fin qui esposta, mentre per il secondo si utilizzano gli schemi chimici e le metodologie numeriche esposte al Cap. 20.

Le reazioni chimiche e fotochimiche considerate hanno luogo tra le varie specie presenti nel *PBL*, sia quelle direttamente emesse nel dominio di calcolo sia quelle che costituiscono il *background*. Un esempio tipico è la chimica degli ossidi di azoto che vede protagonisti sia le emissioni dirette di NO e NO₂ sia l'Ozono presente in aria e non emesso entro il dominio di calcolo. Per poter realizzare ricostruzioni realistiche è però necessario in qualche modo simulare il background di O₃. Il modo più naturale è, all'istante iniziale, riempire l'intero dominio di calcolo di particelle cui viene attribuita una massa di O₃ tale per cui si abbia un campo iniziale di concentrazione coincidente con il vero campo di background. Negli istanti successivi sarà necessario introdurre dai confini del dominio particelle di questo tipo per compensare le particelle in uscita. Questo metodo è del tutto naturale e ad esso si applicano immediatamente le considerazioni fin qui fatte. Tuttavia, nel dominio di calcolo dovrebbe essere presente un numero enorme di particelle costituito dalle numerose particelle che simulano le diverse emissioni attive e dalle ancor più numerose particelle che simulano il background e ciò comporterebbe tempi di calcolo decisamente elevati. Approfondimenti in proposito si possono trovare in Middleton e al. (2008).

Un metodo alternativo interessante è stato proposto da Oetl e Uhrner (2011). Essi affidano al modello Lagrangiano a particelle solo le particelle emesse direttamente, mentre ricostruiscono con i consueti metodi Euleriani (metodi numerici alle differenze finite per la risoluzione delle equazioni di trasporto e dispersione) i campi di background. In questo caso, i tempi di calcolo risultano notevolmente ridotti dovendo considerare un numero di particelle inferiore.

Sempre per rendere meno elevati i tempi di calcolo, Alessandrini e Ferrero (2009) hanno proposto un metodo interessante e curioso. Facendo riferimento ancora una volta alla chimica degli ossidi di azoto, essi non riempiono il dominio di calcolo con particelle che simulano la presenza di campi di background, ma attribuiscono alle particelle emesse anche una pseudo-massa di ozono che rappresenta il *deficit di ozono*. In pratica, al momento dell'emissione ad ogni particella verrà attribuito un *deficit di Ozono* pari alla relativa concentrazione di background $C_{O_3,back}$. Avvenendo la reazione dell'Ozono col monossido di azoto e dell'ossigeno col biossido di azoto, la concentrazione C_{O_3} nelle varie celle del dominio varierà rispetto al valore di background e ciò andrà ad alterare il *deficit di Ozono* attribuito ad ogni singola particella secondo la relazione:

$$C_{deficit} = C_{O_3,back} - C_{O_3} \quad [22.154]$$

22.12 DISCRETIZZAZIONE TEMPORALE DELLE EQUAZIONI DI LANGEVIN

Per semplicità espositiva, riprendiamo in considerazione il modello stocastico Lagrangiano della dispersione di particelle non pesanti in un *PBL* caratterizzato da una turbolenza qualsiasi senza tener conto di eventuali effetti di *plume rise*. Le considerazioni che qui faremo potranno essere facilmente estese anche in presenza delle opzioni escluse. Il modello stocastico, così come è stato espresso, è un modello differenziale. Infatti, se consideriamo una generica particella Lagrangiana, il suo movimento nello spazio-tempo è dato in generale dal sistema stocastico:

$$\begin{aligned} du &= \alpha_u dt + \sqrt{C_0 \cdot \varepsilon \cdot dt} \cdot d\eta_u \\ dv &= \alpha_v dt + \sqrt{C_0 \cdot \varepsilon \cdot dt} \cdot d\eta_v \\ dw &= \alpha_w dt + \sqrt{C_0 \cdot \varepsilon \cdot dt} \cdot d\eta_w \end{aligned} \quad [22.155a]$$

in cui invece di utilizzare nel termine di diffusione realizzazioni indipendenti di un processo

incrementale di Wiener, qui abbiamo utilizzato le realizzazioni indipendenti di un processo Gaussiano a media nulla e varianza unitaria indicate come $d\eta_u$, $d\eta_v$, $d\eta_w$. Questo sistema descrive l'evoluzione nel tempo della fluttuazione delle tre componenti del moto della particella causate dalla sola turbolenza presente nel *PBL*. La sua velocità complessiva è quindi la somma delle fluttuazioni turbolente e del campo di moto medio locale (U , V , W). Quindi lo spostamento della particella verrà descritto dalle relazioni cinematiche seguenti:

$$\begin{aligned} dx &= (U + u) \cdot dt \\ dy &= (V + v) \cdot dt \\ dz &= (W + w) \cdot dt \end{aligned} \quad [22.155b]$$

In teoria tutto ciò è corretto, ma in termini pratici il nostro interesse è il seguente: se una particella all'istante t si trova nello stato (x, y, z, u, v, w) quale sarà il suo stato all'istante $t + \Delta t$, quando Δt è un intervallo temporale finito? In sostanza il nuovo stato lo si potrà avere integrando i sistemi (22.155). Questo è il primo tema che tratteremo.

Nel termine di diffusione del sistema (22.155a) è presente almeno formalmente la costante di Kolmogorov C_0 ed in quanto tale non dovrebbe costituire un problema. Tuttavia, si è visto che le diverse realizzazioni dei modelli stocastici a particelle si accordavano più o meno alle misure rilevate sperimentalmente in maniera controllata a seconda del valore di C_0 considerato. Già avevamo trattato il problema al punto 5.8.3, ma faremo ulteriori considerazioni in proposito dettate da esigenze pratiche.

Infine, durante le applicazioni del modello Lagrangiano a particelle si è notato che a volte le fluttuazioni di velocità stimate dalle equazioni stocastiche assumevano valori decisamente irrealistici. Anche se tali valori sono teoricamente possibili essendo le fluttuazioni delle variabili stocastiche non limitate superiormente ed inferiormente, dal punto di vista pratico ciò spesso costituisce un problema numerico a cui si deve porre rimedio.

22.12.1 METODO DI INTEGRAZIONE E TIME-STEP

Molti sono i metodi che si potrebbero adottare per integrare il sistema stocastico (22.155a). In particolare, nell'ambito della Meteorologia sono stati utilizzati e discussi numerosi metodi numerici per integrare un'equazione differenziale che descrive la traiettoria di una particella nello spazio fisico e i lavori di Seibert (1993) e di Stohl (1998) costituiscono un valido supporto in proposito. Tuttavia, la natura stocastica del sistema (22.155a) e la necessità di dover soddisfare comunque la *Well-Mixed-Condition* di fatto li esclude tutti. Resta solo la possibilità di applicare il vecchio metodo esplicito di Eulero che, come ben noto, richiede gravi restrizioni per il *time-step* se si vuole giungere a risultati realistici.

Se consideriamo un *time-step* finito Δt invece di un incremento temporale infinitesimo dt , impiegando il metodo esplicito di Eulero e con alcune semplificazioni ulteriori la (22.155a) si trasforma nella seguente forma discreta:

$$\begin{aligned} u(t + \Delta t) &= u(t) + \alpha_u \Delta t + \sqrt{C_0 \cdot \varepsilon \cdot \Delta t} \cdot d\eta_u \\ v(t + \Delta t) &= v(t) + \alpha_v \Delta t + \sqrt{C_0 \cdot \varepsilon \cdot \Delta t} \cdot d\eta_v \\ w(t + \Delta t) &= w(t) + \alpha_w \Delta t + \sqrt{C_0 \cdot \varepsilon \cdot \Delta t} \cdot d\eta_w \end{aligned} \quad [22.156a]$$

dove u, v, w sono la variazione delle componenti della particella rispetto al moto medio dell'aria (U, V, W) nel punto dello spazio e nell'istante considerato. Di conseguenza, il sistema (22.155b) si trasformerà nella versione discreta:

$$\begin{aligned} x(t + \Delta t) &= x(t) + (U(t) + u(t)) \cdot \Delta t \\ y(t + \Delta t) &= y(t) + (V(t) + v(t)) \cdot \Delta t \\ z(t + \Delta t) &= z(t) + (W(t) + w(t)) \cdot \Delta t \end{aligned} \quad [22.156b]$$

Come è intuitivo, il valore dell'incremento temporale Δt non potrà essere qualsiasi, ma dovrà essere in qualche modo funzione del livello di turbolenza presente nel punto in cui si trova la particella. Intuitivamente dovrà essere molto piccolo vista la criticità del metodo di Eulero, ma non troppo altrimenti le simulazioni numeriche realizzate con questo modello avranno durate proibitive. Questo delicato argomento è stato trattato fin dall'inizio della storia dei modelli Lagrangiani a particelle e già nel lavoro di Thomson (1987) erano stati stabiliti alcuni criteri pratici in proposito.

Iniziamo, però, con alcuni ragionamenti intuitivi, prendendo come equazione di riferimento l'equazione di Langevin relativa alla componente w del moto della particella, assunta nulla la velocità media verticale. Se consideriamo tale equazione e se ipotizziamo che la particella si trovi in un *PBL* caratterizzato da una turbolenza Gaussiana e omogenea, una volta integrata col metodo di Eulero in un *time-step* Δt come noto si ha che:

$$w(t + \Delta t) = w(t) - \frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_w^2} w(t) \cdot \Delta t + \sqrt{C_0 \cdot \varepsilon \cdot \Delta t} \cdot d\eta_w \quad [22.157a]$$

da cui si ottiene la relazione seguente:

$$w(t + \Delta t) = w(t) \cdot \left[1 - \frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_w^2} \Delta t \right] + \sqrt{C_0 \cdot \varepsilon \cdot \Delta t} \cdot d\eta_w \quad [22.157b]$$

Dato che le dimensioni di σ_w sono ($m \cdot s^{-1}$), quelle di ε sono ($m^2 \cdot s^{-3}$) e C_0 è una costante, è immediato rendersi conto che:

$$T_{Lw} = 2\sigma_w^2 / (C_0 \varepsilon) \quad [22.157c]$$

ha le dimensioni di un tempo. In effetti questa è la definizione di Tempo Lagrangiano Integrato di Scala. Perciò la (22.157b) potrà essere riscritta come:

$$w(t + \Delta t) = w(t) \cdot \left[1 - \frac{\Delta t}{T_{Lw}} \right] + \sqrt{C_0 \cdot \varepsilon \cdot \Delta t} \cdot d\eta_w \quad [22.157d]$$

Ricordando che $e^{-x} \approx (1 - x)$ quando $x \ll 1$, nel caso in cui $\Delta t / T_{Lw} \ll 1$, questa relazione può essere approssimata con errore trascurabile, trasformandosi nella forma seguente:

$$w(t + \Delta t) = w(t) \cdot \exp \left[-\frac{\Delta t}{T_{Lw}} \right] + \sqrt{C_0 \cdot \varepsilon \cdot \Delta t} \cdot d\eta_w \quad [22.157e]$$

In realtà, in una turbolenza Gaussiana omogenea la funzione di autocorrelazione Lagrangiana R_w presenta una forma esponenziale con un tempo caratteristico proprio dato dalla (22.157c), pertanto è facile vedere come l'equazione di Langevin considerata alla fine risulti pari a:

$$w(t + \Delta t) = w(t) \cdot R_w(\Delta t) + \sqrt{1 - R_w^2(\Delta t)} \cdot \sigma_w \cdot d\eta_w \quad [22.157f]$$

a meno di termini dell'ordine di $O(\Delta t^2)$ e con:

$$R_w(\Delta t) = \exp \left[-\frac{\Delta t}{T_{Lw}} \right] \quad [22.157g]$$

Questa formulazione dell'equazione di Langevin ci suggerisce un metodo semplice per determinare un valore corretto del *time-step* Δt . Infatti, basta definire un valore δ per l'errore accettabile nell'approssimazione dell'equazione ed il *time-step* cercato si otterrà dalla relazione:

$$\exp \left[-\frac{\Delta t}{T_{Lw}} \right] - \left(1 - \frac{\Delta t}{T_{Lw}} \right) \leq \delta \quad [22.158]$$

Non sarà sfuggito al lettore che il tempo caratteristico T_{Lw} è generalmente differente dagli analoghi tempi caratteristici T_{Lu} e T_{Lv} per le componenti u e v del moto della particella e quindi che in pratica avremmo tre possibili *time-step*, uno relativo a ciascuna direzione. Dato però che nella generalità dei casi la condizione più restrittiva è quella relativa al movimento verticale, è

conveniente utilizzare il Δt che si ottiene dalla (22.158) come *time-step* generale. Le difficoltà, però, non sono finite! Particelle che si trovano in punti diversi del *PBL* “sentiranno” una turbolenza differente e, per quanto abbiamo detto, richiederebbero *time-step* differenti. Tutto ciò complica non poco la realizzazione di un modello operativo. Tra le tante soluzioni possibili che si presentano qui presentiamo quelle più concretamente realizzabili.

Nel primo caso si stabilisce un “*time-step principale*” Δt valido per tutte le particelle. Si considera poi una generica particella k che trovandosi in un ben preciso punto dello spazio “*sente*” un tempo caratteristico T_{Lw} . Con tale informazione si calcola un “*time-step locale*” $\Delta t'$. Se $\Delta t' \geq \Delta t$, verrà adottato come *time-step* Δt , in caso contrario si frazionerà il movimento della particella in $n = \Delta t/\Delta t'$ movimenti elementari ciascuno di durata $\Delta t'$. Dato che la strategia precedente, anche se semplice, aumenta la complessità dei modelli, spesso si preferisce adottare arbitrariamente un *time-step* unico Δt sufficientemente ridotto (valore tipico è 1 s) soprattutto nei modelli dedicati al trasporto a lunga distanza.

Ad una conclusione simile, ma questa volta con l’ausilio della soluzione analitica al problema fornita dalla teoria di Taylor, sono giunti Wilson e Zhuang (1989), sempre considerando una turbolenza Gaussiana ed omogenea. Il risultato finale da essi ottenuto è che il *time-step* da adottare è funzione del tempo Lagrangiano di Scala T_L secondo una relazione del tipo $\Delta t = \mu \cdot T_L$ dove la costante μ dipende dall’errore accettato nell’integrazione. Per esempio, se si accetta un errore dell’ordine del 2%, $\mu = 0.1$, mentre se è accettabile un errore del 15% allora $\mu = 0.5$.

Per una turbolenza non Gaussiana tipica di un *PBL* convettivo, Thomson (1987) ha fornito ben sette criteri per individuare il *time-step* appropriato per l’integrazione delle equazioni di Langevin. Essi coinvolgevano la deviazione standard ed il relativo gradiente verticale della componente longitudinale e verticale del moto, il tasso di dissipazione medio di energia cinetica turbolenta nonché il valore della componente w del moto della particella stessa. Schwere e al. (2002) hanno analizzato con spirito applicativo i sette criteri di Thomson, giungendo, sulla base di simulazioni numeriche, alla conclusione che solo alcuni di essi effettivamente potevano fornire il *time-step* ottimale per l’integrazione delle equazioni stocastiche. Dalla loro analisi è emerso che:

- in prossimità del suolo il *time-step* dovrebbe essere scelto in base a dei criteri che coinvolgono il tasso medio di dissipazione dell’energia cinetica turbolenta e la varianza della componente verticale del moto. In particolare:

$$\Delta t = \min \left[\frac{0.01 \cdot \varepsilon}{|w \cdot \partial \varepsilon / \partial z|}; \frac{0.01 \cdot \sigma_w^2}{\varepsilon} \right] \quad [22.159a]$$

- quando il valore di w è elevato è più appropriato porre:

$$\Delta t = \frac{0.01 \cdot \varepsilon}{|w \cdot \partial \varepsilon / \partial z|} \quad [22.159b]$$

- in prossimità della sommità del *PBL* e per elevati valori di w è opportuno che:

$$\Delta t = \min \left[\frac{0.01 \cdot \sigma_w}{|a_w|}; \frac{0.01 \cdot \varepsilon}{|w \cdot \partial \varepsilon / \partial z|} \right] \quad [22.159c]$$

Va ricordato, infine, che il *time-step* Δt dovrà sempre e comunque essere *di molto* inferiore al Tempo Caratteristico di Kolmogorov τ_η perché questo è il presupposto teorico che sta alla base di un modello *one-particle*.

22.12.2 LA COSTANTE C_0

La non unicità di un modello Lagrangiano a particelle in un dominio tridimensionale non è solo intrinseca all’equazione di Fokker-Planck, ma è dovuta anche alla evidente non univocità del valore da attribuire alla costante di Kolmogorov C_0 . Il problema è intricato ed ancora non ben chiaro

e per cercare di definirne la portata è conveniente riassumere le riflessioni in proposito fatte da Luhar (2012) che sinteticamente riportiamo qui di seguito.

Per come entra nell'equazione di Langevin, C_0 dovrebbe coincidere con la costante che compare nel modello di Kolmogorov-Obukhov per la Funzione Lagrangiana di Struttura del secondo ordine valida nell'*inertial subrange*. Di ciò abbiamo discusso al Cap. 4 e nel punto 4.8.3 abbiamo potuto constatare che comunque C_0 non sembrerebbe proprio una costante. Anche se ci limitassimo solo a considerazioni legate alla pura turbolenza Lagrangiana, dubbi sul reale valore di C_0 ne avremmo molti. Tuttavia, mentre da questo punto di vista questa costante è un attributo dell'*Inertial Subrange*, nel contesto di un modello Lagrangiano a particelle C_0 rappresenta invece l'effettivo tempo integrale di scala del modello. Ciò comporta che anche se C_0 fosse *universale* ed anche se il suo valore fosse noto, questa presunta costante potrebbe non essere necessariamente la migliore nella stima della dispersione di particelle nel *PBL*, più sensibile al tempo integrale di scala che alla parte inerziale della correlazione delle velocità. Peggio, nonostante l'attraente semplicità dell'ipotesi originale dell'ipotesi di Kolmogorov, l'evidenza suggerisce che essa potrebbe essere una semplificazione troppo drastica. Se ciò fosse vero C_0 in realtà non sarebbe una costante.

Che è stato fatto allora? In pratica i diversi Autori hanno semplicemente confrontato i risultati di un modello Lagrangiano a particelle con dati sperimentali affidabili e da questo confronto hanno dedotto il valore ottimale per C_0 . Ciò che è emerso, però, è un'ulteriore complicazione. Da questi confronti è risultato evidente che il valore ottimale di C_0 dipenderebbe dalla *dimensionalità* del modello Lagrangiano impiegato. Ciò è stato mostrato inizialmente da Sawford e Guest (1988): essi hanno sottolineato come il valore di C_0 dipendeva drasticamente dal fatto che il modello tenesse conto o meno della correlazione tra le fluttuazioni della velocità longitudinale della particella e le fluttuazioni della velocità verticale della stessa. Basandosi su queste osservazioni, si è dedotto che un modello che include la correlazione $\overline{u'w'}$ presenta un C_0 ottimale pari a circa 4.8, mentre se si ignora tale covarianza (in pratica se vengono ignorate le fluttuazioni longitudinali di velocità), allora C_0 dovrebbe essere pari a circa 3.6. In ogni caso come potrebbe essere generalizzato tutto ciò? Dato che queste osservazioni derivano da considerazioni relative al *Surface Layer*, sembra improbabile che si possa applicare a tutto il *PBL* specialmente se convettivo. Comunque vale sempre la pena ricordare che Luhar e Britter (1989) hanno riprodotto molto bene le concentrazioni ottenute da Willis e Deardorff (1976a,b,c; 1978, 1981) in condizioni convettive con un modello Lagrangiano a particelle in cui $C_0 = 2$.

Rotach et al (1996), usando un modello Lagrangiano a particelle in cui, per la determinazione del termine di *drift* era stata utilizzata la metodologia descritta al punto 22.4.2.3, hanno simulato sistematicamente le misure ottenute da Willis e Deardorff nelle situazioni convettive e le ricostruzioni LES ottenute da Mason (1992) in situazioni vicine alla neutralità. Il risultato paradossale ottenuto è che per riprodurre correttamente le situazioni convettive sarebbe necessario usare valori di C_0 relativamente bassi ($2.1 \div 3.4$), mentre per riprodurre correttamente le situazioni neutre il valore di C_0 dovrebbe essere elevato (circa 7). Da queste considerazioni parrebbe sensato forse utilizzare in generale un valore intermedio di C_0 , per esempio 3.5.

Degrazia e al. (1998), motivati da questa incertezza sul valore della costante C_0 , hanno condotto un'attenta analisi teorica basata sulla struttura spettrale della turbolenza del *PBL* convettivo. Il risultato finale ottenuto è che C_0 varia a seconda della componente del moto che si considera. Infatti, se si considera il moto verticale e quello trasversale $C_0 = 4.2 \pm 0.6$, mentre se si considera la componente longitudinale del moto $C_0 = 2.8 \pm 0.4$.

22.12.3 LE VELOCITÀ “PAZZE”

Fin dalle prime applicazioni del modello stocastico Lagrangiano a particelle che integravano numericamente il sistema (22.155a) per ottenere le fluttuazioni di velocità delle particelle si è notato come a volte, anche se raramente, tali fluttuazioni raggiungessero valori irrealistici. In sostanza a volte si ottenevano velocità “pazze” che conducevano a *traiettorie pazze* (*rogue trajectories*). La cosa non dovrebbe sorprendere più di tanto visto che le fluttuazioni di velocità sono variabili

stocastiche a cui non è stato imposto alcun limite né inferiore né superiore. Il fenomeno, pur notato chiaramente da diversi Autori, non ha mai condotto a risultati catastrofici nelle simulazioni e quindi si può ritenere che sia potenzialmente pericoloso ma con un livello di pericolosità abbastanza basso.

Yee e Wilson (2007), Postma et al (2012), Wilson (2012) e Postma (2015) hanno studiato approfonditamente il fenomeno per comprenderne le cause ed il risultato da essi ottenuto è che tali instabilità sembrerebbero risiedere nell'instabilità intrinseca al metodo di Eulero con cui vengono discretizzate ai fini pratici le equazioni (22.155a), schema numerico che è totalmente esplicito. Senza entrare nei dettagli di questi lavori, si può concludere che, ai fini pratici, basta applicare una semplice re-inizializzazione delle componenti della velocità di una particella se le fluttuazioni calcolate dalle equazioni di Langevin si collocano all'esterno di un ben preciso intervallo. Tale intervallo è definito come un opportuno multiplo della deviazione standard della corrispondente componente Euleriana del moto. Questa cura, assieme al mantenere il *time-step* il più ridotto possibile, può evitare pericoli nella simulazione.

Un'analisi estremamente interessante è stata però condotta da Bailey (2017) che non solo contribuisce a fare luce sulle instabilità intrinseche alla versione discretizzata del sistema stocastico (22.155a), ma evidenzia anche una sua possibile cura sistematica. Consideriamo il caso della dispersione tridimensionale di particelle Lagrangiane in un *PBL* caratterizzato da una turbolenza omogenea ma non stazionaria. In questo caso il modello stocastico per le fluttuazioni di velocità di una particella risulta dato da:

$$du_i = -\frac{C_0\varepsilon}{2\sigma_i^2} \cdot u_i \cdot dt + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \sigma_i^2}{\partial x_i} + \frac{u_i}{\sigma_i^2} \frac{d\sigma_i^2}{dt} \right) \cdot dt + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot d\xi_i \quad [22.160a]$$

dove:

$$\frac{d\sigma_i^2}{dt} = \frac{\partial \sigma_i^2}{\partial t} + (U_j + u_j) \frac{\partial \sigma_i^2}{\partial x_j} \quad [22.160b]$$

Analizzando questa equazione, si nota come essa possa essere riscritta anche nel modo seguente:

$$du_i = -\frac{u_i}{\tau} \cdot dt + \frac{1}{2} \frac{\partial \sigma_i^2}{\partial x_i} \cdot dt + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot d\xi_i \quad [22.160c]$$

Se si definisce il *tempo di decorrelazione* τ come:

$$\tau = \left(\frac{C_0\varepsilon}{2\sigma_i^2} - \frac{1}{2\sigma_i^2} \frac{d\sigma_i^2}{dt} \right)^{-1} \quad [22.160d]$$

ricordando che il Tempo Lagrangiano Integrato di Scala è $T_L = 2\sigma_i^2/(C_0\varepsilon)$ e che è sempre positivo, si nota come τ possa essere sia positivo che negativo a seconda del segno e dell'entità della derivata temporale della varianza della componente *i*-esima. Quindi τ potrebbe diventare negativo, introducendo così una evidente instabilità nel metodo di integrazione esplicita di Eulero. D'altro canto, questa situazione non può essere evitata essendo la conseguenza della variabilità temporale del campo spaziale di varianza Euleriana delle componenti del moto. Bailey, a questo punto, suggerisce come cura dell'instabilità la sostituzione del metodo di integrazione esplicito di Eulero, intrinsecamente instabile, con un metodo parzialmente implicito. A tal fine, la (22.155a) viene discretizzata nel modo seguente:

$$u_i^{n+1} = u_i^n - \left(\frac{C_0\varepsilon}{2\sigma_i^2} - \frac{1}{2\sigma_i^2} \frac{\Delta \sigma_i^2}{\Delta t} \right) \cdot u_i^{n+1} \Delta t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \sigma_i^2}{\partial x_i} \right)^n \cdot \Delta t + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot d\xi_i \quad [22.161a]$$

In questa equazione l'apice *n* indica che la variabile si riferisce al tempo t_n e quindi l'apice *n+1* si riferisce al tempo $t_{n+1} = t_n + \Delta t$. Per semplificare, la variazione discretizzata della varianza è stata approssimata come:

$$(\Delta \sigma_i^2)^n = (\sigma_i^2)^n - (\sigma_i^2)^{n-1} \quad [22.161b]$$

Questo schema di integrazione numerica è implicito e stabile e dovrebbe eliminare il problema della instabilità intrinseca alle equazioni di Langevin. Tra l'altro, in questo semplice caso, non è necessario risolvere particolari problemi numerici visto che è immediato verificare come:

$$u_i^{n+1} = \frac{u_i^n + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \sigma_i^2}{\partial x_i} \right)^n \cdot \Delta t + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot d\xi_i}{1 - \left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_i^2} - \frac{1}{2\sigma_i^2} \frac{\Delta \sigma_i^2}{\Delta t} \right) \cdot \Delta t} \quad [22.161c]$$

In linea di principio questa strategia potrebbe essere applicata anche con forme diverse di equazioni di Langevin relative a stati di turbolenza diversi. Tuttavia, quando la forma delle equazioni di Langevin è molto complessa (un caso tipico sono le forme dedicate alla turbolenza convettiva), potrebbe essere complesso o addirittura impossibile ridursi ad uno schema implicito direttamente impiegabile senza dover ricorrere a metodi numerici di risoluzione di equazioni non lineari.

22.12.4 LE COORDINATE

Finora abbiamo sempre considerato situazioni prive di orografia con una completa omogeneità orizzontale e ciò ha semplificato di molto la trattazione. Nell'applicazione pratica, però, è molto frequente dover trattare territori ad orografia complessa e per questo è necessario fornire almeno alcune indicazioni operative in proposito. Se si considera un territorio ad orografia complessa, è inevitabile fare i conti con le informazioni meteorologiche e micrometeorologiche disponibili. Di fatto si possono avere due possibili casi. Nel primo caso il campo di moto medio ed i necessari campi turbolenti sono riferiti ad un normale sistema di assi cartesiani ortogonali mentre nel secondo caso, molto più frequente in pratica, i vari campi meteorologici di interesse sono espresse in coordinate *terrain-following*.

Consideriamo ora il caso in cui tutta la meteorologia è riferita ad un normale sistema di assi cartesiani. In questo caso anche il movimento delle particelle Lagrangiane che si disperdono nel dominio di calcolo sarà espresso nello stesso modo e tutto ciò che fin qui abbiamo detto risulta completamente valido ed applicabile direttamente, tranne le riflessioni al suolo. Facendo riferimento a Ichikawa e Sada (2002), studiamo ora come dovrebbe essere realizzata una riflessione totalmente elastica di una particella Lagrangiana. In primo luogo, l'orografia presente sul territorio sarà descritta matematicamente dalla *quota orografica* $z_g(x, y)$. In un punto di coordinate orizzontali (x, y) le pendenze presenti al suolo saranno quantificate dai gradienti di quota nelle due direzioni orizzontali, cioè da:

$$z_{gx} = \frac{\partial z_g}{\partial x} \quad z_{gy} = \frac{\partial z_g}{\partial y} \quad [22.162a]$$

Ipotizziamo, ora, che la posizione di una particella Lagrangiana alla fine del *time-step*, calcolata dal sistema stocastico delle equazioni di Langevin, si venga a trovare nel punto dato dal vettore di posizione $\mathbf{x} = (x, y, z)$ che, però, si colloca sotto il suolo con una velocità $\mathbf{u} = (u, v, w)$, che è solo ipotetica perché in realtà la particella si deve riflettere. Se la traiettoria della particella durante il *time-step* interseca il suolo nel punto definito dal vettore posizione $\mathbf{x}_p = (x_p, y_p, z_p)$, allora questa particella verrà riflessa nella nuova posizione $\mathbf{x}' = (x', y', z')$ data dalla relazione vettoriale:

$$\mathbf{x}' = \mathbf{x} - 2\mathbf{n} \cdot (\mathbf{x} - \mathbf{x}_p) \quad [22.162b]$$

dove con $\mathbf{n}$ si è indicato il vettore unitario perpendicolare localmente al terreno e col simbolo $\cdot$ è stato indicato il prodotto scalare. Questo vettore sarà completamente definito una volta note le pendenze del terreno nel punto di contatto particella-suolo. In particolare, indicando con $\mathbf{i}$, $\mathbf{j}$, $\mathbf{k}$ i tre versori del sistema di coordinate cartesiane, si ha che:

$$\mathbf{n} = \frac{-z_{gx}\mathbf{i} - z_{gy}\mathbf{j} + \mathbf{k}}{\sqrt{1 + z_{gx}^2 + z_{gy}^2}} \quad [22.162c]$$

La velocità $\mathbf{u}'$ che acquisirà la particella a riflessione avvenuta sarà, infine, ottenibile dalla

seguente relazione vettoriale:

$$\mathbf{u}' = \mathbf{u} - 2\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{u}) \quad [22.162d]$$

Per quanto riguarda l'eventuale riflessione di una particella Lagrangiana alla sommità di un *PBL* convettivo vale quanto detto al punto 22.6.3, visto che, anche in coordinate *terrain-following* l'eventuale superficie riflettente costituita dalla sommità del *PBL* è sicuramente piana.

Molto più spesso un modello meteorologico prognostico (o diagnostico) restituisce i campi di interesse per il modello Lagrangiano a particelle in coordinate *terrain-following* la cui trattazione esaustiva è stata già fatta al punto 5.7. In breve, un sistema di coordinate (x, y, σ) *terrain-following* è un sistema di riferimento in cui le coordinate orizzontali x e y coincidono con le loro controparti cartesiane, mentre la coordinata σ è costruita in modo tale da eliminare completamente la presenza dell'orografia. Un esempio di definizione di coordinata σ , dimensionale e molto impiegata nei modelli meteorologici, è la seguente:

$$\sigma(x, y) = H \cdot \frac{z - z_g(x, y)}{H - z_g(x, y)} \quad [22.163a]$$

dove H è la quota della sommità del dominio rispetto allo zero orografico. Se si trasforma un dominio di calcolo cartesiano con frontiera inferiore costituita da un'orografia descritta analiticamente dalla funzione $z_g(x, y)$ nell'equivalente dominio (x, y, σ) , si nota come in questo nuovo dominio la frontiera inferiore sia un piano, quindi l'orografia è sparita. Il movimento stocastico di una particella Lagrangiana in un tale dominio può essere descritto nel modo seguente (Hurley, 2008), ricalcando ciò che viene fatto dal sistema meteorologico TAPM. Dato che il movimento orizzontale della particella non cambia rispetto nel nuovo sistema di riferimento, qui descriveremo solo il suo movimento verticale. Consideriamo una particella che, all'inizio del *time-step*, si trovi nel punto (x_p, y_p, σ_p) e con velocità *verticale* w^* rispetto al sistema di riferimento *terrain-following*. Ricordiamo che, qualunque sia la definizione di σ , tra w e w^* vale la relazione:

$$w^*(x, y, \sigma) = w(x, y, z) \cdot \frac{\partial \sigma(x, y, z)}{\partial z} \quad [22.163b]$$

Essendo tutta la meteorologia descritta in termini di coordinate *terrain-following*, in questo punto è noto il vettore vento medio con componenti orizzontali U e V , identiche a quelle del sistema cartesiano, e con componente verticale W^* legata alla velocità verticale media W nelle coordinate cartesiane da una relazione algebrica dipendente dal tipo di coordinata σ impiegata. Nel caso della scelta rappresentata dalla relazione (22.163a) la relazione tra W^* e W risulta essere pari a:

$$W = \left(\frac{\sigma - H}{H - z_g} \right) \cdot [z_{gx}U + z_{gy}V] + W \cdot \frac{H}{H - z_g} \quad [22.163c]$$

A questo punto si stima la fluttuazione cartesiana della velocità verticale della particella alla fine del *time-step* discretizzando l'equazione di Langevin (qui scritta in maniera generica):

$$dw = a_w dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot d\xi_w \quad [22.164a]$$

In questo modo si ottiene la fluttuazione cartesiana $w(t+\Delta t)$ della velocità della particella alla fine del *time-step* che possiamo convertire in fluttuazione $w^*(t+\Delta t)$ usando la (22.163b). A questo punto lo spostamento verticale della particella (nel senso di σ) nel dominio in coordinate *terrain-following* lo si realizzerà utilizzando la relazione:

$$\sigma_p(t + \Delta t) = \sigma_p(t) + [W^*(t + \Delta t) + w^*(t + \Delta t) + w_{pl}^*(t + \Delta t)] \cdot \Delta t \quad [22.164b]$$

dove con w_{pl}^* si è indicata la velocità ascensionale della particella dovuta al *plume rise* (se non è nullo) in coordinate *terrain-following* che si ottiene dalla controparte cartesiana w_{pl}^* con la relazione:

$$w_{pl}^* = w_{pl} \frac{\partial y \sigma}{\partial z} \quad [22.164c]$$

Dato che in coordinate *terrain-following* l'orografia è sparita, la riflessione della particella alla frontiera inferiore può essere realizzata utilizzando le stesse regole utilizzate per un terreno piatto, salvo sostituire w con w^* .

22.13 IL TERMINE DI SORGENTE

È singolare che gran parte dell'attenzione prestata e dello sforzo profuso dai modellisti dei modelli Lagrangiani a particelle sia stata focalizzata in maniera quasi esclusiva ai dettagli dell'apparato teorico che descrive il movimento delle particelle, mentre ben poco è stato scritto sulla modalità della loro emissione. Nei punti che seguono si analizzeranno alcuni elementi utili a questo scopo, prendendo come riferimento sorgenti di tipo puntuale, areale, volumetrico e lineare.

22.13.1 SORGENTI DI TIPO PUNTUALE

Una sorgente puntuale è una sorgente che emette particelle da un punto fisso (x_c, y_c, z_c) dello spazio. Ogni particella emessa possiede al tempo t_0 di emissione le medesime coordinate della sorgente da cui proviene. Se la sorgente puntuale rappresenta un camino con un raggio r_0 significativo, è opportuno che ogni particella venga emessa da un punto interno al cerchio di raggio r_0 , con centro nella posizione (x_c, y_c) e posto alla quota z_c . Una possibile strategia che si può adottare per l'emissione di una particella da una sorgente puntuale è la seguente:

- si estraggono due numeri casuali da una distribuzione uniforme $U(0,1)$ e si sottragga a ciascuno di essi 0.5. Così facendo si ottengono due numeri casuali α e β con valore tra -0.5 e +0.5 distribuiti anch'essi in modo uniforme;
- le coordinate orizzontali della particella saranno casuali, ma comunque collocate all'interno del raggio r_0 e saranno pari a:

$$x_{0p} = x_c + \alpha \cdot r_0 \quad y_{0p} = y_c + \beta \cdot r_0 \quad [22.165a]$$
- la coordinata z_{0p} risulta coincidente con z_c

Il valore iniziale u'_0, v'_0, w'_0 della fluttuazione delle componenti della velocità della particella saranno estratte dalla funzione di densità di probabilità delle corrispondenti fluttuazioni della velocità dell'aria tipiche del punto di emissione. A volte questa strategia in pratica può essere complessa, per cui può risultare più semplice adottare le relazioni seguenti:

$$\begin{aligned} u'_0 &= \sigma_u(x_{0p}, y_{0p}, z_{0p}) \cdot g_u \\ v'_0 &= \sigma_v(x_{0p}, y_{0p}, z_{0p}) \cdot g_v \\ w'_0 &= \sigma_w(x_{0p}, y_{0p}, z_{0p}) \cdot g_w \end{aligned} \quad [22.165b]$$

dove g_u, g_v e g_w sono numeri casuali da una distribuzione $N(0,1)$.

Se la sorgente puntuale emette la sostanza inquinante con un tasso pari a Q ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$), la quantità di inquinante rappresentata da una singola particella risulta pari a:

$$m_k = \frac{Q}{N} \Delta t \quad [22.165c]$$

dove N è il numero di particelle emesse nel *time-step* Δt .

22.13.2 SORGENTI DI TIPO AREA

Una sorgente di tipo area è una porzione di piano, parallelo al suolo e posto ad una quota z_c , che emette inquinante ad un tasso, per unità di area, pari a q ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). A priori la porzione di piano

potrebbe essere di forma qualsiasi; tuttavia, per semplificare la trattazione è opportuno considerare un'area rettangolare disposta come mostrato in **Fig.22.11**.

Per simulare l'emissione da una sorgente area in un contesto di un modello Lagrangiano a particelle si può procedere nel modo seguente. Una volta deciso il numero N di particelle che nell'intervallo temporale Δt vengono emesse complessivamente dalla sorgente area, a ciascuna particella viene attribuita una massa data dalla relazione:

$$m_k = \frac{q \cdot L_x \cdot L_y}{N} \Delta t \quad [22.166a]$$

dove L_x e L_y sono i due lati del rettangolo. La posizione delle N particelle dovrà essere “*uniformemente distribuita*” entro il rettangolo. Non è difficile dimostrare che la posizione di una generica di queste particelle potrà essere data dalle relazioni seguenti:

$$\begin{aligned} x_{0p} &= x_A + \alpha \cdot \cos \theta + \beta \cdot \sin \theta \\ y_{0p} &= y_A + \beta \cdot \cos \theta - \alpha \cdot \sin \theta \end{aligned} \quad [22.166b]$$

dove (x_A, y_A) sono le coordinate dell'angolo “Sud Ovest” del rettangolo, θ l'angolo di inclinazione rispetto all'asse x dell'area rettangolare e, detti r_α e r_β due numeri casuali estratti da una distribuzione uniforme tra 0 e 1, α e β sono dati da:

$$\alpha = L_x \cdot r_\alpha \quad \beta = L_y \cdot r_\beta \quad [22.166c]$$

A tutte le particelle emesse dovrà essere attribuito un valore iniziale per le fluttuazioni delle tre componenti cartesiane della velocità e ciò potrà essere fatto impiegando la relazione (22.165b).

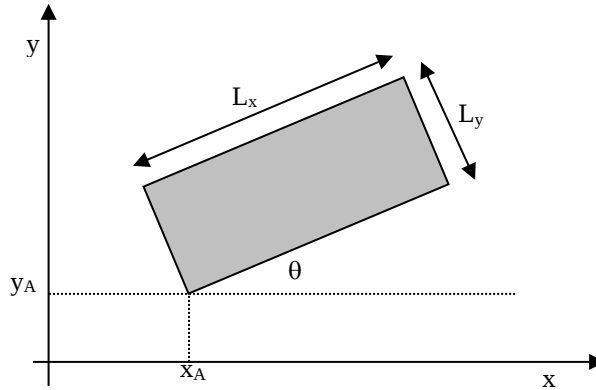


Fig. 22.11: geometria di riferimento per una sorgente area.

22.13.3 SORGENTE VOLUME

La sorgente volume è una sorgente area con una dimensione verticale L_z . Per questo, le coordinate orizzontali di una generica particella emessa da questo tipo di sorgente si otterranno come si è visto per le sorgenti area, mentre la coordinata verticale può essere ottenuta come:

$$z_{0p} = L_z \cdot r_\gamma \quad [22.167a]$$

dove anche in questo caso, r_γ è un numero casuale estratto da una distribuzione uniforme (0, 1). Se il tasso specifico di emissione da parte della sorgente è pari a M ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$), la quantità di inquinante attribuita ad una delle N particelle emesse nell'intervallo temporale Δt risulta pari a:

$$m_k = \frac{M \cdot L_x \cdot L_y \cdot L_z}{N} \Delta t \quad [22.167b]$$

A tutte le particelle emesse dovrà essere attribuito un valore iniziale per le fluttuazioni delle tre componenti cartesiane della velocità e ciò potrà essere fatto impiegando la relazione (22.165b).

22.13.4 SORGENTE LINEA

Una sorgente linea è la schematizzazione di tutte quelle sorgenti area in cui la dimensione trasversale L_y risulta trascurabile rispetto alla dimensione longitudinale L_x . Il traffico autoveicolare lungo una strada è un esempio di una sorgente di questo tipo. Per simulare una sorgente di questo tipo, è opportuno riferirsi a quanto illustrato nella **Fig.22.12**.

A tutte le particelle emesse dovrà essere attribuito un valore iniziale per le fluttuazioni delle tre componenti cartesiane della velocità e ciò potrà essere fatto impiegando la relazione (22.165b).

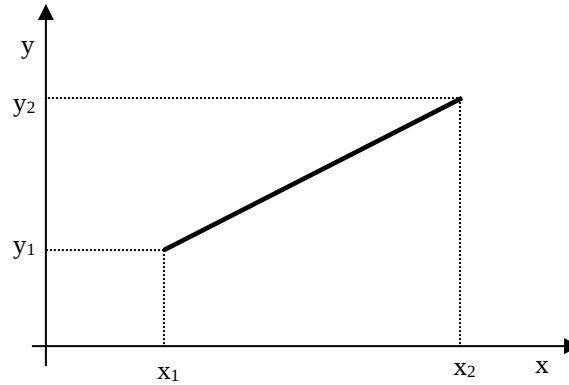


Fig. 22.12: geometria per una sorgente linea.

L'equazione del segmento che rappresenta la sorgente linea risulta data da:

$$y = y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \cdot (x - x_1) \quad [22.168a]$$

dove (x_1, y_1) e (x_2, y_2) sono le coordinate dei punti estremi del segmento. Per simulare l'emissione di una delle N particelle che si intende emettere, è sufficiente estrarre un numero casuale r_α da una distribuzione uniforme $(0, 1)$. Le coordinate di una generica particella emessa saranno:

$$\begin{aligned} x_{0p} &= x_1 + r_\alpha \cdot (x_2 - x_1) \\ y_{0p} &= y_1 + \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} \cdot (x_{0p} - x_1) \end{aligned} \quad [22.168b]$$

È immediato verificare che, se ℓ è il tasso di emissione lineare di inquinante ($\text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), l'inquinante attribuito ad ognuna delle N particelle emesse nell'intervallo temporale Δt risulta pari a:

$$m_k = \frac{\ell \cdot \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2}}{N} \Delta t \quad [22.168c]$$

A tutte le particelle emesse dovrà essere attribuito un valore iniziale per le fluttuazioni delle tre componenti cartesiane della velocità e ciò potrà essere fatto impiegando la (22.165b).

22.14 REALISTICITÀ DI UN MODELLO A PARTICELLE

Come sempre è estremamente difficile dare un giudizio definitivo e particolareggiato del realismo di un modello di simulazione della dispersione degli inquinanti in aria per la costante penuria di dati sperimentali adatti allo scopo e tutto ciò è vero anche per un modello Lagrangiano a particelle. Tuttavia, è interessante sottolineare come questo tipo di modello sia stato studiato con interesse e passione proprio *dopo* aver riscontrato negli altri tipi di modelli gravi problemi rappresentativi, soprattutto nelle situazioni convettive. In effetti, se si legge con attenzione l'enorme quantità di lavori pubblicati sui modelli a particelle si nota lo sforzo e la continua attenzione prestata dai vari

Autori nel confrontare i risultati prodotti dai propri modelli con i pochi e sparsi dati sperimentali.

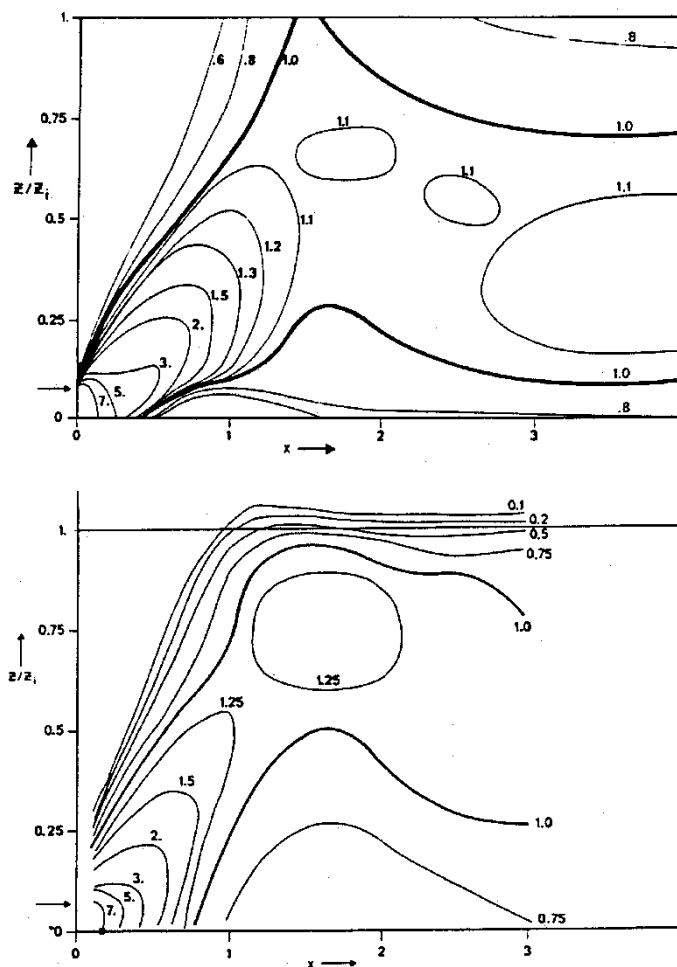


Fig. 22.13: confronto tra dati sperimentali ottenuti da Willis e Deardorff e simulazioni realizzate da De Baas e al, (1986) con un modello a particelle (quota di emissione = 0.07 z_i)

Sarebbe un'impresa titanica riassumere tutto questo. Ci limitiamo solo a fare le seguenti affermazioni, confortate da una moltitudine di lavori presentati in tutto il mondo:

1. il modello Lagrangiano a particelle, più di ogni altro, si “*appoggia*” direttamente ed esplicitamente alla descrizione meteorologica e micrometeorologica del *PBL* ed ha il pregio di evidenziare senza equivoci e senza alibi la stretta connessione tra la Micrometeorologia e la dispersione degli inquinanti. Ovviamente più è dettagliata e rigorosa la descrizione della turbolenza del *PBL*, maggiore sarà la capacità del modello Lagrangiano a particelle di rappresentare correttamente la distribuzione nello spazio e nel tempo dell'inquinante in aria. A questo punto è interessante sottolineare come l'utilizzo di un modello Lagrangiano a particelle spinga ad utilizzare modelli meteorologici sempre più raffinati e con chiusure sempre più complesse visto che ogni miglioramento ottenuto nella ricostruzione e previsione dei campi turbolenti all'interno del *PBL* rappresenta un innegabile aiuto al modello a particelle nel rappresentare i dettagli della dispersione, a differenza dei modelli Euleriani che della Meteorologia utilizzano di fatto solo i campi medi;
2. la capacità di un modello Lagrangiano a particelle di rappresentare correttamente la realtà aumenta con l'aumentare della capacità elaborativa dei mezzi di calcolo che consentono di generare un maggior numero di particelle e di utilizzare “*time-step*” sempre più ridotti;

3. il vero limite attuale di un modello Lagrangiano a particelle è la sua incapacità di poter interiorizzare in maniera semplice la complessa chimica dell'atmosfera, ragion per cui attualmente un tale tipo di modello risulta decisamente più adatto a simulare la dispersione di inquinanti inerti o poco reattivi. Va comunque detto che sono molto attive ricerche dedicate ad una descrizione Lagrangiana della chimica dell'atmosfera, anche se per il momento non sono stati prodotti risultati facilmente utilizzabili in pratica.

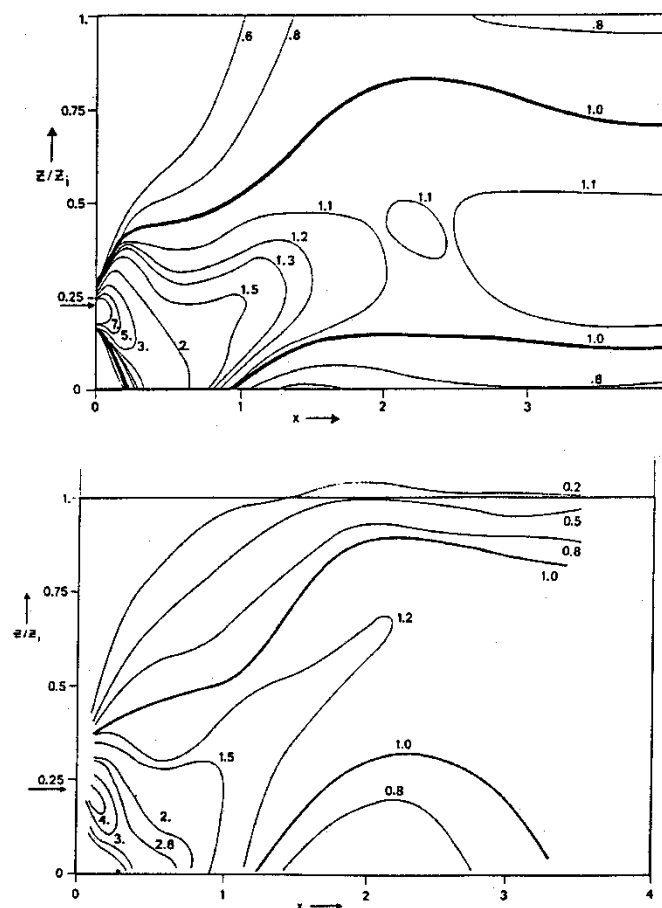


Fig. 22.14: come Fig. 22.13 (quota di emissione = 0.25 z_i)

Per concludere, riportiamo nelle **Figg. 22.13 e 22.14** un confronto fatto da De Baas e al. (1986) tra le simulazioni realizzate dal loro modello a particelle ed i celebri risultati ottenuti in laboratorio da Willis e Deardorff (1974, 1976, 1978, 1981). Quello che differenzia le due figure riportate è la quota di emissione dell'inquinante. Mentre nella prima figura la sorgente emette praticamente nel *SL*, nella seconda la sorgente emetteva direttamente nel *ML*. Ogni figura è in realtà composta da due figure distinte: la parte superiore rappresenta i risultati ottenuti sperimentalmente in laboratorio da Willis e Deardorff mentre la parte inferiore rappresenta le simulazioni ottenute dal modello di De Baas. Le situazioni considerate erano altamente convettive e le curve di isoconcentrazione mostrate nelle figure si riferiscono alla concentrazione integrata trasversale. Se consideriamo che il modello a particelle utilizzato era estremamente semplice e ben lontano dalle raffinatezze attuali, possiamo asserire senza ombra di dubbio che tutti i tratti essenziali della dispersione di inquinanti in situazioni altamente convettive sono stati "catturati" dal modello.

22.15 ARCHITETTURA DI UN MODELLO A PARTICELLE

Una volta presentati gli elementi essenziali della Teoria di un Modello Lagrangiano a particelle, è ora indispensabile analizzare con un certo dettaglio come tale teoria possa essere tradotta in un algoritmo di calcolo che costituisca l'architettura logica di un reale modello (cioè un programma su un computer) in grado di simulare la dispersione di inquinanti nell'atmosfera.

Per prima cosa va sottolineato che l'*entità logica principale* su cui si fonda un tale modello è la *particella*. Da un punto di vista logico, la particella è un'*entità astratta e dinamica*, caratterizzata dagli *attributi* principali seguenti:

- una massa di inquinante: la particella *non possiede* una massa propria, ma *rappresenta* una quantità determinata dell'inquinante che si sta considerando emessa da una ben precisa sorgente presente e attiva nel dominio di calcolo. La parentela tra sorgente emittente e particella emessa si realizza solo all'istante dell'emissione, in cui la sorgente crea una nuova particella e le *affida* una porzione di inquinante; dopo di che si annulla ogni tipo di dipendenza tra sorgente e particella che è libera di muoversi entro l'atmosfera. Come abbiamo visto, in molte applicazioni può essere utile attribuire più di una massa ad una singola particella per tener conto del fatto che l'emissione da una sorgente è costituita da un insieme di sostanze diverse. Ciò consente di trattare in maniera più semplice i processi di deposizione secca e di deposizione umida di sostanze diverse o di particolato a diversa granulometria, oltre a poter trattare la chimica dell'atmosfera, anche se in maniera semplificata.
- una posizione: la particella è un'entità astratta caratterizzata da una posizione (x_p, y_p, z_p) nello spazio, variabile da istante a istante, determinata in maniera esatta (a parte gli errori di integrazione) dall'integrazione numerica del sistema stocastico di equazioni di Langevin che descrivono l'evoluzione nel tempo delle fluttuazioni di velocità e quindi di posizione. L'essenza del modello Lagrangiano a particelle sta proprio nell'analisi della traiettoria delle varie particelle emesse, cioè della variazione della posizione spaziale di ciascuna particella al trascorrere del tempo. Ricordiamo che la posizione di una particella entro il dominio di calcolo può essere qualsiasi e non è vincolata, come nei modelli Euleriani, ad una griglia fissa.
- una velocità relativa al moto medio: come abbiamo visto, ad un certo istante t le componenti della velocità delle particelle sono date da:

$$\begin{aligned} u_p &= U + u'_p \\ v_p &= V + v'_p \\ w_p &= W + w'_p \end{aligned} \quad [22.169]$$

dove U, V, W sono le componenti del campo medio del vento nella posizione (x_p, y_p, z_p) al tempo t e u'_p, v'_p, w'_p sono le *velocità turbolente* della particella, descritte dalle equazioni di Langevin. Ovviamente solo queste ultime (componenti della velocità della particella relative al moto medio) sono un attributo della particella stessa.

Vanno subito fatte alcune puntualizzazioni importanti relativamente ai differenti sistemi di riferimento utilizzati. Sia il vento medio che le componenti turbolente della velocità della particella, sono riferiti ad un sistema di riferimento cartesiano ortogonale solidale con la particella, in cui l'asse x (cui fanno riferimento le componenti U e u'_p) è diretto lungo la direzione media del vento locale. Un tale sistema di riferimento cambia ad ogni istante e ciò determina la necessità di doversi riferire comunque ad un sistema di riferimento fisso, normalmente orientato secondo le consuetudini meteorologiche (si veda Cap.1). Se nel punto in cui si trova la particella, il vento medio è totalmente definito dalle componenti V_x (nella direzione E-W), V_y (nella direzione N-S) e V_z nella direzione verticale (componente normalmente nulla), dette u'_p, v'_p, w'_p le componenti della velocità

turbolenta della particella nel sistema di riferimento mobile, la velocità complessiva della particella nel sistema di riferimento fisso sarà pari a:

$$\begin{aligned} V_{p,x} &= V_x + u'_p \cos \alpha - v'_p \sin \alpha \\ V_{p,y} &= V_y + u'_p \sin \alpha + v'_p \cos \alpha \\ V_{p,z} &= V_z + w'_p \end{aligned} \quad [22.170]$$

dove $\alpha = \tan^{-1}(V_y/V_x)$.

Nel caso in cui la particella rappresenti l'emissione di un inquinante dotato di *galleggiamento*, si vanno ad aggiungere *due nuovi attributi* alla lista di quelli già elencati in precedenza:

- il flusso di galleggiamento (*buoyancy flux*)
- il flusso di quantità di moto (*momentum flux*)

Se poi, come spesso accade, si attribuisce un *kernel* Gaussiano alla particella, inevitabilmente si vengono ad aggiungere all'elenco altri tre attributi di particella:

- la deviazione standard nell'orizzontale (σ_h) che controlla l'ingombro orizzontale del *kernel* (si ricordi che normalmente si considera un'isotropia orizzontale),
- la deviazione standard in verticale (σ_z) che ne controlla la dimensione verticale,
- l'età della particella, cioè il tempo trascorso dalla sua emissione.

Premesso ciò, l'architettura generale di ogni modello Lagrangiano a particelle è sostanzialmente quella proposta nella **Fig. 22.15**.

Inizialmente, cioè all'istante $t = 0$, il modello acquisisce le informazioni generali per il proprio funzionamento, cioè:

- le *caratteristiche del dominio di calcolo*. Se, per semplicità immaginiamo di considerare un territorio privo di orografia significativa, il dominio di calcolo sarà costituito da un parallelepipedo di cui si forniscono le coordinate (per esempio UTM) dell'angolo SW, la sua estensione massima in direzione x (direzione Est), la sua estensione massima in direzione y (direzione Nord), la sua estensione verticale che dovrà essere convenientemente superiore alla massima estensione verticale del *PBL* prevista per la zona in esame.
- le *caratteristiche della griglia di calcolo* della concentrazione. Ciò si riduce normalmente nell'indicare il numero di nodi n_x, n_y, n_z nelle tre direzioni. Il reticolo di calcolo sarà quindi costituito complessivamente da $n_x \cdot n_y \cdot n_z$ nodi e tra un nodo e l'altro esisterà una distanza $\Delta x = L_x/(n_x-1)$, $\Delta y = L_y/(n_y-1)$, $\Delta z = L_z/(n_z-1)$ rispettivamente nelle tre direzioni x, y, z (con L_x, L_y e L_z è stata indicata l'estensione del dominio di calcolo secondo x, y, z rispettivamente).
- il *tempo di mediazione*, inteso come il tempo che intercorre tra due disponibilità consecutive di informazioni meteorologiche e micrometeorologiche. Spesso il tempo di mediazione rappresenta anche il tempo che intercorre tra differenti stime della dispersione spaziale della concentrazione dell'inquinante.
- il *numero di sottointervalli* temporali impiegati per integrare le tre equazioni di Langevin. Per esempio, se il tempo di mediazione è pari a 3600 secondi e si richiedono 360 sottointervalli, il valore di Δt impiegato nella versione discreta dell'equazione di Langevin è pari a 10 secondi. Ciò significa che le varie particelle si muoveranno 360 volte prima che i differenti campi meteorologici e micrometeorologici mutino.

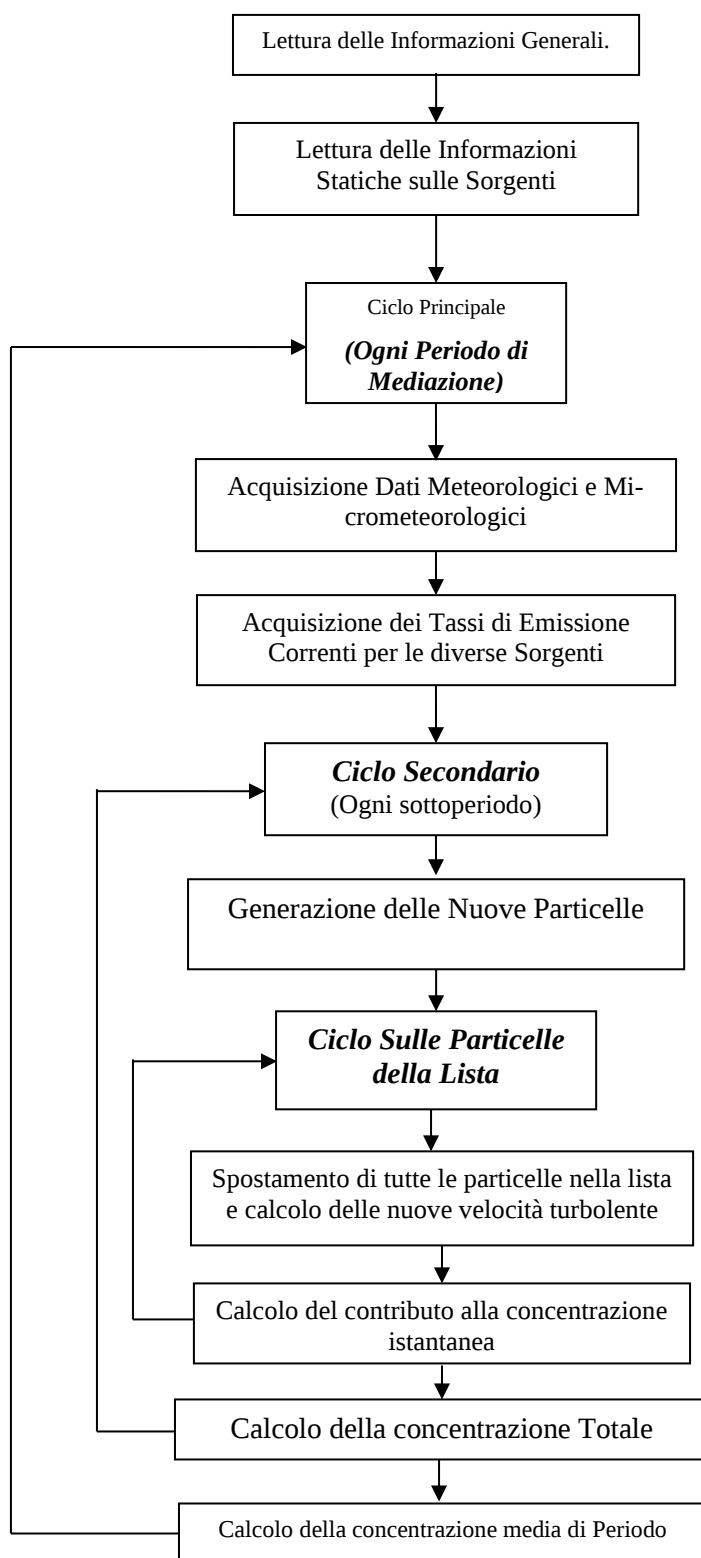


Fig.22.15: Architettura generale di un modello lagrangiano a particelle.

Successivamente il modello deve acquisire le caratteristiche statiche delle sorgenti emittenti, quelle caratteristiche, cioè, che non mutano nel tempo. Semplificando, è necessario che per

ogni sorgente presente entro il dominio di calcolo, si specifichi:

- il *tipo di emissione* (sorgente puntuale, area, lineare, volumetrica),
- la *posizione geografica* ed altre caratteristiche di emissione (se necessario),
- la *quota di emissione*,
- le *modalità di emissione* dell'inquinante, come per esempio la velocità di emissione dei fumi e la loro temperatura.

Con ciò il modello ha acquisito una conoscenza completa del dominio di calcolo e della distribuzione spaziale delle differenti sorgenti presenti nel suo interno.

A questo punto il modello inizia un ciclo principale che scandisce il tempo da un dato istante iniziale t_0 ad un istante finale t_N . Durante ogni ciclo, che simula ciò che avviene in un intervallo di tempo pari al tempo di mediazione, si ha che:

1. il modello acquisisce dall'esterno i campi meteorologici e micrometeorologici correnti e, se richiesto dal tipo di chiusura scelto per i coefficienti di *drift* delle equazioni di Langevin, calcola i gradienti verticali e, se necessario, i gradienti orizzontali del campo di moto medio e dei diversi campi turbolenti;
2. il modello acquisisce il valore corrente del tasso di emissione di tutte le sorgenti presenti nel dominio di calcolo;
3. vengono generate nuove particelle che simulano l'emissione di inquinante da parte delle differenti sorgenti attive entro il dominio di calcolo. Una volta generate, tutte queste nuove particelle vanno ad aggiungersi alla lista di particelle emesse in precedenza nel dominio;
4. vengono mosse tutte le particelle presenti nella lista, vengono calcolate le nuove componenti della velocità turbolenta delle particelle, si verifica se alcune particelle escono dai confini laterali del dominio di calcolo (in tal caso vengono rimosse dalla lista delle particelle attive e si considerano a tutti gli effetti "morte") e se devono essere riflesse dal suolo;
5. viene calcolata la concentrazione di inquinante rappresentativa del periodo di mediazione.

Se si analizza con attenzione lo schema a blocchi di **Fig. 22.15** si nota come le ultime tre azioni sopra indicate siano in realtà "*frazionate*" in un numero di sottointervalli fornito, come detto, al modello nella fase iniziale di acquisizione delle informazioni generali o stabilito dal modello stesso, come già detto in precedenza, in base al valore corrente dei tempi Lagrangiani caratteristici. Questo frazionamento è controllato da un apposito ciclo secondario che scandisce la nascita delle nuove particelle, lo spostamento delle particelle attive, il calcolo delle nuove velocità turbolente di particella, l'eliminazione delle particelle fuoriuscite dal dominio di calcolo, la riflessione al suolo ed alla sommità del *PBL* e la determinazione graduale della concentrazione media di inquinante.

Per concludere va sottolineato come l'architettura mostrata non preveda il trattamento dei fenomeni di rimozione quali la deposizione secca e umida ed i fenomeni di trasformazione chimica. Il Lettore può facilmente modificare questa architettura per tener conto di tutto ciò. Inoltre, se la sostanza da trattare è costituita da particolato di diversa granulometria, l'architettura presentata varrà per ogni frazione granulometrica considerata e le stesse considerazioni valgono se alla particella vengono attribuite masse di sostanze diverse.

PROBLEMI

- P22.01 Si consideri un dominio di calcolo bidimensionale (x, z) in cui la direzione x è la direzione verso cui spira il vento medio e la direzione z è la verticale. Si ipotizzi che in $x = 0$, $z = 10$ m sia attiva una sorgente che emette 1 particella al secondo, totalmente priva di *buoyancy* e di quantità di moto iniziale. Il suolo è posto alla quota $z = 0$ ed è totalmente riflettente. Il profilo verticale della velocità media del vento U (sempre diretta in direzione x) varia con la quota nel modo seguente:

$$U(z) = \frac{u_*}{k} \ln \left(\frac{z}{z_0} \right)$$

in cui k è la costante di von Karman (0.4), u_* è la friction velocity (pari a 0.25 m/s) e z_0 è la lunghezza di rugosità pari a 0.1 m. Si ipotizzi che al di sopra della quota di 100 m U resti costante e che il suo valore minimo lo si abbia alla quota $z = 0.5$ m. Inoltre la situazione considerata è leggermente convettiva con $H_0 = 150$ W/m², con un'altezza del PBL $z_i = 500$ m (che si comporta come una barriera riflettente), con una varianza della componente verticale del moto $\sigma_w^2 = 0.6w_*$, con tasso medio di dissipazione di energia cinetica turbolenta $\varepsilon = 0.6w_*^3/z_i$ e con $C_0 = 2.0$. Ispirandosi all'Esercizio 22.3, si scriva un programma di calcolo che descrive nello spazio bidimensionale (x, z) il movimento delle particelle emesse una alla volta ogni secondo dalla sorgente attiva ipotizzando che il moto della particella nella direzione x sia puramente traslazionale, il moto della particella nella direzione trasversale sia totalmente assente e che il moto nella direzione verticale sia stocastico caratteristico di una turbolenza stazionaria ed omogenea.

- P22.02 Si consideri una situazione simile alla precedente, ma questa volta tridimensionale. Il dominio di calcolo sia un parallelepipedo con spigoli orientati secondo gli assi cartesiani, con $L_x = 10000$ m, $L_y = 10000$ m e $L_z = 1100$ m. Lo spigolo SW del dominio abbia coordinate (0.0, -5000) e la sorgente che emette sempre 1 particella al secondo sia collocata nel punto (0.0, 0.0) con un'altezza fisica di 20 m. Si scriva un programma che descrive l'evoluzione nel tempo delle particelle via via generate fino all'istante 1000 s dall'inizio della simulazione ipotizzando che il profilo medio della velocità del vento sia ancora quello del problema precedente, che il moto della particelle sia descritto da tre equazioni di Langevin indipendenti, una per ogni direzione, relative a situazioni stazionarie ed omogenee. Per i dati micrometeorologici si faccia riferimento a quanto detto al problema precedente, salvo considerare un'altezza del PBL di 1000 m ed ipotizzare che $\sigma_u^2 = \sigma_v^2 = 1.2\sigma_w^2$.
- P22.03 Scrivere un programma del tutto simile al precedente, attribuendo però ad ogni particella il kernel fisico descritto dalla (22.110a) e calcolando la distribuzione della concentrazione media al suolo alla fine del periodo di simulazione di 1000 s, ipotizzando che ad ogni particella sia stata attribuita una massa di 100 g di una generica sostanza passiva non soggetta a deposizione secca ed umida.
- P22.04 Una ciminiera di diametro $R = 1$ m emette fumi a $T_f = 200^\circ\text{C}$ e con velocità ascensionale $w_f = 15$ m/s. Alla quota di emissione la velocità media del vento è $U = 2$ m/s e la temperatura dell'aria è $T_a = 20^\circ\text{C}$ e si ipotizza che tali grandezze non varino con la quota. Utilizzando il metodo di Briggs Modificato (e il suggerimento di Anfossi per l'attribuzione della *buoyancy* iniziale) si determini la posizione delle particelle che, emesse 1 ogni secondo dalla ciminiera, possiedono al termine di un periodo di simulazione di 1000 s, ipotizzando che il loro movimento sia dovuto alla pura traslazione orizzontale ed al plume rise.
- P22.05 Si confrontino tra loro graficamente le diverse relazioni di Similarità che esprimono la variazione con la quota di σ_w^2 , σ_u^2 , σ_v^2 , ε sia nelle situazioni convettive che nelle situazioni stabili.
- P22.06 Si confrontino tra loro i profili verticali in situazioni convettive e in situazioni stabili dei Tempi Lagrangiani di Scala previsti dalla parametrizzazione di Hanna con quelli che si ottengono impiegando la relazione $T_{Lu,v,w} = 2\sigma_{u,v,w}^2/(C_0\varepsilon)$ e le diverse correlazioni proposte e discutere i risultati ottenuti anche alla luce delle incertezze legate al valore da attribuire alla costante C_0 .
- P22.07 Scrivere una procedura (per esempio una routine in FORTRAN) che implementa la deposizione secca mediante il metodo della perdita di massa delle particelle e mediante il metodo della riflessione parziale al suolo.

- P22.08 Scrivere una procedura (per esempio una routine FORTRAN) che, data una sorgente volume comunque orientata rispetto al sistema di assi cartesiani adottati, emetta M particelle uniformemente distribuite nel volume.
- P22.09 Realizzare un semplice modello Lagrangiano a particelle per sole sorgenti puntuali sulla base di quanto riportato al punto 22.15.

23. LE FLUTTUAZIONI DI CONCENTRAZIONE

Riprendendo quanto abbiamo affermato al Capitolo 16, l'interazione tra le sostanze presenti in aria e l'organismo umano è piuttosto complesso sia nelle modalità con cui ha luogo sia negli effetti che produce. Di fatto un individuo presente in un punto sul territorio, attraverso ogni singolo atto respiratorio della durata di pochi secondi (diciamo circa 5 secondi), introduce nel proprio organismo le sostanze presenti nell'aria inalata. Le conoscenze attuali hanno ormai evidenziato come l'esposizione di un individuo ad un numero rilevante di sostanze (gassose o particellari), quando la loro concentrazione supera una determinata soglia, comporti un'interazione negativa con l'organismo umano, generando patologie più o meno gravi, più o meno reversibili a seconda della concentrazione di queste sostanze e della durata dell'esposizione. La presenza ubiquitaria di complessi industriali, di arterie stradali e di agglomerati urbani ad alta densità, genera una situazione per cui la popolazione normalmente e costantemente respira aria contenente una miriade di sostanze gassose e particellari, molte delle quali nocive alla salute se presenti al di sopra di soglie critiche. La determinazione di queste concentrazioni di soglia non è semplice visto che gli effetti che le varie sostanze hanno dipendono dall'individuo esposto, dalle modalità di esposizione e dalla sua durata. Per certe sostanze particolarmente pericolose, di fatto la concentrazione di soglia è nulla. In questo caso in Tossicologia un indicatore di esposizione di un individuo ad una generica sostanza pericolosa è il *Toxic Load* L_n definito come (Yee 1999, 2012; Sweeney e al. 2015):

$$L_m = \int_0^{t_e} C^n dt \quad [23.1]$$

che è la definizione di dose accumulata dall'individuo attraverso i successivi atti respiratori (se per semplicità ipotizziamo che l'interazione tra aria ambiente ed individuo avvenga solo attraverso le vie respiratorie). In questa relazione C è la concentrazione istantanea della sostanza *mesima* e t_e è la durata dell'esposizione. Come si nota, il *peso tossicologico* della sostanza non solo dipende dalla durata dell'esposizione ma anche e soprattutto dal livello raggiunto istante dopo istante dalla concentrazione istantanea della sostanza. Inoltre, nell'integrale C è elevato ad una potenza n che, sulla base delle conoscenze attuali non è inferiore all'unità. Per esempio, nel caso dell'acido cianidrico (HCN) $n = 2.7$. Quindi il *Toxic Load* non è detto che dipenda linearmente dalla concentrazione istantanea. Per semplicità, nel seguito ipotizziamo che $n = 1$. In questo caso, il *Toxic Load* coincide con la *Dose Cumulata* dall'individuo nel periodo t_e . Al superamento di un certo valore di L_n , variabile da sostanza a sostanza, il rischio tossicologico probabilisticamente conduce a danni all'organismo umano.

Come abbiamo visto al Capitolo 16, ci sono numerose sostanze che interagiscono negativamente con l'organismo umano ma su tempi piuttosto lunghi. Per esempio, se si considerano le sostanze inquinanti considerate dalla Direttiva Europea 2008/50/CE ed in particolare NO_2 e particolato sottile (PM_{10} e $\text{PM}_{2.5}$), le evidenze sanitarie ed epidemiologiche sembrano indicare che possono insorgere nell'individuo patologie acute respiratorie e cardiovascolari quando t_e è dell'ordine dell'ora (Baskaran e al. 2011) e quando t_e è dell'ordine dell'anno possono insorgere patologie a lunga latenza (Anderson e al. 2017). Quindi nel caso di queste sostanze, ampiamente trattate al Capitolo 16, la concentrazione media oraria è un elemento conoscitivo sufficiente per definire gli standard di Qualità dell'Aria il cui rispetto, sulla base delle conoscenze attuali, dovrebbe minimizzare i rischi sanitari per la popolazione. Ad esempio, se la concentrazione media oraria di NO_2 supera il valore di $400 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (soglia di allarme) quella situazione è ritenuta ad elevato pericolo sanitario ed è sufficiente da sola a ritenere altamente probabile un pericolo sanitario sostanzialmente immediato. Secondo le conoscenze attuali esiste un pericolo sanitario anche quando la

concentrazione media oraria di NO_2 , pur inferiore alla soglia di allarme, raggiunge o supera il valore di $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ per più di 18 volte in un anno. Infine, anche se la concentrazione media oraria di NO_2 presenta costantemente valori inferiori, ma se il valore medio annuo della concentrazione media oraria (quindi la dose media annua) supera i $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, allora la dose accumulata dall'organismo è tale da rendere possibili in tempi medio-lunghi l'insorgere di patologie di varia gravità. Quello presentato è un esempio tipico degli standard di qualità dell'aria definiti per una specifica sostanza inquinante. Come abbiamo visto, indicatori di qualità dell'aria simili, tutti basati sulla concentrazione media oraria delle diverse sostanze inquinanti, la Direttiva 2008/50/CE ne ha stabiliti altri, definendo in questo modo una metodologia facilmente applicabile e del tutto generale con cui tenere sotto controllo lo Stato della Qualità dell'Aria, cioè il *normale* inquinamento atmosferico. È per questa ragione che abbiamo dedicato i Capitoli 18, 19, 20, 21 e 22 alla ricostruzione e previsione dei campi di concentrazione media delle diverse sostanze presenti in aria. Di fatto abbiamo presentato gli strumenti indispensabili per valutare e tenere sotto controllo il *normale* inquinamento atmosferico.

Come si è detto, le condizioni per cui si ha inquinamento atmosferico sono un po' ovunque e perciò il *normale* inquinamento atmosferico è ubiquitario. Tuttavia, destano particolari preoccupazioni alcuni possibili eventi. Ci sono stati, e purtroppo è prevedibile che si ripeteranno ancora, eventi incidentali di particolare gravità come quelli di Seveso, Chernobyl, Bhopal, Fukushima con conseguenti gravissimi danni alla popolazione esposta. Inoltre, è attuale e particolarmente sentito il pericolo derivante da possibili atti terroristici costituiti dal rilascio in aria (specie nei centri abitati) di sostanze altamente tossiche. In questi casi le concentrazioni in gioco sono tali per cui il danno sanitario, spesso irreversibile e fatale, ha luogo per uno o pochi atti respiratori. Quindi, a differenza del *normale* inquinamento atmosferico, ora l'elemento fondamentale di conoscenza non è più la concentrazione media su tempi medi, come la concentrazione media oraria, ma la concentrazione sostanzialmente istantanea delle diverse sostanze patogene. In questo caso ciò che dobbiamo conoscere, misurare e modellizzare è la struttura stocastica della concentrazione istantanea delle diverse sostanze pericolose e a questo scopo ciò che abbiamo esposto dal Capitolo 19 al Capitolo 22 non è di grande aiuto.

Oltre a questi casi estremi, sostanzialmente incidentali o terroristici, la cui probabilità di accadimento può ritenersi sperabilmente bassa, esiste una tematica meno estrema, ma molto diffusa e persistente, costituita dalla molestia olfattiva. Numerose attività industriali quali gli impianti del ciclo dei rifiuti, i depuratori delle acque, alcune industrie alimentari e farmaceutiche, gli impianti che trattano idrocarburi e solventi e molte altre attività, emettono in maniera convogliata o diffusa una nutrita serie di sostanze, quali H_2S , NH_3 , DMS, DMDS, mercaptani, acidi grassi, composti complessi dello zolfo ed altre ancora, che una volta inalate dalla popolazione prossima al luogo di emissione possono indurre sensazioni sgradevoli tali da compromettere la normale vita degli individui, anche producendo patologie che, allo stato attuale delle conoscenze, sembrano comunque reversibili. Di fatto, ad ogni atto respiratorio, l'individuo introduce dell'aria in cui possono essere presenti queste sostanze. Se la loro concentrazione nel volume d'aria aspirato supera una certa soglia (soglia olfattiva), il sistema olfattivo umano reagisce pressoché istantaneamente generando nell'individuo una sensazione di fastidio.

Sia negli eventi incidentali, con conseguente emissione di sostanze propriamente tossiche, sia nel caso della molestia olfattiva, non è più la concentrazione media (oraria) l'elemento conoscitivo importante, ma diventa importante in questo caso la concentrazione istantanea delle diverse sostanze e le loro caratteristiche statistiche (intermittenza, percentili, valori estremi, valori massimi). È quindi necessario studiare un modo per ricostruire e prevedere, almeno approssimativamente, le caratteristiche statistiche principali della concentrazione istantanea di una sostanza in aria ed è ciò a cui dedicheremo il presente Capitolo. In particolare, soprattutto nell'ambito della molestia olfattiva, si riconduce l'insorgere dell'evento molesto al raggiungimento da parte delle sostanze odorigene di un valore di *concentrazione di picco* la cui definizione è piuttosto aleatoria, ben poco univoca e comunque di difficile collocazione in un contesto stocastico. Come vedremo, la definizione operativa più semplice di *concentrazione di picco* è costituita da un opportuno

percentile della distribuzione della concentrazione istantanea. Di fatto, l'intero Capitolo sarà dedicato alla ricostruzione e previsione per via modellistica della concentrazione di picco (comunque sia definita) nonché alla sua misura in campo tenendo conto anche delle limitazioni strumentali attualmente esistenti, soprattutto quando si deve operare in situazioni di emergenza,

La ricerca del settore ha una lunga storia, sia teorica che sperimentale, anche se molto frammentaria e difficile da sintetizzare e da organizzare. Solo l'ottima sintesi realizzata da Casiani e al. (2020) presenta in maniera organica l'intera materia e per la sua completezza ed ordine espositivo tale sintesi costituirà la base principale dell'esposizione che faremo qui di seguito.

23.1 PROLEGOMENA

Prima di iniziare il lungo percorso di studio delle caratteristiche stocastiche della concentrazione istantanea di una sostanza gassosa presente nell'aria è necessario premettere alcune importanti considerazioni che verranno costantemente utilizzate nel seguito. Questa è la ragione di questi *prolegomena*, cioè di questa esposizione preliminare di principi fondamentali di base su cui poggia le fondamenta molta della teoria che verrà successivamente presentata.

23.1.1 LA DIFFUSIONE MOLECOLARE DEI GAS IN ARIA

Consideriamo per prima cosa alcune delle principali proprietà molecolari dell'aria (sia secca che umida) di cui già abbiamo trattato, soprattutto al Capitolo 1.

La prima proprietà importante è la *densità dell'aria* cui viene attribuito il peso molecolare m_a pari a $28.966 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Nel caso di aria secca, la densità ρ_{dry} dipende solo dalla temperatura e della pressione ed è data dalla relazione:

$$\rho_{dry} = 0.3484 \frac{p}{T} \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{)} \quad [23.2a]$$

mentre, per un'aria umida caratterizzata da un rapporto di mescolanza r , si ha che la densità risulta pari a:

$$\rho_a = 0.3484 \frac{p}{T_v} \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{)} \quad [23.2b]$$

dove la temperatura virtuale T_v è calcolabile come:

$$T_v = T \cdot (1 + 0.608 \cdot r) \quad [23.2c]$$

La seconda importante proprietà molecolare dell'aria è la sua *viscosità dinamica* μ che, in parole povere, è il fattore di proporzionalità tra lo sforzo applicato ad una porzione di fluido e la conseguente variazione di velocità. Questa grandezza dipende solo dalla sua temperatura assoluta T (K) e può essere espressa dalla relazione di Sutherland (Jacobson, 2005; List, 1984):

$$\mu = 1.8325 \cdot 10^{-5} \left(\frac{416.16}{T + 120} \right) \cdot \left(\frac{T}{296.16} \right)^{1.5} \text{ (kg}\cdot\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)} \quad [23.3a]$$

Come abbiamo visto, nelle varie relazioni della Fluidodinamica che descrivono il moto dell'aria, viene utilizzata più frequentemente la *viscosità cinematica* ν che definita come:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho_a} \text{ (m}^2\text{s}^{-1}\text{)} \quad [23.3b]$$

Quindi, ν dipende dalla temperatura dell'aria, dal suo contenuto di vapor d'acqua e dalla pressione. In pratica, se si considera dell'aria secca alla pressione di 1013 mbar ed alla temperatura di 20°C , $\rho_a = 1.2039 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, $\mu = 1.8325 \cdot 10^{-5} \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $\nu = 1.5055 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1} = 0.15055 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Consideriamo, ora, la presenza di gas in aria ed indichiamo col simbolo q uno qualsiasi

di questi gas. La loro diffusione in aria è controllata dal *Coefficiente di Diffusività Molecolare* D_q proprio di quel gas e dipendente dalle sue caratteristiche molecolari. Dalla Teoria Cinetica dei Gas si ha che, se m_q è il peso molecolare del gas considerato ($\text{g}\cdot\text{mole}^{-1}$), A è il numero di Avogadro ($6.0221367\cdot 10^{23}$ molecole. mole^{-1}), R^* è la costante universale dei gas ($8.31451\cdot 10^7$ $\text{g}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mole}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), allora il Coefficiente di Diffusività Molecolare D_q risulta dato ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) dalla relazione seguente (Jacobson, 2005):

$$D_q = \frac{5}{16Ad_q^2\rho_a} \cdot \sqrt{\frac{R^*Tm_a}{2\pi} \cdot \left(\frac{m_q + m_a}{m_q}\right)} \quad (\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}) \quad [23.4]$$

In questa relazione d_q è il *diametro di collisione* (cm) della molecola del gas considerato. Nella **Tab. 23.1** (Jacobson, 2005, pag. 529) vengono forniti i valori di d_q (in $\text{\AA} = 10^{-10}$ m = 10^{-8} cm) e D_q (in $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$) per alcuni gas tipicamente presenti in aria a $T = 288$ K e $p = 1013$ mbar. Come si nota, se si escludono idrogeno ed elio, tutti i valori di D_q sono molto vicini tra loro, del medesimo ordine di grandezza ed il valor medio di D_q si colloca attorno a 0.12 $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Gas	Diametro di collisione ($\text{\AA}$)	Peso molecolare ($\text{g}\cdot\text{mole}^{-1}$)	Coefficiente Diffusività molecolare ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
Ar	3.58	39.948	0.144
CO ₂	4.53	44.011	0.088
H ₂	2.71	2.014	0.751
He	2.15	4.002	0.871
Xe	4.78	131.29	0.067
Kr	4.08	83.80	0.098
N ₂	3.70	28.013	0.146
NH ₃	4.32	17.031	0.123
O ₂	3.54	31.999	0.154

Tab. 23.1: Coefficienti di diffusività molecolare per alcuni gas in aria (Jacobson, 2005)

In Massmann (1998) vengono poi fornite ulteriori informazioni in proposito. In Elliott e Watts (1972) viene inoltre studiata la diffusività molecolare per un numero rilevante di idrocarburi di varia tipologia e ciò che emerge è che anche in questo caso il valor medio del loro Coefficiente di Diffusività Molecolare D_q è pari a 0.1187 $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, con un valore massimo di 0.1655 $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (Etene) e minimo di 0.0877 $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ (2,2 Dimetilpropano). Sulla base di queste ben note considerazioni si può asserire che il Coefficiente di Diffusività Molecolare è ben poco variabile da gas a gas e si attesta attorno ad un valore dell'ordine di 0.12 $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

Importante ai fini pratici e teorici, come si vedrà nel seguito, è il *Numero di Schmidt* Sc_q del gas considerato, definito come il rapporto tra la viscosità cinematica dell'aria ed il coefficiente di diffusività molecolare:

$$Sc_q = \frac{\nu}{D_q} \quad [23.5]$$

Come abbiamo visto, ν varia con il contenuto di acqua in aria, con la temperatura e con la pressione, ma comunque il suo ordine di grandezza tipico è 0.15 $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Quindi si può concludere che Sc_q varia poco da gas a gas e oscilla attorno al valore di 1.

23.1.2 LE IMPLICAZIONI FLUIDODINAMICHE

La concentrazione istantanea c di un generico gas in aria presenta, come già abbiamo detto in varie occasioni, un andamento altamente irregolare nello spazio e nel tempo tipico di un processo stocastico e come tale è trattata dalla Fluidodinamica. In particolare, impiegando la decomposizione di Reynolds, la concentrazione istantanea c in un punto $P(x,y,z)$ dello spazio e al tempo t può essere vista come la somma di un valor medio di insieme (il valore atteso statistico) C e di

una fluttuazione c' che rispetta le regole della decomposizione ed in particolare che presenta media nulla:

$$c(x, y, z; t) = C(x, y, z; t) + c'(x, y, z; t) \quad [23.6a]$$

Le regole cui ubbidisce la decomposizione di Reynolds ed in particolare la necessità che il valor medio delle fluttuazioni sia a media nulla comporta come conseguenza che se α è una costante:

$$\alpha \cdot c(x, y, z; t) = \alpha \cdot C(x, y, z; t) + \alpha \cdot c'(x, y, z; t) \quad [23.6b]$$

Soffermiamoci, ora, su alcune considerazioni fluidodinamiche che derivano da quello che si è visto per la diffusività dei gas in aria.

23.1.2.1 L'equazione della concentrazione media di un gas.

Abbiamo visto come l'equazione che esprime la variazione nello spazio e nel tempo della concentrazione media C di un gas presente nel *PBL* assume la forma seguente:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(U_i C + \overline{u'_i c'} - D_q \frac{\partial C}{\partial x_i} \right) = Q \quad [23.7a]$$

dove Q rappresenta in termini complessivi il termine di sorgente medio, le eventuali trasformazioni chimiche e gli eventuali processi di impoverimento attivi. Se il campo di moto è incomprimibile, la relazione precedente diventa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{u'_i c'}}{\partial x_i} - D_q \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} = Q \quad [23.7b]$$

Questa relazione vale anche quando il campo di moto è comprimibile se C non è la densità del gas in aria, ma il relativo rapporto di mescolanza. Nei ragionamenti che seguiranno, per semplicità, ipotizzeremo che C sia sempre espressa in termini di rapporto di mescolanza. Comunque sia, il campo di concentrazione media generato da un'emissione di un gas dipenderebbe dalle caratteristiche chimiche del gas stesso, ed in particolare dalla sua diffusività molecolare, anche se ci si può aspettare che tale dipendenza sia piuttosto limitata, visto che i Coefficienti di Diffusività Molecolare dei diversi gas non differiscono molto da gas a gas, come abbiamo visto. Consideriamo, poi, solo il caso in cui siano assenti reazioni chimiche e processi di deposizione, cosa sostanzialmente sempre verificata quando ci si pone nei pressi della sorgente di emissione.

Per comprendere meglio il peso del termine di diffusione molecolare, l'ultimo termine di sinistra della relazione (23.7b) rispetto al termine di diffusione turbolenta, che è il penultimo termine di sinistra della relazione, è opportuno fare alcuni ragionamenti di analisi dimensionale come suggerito da Wyngaard (2010) e da Tennekes e Lamley (1972). In particolare, per il *PBL* possiamo adottare una lunghezza di scala ℓ che può essere identificata nel rapporto tra l'Energia Cinetica Turbolenta E (che è la semi-somma delle varianze delle tre componenti del moto) ed il suo tasso medio di dissipazione ε . In pratica ℓ rappresenta la dimensione caratteristica dei vortici più grandi presenti nel *PBL*, generati direttamente dai gradienti a mesoscala, e, di fatto ne rappresenta l'estensione verticale. L'ordine di grandezza di ℓ è 10^3 m. Oltre a ciò, possiamo adottare anche una velocità di scala u che può essere dell'ordine della radice quadrata di E , quindi tipicamente dell'ordine di $0.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Infine, è possibile anche definire una scala per la concentrazione che indichiamo genericamente con s . È facile verificare come il rapporto tra il termine di diffusione turbolenta $\overline{u'_i c'}$ ed il termine di diffusione molecolare $D_q \partial C / \partial x_i$ sia dell'ordine di $u\ell / D_q$. Adottando come unità di misura il metro e non il centimetro, l'ordine di grandezza di D_q è 10^{-5} , quindi l'ordine di grandezza di $u\ell / D_q$ è di 10^7 . Pertanto, la diffusione turbolenta è enormemente più efficace della diffusione molecolare, come del resto era ben noto. Ciò comporta che ai fini pratici la diffusione molecolare possa essere trascurata del tutto e quindi la relazione di bilancio (23.7b) si semplifica nei termini seguenti in cui non c'è più traccia della natura chimica dello scalare:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} + \frac{\partial \overline{u'_i c'}}{\partial x_i} = Q \quad [23.7c]$$

Quindi, in pratica qualunque sia il gas presente in aria, il suo campo di concentrazione media dipende esclusivamente dal campo di moto medio, dal livello di turbolenza del PBL e dal termine di emissione ma non dalla natura chimica del gas considerato. In altre parole, se numericamente il tasso di emissione è lo stesso per due gas chimicamente diversi emessi nello stesso PBL dalla stessa sorgente e nel medesimo istante, il campo di concentrazione media dei due gas è, ai fini pratici, del tutto identico. Questa è la prima importante considerazione fluidodinamica che emerge. Questa è anche la ragione per cui nei Capitoli precedenti dedicati alla modellizzazione del campo medio di concentrazione la natura chimica del gas è stata presa in considerazione solo quando venivano trattati i processi di deposizione (secca ed umida) e le reazioni di chimica dell'atmosfera.

Consideriamo ora un gas emesso da una o più sorgenti che complessivamente sono descritte dal termine di sorgente Q (in cui abbiamo trascurato la reattività chimica ed i processi di deposizione). Sia $C(x,y,z;t)$ il campo medio soluzione della (23.7c). Per semplicità, ipotizziamo inoltre che i flussi turbolenti siano formalmente scritti come:

$$\overline{u'_i c'} = -K_{ic} \frac{\partial C}{\partial x_i} \quad [23.7d]$$

Utilizzando questa chiusura, la (23.7c) diventa:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(K_{ic} \frac{\partial C}{\partial x_i} \right) = Q \quad [23.7e]$$

in cui compare come variabile solo la concentrazione media C . Il campo medio quadridimensionale $C(x,y,z;t)$ è dunque il risultato dall'azione combinata del trasporto, della turbolenza presente nel PBL e del termine di sorgente. Ipotizziamo ora che, nelle medesime condizioni di campo di moto medio e di turbolenza, il campo di concentrazione media sia $\mathcal{C} = \alpha \cdot C(x,y,z;t)$. Perché $\mathcal{C}$ sia effettivamente soluzione della (23.7c) è inevitabile che il nuovo termine di sorgente Q^* responsabile di $\mathcal{C}$ sia legato a Q dalla relazione $Q^* = \alpha Q$. Quindi, il campo di concentrazione media di un gas, a parità di altre condizioni, dipende linearmente dal termine di sorgente, se non sono attivi i processi di deposizione o le reazioni chimiche.

23.1.2.2 L'equazione della varianza di concentrazione di un gas.

L'equazione che descrive l'evoluzione nello spazio e nel tempo della varianza della concentrazione di un gas q , che per ragioni di semplicità tipografica indichiamo come $\overline{c^2}$, prende la forma seguente:

$$\frac{\partial \overline{c^2}}{\partial t} + U_i \frac{\partial \overline{c^2}}{\partial x_i} = -2\overline{u'_i c'} \frac{\partial C}{\partial x_i} - \frac{\partial \overline{u_i c^2}}{\partial x_i} + D_q \frac{\partial^2 \overline{c^2}}{\partial x_i \partial x_i} - 2D_q \frac{\partial \overline{c}}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial \overline{c}}{\partial x_i} \quad [23.8a]$$

in cui il primo termine del membro di sinistra è il tasso di variazione della varianza ed il secondo termine è il suo trasporto dovuto al campo medio del moto. Il primo termine del membro di destra rappresenta poi il termine di sorgente e, come si vede, la varianza viene generata dal gradiente del campo medio di concentrazione. Il secondo termine a destra è invece la divergenza del flusso di varianza, mentre il terzo termine rappresenta la sua diffusione molecolare e l'ultimo termine la sua distruzione dovuta ai meccanismi molecolari pilotati dai gradienti di concentrazione istantanea. In questa equazione notiamo come i termini che dipendono dalle caratteristiche chimiche del gas attraverso il Coefficiente di Diffusività Molecolare D_q siano due: il penultimo termine di destra che rappresenta la diffusione molecolare della varianza e l'ultimo termine di destra che rappresenta la distruzione della varianza a livello molecolare. Questi due termini sono significativi o possono essere trascurati?

Riprendendo le considerazioni di Wyngaard (2010), i primi due termini del membro di

destra della relazione (23.8a), che prendiamo come riferimento per i ragionamenti dimensionali che seguono, sono entrambi dell'ordine di us^2/ℓ . Oltre a ciò, conviene ricordare che secondo la Teoria della turbolenza di Kolmogorov è possibile definire un *Numero di Reynolds Turbolento* R_t come $R_t = u\ell/\nu$. Nel *PBL* dove il Numero di Reynolds Re è elevatissimo, R_t è anch'esso elevatissimo, anche se inferiore a Re .

Consideriamo, ora, il termine diffusivo della varianza. In termini dimensionali questo termine, in cui è presente la derivata seconda della varianza, può essere espresso in termini dimensionali come:

$$D_q \frac{\partial^2 \overline{c^2}}{\partial x_i \partial x_i} \sim D_q \frac{s^2}{\ell^2} = D_q \frac{s^2}{\ell} \cdot \frac{u}{\nu} R_t^{-1} = Sc^{-1} \frac{s^2 u}{\ell} R_t^{-1} \quad [23.8b]$$

Si noti che col simbolo $\sim$ si è indicata la proporzionalità tra due membri di una relazione. Per quanto abbiamo visto, il Numero di Schmidt è dell'ordine dell'unità; pertanto, la differenza dimensionale tra i primi due termini del membro di destra della (23.8a) ed il termine diffusivo è pari a R_t^{-1} e quindi il termine diffusivo è molto inferiore al termine di sorgente ed alla divergenza della varianza e quindi del tutto trascurabile.

Molto più complesso è ragionare sul termine di distruzione molecolare della varianza, cioè sull'ultimo termine di destra dell'equazione. Per prima cosa bisogna ricordare la Seconda Ipotesi di Kolmogorov secondo cui il tasso di dissipazione di energia cinetica turbolenta ε , nonostante la sua espressione formale in cui compare la viscosità cinematica ν ed il valor medio del quadrato dei gradienti delle fluttuazioni del moto, di fatto è *pilotata* dai termini che portano energia dalle grandi scale, quindi da u e ℓ . In pratica si ha che $\varepsilon \sim u^3/\ell$ cosa che effettivamente appare paradossale, come sottolineato da Wyngaard (2010). Ma questa è la diretta conseguenza dell'*Energy Cascade* che, in parole povere, è una specie di *scivolo spettrale* che raccoglie l'energia cinetica formata dai gradienti a mesoscala concentrandola nei vortici di maggiore dimensione (dell'ordine dell'estensione verticale del *PBL*) e la trasferisce senza perdite lungo una via spettrale che vede i vortici ridursi continuamente di dimensione fino ad essere dissipati in calore quando raggiungono le dimensioni della Lunghezza Caratteristica di Kolmogorov. Quindi, in condizioni stazionarie, l'energia cinetica turbolenta acquisita a grande scala è la stessa che viene dissipata in calore a piccola scala. Riarrangiando la relazione precedente, si ha che $\varepsilon \sim u^2/(\ell/u)$ dove ℓ/u è il cosiddetto *eddy turnover time* che è l'ordine di grandezza della vita media di un *eddy* contenente energia e generato dai gradienti a grande scala che percorre l'intera banda spettrale fino a dissiparsi quando la sua dimensione caratteristica è dell'ordine della Lunghezza Caratteristica di Kolmogorov $\eta = (\nu^3/\varepsilon)^{1/4}$. Sulla base di ciò, ora dobbiamo notare che il termine di distruzione della varianza:

$$\varepsilon_q = D_q \frac{\partial c}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial c}{\partial x_i} \quad [23.9a]$$

può essere interpretato come il valore atteso del prodotto di un flusso molecolare istantaneo e di un gradiente istantaneo di concentrazione. Il flusso molecolare istantaneo è legittimamente esprimibile mediante la legge di Fick e quindi:

$$\varepsilon_q = \left(D_q \frac{\partial c}{\partial x_i} \right) \cdot \frac{\partial c}{\partial x_i} \quad [23.9b]$$

In termini dimensionali il primo termine, che è un flusso scritto in termini di chiusura del primo ordine, dimensionalmente è proporzionale a us , mentre il gradiente di concentrazione istantanea è dimensionalmente proporzionale a s/ℓ . Quindi:

$$\varepsilon_q \sim us \frac{s}{\ell} = \frac{us^2}{\ell} = \frac{s^2}{(\ell/u)} \quad [23.9c]$$

Perciò, la distruzione della varianza dello scalare risulterebbe direttamente proporzionale alla varianza stessa ed inversamente proporzionale all'*eddy turnover time*, esattamente come il tasso di dissipazione di energia cinetica turbolenta. Anche questo parrebbe paradossale, ma è una logica

conseguenza della Seconda Ipotesi di Kolmogorov. Comunque, come si nota, il termine di dissipazione viscosa non è trascurabile, ma dello stesso ordine dei primi due termini di sinistra del membro di destra della (23.8a). Come sottolineato da Cassiani e al. (2020), il rimescolamento tra il gas e l'aria in cui esso è contenuto è un fenomeno che ha luogo su scala molecolare ed è quindi guidato da gradienti di concentrazione istantanei locali. Tuttavia, in un flusso a Re molto elevato, l'intensità dei gradienti (e quindi della miscelazione) è governata dalla dinamica multi-scala del flusso turbolento, che piega e agita il campo scalare fino a quando i gradienti sono così grandi da rendere efficace ed efficiente il rimescolamento molecolare, e non dalla diffusività molecolare in sé. Questo porta all'apparente paradosso che la modellazione della dissipazione della varianza di un gas non coinvolge esplicitamente la diffusività molecolare. In pratica, da tutto ciò si deduce che la relazione di bilancio (23.8a) può essere riscritta nei termini seguenti:

$$\frac{\partial \overline{c^2}}{\partial t} + U_i \frac{\partial \overline{c^2}}{\partial x_i} = -2\overline{u'_i c'} \frac{\partial C}{\partial x_i} - \frac{\partial \overline{u'_i c'^2}}{\partial x_i} - \frac{\overline{c^2}}{T_q} \quad [23.10]$$

dove T_q è un opportuno Tempo di Scala che non dipende sensibilmente dalla natura chimica del gas se, come è il caso per i gas presenti in aria, Sc è dell'ordine dell'unità. Queste deduzioni teoriche, prevalentemente dimensionali, sono state confermate completamente dalle evidenze sperimentali, come mostrato da Chatwin e Sullivan (1990) e da Pope (2003).

Quindi, sia la relazione per l'evoluzione nello spazio e nel tempo del campo medio di concentrazione sia la relazione per il campo della varianza non dipendono dalla natura del gas considerato, ma solo dal campo medio del moto e dallo stato della turbolenza del PBL.

23.1.2.3 L'intensità di concentrazione

L'intensità di concentrazione è definita come $i_c = \sigma_c / C = \sqrt{\overline{c^2}} / C$, dove con σ_c si è indicata la deviazione standard della concentrazione. È importante ora studiare proprio questa variabile molto usata nelle osservazioni sperimentali.

Come abbiamo mostrato, il campo medio di concentrazione di un gas con Sc dell'ordine dell'unità, non solo è indipendente dalla natura chimica del gas, ma dipende linearmente dal termine di sorgente Q se non sono attivi i processi di deposizione e le reazioni chimiche, cosa che ipotizzeremo sempre vera nel seguito. Studiamo ora il campo della varianza e la sua dipendenza dal termine di sorgente. Per semplificare le cose, ipotizziamo di stare nel SL (cosa del tutto normale quando si misura per verificare l'interazione tra l'organismo umano e i gas presenti in aria). In questo caso è del tutto realistico e legittimo esprimere i flussi di vario genere impiegando una chiusura di tipo K .

Per prima cosa, il flusso turbolento di varianza $\overline{u'_i c'^2}$ può essere riscritto come:

$$\overline{u'_i c'^2} = -K_i^\sigma \frac{\partial \overline{c^2}}{\partial x_i} \quad [23.11a]$$

dove K_i^σ è un tensore dei coefficienti di diffusione turbolenta per la varianza della concentrazione. Per i nostri scopi non è importante esplicitarne la forma funzionale, basta solo la sua esistenza. Inoltre, i flussi turbolenti di gas presenti nel termine di sorgente possono essere anch'essi espressi in termini di chiusura K come:

$$\overline{u'_i c'} = -K_i^C \frac{\partial C}{\partial x_i} \quad [23.11b]$$

dove K_i^C è un ulteriore tensore dei coefficienti di diffusione turbolenta per la concentrazione e che non è importante esplicitare in termini funzionali. Tutto ciò implica che la (23.10) possa essere riscritta come:

$$\frac{\partial \overline{c^2}}{\partial t} + U_i \frac{\partial \overline{c^2}}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(K_i^\sigma \frac{\partial \overline{c^2}}{\partial x_i} \right) + \frac{\overline{c^2}}{T_q} = 2K_i^C \left(\frac{\partial C}{\partial x_i} \right)^2 \quad [23.11c]$$

Indicando genericamente con $\mathcal{F}$ il membro di sinistra dell'equazione precedente, si ha che:

$$\mathcal{F} = 2K_i^c \left(\frac{\partial C}{\partial x_i} \right)^2 \quad [23.11d]$$

Quindi, se il termine di sorgente Q varia, in particolare se il nuovo termine di sorgente Q^* diventa pari a: $Q^* = \alpha \cdot Q$, per la linearità rispetto al termine di sorgente della relazione della concentrazione media si ha che l'intero campo di concentrazione media C^* dovuto a Q^* risulta pari a $C^*(x, y, z; t) = \alpha \cdot C(x, y, z; t)$ e quindi anche che $\partial C^* / \partial x_i = \alpha \cdot \partial C / \partial x_i$. Ciò comporta che per la (23.11d) $\mathcal{F}^* = \alpha^2 \mathcal{F}$. Sia σ_C la deviazione standard della concentrazione compatibile con il termine di sorgente Q e σ_C^* sia la deviazione standard della concentrazione compatibile con il termine di sorgente Q^* ; inoltre sia i_C l'intensità di concentrazione quando il termine di sorgente è Q e sia i_C^* l'analoga intensità di concentrazione quando il termine di sorgente è Q^* . Allora:

$$(i_C^*)^2 = \frac{(\sigma_C^*)^2}{(C^*)^2} = \frac{\alpha^2 \sigma_C^2}{\alpha^2 C^2} = (i_C)^2 \quad [23.11d]$$

Quindi $i_C^* = i_C$. Il risultato ottenuto è di estrema importanza. In pratica, a parità di campo di moto medio e di livello di turbolenza, l'intensità di concentrazione in un punto dello spazio sottovento ad una emissione non solo è indipendente dalla natura chimica del gas emesso, ma anche dal suo tasso di emissione. Quindi, i_C dipende solo dalle condizioni meteorologiche e micrometeorologiche del *PBL* in cui si sta operando e non alla natura chimica del gas emesso e nemmeno dal suo tasso di emissione. Ciò consente di realizzare, come è stato fatto, attività sperimentali per studiare le caratteristiche statistiche delle fluttuazioni di concentrazione impiegando di volta in volta quei gas per cui erano disponibili analizzatori a risposta veloce adeguati.

Inoltre, se dallo stesso insieme di punti vengono emessi con le medesime modalità di emissione due o più gas diversi, l'intensità di concentrazione di ognuno di essi è sempre la stessa. E ciò ha importanti implicazioni pratiche. Ipotizziamo, per esempio, che da una sorgente puntuale venga emesso dell'Idrogeno solforato (H_2S) per cui è disponibile un analizzatore a risposta rapida. Strumentalmente è immediato stimare per via campionaria nel punto in cui è presente l'analizzatore sia la concentrazione media C_{H_2S} che la relativa deviazione standard σ_{H_2S} . Quindi risulta noto sperimentalmente i_{C,H_2S} . Immaginiamo, poi, che dalla medesima sorgente e con le medesime modalità venga emesso anche del Dimetilsolfuro (DMS) per cui non si ha a disposizione un analizzatore a risposta rapida, ma sia solo possibile ottenere in termini campionari la sua concentrazione media C_{DMS} , ma non σ_{DMS} e quindi risulta indisponibile $i_{C,DMS}$. Dato che $i_{C,H_2S} = i_{C,DMS}$, allora la deviazione standard di DMS sarà $\sigma_{DMS} = i_{C,DMS} \cdot C_{DMS} = i_{C,H_2S} \cdot C_{DMS}$. Questo risultato ha un'enorme implicazione nelle attività sperimentali.

23.1.3 CONSIDERAZIONI RIEPILOGATIVE

Convienne, a questo punto, riepilogare quanto è stato discusso nei punti precedenti:

1. i Coefficienti di Diffusività Molecolare dei diversi gas presenti nell'aria del *PBL* mostrano una variabilità molto limitata, al di là delle caratteristiche chimiche dei gas stessi, e sono dello stesso ordine della viscosità cinematica dell'aria. Perciò il Numero di Schmidt Sc per ogni gas si attesta sempre ad un valore prossimo all'unità;
2. se non sono attivi processi di deposizione e di trasformazione chimica, come è sempre normale a distanze brevi/moderate sottovento l'emissione, allora il campo di concentrazione media ed il campo della relativa varianza sono sostanzialmente indipendenti dallo specifico gas considerato, ma dipendono solo dal tasso di emissione e dalle condizioni meteorologiche e micrometeorologiche in cui si trova il *PBL*;
3. l'intensità di concentrazione, cioè il rapporto tra la deviazione standard ed il valor medio

della concentrazione, è indipendente non solo dal gas considerato, ma anche dal tasso di emissione e dipende esclusivamente dalle condizioni meteorologiche e micrometeorologiche del PBL, ipotizzando che tale gas sia emesso soltanto dalla sorgente oggetto di analisi, e non sia presente nel background di misura.

23.2 LA CONCENTRAZIONE ISTANTANEA

23.2.1 ALCUNI ELEMENTI FENOMENOLOGICI

La vita di tutti i giorni ci mostra continue evidenze della dispersione in atmosfera delle sostanze emesse da una miriade di sorgenti diverse (ciminiere industriali, scarichi delle automobili, ecc.) e non c'è bisogno di specifiche conoscenze scientifiche per individuare la natura turbolenta di queste emissioni atmosferiche che è evidente a prima vista. Un'osservazione più attenta della morfologia di un pennacchio generato da queste emissioni può evidenziare visivamente come le sue fluttuazioni siano caratterizzate da un'ampia gamma di scale temporali e spaziali. Consideriamo come esempio tipico la **Fig. 23.1** che rappresenta una *fotografia istantanea* ottenuta ad un tempo t della distribuzione spaziale del *fumo inquinante* emesso in modo continuo ad un generico istante iniziale $t_0 < t$ da una sorgente puntuale.

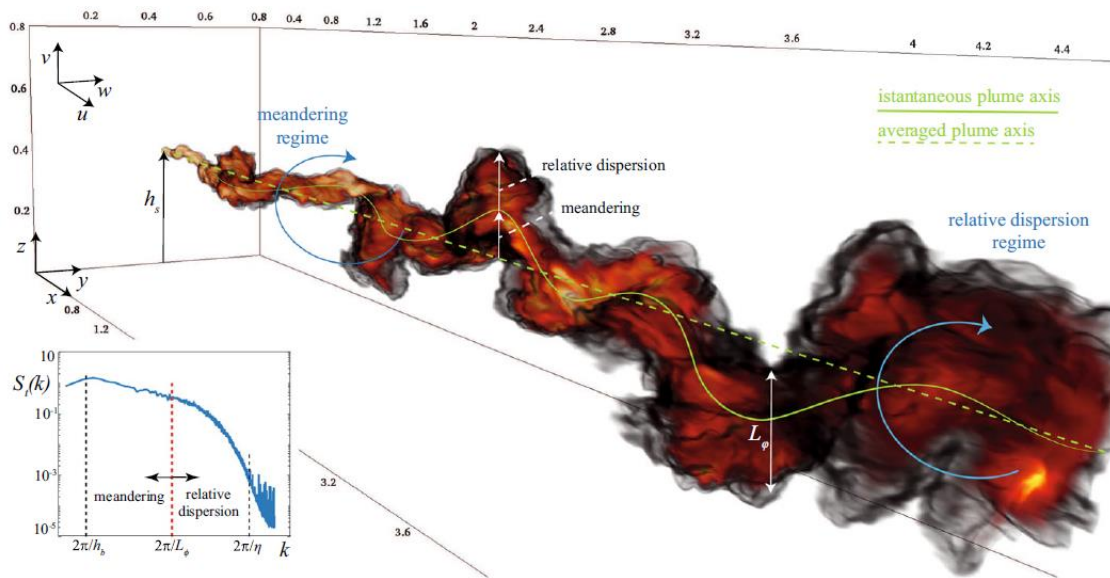


Fig. 23.1: ricostruzione con un modello LES della concentrazione istantanea ad un tempo t di una sostanza gassosa emessa da una sorgente puntuale continua. In figura è indicata a varie distanze sottovento la dimensione caratteristica L_ϕ del plume e sono evidenziati anche due singoli vortici turbolenti delle medesime dimensioni (archi blu) e la loro interazione con il plume. Nella parte inferiore sinistra della figura è riportato lo spettro di Energia Turbolenta da cui si vede quale banda spettrale contribuisce al meandering e quale alla diffusione relativa. Con h_b si è indicata l'estensione verticale del PBL mentre con η è indicata la microscala di Kolmogorov (Cassiani e al. 2020)

Come si vede, una volta rilasciato, l'inquinante, oltre ad essere trasportato dal moto medio delle masse d'aria, è sottoposto all'azione dei vortici turbolenti presenti in atmosfera che possono avere dimensioni simili o inferiori a quelle del plume. Indichiamo con L_ϕ la dimensione caratteristica del plume alle diverse distanze sottovento. Questi vortici sono efficienti in modi molto diversi nel trasportare il pennacchio di contaminante e nel miscelarlo con l'aria ambiente. Nella figura sono

rappresentati due archi di colore blu che rappresentano sinteticamente due vortici della stessa dimensione. Vicino al punto di emissione, quando la dimensione caratteristica del *plume* L_p è inferiore alla dimensione del vortice, il *plume* viene *trascinato o meglio trasportato* dal vortice nel suo moto assumendo un movimento oscillatorio attorno al proprio asse di propagazione, mentre a notevole distanza dal punto di emissione un vortice delle stesse dimensioni risulta di dimensioni inferiori rispetto a L_p e la sua sorte è quella di essere completamente inglobato nel *plume*, diffondendolo. Quindi, macroscopicamente il *plume* rilasciato dalla sorgente puntuale, pur presentando un asse di propagazione medio rettilineo, nella realtà ad ogni istante oscilla attorno ad esso aumentando progressivamente di dimensione per l'inglobamento dell'aria circostante. Questo processo di dispersione multi-scala può essere descritto come l'azione risultante di due fenomeni:

- (i) il movimento irregolare del centro di massa dei volumi di fluido inquinato e
- (ii) un processo diffusivo causato dall'azione dei vortici più piccoli che agiscono deformando ed espandendo i volumi di fluido e aumentando localmente i gradienti di concentrazione. Il primo processo viene definito *meandering*, mentre il secondo *dispersione relativa*, relativa cioè al centro di massa locale. L'importanza relativa di questi processi dipende da un gran numero di fattori: le dimensioni della sorgente, la distanza del punto di osservazione dalla sorgente, le condizioni imposte alla sorgente, la stratificazione termica dell'atmosfera e la geometria del dominio.

Prima di continuare va subito rilevato per chiarezza come col termine *meandering* si indichi in micrometeorologia anche un altro fenomeno profondamente differente. Come si è visto al Capitolo 8, sono spesso presenti nel *PBL*, soprattutto quando si è in condizioni di stabilità con velocità del vento bassa, movimenti oscillatori orizzontali delle masse d'aria caratterizzati da un periodo dell'ordine dei minuti. Tali moti sono noti col termine moti *submeso* ma anche *meandering* a causa della loro azione sui *plume* emessi che vengono da essi trasportati orizzontalmente in maniera rigida. Questo *meandering* è fisicamente totalmente diverso dal *meandering* di cui si è discusso sopra. A priori non è da escludere che entrambi i *meandering* agiscano contemporaneamente sui *plume* emessi, soprattutto nelle situazioni stabili e con basse velocità del vento. Per semplicità ignoreremo nel seguito la presenza dei moti submeso.

Un osservatore posto al suolo ad una certa distanza sottovento dal punto di emissione utilizzando uno strumento a risposta veloce è in grado di misurare i valori istantanei di concentrazione C della sostanza emessa ed il risultato che ottiene è un andamento molto irregolare del segnale $C(t)$ (che nella figura viene indicato col simbolo χ). Un esempio reale è mostrato nella Fig. 23.2 dove si mostra $C(t)$ rilevato sottovento a breve distanza dal punto di emissione.

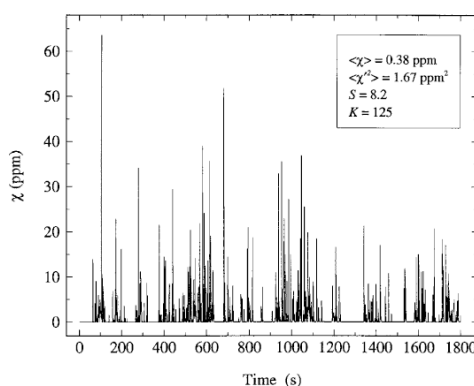


Fig. 23.2: esempio di variazione temporale della concentrazione istantanea misurata in una mezzora con un sensore a risposta veloce sottovento ad una sorgente emittente e vicino al baricentro del *plume* (Yee, 1999)

Ciò che si nota immediatamente dalla figura è come il *segnale* di concentrazione sia altamente irregolare, per certi versi intermittente, e che i valori di concentrazione istantanea varino drasticamente nell'arco della mezzora che è la finestra temporale considerata nella figura. Ciò è evidenziato dal fatto che la deviazione standard della concentrazione è oltre quattro volte il valor medio rilevato e che nella mezzora ci sono molto frequentemente valori di concentrazione nulla. Questa irregolarità è la conseguenza diretta del *meandering* del *plume* emesso. La concentrazione istantanea $C(t)$ può essere quindi considerata, come ogni altra variabile che caratterizza il *PBL*, come un processo stocastico le cui caratteristiche variano a seconda della posizione nello spazio. A confermare ciò, si consideri la **Fig. 23.3** dove sono riportate le variazioni di $C(t)$ ottenute in galleria del vento (in condizioni circa adiabatiche) a diverse distanze sottovento al punto di emissione e normalizzate dalla concentrazione media di periodo. Sono evidenti differenze profonde tra i segnali alle diverse distanze sottovento.

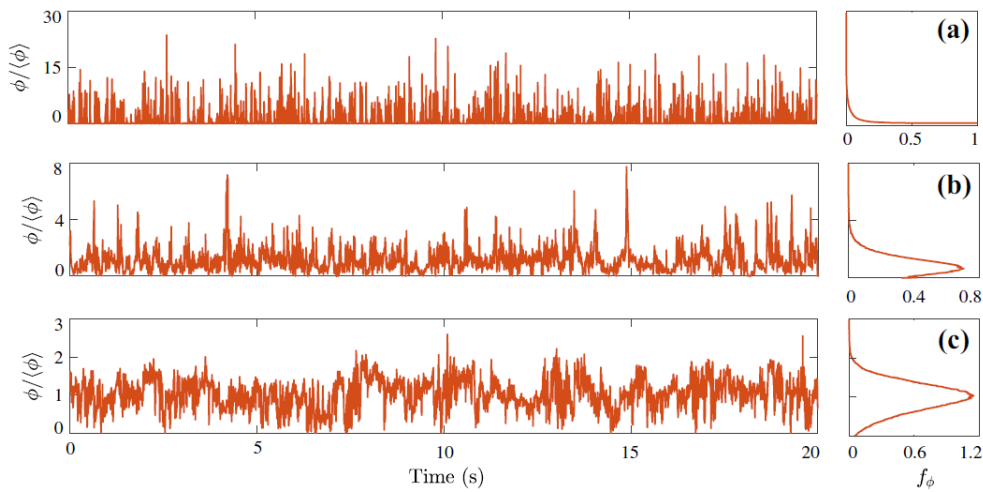


Fig. 23.3: andamento col tempo del rapporto tra la concentrazione istantanea (indicata con il simbolo Φ) e la relativa concentrazione media (indicata col simbolo $\langle \Phi \rangle$) a diverse distanze sottovento in un esperimento realizzato in galleria del vento. Parte a) segnale nei pressi del punto di emissione, parte b) segnale rilevato a media distanza dall'emissione e parte c) segnale rilevato lontano dal punto di emissione (Nironi e al. 2015)

Se consideriamo la parte a) della figura in cui viene mostrata la concentrazione istantanea $C(t)$ rilevata vicino al punto di emissione in una finestra temporale di 20 s, notiamo come il rapporto $C/\bar{C}$ sia altamente intermittente ed alterni valori prossimi allo zero a valori che superano 20. Quindi il rapporto *peak-to-mean* (cioè il rapporto tra la concentrazione massima rilevata in una finestra temporale e il valore medio di periodo) è notevolmente elevato. Ciò significa che in quel punto c'è un fattore circa 20 tra la concentrazione media stimabile con un modello di dispersione media degli inquinanti come quelli presentati ai Capitoli precedenti e la concentrazione più elevata rilevabile nel periodo di misura. Nella parte destra è mostrata la Densità di Probabilità (*PDF*) che si desume da questo segnale e si nota come la variabile $C/\bar{C}$ sia distribuita approssimativamente come una *Distribuzione Esponenziale*. Allontanandoci dal punto di emissione (parte b) della figura), il segnale $C/\bar{C}$ perde gran parte della propria intermittenza ed il *peak-to-mean* non supera il valore 8. C'è ancora una notevole distanza tra la concentrazione media ed il picco, anche se decisamente inferiore rispetto a ciò che accade nei pressi del punto di emissione. La *PDF* che si deduce da questo segnale ricorda una *Distribuzione Log-Normale*. Perciò, allontanandoci dal punto di emissione, e quindi diminuendo il peso del *meandering*, il segnale tende a regolarizzarsi e a diminuire i propri valori estremi fino a diventare un processo stocastico molto simile ad un processo Gaussiano (quindi con una *PDF* Gaussiana) a grande distanza dal punto di emissione come mostrato nella parte c) della figura. Inoltre, a grande distanza il *peak-to-mean* si riduce

drasticamente collocandosi attorno al valore uno. Da questa evidenza sperimentale (e da tante altre simili) si può dedurre che il processo stocastico $C(t)$, a parità di condizioni di emissione, muta continuamente le proprie caratteristiche statistiche a seconda del punto dello spazio in cui lo si osserva.

La fenomenologia che emerge da tutto ciò è che le fluttuazioni di concentrazione a valle di un'emissione, continua o meno, sono molto evidenti nei pressi dell'emissione ed hanno caratteristiche statistiche lontane da una *PDF* Gaussiana. Questo fenomeno si attenua all'aumentare della distanza dal punto di emissione. A grandi distanze dall'emissione le fluttuazioni di concentrazione parrebbero oscillare stocasticamente attorno al valore medio. Il fenomeno è quindi abbastanza localizzato nello spazio attorno al punto di emissione e ciò dovrà essere tenuto in conto nella sua modellizzazione che dovrà avere elevata risoluzione ma dovrà riferirsi ad un dominio spaziale relativamente limitato. Prendendo come esempio le sostanze odorogene, la loro emissione anche in ridotte quantità provoca molestia nelle immediate vicinanze dell'impianto che le produce, ma con l'aumentare della distanza sottovento il fenomeno diventa inavvertibile.

23.2.2 LA NATURA STOCASTICA DELLA CONCENTRAZIONE ISTANTANEA

Prima di porre attenzione alla modellizzazione delle fluttuazioni di concentrazione, è inevitabile cercare una base sperimentale per aumentare la conoscenza del fenomeno e per poter disporre di informazioni necessarie per la messa a punto di opportuni modelli di ricostruzione e di previsione. Sulla base delle evidenze emerse dalle indagini sperimentali, sarà possibile caratterizzare meglio il processo stocastico $C(t)$ ed introdurre realistiche ipotesi semplificative per una sua descrizione quantitativa.

23.2.2.1 Esplorazione sperimentale del fenomeno

Dagli anni '50 ad oggi sono state molte le attività sperimentali condotte sia in atmosfera reale che in laboratorio, anche se non emergono in maniera evidente dalla Letteratura scientifica a differenza della mole di lavoro fatta per l'inquinamento atmosferico e la relativa modellizzazione. Di fatto solo Cassiani e al. (2020) hanno pazientemente realizzato una esaustiva e chiara *review* sull'argomento cui si rimanda per approfondimenti e per i riferimenti bibliografici relativi. Da essa emerge un quadro molto interessante.

Esperimenti in atmosfera reale

Negli anni '50 e '60 alcuni esperimenti di primaria importanza su terreno aperto hanno permesso di comprendere per la prima volta il fenomeno delle fluttuazioni di concentrazione da un punto di vista qualitativo. Questi esperimenti essenzialmente consistevano nella dispersione nello strato superficiale dell'atmosfera di rilasci di gas *facilmente* misurabili con strumentazione relativamente veloce ed emessi da sorgenti puntiformi poste in prossimità del suolo. Tra i diversi lavori sperimentali condotti val la pena ricordare soprattutto i lavori di Mylne e Mason (1991) in situazioni convettive e Mylne (1992) in situazioni stabili che hanno studiato il comportamento fluttuante di emissioni al suolo o localizzate poco sopra il suolo (4 metri) lungo la direzione sottovento (da 45 a 1000 metri) e trasversalmente all'asse del *plume* generato dall'emissione. È estremamente importante notare come i risultati ottenuti siano stati organizzati utilizzando l'*Intensità di Concentrazione* $i_c = \sigma_c / \bar{C}$ le cui caratteristiche teoriche sono state mostrate nel dettaglio al punto 2.1.2. Da queste campagne si constata come i_c decresca sottovento in maniera sostanzialmente esponenziale, mentre trasversalmente alla direzione sottovento si nota che i_c cresce con la distanza trasversale dall'asse del *plume*. Infine, Mylne e Mason (1991) sperimentalmente hanno verificato in atmosfera ed in situazioni prossime all'adiabaticità come nei pressi di una *point source* la *PDF* suggerita dalle misure disponibili (peraltro molto limitate) era una Distribuzione Esponenziale, mentre lontano dalla sorgente le misure suggerivano una Distribuzione Clipped-Normal. Sostanzialmente ciò è stato confermato anche dal lavoro di Mylne (1992) realizzato in

situazioni stabili.

Molto importanti sono stati poi i lavori di Yee e colleghi (Yee et al. 1993b, c, 1994c, d, 1995) in cui è stata studiata l'evoluzione spaziale delle statistiche scalari, cioè l'intensità di fluttuazione, la skewness, la kurtosis, il fattore di intermittenza e la *PDF* a un punto. In particolare, Yee et al. (1993b) hanno testato cinque modelli (Esponenziale, Clipped-Normal, Lognormal, Gamma e Weibull) per la *PDF* della concentrazione in un punto e hanno riscontrato che le distribuzioni Log-Normale e Gamma hanno dato il miglior accordo, rispettivamente, a media e a lunga distanza sottovento, mentre a breve distanza dall'emissione la *PDF* più appropriata pareva essere l'Esponenziale.

Il notevole sforzo sperimentale condotto da Lung et al. (2002) sia vicino che lontano dalla sorgente ha sostanzialmente confermato le osservazioni precedenti, evidenziando però come queste diverse forme di *PDF* rilevate sperimentalmente potessero essere descritte collettivamente impiegando o una Distribuzione di Weibull a due parametri o meglio una Distribuzione Gamma a due parametri. Inoltre, Oettl e Ferrero (2017), impiegando e rielaborando le misure raccolte a Uttenweiler (Bachlin et al. 2003), a Segebrusch (Finn et al. 2015) e quelle raccolte nell'esperimento Joint Urban 2003 (Clawson et al., 2005) hanno concluso che sia la distribuzione Weibull che quella Gamma rappresentavano ragionevolmente le misure sperimentali.

Infine, va menzionato il lavoro di Sawford et al. (1985) in cui sono state studiate le fluttuazioni di concentrazione indotte da sorgenti isolate e multiple. Questo importante aspetto del problema verrà trattato successivamente.

Esperimenti in laboratorio

Gli studi di laboratorio sui rilasci scalari passivi sono apparsi in Letteratura dopo gli anni '60, mentre i primi esperimenti in galleria del vento sono apparsi essenzialmente dalla fine degli anni '70. A differenza degli esperimenti in campo aperto, gli esperimenti in laboratorio hanno permesso di studiare una tipologia più ampia di sorgenti, comprese quelle puntiformi e quelle lineari di dimensioni e posizione variabili (rispetto al suolo) e in diverse tipologie di flusso (turbolenza a griglia, flusso a canale, strato limite). Allo stesso tempo, gli esperimenti di laboratorio sono stati principalmente limitati ai flussi in condizioni adiabatiche.

Di tutti i lavori realizzati vanno doverosamente citati i lavori sperimentali di Fackrell e Robins (1982a, b), che sono stati utilizzati nel corso degli anni come casi di riferimento per la validazione di un'ampia gamma di modelli numerici. Oltre alla caratterizzazione dei flussi turbolenti provenienti da sorgenti in quota e a livello del suolo, Fackrell e Robins hanno discusso i fenomeni e le dinamiche della dispersione e gli effetti della dimensione della sorgente e dell'altezza della sorgente. Il loro studio è stato recentemente replicato da Nironi et al. (2015), che si sono concentrati sui momenti di concentrazione di ordine superiore e hanno approfondito l'analisi sulla forma della *PDF* della concentrazione di un punto, che ha dimostrato di essere molto ben modellata da una distribuzione Gamma.

Alcuni risultati significativi

Le *situazioni convettive*, come noto, sono caratterizzate da un flusso turbolento di calore sensibile al suolo H_0 positivo e da un *PBL* costituito da un *Surface Layer* con gradiente verticale di temperatura potenziale negativo, cui si sovrappone un *Mixed Layer* con gradiente di temperatura potenziale sostanzialmente nullo, il tutto sormontato dall'*Entrainment Layer* caratterizzato da un gradiente di temperatura potenziale fortemente positivo che separa il *PBL* della Troposfera Libera. Sia z_i l'estensione verticale del *PBL* convettivo. Queste situazioni sono state studiate nel dettaglio in numerose campagne sperimentali, ma per poterne misurare le peculiarità più profonde sono state utilizzate simulazioni fisiche in laboratorio, per esempio impiegando gallerie del vento e *water tank*. Se ci si limita a considerare ciò che avviene nei pressi del suolo e lungo la direzione direttamente sottovento al punto di emissione (quasi sempre considerato unico), è possibile con questi apparati individuare come varia l'intensità di concentrazione i_C con la distanza sottovento al punto di emissione. Facendo riferimento al lavoro di Weil et al. (2002), ciò che si è ottenuto può

essere riassunto nella **Fig.23.4** dove si mostra l'intensità di concentrazione i_C in funzione della distanza sottovento normalizzata X definita come:

$$X = \frac{w_* x}{U \cdot z_i} \quad [23.12a]$$

dove x è la distanza sottovento reale, w_* è la velocità convettiva di scala e U è la velocità media del vento.

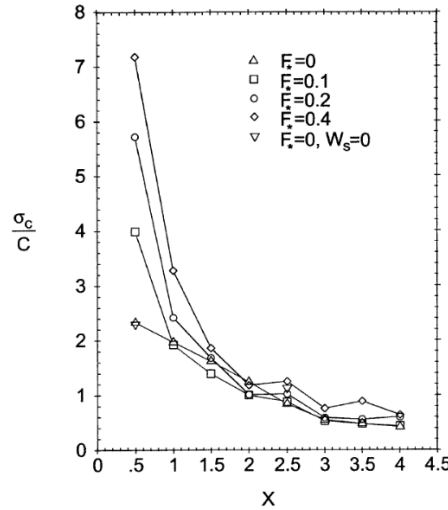


Fig. 23.4: intensità di concentrazione sottovento ad un punto di emissione in funzione delle caratteristiche dell'emissione stessa (Weil e al., 2002)

Se si considera una tipica situazione convettiva in cui $H_0 = 150 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$, $U = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ e $z_i = 1000 \text{ m}$, la velocità convettiva di scala w_* definita come:

$$w_* = \left(\frac{g}{T} \overline{w'\theta'} \cdot z_i \right)^{1/3} \quad [23.12b]$$

risulta pari a circa $1.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Si ricordi che tale velocità di scala rappresenta sostanzialmente la velocità media che una particella, rilasciata al suolo, possiede quando attraversa verticalmente l'intero *PBL* dal suolo alla sua sommità. In queste condizioni $X = 1$ corrisponde a $x \approx 600 \text{ m}$. In questo modo è possibile dare un significato fisico immediato alla scala delle X presente nella figura. Inoltre, nella figura sono presentati quattro tipi di emissioni differenti a seconda di come il gas abbandona il punto di emissione. Senza entrare nei dettagli, i differenti modi di emissione sono stati caratterizzati dal parametro adimensionale F^* e la situazione $F^* = 0$ si riferisce ad un'emissione sostanzialmente priva di galleggiamento, cioè gas emessi senza una velocità ascensionale iniziale propria e con una temperatura all'emissione praticamente coincidente con quella dell'atmosfera circostante. Inoltre, nella figura è mostrata anche una simulazione in cui w_* (in figura denominato W_s) è nullo, cioè una situazione sostanzialmente adiabatica. Come si vede, le differenze nelle modalità di emissione comportano sensibili variazioni nell'intensità di concentrazione solo a distanze sottovento relativamente limitate. Infatti, le maggiori differenze sono rilevabili per distanze adimensionali X non superiori a 1 (sostanzialmente a meno di un chilometro dal punto di emissione) e di fatto cessano del tutto a distanze adimensionali X superiori a circa 3 (quindi a distanze sottovento dell'ordine di 1.5 chilometri). A queste distanze (campo lontano) l'intensità di concentrazione i_C pare assumere un valore pressoché costante e dell'ordine di 0.5. Ciò supporterebbe l'ipotesi di lavoro secondo cui, se si opera in situazioni adiabatiche o convettive (sostanzialmente nelle ore diurne) ad una distanza dal punto di emissione superiore ad almeno 1.5 chilometri, l'intensità di concentrazione i_C risulterebbe sostanzialmente costante e pari a circa 0.5. Questa ipotesi può essere considerata sufficientemente realistica, anche se la realtà evidenziata dalle misure disponibili risulta decisamente più complessa.

Tutte queste considerazioni ottenute da esperimenti di laboratorio sono state confermate anche nelle poche campagne condotte nel *PBL* reale, ma soprattutto nelle diverse simulazioni modellistiche realizzate. Come esempio significativo di ciò, si consideri i lavori di Luhar e Sawford (2005a, b) che hanno utilizzato un sofisticato modello Lagrangiano a Particelle per simulare i vari aspetti della dispersione di una sostanza passiva in un *PBL* convettivo.

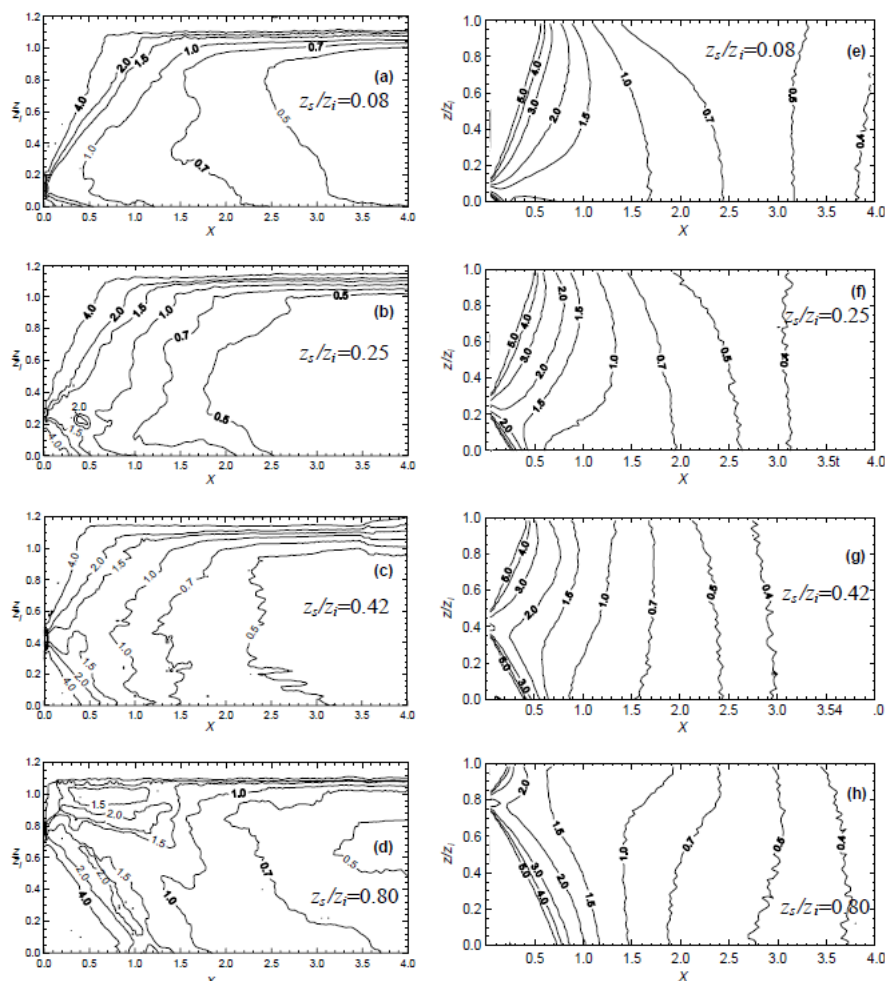


Fig.23.5: sezione verticale della distribuzione dell'intensità di concentrazione in funzione della distanza normalizzata X e della quota di emissione normalizzata z/z_i . Le figure a sinistra sono il risultato di esperimenti di laboratorio, mentre le figure incolonnate a destra rappresentano le relative simulazioni numeriche (Luhar e Sawford, 2005b)

Nella Fig.23.5 sono state considerate quattro situazioni che differiscono tra loro per la quota di emissione rappresentata sinteticamente dal parametro z_s/z_i dove z_s è la quota geometrica di emissione. Nella quattro figure incolonnate a sinistra sono rappresentati i risultati ottenuti in laboratorio mentre nelle quattro figure di destra le analoghe simulazioni modellistiche. Ognuna di esse, comunque, rappresenta la sezione verticale del *plume* operata lungo la direzione di propagazione del vento. Come si vede facilmente, ad una distanza normalizzata superiore a $X = 2$, in pratica spariscono le variazioni verticali e orizzontali dell'intensità di concentrazione. Tutto ciò lo si può riassumere nella Fig.23.6 in cui sono messe a confronto le simulazioni modellistiche e le misure ottenute in laboratorio. Come si vede la coincidenza è notevole, escludendo la curva a tratto e punto inferiore che rappresenta una scelta modellistica totalmente irrealistica usata dagli Autori come confronto.

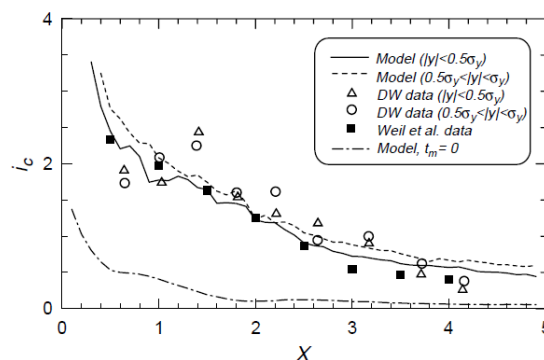


Fig.23.6: variazione sottovento dell'intensità di concentrazione secondo il modello e secondo le misure ottenute in laboratorio (Luhar e Sawford 2005b)

La struttura della turbolenza in un'atmosfera stabile (in sostanza nelle ore notturne) è profondamente differente da quella convettiva, tipica delle ore diurne. Oltre al fatto che nelle situazioni stabili i vortici turbolenti hanno dimensioni di almeno un ordine di grandezza inferiore a quelle possedute nelle situazioni convettive, va rilevato che con la stabilità si acquiscono i fenomeni oscillatori orizzontali a bassa frequenza propri delle masse d'aria (*meandering*) come mostrato nella Fig.23.7.

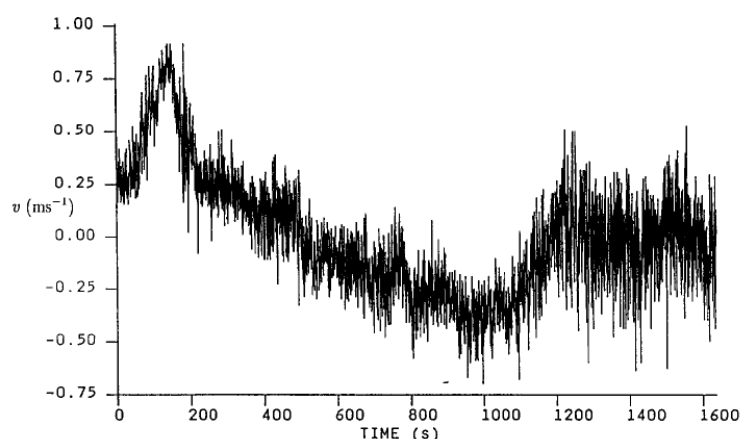


Fig. 23.7: andamento temporale tipica della componente trasversale del moto in situazioni stabili. Le oscillazioni visibili a bassa frequenza rappresentano il fenomeno del meandering (Mylne, 1992)

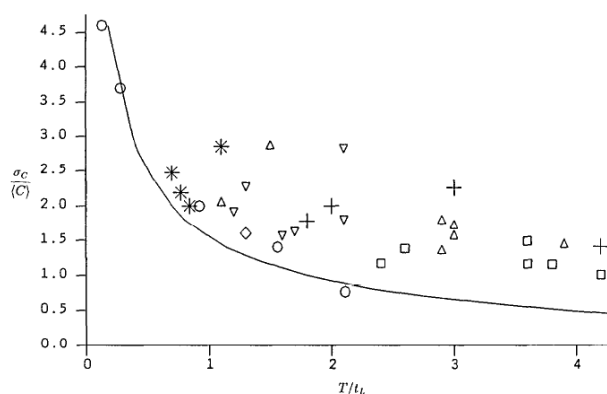


Fig. 23.8: andamento sottovento dell'intensità di concentrazione (Mylne 1992)

Mylne (1992) ha realizzato una celebre campagna sperimentale in cui ha studiato la variazione con la distanza sottovento dell'intensità di concentrazione in condizioni stabili, riassumibile sinteticamente in quanto presentato nella **Fig. 23.8**. In essa la distanza sottovento è rappresentata dal rapporto fra il *tempo di volo* $T = x/U$ dell'inquinante emesso e la grandezza t_L che è proporzionale al Tempo Caratteristico Lagrangiano di scala. Detta σ_w la deviazione standard della componente verticale del moto ed ε il tasso di dissipazione medio di energia cinetica turbolenta, t_L risulta dato dalla relazione:

$$t_L = \sigma_w^2 / \varepsilon \quad [23.13]$$

Anche in questo caso si vede come già a breve distanza dal punto di emissione l'intensità di concentrazione tenda ad assumere un valore sostanzialmente costante e dell'ordine di $1.5 \div 2$.

Sulla base delle evidenze sperimentali disponibili, soprattutto quelle sopra riportate, risulta dunque possibile ipotizzare operativamente che:

- a distanze sottovento dal punto di emissione superiori al chilometro, sia nelle situazioni convettive che in quelle stabili l'intensità di concentrazione risulta sostanzialmente costante con la distanza sottovento stessa. Ci si trova quindi in una situazione di *campo lontano*;
- le variazioni maggiori dell'intensità di concentrazione, dipendenti fortemente dalla tipologia della sorgente emittente e dalle modalità di emissione, si hanno poco lontano dal punto di emissione e, molto probabilmente, entro il recinto dell'installazione industriale da cui vengono emessi;
- il valore asintotico assunto dall'intensità di concentrazione nelle situazioni convettive risulterebbe inferiore rispetto all'analogo valore riscontrato nelle situazioni stabili. Da quanto sopra riportato si potrebbe porre $i_C = 0.5$ nelle situazioni convettive e adiabatiche e si potrebbe ipotizzare $i_C = 1.5$ nelle situazioni stabili.

Tipologia prevalente di emissione	Stabilità Atmosferica	Intensità di concentrazione $i = \sigma_C / C_m$
Sorgente Areale	Convettività	0.4
	Neutralità	0.4
	Stabilità	0.3
Sorgente Lineare	Convettività	0.75
	Neutralità	0.75
	Stabilità	0.65
Sorgente Puntuale al suolo	Convettività	0.6
	Neutralità	1.2
	Stabilità	1.2
Sorgente Puntuale elevata	Convettività	0.5
	Neutralità	1.0
	Stabilità	1.0
Sorgente Volume	Convettività	0.4
	Neutralità	0.4
	Stabilità	0.4

Tab. 23.2: intensità di concentrazione in funzione delle diverse sorgenti emittenti e della stabilità atmosferica (da Best e al. 2001)

Best e al. (2001) hanno condotto per il governo australiano un'indagine volta ad individuare questi valori asintotici per l'intensità di concentrazione sulla base delle conoscenze disponibili. L'obiettivo dichiarato del lavoro stava nello stimare l'intensità di turbolenza pur non disponendo di misure istantanee di concentrazione di una data sostanza di cui però si ipotizzava

nota la concentrazione media oraria C_m . In questo modo era possibile una stima di prima approssimazione della deviazione standard delle concentrazioni e, per quanto si dirà poi, del valore di picco. La metodologia suggerita era la seguente. In primo luogo, si individui il livello di turbolenza presente nell'aria e lo si classifichi semplicemente in situazioni convettive (C), situazioni neutre (N) e situazioni stabili (S). Se si utilizzano le Classi di Stabilità Atmosferica, situazioni convettive sono le classi A, B e C, situazioni neutre sono la classe D sia diurna che notturna, mentre stabili sono le classi E e F. In secondo luogo, si operi misurando la concentrazione delle specie d'interesse ad una distanza dalle sorgenti di odore superiori a circa 1000 metri, rientrando nel caso indicato da Best e al. (2001) come *far-field*. In questo caso, all'intensità di concentrazione $i_C = \sigma_C/C_m$ si può attribuire un valore costante dipendente dal livello di turbolenza e dalla tipologia di emissione. I valori di intensità di concentrazione appropriati sono raccolti nella **Tab. 23.2**. A questo punto, noto C_m e $i_C = \sigma_C/C_m$, nell'ipotesi che le concentrazioni istantanee siano distribuite secondo una Log_Normale o una Weibull o una Gamma, si passa alla stima dei due parametri della distribuzione e da essa al valore di picco C_p (di cui tratteremo al punto successivo) che rappresenta un opportuno percentile (per esempio il 99° percentile). Sulla base di tutto ciò, risulterebbe possibile stimare, almeno in prima approssimazione, un valore di intensità di concentrazione sufficientemente lontano dal punto di emissione costante con la distanza sottovento e dipendente solo dalle condizioni di stabilità del *PBL*. Spesso non è facile determinare il tipo di sorgente emittente, ma con buona approssimazione si può ritenere che la sostanza in campo lontano possa essere ritenuta emessa da una sorgente puntuale collocata al suolo. In questo caso, conservativamente si può ipotizzare che nelle situazioni convettive ed adiabatiche $i_C = 0.6$, mentre nelle situazioni stabili $i_C = 1.2$.

Quanto fin qui mostrato evidenzia come l'intensità di concentrazione i_C vari con la distanza sottovento all'emissione ed in particolare diminuisca con essa. Tuttavia, l'evidenza sperimentale ha mostrato anche un'altra variazione importante di i_C . Se si considera (Lófstrom e al. 1994) un singolo *plume* emesso da una sorgente puntuale, l'intensità di concentrazione non solo diminuisce con l'allontanarsi dal punto di emissione, ma cresce con l'allontanarsi dal suo baricentro, come mostrato nella **Fig. 23.9**. Questa variazione di i_C con la distanza trasversale y è ben documentata dalle misure sperimentali disponibili ed è piuttosto marcata, quindi non può essere ignorata.

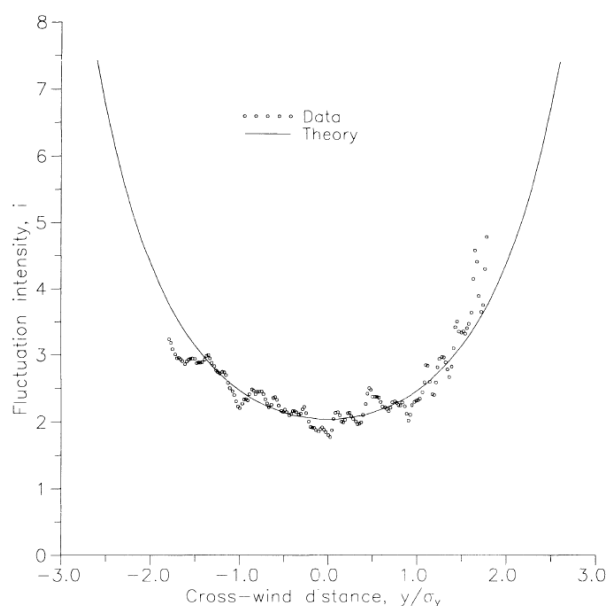


Fig. 23.9: variazione trasversale dell'intensità di concentrazione in un *plume* emesso da una singola sorgente puntuale elevata (Lófstrom e al., 1994)

Tutte queste indicazioni fenomenologiche di massima relative alle fluttuazioni di concentrazione, che hanno consentito di presentare e discutere gli aspetti più significativi della statistica delle fluttuazioni di concentrazione di uno scalare passivo, sono state desunte dalle misure ottenute da numerosi esperimenti realizzati sia in laboratorio che direttamente in atmosfera in questi ultimi decenni e documentate in Letteratura. L'attività sperimentale volta allo studio della statistica delle fluttuazioni della concentrazione di una sostanza passiva (non necessariamente odorigena) è intrinsecamente molto complessa sia che venga condotta in laboratorio ed ancor di più se condotta in atmosfera, sia a causa degli evidenti problemi logistici che a causa delle problematiche tecniche connesse alla realizzazione ed alla disponibilità di strumentazione a risposta rapida idonea alla misura delle fluttuazioni di concentrazione. Inoltre, mentre lo studio delle fluttuazioni in prossimità dei punti di emissione (quindi in *campo vicino*) risulta relativamente semplice, ben maggiori difficoltà pongono le indagini per lo studio delle problematiche in *campo lontano*.

Alcune delle attività in laboratorio, soprattutto quelle volte allo studio delle situazioni convettive, sono state condotte impiegando la *water tank* ed un esempio importante di ciò è presentato dal lavoro di Deardorff e Willis (1988) che tratta le situazioni convettive e dai lavori di Bara e al. (1992) e di Hilderman e Wilson (2007) condotti in situazioni neutre usando una *water channel*. In questi lavori è stato possibile realizzare numerosi esperimenti, ottenendo preziose informazioni sulla statistica delle fluttuazioni e sull'influenza che la quota di emissione e la dimensione della sorgente ha su di esse. L'altra tipologia di attività sperimentali realizzate in laboratorio è costituita dalle misure realizzate in galleria del vento. Anche in questo caso è stato possibile realizzare un numero rilevante di esperimenti e di conseguenza ottenere informazioni statisticamente significative. Tuttavia, praticamente tutte le misure in galleria del vento si riferiscono a situazioni sostanzialmente neutre. Come esempio di queste attività va segnalato il lungo lavoro di ricerca condotto in galleria del vento presso il Laboratoire de Mécanique des Fluides et d'Acoustique dell'Università di Lione (Ecole Central de Lyon) e presentato nei lavori di Cierco e al. (2012), Nironi e al. (2015) e Marro e al. (2015). In questi lavori si è cercato di approfondire la conoscenza della statistica delle fluttuazioni non limitandosi alle concentrazioni medie, ma studiando anche i momenti terzo e quarto della distribuzione. Inoltre, è stato possibile indagare sistematicamente l'influenza derivante dalle dimensioni della sorgente emittente, l'influenza della quota di emissione e l'influenza della rugosità superficiale. Vanno anche ricordate le attività sperimentali di Stapoutzis e al. (1986) in *grid turbulence*.

Le misure in laboratorio sono estremamente preziose, ma è indispensabile comunque verificare che esse rappresentino effettivamente ciò che si trova realmente nell'atmosfera. Per esempio, in qualsiasi esperimento fisico in laboratorio è impossibile riprodurre le situazioni di *menadering* reale, a causa della ridotta dimensione laterale della struttura sperimentale impiegata (sia essa una galleria del vento o una *water tank*). Ciò ha motivato un notevole sforzo sperimentale in campo di indubbia difficoltà e questa difficoltà è evidenziata dal numero limitato di misure realizzate durante ogni singola campagna e dal fatto che praticamente tutte le misure ottenute si riferiscono al *campo vicino*. Viste le difficoltà operative e le problematiche di vario genere connesse con queste attività sperimentali, gran parte di esse sono state condotte in strutture militari più adatte allo scopo e spesso tali attività di ricerca erano finalizzate non allo studio degli odori, ma allo studio alle fluttuazioni di sostanze a pericolo di esplosione. Significative in questo senso sono i lavori di Lewell e Sykes (1986), di Dinar e al. (1988), di Mylne e Mason (1991), di Mylne (1992, 1993), di Mylne e al. (1996), di Mole e Jones (1994) e di Yee e al. (1993, 1994, 1995) realizzate sia in condizioni convettive (in genere debolmente convettive) che in situazioni stabili emettendo da sorgenti poste a diverse quote e con diverse dimensioni gas naturalmente non presenti in atmosfera, come SF₆, propano e perfino un isotopo radioattivo come ⁸⁵Kr (Lung e al., 2002). Una sintesi abbastanza completa di tutte queste attività sperimentali la si può trovare nei lavori di Jorgensen e al. (1993, 2010). Per concludere, val la pena ricordare che nel lavoro di Oettl e Ferrero (2017) sono brevemente descritte tre recenti campagne sperimentali, più finalizzate alla problematica della molestia olfattiva.

Tutte queste attività sperimentali considerano solo una sorgente emittente e non investigano le caratteristiche statistiche dovute alla sovrapposizione degli effetti dovuta a sorgenti

multiple. Per indagare queste proprietà statistiche finora sono disponibili poche misure sia in laboratorio che in atmosfera reale. In particolare, vanno menzionati il lavoro di Sawford e al. (1985) ed in epoche recenti quello di Davis e al. (2000).

Per concludere, si può affermare che ad oggi manca effettivamente un lavoro di sintesi che prenda in considerazione tutte le misure disponibili e da queste ottenga un data set organico organizzato in funzione della verifica e della validazione dei modelli dedicati alla ricostruzione delle fluttuazioni di concentrazione ed in particolare alla ricostruzione dell'intensità di concentrazione ed alla validità o meno della sovrapposizione degli effetti per i momenti superiori al primo.

23.2.2.2 La congettura di una PDF Universale

Secondo la Fluidodinamica e come suggerito dalle evidenze sperimentali disponibili, una qualsiasi variabile che caratterizza il *PBL* e la presenza in esso di specie chimiche (cioè la loro concentrazione), può essere considerata a tutti gli effetti una *variabile stocastica* che, in un dato punto del dominio di interesse, varia le proprie caratteristiche (cioè la propria *Statistica*) nel tempo. Quindi, ogni variabile definibile e potenzialmente rilevabile nel *PBL*, come la concentrazione istantanea di una specie chimica, in un punto del dominio spaziale di interesse, può essere considerata un *processo stocastico* completamente definito dalla relativa densità di probabilità *PDF*. Quindi, almeno da un punto di vista teorico, la concentrazione istantanea $C(t)$ di una generica specie chimica rilevata (come il *segnale* di **Fig.23.3**) può essere considerato matematicamente come una delle possibili ed infinite realizzazioni in un periodo di osservazione, centrato su t e dell'ordine dello *spectral gap* (cioè dell'ordine dell'ora), ed in una specifica posizione del *PBL* $\mathbf{x}$ del processo stocastico $C(t)$, *concentrazione istantanea* di tale specie. Per semplicità, $C(t)$ può essere considerato un processo stocastico, in prima approssimazione stazionario ed ergodico, completamente definito da una ben definita (ma incognita) *PDF* o, in alternativa, dagli infiniti momenti centrali.

In pratica, tale concentrazione la si può *osservare* con una certa approssimazione solo utilizzando per la misura uno strumento o comunque uno specifico apparato caratterizzato da una ben precisa risposta dinamica. Ipotizzando ottimisticamente di utilizzare uno strumento del primo ordine con tempo caratteristico τ molto piccolo, se tale strumento restituisce con una frequenza di campionamento f_c (per esempio a 0.5 Hz, cioè una misura ogni 2 secondi) le diverse *misure* e se τ è inferiore al periodo di campionamento considerato $T_c = 1/f_c$ (per esempio nel caso considerato $T_c = 2$ s) allora la *misura* ottenuta dallo strumento al generico istante t può essere ritenuta coincidente con la media temporale $C_c(t)$ della concentrazione istantanea nel *periodo di campionamento* T_c , cioè:

$$C_c(t) = \frac{1}{T_c} \int_{-T_c/2}^{T_c/2} C(t) dt \quad [23.14]$$

In pratica, se si considera un *periodo di osservazione* (periodo di mediazione) T dell'ordine dello *spectral gap*, si avranno dallo strumento agli $N = T/T_c$ istanti discreti t_i le misure $C_c(t_i)$. Per costruzione, le misure $C_c(t_i)$ saranno N realizzazioni della nuova variabile stocastica $C_c(t)$. Di fatto, a fronte dell'ipotizzata esistenza della variabile stocastica *concentrazione istantanea*, ciò che è veramente accessibile attraverso un'operazione di misura sono le realizzazioni della variabile stocastica $C_c(t)$, cioè del valor medio della concentrazione istantanea nel periodo di campionamento T_c . Se τ (il tempo caratteristico del sensore) e T_c il periodo di campionamento sono piccoli e $\tau \ll T_c$, allora operativamente si può ipotizzare che ci sia una pratica coincidenza tra la variabile stocastica $C(t)$ e la variabile stocastica $C_c(t)$. Questa coincidenza ipotizzata comporterà che coincidano tra loro i valori attesi (medi) ed i differenti momenti centrali (per esempio le varianze) delle due variabili stocastiche.

A questo punto, è necessario fornire informazioni quantitative sulle caratteristiche del processo stocastico $C_c(t)$ (che da qui in poi prenderà il posto di $C(t)$), in particolare quale sia la

PDF che lo caratterizza. A questo proposito, va ricordato che non esistono ad oggi ragioni teoriche per attribuire una ben precisa *PDF* ad una variabile stocastica meteorologica generica e perciò è necessario stimare le caratteristiche statistiche del processo sulla base delle sue realizzazioni sperimentali, ricordando che la *PDF* dovrà sempre essere rigorosamente nulla per concentrazioni negative e nulla pure per concentrazioni tendenti all'infinito. Molto è stato fatto in proposito, ma nessun lavoro di ricerca ha veramente consentito di individuare a quale *PDF* ubbidisca il processo $C_c(t)$. Ciò che si è ottenuto è che:

- definito un periodo di osservazione (mediazione) T dell'ordine dello *spectral gap* (cioè dell'ordine dell'ora), attraverso le realizzazioni $C_c(t_i)$ misurate agli N istanti t_i è possibile ottenere una stima campionaria *unbiased* del valore vero atteso (valore medio) C_m e della varianza σ_c^2 secondo le consuete relazioni:

$$\bar{C} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_c(t_i) \quad \sigma_c^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N [C_c(t_i) - \bar{C}]^2 \quad [23.15a]$$

- dalla stima campionaria del valor medio e della deviazione standard è immediatamente stimabile, sempre in maniera campionaria, ciò che viene indicato col termine di intensità di concentrazione, definita come:

$$i_c = \frac{\sigma_c}{\bar{C}} \quad [23.15b]$$

Data l'importanza del parametro, evidenziata al punto 23.1.2.3 e la semplicità con cui possono essere stimati in maniera campionaria il valor medio e la deviazione standard, questa grandezza è il parametro che preferibilmente i vari gruppi di ricerca hanno adottato per raccogliere, studiare ed organizzare le misure ottenute durante le campagne sperimentali fin qui realizzate;

- riveste una notevole importanza pratica, vista la fisiologia della molestia olfattiva e dell'impatto tossicologico, definire una sorta di estensione massima del segnale che per il momento e genericamente indicheremo col termine concentrazione di picco. Individuare il picco massimo di $C_c(t_i)$ in un tempo di mediazione T come il valore massimo riscontrato è statisticamente scorretto e poco significativo, visto che esso rappresenterebbe una caratteristica di una specifica realizzazione e non una caratteristica generale del processo. Dal punto di vista statistico, il *picco* può essere più naturalmente associato ad un prestabilito percentile (il 90°, il 95°, il 99° o il 99.9°) che, però, dovrà essere stimato dalle caratteristiche della *PDF* del processo e non in maniera campionaria, se si vuole mantenere un certo rigore statistico.

Di fatto, dalle misure è possibile ottenere solo il valor medio di $C(t)$ e la relativa varianza, oltre ad una descrizione campionaria della *PDF* soggiacente di cui, però, ci è preclusa la sua conoscenza *analitica*.

Tuttavia, i lavori di ricerca hanno tentato anche di individuare quale distribuzione di densità di probabilità meglio rappresentasse la distribuzione della concentrazione istantanea di una sostanza gassosa passiva. Senza entrare nei dettagli, si può dire che la forma della funzione di densità di probabilità *PDF* e della relativa distribuzione cumulata *CDF* sembrano variare molto sottovento al punto di emissione. Se nei pressi del punto di emissione la *PDF* è molto vicina ad una Distribuzione Esponenziale, man mano ci si allontana nella direzione sottovento, la *PDF* cambia progressivamente forma sino ad essere molto vicina ad una distribuzione Gaussiana troncata o ad una distribuzione Log-Normale. Probabilmente, la *PDF* da considerare dovrebbe essere una *PDF* piuttosto complessa, capace di variare drasticamente la propria forma in funzione della distanza sottovento e, probabilmente, caratterizzata da più di due parametri. Quindi, per una completa determinazione della distribuzione sarebbero necessari tanti momenti quanti sono i

parametri. Se per una distribuzione Log-Normale, Weibull e Gamma, tutte distribuzioni a due parametri, è necessario per la loro determinazione disporre del valore medio e della varianza, per distribuzioni con un maggior numero di parametri sono necessari momenti di ordine superiore. Se si analizzano le misure, la stima dei momenti di vario ordine a priori non costituisce un grave problema (anche se l'incertezza di stima cresce col crescere dell'ordine del momento); a livello modellistico invece non è ragionevolmente proponibile costruire modelli capaci di stimare momenti di ordine superiore al secondo. Quindi, per necessità, nel seguito ipotizzeremo che la *PDF* secondo cui è distribuita la concentrazione istantanea di uno scalare passivo sia o una Log-Normale, o una Weibull o una Gamma. A favore di quest'ultima distribuzione va annoverata la sua capacità a cambiare drasticamente forma a seconda del valore dei due parametri che la caratterizzano. Da ciò possiamo adottare la *congettura* secondo cui $C(t)$ è descritta da una *PDF Universale* idealmente ignota ma che può essere ben approssimata da una Distribuzione Weibull o Gamma, entrambe completamente definite da due parametri.

Nei punti che seguono vengono ricordate le principali caratteristiche della distribuzione Log-Normale, della distribuzione di Weibull e della distribuzione Gamma e successivamente verrà definito in maniera rigorosa il concetto di picco. Va comunque ricordato che tutti i ragionamenti che verranno fatti nel seguito presuppongono la pratica *coincidenza* tra la *concentrazione istantanea* $C(t_i)$ di una generica specie chimica gassosa nell'istante t_i , la concentrazione $C_p(t_i)$ rilevata da uno strumento allo stesso istante e la concentrazione *percepita* dall'organismo umano, in particolare dal sistema olfattivo, posto che T_p (cioè il periodo di campionamento) sia pari al periodo corrispondente ad un atto respiratorio.

Prima di concludere, va fatta una considerazione fondamentale. Per come si è affrontato finora il problema, il processo stocastico $C(t)$ rappresenta la concentrazione istantanea rilevata nel punto $\mathbf{x}$ del dominio di interesse e all'istante t ignorando completamente le cause che l'hanno prodotta. In realtà, potrebbero essere attive al tempo t K diverse sorgenti emittenti poste anche in posizioni differenti e tutte potrebbero influenzare la concentrazione rilevata nel punto $\mathbf{x}$ all'istante t . Quindi, nella realtà, nel punto $\mathbf{x}$ ognuna delle K sorgenti emittenti attive in generale determinerà un proprio contributo $C_k(t)$ (anch'esso un processo stocastico, in prima approssimazione stazionario ed ergodico) e tutti questi contributi sommati tra loro determineranno $C(t)$. Quindi, tra la variabile stocastica $C(t)$ e le variabili stocastiche $C_k(t)$ dovrà necessariamente sussistere la relazione seguente:

$$C(t) = \sum_{k=1}^K C_k(t) \quad [23.16a]$$

Questa affermazione, del tutto naturale ed ovvia, introduce una serie di interrogativi a cui non è facile dare risposta. In primo luogo, i K contributi stocastici $C_k(t)$ sono tra loro statisticamente indipendenti? Non è detto che non lo siano perché non è impensabile che la struttura a vortici di un *PBL* turbolento possa accoppiare tra loro le emissioni provenienti dalle diverse sorgenti, specialmente se vicine tra loro. L'eventuale correlazione tra i processi $C_k(t)$ comunque comporta che:

$$\bar{C}(t) = \sum_{k=1}^K \bar{C}_k(t) \quad [23.16b]$$

come è facile dimostrare. Questa semplice additività (che è la base teorica su cui si fonda la sovrapposizione degli effetti, basilare nelle ricostruzioni modellistiche della concentrazione media effettuate nell'ambito della normale qualità dell'aria) non può essere estesa alla varianza e agli altri momenti di ordine superiore. Se, per esempio, il processo stocastico $C(t)$ risulta essere la somma dei processi $C_1(t)$ e $C_2(t)$, la varianza di $C(t)$, in generale, è pari a:

$$\sigma_C^2 = \sigma_{C_1}^2 + \sigma_{C_2}^2 + 2 \cdot \text{Cov}(C_1, C_2) \quad [23.16c]$$

Tutto ciò può essere esteso al caso in cui $K > 2$. Quindi la varianza non sarebbe additiva in generale e neppure lo sarebbero i momenti di ordine superiore. Comunque, l'additività della varianza vale quando i K processi stocastici componenti sono tra loro statisticamente indipendenti e quindi tra

loro non correlati. Su questo punto si ritornerà con maggiore sistematicità nel seguito.

Un altro problema connesso col fatto che $C(t)$ risulta essere in generale un processo risultante dalla somma dei K processi $C_k(t)$, è legato a quale *PDF* contraddistingua $C(t)$ quando siano note le *PDF* che caratterizzano i diversi processi $C_k(t)$. Questo problema riveste una notevole importanza modellistica, come vedremo in seguito, e su di esso ritorneremo. Per il momento vale la pena ricordare che anche nel caso in cui le *PDF* dei K processi componenti fossero tutte dello stesso tipo (per esempio tutte esponenziali) non è assicurato che la *PDF* del processo somma sia distribuito secondo la medesima *PDF*.

23.2.2.3 Caratteristiche delle distribuzioni Log-Normale, Weibull e Gamma

Per comodità è conveniente riassumere le principali caratteristiche che contraddistinguono le tre principali Distribuzioni di probabilità a due parametri: la Distribuzione Log-Normale, la Distribuzione di Weibull e la Distribuzione Gamma.

La Distribuzione Log-Normale

La densità di probabilità Log-Normale per una variabile stocastica non negativa C (con realizzazioni c) analiticamente è rappresentata dalla seguente funzione dei due parametri μ e σ :

$$p(c) = \frac{1}{c \cdot \sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{(\ln c - \mu)^2}{2\sigma^2} \right] \quad [23.17a]$$

Quindi $p(c)$ è la probabilità che la variabile stocastica C assuma un valore tra c e $c + dc$ se osservata in una finestra temporale di ampiezza infinita (in pratica dell'ordine dello *spectral gap*). Inoltre, la probabilità che la variabile stocastica C presenti una realizzazione con un valore non superiore ad un prefissato valore C^* è data dalla rispettiva *Distribuzione Cumulata* $F(C^*)$ espressa come:

$$F(C^*) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erf} \left[\frac{\ln C^* - \mu}{\sqrt{2}\sigma} \right] = \frac{1}{2} \cdot \operatorname{erfc} \left[-\frac{\ln C^* - \mu}{\sqrt{2}\sigma} \right] \quad [23.17b]$$

dove con $\operatorname{erf}(x)$ si è indicata la *error function* e con $\operatorname{erfc}(x)$ la *complementary error function* (Abramowitz e Stegun, 1972). L'identità indicata nel membro di destra della relazione precedente deriva, come è facile dimostrare, dalle proprietà seguenti:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad \operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad [23.17c]$$

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad \operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x) \quad [23.17d]$$

$$\operatorname{erf}(0) = 0 \quad \operatorname{erf}(\infty) = 1 \quad [23.17e]$$

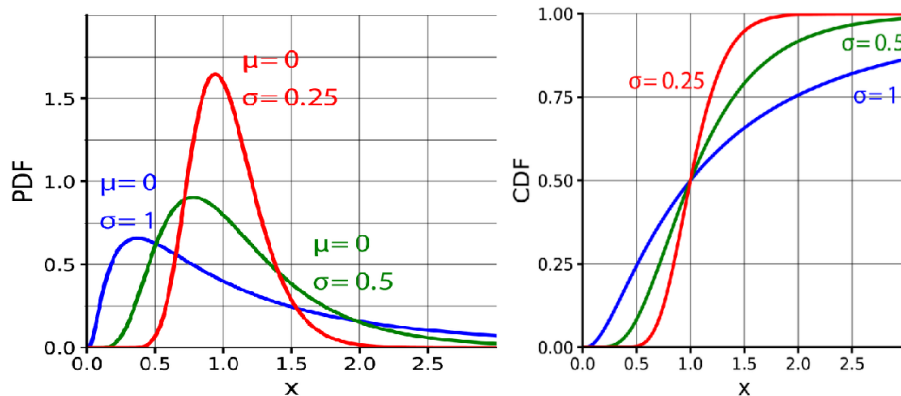


Fig. 23.10: distribuzioni Log-Normali e relative cumulate caratterizzate da $\mu = 0$ e diversi valori del parametro σ (Wikipedia)

Per definizione, se la variabile stocastica C è distribuita secondo una distribuzione Log-Normale di parametri μ e σ , allora la variabile $Z = \ln(C)$ è distribuita secondo una distribuzione Normale (cioè Gaussiana) a media μ e con deviazione standard σ . Questa proprietà sarà estremamente utile nell'uso pratico della distribuzione Log-Normale.

Nella **Fig. 23.10** vengono mostrate alcune distribuzioni Log-Normali, tutte caratterizzate da $\mu = 0$ e da differenti valori del parametro σ . Come si nota, la distribuzione Log-Normale, comunque vari il parametro σ , presenta sempre la medesima *forma* con un ben preciso e marcato massimo, corrispondente alla *moda* della distribuzione. Questa costanza nella *forma* della distribuzione costituisce il limite principale del suo utilizzo nella descrizione statistica delle fluttuazioni di concentrazione. Infatti, le evidenze sperimentali mostrano che nei pressi del punto di emissione, la *PDF* campionaria presenta un andamento monotono decrescente che si deforma con l'aumentare della distanza dal punto di emissione, trasformandosi sempre di più in una distribuzione con un massimo. Quindi la distribuzione Log-Normale sarà più adatta a descrivere la statistica delle fluttuazioni di concentrazione in *campo lontano*.

Per una distribuzione Log-Normale con parametri μ e σ , il valore atteso $C_m = E[C]$, cioè il valore medio d'insieme di C , risulta dato dall'espressione:

$$C_m = E[C] = \exp\left[\mu + \frac{1}{2}\sigma^2\right] \quad [23.18a]$$

Il Valore atteso, come noto, è concettualmente diverso da una qualsiasi media temporale che è poi ciò che realmente siamo in grado di misurare. Tuttavia, nelle applicazioni pratiche è normale (e, di fatto, indispensabile) ipotizzare che la variabile stocastica C sia un processo stocastico stazionario ed ergodico e per questo il valore atteso statistico può essere ritenuto coincidente con la media temporale. Oltre al valore atteso (che è il momento del primo ordine della variabile stocastica), riveste una notevole importanza pratica la varianza σ_C^2 che è legata ai parametri μ e σ dalle relazioni:

$$\sigma_C^2 = (e^{\sigma^2} - 1) \cdot e^{2\mu + \sigma^2} = (e^{\sigma^2} - 1) \cdot C_m^2 \quad [23.18b]$$

L'intensità di concentrazione i_C , che coincide col Coefficiente di Variazione CV, è definita come il rapporto tra la deviazione standard ed il valore medio. Nel caso di una distribuzione Log-Normale, i_C risulta dato dalla relazione:

$$i_C = \frac{\sigma_C}{C_m} = \sqrt{e^{\sigma^2} - 1} \quad [23.18c]$$

che è indipendente dal valore medio ed è funzione solo del parametro σ della distribuzione. Dalle misure sperimentali è risultato evidente come l'intensità di concentrazione (o meglio il suo quadrato i_C^2) rilevata in un punto x del dominio spaziale di interesse dipenda dal livello di turbolenza presente in quella parte del *PBL* e dalla distanza tra punto di emissione ed il punto ricettore e ciò comporta, sulla base della relazione precedente, che anche il parametro σ della distribuzione Log-Normale dipenda da ciò. Il parametro μ sembrerebbe invece prevalentemente legato al tasso di emissione della sorgente che emette la sostanza considerata. Per completezza, la *skewness* sk e la *kurtosis* $Kurt$ risultano pari a:

$$Sk = (e^{\sigma^2} + 2) \cdot \sqrt{e^{\sigma^2} - 1} = \frac{\sigma}{C_m} (e^{\sigma^2} + 2) \quad [23.18d]$$

$$Kurt = e^{4\sigma^2} + 2 \cdot e^{3\sigma^2} + 3 \cdot e^{2\sigma^2} - 3 \quad [23.18e]$$

La funzione di densità di probabilità $p(c)$ descrive le proprietà statistiche della funzione stocastica C con realizzazioni c . È però interessante ed utile considerare una nuova variabile stocastica con realizzazioni $\chi = c/C_m$ e cercare di riferire l'intera funzione di densità di probabilità all'intensità di concentrazione i_C . A tal proposito è fondamentale l'impiego del seguente Teorema della Statistica (Teorema del Cambio di Variabile) secondo cui:

se $f_X(x)$ è la funzione di densità di probabilità della variabile X con realizzazioni x , l'analoga funzione di densità relativa alla variabile stocastica $Y = g(X)$, con realizzazioni y è data da:

$$f_Y(y) = \left| \frac{d}{dy}(g^{-1}(y)) \right| \cdot f_X(g^{-1}(y)) \quad [23.19a]$$

dove $x = g^{-1}(y)$ è l'inversa di $y = g(x)$.

L'applicazione di questo Teorema consente di ottenere la funzione di densità di probabilità della variabile χ . Infatti:

$$\chi = g(c) = \frac{c}{C_m} \quad c = g^{-1}(\chi) = C_m \chi \quad [23.19b]$$

quindi:

$$p(\chi) = \frac{1}{\chi \sigma \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{[\ln(C_m \chi) - \mu]^2}{2\sigma^2} \right] \quad [23.19c]$$

che, ricordando la (23.18c), alla fine si riduce alla forma seguente:

$$p(\chi) = \frac{1}{\chi \cdot \sqrt{\ln(1 + i_c^2)} \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{\left[\ln \chi + \frac{1}{2} \ln(1 + i_c^2) \right]^2}{2 \ln(1 + i_c^2)} \right] \quad [23.19d]$$

Quindi, la distribuzione statistica della variabile χ dipende esclusivamente dall'intensità di concentrazione i_c . Ciò comporta che, se si considerano due generiche variabili stocastiche C_1 e C_2 , rispettivamente con media C_{m1} e C_{m2} e deviazione standard σ_1 e σ_2 e se entrambe sono distribuite secondo una Log-Normale, allora le due variabili $\chi_1 = c_1/C_{m1}$ e $\chi_2 = c_2/C_{m2}$ saranno distribuite secondo la medesima distribuzione Log-Normale se $i_{c1} = \sigma_1/C_{m1} = i_{c2} = \sigma_2/C_{m2}$.

Sulla base delle (23.18a), (23.18b) e (23.18c) è possibile riscrivere la relazione che esprime la Distribuzione Cumulata di una Log-Normale. Infatti, una volta definita la grandezza:

$$b = \sqrt{\ln(1 + i_c^2)} \quad [23.20a]$$

la relazione (23.17b) può essere riscritta nella forma seguente:

$$F(C^*) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[-\frac{\ln(C^*/C_m) + \frac{1}{2} b^2}{b\sqrt{2}} \right] \quad [23.20b]$$

Quindi la Distribuzione Cumulata espressa in questa forma dipende dall'intensità di concentrazione (attraverso il parametro b) e dal rapporto C^*/C_m che possiamo chiamare rapporto *Peak-to-Mean* p/m .

Disponendo di N misure C_i prese agli istanti t_i entro un tempo di mediazione T dell'ordine dello *spectral gap*, è immediato stimare in maniera campionaria il valore medio della serie di misure disponibili e la relativa deviazione standard σ_c e quindi anche il valore dell'intensità di concentrazione i_c . Per stimare i due parametri μ e σ della distribuzione Log-Normale a partire da N realizzazioni C_i si può procedere impiegando il *Metodo della Massima Verosimiglianza* secondo cui la stima di questi due parametri risulta pari a:

$$\hat{\mu} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln(C_i) \quad \hat{\sigma} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (\ln(C_i) - \hat{\mu})^2} \quad [23.21]$$

La Distribuzione di Weibull

Se si ipotizza, sulla base delle conoscenze di Letteratura, che la *PDF* propria della serie di misure istantanee di concentrazione possa essere ben rappresentata da una distribuzione di Weibull, allora tale *PDF* potrà essere espressa analiticamente come (Seinfeld e Pandis, 1998):

$$p(c) = \left(\frac{k}{\lambda}\right) \cdot \left(\frac{c}{\lambda}\right)^{k-1} \exp\left[-\left(\frac{c}{\lambda}\right)^k\right] \quad [23.22a]$$

dove i due parametri k e λ , sempre non negativi, rappresentano rispettivamente lo *shape parameter* e lo *scale parameter*. Naturalmente questa distribuzione è applicabile quando i valori della serie storica sono sempre non negativi come è il caso quando si tratta la concentrazione istantanea di una generica sostanza. Questa distribuzione di probabilità, a differenza della Log-Normale, presenta andamenti molto diversi a seconda, soprattutto, del valore assunto dallo *shape parameter*. Infatti, se per k dell'ordine di 0.5 la distribuzione sostanzialmente approssima una Distribuzione Esponenziale, quando k supera l'unità la distribuzione prende una forma simile ad una Log-Normale che, con l'ulteriore aumentare di k , tende ad una distribuzione Normale. È per questa sua *adattabilità* che la distribuzione risulta naturalmente appropriata a rappresentare il processo $C(t)$ nei diversi punti del dominio di interesse. Nella **Fig. 23.11** viene mostrato come la forma della distribuzione varia a seconda del valore assunto dal parametro k .

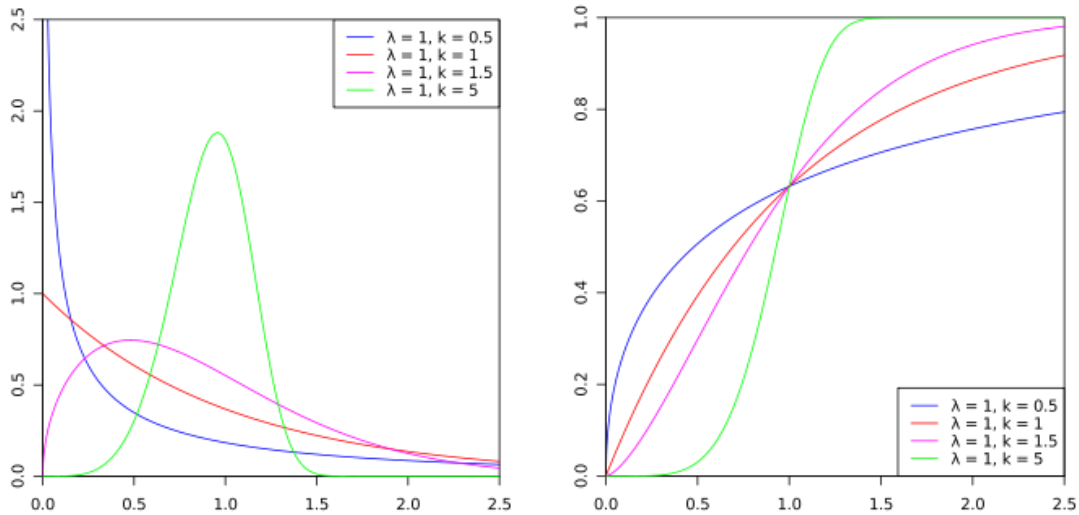


Fig. 23.11: distribuzioni Weibull (a sinistra) e relative cumulate (a destra) caratterizzate tutte da $\lambda = 1$ e diversi valori dello shape parameter k (Wikipedia)

La corrispondente Distribuzione Cumulata, cioè la probabilità che il valore di concentrazioni sia inferiore o uguale ad un valore C^* , nel caso di una distribuzione di Weibull risulta data dalla relazione analitica:

$$F(C^*) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{C^*}{\lambda}\right)^k\right] \quad [23.22b]$$

che, a differenza di ciò che capitava alla distribuzione Log-Normale, è analiticamente molto semplice.

Per ogni distribuzione di Weibull, il valore atteso (cioè il valor medio d'insieme) C_m e la relativa varianza σ_C^2 risultano espressi dalle relazioni:

$$C_m = E[c] = \lambda \cdot \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right) \quad [23.22c]$$

$$\sigma_C^2 = \lambda^2 \cdot \left[\Gamma\left(1 + \frac{2}{k}\right) - \left(\Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right) \right)^2 \right] \quad [23.22d]$$

In entrambe le relazioni è presente la funzione speciale Gamma di Eulero definita in termini integrali come:

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} x^{z-1} e^{-x} dx \quad [23.22e]$$

e per la quale sono disponibili approssimazioni numeriche efficienti (Abramowitz e Stegun, 1972), anche se in parecchi linguaggi di programmazione essa viene resa direttamente disponibile come funzione intrinseca.

L'intensità di concentrazione $i_c = \sigma_c / C_m$, sulla base delle due relazioni precedenti, risulta quindi espressa come:

$$i_c = \frac{\sigma_c}{C_m} = \left(\frac{\Gamma\left(1 + \frac{2}{k}\right)}{\Gamma^2\left(1 + \frac{1}{k}\right)} - 1 \right)^{1/2} \quad [23.22f]$$

un'equazione non lineare, quindi, tra k e i_c . È interessante notare come l'intensità di concentrazione sia funzione solo dello *shape parameter* k e quindi, come nel caso della Log-Normale, lo *shape parameter* dipende solo dal livello di turbolenza del PBL e dalla geometria sorgente-ricettore. Per completezza, la *Skewness* e la *Kurtosis* sono date dalle complesse relazioni:

$$Sk = \frac{\Gamma\left(1 + \frac{3}{k}\right) \lambda^3 - 3\mu\sigma^2 - \mu^3}{\sigma^3} \quad [23.22g]$$

$$Kurt = \frac{\lambda^4 \Gamma\left(1 + \frac{4}{k}\right) - 4Sk\sigma^3\mu - 6\mu^2\sigma^2 - \mu^4}{\sigma^4} \quad [23.22h]$$

La relazione matematica che esprime la Funzione di Densità Cumulata è notevolmente semplice in questo caso e perciò il p -esimo percentile C_p risulta semplicemente ed immediatamente deducibile da:

$$p = 1 - \exp\left[-\left(\frac{C_p}{\lambda}\right)^k\right] \quad [23.23a]$$

ottenendo:

$$C_p = \lambda[-\ln(1-p)]^{1/k} \quad [23.23b]$$

Nel caso in cui la serie temporale di concentrazioni istantanee risulti completa e priva di valori corrispondenti al fondo scala dello strumento, è possibile effettuare la stima campionaria dei due parametri k e λ nel modo seguente. In primo luogo, sulla base delle concentrazioni istantanee c_i si determini il *valore campionario* del valore atteso (media) e della varianza che risultano rispettivamente pari a:

$$M_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N c_i \quad M_2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (c_i - M_1)^2 \quad [23.24a]$$

Un possibile metodo per stimare i due parametri della distribuzione è stato suggerito da Seinfeld e Pandis (1998) e parte da fatto che l'intensità di concentrazione i_c è legata allo *shape parameter* k dalla relazione non lineare (23.22f) e quindi, almeno in linea di principio, k può essere stimato sulla base di un dato valore di intensità di concentrazione. La soluzione di questa equazione non lineare non è semplice vista la presenza della funzione speciale Gamma. Numericamente è possibile determinare la dipendenza funzionale tra i_c e k espressa dalla relazione precedente e, come si vede immediatamente dalla **Fig. 23.12**, tale dipendenza funzionale ricorda molto una dipendenza iperbolica, cosa che fa supporre critica una ricerca della soluzione dell'equazione impiegando metodi numerici. Sulla base di valori ottenuti con metodi numerici si è realizzata un'approssimazione della (23.22f) che risulta espressa come:

$$k = a \cdot i_C^b \quad [23.24b]$$

dove $a = 1.076$ e $b = -1.047$. Una relazione analoga è stata proposta da Oetli e Ferrero (2017) ma con i coefficienti $a = 1.000$ e $b = -1.086$. Nella Fig. 23.12 la relazione vera esistente tra k e i_C (curva nera) viene messa a confronto con l'approssimazione precedente (curva rossa) e, come si nota, le differenze tra le due sono sostanzialmente marginali. Il risultato finale fin qui ottenuto è che, una volta nota l'intensità di concentrazione i_C stimata in maniera campionaria dalle misure prodotte dall'analizzatore, si ottiene immediatamente attraverso l'approssimazione (23.22c) il valore dello *shape parameter* della distribuzione di Weibull. Una volta noto lo *shape parameter* k , il parametro λ lo si stima dalla relazione (23.24bc) sulla base del valore atteso C_m della concentrazione. In pratica si ha che:

$$\lambda = \frac{C_m}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)} \quad [23.24c]$$

A questo punto, dalla serie completa delle N misure di concentrazione sono stati stimati in maniera campionaria i due parametri della PDF.

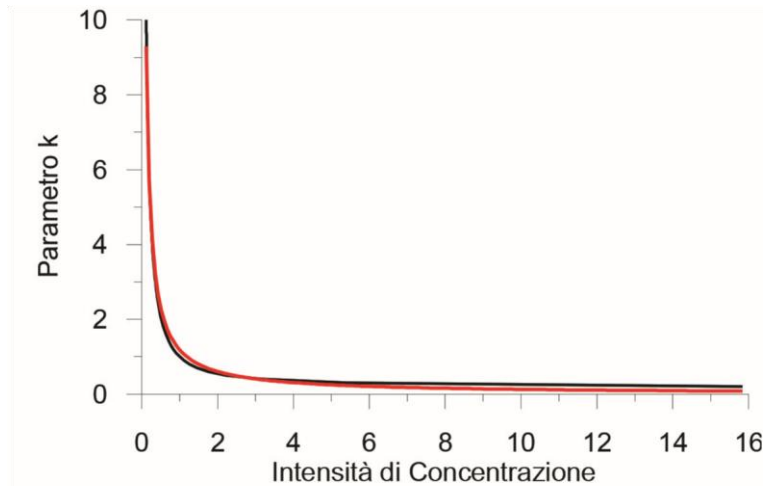


Fig. 23.12: confronto tra la relazione vera dell'intensità di concentrazione e lo shape parameter k Weibull (curva nera) e l'approssimazione (23.24b)

Un metodo alternativo piuttosto comodo passa attraverso la stima campionaria di due percentili, per esempio il 25° ed il 75°. Infatti, noti p_L e p_H (per esempio 0.25 e 0.75) e le concentrazioni relative C_L e C_H , dalla (23.23b) si giunge facilmente alla stima dei parametri della distribuzione impiegando le relazioni:

$$k = \frac{\ln\left(\frac{\ln(1-p_L)}{\ln(1-p_H)}\right)}{\ln\left(\frac{C_L}{C_H}\right)} \quad [23.25a]$$

$$\lambda = -\frac{C_L + C_H}{(\ln(1-p_L))^{1/k} + (\ln(1-p_H))^{1/k}} \quad [23.25b]$$

La Distribuzione Gamma

Molto spesso nei lavori di ricerca in cui si studiano le fluttuazioni della concentrazione, soprattutto in quelli di tipo modellistico, la concentrazione istantanea c di uno scalare passivo è vista come un processo stocastico caratterizzato da una densità di probabilità di tipo Gamma. Proprio per la sua notevole importanza nell'ambito modellistico, è opportuno trattare qui anche questo tipo di distribuzione di probabilità che, pur presentando notevoli complessità matematiche, è

estremamente versatile nel descrivere le varie forme con cui si presenta la variabile stocastica *concentrazione istantanea*.

In generale, una variabile stocastica C distribuita secondo una distribuzione Gamma e con realizzazione c presenta una densità di probabilità analiticamente espressa dalla relazione:

$$p(c) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \cdot c^{\alpha-1} \exp[-\beta \cdot c] \quad [23.26a]$$

dove α è lo *shape parameter* e β il *rate parameter*. Nella **Fig. 23.13** vengono mostrate alcune distribuzioni Gamma caratterizzate da differenti valori di *shape parameter* e di *rate parameter*. È necessario notare che nella figura lo *shape parameter* è indicato come k mentre $\theta = 1/\beta$. Come si nota, le forme della distribuzione così ottenute sono ben diverse tra loro, e ciò mostra l'adattabilità straordinaria della distribuzione Gamma. Infatti, quando il parametro α (k nella convenzione adottata in figura) non è inferiore all'unità, la PDF (23.26a) tende ad una forma esponenziale, mentre al diminuire di α (e quindi di k) essa tende ad una forma sempre più a campana, prima approssimando una Log-Normale e successivamente una Normale.

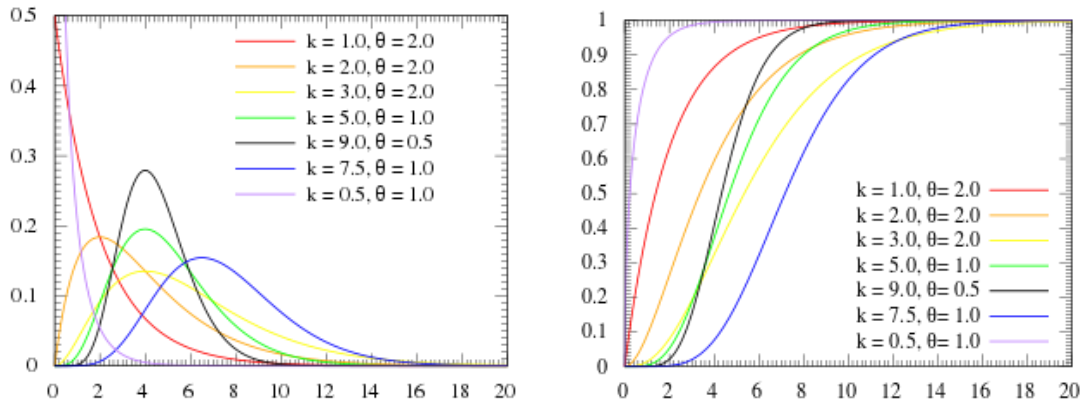


Fig. 23.13: distribuzioni Gamma e relative cumulate caratterizzate da diversi valori per i parametri $k = \alpha$ e $\theta = 1/\beta$ (Wikipedia)

È semplice verificare che se una variabile stocastica C è distribuita secondo una distribuzione Gamma, allora il relativo valore atteso C_m e la relativa varianza σ_C^2 risultano legate ai due parametri α e β dalle relazioni:

$$C_m = \frac{\alpha}{\beta} \quad [23.26b]$$

$$\sigma_C^2 = \frac{\alpha}{\beta^2} \quad [23.26c]$$

Utilizzando, poi, queste relazioni, si nota immediatamente come ci sia un legame diretto tra l'intensità di concentrazione i_C e lo *shape parameter* α e tale relazione risulta pari a:

$$\alpha = \frac{1}{i_C^2} \quad [23.26d]$$

È altrettanto semplice verificare che:

$$\beta = \frac{\alpha}{C_m} \quad [23.26e]$$

Quindi, come nel caso della distribuzione di Weibull, lo *shape parameter* della distribuzione dipende esclusivamente dal livello di turbolenza del PBL e dalla geometria sorgente-ricettore.

È importante ora considerare la *skewness* e la *Kurtosis*. Tali parametri sono legati al solo *shape parameter* α dalle relazioni:

$$Sk = \frac{2}{\sqrt{\alpha}} \quad Kurt = \frac{6}{\alpha} + 3 \quad [23.26f]$$

È facile mostrare come questi parametri siano legati tra loro ed all'Intensità di Concentrazione i_c . Infatti, si ha che:

$$Sk = 2i_c \quad Kurt = \frac{3}{2}Sk^2 + 3 \quad [23.26g]$$

cioè sono valide le relazioni generali:

$$Sk = a_1(i_c)^{a_2} \quad Kurt = b_1Sk^{b_2} + b_3 \quad [23.26h]$$

con $a_1 = 2$, $a_2 = 1$, $b_1 = 1.5$, $b_2 = 2$ e $b_3 = 3$. Nironi et al. (2015) hanno condotto un'estensiva indagine in galleria del vento (quindi in situazioni sostanzialmente adiabatiche) volta ad esplorare le caratteristiche statistiche delle fluttuazioni di concentrazione ed hanno ancora una volta rilevato come la forma della *PDF* muti con la distanza sottovento (ed anche con le caratteristiche di emissione). Comunque, dall'insieme delle numerosissime misure realizzate emergeva con chiarezza che complessivamente le fluttuazioni di concentrazione erano ottimamente descritte da una Distribuzione Gamma del tipo (23.26a). Inoltre, dalle misure è stato loro possibile ottenere sia il valor medio C_m che il *momento secondo centered* (la varianza, quindi) σ_c^2 , il *momento terzo centered* m^3 ed il *momento quarto centered* m^4 ed hanno verificato, inoltre, come tra l'intensità di concentrazione $i_c = \sigma_c/C_m$, la *Skewness* $Sk = m^3/\sigma_c^3$ e la *Kurtosis* $Kurt = m^4/\sigma_c^4$ valevano le relazioni (23.26h) con a_1 , a_2 , b_1 , b_2 e b_3 pari rispettivamente a 2.01, 0.98, 1.67, 1.97 e 2.99, valori molto prossimi ai valori di 2, 1, 1.5 2 e 3 che questi parametri dovrebbero avere quando il processo stocastico è realmente descritto da una distribuzione Gamma. Tutto ciò sembra supportare l'esistenza di una funzione universale per la *PDF* delle concentrazioni istantanee che può essere convenientemente modellata da una famiglia di distribuzioni Gamma come suggerito anche da Villermaux e Duplant (2003), Duplant e Villermaux (2008), Yee e Skvortsov (2011) e Efthimiou et al. (2016).

A questo punto è possibile riformulare la relazione che esprime matematicamente la *PDF* (23.26a) sostituendo al parametro β la (23.26e) e introducendo il rapporto χ tra la generica concentrazione c e C_m . Dopo semplici passaggi algebrici si ottiene che la *PDF* per la variabile stocastica C diventa:

$$p(c) = \frac{\alpha^\alpha}{\Gamma(\alpha) \cdot C_m} \cdot \chi^{\alpha-1} \exp[-\alpha \cdot \chi] \quad [23.27a]$$

Sulla base di ciò, ricordando il noto Teorema della Statistica (il Teorema del Cambio di Variabile), la *PDF* per la variabile stocastica χ risulta quindi pari a:

$$p(\chi) = \frac{\alpha^\alpha}{\Gamma(\alpha)} \cdot \chi^{\alpha-1} \exp[-\alpha \cdot \chi] \quad [23.27b]$$

quindi la variabile χ risulta distribuita secondo una distribuzione Gamma con parametri $\alpha = \beta$. Questa relazione che esprime le caratteristiche statistiche della variabile χ mostra che anch'essa risulta distribuita secondo una Gamma caratterizzata dall'unico parametro α . Ricordando la (23.26d) che pone in relazione α con i_c , è possibile ora riscrivere la funzione di densità come:

$$p(\chi) = \frac{(i_c^2)^{-i_c^{-2}}}{\Gamma(1/i_c^2)} \cdot \chi^{\frac{1-i_c^2}{i_c^2}} \exp\left[-\frac{\chi}{i_c^2}\right] \quad [23.27c]$$

Quindi, la *PDF* del rapporto $\chi = c/C_m$ ha come unico parametro l'intensità di concentrazione i_c .

I generici momenti di ordine n possono essere ottenuti tutti, una volta noto il momento del primo ordine (il valore medio), dalla relazione:

$$\overline{c^n} = \int c^n p(c) \cdot dc = \overline{c}^n \frac{\Gamma(n + \alpha)}{\alpha^n \Gamma(\alpha)} \quad [23.28a]$$

cioè:

$$\bar{c}^n = \bar{c}^n \frac{\Gamma\left(n + \frac{1}{\bar{l}_c^2}\right)}{\left(\frac{1}{\bar{l}_c^2}\right)^n \Gamma\left(\frac{1}{\bar{l}_c^2}\right)} \quad [23.28b]$$

Se la variabile C è distribuita secondo una Gamma con parametri α e β , la rispettiva Distribuzione Cumulata per un dato valore C^* è pari a:

$$F(C^*) = \frac{\gamma(\alpha; \beta \cdot C^*)}{\Gamma(\alpha)} = P(\alpha; \beta \cdot C^*) \quad [23.29]$$

dove con $P(\alpha; \beta C^*)$ si è indicata la Funzione Gamma Incompleta (Press e al., 1992).

È ora opportuno ricordare che una distribuzione Gamma Standardizzata è una distribuzione Gamma in cui $\beta = 1$. Se ξ è una variabile stocastica distribuita secondo una tale *PDF*, allora la relativa distribuzione cumulata risulta pari a:

$$F(\xi^*) = \frac{\gamma(\alpha; \xi^*)}{\Gamma(\alpha)} = P(\alpha; \xi^*) \quad [23.30]$$

Si ipotizzi che per un valore ξ^* la relativa probabilità cumulata sia $F(\xi^*)$. Allora, per una generica variabile stocastica C tale che $C = \beta \xi$ la probabilità cumulata $F(\xi^*)$ la si ha quando $C^* = \beta \xi^*$.

Per concludere, è necessario individuare un metodo campionario per la stima dei parametri α e β della distribuzione Gamma a partire da N campioni C_i ottenuti sperimentalmente. Il metodo, che si dimostra non essere sempre l'ottimale ma che è decisamente il più semplice, consiste nella stima campionaria di C_m e di σ_C^2 . Una volta noto valor medio e varianza, dalla risoluzione del semplice sistema costituito dalle relazioni (23.26b) e (23.26c) si giunge immediatamente ad una stima campionaria dei due parametri della distribuzione. Questo metodo è ragionevolmente accurato quando (Wilks, 2011) lo *shape parameter* α è elevato (indicativamente quando $\alpha > 10$). Diversamente, sarebbe inevitabile utilizzare per la stima dei parametri il principio della Massima Verosimiglianza di non semplice applicazione. Per aggirare questa difficoltà pratica, Wilks (2011) suggerisce che a tale scopo possono essere impiegate due approssimazioni che conducono alla stima dello *shape parameter* α molto vicina alla stima che si otterrebbe col Metodo della Massima Verosimiglianza. Se si indicano con x_i delle generiche realizzazioni di una variabile stocastica X distribuita secondo una Gamma ed N è il numero complessivo di tali realizzazioni, entrambi questi metodi impiegano la semplice statistica seguente:

$$D = \ln(\bar{x}) - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln(x_i) \quad [23.31a]$$

La prima approssimazione, nota come Approssimazione di Thom, giunge ad affermare che una buona stima per lo *shape parameter* α risulta essere la seguente:

$$\hat{\alpha} = \frac{1 + \sqrt{1 + 4D/3}}{4D} \quad [23.31b]$$

La seconda approssimazione è nota come Approssimazione di Greenwood e Durand. Secondo essa, una volta stimata la statistica D secondo la (23.31a), se $0 \leq D \leq 0.5772$, allora la stima dello *shape parameter* la si ottiene usando la relazione:

$$\hat{\alpha} = \frac{0.5000876 + 0.1648852D - 0.0544274D^2}{D} \quad [23.31c]$$

mentre, se $0.5772 < D \leq 17.0$, vale la relazione seguente:

$$\hat{\alpha} = \frac{8.898919 + 9.059950D + 0.9775373D^2}{17.79728D + 11.968477D^2 + D^3} \quad [23.31d]$$

Una volta nota la stima per lo *shape parameter* α , la stima del parametro β la si ottiene impiegando la relazione:

$$\hat{\beta} = \bar{x}/\hat{\alpha} \quad [23.31e]$$

Da quanto è emerso dall'insieme delle attività sperimentali, la Distribuzione Gamma, più ancora della Distribuzione Weibull, sembra essere un ottimo modello per la *PDF Universale* che si ipotizza descrivere il processo stocastico della concentrazione istantanea. Il problema pratico insito nella scelta della Distribuzione Gamma sta soprattutto nella difficile invertibilità della sua Distribuzione Cumulata che, come vedremo tra poco, è necessaria per la determinazione dei percentili.

23.3 IL PICCO DI CONCENTRAZIONE E ALTRI PARAMETRI STATISTICI RILEVANTI

Ai fini tossicologici e di molestia olfattiva è di fondamentale importanza la conoscenza (sperimentale e/o modellistica) del *picco di concentrazione* di un gas tossico o odorigeno la cui definizione è tutt'altro che immediata. In prima approssimazione, se la concentrazione di picco supera una certa soglia allora esiste una elevata probabilità che l'organismo umano esposto presenti patologie più o meno gravi, più o meno reversibili e più o meno immediate. Ciò in prima approssimazione. Nella realtà, riveste un ruolo importante non solo l'entità dei picchi di concentrazione, ma anche la loro frequenza e la loro durata.

Il nostro particolare interesse è la stima per via modellistica dei picchi di concentrazione e della loro statistica e su ciò ci concentreremo. Come vedremo immediatamente, ci sono vari modi di definire (e quindi di stimare) le concentrazioni di picco e la loro statistica, cosa che tratteremo nel dettaglio tra poco. Prima però sono necessarie alcune premesse importanti.

Poniamoci in un punto $P(x)$ dello spazio ed ipotizziamo che in una finestra temporale di durata T la concentrazione istantanea $C(t)$ di un generico gas (tossico o odorigeno) si comporti come un processo stocastico stazionario ed ergodico. Ipotizziamo, inoltre, che nel punto P sia funzionante un analizzatore del gas considerato che fornisce con una frequenza di campionamento f_c un valore di concentrazione. Quindi nella finestra temporale di osservazione saranno disponibili $N = T \cdot f_c$ valori misurati di concentrazione del gas $C^m(t_i)$ agli istanti $t_i = t_0 + i/f_c$ ($i = 1, 2, \dots, N$). Se il tempo caratteristico che definisce la dinamica del sensore, ipotizzato come uno strumento del primo ordine, è sufficientemente piccolo, C^m può essere considerato realisticamente come il valor medio della concentrazione istantanea nell'intervallo temporale $1/f_c$. Inoltre, se f_c è elevata (diciamo 1 Hz), allora è possibile ipotizzare realisticamente che $C^m(t_i) = C(t_i)$, cioè che il valore di concentrazione misurato ad un istante coincida agli effetti pratici con il valore istantaneo di concentrazione nel medesimo istante. Ma ciò che abbiamo effettivamente a disposizione è una delle *possibili infinite realizzazioni* del processo stocastico $C(t)$ compatibile con le condizioni meteorologiche e micrometeorologiche che caratterizzano il *PBL* nella finestra di osservazione considerata. Da questa realizzazione possiamo stimare in maniera campionaria il valor medio e la varianza del processo che, con alcuni *caveat*, possiamo ritenere coincidenti con quelli veri visto che il processo considerato è stato ritenuto stazionario ed ergodico. Possiamo anche stimare momenti di ordine superiore e anch'essi, con opportuna cautela, possono essere ritenuti coincidenti con gli analoghi momenti di $C(t)$. Da questa realizzazione possiamo determinare con molta precisione anche il valor massimo di concentrazione $C_{\max}$, quindi il *picco di concentrazione*, che però non può essere considerato il valore di picco del processo $C(t)$ visto che lo abbiamo ottenuto da una singola realizzazione ed è quindi una proprietà di quella sola realizzazione. Questo è il problema attorno a cui ruota la *Statistica dei Valori Estremi*!

Dal punto di vista sperimentale $C_{\max}$ è effettivamente la concentrazione di picco rilevato in quella finestra temporale in cui il *PBL* si trovava in ben precise condizioni sia di moto medio che di livello di turbolenza. E se il gas era un gas odorigeno e $C_{\max}$ era inferiore alla soglia

olfattiva, effettivamente il fastidio arrecato alla popolazione era irrilevante. Ma nulla garantisce che nelle stesse condizioni meteorologiche e micrometeorologiche, con una finestra temporale di analoga ampiezza e con il medesimo analizzatore ritroveremo un'altra volta il valore $C_{\max}$: potremmo avere una concentrazione di picco maggiore o minore. Chi lo può sapere? Quindi per un controllore della molestia olfattiva, l'evento registrato non ha causato fastidio, ma se ci si pone il problema di prevedere in termini modellistici se, dove, quando e di che entità potrà essere il picco di concentrazione sottovento a un impianto in determinate condizioni di emissione e in ben precise condizioni meteorologiche e micrometeorologiche, il problema è completamente aperto. È necessario, quindi, definire in qualche modo il *picco di concentrazione* e legarlo indissolubilmente alle conoscenze del processo stocastico $C(t)$ che si riescono ad ottenere in maniera campionaria. Nei punti che seguono introdurremo alcune definizioni operative di *picco di concentrazione*. Concluderemo, poi, discutendo ulteriori parametri atti a caratterizzare gli eventi di picco.

23.3.1 IL PICCO COME VALORE ESTREMO

La prima definizione di concentrazione di picco, di fatto la più naturale, è costituita dal valore massimo possibile che è pensabile riscontrare in un punto sottovento ad un'emissione in una situazione meteorologica e micrometeorologica ben precisa e questa definizione è stata quella presa in considerazione nei lavori di Bartzis e al. (2008) e Efthimiou e al. (2015). Prima presentiamo l'idea modellistica ponendoci da un punto di vista sperimentale e successivamente la *traduciamo* in un contesto modellistico.

Si consideri la concentrazione istantanea $C(t)$ di un gas (non necessariamente tossico o odorigeno) rilevata in un punto sottovento all'emissione per un tempo idealmente infinito e si ipotizzi che $C(t)$ sia un processo stocastico stazionario ed ergodico. Ipotizziamo, poi, di impiegare un analizzatore in grado di rilevare $C(t)$ con una frequenza di campionamento f_c e di restituire ad ogni $\Delta\tau = 1/f_c$ un valore di concentrazione $C(\Delta\tau)$ pari al valore medio di $C(t)$ nell'intervallo di campionamento $\Delta\tau$. Almeno idealmente, da questa serie storica infinita sarà possibile ottenere il valor medio di concentrazione $\bar{C}$ ed il Tempo Euleriano di Scala T_E . Inoltre, è individuabile anche un valore massimo ben preciso $C_{\max}(\Delta\tau)$ che inevitabilmente dipenderà da $\Delta\tau$ e quindi dalla frequenza di campionamento adottata e dalle caratteristiche dinamiche dell'analizzatore con cui si misura la concentrazione. In effetti, se il tempo di campionamento invece di essere $\Delta\tau$, fosse $\Delta T > \Delta\tau$, la nuova serie storica presenterebbe lo stesso valor medio ed il medesimo Tempo di Scala, ma un valore estremo $C_{\max}(\Delta T) < C_{\max}(\Delta\tau)$. All'aumentare di ΔT , $C_{\max}(\Delta T)$ tenderà rapidamente al valor medio $\bar{C}$, quindi il rapporto $C_{\max}(\Delta\tau)/C_{\max}(\Delta T)$ tenderà a $C_{\max}(\Delta\tau)/\bar{C}$ quando ΔT tenderà all'infinito o, in termini pratici, quando ΔT sarà pari ad un multiplo sufficientemente elevato di T_E .

Bartzis e al (2008), basandosi sulle osservazioni teoriche di Venkatram (2002) e sui risultati sperimentali in aria ottenuti da Lung e al. (2002), sono giunti alla conclusione che $C_{\max}(\Delta\tau)$ poteva essere legato alla concentrazione media $\bar{C}$ e all'intensità di concentrazione i_c dalla relazione semiempirica seguente:

$$\frac{C_{\max}(\Delta\tau)}{\bar{C}} = 1 + b \cdot i_c^2 \cdot \left(\frac{\Delta\tau}{T_E}\right)^{-n} \quad [23.32]$$

dove b ed n sono delle costanti da individuare sperimentalmente che, alla luce delle evidenze sperimentali non sembrano dipendere dalle condizioni di turbolenza del PBL. Si noti che la (23.32) fornisce una relazione diretta tra il *Peak-to-Mean* $C_{\max}(\Delta\tau)/\bar{C}$ e l'intensità di concentrazione. Prima di procedere vale la pena sottolineare che tutti i ragionamenti, pur se semiempirici, sono stati sviluppati nell'ipotesi che fosse possibile disporre di una serie infinita di valori di concentrazione mediati sul tempo di campionamento $\Delta\tau$. Nella realtà, ciò che si può realisticamente avere a disposizione è una serie finita di valori di concentrazione che, però, spesso è relativamente estesa nel tempo. Se, per esempio, si considera una finestra temporale di osservazione del

fenomeno di un'ora ed una frequenza di campionamento di 1 Hz, il numero di campioni disponibili è pari a 3600, comunque piuttosto elevato.

La campagna sperimentale FLADIS (Nielsen e al, 1994; Nielsen e Ott, 1996) in cui veniva misurata la concentrazione al suolo prodotta da rilasci di ammoniaca ha prodotto un notevole numero di dati sperimentali da cui Bartzis e al. (2008) hanno potuto verificare la bontà della correlazione semiempirica (23.32) per il *Peak-to Mean* $C_{max}(\Delta\tau)/\bar{C}$. Elaborando con tecniche di regressione lineare le informazioni disponibili, essi hanno ottenuto per i due coefficienti numerici b e n rispettivamente i valori 1.507 ($\sigma_b = 0.088$) e 0.302 ($\sigma_n = 0.036$). Efthimiou e al. (2015) hanno approfondito l'indagine impiegando il database dell'Esperimento MUST (Yee e Biltoft, 2004) ed hanno riconfermato la bontà della correlazione semiempirica (23.32) evidenziando, però, la variabilità presentata dai due parametri b e n . Nella **Fig. 23.14** viene mostrata la densità di probabilità campionaria ottenuta per il parametro b (grafico di sinistra, in cui il parametro b viene indicato come β) ed il parametro n (grafico di destra). Come dimostrato dagli Autori, entrambi i parametri non sono in realtà delle costanti, ma si distribuiscono secondo una Densità di Probabilità Gamma e presentano un valor medio pari rispettivamente a 1.72 ($\sigma_b = 1.04$) e 0.31 ($\sigma_n = 0.15$). Di fatto i valori medi ottenuti dal database MUST non si discostano significativamente da quelli ottenuti da Bartzis e al. (2008) dalla campagna sperimentale FLADIS.

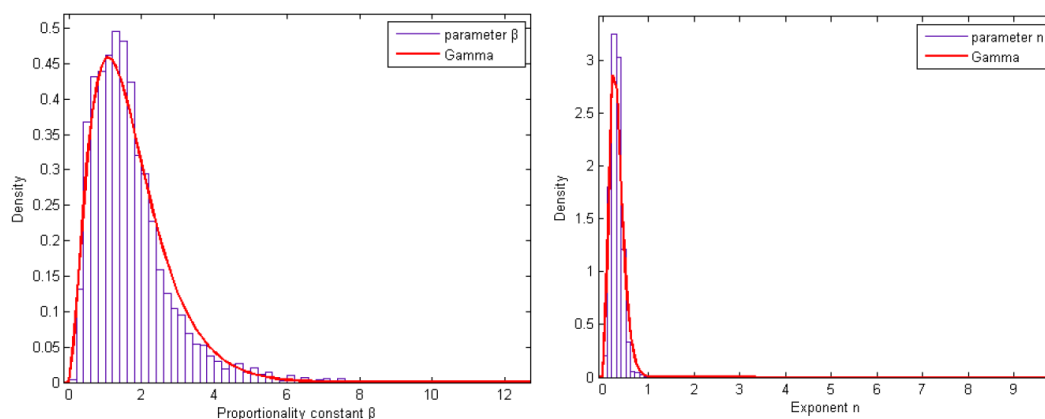


Fig. 23.14: distribuzione di probabilità campionaria dei parametri b (a sinistra) e n (a destra) presenti nella relazione (23.32) (Efthimiou e al. 2015)

La relazione semiempirica (23.32) dal punto di vista fisico fornisce un valore di concentrazione massima, e quindi di *Peak-to-Mean*, riscontrabile *mediamente* nelle misure realizzate in un punto dello spazio ma non il valore estremo della concentrazione nel senso della Statistica degli Estremi. Ciò è dovuto a molti fattori, tra cui non è trascurabile il fatto che le serie storiche impiegate erano necessariamente di estensione finita. Bartzis e al. (2015) hanno studiato estesamente il problema. Il punto di partenza sperimentale era ancora una volta il database dell'Esperimento MUST, condotto in atmosfera, a cui si sono aggiunte le numerosissime misure raccolte in galleria del vento in cui era collocato un modello semi-idealizzato di ambiente urbano (Michel_Stadt), misure che fanno parte del database online di validazione CEDVAL-LES. Gli Autori hanno ipotizzato che tale variabile fosse distribuita secondo una Distribuzione Beta adatta a trattare variabili stocastiche (Wilks 2011) limitate inferiormente e superiormente. Senza entrare nei dettagli, impiegando complesse tecniche statistiche sono giunti alla conclusione che il valore estremo della concentrazione massima, e quindi del *Peak-to-Mean*, poteva ancora essere stimato impiegando la relazione (23.32), purché:

- il parametro n mantenesse il valore 0.3
- mentre il parametro b doveva essere posto pari a 9.

Questo valore *estremo* per b era in realtà già suggerito dalla **Fig. 23.14** (parte sinistra) in cui si

nota chiaramente come la *coda* della Distribuzione Gamma che rappresenta la distribuzione statistica di b sia di fatto nulla per $b > 8$.

Utilizzare la relazione semiempirica (23.32) in campo è relativamente semplice. Basta raccogliere le misure di concentrazione prodotte da un analizzatore a risposta relativamente veloce e alla frequenza f_c facendo sì che il tempo caratteristico di risposta dell'analizzatore sia inferiore al tempo di campionamento $1/f_c$. Dalle misure raccolte è immediato stimare in modo campionario il valor medio, la varianza e quindi l'intensità di concentrazione, oltre ad individuare il valore massimo di concentrazione presente nelle serie discreta di misure considerate. Inoltre, una volta stimata la funzione di autocorrelazione della concentrazione misurata è possibile, con qualche attenzione, determinare il Tempo Caratteristico Euleriano. A questo punto, oltre al valore massimo di concentrazione campionario (quello desumibile dalle misure raccolte), dalla (23.32) si ottiene anche il *Peak-to-Mean* che potremmo chiamare, anche se in maniera scorretta, più probabile utilizzando la (23.32) con $b = 1.5$ ed il *Peak-to-Mean Estremo* impiegando la (23.32) questa volta con $b = 9$.

Di maggior interesse, anche se non immediato, è l'impiego della metodologia di Bartzis in termini modellistici. In pratica si può procedere nel modo seguente:

1. si consideri un punto sottovento all'emissione e siano note le caratteristiche meteorologiche e micrometeorologiche attive nell'istante di cui si vuole la ricostruzione o la previsione modellistica. In particolare, sia nota la velocità media del vento U alla quota di misura z (dove è posto il punto ricettore) ed il parametro di stabilità $\zeta = z/L$;
2. si stabilisca il valore di $\Delta\tau$. Dovendo studiare *a priori* e non sperimentalmente l'impatto dalla presenza della sostanza potenzialmente dannosa, è naturale utilizzare un $\Delta\tau$ proporzionale alla durata di un atto respiratorio. Prudenzialmente probabilmente conviene porre $\Delta\tau = 1$ s;
3. a seconda della complessità della situazione che si sta studiando, si selezioni uno dei modelli per la stima e la previsione della concentrazione media $\bar{C}$ del gas descritti ai capitoli 19, 20, 21 o 22. Inoltre, con uno dei modelli proposti nel seguito di questo Capitolo si stimi nello stesso punto la varianza σ_C^2 della concentrazione istantanea. In questo modo è immediata anche la stima dell'intensità di concentrazione i_C ;
4. più complessa è la stima del Tempo Euleriano di Scala T_E . A tal proposito conviene ricordare che tra la densità spettrale $S_{cc}(f)$ di una grandezza scalare C (f è la frequenza naturale in Hz), la varianza dello scalare σ_C^2 ed il Tempo Euleriano di Scala T_E deve valere la relazione (Kaimal e Finnigan, 1994) seguente:

$$T_E = \frac{S_{cc}(f=0)}{4\sigma_C^2} \quad [23.33a]$$

Facendo riferimento a van Dijk e al. (2004) ed indicando con n la frequenza normalizzata definita come $n = fz/U$, nelle situazioni convettive ($\zeta < 0$) lo spettro logaritmico dello scalare normalizzato (cioè il cui integrale nell'intera banda spettrale è unitario) è pari a:

$$fS_{cc}(f) = \frac{14.94n}{(1 + 24n)^{5/3}} \quad [23.33b]$$

mentre nelle situazioni stabili ($\zeta > 0$) si ha che:

$$fS_{cc}(f) = \frac{n}{A + B \cdot n^{5/3}} \quad [23.33c]$$

$$A = 0.0961 + 0.644\zeta^{0.6} \quad B = 3.124 \cdot A^{-2/3}$$

Dato che la densità spettrale considerata è normalizzata e che la varianza altro non è che l'integrale della densità spettrale nell'intera banda spettrale, da tutto ciò alla fine si ha che

il Tempo Euleriano di Scala può essere stimato come:

$$\begin{aligned} T_E &= 14.94 \frac{z}{U} && \text{per } \zeta < 0 \\ T_E &= \frac{z}{A \cdot U} && \text{per } \zeta > 0 \end{aligned} \quad [23.33d]$$

5. la stima della concentrazione massima nel ricettore sottovento all'emissione e all'istante considerato e quindi anche il relativo valore di *Peak-to-Mean* saranno stimabili con la relazione semiempirica (23.32) in cui si pone il valore $n = 0.31$. Se al parametro b si attribuisce il valore 1.5 si otterrà il *valore più probabile per il Peak-to-Mean*, mentre se si è interessati al *valore estremo* di *Peak-to-Mean* si porrà $b = 9$.

Questa metodologia estremamente interessante è stata utilizzata frequentemente nello studio dei rilasci accidentali di interesse tossicologico (si veda per esempio Efthimiou et al. 2015) ma non nello studio della molestia olfattiva anche se nulla lo impedirebbe.

23.3.2 IL PICCO COME PERCENTILE DELLA FUNZIONE DI DENSITÀ DI PROBABILITÀ

Nella maggior parte dei lavori che studiano la molestia olfattiva il *picco di concentrazione* viene identificato con un opportuno percentile (il 90°, il 95° o il 99°) della Funzione di Densità di Probabilità (*PDF*) della concentrazione istantanea $C(t)$. Quando si realizzano misure in campo e si raccolgono con frequenza di campionamento f_c le misure di concentrazione prodotte da un sensore con dinamica appropriata, ottenere il percentile voluto in modo campionario non è certo un problema.

Ben diverso è il caso in cui si debba impiegare uno strumento modellistico. In questo caso, per prima cosa è necessario stabilire quale sia la *PDF* da utilizzare. Come abbiamo visto, le evidenze sperimentali supportano l'esistenza di una *PDF Universale* che, in pratica, può essere identificata o nella Distribuzione Log-Normale, o nella Distribuzione di Weibull o nella Distribuzione Gamma. Quest'ultima sembra essere la candidata più promettente, anche se la più complessa dal punto di vista matematico. Si noti che le tre distribuzioni candidate sono tutte distribuzioni a due parametri e quindi completamente identificabili una volta nota il valor medio e la varianza della concentrazione istantanea. In pratica per poter ottenere il *Peak-to-Mean* in un punto ricettore sottovento ad un'emissione, in generale si procede nel modo seguente:

1. si stimano con appropriati modelli nel punto ricettore considerato il valor medio di concentrazione $\bar{C}$ e la varianza σ_C^2 . In questo modo risulta stimata pure l'intensità di concentrazione i_C ;
2. si scelga una delle tre *PDF* candidate a rappresentare la *PDF* Universale. È consigliabile propendere per una Distribuzione Weibull o meglio per una Distribuzione Gamma;
3. si stimano i parametri della distribuzione. Al punto 23.2.2.3 sono stati dati i metodi per realizzare ciò;
4. si determini analiticamente (o numericamente) il valore C^p del p -esimo percentile;
5. il *Peak-to-Mean* caratteristico del ricettore nel periodo di osservazione considerato è il rapporto $R_p = C^p / \bar{C}$

Qui di seguito si forniscono tutte le informazioni necessarie alla stima del p -esimo percentile sia per una distribuzione Log-Normale che una Distribuzione Weibull e Gamma.

23.3.2.1 Il Percentile per una Distribuzione Log-Normale

La distribuzione Log-Normale è sicuramente la più semplice distribuzione che si possa considerare, fisicamente compatibile con la descrizione della statistica delle fluttuazioni di concentrazione. Tuttavia, tra le *PDF* considerate, questa è quella più *rigida* e la sua variazione di forma con il variare dei due parametri che la caratterizzano è relativamente limitata. Probabilmente essa può rappresentare meglio ciò che accade in *campo lontano*.

Se si ipotizza che la concentrazione istantanea di uno scalare passivo sia una variabile stocastica distribuita secondo una Log-Normale con parametri μ e σ , le proprietà matematiche della distribuzione consentono di ottenere una relazione analitica per la Distribuzione Cumulata data dalla relazione (23.17b). Normalmente il percentile p considerato è uno dei valori seguenti: 0.9, 0.95, 0.99, 0.999. Come si è visto, la Distribuzione Cumulata può essere scritta non solo in funzione dei parametri μ e σ della distribuzione, ma anche in funzione del valore atteso della concentrazione C_m e dell'intensità di concentrazione i_C . Infatti, è facile verificare che, detta C_p la concentrazione corrispondente al percentile p , la distribuzione cumulata può essere riscritta nella forma seguente, del tutto equivalente alla forma originaria:

$$F(C_p) = p = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[-\frac{\ln(C_p/C_m) + \frac{1}{2} b^2}{b\sqrt{2}} \right] \quad [23.34a]$$

dove:

$$b = \sqrt{\ln(1 + i_C^2)} \quad [23.34b]$$

Questa è una relazione non lineare ed implicita che lega tra loro il rapporto C_p/C_m (cioè *Peak-to-Mean p/m*), che è la variabile dipendente, e l'intensità di concentrazione $i_C = \sigma_C/C_m$, che è la variabile indipendente stimata da un modello o derivata dalle misure raccolte. Il problema matematico che ci si pone nell'impiego operativo della relazione precedente è quindi quello di trovare il valore x_* definito come:

$$x_* = -\frac{\ln\left(\frac{C_p}{C_m}\right) + \frac{1}{2} b^2}{b\sqrt{2}} \quad [23.35a]$$

per cui vale la relazione:

$$2p = \operatorname{erfc}(x_*) \quad [23.35b]$$

cioè:

$$x_* = \operatorname{erfc}^{-1}(2p) \quad [23.35c]$$

Come noto, non esiste una forma analitica esatta per la funzione inversa $\operatorname{erfc}^{-1}(x)$ e ciò vale anche per l'inversa della funzione $\operatorname{erf}^{-1}(x)$. Tuttavia, un modo per risolvere questo difficile problema matematico è ricordare che vale la relazione seguente tra l'inversa della funzione $\operatorname{erf}(x)$ e l'inversa della funzione $\operatorname{erfc}(x)$ (*Wikipedia: Error Function*):

$$\operatorname{erfc}^{-1}(1 - z) = \operatorname{erf}^{-1}(z) \quad [23.36a]$$

e che una buona approssimazione di $\operatorname{erf}^{-1}(z)$ è la seguente *Wikipedia: Error Function*:

$$\operatorname{erf}^{-1}(z) = \operatorname{sgn}(z) \cdot \sqrt{\sqrt{\left(\frac{2}{\pi a} + \frac{\ln(1 - z^2)}{2}\right)^2 - \frac{\ln(1 - z^2)}{a}} - \left(\frac{2}{\pi a} + \frac{\ln(1 - z^2)}{2}\right)} \quad [23.36b]$$

In questa relazione approssimata il coefficiente numerico a risulta pari a:

$$a = \frac{8(\pi - 3)}{3\pi(4 - \pi)} \approx 0.140012 \quad [23.36c]$$

Sulla base di queste considerazioni, è possibile individuare analiticamente una volta per tutte il valore della grandezza $x^* = x_{2p}$ relativo ai percentili $p = 0.9, 0.95, 0.99, 0.999$ di interesse. Il risultato ottenuto è quello riportato nella **Tab. 23.3**.

p	$2p$	x_{2p}
0.90	1.800	-0.905
0.95	1.900	-1.165
0.99	1.980	-1.645
0.999	1.998	-2.186

Tab.23.3: valori considerati per l'inversa della funzione *erfc*

Noto x_{2p} , risulta semplice individuare il rapporto *Peak-to-Mean* $p/m = C_p/C_m$ relativa ad un dato valore i_C di intensità di concentrazione. Infatti, dalla relazione (23.35a), dopo semplici passaggi algebrici e tenendo conto della definizione della variabile b , si ottiene la relazione seguente che definisce quale debba essere il valore p/m se la distribuzione è Log-Normale e se l'intensità di concentrazione è pari a i_C :

$$\ln\left(\frac{C_p}{C_m}\right) = \ln(p/m) = -\ln(1 + i_C^2) \cdot \left[\frac{x_{2p}\sqrt{2}}{\sqrt{\ln(1 + i_C^2)}} + \frac{1}{2} \right] \quad [23.37]$$

Quindi, una volta noto C_m e σ_C , la relazione (23.37) consente di ottenere direttamente e semplicemente il valore della concentrazione istantanea di picco. È facile verificare che questa relazione costituisce un legame parabolico tra il parametro b ed il logaritmo di p/m .

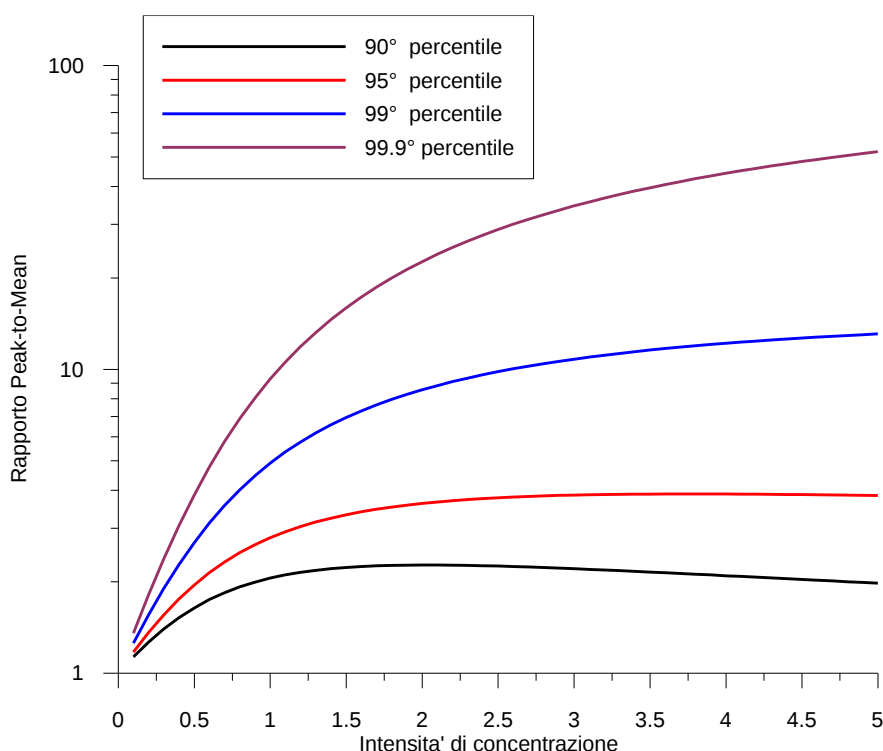


Fig. 23.15: relazione tra intensità di concentrazione e rapporto p/m al variare dei diversi percentili considerati – Distribuzione Log-Normale

Non altrettanto immediato è comprendere come il rapporto p/m dipenda dall'intensità di concentrazione i_C e per ottenere ciò si è risolta numericamente la relazione (23.37) nel caso in cui i percentili considerati erano il 90°, il 95°, il 99° ed il 99.9° ed ipotizzando che il *range* di variabilità

dell'intensità di concentrazione i_C era compreso tra 0.0 e 5.0. Il risultato ottenuto è quello riportato nella **Fig. 23.15**. Come si vede, in questo *range* di variabilità dell'intensità di concentrazione, il rapporto p/m non presenta un andamento monotono crescente come sembrerebbe intuitivo, ma viceversa presenta un valore massimo sia quando si considera il 90° percentile che il 95° percentile. Comunque, anche per il 99° e il 99.9° percentile si ha un valore massimo di p/m ma per valori di intensità di concentrazione superiori a 10, come si può facilmente constatare numericamente.

23.3.2.2 Il Percentile per una Distribuzione di Weibull

La distribuzione di Weibull, a differenza della Log-Normale, presenta una maggiore variabilità della propria forma a seconda del valore assunto dai due parametri che la caratterizzano e ciò fa sì che essa, a priori, meglio possa rappresentare la realtà. Quindi, nel caso in cui la funzione di densità di probabilità considerata per la concentrazione istantanea C sia la distribuzione di Weibull, si ha che la relativa Distribuzione Cumulata con probabilità p risulta essere pari a:

$$p = 1 - \exp \left[- \left(\frac{C_p}{\lambda} \right)^k \right] \quad [23.38a]$$

dove C_p è il p -esimo percentile quindi, per definizione, la concentrazione di picco. Si è visto, poi, che il parametro k della distribuzione con ottima approssimazione può essere ottenuto, nota l'intensità di concentrazione i_C , dalla relazione approssimata:

$$k = 1.076 \left(\frac{\sigma_C}{C_m} \right)^{-1.047} = a \cdot (i_C)^b \quad [23.38b]$$

Oltre a ciò, tra la concentrazione media C_m ed i parametri k e λ della distribuzione sussiste la relazione seguente:

$$\lambda = \frac{C_m}{\Gamma \left(1 + \frac{1}{k} \right)} \quad [23.38c]$$

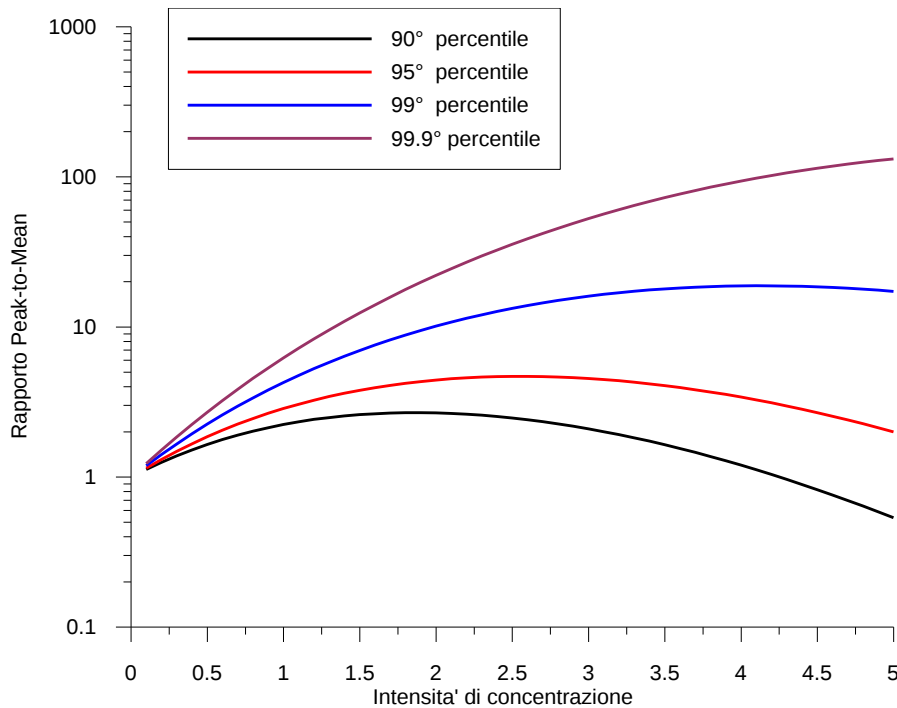


Fig. 23.16: relazione tra intensità di concentrazione e rapporto p/m al variare dei diversi percentili considerati – Distribuzione di Weibull

Tenendo conto di tutto ciò, la relazione (23.38a) è immediatamente invertibile rispetto al percentile C_p e, dopo semplici passaggi algebrici, si giunge facilmente alla relazione seguente che determina il valore del rapporto p/m in funzione del valore p del percentile considerato e del parametro k della distribuzione:

$$\frac{C_p}{C_m} = \frac{[-\ln(1-p)]^{1/k}}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)} \quad [23.39]$$

Anche se non appare immediatamente, questa è una relazione tra il rapporto p/m e l'intensità di concentrazione i_C visto che essa compare implicitamente nel parametro k . Quindi, una volta noto C_m e σ_C , la relazione (23.39) consente di ottenere direttamente e semplicemente il valore della concentrazione istantanea di picco. Nella **Fig. 23.16** viene presentata la relazione (23.39) che mette in relazione l'intensità di concentrazione con il rapporto p/m nel caso in cui i percentili considerati siano il 90°, il 95°, il 99° ed il 99.9° e considerando un *range* di variabilità dell'intensità di concentrazione i_C tra 0.0 e 5.0. Come si nota, in questo *range* di variabilità di i_C per tutti i percentili tranne il 99.9° si osserva un massimo per il rapporto p/m . Si può verificare facilmente come anche per il 99.9° percentile p/m presenti un valore massimo quando però l'intensità di concentrazione i_C si trova nel *range* tra 5.0 e 10.0.

23.3.2.3 Il Percentile per una Distribuzione Gamma

La distribuzione Gamma è sicuramente la distribuzione di probabilità più versatile dato che cambia forma drasticamente al variare dei due parametri che la caratterizzano. Questa, probabilmente, è la ragione per cui essa viene frequentemente impiegata nell'analisi delle misure ottenute durante le diverse campagne sperimentali e per cui è la preferita nei diversi lavori dedicati alla modellizzazione delle fluttuazioni di concentrazione istantanea. Sfortunatamente, il suo impiego risulta essere il più complesso dal punto di vista matematico.

Come anticipato, se la variabile stocastica concentrazione istantanea C è distribuita secondo una Gamma, allora si ha che la densità di probabilità risulta espressa come:

$$p(c) = \frac{\beta^\alpha}{\Gamma(\alpha)} c^{\alpha-1} \exp[-\beta c] \quad [23.40a]$$

dove α e β sono i due parametri che caratterizzano la distribuzione e col simbolo $\Gamma(\cdot)$ si è indicato la funzione speciale Gamma di Eulero. Si può mostrare che se C è distribuita secondo una Gamma, allora il valore medio μ e la varianza σ^2 relative sono funzioni dei due parametri che caratterizzano la distribuzione secondo le relazioni seguenti:

$$\mu = \frac{\alpha}{\beta} \quad \sigma^2 = \frac{\alpha}{\beta^2} \quad [23.40b]$$

È quindi immediato constatare che tra il parametro α e l'intensità di concentrazione i_C vale la relazione:

$$\alpha = \frac{1}{i_C^2} \quad [23.40c]$$

Sulla base delle relazioni (23.40), la PDF (23.40a) può essere ora riscritta nella forma seguente, più utile per i nostri scopi:

$$p(c) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \left(\frac{\alpha}{\mu}\right)^\alpha c^{\alpha-1} \exp\left[-\frac{\alpha}{\mu} c\right] \quad [23.41a]$$

in cui compaiono come parametri α ed il valore della media d'insieme μ . Se la funzione di Densità di Probabilità è scritta in questo modo, allora la relativa Distribuzione Cumulata CFD è espressa analiticamente dalla relazione:

$$CFD = p = \frac{\gamma\left(\alpha; \frac{\alpha}{\mu} C^*\right)}{\Gamma(\alpha)} \quad [23.41b]$$

dove con $\gamma(.,.)$ si è indicata la funzione speciale Gamma incompleta. Il significato di questa relazione è che la probabilità che la concentrazione istantanea risulti non superiore a C^* è pari a p .

Per semplicità tipografica, si ponga $\lambda = \alpha/\mu$. Esiste un teorema secondo cui se una variabile C è distribuita secondo una Gamma con parametri α e λ , allora la variabile λC è distribuita secondo una Gamma con parametri α e 1, cioè secondo una gamma standardizzata. A questo punto, se al posto della variabile C si considera la variabile stocastica Y le cui realizzazioni sono descritte dalla relazione:

$$y = \lambda c = \frac{\alpha}{\mu} c \quad [23.42]$$

allora la variabile Y risulta distribuita, per quanto sopra detto, secondo una $\text{Gamma}(\alpha; 1)$. Questa trasformazione risulta necessaria visto che sono disponibili solo *routines* che trattano la funzione speciale Gamma standardizzata.

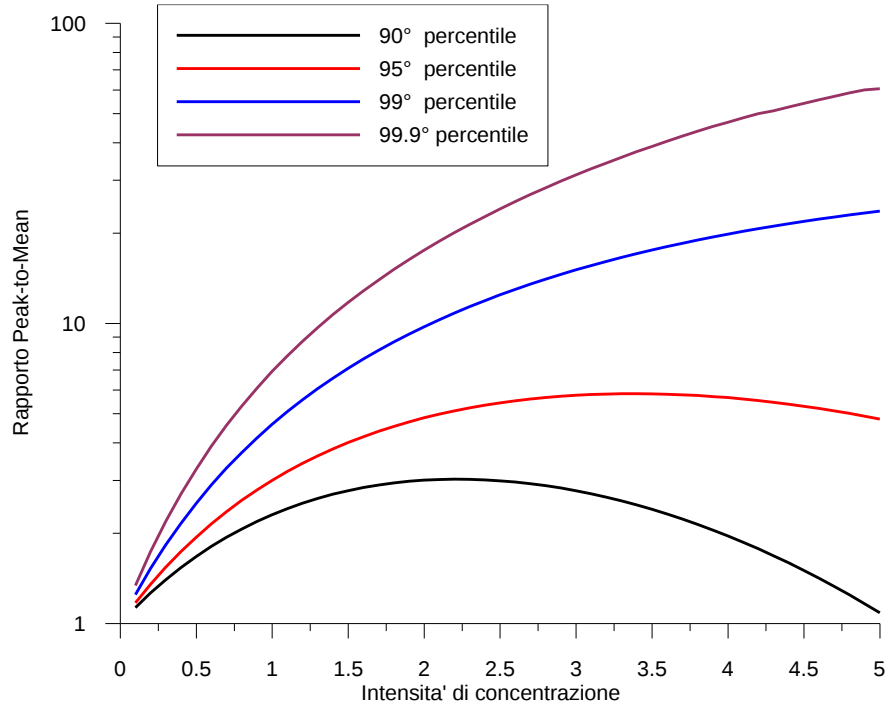


Fig. 23.17: relazione tra intensità di concentrazione e rapporto p/m al variare dei diversi percentili considerati – Distribuzione Gamma

Si ipotizzi, ora di considerare un generico percentile p . Il valore y^* della variabile Y per cui la probabilità cumulata risulta pari a p lo si ottiene dall'inversione della relazione:

$$p = \frac{\gamma(\alpha; C^*)}{\Gamma(\alpha)} \quad [23.43a]$$

Questo è un problema matematicamente piuttosto complesso e di esso si parlerà nel punto successivo. Ipotizziamo per ora che esista un algoritmo in grado di determinare y^* . A questo punto è immediato constatare che la concentrazione istantanea C^* per cui il valore della distribuzione cumulata risulta pari a p (cioè il p -esimo percentile) risulta essere dato da:

$$C^* = \frac{\mu}{\alpha} y^* \quad [23.43b]$$

Quindi, in conclusione, indicando con C_m il valore medio e C_p il percentile p -esimo, si ha che:

$$\frac{C_p}{C_m} = y^* i_c^2 \quad [23.43c]$$

relazione che esprime il rapporto *Peak-to-Mean* in funzione dell'intensità di concentrazione.

Nella **Fig. 23.17** viene presentata la relazione (23.43c) che mette in relazione l'intensità di concentrazione con il rapporto p/m nel caso in cui i percentili considerati siano il 90°, il 95°, il 99° ed il 99.9° e considerando un *range* di variabilità dell'intensità di concentrazione i_c tra 0.0 e 5.0. Come si nota, il comportamento globale di questa relazione non differisce sostanzialmente da quanto si è visto per la distribuzione Log-Normale e per la distribuzione di Weibull.

23.3.2.4 Aspetti pratici

Se si ipotizza che un modello sia in grado di fornire in ogni punto desiderato il valore medio e la varianza della concentrazione istantanea di uno scalare passivo, le relazioni ottenute ai punti precedenti consentono di individuare il relativo rapporto *Peak-to-Mean*, una volta scelta la *PDF* opportuna. In particolare, se si ipotizza che la variabile stocastica concentrazione istantanea C sia distribuita secondo una Log-Normale, la relazione da considerare è la (23.37). Essa può essere impiegata direttamente senza particolari difficoltà. Se, invece, si ipotizza che C sia distribuita secondo una distribuzione di Weibull, allora la relazione da considerare è la (23.39). Molto più complesso è il caso in cui si ritiene che la variabile stocastica C debba essere descritta da una distribuzione Gamma. In questo caso si utilizza la relazione (23.43c), ma non direttamente, vista la complicazione insita nell'inversione della funzione Gamma incompleta. È più opportuno scrivere un programma con cui ottenere una *look-up table* per y^* e utilizzare tale tabella per calcolare il rapporto *Peak-To-Mean*.

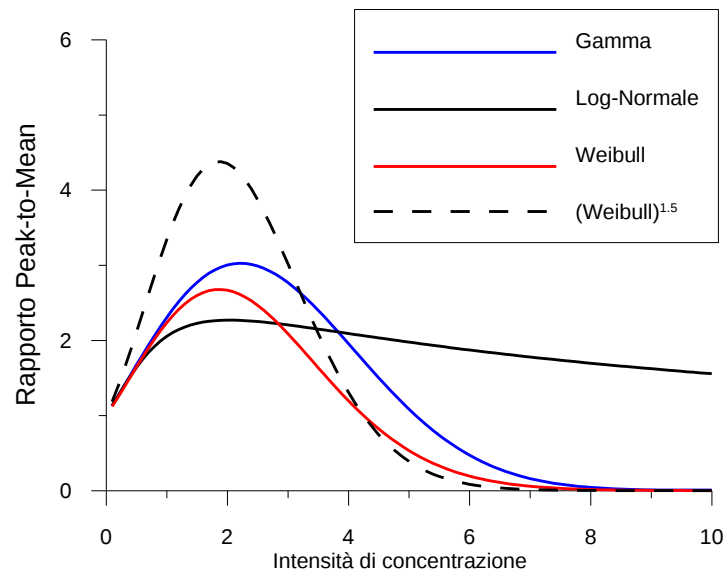


Fig. 23.18: relazione tra intensità di concentrazione e rapporto *Peak-to-Mean* per le tre *PDF* considerate. La curva tratteggiata rappresenta, in accordo a Oettl e Ferrero (2017) la relazione relativa alla distribuzione di Weibull elevata alla potenza 1.5.

È infine interessante mostrare la differenza che si ha nella relazione tra intensità di concentrazione e rapporto *Peak-to-Mean* al variare della *PDF* adottata. Nella **Fig. 23.18** vengono messe a confronto queste relazioni ipotizzando di adottare il 90° percentile come concentrazione di picco. Come si vede, l'impiego delle tre *PDF* considerate non è equivalente, cosa evidenziata dalle differenze che immediatamente risultano visibili dalla figura. Per cercare di giudicare quale

delle tre *PDF* meglio rappresenti le situazioni sperimentali, conviene prendere in considerazione il confronto fatto da Oetl e Ferrero (2017) impiegando le misure ottenute in tre diverse campagne sperimentali. Nella **Fig. 23.19** è riportato tutto ciò. Si noti come le scale adottate nella **Fig. 23.18** siano del tutto congruenti con quelle della **Fig. 23.19** in modo che si possano effettuare agevolmente i necessari confronti. Come si vede, tutte le distribuzioni sono equivalenti quando l'intensità di concentrazione risulta inferiore ad 1, ed evidenziano una relazione di proporzionalità sostanzialmente lineare tra l'intensità di concentrazione ed il rapporto *Peak-to-Mean*. Al di sopra di questo valore le varie *PDF* differiscono profondamente e molto rapidamente viene a mancare questa proporzionalità diretta tra intensità di concentrazione e *Peak-to-Mean* e tra le tre distribuzioni è la distribuzione Log-Normale a presentare le caratteristiche peggiori. Decisamente meglio si comportano la distribuzione di Weibull e soprattutto la distribuzione Gamma. Oetl e Ferrero (2017) hanno notato in maniera semiempirica che elevando alla potenza 1.5 la relazione relativa alla distribuzione di Weibull, l'accordo con le misure disponibili risultava decisamente buono. Per questo sia nella **Fig.23.18** che nella **Fig.23.19** è presente anche questa relazione. Da tutto ciò si può concludere che sulla base delle conoscenze attualmente disponibili, non è agevole decidere quale distribuzione statistica attribuire alla concentrazione istantanea di una sostanza gassosa passiva dispersa in aria.

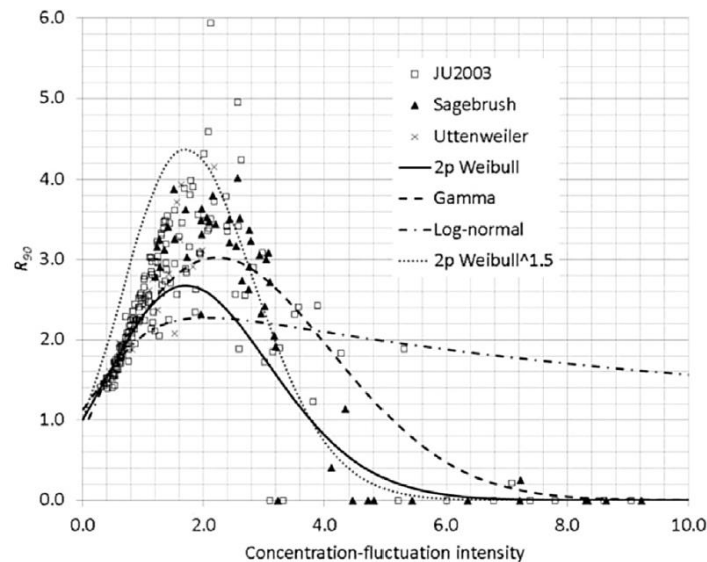


Fig. 23.19: *relazione tra intensità di concentrazione e rapporto Peak-to-Mean R_{90} per le tre PDF considerate e confronto con le misure ottenute in tre campagne sperimentali diverse (Oetl e Ferrero, 2017). È pure indicata la curva ottenuta elevando alla potenza 1.5 la curva relativa alla distribuzione di Weibull.*

23.3.4 ALTRE STATISTICHE RILEVANTI

In corrispondenza di un recettore fisso, la concentrazione di uno scalare passivo disperso nell'atmosfera presenta una dinamica fortemente stocastica dovuta alla natura stocastica del campo di moto presente nel *PBL*. In diverse applicazioni, come nella valutazione dei rischi legati alla presenza di sostanze tossiche in aria, una corretta definizione delle caratteristiche temporali dei segnali di concentrazione può essere fondamentale. In effetti, quando si affrontano questi problemi, anche la caratterizzazione completa della *PDF* della concentrazione istantanea della sostanza è insufficiente e deve essere integrata con la conoscenza di quantità temporali quali il picco di concentrazione, la frequenza media di superamento di una certa soglia di concentrazione (tasso di *Up-Crossing*), la durata media dei periodi in cui la concentrazione si trova al di sopra della soglia

di rischio ed il tempo medio che intercorre tra i periodi vari di superamento della soglia. La **Fig. 23.20** mostra chiaramente ciò.

Dal punto di vista sperimentale, se la concentrazione istantanea fosse misurata da un analizzatore a risposta veloce, tutte queste *statistiche estreme* sarebbero direttamente misurabili, ma si riferirebbero esclusivamente alla singola realizzazione campionata. Comunque, nella realtà operativa, raramente si è in grado di effettuare misure di questo genere, dato che per la maggior parte delle sostanze tossiche di interesse non sono veramente disponibili analizzatori veloci e se lo sono non è detto che possano essere effettivamente impiegati in un contesto di effettivo controllo del territorio, per il loro costo, per la loro complessità di impiego e spesso per problemi logistici. Quindi le statistiche estreme sono di difficile stima se si vuole che esse siano statisticamente significative.

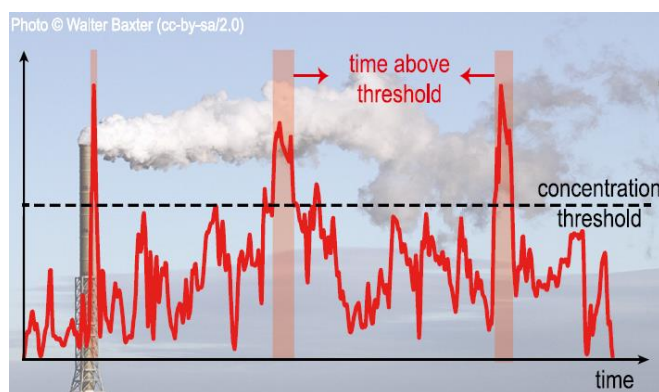


Fig. 23.20: superamento di un valore di soglia di concentrazione (*upcrossing*) e durata dell'evento (Bertagni e al. 2020)

Dal punto di vista modellistico, poi, sappiamo, da quanto presentato ai Capitoli precedenti, che la stima e/o la previsione della concentrazione media della sostanza tossica di interesse può essere ottenuta a vari livelli di significatività a seconda del modello di dispersione che si utilizza. Dato che siamo interessati a domini di calcolo relativamente limitati, e quindi a tempi di osservazioni ragionevolmente brevi, le reazioni chimiche possono essere ritenute di importanza molto limitata e, perciò, un modello Lagrangiano a Particelle (Capitolo 22) è sicuramente in grado di fornire il campo di concentrazione media voluta con un grado di dettaglio notevolmente elevato. Come vedremo nel seguito del Capitolo, sono ora disponibili modelli di varia complessità che sono in grado di ricostruire il campo spazio-temporale della varianza della concentrazione della sostanza tossica, anche se non hanno ancora raggiunto il livello di standardizzazione e di confronto con la realtà dei fatti che, invece, caratterizza i modelli dedicati alla concentrazione media. E qui, però, ci dobbiamo fermare, perché i modelli in grado di fornire i campi dei momenti della concentrazione istantanea superiori al secondo o addirittura la *PDF* della concentrazione, pur essendo teoricamente possibili e realizzabili, sono per ora solo lavori di ricerca non applicabili alle reali situazioni di controllo della qualità dell'aria di un territorio. Quindi, dal punto di vista modellistico ciò che può essere ritenuto disponibile è il valor medio e la varianza della concentrazione istantanea, oltre al tempo Euleriano di scala che, non potendo essere ottenuto sperimentalmente dall'integrale della funzione di autocorrelazione, deve essere in qualche modo parametrizzato sulla base del livello di turbolenza presente nel punto del territorio di interesse. Tutto ciò, in linea di principio, preclude la stima delle statistiche estreme anche se sono state proposte soluzioni al problema.

Nei punti che seguono, vengono presentate due tecniche molto differenti proposte per la stima realistica delle principali statistiche degli estremi che possono essere impiegate sia nelle attività sperimentali, ma anche nelle stime modellistiche.

23.3.4.1 La Teoria di Rice e le sue estensioni

Già abbiamo presentato la Teoria di Rice degli eventi estremi (Rice 1944, 1945) e l'abbiamo utilizzata al punto 14.5.2.4 per la stima del tasso di dissipazione medio dell'energia cinetica turbolenta. Per comodità riprendiamo la discussione di questa teoria, ma questa volta applicata all'individuazione della statistica degli eventi estremi di concentrazione istantanea di una sostanza passiva di interesse tossicologico.

Facciamo riferimento alla **Fig. 23.20** ed ipotizziamo di conoscere effettivamente in un punto ricettore sottovento all'emissione l'andamento nel tempo della concentrazione istantanea $C_i = C(t_i)$ della sostanza agli istanti discreti $t_i = 1/f_c$ (dove f_c è la frequenza di campionamento adottata dallo strumento ideale con cui si misura la concentrazione). Dal punto di vista pratico (Poggi e Katul, 2010), dato il segnale discreto C_i campionato agli istanti t_i ($i = 1, \dots, M$) ed una soglia di *crossing* C^* , è immediato individuare i valori ($M-1$) della funzione binaria seguente che, se al tempo t_i assume il valore 1, allora indica un evento di *crossing* (sia *Up-Crossing* che *Down-Crossing*) della soglia fissata C^* mentre se vale 0 non si è riscontrato tale evento:

$$I(C^*, t_i) = \begin{cases} 1 & \text{se } [C(t_i) - C^*] \cdot [C(t_{i+1}) - C^*] < 0 \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad [23.44a]$$

e quindi la *densità* di eventi di *crossing*, cioè il loro numero medio nell'unità di tempo è pari a:

$$N_c(C^*) = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^{M-1} I(C^*, t_i) \quad [23.44b]$$

La Teoria di Rice (Bendat e Piersol, 2010; Kristensen e al., 1991) applicata ad un segnale stocastico continuo $x(t)$ a media nulla, che nel nostro caso è la fluttuazione della concentrazione istantanea di sostanza tossica rispetto al valor medio $\bar{C}$, parte da due ipotesi operative, che, come vedremo, potrebbero essere considerate limitanti per l'applicazione della teoria:

- **Ipotesi 1:** il processo $x(t)$ è un processo stocastico stazionario ed ergodico a media nulla e con varianza σ_x^2 ;
- **Ipotesi 2:** il processo stocastico $x(t)$ è caratterizzato da una distribuzione di densità di probabilità Gaussiana. Questa ipotesi sembrerebbe molto limitante, anche se nei fatti, lo è molto meno del previsto.

Il processo stocastico $x(t)$ è sicuramente un processo continuo (per ragioni fisiche) ma è ragionevole che sia anche differenziabile. Il processo $y(t)$ definito nel modo seguente è il processo derivata di $x(t)$ (per una sua rigorosa definizione si rimanda a Bendat e Piersol, 2010, pag. 151):

$$y(t) = \frac{dx(t)}{dt} = \dot{x}(t) \quad [23.45a]$$

Nel Riferimento citato si mostra inoltre che, se $x(t)$ è un processo stocastico stazionario ed ergodico a media nulla e con varianza σ_x^2 ed il processo $y(t)$ è la sua derivata temporale con varianza σ_y^2 , allora $y(t)$ è anch'esso un processo stocastico a media nulla e la covarianza tra i due processi è nulla. Quindi $x(t)$ e $y(t)$ non sono correlati tra loro; tuttavia, se si introduce l'ipotesi che siano anche caratterizzati da una funzione di densità di probabilità Gaussiana, allora oltre che non correlati essi sono anche statisticamente indipendenti, cosa che costituirà la base per la teoria statistica di Rice.

Dal punto di vista spettrale, il processo stocastico stazionario, ergodico e Gaussiano $x(t)$ è totalmente caratterizzato dalla funzione di densità spettrale *one-sided* $S_{xx}(f)$, dove f è la frequenza naturale (Hz). In Bendat e Piersol (2010) si dimostra come la densità spettrale *one-sided* $S_{yy}(f)$ del processo derivata temporale $y(t)$ ed il cross-spettro *one-sided* tra $x(t)$ e $y(t)$ $S_{xy}(f)$ siano entrambe legate a $S_{xx}(f)$ dalle relazioni seguenti che derivano direttamente dalle proprietà che caratterizzano la Trasformata di Fourier:

$$\begin{aligned} S_{yy}(f) &= (2\pi f)^2 S_{xx}(f) \\ S_{xy}(f) &= j \cdot (2\pi f) S_{xx}(f) \end{aligned} \quad [23.45b]$$

Comunque, l'integrale sull'intera banda spettrale della densità spettrale di una variabile stocastica è pari alla relativa varianza. Inoltre, se $R_{xx}(\tau)$ è la funzione di autocovarianza di $x(t)$ e $R''_{xx}(\tau)$ è la sua derivata seconda rispetto al *time-lag* τ , allora valgono le relazioni seguenti:

$$\begin{aligned} \sigma_x^2 &= R_{xx}(0) = \int_0^\infty S_{xx}(f) \cdot df \\ \sigma_y^2 &= -R''_{xx}(0) = \int_0^\infty (2\pi f)^2 S_{xx}(f) \cdot df \end{aligned} \quad [23.45c]$$

Il primo obiettivo che ci si pone è la stima del numero atteso di volte in cui il processo $x(t)$ supera un determinato valore α prefissato. Oltre a richiedere che il processo stocastico $x(t)$ non superi il valor di soglia α (quindi che $C(t)$ non superi il valore $\bar{C} + \alpha$), si richiama anche che la sua derivata $y(t)$ (cioè la pendenza della tangente alla curva x all'istante t), non superi un valore prefissato β (positivo o negativo). Per ottenere ciò si consideri la *Funzione Densità di Probabilità Congiunta* $p(\alpha, \beta)$. Per definizione, la probabilità che il processo stocastico $x(t)$ abbia un valore compreso tra α e $\alpha + \Delta\alpha$ quando la sua derivata $y(t)$ (cioè la pendenza locale della traiettoria) si colloca tra il valore β e $\beta + \Delta\beta$ è pari a:

$$\text{Prob}[(\alpha < x(t) \leq \alpha + \Delta\alpha) \cdot \text{AND} \cdot (\alpha\beta < y(t) \leq \beta + \Delta\beta)] \cong p(\alpha, \beta) \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta\beta \quad [23.46a]$$

e questo vale per ogni t e qualunque siano le caratteristiche dei processi $x(t)$ e $y(t)$. Ricordando che $y(t)$ è la pendenza della traiettoria $x(t)$, il passaggio di $x(t)$ dal valore α al valore $\alpha + \Delta\alpha$ comporta che la pendenza β resti praticamente invariata. Quindi il tempo richiesto perché $x(t)$ *passi* attraverso l'intervallo quando la sua pendenza è $|\beta|$ (può essere un passaggio *ascendente* o *discendente*) è quindi pari, almeno al primo ordine, a:

$$t_\beta = \frac{\Delta\alpha}{|\beta|} \quad [23.46b]$$

Pertanto, il numero di passaggi nell'unità di tempo (*crossing*) del livello α con una pendenza β (positiva o negativa) è pari a:

$$\frac{p(\alpha, \beta) \cdot \Delta\alpha \cdot \Delta\beta}{t_\beta} = |\beta| \cdot p(\alpha, \beta) \cdot \Delta\beta \quad [23.46c]$$

Se poi $\Delta\beta \rightarrow 0$, il numero totale atteso nell'unità di tempo di eventi di *crossing* del livello α per tutti i possibili valori di β ammonta a:

$$\bar{N}_\alpha = \int_{-\infty}^{\infty} |\beta| \cdot p(\alpha, \beta) \cdot d\beta \quad [23.46d]$$

Questa grandezza può essere interpretata come due volte la *frequenza apparente* dell'evento di *crossing*. Tutto ciò è vero in generale, ma senza ulteriori ipotesi di lavoro non si può procedere oltre. Se, però, si ipotizza che oltre che non correlati, il processo di fluttuazione di concentrazione ed il processo dato dalla sua derivata siano anche *statisticamente indipendenti*, allora è inevitabile che la funzione di densità congiunta si semplifichi e sia pari a:

$$p(\alpha, \beta) = p(\alpha) \cdot p(\beta) \quad [23.46e]$$

La (23.46e) è del tutto generale e, di fatto, non può essere utilizzata se non si conosce la precisa forma analitica delle due funzioni di densità di probabilità. La trattazione però si semplifica se si ritiene che, oltre a tutto, i due processi $x(t)$ e $y(t)$ siano entrambi Gaussiani a media nulla con *pdf*

data rispettivamente da:

$$\begin{aligned} p(\alpha) &= \frac{1}{\sigma_x \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma_x^2} \right] \\ p(\beta) &= \frac{1}{\sigma_y \cdot \sqrt{2\pi}} \cdot \exp \left[-\frac{\beta^2}{2\sigma_y^2} \right] \end{aligned} \quad [23.47a]$$

In questo caso è relativamente facile verificare, impiegando le proprietà di integrazione di una Gaussiana, che il Numero di Crossing nell'unità di tempo del livello α risulta pari a:

$$\overline{N}_\alpha = \frac{1}{\pi} \cdot \left(\frac{\sigma_y}{\sigma_x} \right) \cdot \exp \left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma_x^2} \right] \quad [23.47b]$$

mentre la Densità di Up-Crossing (cioè il numero di Up-Crossing per unità di tempo) è esattamente la metà, quindi:

$$\overline{N}_\alpha^+ = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{\sigma_y}{\sigma_x} \right) \cdot \exp \left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma_x^2} \right] \quad [23.47c]$$

Ricordando, ora, le (23.45c), la relazione precedente assume la forma definitiva (Screenivasan e al. 1983):

$$\overline{N}_\alpha^+ = \frac{1}{2\pi} \cdot \left[-\frac{R''_{xx}(0)}{R_{xx}(0)} \right]^{1/2} \cdot \exp \left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma_x^2} \right] = \frac{1}{2\pi} \cdot [-f''(0)]^{1/2} \cdot \exp \left[-\frac{\alpha^2}{2\sigma_x^2} \right] \quad [23.47d]$$

dove $f(\tau)$ è la funzione di autocorrelazione di $x(t)$ mentre $f''(0)$ la relativa derivata seconda valutata a $\tau = 0$. Ritornando a considerare il processo $C(t)$, il numero di Up-Crossing del valore di soglia $C^* = \bar{C} + \alpha$ è pari a:

$$\overline{N}_{C^*}^+ = \frac{1}{2\pi} \cdot [-f''(0)]^{1/2} \cdot \exp \left[-\frac{(C^* - \bar{C})^2}{2\sigma_C^2} \right] \quad [23.47e]$$

Come sostenuto da Sreenivasan et al. (1983), la relazione (23.47d) ed anche la (23.47e) valgono anche con ipotesi meno ristrette, in particolare con solo $x(t)$ Gaussiana. Inoltre, si è visto sperimentalmente come il numero di Up-Crossing per processi fortemente non Gaussiani sia comunque molto vicino a quello previsto dalla relazione precedente. Sulla base di tutto ciò, la (23.47e) può essere ritenuta ragionevolmente appropriata anche quando si considera la concentrazione istantanea di una sostanza tossica.

Prima di procedere conviene soffermarsi sul fatto che nella relazione precedente è presente il rapporto σ_y/σ_x , cioè il reciproco del rapporto tra la deviazione standard delle fluttuazioni di velocità e la deviazione standard della derivata delle fluttuazioni. Per prima cosa è immediato constatare che tale rapporto ha dimensioni pari all'inverso di un tempo e che entrambe le variabili sono intrinsecamente legate allo stato di turbolenza dell'atmosfera. Infatti, dalle relazioni (23.45c) si nota come entrambe le varianze dipendano della densità spettrale $S_{xx}(f)$, cioè:

$$\left(\frac{\sigma_y}{\sigma_x} \right) = \left[-\frac{R''_{xx}(0)}{R_{xx}(0)} \right]^{1/2} = [-f''(0)]^{1/2} = 2\pi \cdot \left[\frac{\int_0^\infty f^2 S_{xx}(f) \cdot df}{\int_0^\infty S_{xx}(f) \cdot df} \right]^{1/2} \quad [23.48a]$$

Inoltre, impiegando proprio le (23.45c) è facile giungere alla relazione seguente che definisce il Turbulent Time Scale τ coincidente col reciproco del rapporto σ_y/σ_x :

$$\tau = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{\int_0^\infty S_{xx}(f) \cdot df}{\int_0^\infty f^2 S_{xx}(f) \cdot df} \right]^{1/2} = \left(\frac{\sigma_y}{\sigma_x} \right)^{-1} \quad [23.48b]$$

La stima di τ non è un'impresa semplice, visto che le forme spettrali per uno scalare passivo le conosciamo (e le possiamo misurare nella pratica) solo fino a frequenze che stanno entro

l'*Inertial Subrange* e non per frequenze superiori. Il suggerimento normalmente dato per la stima sperimentale e teorica di τ è quella di sostituire i due estremi di integrazione 0 e infinito con gli estremi $1/T$ (T è la finestra temporale di osservazione, per esempio un'ora) e $f_c/2$ dove f_c è la frequenza di campionamento utilizzata dall'analizzatore della concentrazione del gas. In un contesto modellistico, f_c può essere posto pari a 1 Hz.

Utilizzando questo tempo caratteristico, il Numero di Up-Crossing nell'unità di tempo risulta dato da:

$$\overline{N_{C^*}^+} = \frac{1}{2\pi \cdot \tau} \cdot \exp \left[-\frac{(C^* - \bar{C})^2}{2\sigma_C^2} \right] \quad [23.49]$$

Come si nota, per giungere alla determinazione della densità di *Up-Crossing* di un valore di soglia di concentrazione, le uniche informazioni necessarie sono la varianza del processo $C(t)$ e la derivata seconda della sua funzione di autocorrelazione per *time-lag* nullo o meglio il *Turbulent Time Scale* τ .

Seguendo Kristensen e al. (1991), è possibile stimare in termini del tutto generali il tempo medio in cui il processo $x(t)$ si colloca al di sopra della soglia α , cioè la durata media di un superamento della soglia. In particolare, il *tempo totale* che, in una finestra temporale T , il processo $x(t)$ passa sopra la soglia è:

$$\Theta(\alpha) = T \int_{\alpha}^{\infty} dx \int_{-\infty}^{\infty} p(\alpha, \beta) \cdot d\beta \quad [23.50a]$$

Dato che i processi $x(t)$ e $y(t)$ sono stati ritenuti statisticamente indipendenti:

$$\Theta(\alpha) = T \int_{\alpha}^{\infty} p(\alpha) \cdot dx \cdot \int_{-\infty}^{\infty} p(\beta) \cdot d\beta \quad [23.50b]$$

Inoltre, i due processi stocastici sono stati ritenuti Gaussiani e ciò comporta che, utilizzando le (23.47a), il tempo totale trascorso da $x(t)$ sopra la soglia α può essere calcolato analiticamente giungendo dopo semplici passaggi alla relazione:

$$\Theta(\alpha) = \frac{T}{2} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{\alpha}{\sigma_x \sqrt{2}} \right) \quad [23.50c]$$

Sulla base di tutto ciò, la durata media t_α dell'evento di superamento della soglia α è il rapporto tra $\Theta(\alpha)$ ed il numero totale di *Up-Crossing* nel periodo T , cioè:

$$t(\alpha) = \frac{\Theta(\alpha)}{T \cdot \overline{N_\alpha^+}} \quad [23.50d]$$

quindi:

$$t(\alpha) = \pi \frac{\sigma_x}{\sigma_y} \cdot \exp \left[\frac{\alpha^2}{2\sigma_x^2} \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{\alpha}{\sigma_x \sqrt{2}} \right] \quad [23.50e]$$

Ricordando la definizione di τ , questa relazione diventa:

$$t(\alpha) = \pi \cdot \tau \cdot \exp \left[\frac{\alpha^2}{2\sigma_x^2} \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{\alpha}{\sigma_x \sqrt{2}} \right] \quad [23.50f]$$

Quindi:

$$t(C^*) = \pi \cdot \tau \cdot \exp \left[\frac{(C^* - \bar{C})^2}{2\sigma_C^2} \right] \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{C^* - \bar{C}}{\sigma_C \sqrt{2}} \right] \quad [23.50g]$$

Come si nota la durata media di un evento di superamento della soglia è del tutto indipendente dal periodo di osservazione T .

Con la (23.47c) è stato possibile stimare il numero di *Up-Crossing* per unità di tempo

(cioè il tasso medio di superamenti del valore soglia), quindi in un generico periodo di osservazione T , il numero di *Up-Crossing* risulterà complessivamente pari a:

$$\overline{N_{\alpha,T}^u} = T \cdot \overline{N_{\alpha}^u} \quad [23.51a]$$

Se, in ogni periodo di ogni osservazione T , i singoli *Up-Crossing* del livello α sono statisticamente indipendenti, la probabilità P di averne k nel periodo T può essere stimata (Kristensen e al., 1991) usando la Distribuzione di Poisson secondo cui:

$$P(k, N_{\alpha,T}^u) = \frac{(\overline{N_{\alpha,T}^u})^k}{k!} \cdot \exp[-\overline{N_{\alpha,T}^u}] \quad [23.51b]$$

Se si è interessati alla stima del valore massimo della serie temporale della velocità istantanea del vento, allora bisogna che non ci siano *Up-Crossing*, cioè bisogna che $k = 0$. In tale caso dalla relazione precedente ponendo $k = 0$ si ha che:

$$P(0, \overline{N_{\alpha,T}^u}) = \exp[-\overline{N_{\alpha,T}^u}] \quad [23.51c]$$

Ricordando, però, le relazioni (23.47c) e (23.51a), si giunge immediatamente a dire che:

$$P(0, \overline{N_{\alpha,T}^u}) = \exp\left[-\frac{T}{2\pi} \cdot \left(\frac{\sigma_y}{\sigma_x}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma_x^2}\right)\right] \quad [23.51d]$$

Se si introduce nella relazione precedente il tempo caratteristico τ , essa può essere riscritta come:

$$P(0, \overline{N_{\alpha,T}^u}) = \exp\left[-\frac{T}{2\pi\tau} \cdot \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\sigma_x^2}\right)\right] \quad [23.51e]$$

che è la probabilità che non ci siano *Up-Crossing* del valore soglia α in un intervallo temporale di osservazione T . Questo valor di soglia α lo si ottiene invertendo la relazione precedente ed ottenendo:

$$\frac{\alpha}{\sigma_x} = \sqrt{2 \cdot \ln\left[\frac{T}{2\pi\tau} \cdot \frac{1}{\ln(1/P)}\right]} \quad [23.51f]$$

che fornisce il valore del rapporto α/σ_x che non verrà superato con probabilità data P . Per esempio, se $P = 0.5$, allora ciò che la relazione precedente fornisce è la mediana del rapporto α/σ_x . Quindi il valore estremo (di picco) C_p della concentrazione istantanea C nel periodo T con probabilità P sarà pari a:

$$C_p = \bar{C} + \sigma_c \sqrt{2 \cdot \ln\left[\frac{T}{2\pi\tau} \cdot \frac{1}{\ln(1/P)}\right]} \quad [23.52]$$

Applicare Teoria di Rice sia alle misure che alle simulazioni modellistiche è relativamente semplice ed immediato e fornisce tutti i parametri richiesti dagli studi di tossicologia. Tuttavia, la sua maggiore e più importante limitazione, almeno teorica, è l'aver considerato la concentrazione istantanea di uno scalare un processo stocastico stazionario, ergodico e soprattutto Gaussiano. La teoria è stata discussa, verificata e, in qualche modo, estesa nei lavori di Kristensen e al. (1989) e di Yee e al. (1993a) a cui si rimanda per i dettagli. Comunque, come è stato sottolineato da Screenivasan et al. (1983), essa può essere considerata ai fini pratici un modo semplice ed immediato per descrivere i principali parametri di Statistica degli Estremi della concentrazione istantanea, almeno in prima approssimazione.

Per concludere, è di estremo interesse il lavoro di Yee (2000) in cui l'Autore applica la Teoria statistica di Rice ipotizzando, però, che la *PDF* della concentrazione istantanea $C(t)$, avente media μ e deviazione standard σ , sia una Distribuzione Log-Normale:

$$p_c = \frac{1}{C\sqrt{2\pi\ln(\beta)}} \cdot \exp\left[-\frac{[\ln C - \ln(\mu/\sqrt{\beta})]^2}{2 \cdot \ln(\beta)}\right] \quad [23.53a]$$

dove $\beta = 1 + \sigma^2/\mu^2$. Rimandando per i dettagli al lavoro originario, la densità degli *Up-Crossing* di uno specifico livello α di concentrazione risulta pari a:

$$\overline{N_\alpha} = \frac{\sigma}{2\pi \cdot \mu \cdot \tau} \cdot \frac{\exp[-\ln^2(\sqrt{\beta}\alpha/\mu)]/(2 \ln(\beta))}{\sqrt{\beta \ln \beta}} \quad [23.53b]$$

dove la scala temporale τ è ancora una volta data dalla (23.48b).

23.3.4.2 Metodi di simulazione stocastica della Statistica degli Estremi

Un metodo alternativo per stimare i parametri caratteristici della Statistica degli Estremi per la concentrazione istantanea di uno scalare gassoso C è quello di ricostruire numericamente un processo stocastico avente le medesime caratteristiche di $C(t)$ a partire dalla sola conoscenza della Funzione di Densità di Probabilità $p(C)$ del processo originario, del suo valor medio $\bar{C}$, della sua varianza σ_C^2 e di un tempo caratteristico di scala T_c che potremmo far coincidere col Tempo Integrato Euleriano di Scala T_E . Se conoscessimo veramente il processo $C(t)$, conosceremmo anche la relativa Funzione Euleriana di Autocovarianza il cui integrale rispetto al *time-lag* da zero a infinito, se esiste, dovrebbe fornire T_c che coinciderebbe con T_E . Tuttavia, le cose non sembrano così semplici, ma rimandiamo a dopo le osservazioni su questo punto. Per il momento immaginiamo che T_c esista e sia noto.

Du e al. (1999) hanno messo a punto un metodo stocastico per ricostruire un *segnale sintetico* (cioè simulato numericamente) avente le caratteristiche riscontrate nella concentrazione istantanea, avente, cioè, il medesimo valor medio, la medesima varianza, il medesimo Tempo di Scala e la medesima *PDF*. La limitazione di questo lavoro sta nel fatto che si ipotizza che $C(t)$ non presenti intermittenze. In pratica, se T è la finestra temporale di osservazione (per esempio un'ora) e T_t è il tempo in cui $C(t) > 0$, allora $T \geq T_t$ e l'*intermittenza* è definita come:

$$\gamma = \frac{T - T_t}{T} \quad [23.54]$$

cioè è la frazione di tempo in cui $C(t)$ risulta rigorosamente non nulla. Come sottolineato da Casiani e al. (2020, pag.492), anche se in apparenza la definizione di γ è chiara e convincente, in realtà essa è altamente elusiva e dipende nella pratica dalla risoluzione con cui si misura il segnale e dal rumore presente nello stesso. In pratica l'*intermittenza* è possibile definirla solo se l'analizzatore della concentrazione istantanea è ideale e non reale. Il lavoro di Du e al (1999) non tiene conto dell'*intermittenza* e, rifacendosi alla **Fig. 23.3**, il segnale sintetico ottenuto non rappresenterebbe compiutamente la concentrazione in campo vicino.

Il metodo di Du e al. (1999) ipotizza che l'andamento nel tempo della concentrazione istantanea ritenuta stazionaria sia, agli effetti pratici, descrivibile e quindi ricostruibile come un Processo Stocastico Markoviano del primo ordine. Per poter apprezzare le caratteristiche del modello conviene tener ben presenti le caratteristiche di un Processo Markoviano del primo ordine su cui era basato il Modello Lagrangiano a Particelle descritto al Capitolo 22. Quindi, in termini puramente teorici, la variazione di concentrazione dC nell'intervallo temporale dt è descritta dalla relazione stocastica:

$$dC = a(C, t) \cdot dt + b(C, t)dW \quad [23.55a]$$

In essa il primo termine fornisce la porzione della variazione *deterministica* della concentrazione istantanea, mentre il secondo termine, di natura totalmente stocastica, è un *random forcing* ed asserisce che nel periodo infinitesimo dt la concentrazione istantanea non solo è correlata con l'immediato passato ma acquista anche una variazione random. Come si nota, la (23.55a) è l'Equazione di Langevin ampiamente studiata nel Capitolo 22. Il termine stocastico dW è una realizzazione del processo di Wiener, cioè è un numero casuale estratto da una distribuzione Gaussiana a media nulla a varianza dt . La conoscenza delle funzioni $a(C, t)$ e $b(C, t)$ consente la ricostruzione completa di $C(t)$. Come ricordiamo dal Capitolo 22, questi due funzioni sono

presenti anche nell'equazione di Fokker-Plank che descrive l'evoluzione nello spazio e nel tempo della densità di probabilità $p_C(C)$ del processo $C(t)$. In generale l'equazione di Fokker-Plank è data da:

$$\frac{\partial p_C}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial C}(a \cdot p_C) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial C^2}(b^2 p_C) \quad [23.55b]$$

Dato che il processo $C(t)$ che si intende simulare è stazionario, pure stazionaria sarà la sua *PDF* e quindi la relazione precedente può essere riscritta come:

$$0 = -\frac{\partial}{\partial C}(a \cdot p_C) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial C^2}(b^2 p_C) \quad [23.55c]$$

Eseguendone l'integrazione rispetto a C si ottiene che:

$$\frac{\partial}{\partial C}(b^2 p_C) = 2(a \cdot p_C) + K \quad [23.55d]$$

dove K è una costante di integrazione. Senza entrare nei dettagli, per i quali si rimanda al riferimento originale, gli Autori giungono alla conclusione che la funzione $a(C, t)$ non dipende dall'istante di simulazione t , ma solo dallo scostamento tra il valore $C(t)$ ed il suo valor medio $\bar{C}$. Inoltre, dimostrano come la costante di integrazione K sia nulla. Quindi:

$$a = -\frac{|C(t) - \bar{C}|}{T_c} \quad [23.55e]$$

A questo punto, noto $a(C)$, per ottenere il coefficiente $b(C)$ è necessario ipotizzare quale possa essere la *PDF* del processo. Gli Autori, guidati dalle evidenze sperimentali, hanno ipotizzato che la *PDF* di $C(t)$ sia una Distribuzione Log-Normale del tipo:

$$p_C(C) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma \cdot \bar{C}} \cdot \exp \left[-\frac{[\ln(C/\bar{C}_m)]^2}{2\sigma^2} \right] \quad [23.55f]$$

dove σ e C_m sono i parametri della distribuzione legati all'intensità di concentrazione $i_C = \sigma_C / \bar{C}$ dalle relazioni:

$$C_m = \frac{\bar{C}}{\sqrt{i_C^2 + 1}} \quad \sigma^2 = \ln(i_C^2 + 1) \quad [23.55g]$$

Ora, introducendo la (23.55e) nella (23.55d) si ottiene un'espressione integrale per b :

$$b^2 = \frac{2}{T_c \cdot p_C(C)} \cdot \int_C^\infty (C - \bar{C}) \cdot p_C(C) \cdot dC \quad [23.55h]$$

che può essere risolta una volta utilizzata per la *PDF* Log-Normale la relazione (23.55f). Alla fine, si ottiene che:

$$b^2 = \frac{2}{T_c \cdot p_C(C)} \cdot \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\ln(C/\bar{C}_m)}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(C/\bar{C}_m) - \sigma^2}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] \quad [23.55i]$$

A questo punto i due coefficienti a e b presenti nell'equazione di Langevin sono completamente noti e, come si vede, sono strettamente legati alle caratteristiche del processo stocastico originario $C(t)$, cioè al suo valor medio, alla sua varianza ed al suo Tempo di Scala.

A questo punto è completamente noto il processo Markoviano descritto dall'equazione di Langevin (23.55a) che rappresenta la concentrazione istantanea $C(t)$ nel periodo di osservazione T . Ora è finalmente possibile ricostruire numericamente un processo a tempi discreti $\Phi(t_i)$ avente le medesime caratteristiche statistiche di $C(t)$. Per fare ciò è sufficiente discretizzare la (23.55a) ottenendo agli istanti $t_{n+1} = t_0 + (n+1) \cdot \Delta t$ il segnale sintetico $\Phi(t_i) = \Phi_{n+1}$ dato da:

$$\Phi_{n+1} = \Phi_n + a(\Phi_n) \cdot \Delta t + b(\Phi_n) \cdot \sqrt{\Delta t} \cdot \xi_n \quad [23.56]$$

dove ξ_n è una realizzazione di processo stocastico Gaussiano a media nulla e varianza unitaria e Δt è il *time step* che gli Autori, sulla base di concreti ragionamenti spettrali, hanno posto pari a $0.001 T_c$. Il segnale sintetico deve essere inizializzato, cioè è necessario stabilire quanto vale Φ_0 al tempo t_0 e nel lavoro citato vengono date semplici indicazioni operative in proposito. Con questo modello si ricostruisce un *segnale sintetico* discreto Φ_n che può essere molto più esteso nel tempo rispetto alla finestra di osservazione T della concentrazione istantanea $C(t)$. In particolare, il periodo temporale coperto dal segnale sintetico può essere dell'ordine di $5000 T_c$. Per esempio, se $T_c = 100$ s, allora $\Delta t = 0.1$ s e la lunghezza della serie discreta Φ_n può essere dell'ordine di $5 \cdot 10^5$ elementi, quindi molto numerosa.

Avendo a disposizione la serie discreta Φ_n , che a tutti gli effetti rappresenta statisticamente la serie originaria di concentrazione istantanea $C(t)$, è immediato individuare la densità media di *Up-Crossing* di una determinata concentrazione soglia e di conseguenza tutti i parametri di interesse della Statistica degli Estremi.

Dato che le evidenze sperimentali mostrano come la Distribuzione Gamma sia altrettanto efficace se non addirittura migliore nel rappresentare la *PDF* del processo $C(t)$, gli Autori hanno determinato come dovrebbero essere le funzioni $a(C)$ e $b(C)$ del processo Markoviano che descrive $C(t)$ nell'ipotesi di una Distribuzione Gamma in alternativa alla distribuzione Log-Normale. Essi hanno quindi adottato la *PDF*:

$$p_c(C) = \frac{k^k (c/\bar{C})}{\bar{C} \cdot \Gamma(k)} \cdot \exp\left(-k \frac{C}{\bar{C}}\right) \quad [23.57a]$$

dove il parametro k della distribuzione è legato all'intensità di concentrazione da $k = 1/i_c^2$ e $\Gamma(k)$ è la funzione Gamma di Eulero. Il risultato ottenuto è che la funzione $a(C)$ resta sempre data dalla (23.55e) mentre la funzione $b(C)$ risulta data dall'equazione seguente:

$$b^2(C) = \frac{2\bar{C}}{T_c \cdot p_c(C) \cdot \Gamma(k)} \cdot \left[\frac{1}{k} \cdot P\left(k+1, \frac{kC}{\bar{C}}\right) - P\left(k, \frac{kC}{\bar{C}}\right) \right] \quad [23.57b]$$

dove $P(\alpha, x)$ è la Funzione Gamma Incompleta (Press et al., 1992).

La principale limitazione relativa al metodo Monte Carlo di ricostruzione sintetica di $C(t)$ sta nel fatto che si è ipotizzato che il coefficiente di intermittenza γ fosse pari a 1, quindi non ci fossero mai concentrazioni nulle. Hilderman e Wilson (1999) hanno rivisto il Metodo Monte Carlo di Du et al. (1999) adattandolo in maniera piuttosto semplice ed efficace al caso in cui $\gamma \neq 1$. Algoritmi funzionalmente analoghi, anche se decisamente più complessi, sono stati proposti da Jones e Thomson (2006) e da Cassiani et al. (2009).

Mentre Du et al. (1999) e Hilderman e Wilson (1999) ipotizzano entrambi che la concentrazione istantanea $C(t)$ possa essere modellizzata come un Processo Stocastico Markoviano descritto dall'equazione di Langevin, Bertagni et al. (2020) hanno viceversa ipotizzato che il modello stocastico rappresentativo di $C(t)$ fosse un *Compound Poisson Process* che comunque garantisca come *PDF* in condizioni stazionarie una distribuzione Gamma del tipo:

$$p_c(C) = \frac{\lambda^\lambda C^{\lambda-1}}{\Gamma(\lambda) \cdot \mu^\lambda} \cdot \exp\left(-\lambda \frac{C}{\mu}\right) \quad [23.58a]$$

dove μ e σ sono rispettivamente il valor medio e la deviazione standard di $C(t)$. Per dettagli su tale processo poco noto in ambito micrometeorologico, ma spesso usato in idrologia, si faccia riferimento al libro di Ridolfi et al. (2011). Un *Compound Poisson Process* ipotizza che l'incremento di concentrazione dC in un intervallo infinitesimo dt sia descritto dall'equazione stocastica:

$$dC = -\frac{C}{T_c} \cdot dt + d\zeta \quad [23.58b]$$

Il secondo termine, il termine stocastico $d\zeta$, è un *white shot noise*, cioè una sequenza di impulsi indotti ad istanti casuali dalla turbolenza. L'intensità di uno di questi impulsi ed il tempo da

impulso ad impulso sono valori estratti da *PDF* Esponenziali aventi rispettivamente valori medi σ^2/μ e $T_c \sigma^2/\mu^2$. La particolarità importante di un *Compound Poisson Process* è la sua trattabilità analitica. In particolare, è possibile stimare analiticamente la densità media degli *Up-Crossing* di una data soglia di concentrazione Φ che risulta espressa dalla relazione:

$$\overline{N_\Phi^+} = \frac{(\lambda\Phi/\mu)^\lambda}{T_c \cdot \Gamma(\lambda)} \cdot \exp(\lambda\Phi/\mu) \quad [23.58c]$$

Per concludere è indispensabile fare alcune osservazioni sul Tempo di Scala T_c . Se ci si trova sottovento in campo vicino, la concentrazione istantanea che stiamo considerando è la concentrazione della sostanza *entro* il *plume* emesso e non ancora rimescolato completamente con l'aria del *PBL*. Più ci si allontana dall'emissione più le caratteristiche di turbolenza del *plume* emesso e quelle dell'aria del *PBL* saranno simili fino a coincidere in campo lontano. Se fosse possibile effettuare misure ideali con strumenti ideali, sarebbe immediato determinare la varianza della concentrazione σ_c^2 e la sua densità spettrale $S_{cc}(f)$ in ogni situazione e, senza ambiguità, il Tempo di Scala T_c sarebbe il tempo Euleriano T_E dato da (Kaimal e Finnigan, 1994):

$$T_E = T_c = \frac{S_{cc}(f=0)}{4 \cdot \sigma_c^2} \quad [23.59a]$$

Non potendo misurare, come è il caso quando si stanno realizzando simulazioni modellistiche, la soluzione al problema di stimare T_c non è né immediata né banale. In campo lontano è pensabile impiegare ancora la (23.59a) utilizzando le relazioni di Similarità sia per la varianza che per la densità spettrale dello scalare. In campo vicino, invece, si potrebbe utilizzare la relazione proposta da Bertagni (2020) in cui compaiono come informazioni importanti il parametro di dispersione verticale del *plume* σ_z e la quota di misura z . Essa risulta espressa come:

$$T_c = a \frac{\sigma_z}{U} \cdot \left(1 + \frac{\sigma_z}{z}\right) \quad [23.59b]$$

in cui alla costante a è stato attribuito il valore 0.4 e U è la velocità media del vento nel punto ricettore alla distanza sottovento x e alla quota z (es. $z = 1$ m). Inoltre, usando la Teoria della dispersione di Taylor, il parametro σ_z dipende dalle dimensioni caratteristiche della sorgente emittente d_s (se è una sorgente puntuale d_s è il diametro del camino), dalla varianza della componente verticale del moto σ_w^2 e dal Tempo Lagrangiano verticale di Scala $T_L = 2 \sigma_w^2 / (C_0 \varepsilon)$ (si veda capitolo 22). In pratica:

$$\sigma_z^2 = \frac{d_s^2}{6} + 2\sigma_w^2 T_L \cdot \left[t - T_L \left(1 - \exp\left[-\frac{t}{T_L}\right]\right)\right] \quad [23.59c]$$

dove t è il tempo di volo di una particella emessa e rilevata nel punto ricettore, quindi $t = x/U$. Il problema è come riconciliare in qualche modo la (23.58a) con la (23.58b). Inoltre, se il punto ricettore subisce l'influenza di diverse sorgenti emittenti localizzate in siti diversi, in teoria si avrebbe un valore di T_c relativo a ciascun contributo, ma nessun criterio con cui definire un T_c effettivo caratterizzante la concentrazione istantanea nel punto ricettore. Quindi il problema è ancora aperto e attuale.

23.4 MODELLI PER I PICCHI DI CONCENTRAZIONE

Gli elementi fin qui presentati consentono di delineare una *strategia modellistica generale* per simulare, ricostruire o prevedere i picchi di concentrazione, comunque essi vengano definiti, delle sostanze di interesse nell'ambito della tossicologia o della molestia olfattiva. Il tutto si basa sulla consueta ipotesi adottata in Fluidodinamica e nella Meteorologia della bassa Troposfera, secondo cui ogni variabile del sistema, e quindi anche la concentrazione istantanea di una sostanza passiva dispersa in aria, può essere considerata a tutti gli effetti un processo stocastico completamente

definito dalla propria funzione di densità di probabilità *PDF*. Proprio per questo, ai punti precedenti, si è mostrato come sia possibile individuare il rapporto tra la concentrazione di picco e la concentrazione media in un tempo di osservazione *T* dell'ordine dello *spectral gap* (cioè dell'ordine dell'ora) una volta nota (o ipotizzata) la funzione di densità di probabilità cui essa ubbidisce e una volta nota la concentrazione media della sostanza e la relativa intensità di concentrazione.

Nei due punti che seguono vengono trattati due aspetti importanti che devono essere affrontati nella modellizzazione dei picchi di concentrazione. Il primo aspetto è costituito dall'architettura generale che deve avere un generico modello in grado di ricostruire/prevedere i picchi di concentrazione e si cercherà di sottolineare come un tale tipo di modello differisca da un tipico modello impiegato nel *normale* inquinamento atmosferico che ha come fine unico la ricostruzione/previsione del campo di concentrazione media delle diverse specie inquinanti. Il secondo aspetto, invece, è costituito da due importanti *congetture* necessarie per realizzare alcune tipologie di modelli per la simulazione dei picchi di concentrazione. In particolare, si tratterà il problema della sovrapposizione degli effetti e la congettura della persistenza della funzione di densità di probabilità. Come vedremo successivamente, sia un modello Euleriano che integrasse direttamente l'equazione differenziale alle derivate parziali scritta per la concentrazione istantanea di una specie passiva (NDS) che un modello che integra una forma opportunamente filtrata di tale equazione (LES) non hanno problemi di questo tipo, anche se tali tipologie di modelli hanno un'applicazione pratica veramente limitata. Tutte le altre tipologie di modelli capaci, almeno in linea di principio, di riprodurre la statistica della concentrazione istantanea di una specie chimica passiva in una maniera o nell'altra devono fare i conti con questi problemi e richiedono ipotesi o congetture per poter essere effettivamente formulati quando devono essere applicati a situazioni di interesse reale.

23.4.1 ARCHITETTURA GENERALE DI UN MODELLO PER I PICCHI

La strategia modellistica generale da adottare per ricostruire, simulare o prevedere i picchi di concentrazione risulta descrivibile nel modo seguente:

1. La prima azione da compiere è l'individuazione e la definizione del dominio spaziale di interesse, cioè del territorio cui si è interessati. Il dominio spaziale entro cui verrà effettuata la modellizzazione delle concentrazioni di picco dovrà essere definito in base alle situazioni emissive reali delle diverse attività antropiche presenti e sulla base della popolazione potenzialmente soggetta a un rischio tossicologico o ad un evento di molestia olfattiva. Dato che è ragionevole supporre che il rischio di ciò sia maggiore in prossimità delle sorgenti emittenti, l'estensione del dominio spaziale sarà inevitabilmente limitata ed indicativamente dell'ordine di alcune decine di chilometri attorno al baricentro delle sorgenti emittenti. Al dominio spaziale selezionato si sovrapporrà una griglia di calcolo costituita da celle a forma di parallelepipedo ai cui spigoli (o al cui centro) verrà effettuato il calcolo della concentrazione media e della deviazione standard delle diverse sostanze considerate. Viste le caratteristiche del fenomeno, la risoluzione spaziale con cui si condurranno i calcoli dovrà essere elevata e quindi le dimensioni spaziali della cella dovranno essere ridotte. Per questo, come ordine di grandezza, sarà opportuno considerare celle di calcolo con lato dell'ordine del centinaio di metri. Di tutto il dominio spaziale, la sua parte più importante ai fini della stima delle concentrazioni di picco è costituita dall'insieme di tutte quelle celle confinanti col suolo che costituiscono la parte inferiore del dominio dove risiede la popolazione. Il periodo di simulazione, ricostruzione o previsione, sarà determinato dalla natura della modellizzazione stessa e sarà suddiviso in passi temporali dell'ordine dello *spectral gap*. In pratica, la discretizzazione temporale sarà a livello orario, come consueto nelle modellizzazioni meteorologiche e dell'inquinamento atmosferico.

2. La seconda azione operativa è la selezione del modello da utilizzare. In termini concettuali, si può ipotizzare che vengano utilizzati due distinti modelli di simulazione, uno dedicato alla simulazione della distribuzione nello spazio e nel tempo della concentrazione media C_m di ogni sostanza odorigena considerata e l'altro dedicato alla simulazione della relativa deviazione standard. È probabile ed auspicabile che nella realtà operativa si giunga a disporre di un unico modello di simulazione in grado di fornire per ogni istante desiderato ed in ogni nodo della griglia di calcolo sia il valore della concentrazione media che quello della deviazione standard. Per quanto riguarda la modellizzazione della concentrazione media, molto è stato scritto in proposito e per una rassegna sull'argomento ci si può riferire ai Capitoli 19, 20, 21 e 22. In estrema sintesi, per simulazioni approssimate e di tipo ingegneristico relative a situazioni orograficamente poco complesse vengono normalmente impiegati i semplici modelli stazionari (Gaussiani o ibridi, vedi Capitolo 19), mentre quando si vuole e si deve tener conto della complessa chimica dell'atmosfera è inevitabile l'impiego di modelli Euleriani Fotochimici (vedi Capitolo 20). Un modello estremamente potente, quando le situazioni sono complesse e la reattività chimica delle specie considerate può essere trascurata (come, almeno in prima approssimazione, è il caso per le sostanze tossiche o odorigene a limitate distanze dall'emissione), è il Modello Lagrangiano a Particelle (vedi Capitolo 22) il più adatto a sfruttare al meglio la conoscenza della turbolenza del *PBL* e di trattare situazioni in cui il territorio presenti un'orografia complessa, i campi meteorologici e micrometeorologici siano estremamente variabili nello spazio e nel tempo e le emissioni presentino complessi profili temporali. Inoltre, un modello di questo genere può effettuare simulazioni con risoluzioni spaziali notevolmente elevate. Per questo sembra ragionevole supporre che nella modellizzazione dei picchi di concentrazione il Modello Lagrangiano a Particelle (LPM) possa essere considerato il modello di simulazione di riferimento per la concentrazione media. Per quanto riguarda, invece, la modellizzazione della deviazione standard della concentrazione ad oggi non si è raggiunto uno standard operativo consolidato, anzi si può senza alcun dubbio affermare che la modellizzazione delle fluttuazioni di concentrazione sia ai suoi primi passi. A questo argomento saranno dedicati i punti successivi e da essi dovrebbe emergere quale filosofia modellistica selezionare e quale modello realizzare. È presumibile che il sistema modellistico da adottare per la simulazione, ricostruzione e previsione della concentrazione media delle sostanze di interesse tossicologico e olfattivo e della relativa deviazione standard sia costituito da un Modello Lagrangiano a Particelle unico capace di trattare entrambe queste grandezze fisiche.

3. Si consideri quindi una generica ora t di simulazione. In corrispondenza ad essa dovranno essere noti due insiemi di informazione necessari al modello di simulazione: le informazioni meteorologiche e le informazioni emissive. Le informazioni meteorologiche orarie necessarie dipendono inevitabilmente dalla tipologia dei modelli utilizzati. Se, come si è detto, il modello di riferimento è un Modello Lagrangiano a Particelle (convenzionale quando simula la concentrazione media C_m e non convenzionale quando simula la deviazione standard σ_c), allora le informazioni meteorologiche necessarie a livello orario dovranno essere piuttosto complesse e dettagliate. Infatti, per l'ora considerata, sarà necessario conoscere il campo tridimensionale e vettoriale del vento, il campo tridimensionale delle altre variabili meteorologiche scalari ed i campi tridimensionali delle grandezze che quantificano la turbolenza del *PBL*, quali la deviazione standard delle tre componenti del vento ed il tasso di dissipazione medio dell'energia cinetica turbolenta. Tutto ciò potrà essere ottenuto solo impiegando un sofisticato modello meteorologico Euleriano non stazionario in cui vengono assimilate le misure disponibili per il dominio spaziale considerato nella simulazione, eventualmente integrato da un apposito modello diagnostico dedicato principalmente alla ricostruzione della turbolenza del *PBL*. Per quanto attiene, invece, alle informazioni emissive (specificatamente odorigene), esse concettualmente saranno di due tipologie differenti. Alcune informazioni saranno di carattere statico e

definiranno la localizzazione delle diverse emissioni (coordinate geografiche e quota del punto di emissione), la tipologia delle emissioni stesse (sorgenti punto, area, linea o volume) e, almeno in parte, le caratteristiche dell'emissione (velocità e temperatura di uscita dei gas, ecc.). Altre informazioni avranno in genere carattere dinamico e saranno costituite soprattutto dal tasso di emissione delle diverse specie considerate. La variabilità temporale dei tassi di emissione dipenderà dalla tipologia degli impianti considerati e per questo, come nel caso del normale inquinamento atmosferico, sarà necessario mettere a punto modelli di emissioni specifici per i vari impianti, tenendo conto anche di come questi tassi possono variare in funzione delle caratteristiche meteorologiche specifiche dell'ora considerata (temperatura dell'aria nei pressi del suolo, velocità media del vento, ecc.).

4. Per l'ora generica t , il sistema modellistico adottato ricostruirà in ogni nodo (i,j) del dominio di calcolo, sia la concentrazione media $C_m(i,j)$ che il valore della deviazione standard $\sigma_c(i,j)$ per ogni specie di interesse considerata. Anche se un modello di simulazione come quello qui ipotizzato è in grado di ricostruire la concentrazione media e la deviazione standard delle diverse specie odorigene non solo nei pressi del suolo, ma anche in verticale (in realtà il dominio di calcolo è tridimensionale così come la singola cella di calcolo), ciò che più interessa nella simulazione della molestia olfattiva o del rischio tossicologico alla popolazione è ciò che succede nei pressi del suolo dove vive la popolazione esposta. Quindi, per ogni ora t di simulazione, saranno disponibili tanti campi bidimensionali che descriveranno la distribuzione spaziale della concentrazione media C_m e della relativa deviazione standard σ_c quante sono le sostanze considerate e ciò rappresenterà la loro distribuzione spaziale nei pressi del suolo.
5. Nota la distribuzione spaziale per la generica ora t di simulazione della concentrazione media $C_m(i,j)$ e della relativa deviazione standard $\sigma_c(i,j)$ per una delle sostanze odorigene considerate, con le tecniche statistiche descritte al punto 23.3 sarà possibile determinare il valore di picco della concentrazione di ogni sostanza considerata. A questo punto diventa importante l'ipotesi di lavoro relativa alla *PDF* della concentrazione totale. In particolare, si sceglierà tra la distribuzione Log-Normale, la distribuzione di Weibull e la distribuzione Gamma quella che si ritiene sia più rappresentativa del fenomeno. Fatto ciò, le varie relazioni presentate al punto 23.3 trasformeranno la concentrazione media C_m e la relativa intensità di concentrazione $i_c = \sigma_c/C_m$ nella concentrazione di picco C_p caratteristica della cella del dominio di calcolo considerato.
6. Ripetendo questi passi per ogni cella del dominio di calcolo e per ora di simulazione (ricostruttiva o predittiva) si otterrà la simulazione della molestia olfattiva o il rischio tossicologico a cui è esposta la popolazione residente nel dominio spaziale considerato.

Questa strategia modellistica è del tutto generale e si applica senza particolari variazioni logiche ad una simulazione volta a quantificare l'impatto olfattivo o tossicologico sia che si voglia studiare l'impatto di una nuova attività che si prevede di localizzare in un territorio, sia che si voglia studiare una situazione esistente. Ma può essere applicata, senza sostanziali variazioni, anche qualora si volesse realizzare un sistema di Allerta Precoce della Molestia Olfattiva capace di prevedere con alcuni giorni di anticipo se e quando potranno verificarsi situazioni critiche in un territorio.

Delineata la strategia modellistica generale, è necessario ora definire come modellizzare la distribuzione nello spazio e nel tempo della concentrazione media e della relativa deviazione standard (o della varianza), cioè è necessario definire la struttura ed i dettagli del modello che dovrà essere utilizzato. Ciò costituisce l'argomento dei punti che seguono, una volta chiarite le ipotesi di lavoro e le congetture adottate operativamente.

23.4.2 IPOTESI DI LAVORO E CONGETTURE

23.4.2.1 La Sovrapposizione degli effetti

Aspetti Teorici

Chi si occupa della modellizzazione della dispersione degli inquinanti in aria in termini operativi raramente si pone problemi sulla validità o meno del principio di sovrapposizione degli effetti, visto che è interessato esclusivamente a ricostruire o a prevedere la concentrazione media dei diversi inquinanti di interesse. Nella modellizzazione della molestia olfattiva o del rischio tossicologico, invece, l'elemento di maggiore importanza è l'intensità di concentrazione, cioè il rapporto tra la deviazione standard della concentrazione di una data sostanza e la relativa concentrazione media, e quindi il problema si pone in tutta la sua importanza (ed indeterminazione) perché, in presenza di sorgenti emittenti multiple, si è costretti a *sovrapporre in qualche modo* il contributo della varianza dovuta alle diverse sorgenti che emettono la stessa sostanza. Prima, quindi, di occuparci delle differenti tecniche adottate o adottabili per modellizzare la variazione nello spazio e nel tempo della varianza della concentrazione è opportuno affrontare questo tema con un certo rigore e analizzare ciò che emerge dalle poche attività sperimentali condotte sul tema (Sawford e al. 1985; Sawford, 1985; Vrieling e Nieuwstadt 2003; Yee e al. 2003; Hilderman e Wilson, 2007) e dalle considerazioni teoriche sviluppate in proposito.

Consideriamo come situazione paradigmatica il *semplice* caso di due sorgenti localizzate in punti differenti del dominio spaziale e separate da una distanza non infinita d . Questa configurazione semplificata è stata l'unica riprodotta in laboratorio ed in campo e da essa sono state ottenute le limitate informazioni disponibili sull'argomento. L'interrogativo che ci si pone, già sollevato in precedenza, è il seguente: se in un punto ricettore posto sottovento ad entrambe le sorgenti si registra un'intensità di concentrazione i_1 derivante dalla sorgente 1 e un'intensità i_2 dalla sorgente 2, quale sarà l'intensità effettiva i_{1+2} che si riscontra effettivamente in tale punto dello spazio? Una cosa è certa: le concentrazioni istantanee C_1 e C_2 dei contributi provenienti dalle due distinte sorgenti dovranno essere descritte secondo la Fluidodinamica come due variabili stocastiche distinte (o meglio, due processi stocastici distinti) vista la natura stocastica che caratterizza ogni variabile del PBL. Inoltre, entrambi i processi saranno completamente caratterizzati dalla rispettiva funzione di densità di probabilità (o dagli infiniti momenti centrali) e le due densità di probabilità (PDF) potranno essere differenti sia per tipologia che per parametri che le contraddistinguono. Inoltre, è certo che nel punto in questione esse daranno luogo ad una concentrazione istantanea C_3 somma delle due e ciò deriva, tra l'altro, dalla necessità di conservare la massa (si è ipotizzato, naturalmente, che siano assenti processi di rimozione ed in particolare reazioni chimiche). Inoltre, la somma di due processi stocastici distinti (anche se a priori non indipendenti) sarà anch'essa un processo stocastico, caratterizzato da una propria funzione di densità di probabilità che sarà molto probabilmente diversa da quella dei due processi che l'hanno generato sia nella tipologia di distribuzione che nei parametri che la caratterizzano. Per generalità, consideriamo il fatto che C_1 e C_2 sono concentrazioni relative alla stessa specie chimica e, inoltre, non facciamo alcuna ipotesi sul fatto che esse siano o meno correlate tra loro.

Tutte queste concentrazioni istantanee (C_1 , C_2 e C_3) potranno essere viste, in base all'Ipotesi di Reynolds, come la somma di un valor medio e di una fluttuazione a media nulla, cioè come:

$$C_1 = \overline{C_1} + c_1 \quad C_2 = \overline{C_2} + c_2 \quad C_3 = \overline{C_3} + c_3 \quad [23.60a]$$

Siamo, ovviamente, interessati a determinare quale possa essere il valor medio di C_3 e ciò deriva immediatamente dalle definizioni date e dall'ipotesi che non ci siano reazioni chimiche in atto, ottenendo che:

$$\overline{C_3} = \overline{C_1} + \overline{C_2} \quad [23.60b]$$

quindi la sovrapposizione degli effetti adottata dai normali modelli utilizzati per lo studio dell'inquinamento atmosferico è ovviamente corretta. Ma siamo anche interessati alla conoscenza della

varianza σ_3^2 definita come:

$$\sigma_3^2 = \overline{(C_3 - \bar{C}_3)^2} = \overline{C_3^2} - \bar{C}_3^2 = \bar{c}_3^2 \quad [23.60c]$$

Ricordando le proprietà generali di una variabile stocastica e la definizione di valor medio e di fluttuazione derivanti dall'Ipotesi di Reynolds, è facile mostrare che:

$$\sigma_3^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + 2 \cdot \text{Cov}(C_1, C_2) \quad [23.60d]$$

dove la covarianza tra C_1 e C_2 è definita come:

$$\text{Cov}(C_1, C_2) = \overline{C_1 C_2} \quad [23.60e]$$

Quindi, in linea del tutto generale senza introdurre altre ipotesi se non quella che C_3 è anch'essa una variabile stocastica, il quadrato dell'intensità di concentrazione i_3 sarà data dalla relazione:

$$i_3^2 = \frac{\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + 2 \cdot \text{Cov}(C_1, C_2)}{\bar{C}_1^2 + \bar{C}_2^2 + 2\bar{C}_1 \cdot \bar{C}_2} \quad [23.61a]$$

che, ricordando la definizione di intensità di concentrazione, si riduce a:

$$i_3^2 = \left(\frac{\bar{C}_1^2}{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2} \right) \cdot i_1^2 + \left(\frac{\bar{C}_2^2}{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2} \right) \cdot i_2^2 + 2 \frac{\text{Cov}(C_1, C_2)}{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2} \quad [23.61b]$$

Questa relazione può essere riscritta usando il concetto di funzione di correlazione tra le due variabili stocastiche $\rho_{1,2}$ definita come:

$$\rho_{1,2} = \frac{\text{Cov}(C_1, C_2)}{\sigma_1 \sigma_2} \quad [23.61c]$$

Perciò si ha che:

$$\text{Cov}(C_1, C_2) = \rho_{1,2} \sigma_1 \sigma_2 = \rho_{1,2} \cdot i_1 i_2 \bar{C}_1 \cdot \bar{C}_2 \quad [23.61d]$$

A questo punto è possibile riscrivere la (23.61b), che descrive il quadrato dell'intensità di concentrazione per il processo C_3 , solo in funzione dell'intensità di concentrazione di C_1 e C_2 e dei rispettivi valori medi, ottenendo:

$$i_3^2 = \left(\frac{\bar{C}_1^2}{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2} \right) \cdot i_1^2 + \left(\frac{\bar{C}_2^2}{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2} \right) \cdot i_2^2 + 2\rho_{1,2} \cdot i_1 i_2 \frac{\bar{C}_1 \cdot \bar{C}_2}{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2} \quad [23.61e]$$

Dato che, a priori, nulla possiamo dire sulla covarianza tra i due processi stocastici, la relazione generale che esprime il quadrato dell'intensità di concentrazione del processo somma è data dalla relazione precedente. Tuttavia, possiamo analizzare i tre casi asintotici: quello per cui la funzione di covarianza è nulla (i due processi sono completamente non correlati tra loro), quello per cui la funzione di covarianza è unitaria (i due processi sono perfettamente correlati positivamente tra loro) e quello per cui la funzione di covarianza è pari a -1 (cioè i due processi sono perfettamente correlati negativamente).

Se la funzione di correlazione $\rho_{1,2} = 0$, cioè se i due processi non presentano alcuna correlazione reciproca, allora dalla relazione (23.61e) si ottiene immediatamente che:

$$i_3^2 = \left(\frac{\bar{C}_1^2}{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2} \right) \cdot i_1^2 + \left(\frac{\bar{C}_2^2}{(\bar{C}_1 + \bar{C}_2)^2} \right) \cdot i_2^2 \quad [23.62a]$$

Quindi, per due processi stocastici che non sono correlati tra loro, il quadrato dell'intensità di concentrazione totale (quella del *processo figlio*) è la somma pesata dei quadrati dell'intensità di concentrazione dei due processi stocastici che si sommano (*processi padre*) ed i pesi sono costituiti dal quadrato del rapporto tra la concentrazione media del singolo processo padre e la concentrazione media totale. Tutto ciò può essere immediatamente generalizzato alla situazione in

cui siano N i processi *padre* (e non solo due) ottenendo:

$$i^2(x, y, z) = \sum_{k=1}^N \left(\frac{\overline{C_k(x, y, z)}}{\overline{C_m^2(x, y, z)}} \right) \cdot i_k^2(x, y, z) \quad [23.62b]$$

dove con C_m si è indicato la concentrazione media totale, cioè:

$$C_m = \sum_{k=1}^N \overline{C_k} \quad [23.62c]$$

Se invece la funzione di correlazione $\rho_{1,2} = 1$, i due processi sono perfettamente correlati positivamente tra loro e in questo caso la relazione (23.61e) si riduce alla più complessa forma seguente:

$$i_3^2 = \left(\frac{\overline{C_1^2}}{(\overline{C_1} + \overline{C_2})^2} \right) \cdot i_1^2 + \left(\frac{\overline{C_2^2}}{(\overline{C_1} + \overline{C_2})^2} \right) \cdot i_2^2 + 2 \cdot i_1 i_2 \frac{\overline{C_1} \cdot \overline{C_2}}{(\overline{C_1} + \overline{C_2})^2} \quad [23.63a]$$

Se, invece, la funzione di correlazione $\rho_{1,2} = -1$, i due processi sono perfettamente correlati negativamente tra loro e si ha che:

$$i_3^2 = \left(\frac{\overline{C_1^2}}{(\overline{C_1} + \overline{C_2})^2} \right) \cdot i_1^2 + \left(\frac{\overline{C_2^2}}{(\overline{C_1} + \overline{C_2})^2} \right) \cdot i_2^2 - 2 \cdot i_1 i_2 \frac{\overline{C_1} \cdot \overline{C_2}}{(\overline{C_1} + \overline{C_2})^2} \quad [23.63b]$$

Per generalizzare queste relazioni conviene considerare il caso del tutto generale costituito da una variabile stocastica *figlio* $C(t)$ somma, istante per istante, di N variabili stocastiche *padre* C_k ($k = 1, N$). Si ipotizzi, come consueto, che tutte le variabili *padre* siano stazionarie e quindi che anche la variabile *figlio* lo sia. Ipotizzando di scomporre ogni variabile stocastica considerata (le N variabili *padre* e la variabile *figlio*) in termini di Reynolds, cioè in un valore medio costante ed in una fluttuazione a media nulla, è immediato constatare che il valor medio C_m della variabile *figlio* risulta pari alla somma del valor medio delle variabili *padre*, cioè:

$$C_m = \sum_{k=1}^N \overline{C_k} \quad [23.64a]$$

Quindi vale rigorosamente la proprietà di sovrapposizione per i valori medi.

Diversa è la situazione della varianza della variabile *figlio*. Indicando con c_k il valore della fluttuazione della variabile C_k rispetto alla propria media $\overline{C_k}$, la varianza della variabile *figlio* $C(t)$ può essere espressa in generale e per definizione nel modo seguente, tenendo conto della sua dipendenza dalle variabili *padre*:

$$\sigma_m^2 = \overline{[C - \overline{C}]^2} = \overline{\left[\sum_{k=1}^N C_k - \overline{C} \right]^2} = \overline{\left[\sum_{k=1}^N (c_k + \overline{C_k}) - \sum_{k=1}^N \overline{C_k} \right]^2} = \overline{\sum_{k=1}^N (c_k)^2} \quad [23.64b]$$

e questa relazione può essere riscritta esprimendola in termini di varianze e covarianze relative agli N processi *padre* come:

$$\sigma_m^2 = \sum_{k=1}^N \sigma_k^2 + 2 \sum_{k \neq j=1}^N Cov(c_k, c_j) \quad [23.64c]$$

Introduciamo, ora, il coefficiente di correlazione $\rho_{k,j}$ tra una variabile C_k ed una variabile C_j sul cui valore e segno per il momento non facciamo alcuna ipotesi. Essa è definita come:

$$\rho_{k,j} = \frac{Cov(C_k, C_j)}{\sigma_k \sigma_j} \quad [23.64d]$$

Usando il coefficiente di correlazione tra le diverse variabili, la relazione (23.64c) può essere riscritta come:

$$\sigma_m^2 = \sum_{k=1}^N \sigma_k^2 + 2 \sum_{k \neq j=1}^N \rho_{k,j} \cdot \sigma_k \sigma_j \quad [23.64e]$$

Infine, ricordando la definizione di intensità di concentrazione (rapporto tra deviazione standard e valore medio), impiegando la relazione (23.64e) si ottiene facilmente che:

$$i_m^2 = \sum_{k=1}^N i_k^2 \cdot \left(\frac{\overline{C_k}}{\overline{C_m}} \right)^2 + 2 \sum_{k \neq j=1}^N \rho_{k,j} \cdot i_k i_j \cdot \frac{\overline{C_k} \cdot \overline{C_j}}{\overline{C_m}^2} \quad [23.64f]$$

Questo risultato è stato ottenuto considerando che:

- le N variabili *padre* $C_k(t) (k=1, \dots, N)$, che rappresentano la concentrazione istantanea in un punto dello spazio derivanti da ciascuna delle N sorgenti emittenti, fossero processi stocastici stazionari di cui si ignora la relativa *PDF* e il valore della correlazione che esiste tra loro;
- la variabile *figlio* concentrazione totale in un punto $C(t)$ fosse un processo stocastico anch'esso stazionario rappresentato dalla somma statistica degli N processi *padre*

e per questo è del tutto generale. È facile vedere come questa relazione si trasformi nel caso in cui il coefficiente di correlazione sia uguale per tutte le variabili padre e pari a $\rho = 0, +1, -1$.

Nel caso in cui tutti i contributi alla concentrazione totale siano non correlati tra loro, cioè nel caso in cui $\rho = 0$, allora si ha che:

$$i_m^2 = \sum_{k=1}^N i_k^2 \cdot \left(\frac{\overline{C_k}}{\overline{C_m}} \right)^2 \quad [23.65a]$$

cioè si ritrova anche per questa via la relazione (23.62b). Nel caso, invece in cui $\rho = \pm 1$, è immediato constatare che:

$$i_m^2 = \sum_{k=1}^N i_k^2 \cdot \left(\frac{\overline{C_k}}{\overline{C_m}} \right)^2 \pm \sum_{k \neq j=1}^N i_k i_j \cdot \frac{\overline{C_k} \cdot \overline{C_j}}{\overline{C_m}^2} \quad [23.65b]$$

In questa relazione va usato il segno più che precede il secondo addendo di destra quando la funzione di correlazione vale +1 ed il segno meno quando vale -1.

Ricapitolando, se i vari processi *padre* sono totalmente non correlati tra loro, il quadrato della intensità di concentrazione del processo figlio risulta pari alla somma pesata dei quadrati delle rispettive intensità di concentrazione ed i pesi sono costituiti dal quadrato del rapporto tra la rispettiva concentrazione media e la concentrazione totale (quella del processo *figlio*). Se invece, i processi *padre* sono perfettamente correlati tra loro (positivamente o negativamente) il quadrato dell'intensità di concentrazione del processo figlio risulta sempre la somma pesata dei quadrati delle intensità dei processi padre cui si somma in termini positivi (se la correlazione è +1) o negativi (se la correlazione è -1) un termine dipendente dal prodotto delle rispettive intensità di concentrazione e dalle concentrazioni medie.

A prima vista non ci sarebbe alcuna ragione per ritenere le concentrazioni istantanee C_1 e C_2 (o le N concentrazioni istantanee C_k nel caso siano presenti N sorgenti emittenti) correlate tra loro, perché esse derivano da emissioni fisicamente distinte. E ciò ci porterebbe a ritenere che valga la semplice relazione (23.62b). Se ciò fosse vero, varrebbe anche per il quadrato dell'intensità di concentrazione la normale sovrapposizione degli effetti. Questo ragionamento, però, non è corretto, visto che i *plume* emessi da due sorgenti separate da una distanza d interferiscono l'uno

con l'altro perché entrambi vengono dispersi dagli stessi vortici turbolenti orizzontali caratterizzati da una dimensione di scala pari o superiore a d , mentre risultano tra loro non interferenti relativamente a vortici turbolenti di dimensione caratteristica inferiore. I vortici turbolenti verticali hanno minore importanza visto che la loro dimensione caratteristica è dell'ordine della quota di emissione o meno. Quindi è la turbolenza ad accoppiare tra loro i diversi *plume* emessi da uno scenario di emissioni multiple. Seguendo questo ragionamento, potremmo ritenere che nelle immediate vicinanze di una singola sorgente emittente il *plume* emesso sia immune da interferenze da emissioni vicine. In pratica se d è la distanza che separa lateralmente questa sorgente da quella vicina, fino a distanze sottovento dell'ordine di d potremmo considerare tale emissione non correlate con quelle vicine. D'altro canto, a distanze sottovento elevate, idealmente infinite, i vari *plume* risulterebbero completamente rimescolati tra loro e perfettamente correlati (quindi con funzioni di autocorrelazione tutte pari all'unità). Verificare ciò è stato l'obiettivo primario dei diversi lavori sperimentali citati.

Evidenze Sperimentali e Numeriche

Sawford e al. (1985) hanno realizzato in atmosfera una serie di esperimenti in cui erano presenti due sorgenti distinte che emettevano una l'Esafluoruro di zolfo (SF_6) e l'altro Fosforo (P). Queste sostanze venivano rilevate singolarmente ad elevata frequenza in punti diversi del dominio spaziale considerato durante i diversi esperimenti. In questa situazione sperimentale gli Autori hanno rilevato le diverse concentrazioni istantanee in differenti punti ricettori posti sottovento le emissioni ed hanno calcolato il coefficiente di correlazione ρ per verificare l'esistenza o meno di interferenze tra i due *plume* emessi.

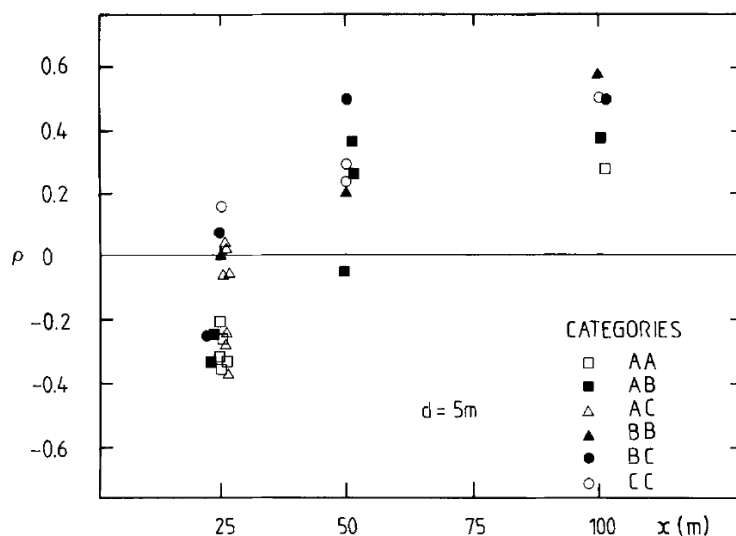


Fig. 23.21: variazione del coefficiente di correlazione ρ in funzione della distanza sottovento quando tra due sorgenti emittenti esiste una separazione trasversale pari a 5 m (Sawford e al. 1985). Per il significato delle Categorie ci si riferisca al testo.

In un dato ricettore sottovento, il rapporto y/σ_y relativo ad uno dei due *plume* poteva attestarsi, a seconda della direzione del baricentro del *plume*, nelle categorie: A($0 \div 0.66$), B($0.66 \div 1.33$) e C($1.33 \div 2.00$). Quindi, considerando un generico evento della campagna, il ricettore poteva venir classificato a seconda della propria posizione rispetto al baricentro dei due *plume*. Per esempio, la classificazione AC significava che il punto ricettore era prossimo al baricentro del primo *plume* (SF_6), ma piuttosto laterale rispetto al secondo *plume* (P). Nella Fig. 23.21 vengono mostrati i risultati ottenuti a diverse distanze sottovento e con diverse posizioni laterali coperte dal punto ricettore rispetto alle due emissioni. Va immediatamente sottolineato come le misure mostrate (e

realizzate) siano in numero esiguo e la loro dispersione sia piuttosto elevata a riprova delle grosse difficoltà insite in questo tipo di sperimentazione in campo. Comunque, quando tra le sorgenti considerate esisteva una distanza trasversale di 5 metri, il risultato è quello riportato in figura. Vicino ai punti di emissione il coefficiente di correlazione si mantiene prossimo allo zero (contributi non correlati) o negativo (con modulo inferiore a 0.4), mentre con l'aumentare della distanza sottovento al punto di emissione il coefficiente di correlazione parrebbe diventare positivo e tenderebbe a 0.4. Va detto che nel dominio spaziale coperto da questo esperimento non si è mai raggiunta una correlazione unitaria, cioè non si è mai raggiunto il completo rimescolamento dei due *plume* emessi.

Per completare il quadro, nella Fig. 23.22 viene mostrato come varia il coefficiente di correlazione ad una distanza sottovento pari a 100 metri al variare della distanza d che separa i due punti di emissione. A questa distanza il coefficiente di correlazione resta positivo per sorgenti vicine e quando la distanza d che le separa supera il valore di circa 10 m la correlazione cambia di segno e diventa negativa. Tutto ciò evidenzia quanto il problema sia serio e quanto poco si sappia in proposito. Inoltre, le poche considerazioni sopra presentate non sono molto adatte a costituire una base algoritmica da introdurre in un modello.

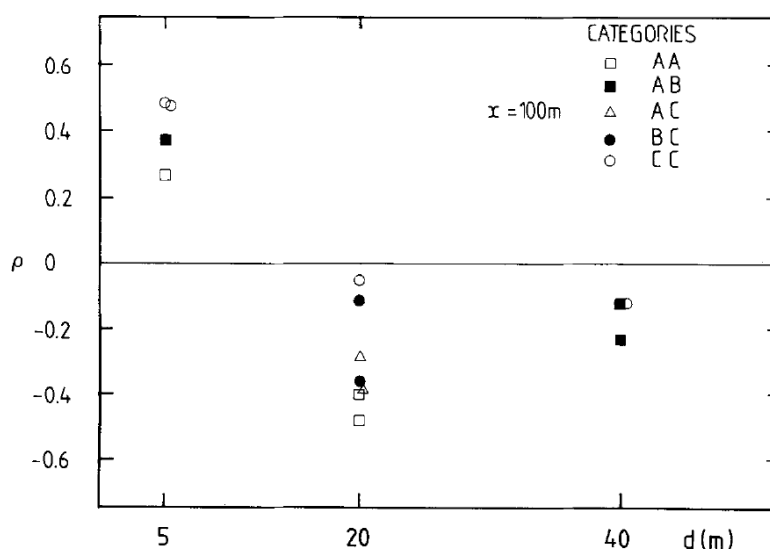


Fig. 23.22: variazione del coefficiente di correlazione ρ in funzione della distanza trasversale d tra le due emissioni rilevata ad una distanza sottovento pari a 100 metri (Sawford e al. 1985). Per il significato delle Categorie ci si riferisca al testo

Il lavoro di Yee e al. (2003) ha tentato di completare il quadro, senza però fornire validi spunti pratici. È però il lavoro di Vrieling e Nieuwstadt (2003) a fornire interessanti indicazioni in merito. Questo lavoro non è sperimentale in senso stretto, ma per la sua realizzazione gli Autori hanno impiegato un modello *DNS* (*Direct Numerical Simulation*) come laboratorio numerico con cui indagare l'interferenza tra i diversi *plume* emessi. Questo modo di procedere è prassi consolidata nello studio della turbolenza (atmosfera o meno). Al di là dei dettagli per i quali si rimanda al lavoro originale, vale la pena presentare alcuni risultati ottenuti. Va innanzitutto precisato che nell'esperimento è stato considerato un asse x lungo la direzione media del moto e la sua origine è equidistante trasversalmente a due sorgenti distinte caratterizzate dal medesimo tasso di emissione. Sulla base di questo scenario emissivo, sono state condotte le simulazioni numeriche e sono stati poi analizzati i risultati ottenuti a varie distanze sottovento e lungo la direzione trasversale che nel lavoro viene indicata come z . In primo luogo, c'è una chiara risposta al quesito di quale sia la varianza totale della concentrazione in un punto ricettore dovuta all'emissione da parte di due sorgenti distinte. Ovviamente la risposta è diversa a seconda della distanza sottovento considerata e può essere apprezzata dall'analisi combinata delle Fig. 23.23 e Fig. 23.24. Dato che

l'esperimento era stato condotto in un *laboratorio numerico*, è stato possibile ottenere un gran numero di informazioni. In particolare, è stato possibile considerare nei dettagli i due diversi contributi lungo una distanza trasversale (indicata nelle figure come coordinata z) delle due emissioni non interferenti ed il risultato, mostrato nella **Fig. 23.23**, è quello atteso, visto che per costruzione, in questo caso la varianza totale ottenuta è la somma delle varianze dei singoli contributi. Questo caso, impossibile da ottenere in atmosfera, è il riferimento logico con cui paragonare le *misure numeriche* ottenute emettendo contemporaneamente dai due punti di emissione. Negli stessi punti considerati dalla **Fig. 23.23** è stata poi stimata la varianza complessiva, cioè quella che si otterrebbe in condizioni reali in cui i *plume* delle due sorgenti interferiscono tra loro ed il risultato è mostrato nella **Fig. 23.24**. In entrambe le figure la distanza sottovento è indicata come X che è una distanza adimensionale e pari a $X = x/H$ dove x è la vera distanza geometrica in metri e H è l'analogo numerico dell'estensione verticale del *PBL*. Se, per fissare le idee, si considera un *PBL* convettivo con estensione verticale pari a 1000 m, i risultati ottenuti si riferiscono a distanza sottovento che vanno da 1000 m a 9000 metri.

Come si vede immediatamente, alla distanza di $X = 1$, sembra valere con ottima approssimazione l'ipotesi additiva delle varianze e quindi anche l'ipotesi additiva per i quadrati delle intensità di fluttuazione. Ciò sta a significare che nelle ipotesi di turbolenza considerate nell'esperimento numerico (situazione sostanzialmente adiabatica) fino a quella distanza i *plume* emessi possono essere considerati praticamente non correlati tra loro. Ma a distanze superiori le cose sembrano cambiare e come si vede confrontando tra loro gli andamenti riportati nelle due figure per distanze sottovento maggiori, la varianza totale è risultata sempre inferiore alla somma delle varianze, indicando con ciò una correlazione non nulla e negativa, diretta conseguenza del trasporto turbolento di entrambi i *plume* da parte dei medesimi vortici turbolenti orizzontali. Più la distanza sottovento aumenta, più varia il coefficiente di correlazione ρ . In genere, ρ prima continua a diminuire restando negativo, poi risale restando negativo, fino a diventare positivo a distanze molto elevate e ciò indica che i due *plume* inizialmente distinti, si rimescolano progressivamente tra loro. Arriverà al completamento del rimescolamento con un coefficiente di correlazione $\rho = 1$? I risultati ottenuti in questo laboratorio numerico, integrati dai risultati ottenuti in laboratorio da Warhaft (1984) e riassunti nella **Fig. 23.25**, non possono né confermarlo né smentirlo.

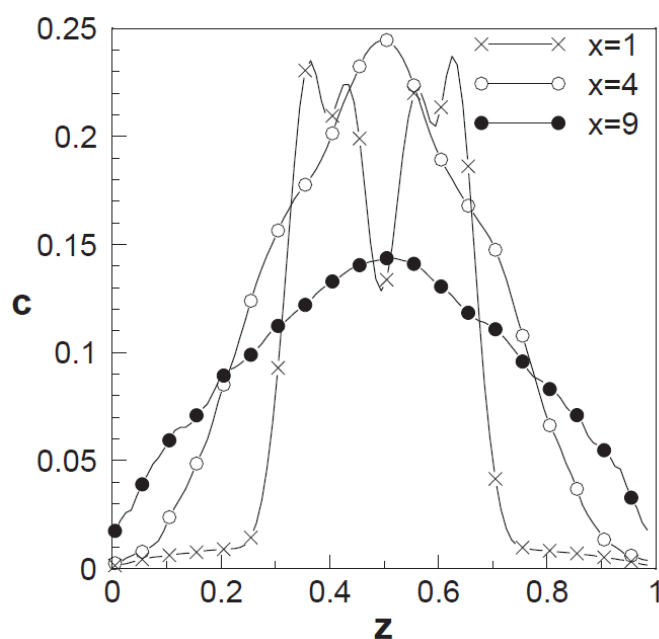


Fig. 23.23: somma delle varianze dei due contributi alla concentrazione totale (Vrieling e Nieuwstadt, 2003)

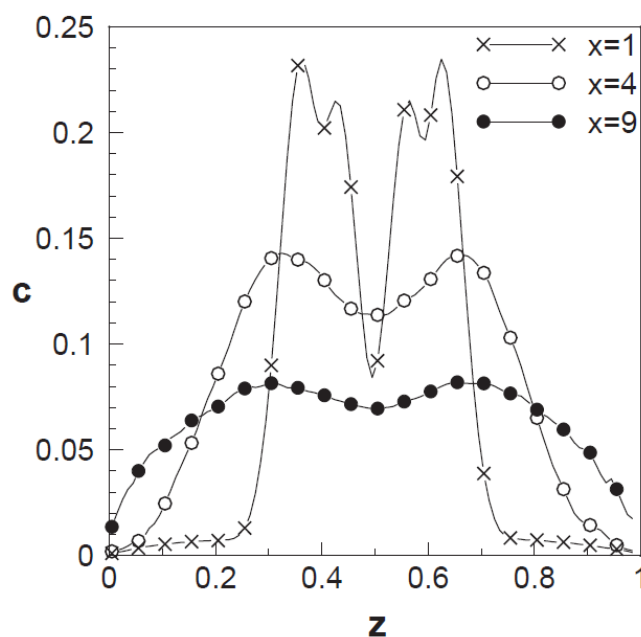


Fig. 23.24: varianza totale (Vrieling e Nieuwstadt, 2003)

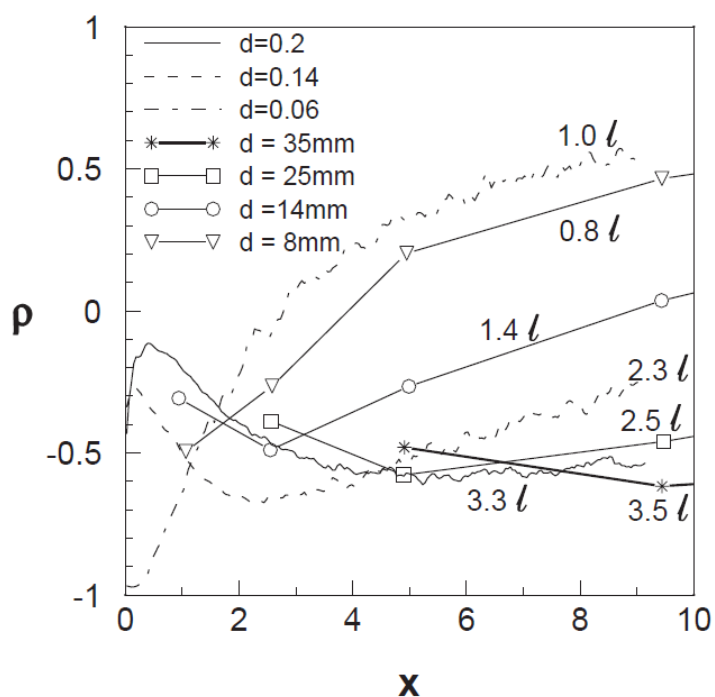


Fig. 23.25: variazione del coefficiente di correlazione ρ con la distanza sottovento normalizzata X per diverse separazioni d (distanza trasversale normalizzata pari a y/H). Nella figura sono presentati anche i risultati ottenuti da Warhaft (1984) identificabili per le diverse lunghezze integrali di scala ℓ usate. (Vrieling e Nieuwstadt, 2003)

Per ottenere una prima risposta, anche se non definitiva, al quesito posto è necessario considerare il lavoro di Sawford (1985) centrato sull'analisi di due particolari Modelli Lagrangiani a Particelle, uno per la concentrazione media e l'altro per la varianza. Rimandando al

riferimento citato per i dettagli relativi ai Modelli Lagrangiani a Particelle, semplicemente possiamo affermare che gli strumenti di calcolo impiegati rappresentano un metodo estremamente efficace per descrivere la statistica della dispersione degli inquinanti in aria, almeno fino al momento secondo. La situazione considerata è sempre quella di due emissioni poste simmetricamente rispetto all'asse x che rappresenta la direzione di propagazione del moto. La distanza tra i due punti di emissione d varia dal 2% della lunghezza caratteristica turbolenta di scala (praticamente l'estensione verticale del *PBL*) al 20% della stessa. I risultati numerici ottenuti sono riassunti nella **Fig. 23.26**. Questa figura mostra il coefficiente di correlazione ρ ottenuto lungo la linea sottovento posta tra le due emissioni come funzione del *tempo di volo* t delle particelle reso adimensionale dal Tempo Integrato Lagrangiano di scala T_L . Le condizioni considerate sono quelle di turbolenza omogenea. Alla sorgente, ρ è necessariamente nullo. Vicino ai punti di emissione il coefficiente di correlazione diventa progressivamente più negativo dato che i *plume* emessi dalle due sorgenti oscillano in orizzontale in maniera sincrona. Allontanandosi ancora di più dai punti di emissione, i *plume* cominciano a sovrapporsi e a miscelarsi e il *meandering* diventa meno importante. Per questo, a queste distanze ρ passa attraverso un minimo e poi cresce restando inizialmente negativo. Tuttavia, al tendere all'infinito della distanza sottovento, ρ tende a un valore asintotico che però non è l'unità come ci si sarebbe aspettati, ma che è funzione della separazione e della dimensione delle sorgenti emittenti. Nel riferimento citato è stata anche proposta una relazione analitica che esprime questo valore asintotico, ma una sua applicazione in un contesto modellistico non risulta possibile.

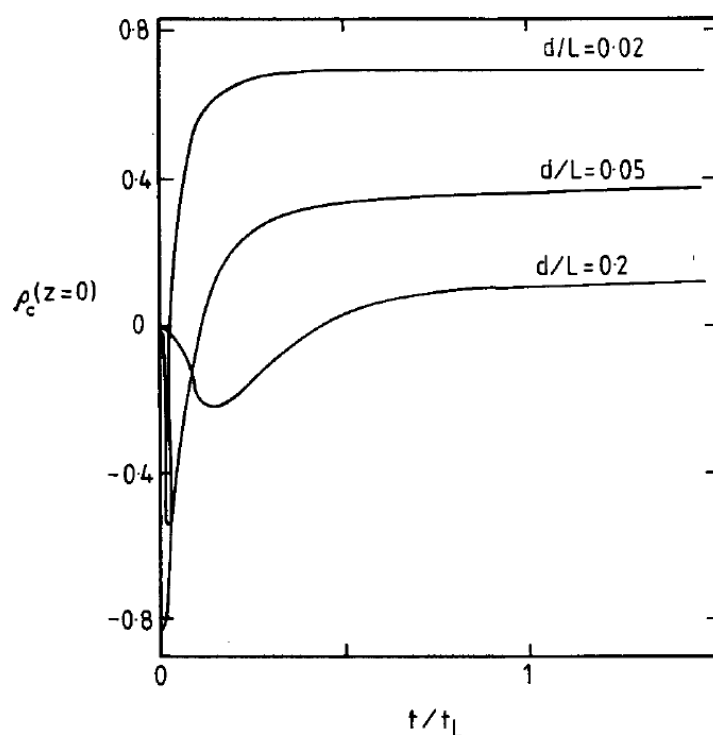


Fig. 23.26: coefficiente di correlazione in funzione del tempo di volo t (reso adimensionale dal Tempo Lagrangiano di Scala) per diverse distanze tra le due sorgenti d scalata per la lunghezza Caratteristica della turbolenza L . (Sawford, 1985)

Tutte queste considerazioni non sono incoraggianti e non permettono di individuare una strategia modellistica generale da adottare per sovrapporre gli effetti di diverse sorgenti emittenti in termini di varianza di concentrazione complessiva. In termini pratici, considerare l'eventuale correlazione tra i diversi contributi C_k di concentrazione in un particolare nodo del reticolo di calcolo introdurrebbe nei modelli complicazioni operative inammissibili per la mancanza della conoscenza di una relazione più o meno semiempirica, basata almeno sulle evidenze di **Fig. 23.26**,

del coefficiente di correlazione tra le diverse variabili stocastiche che rappresentano i contributi di concentrazione derivanti delle diverse sorgenti emittenti. Pertanto, in termini pragmatici, non si potrà che ritenere le varie C_k totalmente correlate tra loro con un coefficiente di correlazione ρ che, in mancanza di migliori conoscenze e pragmaticamente, può essere posto pari all'unità. Ciò alla fine significa ipotizzare che sempre ed ovunque i diversi *plume* emessi risultino completamente miscelati statisticamente tra loro.

Questo problema evidentemente non sussiste quando il modello che si adotta è un modello Euleriano completo di equazioni che descrivono anche i momenti superiori al primo (almeno il momento secondo) o un modello DSN o un modello LES o un modello Lagrangiano a due o più Particelle, improponibili, però, per usi pratici. Di seguito presenteremo alcune tipologie di modelli per la stima del campo di varianza della concentrazione istantanea applicabili per la determinazione delle concentrazioni di picco ed eventualmente degli altri parametri di interesse come la densità media di *Up-Crossing* di una concentrazione soglia. Alcuni di essi sono in grado di gestire la sovrapposizione degli effetti in modo fisicamente realistico, mentre altri non lo sono e per questo, di volta in volta, segnaleremo il problema.

23.4.2.2 La Congettura della Persistenza della Funzione Densità di Probabilità

Pur ipotizzando di aver risolto, almeno pragmaticamente, il problema della sovrapposizione degli effetti, resta comunque da stabilire quale possa essere la Funzione di Densità di Probabilità della concentrazione istantanea di uno scalare in un punto, frutto della sovrapposizione di K contributi distinti provenienti da sorgenti emissive differenti. Non è facile stabilire quale possa essere la distribuzione di densità di probabilità per la concentrazione complessiva in un punto del dominio di calcolo pur conoscendo (cosa, peraltro, ben difficile in pratica) la densità di probabilità che caratterizza i singoli contributi derivanti dalle K sorgenti emissive. E comunque ciò ci è indispensabile per poter ottenere la concentrazione di picco. Come si è detto, un metodo pragmatico e semiempirico per risolvere questo dilemma è quello di adottare un'ipotesi di lavoro ed una congettura.

L'ipotesi di lavoro che deve essere adottata è che la struttura statistica della concentrazione di ogni singolo contributo distinto sia data da una delle Funzioni di Densità di Probabilità di cui si è trattato in precedenza. Viste le evidenze sperimentali disponibili, conviene scegliere o una Distribuzione di Weibull o meglio una Distribuzione Gamma.

La congettura, infine, che consente a questo punto di realizzare effettivamente il modello di dispersione dello scalare passivo d'interesse e che è capace di descriverne le principali caratteristiche statistiche, consiste pragmaticamente nel ritenere che il processo stocastico *figlio* derivante dalla sovrapposizione in un punto x ed in un istante t di K processi *padre* (tutti distribuiti secondo un'unica Funzione di Densità) mantenga la medesima Funzione di Densità di questi ultimi, contraddistinta, però, da parametri congruenti col valore locale della media complessiva e dell'intensità di concentrazione complessiva.

Come si vede, la modellizzazione operativa della dispersione degli odori ha ancora punti oscuri e riserverà nel futuro notevoli sorprese!

23.4.3 I MODELLI PEAK-TO-MEAN

Con questo Paragrafo ha inizio la lunga *review* dei modelli, di varia complessità, che ad oggi sono stati proposti per la modellizzazione dei picchi di concentrazione, soprattutto nell'ambito della molestia olfattiva. Oltre a descrivere con un certo dettaglio le diverse proposte modellistiche, si cercherà, per quanto possibile, di delineare un loro inserimento in un'architettura tipica o di un *Modello Gaussiano Stazionario Plume* o di un *Modello Lagrangiano a Particelle* convenzionale (modello ad una particella). Solo al termine di questa rassegna modellistica si presenterà brevemente l'unica proposta modellistica (il modello a due particelle) teoricamente adatta a trattare in maniera teoricamente corretta la modellizzazione della concentrazione media e della varianza

della concentrazione, quindi alla stima dei picchi di concentrazione comunque vengano definiti.

23.4.3.1 Premessa

La famiglia di modelli nota col nome collettivo di *Modelli Peak-to-Mean* raggruppa i modelli più semplici che possano essere concepiti per descrivere l'impatto tossicologico e la molestia olfattiva e che, a parte la notevole eccezione costituita dal modello di Best e al. (2001), portano alla stima diretta della concentrazione di picco C_p di una sostanza gassosa (odorigena o tossica), una volta nota in un punto del dominio di calcolo e ad un dato orizzonte temporale (per es. un'ora) la concentrazione media C_m . Tranne l'eccezione citata, tutti i modelli che compongono questa famiglia hanno la caratteristica di ritenere totalmente nota la relazione che intercorre tra la concentrazione media C_m in un periodo di osservazione dell'ordine dello *spectral gap* (cioè dell'ordine dell'ora) e la concentrazione di picco C_p ad essa corrispondente. Tra l'altro, il concetto stesso di concentrazione di picco in questi lavori non ha normalmente una definizione rigorosa e precisa e nella maggior parte di essi si resta nel vago senza che sia possibile attribuire ad esso una ben precisa connotazione statistica. Nessuno di questi modelli ha poi fondate motivazioni fisiche e le relazioni tra picco e media che vengono proposte dai vari Autori sono tutte semiempiriche e basate, almeno parzialmente, sulle poche risultanze sperimentali disponibili.

Prima di procedere nella descrizione dettagliata di questa tipologia di modelli ci sembra doveroso attirare l'attenzione del Lettore sul fatto che essi fondano le proprie basi su considerazioni fluidodinamiche molto labili e sulla convinzione (a nostro parere piuttosto irrealistica) che il problema della determinazione dei picchi di concentrazione sia un problema decisamente *banalizzabile* e risolvibile con una semplice *correzione* da applicare ad una concentrazione media. Questa *illusione* ricorda terribilmente l'illusione della onnipotenza del modello Gaussiano Plume nella modellizzazione dell'inquinamento atmosferico, crollata miseramente alla fine del secolo scorso alla luce di un'analisi più attenta delle evidenze sperimentali, come abbiamo avuto occasione di sottolineare nella presentazione dei Modelli Stazionari Ibridi al Cap. 19 (paragrafo 19.3). Comunque, per queste ragioni i Modelli Peak-to-Mean dovrebbero essere usati con una *buona dose di diffidenza* e dovrebbero essere considerati solo come semplici strumenti capaci, al più, di fornire una visione più qualitativa che quantitativa del problema. Anche se sono molti i lavori modellistici apparsi nella Letteratura dedicata alla molestia olfattiva che utilizzano questa tipologia modellistica e anche se i loro Autori spesso magnificano le performances dei modelli Peak-to-Mean utilizzati, è nostra opinione, e lo ribadiamo ancora una volta, che questa tipologia di modelli dovrebbe essere utilizzata il meno possibile e con moltissima attenzione. Nonostante tutti questi *caveat* e soprattutto per ragioni *storiche* qui di seguito vengono presentate alcune varianti del metodo Peak-to-Mean.

23.4.3.2 Il Peak-to-Mean costante

Il metodo più semplice per determinare la concentrazione di picco C_p è quella di ipotizzare che essa sia direttamente proporzionale alla concentrazione media C_m con un fattore di proporzionalità noto e costante. Questa *brutale* ipotesi di lavoro è quella che è stata adottata da alcune disposizioni normative e linee guida di diverse nazioni.

Il primo esempio di ciò è la normativa tedesca (VDI) che prescrive che tutte le considerazioni olfattive di tipo modellistico debbano essere realizzate tenendo conto di una opportuna concentrazione di picco. Per fare ciò le Norme VDI prescrivono che il calcolo della dispersione in aria di odore venga realizzato con un normale modello di dispersione (nel caso tedesco, il modello richiesto è un Modello Lagrangiano a Particelle, descritto nel dettaglio nella Norma VDI 3945, Parte 3, 2000), che produce come *output* una concentrazione media realistica anche in situazioni di turbolenza complesse ed in presenza di scenari emissivi multi-sorgente. Per ottenere, poi, il valore del picco la Norma richiede che la concentrazione media così ottenuta a livello orario venga moltiplicata semplicemente per un fattore numerico costante pari a 4, indipendentemente dal livello di turbolenza presente in aria e dalla geometria esistente tra punto ricettore e sorgenti

emittenti. Tale valore, all'interno della normativa italiana, è posto invece pari a 2.3 (Indirizzi per l'applicazione dell'articolo 272-bis del D.Lgs, 152/2006 in materia di emissioni odorigene di impianti e attività). Per un elenco esteso dei fattori *Peak-to-Mean* costanti, prescritti dalle varie legislazioni nazionali, si faccia riferimento a Brancher et al. (2017).

Altro esempio, un po' più realistico in termini fisici del precedente, è costituito dalle disposizioni emanate dal Ministero dell'Ambiente della Nuova Zelanda e dall'Environment Agency dell'Inghilterra e del Galles. Sulla base di studi promossi dal ministero neozelandese e realizzati dalla Katestone Scientific (1998), sono stati infatti definiti pragmaticamente i rapporti tra la concentrazione di picco e la concentrazione media oraria (il rapporto *Peak-to-Mean p/m*) per i diversi tipi di sorgenti, nelle diverse situazioni di stabilità atmosferica, sia in campo vicino (nei pressi del punto di emissione, praticamente entro una distanza dell'ordine di 10 volte la dimensione della sorgente) che in campo lontano (cioè lontano dai punti di emissione). I risultati ottenuti sono quelli riportati in **Tab.23.4**. Queste conclusioni sono state in parte giustificate da Borgas (2000) impiegando esclusivamente argomentazioni statistiche di non semplice condivisione.

Sorgente	Stabilità	Peak-to-Mean	
		Near field	Far field
Sorgente Area	C	2.5	2.3
	N	2.5	2.3
	S	2.3	1.9
Sorgente Linea	C	6.0	6.0
	N	6.0	6.0
	S	6.0	6.0
Sorgente Punto alla superficie	C	12	3-4
	N	25	5-7
	S	25	5-7
Sorgente Punto elevata	C	17	3
	N	35	6
	S	35	6
Sorgente Volume	C	2.3	2.3
	N	2.3	2.3
	S	2.3	2.3

Tab. 23.4: valori del rapporto tra concentrazione di picco C_p e concentrazione media oraria C_m in funzione della stabilità atmosferica (C = convettività, N = neutralità, S = stabilità) e della tipologia di sorgente secondo il Ministero dell'Ambiente della Nuova Zelanda

Seguendo questa metodica modellistica, di fatto, ciò che serve è solo un buon modello capace di simulare nella maniera più realistica possibile la concentrazione media delle diverse specie odorigene o tossiche. Il calcolo dei valori orari di picco lo si ottiene come semplice *post-processing* dei campi medi orari. Infatti, per ogni ora di simulazione n , per ogni sostanza di interesse k e per ogni nodo (i,j) della griglia bidimensionale prossima al suolo sia noto il valore $C_m^k(i,j)$ della concentrazione media. Se A è il rapporto *Peak-to-Mean* costante richiesto, allora $A \cdot C_m^k(i,j)$ è la relativa concentrazione di picco nel nodo considerato.

23.4.3.3 Il Peak-to-Mean variabile solo con la Stabilità Atmosferica

La *brutalità* mostrata dal metodo Peak-to-Mean costante è in parte attenuata da alcune proposte modellistiche che attualmente sembrano essere la metodologia di modellizzazione della dispersione delle sostanze odorigene più utilizzata al di fuori del mondo della Ricerca, anche se tali proposte sono del tutto prive di fondamento fisico di base (si veda a tal proposito la feroce critica mossa nel lavoro di Venkatram, 2002). Tali proposte modellistiche hanno come punto comune di partenza la congettura secondo cui sarebbe possibile individuare una relazione per il rapporto *Peak-to-Mean* sulla base delle misure ottenute sperimentalmente. Va subito detto che la maggior

parte delle relazioni proposte si basa su misure ottenute in laboratorio in cui ovviamente manca il *meandering* tipico delle situazioni atmosferiche stabili. Comunque, normalmente è invalso l'uso di adottare per la stima del rapporto tra la concentrazione di picco C_p e la concentrazione media C_m la semplice relazione seguente, attribuita a Smith (1973):

$$\frac{C_p}{C_m} = \left(\frac{t_m}{t_p} \right)^\alpha = \psi_0 \quad [23.66a]$$

cioè:

$$C_p = C_m \cdot \left(\frac{t_m}{t_p} \right)^\alpha \quad [23.66b]$$

in cui t_m è il tempo di mediazione orario (pari a 3600 s) e t_p è il tempo di mediazione dell'ordine dell'atto respiratorio (per esempio 5 s). Si sottolinea comunque che il riferimento citato limita l'utilizzo di tale correlazione a tempi di mediazione a breve termine dell'ordine di 15-30 minuti, non nell'ordine dei secondi. Ad ogni modo, se questa relazione fosse vera, effettivamente, metterebbe in relazione la concentrazione media su *lungo periodo* (in sostanza la concentrazione oraria) con un non ben specificato *valore di picco*. Per renderla effettivamente operativa è necessario specificare il valore dell'esponente α che dipende dalla stabilità atmosferica. In effetti, in questo esponente sono racchiusi gli effetti dovuti sia alle fluttuazioni turbolente (prevalenti nelle situazioni diurne soleggiate) che al *meandering* (prevalente nelle situazioni stabili notturne poco ventose). Se si segue la strada di quantificare la stabilità atmosferica impiegando le Classi di Stabilità di Pasquill-Gifford, allora l'esponente assumerà nelle varie condizioni micrometeorologiche i valori riportati nella **Tab.23.5**:

Classe di Stabilità	α
A	0.68
B	0.55
C	0.43
D - giorno	0.43
D - notte	0.30
E	0.30
F	0.18
G	0.18

Tab.23.5: valori dell'esponente α in funzione della stabilità atmosferica (Beychock, 1994)

Le classi A, B e C si riferiscono a tipiche situazioni diurne, le classi E, F e G sono tipiche classi notturne e la classe D rappresenta tutte quelle situazioni diurne o notturne a cielo coperto e a velocità media del vento elevata. Va sottolineato come questa relazione dipenda fortemente dal valore assunto dall'esponente α e ai tempi in cui è stata proposta questa relazione erano pochissime le misure affidabili e disponibili da cui poter ottenere una stima realistica del valore che tale coefficiente avrebbe dovuto avere, soprattutto nelle varie situazioni di stabilità. Se, per esempio, si considera la Classe di Stabilità D (adiabaticità diurna), $t_m = 3600$ s e $t_p = 10$ s, si vede come il valore del *peak-to-mean* risulti pari a circa 13. Quindi il valore di picco della concentrazione (in sostanza quello che causa la percezione olfattiva nel caso di una sostanza odorigena) risulterebbe di più di un ordine di grandezza superiore al valore medio orario, il che spesso è confermato dalle misure.

Anche se in Pasquill e Smith (1983) è stata presentata una debole difesa per la validità della relazione (23.66a), Venkatram (2002) ha mostrato con dovizia di particolari che in realtà questa relazione è totalmente indifendibile dal punto di vista teorico e quindi il suo utilizzo può essere giustificato solo in termini pragmatici e semiempirici.

Ignorando pragmaticamente i ragionamenti di Venkatram (2002) e volendo adottare nella sua forma base il metodo *Peak-to-Mean*, si potrebbe operare come segue:

- con un normale modello di dispersione degli inquinanti in aria (un Modello Gaussiano Stazionario o un Modello Lagrangiano a Particelle) si calcoli, per ogni specie considerata, la concentrazione media C_m in ogni nodo (o cella) del reticolo di calcolo adottato;
- si ipotizzi che questo calcolo corrisponda ad un tempo di mediazione t_m di 3600 secondi e si scelga un adeguato tempo di mediazione t_p per il *picco*.
- dalla **Tab. 23.5** si scelga il valore dell'esponente α congruente con le condizioni di stabilità presentate dalla situazione che si sta modellizzando. Con la relazione (23.66b) si ottiene immediatamente il *valore di picco* C_p .

Questa è la *metodologia base Peak-to-Mean* che si presta ad essere impiegata con pochissime difficoltà. A questo punto si possono fare due considerazioni.

La prima si riferisce al fatto che la stabilità atmosferica è stata quantificata con le Classi di Stabilità di Pasquill-Gifford ormai obsolete. Come ben noto, non è certo difficile stabilire sulla base dei parametri con cui attualmente si quantifica la turbolenza del *PBL* (u^* , H_0 e quindi L) l'equivalente classe di stabilità. In pratica si può utilizzare allo scopo lo schema riportato nella **Tab.23.6**.

<i>Categoria di Stabilità</i>	<i>Lunghezza di Monin-Obukhov L</i>
A	$ L \leq 12$
B	$12 < L \leq 40$
C	$40 < L \leq 200$
D	$200 < L \leq 1000$
E	$40 < L \leq 200$
F+G	$0 < L \leq 40$

Tab. 23.6: corrispondenza tra Classi di Stabilità e lunghezza di Monin-Obukhov

La seconda considerazione è legata al fatto che, pur con tutte le cautele del caso legate alla sua totale empiricità, il *Peak-to-Mean* è una metodologia modellistica che potrebbe essere adottata anche per interpretare, almeno in prima approssimazione, le misure realizzate in campo. In pratica, se in un dato sito è stata misurata una concentrazione media oraria C_m di una determinata sostanza (per esempio H_2S), allora il *valore di picco* in prima approssimazione potrebbe essere ottenuto impiegando la relazione (23.66b) una volta nota la stabilità dell'atmosfera caratteristica dell'ora di misura, informazione ottenibile direttamente disponendo di un sistema *Eddy-Covariance* (Capitolo 13) oppure indirettamente impiegando uno dei metodi descritti al Capitolo 15, per esempio uno dei metodi basati solo sulla conoscenza della Radiazione Netta e della velocità media del vento.

23.4.3.4 Il *Peak-to-Mean* variabile solo con la Distanza Sottovento

La Teoria

Nella pur limitata realtà modellistica attuale di modellizzazione della molestia olfattiva, il metodo base *Peak-to-Mean* non viene mai impiegato direttamente, ma si preferisce una sua variante messa a punto sulla base di alcune misure sperimentali disponibili. A questo proposito si faccia riferimento ai lavori di Piringer e Schaubberger (1999), di Piringer e al. (2007, 2014, 2015) e di Schaubberger e al. (2000, 2012). In tali lavori si ipotizza sempre, senza eccezioni, che il modello utilizzato per determinare la concentrazione media sia un Modello Gaussiano *Plume* e che sia presente ed attiva una sola sorgente, normalmente di tipo puntuale priva di *buoyancy*. Premesso ciò, gli Autori, sulla base di estese misure sperimentali i cui riferimenti sono riportati nei lavori citati ma tutte realizzate in laboratorio, hanno stabilito che la relazione (23.66a) è verificata solo nelle immediate vicinanze del punto di emissione della sostanza odorigena. In realtà, sulla base delle risultanze sperimentali disponibili, il *Peak-to-Mean* Ψ_0 (dato dalla relazione 23.66a) si riduce con

la distanza sottovento dal punto di emissione x a causa del rimescolamento turbolento e del *meandering*. Il risultato finale è che la relazione semiempirica che lega C_p a C_m ad una distanza x sottovento al punto di emissione risulta essere data da:

$$C_p(x) = C_m(x) \cdot \Psi(x) \quad [23.67a]$$

dove la funzione $\Psi(x)$ dipende principalmente dalla distanza sottovento al punto di emissione x e dal livello di turbolenza presentato dal *PBL* nell'ora considerata. Gli Autori asseriscono che la forma funzionale di $\Psi(x)$ deriva dalle misure ottenute da Mylne e Mason (1992) e Mylne (1992), anche se in questi lavori non viene mai considerato il rapporto *Peak-to-Mean* ma sempre e solo l'intensità di concentrazione. Comunque, *ispirati* da queste evidenze sperimentali, gli Autori hanno ipotizzato che lungo il baricentro del plume emesso da una sorgente di tipo puntuale questa funzione diminuisce gradualmente con l'aumentare della distanza dalla sorgente x , con la velocità del vento U e con la stabilità e che queste variazioni potessero essere sintetizzate nella relazione:

$$\Psi(x) = 1 + (\Psi_0 - 1) \cdot \exp \left[-\beta \cdot \frac{x}{U \cdot T_L} \right] \quad [23.67b]$$

dove x è la distanza sottovento (m), Ψ_0 è dato dalla relazione (23.66a), la costante β risulta pari a 0.7317 e T_L è il tempo Lagrangiano di scala che dipende dal livello di turbolenza ed è direttamente proporzionale alla varianza dei moti atmosferici ed inversamente proporzionale al tasso medio di dissipazione di energia cinetica turbolenta ε . Come si nota, all'emissione $\Psi = \Psi_0$, valore che diminuisce esponenzialmente con l'aumentare della distanza sottovento x . Come si vede dalla bibliografia citata, questa espressione funzionale del *Peak-to-Mean* è puramente semiempirica e fondata, anche se in maniera approssimativa, su evidenze sperimentali.

Prima di procedere, è interessante verificare cosa succede a distanze sottovento molto elevate, in pratica tendenti all'infinito. In questo caso si vede immediatamente come $\Psi(\infty)$ tenda a 1, cioè a grandi distanze dal punto di emissione si avrebbe che la concentrazione di picco C_p eguaglierebbe la concentrazione media C_m e ciò comporta inevitabilmente che in qualunque punto del *plume* a distanze molto elevate dalla sorgente la distribuzione della concentrazione istantanea dovrebbe essere una distribuzione uniforme e non dovrebbero esistere fluttuazioni di concentrazione. Ovviamente, tutto ciò non è realistico visto che la concentrazione di qualsiasi costituente atmosferico gassoso presenterà sempre fluttuazioni in un ambiente turbolento quale è il *PBL*, almeno proporzionali a quelle caratteristiche delle tre componenti del moto.

Per poter utilizzare la relazione (23.67b) e quindi la (23.67a) è indispensabile conoscere il tempo caratteristico Euleriano T_L alla distanza sottovento x , ad una ora t e ad una quota z . Diverse possono essere le metodologie impiegabili allo scopo, comunque tutte partono dalla conoscenza dei parametri che caratterizzano la turbolenza del *SL* cioè di u^* e H_0 , oltre che dalla conoscenza dell'estensione verticale del *PBL* (che verrà indicato con il simbolo z_i quando si riferisce alle ore convettive, mentre verrà indicato col simbolo h nelle ore stabili notturne). Gli Autori dei riferimenti citati suggeriscono una metodologia semplice per determinare questo parametro che caratterizza la turbolenza del *PBL* ed utilizzano allo scopo la relazione:

$$T_L = \frac{\sigma^2}{\varepsilon} \quad [23.68a]$$

in cui è presente la varianza σ^2 che, di fatto, rappresenta il valore medio della varianza delle tre componenti del moto. In pratica è una varianza equivalente a quella che si avrebbe se il fluido fosse omogeneo ed isotropo. Quindi, sulla base di queste osservazioni, essa può essere espressa come:

$$\sigma^2 = \frac{1}{3} (\sigma_u^2 + \sigma_v^2 + \sigma_w^2) \quad [23.68b]$$

Ovviamente, per poter procedere, è necessario conoscere o stimare la varianza delle tre componenti cartesiane del moto. Se si dispone di misure dirette della deviazione standard delle tre componenti del moto, la varianza equivalente σ^2 la si ottiene immediatamente. In caso contrario è

necessario impiegare le opportune Relazioni di Similarità che consentono una stima realistica della deviazione standard delle tre componenti del moto sia in condizioni convettive che in condizioni stabili, sia nel *SL* che nell'intero *PBL*. Riferimenti in proposito posso essere trovati al Capitolo 8. Comunque, si può ritenere che la varianza delle componenti orizzontali del moto σ_u e σ_v siano uguali (omogeneità ed isotropia orizzontale) e che la varianza della componente trasversale del moto possa essere espressa dalla relazione seguente:

$$\sigma_v = 0.35w_*^2 + 3.6u_*^2 \quad [23.68c]$$

in cui la velocità convettiva di scala w_* , nulla nelle situazioni stabili, quando l'estensione verticale del *PBL* convettiva è z_i risulta espressa come:

$$w_* = \left(\frac{g}{T} \frac{H_0}{\rho C_p} z_i \right)^{1/3} \quad [23.68d]$$

Per quanto attiene, invece, alla variabile σ_w , essa può essere espressa impiegando la relazione di Similarità seguente che può essere usata sia in condizioni convettive che in condizioni stabili (quando $w_* = 0$):

$$\sigma_w^2 = 1.6 \left(\frac{z}{z_i} \right)^{2/3} w_*^2 + 1.7u_*^2 \left(1 - \frac{z}{z_i} \right) \quad [23.68e]$$

L'ultima grandezza necessaria poter effettivamente impiegare la (23.67b) è il tasso di dissipazione media dell'energia cinetica turbolenta che può essere approssimato realisticamente come:

$$\varepsilon = \frac{1}{kz} \left(\frac{\sigma_w}{1.3} \right)^3 \quad [23.68f]$$

Nelle applicazioni consuete che coinvolgono i Modelli Lagrangiani a Particelle è più comune impiegare la parametrizzazione seguente dovuta ad Hanna (1982). In particolare, indicato con z_0 il parametro di rugosità superficiale e con f il parametro di Coriolis (10^{-4} alle medie latitudini) si ha che:

- nelle situazioni convettive si utilizza una delle relazioni seguenti a seconda del valore assunto dal rapporto z/z_i . In particolare, per la stima delle deviazioni standard delle componenti orizzontali del moto si ha che:

$$\sigma_u = \sigma_v = u_* \left[12 + \frac{z_i}{2|L|} \right] \quad [23.69a]$$

mentre per la deviazione standard della componente verticale dovrà essere usata una delle relazioni seguenti:

$$\begin{aligned} \sigma_w &= 0.96 \cdot w_* \left[3 \frac{z}{z_i} - \frac{L}{z_i} \right]^{1/3} & \text{se } \frac{z}{z_i} < 0.03 \\ \sigma_w &= w_* \cdot \min \left\{ 0.96 \cdot \left(3 \frac{z}{z_i} - \frac{L}{z_i} \right)^{1/3}; 0.763 \cdot \frac{z}{z_i} \right\} & \text{se } 0.03 \leq \frac{z}{z_i} < 0.4 \\ \sigma_w &= 0.37 \cdot w_* & \text{se } 0.4 \leq \frac{z}{z_i} < 1.0 \end{aligned} \quad [23.69b]$$

Nota la deviazione standard delle tre componenti del moto, i relativi Tempi Lagrangiani di Scala possono essere stimati con le relazioni:

$$T_{Lu} = T_{Lv} = 0.15 \cdot \frac{z_i}{\sigma_u} \quad [23.69c]$$

$$T_{Lw} = 0.1 \cdot \frac{z}{\sigma_w} \cdot \frac{1}{0.55 + 0.38 \cdot \left[\frac{z - z_0}{L} \right]} \quad \text{se } \frac{z}{z_i} < 0.1; \quad -\frac{z - z_0}{L} < 1 \quad [23.69d]$$

$$T_{Lw} = 0.59 \cdot \frac{z}{\sigma_w} \quad \text{se } \frac{z}{z_i} < 0.1; \quad -\frac{z-z_0}{L} > 1$$

$$T_{Lw} = 0.15 \cdot \frac{z}{\sigma_w} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{5z}{z_i}\right) \right] \quad \text{se } \frac{z}{z_i} > 0.1$$

- nelle situazioni stabili, invece, sono state proposte le relazioni seguenti per la stima delle componenti del moto:

$$\sigma_u = 2u_* \cdot \left(1 - \frac{z}{h}\right) \quad \sigma_w = \sigma_v = 1.3u_* \cdot \left(1 - \frac{z}{h}\right) \quad [23.70a]$$

mentre i rispettivi Tempi Lagrangiani di Scala possono essere stimati come:

$$T_{Lu} = 0.15 \cdot \frac{h}{\sigma_u} \left(\frac{z}{h}\right)^{0.5} \quad T_{Lv} = 0.07 \cdot \frac{h}{\sigma_u} \left(\frac{z}{h}\right)^{0.5} \quad T_{Lw} = 0.10 \cdot \frac{h}{\sigma_u} \left(\frac{z}{h}\right)^{0.8} \quad [23.70a]$$

- nelle situazioni adiabatiche, infine, si ha che per le deviazioni standard delle componenti del moto valgono le relazioni:

$$\sigma_u = 2u_* \exp\left[-\frac{3fz}{u_*}\right] \quad \sigma_w = \sigma_v = 1.3 \cdot u_* \exp\left[-\frac{2fz}{u_*}\right] \quad [23.71a]$$

mentre i relativi Tempi Lagrangiani di Scala possono essere stimati da:

$$T_{Lu} = T_{Lv} = T_{Lw} = \frac{0.5 \cdot z / \sigma_w}{1 + 15 \cdot \frac{fz}{u_*}} \quad [23.71b]$$

In questa formulazione, il metodo *Peak-to-Mean* interiorizza, almeno in prima approssimazione, le misure sperimentali disponibili e quindi la sua applicazione nei casi reali potrebbe essere ragionevolmente realistica quando si sta considerando una sola sorgente emissiva ed un territorio caratterizzato da una elevata omogeneità orizzontale oltre che da condizioni meteorologiche quasi-stazionarie. Quando, però, sono attive più sorgenti emissive anche lontane tra loro e non puntuali, o quando il terreno presenta un'orografia complessa o la meteorologia non può essere ritenuta quasi-stazionaria, il modello Gaussiano *Plume* non potrà più essere in grado di rappresentare realisticamente la concentrazione media al suolo ed il modello *Peak-to-Mean* non avrà speranza di essere utilizzato.

Possibili Implementazioni

Uno dei problemi connessi con l'utilizzo del metodo *Peak-to-Mean* è costituito da come possa essere realizzata la sovrapposizione degli effetti dovuti alla presenza di più di una sorgente. Questo problema è concettualmente complesso quando non si tratta la concentrazione media e lo è ancora di più qualora (e non è il caso da noi trattato) si considerasse la concentrazione in unità di odore ou_E/m³ per cui non può valere neppure la proprietà additiva. Su questo argomento nulla è detto dalla Bibliografia citata. Comunque, sulla base della discussione fatta al punto 23.4.2.1, i problemi da affrontare sono due: quale valore di coefficiente di correlazione adottare e come considerare dal punto di vista statistico il rapporto *Peak-to-Mean*.

Se si prende a riferimento un normale Modello Gaussiano *Plume*, il metodo *Peak-to-Mean* variabile con la distanza sottovento può essere implementato nel modo seguente:

- si consideri una generica ora di simulazione per cui sia nota la velocità U e la direzione del vento medio e la stabilità atmosferica e si consideri un punto ricettore che si trova, rispetto ad N sorgenti emissive poste irregolarmente sul territorio, alle distanze sottovento x_i ($i = 1, 2, \dots, N$). Tale punto sarà uno dei nodi della griglia regolare di calcolo adottata;
- in quel punto si stimi, se non nota, la deviazione standard delle tre componenti del moto

ed il tasso medio di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta. Dalla conoscenza di queste tre grandezze deriva la stima del Tempo caratteristico Lagrangiano T_L ;

- per ciascuna sorgente attiva k si calcoli con le consuete relazioni utilizzate da un Modello Gaussiano *Plume* il contributo medio $C_{m,k,i}$ nel punto di interesse e, sempre in quel punto, si stimi la funzione $\Psi_{k,i}$ relativa impiegando direttamente la relazione (23.26b);
- si memorizzi il valore $\Psi_{k,i}$ ottenuto e si ripercorrono i passi precedenti per ogni nodo del reticolo di calcolo, per ogni emissione attiva e per ogni ora di simulazione.

Il risultato finale di questa procedura sarà costituito, in ogni nodo i -esimo del reticolo di calcolo, dalle variabili seguenti:

- una concentrazione media $C_{m,i}$ nel punto i -esimo ed i relativi K contributi derivanti dalle K sorgenti attive $C_{m,ki}$,
- K valori del rapporto *Peak-to-Mean* $\Psi_{k,i}$.

Per ottenere le concentrazioni orarie di picco si può procedere, anche senza alcun supporto teorico, impiegando la seguente congettura. In pratica, si può ipotizzare che, al di là della non chiara definizione di concentrazione di picco, essa possa essere comunque assimilabile ad un percentile. Quindi, in generale, si potrebbe ipotizzare di trattare i vari $\Psi_{k,i}$ derivanti dai diversi contributi emissivi alla stregua della deviazione standard (cosa non corretta formalmente, dato che il rapporto $\Psi_{k,i}$ dovrebbe essere di fatto funzione di un percentile). Quindi pragmaticamente si potrebbe adottare per tale parametro quanto è stato detto per l'intensità di concentrazione. Se poi, per semplicità, si ipotizza una correlazione nulla tra i diversi contributi alla concentrazione nel ricettore, combinando *quadraticamente* i singoli contributi e pesandoli analogamente a quanto fatto nella relazione (23.62b) si otterrebbe, in ogni nodo del reticolo di calcolo, il seguente rapporto *Peak-to-Mean* complessivo:

$$\Psi_{m,i} = \sqrt{\sum_{k=1}^K \left(\Psi_{k,i}^2 \cdot \frac{\overline{C_{m,ki}}^2}{C_{m,i}^2} \right)} \quad [23.72a]$$

dove con $C_{m,ki}$ si è indicato il valore di concentrazione media derivante dall' k -esimo contributo emissivo in una specifica ora di simulazione e nel punto i -esimo. Naturalmente, si potrebbe anche (e forse più realisticamente) adottare una perfetta correlazione positiva tra i contributi dovuti alle diverse emissioni. In tal caso, la relazione da considerare dovrebbe essere la seguente:

$$\Psi_{m,i} = \sqrt{\sum_{k=1}^N \left[\left(\Psi_{k,i}^2 \cdot \frac{\overline{C_{m,ki}}^2}{C_{m,i}^2} \right) + 2 \cdot \sum_{k \neq j=1}^N \Psi_{i,k} \Psi_{i,j} \cdot \frac{\overline{C_{m,ki}} \cdot \overline{C_{m,ji}}}{C_{m,i}^2} \right]} \quad [23.72b]$$

Questo modo pragmatico di procedere non potrà che essere fortemente approssimato, non essendo supportato neppure semi-empiricamente dalle misure disponibili.

23.4.3.5 Il *Peak-to-Mean* variabile trasversalmente al baricentro del plume

Nella versione del metodo appena presentata, per la grandezza Ψ (rapporto tra il *valore di picco* ed il *valore medio*) si è considerata esclusivamente la variazione con la distanza sottovento x , ma non la variazione con la distanza trasversale y rispetto al baricentro del *plume* riscontrata nelle evidenze sperimentali. Naturalmente sono state proposte soluzioni modellistiche che tenevano conto di ciò e, a questo proposito, conviene riferirsi ai lavori di Best e al. (2001) e Lung e al. (2002) che, a loro volta, si rifanno alle poche evidenze sperimentali disponibili. Si veda quanto

già detto al punto 23.2.2.1 ed in particolare si riconsideri la **Fig. 23.9**. Anche se le indicazioni bibliografiche risultano a questo proposito piuttosto confuse, si può ipotizzare che la variabile Ψ , questa volta dipendente dalla distanza sottovento x ed anche dalla distanza trasversale y rispetto al baricentro del *plume*, possa essere espressa dalla relazione:

$$\Psi(x, y) = 1 + (\Psi_0 - 1) \cdot \exp\left(-0.7317 \left[\frac{x}{UT_L}\right]\right) \cdot i_y(y) \quad [23.73a]$$

dove:

$$i_y(y) = \exp\left(\frac{y^2}{a\sigma_y^2}\right) \quad [23.73b]$$

Il valore attribuito al parametro a è 2 (Best e al. 2001) e con σ_y si è indicato il parametro di dispersione trasversale della Gaussiana (che, a sua volta, dipende da x). Come si vede, la dipendenza dalla distanza trasversale y è esponenziale e cresce con l'aumentare della distanza dal baricentro del *plume*. Quindi si avrebbe, cosa confermata dalle osservazioni sperimentali, che il rapporto *Peak-to-Mean* cresce con y , mentre decresce con x . Va rilevato, però, che nelle applicazioni apparse in Letteratura normalmente si ignora la dipendenza da y nonostante le evidenze sperimentali in proposito.

L'introduzione della dipendenza trasversale di $\Psi(x, y)$ tenta di tener conto delle evidenze sperimentali, ma crea notevoli problemi implementativi, soprattutto quando è attiva più di una sorgente emittente e quindi quando si deve decidere come tenere conto della sovrapposizione degli effetti derivanti dalle diverse sorgenti. Inoltre, le cose diventano ancora più complesse quando il contesto modellistico non è più Gaussiano *Plume* e la meteorologia non è omogenea in senso orizzontale.

23.4.3.6 Il modello semi-empirico di Best e al. 2001

Come si è anticipato, possono essere considerati metodi *Peak-to-Mean* anche proposte modellistiche che hanno come filosofia quella di produrre relazioni analitiche variabili da punto a punto nel dominio di calcolo, dipendenti dalla posizione della/e sorgente/i emissive, dalla direzione di provenienza del vento e dalla stabilità atmosferica, anche se non è il rapporto *Peak-to-Mean* che viene considerato, ma un'altra grandezza ad esso correlata o correlabile.

I lavori di Best e al. (2001) e di Cierco e al. (2012) sono esempi interessanti di questo tipo. In particolare, nel lavoro di Best e al. (2001) è stata proposta una strategia modellistica che, filosoficamente, può essere assimilata ad un modello *Peak-to-Mean*. In questo caso la variabile cui fa riferimento il lavoro non è più il rapporto *Peak-to-Mean* ma è direttamente l'intensità di concentrazione i_c cioè il rapporto tra la deviazione standard della concentrazione e la concentrazione media. Il lavoro, che prende a riferimento un singolo plume emesso da una sorgente (che può essere puntuale, areale o lineare), definisce come i_c varia con la distanza sottovento x e con la distanza trasversale dal *plume* y . Nota, in ogni punto del dominio di calcolo, l'intensità di concentrazione e la relativa concentrazione media della sostanza emessa, con la metodologia illustrata al punto 23.3 si giunge all'individuazione della concentrazione di picco C_p . Questo modello non si fonda su alcun tipo di argomento teorico, ma solamente sulle misure disponibili e perciò è totalmente semiempirico.

Secondo Best e al. (2001) l'intensità di concentrazione $i_c = \sigma_c/C_m$, presenta una variazione lungo il baricentro del *plume* emesso descritta da una legge Log-Normale del tipo:

$$i_c^x(x) = i_{max} \cdot \exp\left\{-\frac{1}{2b^2} \left[\ln\left(\frac{x}{x_{max}}\right)\right]^2\right\} \quad [23.74a]$$

dove i_{max} è l'intensità massima di concentrazione lungo il baricentro del *plume* che si riscontra alla distanza sottovento x_{max} , mentre b è una costante che dipende dal tipo di sorgente emittente e dalla stabilità atmosferica. Nella **Tab. 23.7** vengono presentati i valori consigliati per questi parametri. Come si nota, all'emissione l'intensità di concentrazione tende a zero anche se

matematicamente $x = 0$ è un punto singolare per la (23.74a), è massima a $x_{\max}$ e tende ad un valore asintotico quando la distanza sottovento supera il valore di circa $10 x_{\max}$ cosa ragionevole dal punto di vista fisico.

Tipo Sorgente/Stabilità	$i_{\max}$	$x_{\max}$	b
Sorgente Area con lato L / Stabilità	0.5	6L	0.95
Sorgente Area con lato L / Neutralità	0.9	2L	2.0
Linea dimensione L / Neutralità	0.8	6L	2.0
Sorgente puntuale elevata / Convettività/Neutralità			
- con galleggiamento	3-4	0.2 z_i	2.0
- senza galleggiamento	2-3	0.2 z_i	2.0

Tab. 23.7: valori consigliati per i parametri della relazione di Best (z_i è l'estensione verticale del PBL)

In un contesto di Modello Gaussiano Stazionario, se si considera un nodo della griglia di calcolo caratterizzato da una distanza sottovento alla sorgente x ed una distanza trasversale dal baricentro y , l'intensità di concentrazione è data dalla relazione precedente modificata da una funzione che tiene conto della sua vicinanza o meno al baricentro del *plume*. In pratica si ha che:

$$i_c(x, y) = i_c^x(x) \cdot \exp \left[\frac{y^2}{2\sigma_y^2} \right] \quad [23.74b]$$

dove con σ_y si è indicato il parametro di dispersione laterale del *plume* alla distanza sottovento x . Come si vede, il Modello di Best, in sintonia con le evidenze sperimentali, ipotizza che l'intensità di concentrazione cresca con l'allontanarsi dal baricentro del *plume* in senso trasversale.

Classe di Stabilità	a_y
A-B	0.32
C	0.22
D	0.16
E-F	0.11

Tab.23.8: coefficiente dipendente dalla stabilità atmosferica della relazione per σ_y

Puramente a titolo di esempio, per il parametro di dispersione laterale σ_y di un *plume* si potrebbe adottare la relazione Briggs-urban così formulata:

$$\sigma_y(x) = a_y x \cdot (1 + 0.0004 \cdot x)^{-1/2} \quad [23.74c]$$

dove il coefficiente a_y varia con la stabilità atmosferica come evidenziato nella **Tab.23.8**.

Al termine del lavoro di Best e al. (2001) si accenna anche alla possibilità di applicare il metodo quando sono presenti più sorgenti emittenti, ma le indicazioni fornite in proposito sono talmente vaghe e confuse da risultare sostanzialmente incomprensibili e inapplicabili. Tuttavia, sulla base di quanto si è detto al punto 23.4.2.1, la sovrapposizione degli effetti necessaria ad ottenere l'intensità di concentrazione complessiva può essere ottenuta utilizzando la relazione (23.62b) se si considera nulla la correlazione tra i vari contributi derivanti dalle diverse sorgenti emissive o la relazione (23.65b) col segno positivo se si considera un coefficiente di correlazione unitario, cioè una completa correlazione tra i diversi contributi alla concentrazione totale.

23.4.3.7 Considerazioni implementative in un Modello Lagrangiano a Particelle

L'introduzione della strategia *Peak-to-Mean* in un Modello Gaussiano Stazionario è immediata e descritta in maniera dettagliata al punto 23.4.3.4 quando non si tiene conto, come viene fatto nelle normali applicazioni presentate in Letteratura, della variazione nella direzione trasversale del rapporto *Peak-to-Mean* Ψ . Se si volesse tener conto di ciò, l'estensione della strategia modellistica

sarebbe comunque possibile anche se di poco più laboriosa. Anche se il modello *Peak-to-Mean* in un contesto Gaussiano Stazionario potrebbe essere visto a tutti gli effetti come un *post-processing* da impiegare dopo che il normale modello ha realizzato la stima della concentrazione media di ogni singola sostanza odorigena considerata, è decisamente più conveniente ed efficiente modificare un modello di questo genere introducendo direttamente in esso il meccanismo di calcolo del rapporto $\Psi(x,y)$ in funzione della distanza sottovento x e della distanza trasversale y al bari-centro di ogni singola sorgente emittente. Inoltre, dovrebbe poi essere applicata la logica piuttosto brutale di sovrapposizione degli effetti delineata al punto 23.4.3.4 per ottenere la concentrazione di picco *effettiva* di ogni singola sostanza d'interesse.

Completamente differente è il caso in cui si voglia inserire in un contesto Lagrangiano a Particelle (*LPM*) la metodologia *Peak-to-Mean* e di ciò ben poche sono le tracce in Letteratura. Per prima cosa va detto che la variazione del rapporto $\Psi(x,y)$ con la distanza trasversale y al *plume* generato da una singola sorgente emittente, se introdotta in un contesto Lagrangiano, comporterebbe complicazioni inaccettabili, stravolgendone completamente la *filosofia* e rendendo così decisamente più competitive altre soluzioni modellistiche. Per questa ragione trascureremo di considerare questa possibilità e ci focalizzeremo solo sull'introduzione della variazione del rapporto Ψ con la distanza sottovento (x), elaborando una metodologia semiempirica congruente con la struttura di un tipico *LPM* e congruente col fatto che la situazione considerata, pur trattando situazioni meteorologiche quasi-stazionarie, può essere caratterizzata da campi meteorologici e micrometeorologici non omogenei sia in orizzontale che in verticale.

A tale scopo, consideriamo una generica particella che, una volta emessa da una data sorgente all'istante t_0 , si muove nello spazio e nel tempo secondo l'Equazione di Langevin. Le informazioni che essa *trasporta*, oltre alle normali informazioni previste dal *LPM* specifico (sicuramente le tre componenti del moto e le tre componenti del vettore velocità), saranno:

- la sua posizione all'emissione (x_0, y_0, z_0) avvenuta all'istante iniziale t_0 ;
- la massa M_k delle K specie odorigene o tossiche di interesse ricevute dalla singola particella all'emissione;
- il rapporto *Peak-to-Mean* Ψ_0 iniziale calcolato secondo quanto visto al punto 23.4.3.4.

Negli istanti $t > t_0$, la particella emessa (che trasporta contemporaneamente le K sostanze d'interesse emesse dalla sorgente da cui è nata), descriverà una traiettoria nel dominio di calcolo (più precisamente nello spazio delle fasi). Ad un certo istante generico t la particella:

- si troverà in una nuova posizione (x,y,z),
- si muoverà con una propria velocità U_x, U_y, U_z dettata dall'Equazione di Langevin integrata da t_0 a t ,
- impiegando le informazioni locali relative al tasso medio di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta ed alla varianza delle tre componenti del moto ed alle altre caratteristiche micrometeorologiche del *PBL*, alla particella verrà attribuito un opportuno Tempo Lagrangiano di scala T_L ,
- avrà un rapporto *Peak-to-Mean* $\Psi(t)$ ridotto rispetto al valore iniziale Ψ_0 e dipendente non dalla distanza x che la separa dalla sorgente da cui è stata emessa, ma dall'effettivo cammino percorso L che non sarà stato rettilineo, visto che il movimento della particella nello spazio sarà avvenuto lungo una traiettoria irregolare (ma continua) dipendente dal campo di moto medio e dalla turbolenza incontrata lungo il cammino.

Consideriamo un *time-step* Δt . Tra t e $t+\Delta t$ la particella si sarà spostata in accordo all'Equazione di Langevin dalla posizione (x,y,z) alla nuova posizione ($x+\Delta x, y+\Delta y, z+\Delta z$) con:

$$\Delta x = U_x \cdot \Delta t \quad \Delta y = U_y \cdot \Delta t \quad \Delta z = U_z \cdot \Delta t \quad [23.75a]$$

e quindi avrà percorso un cammino incrementale ΔL pari a:

$$\Delta L = \sqrt{\Delta x^2 + \Delta y^2 + \Delta z^2} \quad [23.75b]$$

Bisogna ora stabilire una strategia di variazione del rapporto *Peak-to-Mean* Ψ causata dallo spostamento ΔL della particella. Per fare ciò, conviene riscrivere in termini differenziali e locali la relazione (23.67b). Se la si considera così come è stata introdotta, la versione differenziale della (23.67b) risulta data da:

$$\frac{d\Psi}{dx} = -\frac{\beta}{U \cdot T_L} \cdot (\Psi_0 - 1) \cdot \exp \left[-\frac{\beta x}{U \cdot T_L} \right] \quad [23.75c]$$

Se, però, si ipotizza che la variazione di Ψ dipenda dal cammino della particella L e non dalla distanza sottovento x dalla sorgente che l'ha emessa, la variazione di Ψ in un contesto Lagrangiano caratterizzato da turbolenza non omogenea ed isotropa potrà essere formulata, almeno in prima approssimazione, come:

$$\frac{d\Psi}{dL} = -\frac{\beta}{U_p \cdot T_L} \cdot (\Psi_0 - 1) \cdot \exp \left[-\frac{\beta L}{U_p \cdot T_L} \right] \quad [23.75d]$$

dove la velocità della particella U_p risulta pari a:

$$U_p = \sqrt{U_x^2 + U_y^2 + U_z^2} \quad [23.75e]$$

ed il Tempo Lagrangiano di Scala T_L viene calcolato con la (23.68a) impiegando i valori locali del tasso di dissipazione media di energia turbolenta e della varianza delle tre componenti del moto. Sulla base di tutto ciò, al termine del percorso ΔL la particella considerata varierà il rapporto Ψ che la caratterizza nel modo seguente:

$$\Psi(t + \Delta t) = \Psi(t) - \frac{\beta}{U_p T_L} \cdot (\Psi_0 - 1) \cdot \exp \left[-\frac{\beta L}{U_p T_L} \right] \cdot \Delta L \quad [23.75f]$$

Il meccanismo di un *LPM* prevede che nell'intervallo di tempo $t \div t + \Delta t$ si calcoli la concentrazione di una delle K specie odorigene suddividendo l'intero dominio di calcolo in celle elementari ed operando come segue. Si consideri una di queste celle il cui volume sia V (per esempio se la cella è un parallelepipedo di lati L_x, L_y, L_z , $V = L_x L_y L_z$). Nell'intervallo di tempo considerato saranno transitate in questa cella N particelle ed ogni particella j -esima di questo insieme avrà trascorso nella cella in questione un tempo Δt_j ($\Delta t_j \leq \Delta t$ per ogni j). Per definizione, la concentrazione della sostanza odorigena k -esima di questa cella nell'intervallo temporale considerato sarà pari a:

$$C_m(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N M_k^j \cdot \frac{\Delta t_j}{\Delta t} \quad [23.76a]$$

dove con M_k^j è la massa di sostanza k -esima posseduta dalla particella j -esima. Durante il percorso fino alla cella considerata ogni particella ha variato il proprio rapporto *Peak-to-Mean* Ψ originale sia per il percorso totalizzato che per le condizioni di turbolenza incontrate lungo la traiettoria percorsa dal punto di emissione alla cella. Si può ragionevolmente ipotizzare che il rapporto Ψ di ogni particella possa essere assimilato ad una fluttuazione della massa della sostanza k -esima trasportata. Con questa semplice ipotesi empirica, la concentrazione di picco nella cella del dominio può essere valutata come:

$$C_m(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N M_k^j \cdot \Psi(L_j) \cdot \frac{\Delta t_j}{\Delta t} \quad [23.76b]$$

Questa implementazione del metodo *Peak-to-Mean* in un contesto Lagrangiano è totalmente semiempirica.

23.4.4 I MODELLI FLUCTUATING PLUME

Ritornando a concetti fenomenologici già presentati al punto 23.2.1, si consideri l'emissione di una sostanza passiva (in questo caso anche colorata) documentata nelle sequenze fotografiche riprodotte in **Fig. 23.27**.

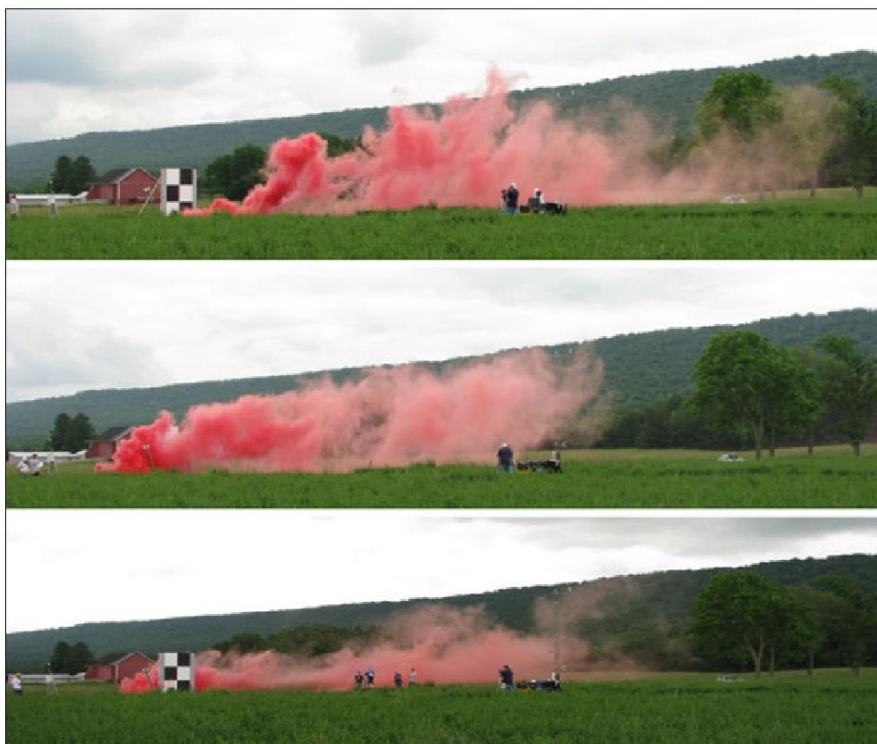


Fig. 23.27: rilascio di un gas colorato in tre istanti successivi (Haupt et al. 2013)

Come si nota immediatamente, quando viene emessa una sostanza passiva da una sorgente (per esempio da una ciminiera che possiamo considerare, in prima approssimazione, una sorgente puntuale), in realtà dal punto di emissione vengono generati in *successione* dei plume istantanei, tra loro diversi e di forma irregolare, che, solo in media, danno luogo al consueto *plume* regolare caratterizzato da un allargamento progressivo con la distanza sottovento, proporzionale alla turbolenza presente nell'aria. Se si focalizza l'attenzione su un singolo *plume* istantaneo, si nota chiaramente che nella prima fase di dispersione, quando si trova in prossimità della sorgente, il *plume* è coerente e stretto e serpeggia (*meander*) da un lato all'altro, prevalentemente in orizzontale ma anche in verticale, pur se in maniera inferiore. Il *meandering* del *plume* è più accentuato nei pressi della sorgente, riducendosi progressivamente con la distanza sottovento fino a scomparire. Come sappiamo, ciò è dovuto al fatto che il serpeggiamento del *plume* è inversamente proporzionale alla dimensione caratteristica dello stesso. Questa evidenza fenomenologica ha ispirato il celebre Modello Fluctuating Plume proposto da Gifford (1959) che è stato formulato originariamente più come un modello concettuale che come un modello quantitativo.

Una volta introdotto nella versione originale questo modello concettuale, nei punti successivi verranno presentate le soluzioni modellistiche proposte in Letteratura che consentono l'implementazione effettiva in codici di calcolo di questa idea modellistica fondata prevalentemente ma non completamente su considerazioni euristiche e fenomenologiche. La famiglia di implementazioni considerate sono due: quella entro la consueta architettura di un modello Gaussiano *plume* e l'implementazione all'interno di un modello Lagrangiano a Particelle. Come si vedrà, quest'ultima implementazione ha portato ad idee modellistiche fisicamente ben fondate e facilmente generalizzabili.

23.4.4.1 Il Modello di Gifford (1959)

Per chiarire ulteriormente le idee relative al modello concettuale oggetto del lavoro originale di Gifford (1959), si consideri la **Fig. 23.28** che schematicamente rappresenta l'emissione continua di una sostanza passiva da una sorgente puntuale. Oltre che passiva, nel seguito si riterrà che la sostanza emessa sia anche chimicamente non reattiva.

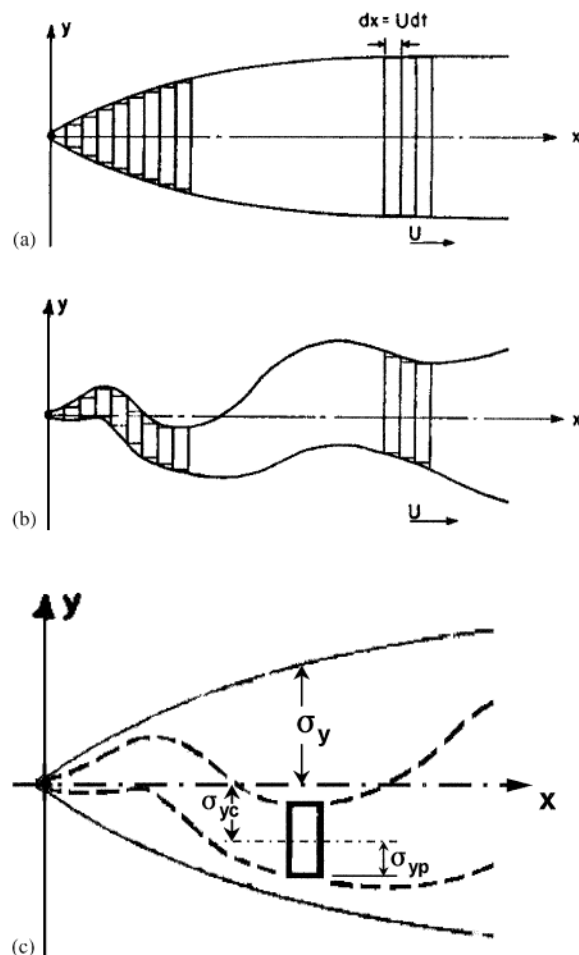


Fig. 23.28: Elementi base del *Fluctuating Plume* di Gifford. Parte a): visione in pianta di un tipico plume mediato su un tempo di mediazione dell'ordine dello *spectral gap*; Parte b): visione in pianta di un plume istantaneo; Parte c): evidenziazione delle caratteristiche del meandering di una porzione del plume istantaneo (Gifford, 1959; Mussio e al. 2001)

Prendendo a riferimento sia l'esposizione di Sykes (1988) che il lavoro originale di Gifford (1959), se si considera un tempo di mediazione dell'ordine dello *spectral gap* (quindi dell'ordine dell'ora), ciò che si vede è un *plume* regolare che si allarga in maniera progressiva con la distanza sottovento al punto di emissione; inizialmente si allarga in maniera lineare e successivamente in maniera parabolica. Ciò lo si potrebbe ottenere fotografando un'emissione puntuale con tempo d'esposizione dell'ordine dell'ora. In sostanza, ciò che vedremmo è quanto riportato nella *Parte a)* della figura. Infatti, in condizioni di turbolenza omogenea e stazionaria, il *plume* medio può essere visto come una successione di *fette*, poste una dietro l'altra nella direzione verso cui spira il vento medio, aventi superfici piane in (y,z) e spessore $dx = U \cdot dt$, dove U è la velocità media del vento alla quota di emissione e dt è un opportuno intervallo temporale piccolo a piacere. La distribuzione della concentrazione nel piano (y,z) , almeno in prima approssimazione, può

essere considerata Gaussiana e, nel sistema di riferimento adottato, è centrata in corrispondenza dei punti $y = 0$ e $z = 0$ (il baricentro o centroide del *plume*). Se, invece, suddividiamo il tempo di osservazione in una successione di intervalli temporali di durata molto inferiore (per esempio di durata 10 secondi), ciò che notiamo è che il *plume medio* è il risultato della sovrapposizione di una serie di *plume istantanei* i cui baricentri non coincidono più con l'asse x , ma serpeggiano attorno ad esso, come ben si vede nella *Parte b*) della figura. Anche in questo caso il *plume* (istantaneo) può essere visto come una serie di *fette* poste una dietro l'altra, ma in ogni *fetta* posta alla distanza sottovento x la distribuzione di concentrazione, sempre Gaussiana nelle direzioni y e z , è centrata attorno ad un nuovo centroide posto ora alla distanza trasversale y_m ed alla distanza verticale z_m .

Gifford (1959) usò questa idea per proporre un semplice modello concettuale di un mean-dering plume (un *plume serpeggiante*), attribuendo ad un *plume* Gaussiano istantaneo i parametri di dispersione σ_{yp} (nella direzione trasversale) e σ_{zp} (nella direzione verticale). Se ci si pone in un punto di osservazione fisso di coordinate (x, y, z) , la concentrazione istantanea c in questo punto dovuta al singolo *plume istantaneo* può essere quantificata dalla relazione seguente in cui si ipotizza che il centroide del *plume* alla distanza sottovento x sia posto nel punto (y_m, z_m) e che non abbiano luogo riflessioni col suolo:

$$c(x, y; y_m, z_m) = \frac{Q}{2\pi\sigma_{yp}\sigma_{zp}U} \cdot \exp\left[-\frac{(y_m - y)^2}{2\sigma_{yp}^2} - \frac{(z_m - z)^2}{2\sigma_{zp}^2}\right] \quad [23.77]$$

In questa relazione, che descrive il contributo alla concentrazione in un generico punto dello spazio dovuto ad un singolo e generico *plume istantaneo*, con Q si è indicato il tasso di emissione della sostanza passiva (dato che la sorgente emittente considerata è una sorgente puntuale, Q sarà espresso in $\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$) e con U è stata indicata la velocità media del vento alla quota di emissione. Naturalmente si è implicitamente supposto che l'emissione avvenga in una situazione estremamente semplificata per la quale valgono le ipotesi di validità di un modello Gaussiano Plume. Questa è la quantificazione del contributo del singolo *plume istantaneo* nel punto riceettore (x, y, z) in cui, in un tempo di osservazione (e di mediazione) dell'ordine dello *spectral gap*, si rileverebbe una concentrazione media C (**Fig. 23.29**).

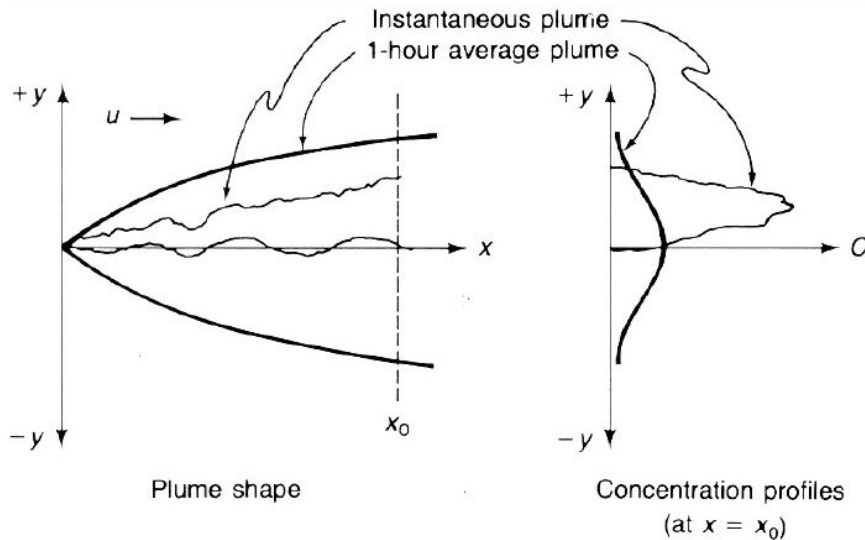


Fig. 23.29: un *plume istantaneo* ed il *plume medio* secondo il modello concettuale di Gifford

Nel modello di Gifford la distribuzione di concentrazione entro il *plume istantaneo* sembrerebbe rigorosamente deterministica, visto che è descritta sia rispetto a x che rispetto a y da una funzione Gaussiana. Viceversa, essa è una variabile stocastica, dato che le coordinate della posizione del centroide y_m e z_m sono, a tutti gli effetti, delle variabili stocastiche e la loro stocasticità

deriva dalla natura stocastica dei vortici turbolenti presenti nel *PBL* aventi dimensione caratteristica non inferiore alla dimensione caratteristica del *plume* alla distanza sottovento considerata.

Nel modello di Gifford non si tiene conto direttamente ed esplicitamente dell'azione dei vortici turbolenti di dimensioni inferiori la cui azione, evidenziata dalle misure sperimentali, produce una fluttuazione attorno all'ipotesa distribuzione Gaussiana della concentrazione del *plume istantaneo*. Questa *dispersione*, di cui il modello non tiene conto, è normalmente indicata col termine *dispersione relativa* o *dispersione interna al plume*. Un esempio reale di ciò è riportato nella Fig. 23.30.

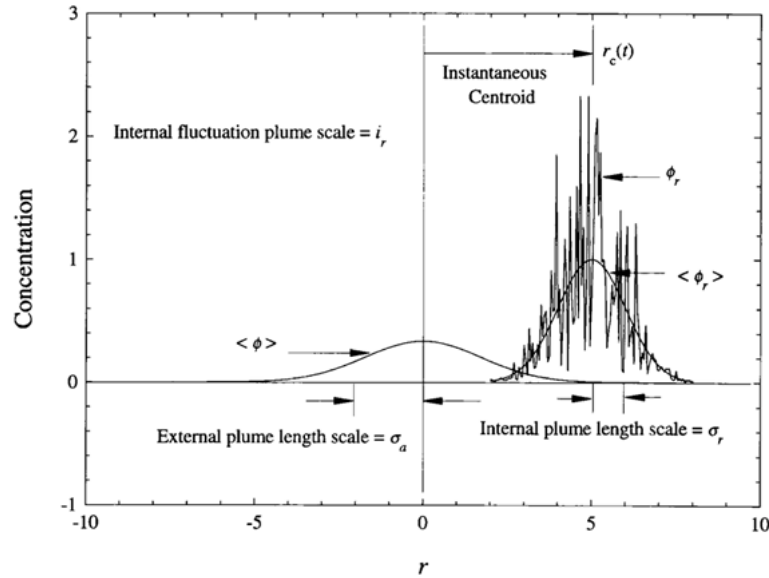


Fig. 23.30: distribuzione della concentrazione nel *plume* medio e nel *plume* istantaneo. In quest'ultima distribuzione si notano chiaramente le fluttuazioni interne al *plume*.

In pratica, se si campionasse nel punto ricettore di coordinate (x, y, z) con frequenza elevata (cioè ad istanti successivi molto prossimi tra loro), ciò che si otterrebbe sarebbe una sequenza di valori di concentrazione *istantanea* c_i , ciascuno corrispondente ad una ben precisa posizione del centroide $(y_m, z_m)_i$. Dato che il serpeggiamento del centroide è un processo stocastico pilotato dai vortici turbolenti presenti nel *PBL* e di dimensione superiore alla dimensione caratteristica del *plume*, i valori istantanei c_i di concentrazione saranno altrettante *realizzazioni* del processo stocastico “concentrazione nel punto (x, y, z) ”. Tali realizzazioni (*fluttuazioni di concentrazione*) saranno tra loro diverse ed in media daranno la concentrazione media C . In questa ipotesi semplificata, la concentrazione media C è data da una relazione analoga alla precedente in cui $y_m = z_m = 0$ ed in cui i parametri di dispersione (trasversale e verticale) sono rispettivamente σ_y e σ_z , quelli normalmente utilizzati in un modello Gaussiano *plume* e di cui si è trattato al Capitolo 19. Come si vede nella Parte c) della Fig. 23.29, $\sigma_y > \sigma_{yp}$ e $\sigma_z > \sigma_{zp}$. La concentrazione C è il risultato visibile e complessivo di un processo di *dispersione assoluta*, mentre le concentrazioni c_i rappresentano la *dispersione relativa*.

Il movimento serpeggiante del centroide nella direzione trasversale e verticale è quindi un processo stocastico la cui statistica può essere completamente definita da un'opportuna *funzione di densità di probabilità* che indicheremo come $P(y_m, z_m)$. La concentrazione media C nel punto (x, y, z) sarà perciò il risultato della sovrapposizione di tutti i *plume* istantanei, ognuno dei quali avente alla distanza sottovento x il baricentro nella posizione (y_m, z_m) , quindi analiticamente la si può esprimere come:

$$C(x, y, z) = \bar{c} = \iint [c(x, y, z; y_m, z_m) \cdot P(y_m, z_m)] \cdot dy_m dz_m \quad [23.78a]$$

Questa *PDF* potrebbe avere una forma funzionale qualunque, ma Gifford (ed anche tutti coloro

che hanno utilizzato e migliorato questo modello concettuale) ha ipotizzato che i movimenti trasversale e verticale del centroide fossero statisticamente indipendenti tra loro e fossero rappresentati ciascuno da una propria *PDF* Gaussiana. Questa ipotesi, non supportata da considerazioni teoriche, non è sostanzialmente contraddetta dalle evidenze sperimentali disponibili (si veda per esempio la **Fig. 23.30**) e consente di ottenere una formulazione modellistica semplice. In pratica, indicando con σ_{yc} e σ_{zc} la deviazione standard dell'oscillazione trasversale e verticale del centroide, si ha che:

$$P(y_m, z_m) = \frac{1}{2\pi\sigma_{yc}\sigma_{zc}} \exp\left[-\frac{y_m^2}{\sigma_{yc}^2} - \frac{z_m^2}{\sigma_{zc}^2}\right] \quad [23.78b]$$

Per semplificare la trattazione (e solo per questo), poniamo $\sigma_{yp} = \sigma_{zp} = \sigma_p$ e $\sigma_{yc} = \sigma_{zc} = \sigma_c$. In questo caso la relazione che descrive la concentrazione media può essere riscritta come:

$$C(x, y, z) = \bar{c}(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi U \cdot (\sigma_p^2 + \sigma_c^2)} \cdot \exp\left[-\frac{y^2 + z^2}{2(\sigma_p^2 + \sigma_c^2)}\right] \quad [23.79a]$$

Inoltre, è facile mostrare che il momento secondo della concentrazione istantanea può essere espresso dalla relazione seguente:

$$\overline{c^2}(x, y, z) = \frac{Q^2}{(2\pi U)^2 \cdot \sigma_p^2 \cdot (\sigma_p^2 + 2\sigma_c^2)} \cdot \exp\left[-\frac{y^2 + z^2}{(\sigma_p^2 + 2\sigma_c^2)}\right] \quad [23.79b]$$

Quindi la varianza delle *fluttuazioni di concentrazione* risulta pari a:

$$\overline{c'^2} = \overline{c^2} - \bar{c}^2 \quad [23.79c]$$

Inoltre, si hanno queste due conseguenze importanti:

$$\frac{\overline{c'^2}(0,0)}{\bar{c}^2(0,0)} = \frac{\sigma_c^2}{\sigma_p^2 \cdot (\sigma_p^2 + 2\sigma_c^2)} \quad [23.79d]$$

$$\frac{\overline{c'^2}(y, z)}{\bar{c}^2(y, z)} \cong \exp\left[-\frac{(y^2 + z^2) \cdot \sigma_c^2}{(\sigma_c^2 + \sigma_p^2) \cdot (\sigma_p^2 + 2\sigma_c^2)}\right] \quad [23.79e]$$

e il modello di Gifford (1959) consente di ottenere la relazione seguente per un generico momento *n*-esimo della concentrazione istantanea:

$$\overline{c^n}(x, y, z) = \frac{C_{r0}^n \cdot \sigma_p^2}{(\sigma_p^2 + n\sigma_c^2)} \cdot \exp\left[-\frac{n \cdot (y^2 + z^2)}{2 \cdot (\sigma_p^2 + n\sigma_c^2)}\right] \quad [23.79f]$$

dove $C_{r0} = Q/(2\pi U \sigma_p^2)$. Altre conseguenze importanti sono state mostrate nel lavoro di Sykes (1984).

Il *modello concettuale Fluctuating Plume* di Gifford (1959) cattura in modo straordinario ed immediato la fenomenologia della dispersione istantanea di una sostanza passiva nel *PBL* anche se ne è una drastica semplificazione. Oltre al fatto che non vengono considerate le eventuali riflessioni al suolo dei *plume* istantanei (cosa parzialmente giustificata dal fatto che essi hanno una dimensione limitata rispetto al *plume* medio), la più grossa restrizione del modello nella sua formulazione originaria sta nel fatto che esso ipotizza che la distribuzione trasversale e verticale della concentrazione in un *plume istantaneo* sia un valore deterministico descritto da una distribuzione Gaussiana e non sia anch'esso un processo stocastico (quindi fluttuante in modo stocastico) come le evidenze sperimentali hanno confermato. Yee e al. (1994) e Yee e Wilson (2000), oltre 30 anni dopo che il modello è stato proposto, hanno esteso il modello di Gifford, includendo le fluttuazioni entro il *plume* istantaneo. Tuttavia, anche se il *Modello Fluctuating Plume* di Gifford è stato formulato su basi prevalentemente fenomenologiche (Yee e Wilson, 2000), è stato mostrato comunque come esso abbia fondate motivazioni teoriche, descrivendo in maniera semplice ed immediata il fatto che la dispersione totale *assoluta* (media) di una sostanza passiva nel

PBL turbolento è il risultato di due processi stocastici diversi e praticamente indipendenti: una dispersione dovuta al *meandering* del centroide del *plume* ed una dispersione *relativa* al centroide stesso. Questo modello concettuale ha costituito la chiave di lettura di un certo numero di campagne sperimentali volte ad evidenziare proprio la dispersione assoluta del *plume*, quella relativa ed il *meandering* del centroide. A questo proposito conviene riferirsi ai lavori di Peterson e Lamb (1992, 1995), di Peterson e al. (1999) e di Ma e al. (2005).

Il *Modello Fluctuating Plume* descritto concettualmente da Gifford ha indotto inevitabilmente svariate attività di ricerca volte alla realizzazione di codici di calcolo in grado di ricostruire/prevedere non solo la concentrazione media dovuta ad emissioni da vari tipi di sorgenti (anche multiple), ma anche la ricostruzione/previsione di alcuni dei momenti di ordine superiore, in particolare della varianza da cui è immediato ottenere l'intensità di concentrazione ed eventualmente anche il valore di picco rappresentato, come detto, da un opportuno percentile.

Le prime implementazioni del *fluctuating plume* sono state realizzate considerando come modello di riferimento il modello Gaussiano *Plume* e ciò ne ha limitato notevolmente l'applicabilità. La necessità di poter trattare situazioni multi-sorgente anche in condizioni caratterizzate da elevata convettività e stabilità ha spinto verso soluzioni modellistiche differenti. In particolare, la ricerca più recente si è indirizzata ad inserire il concetto di *fluctuating plume* nel contesto di un normale modello Lagrangiano a Particelle di applicabilità decisamente più generale. Ciò, però, ha costretto a riformulare il modello di Gifford in termini più formali (e più complessi). Nei punti che seguono vengono presentate le due tipologie di realizzazioni modellistiche cercando di fornire i diversi dettagli che le caratterizzano.

23.4.4.2 Il Modello Fluctuating Plume Gaussiano

Dopo un periodo di alcune decadi in cui il modello di Gifford (1959) ha costituito solo un modello concettuale utile ad interpretare le evidenze sperimentali, finalmente si è passati alla sua implementazione in codici di calcolo, spinti dalla disponibilità di codici (di tipo Gaussiano *Plume*) capaci di ricostruire e di predire la concentrazione media degli inquinanti emessi (quindi a servizio del consueto inquinamento atmosferico) e dalla necessità inderogabile di dare risposte quantitative ad alcune problematiche ambientali emergenti, quali per esempio la molestia olfattiva. Tre esempi interessanti di realizzazioni modellistiche capaci di implementare effettivamente il modello concettuale di Gifford sono i lavori di Höglström (1972), Mussio e al. (2001) e di Yu (2010). Più recentemente, il lavoro di Marro e al. (2015), sulla scorta della disponibilità di misure raccolte sistematicamente in galleria del vento (Nironi e al. 2015), e la sua estensione fatta da Invernizzi e al. (2021) hanno ripreso operativamente il tema, giungendo ad una formulazione più moderna e convincente della materia e dimostrando la realistica di un modello di tal genere. Il limite intrinseco a questo tipo di realizzazioni sta nel fatto che la modellizzazione Gaussiana *Plume* può essere ritenuta sufficientemente realistica solo in situazioni in cui siano assenti problemi orografici ed in cui la meteorologia sia relativamente omogenea e non altamente convettiva.

a) Il Modello Tradizionale

Supponendo rispettate le consuete condizioni necessarie per una descrizione Gaussiana della dispersione di una sostanza passiva emessa in un *PBL* stazionario ed orizzontalmente omogeneo da una sorgente puntuale continua caratterizzata da un tasso di emissione Q , il punto di partenza è l'ipotesi che la concentrazione istantanea rilevata in un punto di coordinate (x,y,z) dovuta ad un *plume istantaneo* fluttuante sia descritta dalla consueta relazione Gaussiana seguente:

$$c(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi\sigma_{yr}\sigma_{zr}U} \cdot \exp\left[-\frac{(y - y_m)^2}{2\sigma_{yr}^2}\right] \cdot \sum_{j=\pm 1, \pm 2, \dots} \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z + 2j \cdot z_i - z_m}{\sigma_{zr}}\right)^2\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z + 2j \cdot z_i + z_m}{\sigma_{zr}}\right)^2\right] \right\} \quad [23.80a]$$

In questa relazione, con z_i si è indicata come consueto l'estensione verticale del *PBL* (l'altezza di

rimescolamento) e, per descrivere in maniera realistica nelle situazioni convettive la dispersione verticale del *plume*, sono state introdotte le riflessioni multiple del *plume* stesso col suolo e con il *top* del *PBL* (ciò è matematicamente rappresentato dalla sommatoria presente nell'ultimo termine di destra). Questa relazione ipotizza che alla distanza sottovento x il baricentro del *plume istantaneo* si collochi nella posizione y_m e z_m . Qualora si ritenga non indispensabile rappresentare le riflessioni multiple tra il suolo e il *plume istantaneo*, la relazione precedente si può ridurre alla più semplice relazione seguente in cui si tiene conto solo della prima (ed unica riflessione al suolo):

$$c(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi\sigma_{yr}\sigma_{zr}U} \cdot \exp\left[-\frac{(y - y_m)^2}{2\sigma_{yr}^2}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z - z_m}{\sigma_{zr}}\right)^2\right] + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z + z_m}{\sigma_{zr}}\right)^2\right] \right\} \quad [23.80b]$$

I parametri di dispersione σ_{yr} e σ_{zr} rappresentano la dispersione (deterministica nel modello originale di Gifford) del *plume istantaneo* e non coincidono con i parametri di dispersione del *plume medio* di cui si è discusso al Capitolo 19.

Ad ogni distanza sottovento x , il centroide del *plume* si muove in modo stocastico attorno alla propria posizione di equilibrio. Se si considera un sistema di riferimento Cartesiano ortogonale con l'asse x diretto nella direzione verso cui spira il vento medio e se, per semplicità, si ipotizza che il *plume* venga emesso ad una quota h_s privo di *buoyancy* (come spesso è il caso quando si trattano emissioni odorigene), Höglström (1972), Mussio e al. (2001) e Yu (2010) hanno ipotizzato che y_m sia una variabile stocastica distribuita secondo una *PDF* Gaussiana caratterizzata da un valor medio nullo e da una deviazione standard pari a σ_{ym} . Analogamente la coordinata z_m risulterebbe anch'essa una variabile stocastica Gaussiana avente media h_s e deviazione standard σ_{zm} . In pratica le due densità di probabilità risulterebbero pari a:

$$p_{ym} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{ym}} \exp\left[-\frac{y_m^2}{2\sigma_{ym}^2}\right] \quad p_{zm} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{zm}} \exp\left[-\frac{z_m^2}{2\sigma_{zm}^2}\right] \quad [23.80c]$$

dipendenti dalla distanza sottovento x visto che da x dipendono le due deviazioni standard presenti in esse.

Ipotizzando la presenza di una sola sorgente emittente attiva con tasso di emissione costante Q e punto di emissione alla quota h_s , se si considera una generica ora k -esima ed un sistema di riferimento con l'asse x diretto nella direzione verso cui spira il vento, i passi operativi di un modello di questo genere necessari per giungere alla stima della concentrazione media oraria e dei diversi momenti centrali di ordine superiore nei diversi nodi (X, Y, Z) di una griglia di calcolo regolare sono i seguenti:

- Passo 1:** si consideri un'ora di simulazione e si calcoli la velocità media del vento U e la relativa direzione di provenienza Φ alla quota di emissione h_s ;
- Passo 2:** si consideri un nodo (X, Y, Z) del reticolo di calcolo. Si determinino le nuove coordinate (x, y, z) del nodo ponendosi nel sistema di riferimento localizzato alla base del punto di emissione ed in cui l'asse x è concorde col vettore vento. Ovviamente $z = Z$. Se la distanza sottovento x è negativa si selezioni un nuovo nodo, altrimenti si prosegua con i passi successivi;
- Passo 3:** si generino due numeri casuali α e β estratti da due distribuzioni Gaussiane, entrambe a media nulla, la prima con deviazione standard σ_{ym} e la seconda con deviazione standard σ_{zm} . Le coordinate del centroide del *plume istantaneo* saranno pari a:

$$y_m = \alpha \quad z_m = h_s + \beta$$

Se la quota z_m risulta negativa, vuol dire che il baricentro risulterebbe sotto il suolo. In

questo caso si effettua una riflessione e la quota del centroide risulta pari a $-z_m$;

Passo 4: per il nodo considerato si utilizzi la relazione (23.80a) o (23.80b) per calcolare il valore $C_i(x,y,z)$ della concentrazione dovuta al *plume istantaneo* a seconda che si debba considerare o meno la riflessione alla sommità del *PBL* convettivo;

Passo 5: si ripetano i Passi 3 e 4 per N volte generando quindi N coppie di numeri casuali α e β distribuiti in modo Gaussiano e quindi N valori di concentrazioni $C_i(x,y,z)$. In questo modo si è simulato il *meandering* del *plume istantaneo* tanto più realisticamente quanto maggiore è N . Avendo a disposizione questi N valori istantanei di concentrazione, è possibile ottenere la concentrazione media oraria ed il generico momento centrale n -esimo (e quindi anche la varianza) utilizzando le relazioni seguenti:

$$\bar{C}(x,y,z) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_i(x,y,z)$$

$$\bar{C}^n(x,y,z) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [C_i(x,y,z) - \bar{C}(x,y,z)]^n$$

Passo 6: si ripetono i Passi 2-5 per tutti i nodi del reticolo di calcolo;

Passo 7: una volta stabilito il tipo di funzione di densità di probabilità della concentrazione da utilizzare, si determini in ogni nodo del reticolo di calcolo il valore della concentrazione di picco impiegando una delle metodologie esposte al punto 23.3;

Passo 8: si ripetono i Passi 1-7 per tutte le ore di simulazione;

Perché tutto ciò possa essere realizzato è necessario che siano date delle relazioni che esprimano analiticamente i parametri di dispersione σ_{yr} e σ_{zr} del *plume istantaneo* e le deviazioni standard σ_{ym} e σ_{zm} presenti nelle *PDF* che descrivono statisticamente il movimento di *meandering* del centroide del *plume* nella direzione trasversale e verticale. In tutti questi lavori sono state utilizzate le correlazioni proposte da Höglström (1972) anche se esse risultano estremamente scomode. Una più realistica (e comoda) alternativa è quella che verrà descritta al punto successivo.

La strategia modellistica sopra delineata vale solo quando si è in presenza di una unica sorgente emittente. Nel caso *normale* in cui siano attive contemporaneamente M sorgenti emittenti, ipotizzando che da ognuna di esse venga emessa la medesima sostanza con tassi di emissione Q_k diversi da sorgente a sorgente, la strategia modellistica precedente dovrà essere modificata opportunamente. In questo caso è necessario effettuare una scelta in relazione alla problematica della sovrapposizione degli effetti. Visto che l'interesse specifico di questo lavoro sta nella ricostruzione della molestia olfattiva o del rischio tossicologico, oltre alla concentrazione media si è interessati necessariamente alla relativa varianza e quindi all'intensità di concentrazione. Inoltre, sempre per semplicità si ipotizza che tutte le sorgenti attive emettano la medesima sostanza passiva e che ci sia una correlazione nulla tra le diverse sorgenti emittenti. In questo caso una possibile strategia modellistica potrebbe essere la seguente:

Passo 1: si consideri una generica ora di simulazione e si calcoli, sulla base delle misure disponibili, la velocità media del vento U e la relativa direzione di provenienza Φ alla quota di emissione h_s ;

Passo 2: si consideri uno dei nodi (X,Y,Z) della griglia di calcolo. Si ricordi che tale griglia di calcolo è riferita ad un sistema di riferimento cartesiano ortogonale fisso;

Passo 3: si consideri la sorgente k -esima tra le M sorgenti attive. Tale sorgente (che per semplicità si ipotizza essere una sorgente puntuale) sarà caratterizzata da una quota di

emissione h_{sk} ed emetterà con tasso di emissione costante Q_k una sostanza passiva;

Passo 4: si consideri un nuovo sistema di riferimento centrato sulla sorgente k -esima e con l'asse x diretto nella direzione verso cui spira il vento medio. Si trasformino le coordinate assolute (X,Y,Z) del nodo in questione nelle coordinate (x,y,z) riferite al nuovo sistema di riferimento. Se la distanza sottovento x è negativa si selezioni un nuovo nodo, altrimenti si prosegua con i passi successivi;

Passo 5: si generino due numeri casuali α β estratti da due distribuzioni Gaussiane, entrambe a media nulla, la prima con deviazione standard σ_{ym} e la seconda con deviazione standard σ_{zm} . Le coordinate del centroide del *plume istantaneo* della sorgente k -esima saranno pari a:

$$y_m = \alpha \quad z_m = h_{sk} + \beta$$

Se la quota z_m risulta negativa, vuol dire che il baricentro risulterebbe sotto il suolo. In questo caso si effettua una riflessione e la quota del centroide risulta pari a $-z_m$;

Passo 6: per il nodo considerato si utilizzi la (23.80a) o (23.80b) per il calcolo del valore di concentrazione $C_{ik}(x,y,z)$ dovuta al *plume istantaneo* emesso dalla sorgente k -esima;

Passo 7: si ripetano i Passi 5 e 6 per N volte generando, quindi, N coppie di numeri casuali α e β distribuiti in modo Gaussiano e quindi N valori di concentrazioni $C_{ik}(k,x,y,z)$ relativa alla sorgente k -esima. In questo modo si è simulato il *meandering* del *plume istantaneo* della sorgente k -esima per l'ora considerata. Questa simulazione sarà tanto più realistica quanto maggiore è N . Avendo a disposizione questi N valori istantanei di concentrazione, è possibile ottenere il contributo la concentrazione media oraria relativa alla sorgente k -esima considerata e la varianza di tali contributi istantanei utilizzando le relazioni seguenti:

$$\bar{C}_k(x, y, z) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_{ik}(x, y, z)$$

$$\overline{C_k^2}(x, y, z) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [C_{ik}(x, y, z) - \bar{C}_k(x, y, z)]^2$$

È quindi immediato ottenere l'intensità di concentrazione i_{Ck}^2 dovuta alla k -esima sorgente nell'ora considerata;

Passo 8: si ripetano i Passi 3-7 per tutte le M sorgenti attive, ottenendo per il nodo (X,Y,Z) M valori per la concentrazione media e per la varianza. Quindi, ricordando quanto riportato al paragrafo 3.2 ed ipotizzando per semplicità l'indipendenza statistica tra i vari contributi di concentrazione, si ottiene che:

$$\bar{C}(x, y, z) = \frac{1}{M} \sum_{k=1}^M \bar{C}_k(x, y, z)$$

$$i_c^2(x, y, z) = \sum_{k=1}^M \left(\frac{\overline{C_k^2}(x, y, z)}{\bar{C}^2(x, y, z)} \right) \cdot i_{c,k}^2(x, y, z)$$

Passo 9: una volta stabilito il tipo di funzione di densità di probabilità della concentrazione da utilizzare, si determini il valore della concentrazione di picco impiegando una delle strategie presentate al punto 23.3;

Passo 10: si ripetano i Passi 2-9 per tutti i nodi del dominio di calcolo;

Passo 11: si ripetano i Passi 1-10 per ogni ora di simulazione.

L'estensione del metodo al caso in cui dalle M sorgenti attive vengano emesse sostanze passive diverse è immediata.

Come si nota, l'inserimento della logica del *fluctuating plume* in un modello Gaussiano *Plume* non può essere ottenuta come un semplice *post-processing* delle simulazioni medie realizzate dal modello Gaussiano originale, ma richiede di fatto una sua riscrittura.

b) Il Modello Avanzato

La limitazione principale nel modello originale di Gifford (1959), che è la base del Modello *Fluctuating Plume* tradizione trattato al punto precedente, sta nel non considerare le fluttuazioni interne al *plume istantaneo*. Perciò, tale modello è realistico (almeno nelle situazioni in cui vengano rispettate le ipotesi su cui si fonda un modello Gaussiano) quando descrive la situazione in *campo vicino* (in prossimità del punto di emissione), ma risulta ben poco realistico in *campo lontano*. A tale limitazione hanno posto rimedio diversi lavori e ciò ha portato ad una nuova formulazione del *Fluctuating Plume* ben descritta in Marro e al. (2015) e basata su una formulazione puramente Lagrangiana del problema.

Se si segue l'approccio Lagrangiano per descrivere la dispersione di una sostanza passiva generica in un *PBL* (convettivo o stabile) di dimensione verticale z_i e si adotta la filosofia del *Fluctuating Plume*, la concentrazione istantanea c in un punto dello spazio (x, y, z) dovuta ad un'emissione continua e sostanzialmente puntuale (con una dimensione caratteristica σ_0 piccola) posta nel punto dello spazio di coordinate $(0, y_s, z_s)$ è completamente descritta in termini statistici da una ben precisa Funzione di Densità di Probabilità $p(x, y, z)$. Essa, se si adotta la filosofia del *Fluctuating Plume* secondo cui la dispersione assoluta può essere vista come la combinazione (*convoluzione*) di due parti indipendenti, la parte fluttuante e la parte di diffusione relativa, può allora essere espressa dall'integrale di convoluzione:

$$p(x, y, z) = \int_0^\infty \int_{-\infty}^{+\infty} p_{cr}(c; x, y, z, y_m, z_m) \cdot p_m(x, y_m, z_m) \cdot dy_m dz_m \quad [23.81a]$$

dove $p_{cr}(c; x, y, z, y_m, z_m)$ è la *PDF* che descrive completamente, alla distanza sottovento x , la dispersione della sostanza passiva generica rispetto al centroide di un *plume istantaneo* posto alle coordinate (y_m, z_m) (la dispersione relativa dunque), mentre $p_m(x, y_m, z_m)$ è la probabilità che alla distanza sottovento x il centroide del *plume istantaneo* abbia proprio quelle coordinate. La conoscenza della *PDF* che descrive statisticamente la dispersione assoluta consente di ottenere qualsiasi momento di ordine n della variabile statistica concentrazione istantanea. In particolare, in termini puramente Lagrangiani, la concentrazione media e il momento di ordine n sono dati dalle relazioni integrali:

$$\bar{c}(x, y, z) = \int_0^\infty c \cdot p(c; x, y, z) \cdot dc \quad [23.81b]$$

$$\bar{c}^n(x, y, z) = \int_0^\infty c^n p(c; x, y, z) \cdot dc \quad [23.81c]$$

Normalmente, di tutti i possibili momenti si è interessati al solo momento secondo da cui si ottiene immediatamente la varianza che risulta pari a:

$$\sigma_c^2 = \int_0^\infty c^2 p(c; x, y, z) \cdot dc - \bar{c}^2 \quad [23.81d]$$

Noto il valor medio e la varianza è immediato ottenere l'intensità di concentrazione che è il punto di partenza per la stima delle concentrazioni di picco. Fin qui, a parte un formalismo più rigoroso e di tipo Lagrangiano, non si dice alcunché di nuovo.

Va però rilevato che già ora possiamo notare come il modello di Gifford (1959) sia esprimibile in questa maniera, salvo il fatto che, ignorando le fluttuazioni interne al *plume*, tale modello

ipotizzava che:

$$p_{cr}(c; x, y, z, y_m, z_m) = \delta[c - \bar{c}_r(x, y, z, y_m, z_m)] \quad [23.82]$$

dove con $\delta[.]$ si è indicata la funzione generalizzata Delta di Dirac e $\bar{c}_r$ è la concentrazione media relativa al centroide del *plume* istantaneo. A differenza di quanto ipotizzato da Gifford, la versione avanzata del *Fluctuating Plume* ipotizza che la *PDF* p_{cr} abbia una ben precisa forma analitica e dipenda dall'intensità di concentrazione del *plume* istantaneo, cioè dal rapporto tra la deviazione standard e la concentrazione media del *plume* istantaneo alla distanza sottovento x , che è pari a $i_{cr} = \sigma_{cr}/\bar{c}_r$. Ovviamente le scelte della forma funzionale della *PDF* p_{cr} potrebbero essere molteplici, ma una scelta molto vicina alle evidenze sperimentali è quella di una Distribuzione Gamma. Quindi:

$$p_{cr}(c; x, y, z, y_m, z_m) = \frac{\lambda^\lambda}{\bar{c}_r \Gamma(\lambda)} \left(\frac{c}{\bar{c}_r}\right)^{\lambda-1} \exp\left(-\frac{\lambda c}{\bar{c}_r}\right) \quad [23.83]$$

dove $\Gamma(\lambda)$ è la funzione speciale Gamma e $\lambda = 1/i_{cr}^2$. Con questi elementi è stato possibile ottenere una nuova formulazione del *Modello Fluctuating Plume* che, in questo caso, tiene conto anche delle fluttuazioni interne al *plume* istantaneo.

Se si considera un generico *plume istantaneo*, come si è visto sperimentalmente e facendo riferimento ai lavori di Yee e Wilson (2000) e di Luhar e al. (2000), il suo centroide ad una distanza sottovento x dal punto di emissione serpeggerà in maniera sostanzialmente stocastica e ciò comporterà l'esistenza di una densità di probabilità associata alle coordinate y_m e z_m dello stesso che indicheremo come $p_m(x, y_m, z_m)$. Sulla base di quanto si sa, è ragionevolmente realistico ipotizzare l'indipendenza statistica del *meandering* trasversale e di quello verticale, come postulato da Gifford (1959), e quindi:

$$p_m(x, y_m, z_m) = p_{ym}(x, y_m) \cdot p_{zm}(x, z_m) \quad [23.84a]$$

Questa ipotesi non è supportata da considerazioni teoriche, non è contraddetta dalle evidenze sperimentali ed è giustificata dalla necessità di mantenere una relativa semplicità nel modello.

Visto che il modello tratta situazioni per cui risultano sostanzialmente soddisfatte le ipotesi alla base di un Modello Gaussiano, le caratteristiche meteorologiche e di turbolenza possono essere considerate omogenee in orizzontale e ciò permette di asserire che il movimento di *meandering orizzontale* del centroide del *plume* possa essere descritto dalla *PDF* Gaussiana:

$$p_{ym}(x, y_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{ym}} \exp\left(-\frac{(y_m - y_s)^2}{2\sigma_{ym}^2}\right) \quad [23.84b]$$

dove la deviazione standard σ_{ym} dovrà essere determinata opportunamente e di essa tratteremo successivamente. Al contrario, in verticale tale omogeneità non può più sussistere, innanzitutto per la presenza del suolo come barriera inferiore alla dispersione ed anche per la presenza, nelle situazioni convettive, della barriera costituita dalla sommità z_i del *PBL*. Comunque, nelle situazioni per cui si ritiene giustificato il Modello Gaussiano di dispersione, la *PDF* più semplice che descrive il movimento di *meandering verticale* del centroide del *plume istantaneo* può considerare solo l'interazione col suolo e perciò può essere così formulata come:

$$p_{yz}(x, z_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{zm}} \left\{ \exp\left(-\frac{(z_m - z_s)^2}{2\sigma_{zm}^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z_m + z_s)^2}{2\sigma_{zm}^2}\right) \right\} \quad [23.84c]$$

Questa relazione può essere impiegata sia nelle situazioni convettive che in quelle stabili. Come si nota, essa è completamente definita una volta nota la posizione dell'emissione z_s e la deviazione standard σ_{zm} che dovrà essere determinata opportunamente e di cui si parlerà nel seguito.

Sulla base di queste premesse, considerando esclusivamente un generico *plume istantaneo* il cui centroide alla distanza sottovento x possiede le coordinate (stocastiche) (y_m, z_m) descritte dalle *PDF* di cui sopra e che emette con un tasso di emissione costante Q , la concentrazione media relativa risulta pari a:

$$\bar{c}_r = \frac{Q}{U_m} \cdot p_{yr}(x, y, y_m) \cdot p_{zr}(x, z, z_m) \quad [23.85a]$$

dove U_m è la velocità media con cui quella porzione di *plume* viene trasportato. In sostanza è la velocità media del vento alla quota z_m . Per poter conoscere questa concentrazione media relativa è necessario esplicitare le *PDF* che descrivono statisticamente la dispersione relativa trasversale e verticale. Esse sono completamente rappresentate dalla due relazioni seguenti:

$$p_{yr}(x, y_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{yr}} \exp\left(-\frac{(y_m - y)^2}{2\sigma_{yr}^2}\right) \quad [23.85b]$$

$$p_{zr}(x, z_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{zr}} \left\{ \exp\left(-\frac{(z_m - z)^2}{2\sigma_{zr}^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z_m + z)^2}{2\sigma_{zr}^2}\right) \right\} \quad [23.85c]$$

Come si nota, anche in questo caso si è assunta una dispersione relativa trasversale completamente Gaussiana, vista la mancanza, nelle ipotesi considerate, di barriere laterali al *plume*, mentre nella dispersione relativa verticale si è tenuto conto della barriera alla dispersione costituita dal suolo. Perché tali *PDF* possano essere effettivamente calcolabili, è necessario che siano note le deviazioni standard σ_{yr} e σ_{zr} e anche di esse tratteremo successivamente.

In sostanza, tenendo conto di tutto ciò ed ipotizzando che entro il *plume istantaneo* generico la concentrazione fluttui secondo una distribuzione Gamma, si ha che il generico momento n -esimo della concentrazione risulta dato dalla complessa relazione seguente non completamente analitica vista la presenza in essa di alcuni integrali (Marro e al., 2015):

$$\begin{aligned} \bar{c}^n(x, y, z) &= \int_0^\infty p_{zm} dz_m \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} p_{ym} dy_m \cdot \int_0^\infty c^n p_{cr}(c; x, y, z, y_m, z_m) \cdot dc = \\ &= \int_0^\infty p_{zm} dz_m \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\lambda^n} \frac{\Gamma(n + \lambda)}{\Gamma(\lambda)} \cdot \bar{c}^n p_{ym} dy_m = \\ &= \left(\frac{Q}{2\pi\sigma_{yr}\sigma_{zr}U_m} \right)^n \frac{1}{2\pi\sigma_{ym}\sigma_{zm}} \cdot \\ &\quad \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{(y_m - y_s)^2}{2\sigma_{ym}^2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{n \cdot (y - y_m)^2}{2\sigma_{yr}^2}\right) \cdot dy_m \cdot \\ &\quad \cdot \int_0^\infty \frac{1}{\lambda^n} \frac{\Gamma(n + \lambda)}{\Gamma(\lambda)} \cdot \left\{ \exp\left(-\frac{(z_m - z_s)^2}{2\sigma_{zm}^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z_m + z_s)^2}{2\sigma_{zm}^2}\right) \right\} \cdot \\ &\quad \cdot \left\{ \exp\left(-\frac{(z - z_m)^2}{2\sigma_{zr}^2}\right) + \exp\left(-\frac{(z + z_m)^2}{2\sigma_{zr}^2}\right) \right\}^n \cdot dz_m \end{aligned} \quad [23.86]$$

Essa esprime in maniera semi-analitica sia il valor medio che i momenti n -esimi della concentrazione. Per poter effettivamente calcolare la concentrazione media e la varianza, parametri indispensabili per la quantificazione delle concentrazioni di picco, è necessario in primo luogo conoscere delle relazioni analitiche che esprimono le diverse varianze presenti (le varianze relative al movimento di *meandering* e quelle relative alla dispersione relativa) e il parametro i_{cr}^2 , necessario per la completa definizione della distribuzione Gamma.

I parametri di dispersione

Se vengono adottate le ipotesi su cui si fonda il *Fluctuating Plume*, la relazione che sussiste tra i parametri che descrivono la dispersione assoluta del *plume*, quelli che ne descrivono la dispersione relativa ed i parametri che descrivono il *meandering* del centroide del *plume istantaneo* sussistono le relazioni seguenti:

$$\begin{aligned} \sigma_y^2 &= \sigma_{ym}^2 + \sigma_{yr}^2 \\ \sigma_z^2 &= \sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2 \end{aligned} \quad [23.87a]$$

cosa dimostrata da Ferrero e Mortarini (2014). Rimandando al lavoro di Marro e al. (2015) per i dettagli e la Bibliografia ivi considerata, si ha che:

- una volta definito il *tempo di volo* t come $t = x/U_m$ ed indicata con σ_v e σ_w la deviazione standard Euleriana della componente trasversale e verticale del moto, si ha che i parametri di dispersione assoluti del *plume medio* possono essere espressi dalle relazioni seguenti che derivano da una rilettura della teoria di Taylor della dispersione:

$$\sigma_y^2 = \frac{\sigma_0^2}{6} + 2\sigma_v^2 T_{Lv} \left\{ t - T_{Lv} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{Lv}}\right) \right] \right\} \quad [23.87b]$$

$$\sigma_z^2 = \frac{\sigma_0^2}{6} + 2\sigma_w^2 T_{Lw} \left\{ t - T_{Lw} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_{Lw}}\right) \right] \right\} \quad [23.87c]$$

In queste relazioni è presente la dimensione caratteristica della sorgente emittente σ_0 ed i tempi Lagrangiani di scala T_{Lv} e T_{Lw} definiti come:

$$T_{Lv} = \frac{2\sigma_v^2}{C_0 \varepsilon} \quad T_{Lw} = \frac{2\sigma_w^2}{C_0 \varepsilon} \quad [23.87d]$$

in cui compare la costante di Kolmogorov C_0 (posta a 4.5) ed il tasso di dissipazione di energia cinetica turbolenta ε , per la quale si possono adottare le relazioni di Similarità normalmente impiegate nei Modelli Lagrangiani a Particelle;

- molto più complesse sono le relazioni che esprimono la dispersione relativa e per i dettagli si rimanda al lavoro citato. In sostanza, i parametri che descrivono la dispersione relativa di un generico *plume istantaneo* risultano dati dalle relazioni:

$$\sigma_{yr}^2 = \frac{(C_r/6) \cdot \varepsilon \cdot (t_s + t)^3}{\left\{ 1 + \left[\frac{(C_r/6) \cdot \varepsilon \cdot t^2}{2\sigma_v^2 T_{Lv}} \right]^{2/5} \right\}^{5/2}} \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{T_{my}}\right)^2\right] + \sigma_y^2 \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{T_{my}}\right)^2\right] \right\} \quad [23.87e]$$

$$\sigma_{zr}^2 = \frac{(C_r/6) \cdot \varepsilon \cdot (t_s + t)^3}{\left\{ 1 + \left[\frac{(C_r/6) \cdot \varepsilon \cdot t^2}{2\sigma_w^2 T_{Lw}} \right]^{2/5} \right\}^{5/2}} \cdot \exp\left[-\left(\frac{t}{T_{mz}}\right)^2\right] + \sigma_z^2 \left\{ 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{T_{mz}}\right)^2\right] \right\} \quad [23.87f]$$

In queste relazioni sono presenti alcune grandezze e parametri che richiedono una definizione. In particolare, il tempo t_s che tiene conto della dimensione piccola, ma finita, della sorgente risulta espresso come:

$$t_s = [\sigma_0^2 / (C_r \varepsilon)]^{1/3} \quad [23.87g]$$

La costante C_r è la costante di Richardson-Obukhov che è stata assunta dagli Autori pari a 0.8. Si veda in Marro e al. (2015) una discussione sul valore assunto da questa costante e sulla sua relazione con la costante C_0 . I due tempi di scala trasversale e verticale T_{my} e T_{mz} introdotti nelle relazioni precedenti sono concettualmente proporzionali agli analoghi Tempi Lagrangiani T_{Lv} e T_{Lw} . In particolare (rimandando per i dettagli al lavoro citato) si ha che:

$$T_{my} = \alpha T_{Lv} \quad T_{mz} = \alpha T_{Lw} \quad [23.87h]$$

dove $\alpha = 2$.

- le deviazioni standard σ_{ym} e σ_{zm} si ottengono dalle relazioni (23.87a) una volta noti i parametri σ_y e σ_z e σ_{yr} e σ_{zr} .

L'intensità di concentrazione relativa e la relazione finale per i momenti della concentrazione assoluta

L'intensità della concentrazione relativa è un parametro chiave per definire completamente la distribuzione di probabilità Gamma che caratterizza la dispersione relativa del *plume istantaneo* e quindi per ottenere effettivamente i vari momenti di interesse (media compresa) mediante la relazione (23.86). Nella maggior parte dei lavori sul *Fluctuating Plume* (Luhar e al., 2000; Yee e Wilson 2000; Franzese 2003; Mortarini e al. 2009) è stata adottato un modello monodimensionale in cui i_{cr} variava solo con la distanza sottovento x , quindi $i_{cr} = i_{cr}(x)$. In questo caso, una volta definita la distanza normalizzata ξ definita come $\xi = x/z_i$, è possibile stimare l'intensità i_{cr} con la relazione seguente (Marro e al. 2015):

$$i_{cr} = \xi \frac{p_1 \xi^2 + p_2 \xi + p_3}{\xi^3 + q_1 \xi^2 + q_2 \xi + q_3} \quad [23.88a]$$

in cui compaiono i coefficienti $p_1, p_2, p_3, q_1, q_2, q_3$ che dipendono dalla quota della sorgente, dalla sua dimensione caratteristica σ_0 e dall'estensione verticale del *PBL* z_i . Marro e al. (2015) hanno ottenuto il valore di questi coefficienti sulla base delle numerose misure in galleria del vento realizzate da Nironi e al. (2015). Se si considerano le tre classi di sorgenti considerate in questo studio sperimentale (che, però, si riferisce a situazioni praticamente adiabatiche) le cui caratteristiche geometriche rispetto all'estensione verticale del *PBL* sono riportate nella **Tab. 23.9**, il valore dei coefficienti ottenuto è quello indicato nella **Tab. 23.10**.

	σ_0/z_i	z_s/z_i
Sorgente Elevata (ES 3)	0.00375	0.19
Sorgente Elevata (ES 6)	0.0075	0.19
Sorgente a bassa quota LLS)	0.00375	0.06

Tab. 23.9: tipologia di sorgenti considerate da Nironi e al. (2015)

	p_1	p_2	p_3	q_1	q_2	q_3
ES 3	0.35	-1.30	24.54	1.74	-0.58	9.95
ES 6	0.35	0.56	38.64	8.47	-8.70	25.18
LLS	0.35	-0.65	5.97	2.50	-0.55	1.20

Tab. 23.10: Valore dei coefficienti presenti nella relazione (23.88a) (Marro e al. 2015)

Come si nota, questa relazione può essere usata rigorosamente solo nelle situazioni adiabatiche e nei casi indicati in **Tab. 23.9** e ciò limita di molto l'applicabilità del metodo. Luhar e al. (2000) hanno affrontato per primi il problema ed hanno suggerito due soluzioni. La prima, del tutto generale, è quella di porre $i_{cr} = 1$. La seconda, utilizzabile in situazioni convettive, consiste nell'uso della relazione (Franzese, 2003):

$$i_{cr} = b_1 X^3 \exp \left[-\frac{X^{2/3}}{b_2} \right] \quad [23.88b]$$

dove $b_1 = 60$, $b_2 = 0.27$ e:

$$X = \frac{xw_*}{U_m z_i} \quad [23.88c]$$

Comunque, una volta noto il parametro i_{cr} considerato o costante o dipendente dalla distanza sottovento x , la (23.86) per il generico momento n -esimo diventa una relazione puramente algebrica, dato che gli integrali in essa presenti possono essere risolti analiticamente. In pratica si ottiene (Marro e al. 2015):

$$\begin{aligned} \bar{c}^n = & \left(\frac{Q}{2\pi\sigma_{yr}\sigma_{zr}U_m} \right)^n \frac{\sigma_{yr}}{(n\sigma_{ym}^2 + \sigma_{yr}^2)^{0.5}} \cdot \frac{\sigma_{zr}}{(n\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)^{0.5}} \cdot \frac{1}{\lambda^n} \cdot \frac{\Gamma(n + \lambda)}{\Gamma(\lambda)} \cdot \\ & \cdot \exp \left[-\frac{n(y - y_s)^2}{2(n\sigma_{ym}^2 + \sigma_{yr}^2)} \right] \cdot \sum_{k=0}^n \left\{ \binom{n}{k} \cdot \exp \left[-\frac{(n-k) \cdot (z - z_s)^2}{2(n\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)} \right] \right. \\ & \cdot \exp \left[-\frac{k(z + z_s)^2}{2(n\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)} \right] \cdot \exp \left[-\frac{(2z)^2 k(n-k)}{2(n\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)} \cdot \frac{\sigma_{zm}^2}{\sigma_{zr}^2} \right] \Big\} \end{aligned} \quad [23.89a]$$

dove:

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

è il coefficiente binomiale. Da questa equazione, totalmente analitica e chiusa, è immediato ottenere le analoghe relazioni per il valor medio ed il momento secondo delle fluttuazioni di concentrazione che risultano essere:

$$\begin{aligned} C = \bar{c} = & \left(\frac{Q}{2\pi\sigma_{yr}\sigma_{zr}U_m} \right) \cdot \frac{\sigma_{yr}}{(\sigma_{ym}^2 + \sigma_{yr}^2)^{0.5}} \cdot \frac{\sigma_{zr}}{(\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)^{0.5}} \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\Gamma(1 + \lambda)}{\Gamma(\lambda)} \cdot \\ & \cdot \exp \left[-\frac{(y - y_s)^2}{2(\sigma_{ym}^2 + \sigma_{yr}^2)} \right] \cdot \sum_{k=0}^1 \left\{ \binom{1}{k} \cdot \exp \left[-\frac{(1-k) \cdot (z - z_s)^2}{2(\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)} \right] \right. \\ & \cdot \exp \left[-\frac{k(z + z_s)^2}{2(\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)} \right] \cdot \exp \left[-\frac{(2z)^2 k(1-k)}{2(\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)} \cdot \frac{\sigma_{zm}^2}{\sigma_{zr}^2} \right] \Big\} \end{aligned} \quad [23.89b]$$

$$\begin{aligned} \bar{c}^2 = & \left(\frac{Q}{2\pi\sigma_{yr}\sigma_{zr}U_m} \right)^2 \frac{\sigma_{yr}}{(2\sigma_{ym}^2 + \sigma_{yr}^2)^{0.5}} \cdot \frac{\sigma_{zr}}{(2\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)^{0.5}} \cdot \frac{1}{\lambda^2} \cdot \frac{\Gamma(2 + \lambda)}{\Gamma(\lambda)} \cdot \\ & \cdot \exp \left[-\frac{2(y - y_s)^2}{2(2\sigma_{ym}^2 + \sigma_{yr}^2)} \right] \cdot \sum_{k=0}^2 \left\{ \binom{2}{k} \cdot \exp \left[-\frac{(2-k) \cdot (z - z_s)^2}{2(2\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)} \right] \right. \\ & \cdot \exp \left[-\frac{k(z + z_s)^2}{2(2\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)} \right] \cdot \exp \left[-\frac{(2z)^2 k(2-k)}{2(2\sigma_{zm}^2 + \sigma_{zr}^2)} \cdot \frac{\sigma_{zm}^2}{\sigma_{zr}^2} \right] \Big\} \end{aligned} \quad [23.89c]$$

Comunque, una volta stimata la concentrazione media ed il relativo momento secondo, si ha che l'intensità di concentrazione risulta pari a:

$$i_c^2 = \frac{\bar{c}^2 - \bar{c}^2}{\bar{c}^2} \quad [23.89d]$$

Il modello presentato, anche se all'apparenza può sembrare piuttosto complesso, soprattutto a causa della complessità delle espressioni analitiche ottenute, si presenta molto semplice nella sua implementazione, del tutto simile ad un normale modello Gaussiano *Plume*. Per illustrare come un tale modello possa essere realizzato, si consideri la *generica ora di simulazione* n per cui risultano note la direzione e la velocità del vento ed il livello di turbolenza. Dato che la stima della concentrazione media C_m e dell'intensità di concentrazione i_c viene realizzata ai nodi di un reticolo di calcolo regolare prossimo al suolo caratterizzato dagli indici (i,j) , la procedura per ottenere i_c in tale reticolo si compone dei passi seguenti:

Passo 0: si stabilisca quale tra le funzioni di densità di probabilità (*PDF*) considerate al punto 23.2.2 rappresenta statisticamente l'andamento orario della concentrazione istantanea dovuta a ciascuna delle K sorgenti emittenti. Per semplicità ed anche per mancanza di informazioni specifiche è necessario che la scelta valga per tutte le K sostanze considerate e che si riferisca o ad una distribuzione Log-Normale, o ad una distribuzione di

Weibull o ad una distribuzione Gamma. Questa scelta, per quanto sottolineato alla fine del punto 23.4.2.2, verrà adottata anche per la distribuzione di probabilità relativa alla concentrazione istantanea complessiva in ogni reticolo del dominio di calcolo;

Passo 1: si consideri una generica ora di simulazione e siano note tutte le informazioni meteorologiche medie necessarie al modello (la velocità e la direzione del vento, la temperatura dell'aria, ecc.) e le variabili che caratterizzano il livello di turbolenza che il *PBL* presenta nell'ora considerata;

Passo 2: per il nodo del reticolo (i,j) si determini la distanza sottovento x_k da una delle K sorgenti emittenti presenti e la distanza laterale y_k rispetto al baricentro del *plume* da essa emesso. In particolare, nota la distanza sottovento x_k , risulta possibile calcolare:

- l'altezza effettiva h^s_k della sorgente vista come somma della quota geometrica di emissione e del *plume rise* stimato secondo le note relazioni che vengono impiegate normalmente nei modelli Gaussiani *Plume* (Capitolo 19);
- si determinino i parametri di dispersione σ_{yr} e σ_{zr} tipici della dispersione relativa ed i parametri σ_{ym} e σ_{zm} di *meandering* del baricentro del *plume* istantaneo impiegando le relazioni sopra riportate;

Passo 3: con queste informazioni è possibile utilizzare la relazione (23.89b) per ottenere la concentrazione media della sostanza gassosa C^k_m derivante dalla sorgente k -esima per il nodo del reticolo (i,j) considerato e le relazioni (23.89c) e (23.89d) per ottenere rispettivamente il momento secondo e l'intensità di concentrazione relativamente alla k -esima sorgente considerata;

Passo 4: si ripetono i *Passi* 2-3 per ogni nodo del reticolo di calcolo ottenendo così la distribuzione spaziale del contributo di concentrazione media e di intensità di concentrazione derivante dalla sorgente k -esima nell'ora considerata;

Passo 5: si ripetono i *Passi* 2-4 per tutte le K sorgenti attive nell'ora considerata e si salvano i valori $C^k_m(i,j)$ e $i^k_c(i,j)$ in tutti i reticoli del dominio di calcolo;

Passo 6: per ogni nodo del reticolo di calcolo si ottiene la concentrazione media della sostanza emessa $C_m(i,j)$ come:

$$C_m(i,j) = \sum_{k=1}^M C^k_m(i,j) \quad [23.90a]$$

e la relativa intensità di concentrazione $i_c(i,j)$. A questo proposito, è necessario rifarsi a quanto esposto al punto 23.4.2.1. Nel caso in cui si ipotizzi che le K emissioni non siano correlate tra loro, l'intensità di concentrazione complessiva per la sostanza k -esima risulta data da:

$$i^2_{k,m} = \sum_{k=1}^N i^2_k \cdot \left(\frac{\bar{C}_k}{\bar{C}_m} \right)^2 \quad [23.90b]$$

Se, invece, si ipotizza che le emissioni dalle K sorgenti siano tra loro positivamente e perfettamente correlate, allora l'intensità di concentrazione complessiva risulterà stimata da:

$$i^2_{k,m} = \sum_{k=1}^N i^2_k \cdot \left(\frac{\bar{C}_k}{\bar{C}_m} \right)^2 + \sum_{k \neq j=1}^N i_k i_j \cdot \frac{\bar{C}_k \cdot \bar{C}_j}{\bar{C}_m^2} \quad [23.90c]$$

Passo 7: questa procedura di calcolo produce ogni ora in tutti i nodi della griglia di calcolo K valori per l'intensità di concentrazione relativi ciascuno alle sostanze considerate. Per

ottenere i valori di concentrazione di picco $C^p_l(i,j)$ per ogni sostanza l -esima ($l = 1, K$), una volta scelta al Passo 2 la *PDF* da adottare, si utilizzeranno le relazioni sviluppate al punto 23.3.2;

Passo 8: si ripetono tutti i passi precedenti per ogni ora di simulazione.

Infine, va osservato che il lavoro sperimentale di Gailis e al. (2007) ha evidenziato come i_{cr} vari non solo con la distanza sottovento ma anche con la distanza trasversale y e la quota z . Ciò non consente più di ottenere una soluzione analitica per la relazione (23.86) anche se è possibile ottenerne una soluzione semi-analitica. Per i dettagli si rimanda a Marro e al. (2015).

23.4.4.3 Il Modello *Fluctuating Plume Lagrangiano*

a) La Teoria

Il modo più naturale per concretizzare il modello concettuale di Gifford (1959) è quello di formularlo in un contesto completamente Lagrangiano, come in parte è stato fatto nel lavoro di Marro e al. (2015) oggetto del punto precedente. I lavori di riferimento a questo proposito sono Luhar e al. (2000), Cassiani e Giostra (2002), Franzese (2003) e Mortarini e al. (2009), oltre alla chiara sintesi realizzata in proposito da Ferrero e Mortarini (2014). Anche se parecchie relazioni Lagrangiane sono già state introdotte al punto precedente, per evitare noiosi rimandi, esse verranno riprodotte qui di seguito.

Si consideri l'emissione di una generica sostanza passiva da una sorgente fissa (per esempio da una sorgente semi-puntuale di dimensione caratteristica trasversale e longitudinale σ_0). Tale emissione non necessariamente è stazionaria e continua e, detto t un istante qualsiasi, per descrivere la dispersione della sostanza emessa (che si considera sempre passiva e chimicamente non reattiva) si adotti un sistema di riferimento cartesiano ortogonale, con l'asse x diretto lungo la direzione media del vento, l'asse y diretto trasversalmente ad essa e l'asse z diretto verticalmente. Come si è visto, se si prende a riferimento un punto di vista Lagrangiano, in modo del tutto generale si può asserire che qualsiasi momento n -esimo della concentrazione (media compresa) di una sostanza passiva può essere espresso dalla relazione:

$$\overline{c^n}(x, y, z, t) = \int_0^\infty c^n(x, y, z, t) \cdot p(c; x, y, z, t) \cdot dc \quad [23.91]$$

dove c è la concentrazione istantanea dello scalare emesso e $p(x,y,z,t)$ è la densità di probabilità *assoluta* della concentrazione istantanea, cioè la probabilità che nel punto dello spazio-tempo considerato la concentrazione della sostanza considerata stia nell'intervallo infinitesimo $c \div c+dc$. Nel caso in cui l'emissione è continua ed il moto del *PBL* è stazionario, la media d'insieme adottata in questa relazione coincide con la media temporale (Franzese, 2003).

L'adozione delle ipotesi su cui si basa il *Fluctuating Plume* proposta da Gifford (1959) comporta che la dispersione totale (*assoluta*) della sostanza passiva emessa sia il risultato della sovrapposizione di vari *plume istantanei* il cui *centroide* (*baricentro*) serpeggia (*meandering*) rispetto alla direzione media di propagazione del vento e, anche se in maniera meno marcata, nella direzione verticale. Quindi i meccanismi che determinano la concentrazione media assoluta sono, da un lato, il *meandering* del centroide e, dall'altro, la dispersione relativa della sostanza passiva rispetto allo stesso. Mentre il moto serpeggiante del centroide del *plume* deriva dall'interazione diretta tra la sostanza passiva emessa ed i vortici turbolenti del *PBL* di dimensioni superiore alla lunghezza caratteristica di scala del *plume*, la dispersione stocastica propria del *plume istantaneo* è dovuta ai vortici turbolenti di dimensione inferiore. In sostanza l'Energia Cinetica Turbolenta che caratterizza il *PBL* (convettivo o stabile) nel punto e nell'istante in esame si *ripartisce spettralmente* in una parte a *bassa frequenza* che produce il *meandering* ed una parte ad *alta frequenza* che determina la dispersione del *plume istantaneo*.

Questa visione fenomenologica del problema è alla base di una famiglia di modelli

semplificati dedicati alla stima delle fluttuazioni di concentrazione, rilevanti per la quantificazione della molestia olfattiva e il rischio tossicologico. Significativi in proposito sono i lavori di Weil (1994) e di De Haan e Rotach (1998). Nel primo lavoro l'Autore ha usato un *LPM* per simulare il *meandering* del *plume* ma, un'attenta analisi del modello proposto mostra come esso di fatto tenga conto due volte della dispersione relativa. Nonostante questa incongruenza fisica, il modello proposto rappresenta il primo tentativo concreto di realizzare un modello Lagrangiano di *Fluctuating Plume*. Nel modello proposto da De Haan e Rotach (1998) invece si è tentato di simulare questo quadro fenomenologico impiegando una semplificazione di un *LPM* che simulava l'andamento serpeggiante del centroide del *plume* e che utilizzava solo una parte della turbolenza presente nel *PBL*, quella caratterizzata dai vortici con dimensioni superiori alla dimensione caratteristica del *plume*. Nonostante anche in questo lavoro siano state individuate sostanziali incongruenze fisiche (Luhar e al., 2000; Franzese, 2003), esso è servito comunque come base per i tentativi successivi. In essi la logica seguita è stata la seguente:

- il movimento serpeggiante del centroide dei *plume istantanei* veniva simulato da un *LPM* opportunamente formulato in modo tale da tener conto solo di quella parte di turbolenza significativa per il movimento di *meandering*;
- la turbolenza interna ai *plume istantanei* era considerata omogenea ed isotropa e poteva essere parametrizzata impiegando una densità di probabilità di forma assegnata (Log-Normale, Gamma);
- sia la concentrazione media che i relativi momenti di ordine superiore venivano calcolati utilizzando direttamente le relazioni Lagrangiane che li definiscono, esplicitando tutte le densità di probabilità necessarie.

Per semplicità, si ipotizzi che il moto del *PBL* sia stazionario e che la sorgente emittente sia unica e posta nella posizione $(0, 0, z_s)$. Ad ogni istante t e ad ogni distanza sottovento x sia y_m e z_m la posizione del baricentro del *plume istantaneo*. È così possibile (Dosio e Vilà-Guerau de Arellano, 2006) definire un sistema di coordinate relativo al centroide del *plume istantaneo*:

$$\begin{cases} y_r = y - y_m \\ z_r = z - z_m \end{cases} \quad [23.92a]$$

Di conseguenza, per ogni distanza sottovento x la concentrazione relativa è definita come:

$$c_r(x, y_r, z_r, t) = c(x, y_m + y_r, z_m + z_r, t) \quad [23.92b]$$

In modo simile a quanto asserito dalla relazione (23.91) per la *concentrazione assoluta*, il momento n -esimo della *concentrazione relativa* risulta pari a:

$$\bar{c}_r^n(x, y, z, t) = \int_0^\infty c_r^n(x, y, z, t) \cdot p_{cr}(c; x, y_r, z_r, t) \cdot dc \quad [23.92c]$$

dove compare la densità di probabilità $p_{cr}(c; x, y, z, y_m, z_m)$ che è densità di probabilità che la concentrazione sia proprio c quando il centroide assume la posizione (x, y_m, z_m) (*PDF relativa*).

Sulla base di tutto ciò, si può asserire che la *PDF assoluta* presente nella relazione Lagrangiana (23.91) e che rappresenta la dispersione assoluta della sostanza scalare passiva emessa, può essere riscritta nel modo seguente (Luhar e al., 2000; Franzese, 2003):

$$p(c; x, y, z, t) = \int_0^{z_i} \int_{-\infty}^{+\infty} p_{cr}(c; x, y, z, y_m, z_m) \cdot p_m(x, y_m, z_m) \cdot dy_m dz_m \quad [23.93]$$

dove $p_m(x, y_m, z_m)$ è la densità di probabilità che alla distanza sottovento x le coordinate del centroide di un *plume istantaneo* siano rispettivamente y_m e z_m . Inoltre, l'estensione verticale del *PBL* z_i rappresenta l'estremo superiore dell'integrale rispetto a dz_m , indicando con ciò che il centroide non può superare la sommità del *PBL*. Ovviamente l'estremo inferiore nullo dell'integrale evidenzia come il centroide sia confinato a quote non negative. Nei lavori citati ci si è concentrati

nella quantificazione rigorosa della densità di probabilità $p_m(x, y_m, z_m)$, mentre si è parametrizzata la funzione di densità $p_{cr}(c; x, y, y_m, z_m)$ con una forma funzionale specifica (Log-Normale o Gamma) basata sulle osservazioni sperimentali disponibili. Si ricordi che nel modello *fluctuating plume* di Gifford (1959) la densità p_{cr} era semplicemente pari ad una delta di Dirac.

Detto ciò, alla distanza sottovento x il generico momento n -esimo della concentrazione assoluta (media compresa) in generale è dato dalla relazione Lagrangiana seguente (Luhar et al. 2000):

$$\bar{c}^n(x, y, z, t) = \int_0^{z_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_0^{\infty} c^n(x, y, z, y_m, z_m) \cdot p_{cr}(c; x, y, z, y_m, z_m) \cdot dc \right] \cdot p_m(x, y_m, z_m) \cdot dy_m dz_m \quad [23.94a]$$

Se si evidenzia la concentrazione relativa, cosa che si vedrà essere di indubbia utilità pratica, la relazione generale precedente può anche essere espressa come (Franzese 2003):

$$\bar{c}^n(x, y, z, t) = \int_0^{z_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{c}_r^n \cdot p_m(x, y_m, z_m) \cdot dy_m dz_m \quad [23.94b]$$

Note le diverse funzioni di densità di probabilità nei diversi punti dello spazio-tempo, con le relazioni precedenti è possibile ottenere, almeno in teoria, il valore della concentrazione media e dei diversi momenti di ordine n . Quindi, in particolare, è possibile ottenere la deviazione standard e l'intensità di concentrazione da cui è possibile stimare la concentrazione di picco.

Per semplicità, supportati da evidenze sperimentali inconfutabili (Yee e al., 1994b, Yee e Wilson, 2000), tutti i lavori citati assumono che le fluttuazioni entro il *plume istantaneo* siano descrivibili statisticamente impiegando una predefinita *PDF*. Anche se Franzese (2003) ipotizza che tale *PDF* sia una distribuzione Log-Normale, Luhar e al. (2000), Cassiani e Giostra (2002), Mortarini e al. (2009) ipotizzano che la *PDF* predefinita sia una distribuzione Gamma del tipo:

$$p_{cr}(c; x, y, z, y_m, z_m) = \frac{\lambda^\lambda}{\bar{c}_r \Gamma(\lambda)} \cdot \left(\frac{c}{\bar{c}_r} \right)^{\lambda-1} \exp \left[-\frac{\lambda c}{\bar{c}_r} \right] \quad [23.94c]$$

dove il parametro λ è definito come:

$$\lambda = 1/i_{cr}^2 \quad [23.94d]$$

Inserendo la (23.94c) nella (23.94a) ed integrando rispetto a c si ottiene la relazione generale:

$$\bar{c}^n(x, y, z, t) = \frac{1}{\lambda^n} \frac{\Gamma(n + \lambda)}{\Gamma(\lambda)} \int_0^{z_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{c}_r^n(x, y, z, y_m, z_m) \cdot p_m(x, y_m, z_m) \cdot dy_m dz_m \quad [23.94e]$$

Quindi, la concentrazione assoluta media ed il relativo momento secondo risultano date rispettivamente da:

$$\bar{c}(x, y, z, t) = \frac{1}{\lambda} \frac{\Gamma(1 + \lambda)}{\Gamma(\lambda)} \int_0^{z_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{c}_r(x, y, z, y_m, z_m) \cdot p_m(x, y_m, z_m) \cdot dy_m dz_m \quad [23.94f]$$

$$\bar{c}^2(x, y, z, t) = \frac{1}{\lambda^2} \frac{\Gamma(2 + \lambda)}{\Gamma(\lambda)} \int_0^{z_i} \int_{-\infty}^{+\infty} \bar{c}_r^2(x, y, z, y_m, z_m) \cdot p_m(x, y_m, z_m) \cdot dy_m dz_m \quad [23.94g]$$

da cui l'intensità di concentrazione risulta pari a:

$$i_c(x, y, z, t) = \frac{\sqrt{(\bar{c}^2 - \bar{c}^2)}}{\bar{c}} \quad [23.94h]$$

La (23.94e) è del tutto equivalente alla (23.94a), ma meno generale, visto che si è

ipotizzato che le fluttuazioni interne al *plume istantaneo* fossero parametrizzabili con una densità di probabilità Gamma. In termini pratici, per poter ottenere le variabili di interesse, è necessario:

- individuare un modello per definire la funzione di densità di probabilità $p_m(x, y_m, z_m)$ che descrive alla distanza sottovento x la posizione del baricentro del *plume istantaneo* nel piano (y, z) , quindi il suo serpeggiamento stocastico trasversale e verticale;
- individuare un modello che stima la concentrazione media relativa in un *plume istantaneo* avente, alla distanza sottovento x , coordinate y_m e z_m ;
- informazioni relative al parametro λ della distribuzione Gamma;

e, naturalmente, essere in grado di valutare gli integrali presenti nella (23.94e). Nei punti che seguono si tratterà proprio di ciò.

b) La Densità di probabilità di Meandering del Plume Istantaneo

L'ipotesi principale del modello *Fluctuating Plume* di Gifford, ben verificata sperimentalmente, è che il *meandering* del centroide nella direzione trasversale y sia statisticamente indipendente dal *meandering* nella direzione verticale z . Analiticamente questa ipotesi si può esprimere come:

$$p_m(x, y_m, z_m) = p_{ym}(x, y_m) \cdot p_{zm}(x, z_m) \quad [23.95]$$

Quindi, ci si deve ridurre a cercare separatamente le densità di probabilità che esprimono le rispettive due coordinate del centroide del *plume*. Su queste basi sono state proposte due strategie modellistiche, entrambe di tipo Lagrangiano, per generare le due densità di probabilità che descrivono il movimento serpeggiante del centroide del *plume*. La prima proposta modellistica utilizza direttamente un *LPM* con cui generare un insieme di traiettorie del centroide del *plume* e ciò lo si ottiene considerando delle *pseudo-particelle* che si muovono sempre secondo le equazioni di Langevin, ma che sentono solo la turbolenza generata dai vortici che hanno dimensioni non inferiori a quelle possedute dal *plume* localmente. I vortici di dimensione inferiore non contribuiscono al movimento serpeggiante dei *plume istantanei* ma alle fluttuazioni interne al *plume* stesso. Questo metodo, che indichiamo col termine di *Filtraggio esplicito della turbolenza*, ripartisce esplicitamente quindi l'energia cinetica turbolenta tra il movimento di *meandering* e la dispersione interna al *plume istantaneo*. La seconda proposta utilizza invece il *LPM* sempre per generare la statistica dei movimenti del centroide serpeggiante ad una distanza sottovento x , ma senza filtrare esplicitamente i vortici di dimensioni appropriate ma introducendo, invece, una relazione analitica tra il movimento delle particelle del *LPM* e quella dei centroidi. Di fatto le due proposte modellistiche differiscono solo nella generazione della *PDF* del movimento della componente verticale del centroide, mentre assumono entrambe una omogeneità orizzontale nella dispersione sia assoluta che relativa.

Filtraggio esplicito della turbolenza

I lavori di Franzese (2003) e di Mortarini e al. (2009) rappresentano una prima proposta concreta basata sull'idea del *Fluctuating Plume* di Gifford e si dedicano a risolvere operativamente la relazione (23.93) con l'assunzione (23.95) di indipendenza statistica del movimento trasversale e verticale del centroide del *plume*. L'ambito modellistico adottato da questi lavori è quello di un normale *LPM* ad una particella che, si ricorda, se non intervengono modificazioni logiche, è capace di riprodurre correttamente solo la concentrazione media. Mentre il lavoro di Franzese (2003) considera il problema tridimensionale, quello di Mortarini e al. (2009) considera una sorgente emittente lineare e quindi un problema bidimensionale. Qui di seguito viene presentato il metodo operativo per stimare le *PDF* p_{my} e p_{mz} .

La PDF per la posizione verticale del centroide

Franzese (2003) calcola la *PDF* $p_{zm}(x, z_m)$ della posizione verticale del centroide del *plume*, usando

gran parte dei concetti propri di un normale *LPM*, anche se per raggiungere l'obiettivo voluto deve introdurre una profonda modificazione logica nel metodo. In pratica, ipotizza che ad ogni possibile posizione verticale del centroide sia associata una particella Lagrangiana che si muove secondo l'equazione di Langevin opportunamente modificata per tener conto del fatto che il movimento di *meandering* del centroide non dipende da tutti i vortici turbolenti presenti nel *PBL*, ma solo da quelli con dimensioni superiori alla dimensione caratteristica del *plume* alla distanza sottovento x . Quindi il moto del centroide è controllato dalla porzione dello spettro di energia turbolenta corrispondente a lunghezze d'onda maggiori della dimensione di scala d del *plume* in quella posizione. La porzione residua di spettro include le frequenze maggiori e governa invece la dispersione relativa del *plume*. Questa logica comporta che la componente verticale dell'energia cinetica turbolenta σ_w^2 nella posizione sottovento x possa essere ripartita in una componente di *meandering* σ_{wm}^2 ed in una componente di diffusione relativa σ_{wr}^2 , cioè:

$$\sigma_w^2 = \sigma_{wm}^2 + \sigma_{wr}^2 \quad [23.96a]$$

La validità della relazione precedente è dimostrata da Ferrero e Mortarini (2014). Rimandando ai lavori originari per i dettagli, se z_i è l'estensione verticale del *PBL* e d la lunghezza caratteristica del *plume* istantaneo, si può scrivere una relazione per i vari momenti *n-esimi* del movimento verticale del centroide in funzione dei rispettivi momenti *n-esimi* dell'aria del *PBL*, ottenendo (Ferrero e Mortarini, 2005; Mortarini e al. 2009):

$$\overline{w_m^n} = \overline{w^n} \cdot \left[1 - \left(\frac{d^2}{d^2 + z_i^2} \right)^{1/3} \right]^{n/2} \quad [23.96b]$$

ed in particolare:

$$\sigma_{wm}^2 = \sigma_w^2 \left[1 - \left(\frac{d^2}{d^2 + z_i^2} \right)^{1/3} \right] \quad [23.96c]$$

Franzese (2003) ipotizza, invece, che:

$$\sigma_{wm}^2 = \sigma_w^2 \left[1 - \left(\frac{d}{z_i} \right)^{2/3} \right] \quad [23.96d]$$

All'emissione, dove la dimensione caratteristica d del *plume* (che per il momento non è stata quantificata) è piccola e pari a σ_0 (dell'ordine del diametro della ciminiera nel caso di una sorgente puntuale), praticamente tutti i vortici turbolenti presenti nel punto di emissione contribuiscono al *meandering* e poco resta alla diffusione relativa, mentre allontanandoci dal punto di emissione, d aumenta e la dimensione dei vortici che contribuiscono al *meandering* diminuiscono sempre di più. A distanza infinita, tutti i vortici turbolenti contribuiscono alla diffusione relativa (e quindi alle fluttuazioni di concentrazione) mentre nessuno contribuisce al *meandering*. Di fatto, il termine entro parentesi quadra nella relazione (23.96b) si comporta come un filtro passa-basso. Per rendere operativo tutto ciò è necessario specificare come la dimensione caratteristica verticale del *plume* varia con la distanza sottovento e quindi col *tempo di volo* $t = x/U$ (U è la velocità media del vento nella posizione considerata). Rimandando per i dettagli al lavoro originale (Franzese, 2003), si giunge al fine alla robusta relazione seguente:

$$d = \frac{\sqrt{\frac{C_r \varepsilon (t_s + t)^3}{3}}}{6.3} \quad [23.96e]$$

dove C_r è la costante di Richardson-Obukhov (posta pari a 1.4), ε è il tasso medio di dissipazione di energia cinetica turbolenta e t_s è un tempo caratteristico che tiene conto della dimensione iniziale del *plume*, definito come:

$$t_s = \left[\frac{\sigma_0^2}{C_r \varepsilon} \right]^{1/3} \quad [23.96f]$$

Va detto che i ragionamenti e le valutazioni fatte dall'Autore si riferiscono a situazioni convettive. Quanto sopra riportato, assieme alla conoscenza dei momenti delle componenti del moto proprie del punto del *PBL* in cui si considera presente il centroide del *plume istantaneo* (conoscenza derivante da una simulazione micrometeorologica del *PBL* o di una sua parametrizzazione nell'ambito della Teoria della Similitudine), consente di individuare come i vari momenti statistici del movimento verticale del centroide e la dimensione caratteristica del *plume istantaneo* variano al variare della turbolenza incontrata sottovento ed al tempo di volo.

Pur non dipendendo da tutto lo spettro della turbolenza, comunque il moto verticale del centroide del *plume* può essere rappresentato correttamente come un moto stocastico soggetto ad una particolare forma dell'equazione di Langevin. In pratica la velocità verticale w_m del centroide e la sua posizione verticale z_m possono essere descritte dalla coppia di equazioni stocastiche:

$$\begin{aligned} dw_m(t) &= a_m(t, w_m, z_m) \cdot dt + b(t, z_m) \cdot dW \\ dz_m &= w_m(t) \cdot dt \end{aligned} \quad [23.97a]$$

dove dW (incremento di Wiener) è un processo stocastico a media nulla e varianza pari a dt . Come consueto, a_m è il *termine di drift* e che si ottiene impiegando opportunamente l'equazione di Fokker-Planck. Per la determinazione del termine stocastico b si assume (Mortarini e al., 2009) che il moto del centroide abbia il medesimo Tempo Lagrangiano di Scala T_m proprio delle particelle modellizzate da un *LPM*. Quindi:

$$b = \sqrt{\frac{2\sigma_{wm}^2}{T_m}} \quad [23.97b]$$

$$T_m = 2\sigma_w^2 / (C_0 \varepsilon) \quad [23.97c]$$

dove, per la costante C_0 si è adottato il valore 3. Si noti come nell'equazione precedente sia presente la varianza σ_{wm}^2 data dalla (23.96b) o (23.96c) e comunque implicitamente dipendente dal tempo trascorso dal momento dell'emissione. L'Autore ha individuato la forma funzionale per il termine di accelerazione a_m seguendo quanto sviluppato in un lavoro precedente (Franzese e al. 1999) che ha il pregio di mostrare una transizione senza discontinuità dalle situazioni convettive alle situazioni stabili. Senza entrare nei dettagli, si ha che tale coefficiente è espresso dalla forma quadratica:

$$a_m(t, w_m, z_m) = \alpha(t, z_m) \cdot w_m^2 + \beta(t, z_m) \cdot w_m + \gamma(t, z_m) \quad [23.97d]$$

Se si indicano ∂_t e ∂_{z_m} rispettivamente le derivate parziali rispetto al tempo e a z_m , la relazione seguente consente di determinare il *coefficiente di drift* nota la variabilità con la quota e col tempo dei vari momenti della variabile w_m :

$$\alpha = \frac{(\partial_t \overline{w_m^3} + \partial_{z_m} \overline{w_m^4})/3}{\overline{w_m^4} - \overline{w_m^3}^2 / \sigma_{wm}^2 - \sigma_{wm}^4} \quad [23.97e]$$

$$- \frac{\overline{w_m^3} (\partial_t \sigma_{wm}^2 + \partial_{z_m} \overline{w_m^3} - 2\sigma_{wm}^2 / T_m) / (2\sigma_{wm}^2) - \sigma_{wm}^2 \partial_{z_m} \sigma_{wm}^2}{\overline{w_m^4} - \overline{w_m^3}^2 / \sigma_{wm}^2 - \sigma_{wm}^4}$$

$$\beta = \frac{\partial_t \sigma_{wm}^2 + \partial_{z_m} \overline{w_m^3} - 2\alpha \overline{w_m^3}}{2\sigma_{wm}^2} - \frac{1}{T_m} \quad [23.97f]$$

$$\gamma = \partial_{z_m} \sigma_{wm}^2 - \alpha \sigma_{wm}^2 \quad [23.97g]$$

In queste relazioni la *Skewness* e la *Kurtosis* per il centroide sono legate a quelle della turbolenza atmosferica dalla relazione generale (23.96b). La forma funzionale per la varianza della componente del moto, per la *Skewness* e per la *Kurtosis* dipende dalle caratteristiche turbolente dell'atmosfera; nel lavoro, l'Autore presenta alcune correlazioni valide in condizioni convettive e altre

sono facilmente reperibili in Letteratura per le situazioni stabili.

Integrando nel tempo le relazioni stocastiche (23.97a) con passo temporale $dt = 0.001T_m$ si simulano le possibili traiettorie verticali del centroide del *plume* da cui si ottiene in maniera campionaria la densità di probabilità $p_{zm}(x, z_m)$. In queste simulazioni, ogni volta che la particella che rappresenta il centroide del *plume* si trova ad una distanza da una delle frontiere (il suolo o il top del *PBL*) inferiore al raggio caratteristico del *plume* ($d/2$) essa viene riflessa elasticamente.

La PDF per la posizione trasversale del centroide

Nel lavoro di Franzese (2003) si è ipotizzato che la turbolenza in senso orizzontale fosse sia omogenea che Gaussiana, cosa spesso verificata nella realtà del *PBL* sia nelle condizioni convettive che in quelle stabili. In questo caso la funzione di densità $p_{ym}(x, y_m)$ può essere espressa analiticamente. Si ha quindi che:

$$p_{ym}(x, y_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{ym}} \exp\left(-\frac{y_m^2}{2\sigma_{ym}^2}\right) \quad [23.98a]$$

dove compare la varianza della posizione trasversale del centroide. Dato che, in sintonia col *fluctuating plume* di Gifford (1959), il movimento di *meandering* del *plume* è statisticamente indipendente dalle fluttuazioni relative, tale varianza non può che essere espressa come:

$$\sigma_{ym}^2 = \sigma_y^2 - \sigma_{yr}^2 \quad [23.98b]$$

dove σ_y^2 è la dispersione trasversale totale del *plume*, mentre σ_{yr}^2 è la dispersione laterale relativa, quella interna al *plume* istantaneo.

Per poter procedere è necessario conoscere la varianza della dispersione totale del *plume* che può essere ottenuta impiegando direttamente la Teoria di Taylor della dispersione in situazioni stazionarie, omogenee ed isotrope, giungendo alla relazione:

$$\sigma_y^2 = 2\sigma_v^2 T_{Lv} \{t - T_{Lv} [1 - \exp(-t/T_{Lv})]\} \quad [23.98c]$$

dove σ_v^2 è la varianza della componente trasversale locale del moto e T_{Lv} è il relativo tempo Lagrangiano di scala che può essere espresso come:

$$T_{Lv} = 2\sigma_v^2 / (C_0 \varepsilon) \quad [23.98d]$$

con il valore della costante C_0 posto pari a 3.

Infine, senza entrare nei dettagli per i quali si rimanda a Franzese (2003), la varianza della dispersione relativa del *plume* può essere parametrizzata come:

$$\sigma_{yr}^2 = \frac{C_{yr} \varepsilon (t_s + t)^3}{\left\{1 + [C_{yr} \varepsilon t^2 / (2\sigma_v^2 T_{Lv})]^{2/3}\right\}^{3/2}} \quad [23.98e]$$

in cui la costante $C_{yr} = C_r/6$. La dispersione laterale del centroide risulta, a questo punto, nota e quindi risulta completamente calcolata la *PDF* del movimento trasversale del centroide.

Filtraggio implicito della turbolenza

Luhar e al. (2000) hanno adottato anch'essi l'ipotesi di indipendenza statistica tra il movimento trasversale e verticale del *plume istantaneo* espresso dalla (23.95), ma hanno messo a punto un metodo alternativo per l'individuazione campionaria delle funzioni di densità p_{zm} e p_{ym} . Tale metodo comporta che, sia nella direzione verticale che in quella trasversale, si ottengano i movimenti stocastici dei centroidi impiegando un normale modello *LPM* opportunamente modificato. Dalle traiettorie così ottenute, si può stimare in maniera campionaria sia la distribuzione p_{ym} che la distribuzione p_{zm} .

La PDF per la posizione verticale del centroide

A tale proposito essi hanno considerato un normale *LPM* in cui, dalla sorgente emittente, venivano

emesse particelle che dovevano ubbidire alle equazioni stocastiche di Langevin:

$$\begin{aligned} dw_L(t) &= a_L(t, w_L, z_L) \cdot dt + (C_0 \varepsilon t)^{1/2} \cdot dW \\ dz_L &= w_L(t) \cdot dt \end{aligned} \quad [23.99a]$$

Il pedice L indica proprio il fatto che si stanno trattando normali particelle Lagrangiane. Gli Autori propongono per il coefficiente di *drift* $a_L(t, w_L, z_L)$ il modello proposto da Luhar e Britter (1989), anche se è possibile impiegare, come fatto al punto precedente, il più semplice modello sviluppato da Franzese al. (1999). La costante C_0 in questo lavoro è stata posta pari a 3.

Il moto stocastico verticale del centroide di un *plume istantaneo* è legato al movimento verticale delle particelle Lagrangiane rilasciate dalla sorgente emittente, ma non coincide con esso (in questo stava proprio l'incongruenza insita nel modello di Weil (1994)). A questo proposito gli Autori hanno postulato che la posizione verticale z_m del centroide fosse legata alla posizione verticale delle particelle z_L da una relazione lineare. Rimandando per i dettagli a Luhar e al. (2000), si ha che:

$$z_m(t) = \left[\frac{\overline{z_L^2(t)} - \overline{z_r^2(t)}}{\overline{z_L^2(t)}} \right]^{1/2} [z_L(t) - \overline{z_L(t)}] + \overline{z_L(t)} \quad [23.99b]$$

Quindi, ogni posizione verticale di una particella Lagrangiana può essere trasformata nella posizione verticale di un centroide attraverso la precedente relazione lineare. L'unico problema legato all'utilizzo di questa relazione sta nell'esplicitare la grandezza:

$$\sigma_{zrr}^2 = \overline{z_r^2} \quad [23.99c]$$

che è la varianza della dispersione relativa per il *plume istantaneo*. Per i dettagli si rimanda a Luhar e al. (2000) e soprattutto all'*Appendice B* del lavoro di Cassiani e Giostra (2002). Sia t il tempo di volo della particella, t_η la scala temporale di Kolmogorov e t_s un tempo definito come:

$$t_s = c_t \left(\frac{\sigma_0^2}{\varepsilon} \right)^{1/3} \quad [23.99d]$$

dove σ_0 è una dispersione iniziale caratteristica (sia in senso orizzontale che in senso verticale) direttamente proporzionale alla dimensione fisica della sorgente (per esempio dell'ordine del diametro interno della ciminiera) e $c_t = 1/3$. Posto $C_e = 9.8$, $\alpha_r = 0.3$ e $C_0 = 3$, si definisce una dispersione relativa di riferimento σ_r variabile col tempo di volo come:

- per $t_\eta \ll t < t_s$:

$$\sigma_r^2 = \sigma_0^2 + \frac{1}{3} C_e (\varepsilon \sigma_0)^{2/3} t^2 - \frac{1}{3} (C_0 + 4) \cdot \varepsilon \cdot t^3 \quad [23.99e]$$

- mentre per $t_s \ll t < T_L$:

$$\sigma_r^2 = \hat{\sigma}_0^2 + \frac{1}{3} \hat{C}_e (\varepsilon \sigma_0)^{2/3} t^2 + \alpha_r \cdot \varepsilon \cdot t^3 \quad [23.99f]$$

dove

$$\hat{C}_e = C_e - \frac{3}{2} c_t (C_0 + 4 + 3\alpha_r) \quad [23.99g]$$

$$\hat{\sigma}_0^2 = \frac{\sigma_0^2}{3} \cdot [3 + c_t^2 (C_e - \hat{C}_e) - c_t^3 (C_0 + 4 + 3\alpha_r)] \quad [23.99h]$$

Stabilito ciò, la varianza della dispersione relativa rispetto al *plume istantaneo* risulta data dalla relazione:

$$\sigma_{zrr}^2 = \frac{\sigma_r^2(t)}{\left\{ 1 + \left[(\sigma_r^2(t) - \sigma_r^2|_{t=t_s}) / \overline{z_{eq}^2} \right]^{4/5} \right\}^{5/4}} \quad [23.99i]$$

dove $\overline{z_{eq}^2} = 0.083 \cdot z_i^2$.

La PDF per la posizione trasversale del centroide

Luhar e al. (2000) considerano una turbolenza omogenea e Gaussiana nella direzione trasversale e perciò prevedono l'uso di un normale *LPM* in cui, dalla sorgente emittente, venivano emesse particelle il cui movimento trasversale dove ubbidire alle equazioni stocastiche di Langevin:

$$\begin{aligned} dv_L(t) &= -v_L \left(\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma_v^2} \right) \cdot dt + (C_0 \varepsilon t)^{1/2} \cdot dW \\ dy_L &= v_L(t) \cdot dt \end{aligned} \quad [23.100a]$$

Il pedice L indica proprio il fatto che si stanno trattando normali particelle Lagrangiane. Il moto stocastico trasversale del centroide di un *plume istantaneo* è legato al movimento trasversale delle particelle Lagrangiane rilasciate dalla sorgente emittente, ma anche in questo caso non coincide con esso. Ancora una volta gli Autori hanno postulato che la posizione trasversale y_m del centroide sia legata alla posizione trasversale delle particelle y_L dalla relazione lineare:

$$y_m(t) = \left[\frac{\overline{y_L^2}(t) - \overline{y_r^2}(t)}{\overline{y_L^2}(t)} \right]^{1/2} y_L(t) \quad [23.100b]$$

La varianza della dispersione relativa presente nella relazione precedente può essere stimata sulla base delle relazioni riportate in Luhar e al. (2000) e nell'*Appendice B* di Cassiani e Giostra (2002). In particolare, si ha che:

$$\sigma_{yr}^2 = \overline{y_r^2} = \frac{\sigma_r^2(t) - \sigma_r^2|_{t=t_s}}{\left\{ 1 + [(\sigma_r^2(t) - \sigma_r^2|_{t=t_s}) / (C_0 \varepsilon t T_{Lv}^2)]^{4/5} \right\}^{5/4}} \quad [23.100c]$$

Semplificazione operativa della stima della densità di probabilità p_{zm}

Cassiani e Giostra (2002) hanno individuato una metodologia estremamente potente per semplificare la stima della densità di probabilità p_{zm} realizzata al punto precedente, quando è noto a priori il campo della concentrazione media in tutto il dominio di calcolo e in ogni istante di interesse. Ciò è estremamente utile perché tale campo di concentrazione può essere ottenuto con un normale modello dispersivo, non necessariamente Lagrangiano a Particelle.

Il metodo prende le mosse dal fatto che, noto il campo medio di concentrazione, risulta immediatamente noto il campo sottovento della concentrazione media integrata trasversalmente (*Crosswind Integrated Concentration*). Tra i due campi vale inevitabilmente la relazione:

$$\overline{c^y}(x, z, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \overline{c}(x, y, z, t) \cdot dy \quad [23.101a]$$

È immediato verificare che la densità di probabilità legata alla posizione verticale di una particella Lagrangiana risulta pari a:

$$p_z(x, z, t) = \frac{\overline{c^y}(x, z, t)}{\int_0^{z_i} \overline{c^y}(x, z, t) \cdot dz} \quad [23.101b]$$

Ricordando che vale la relazione lineare (23.100b) tra la posizione verticale del centroide del *plume istantaneo* e la posizione di una particella Lagrangiana, si ha che:

$$p_{zm}(t) = p_z(t) \cdot \left[\frac{\overline{z_L^2}(t) - \overline{z_r^2}(t)}{\overline{z_L^2}(t)} \right]^{1/2} \quad [23.101c]$$

c) La concentrazione media del plume istantaneo

In tutti i lavori fin qui considerati si è ipotizzato che la concentrazione media di generico *plume istantaneo* potesse essere espressa da una relazione analitica. Se Q è il tasso di emissione della sorgente emittente e U è la velocità media alla quota del centroide, allora si ha che:

$$\bar{c}_r(z, y, z, t) = \frac{Q}{U} \cdot p_{yr}(x, y, y_m, t) \cdot p_{zr}(x, z, z_m, t) \quad [23.102a]$$

Anche in questo caso, la dispersione trasversale del *plume istantaneo* è stata considerata Gaussiana (cioè si è ipotizzato che la turbolenza trasversale del *plume istantaneo* fosse omogenea e quindi Gaussiana) e perciò si ha che:

$$p_{yr}(x, y, y_m, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{yr}} \exp \left[-\frac{(y - y_m)^2}{2\sigma_{yr}^2} \right] \quad [23.102b]$$

dove compare il parametro di dispersione relativa σ_{yr} . La dispersione relativa verticale del *plume istantaneo* non può essere considerata strettamente Gaussiana, sia perché nelle condizioni convettive la distribuzione verticale di concentrazione non è Gaussiana sia per la presenza della barriera inferiore alla dispersione, costituita dal suolo, e della barriera superiore che, nelle condizioni convettive, è costituita dalla sommità z_i del *PBL*. Franzese (2003), per semplicità ha ipotizzato che la densità di probabilità p_{zr} fosse espressa dalla semplice relazione seguente che tiene conto delle riflessioni multiple del *plume istantaneo* col suolo e con la sommità del *PBL* (nelle situazioni convettive). In particolare:

$$p_{zr}(x, z, z_m) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_{zr}} \sum_{n=-N}^N \left\{ \exp \left[-\frac{(z - z_m + 2nz_i)^2}{2\sigma_{zr}^2} \right] + \exp \left[-\frac{(z + z_m + 2nz_i)^2}{2\sigma_{zr}^2} \right] \right\} \quad [23.102c]$$

Luhar e al. (2000), Cassiani e Giostra (2002) e Mortarini e al. (2009), considerando solo situazioni convettive, hanno proposto una relazione per p_{zr} decisamente più complessa. Per i dettagli relativi si rimanda a Luhar e al. (2000). Comunque, qualunque sia la forma adottata per p_{zr} , essa dipende da un parametro di dispersione verticale σ_{zr} . In questo parametro e nell'analogo parametro σ_{yr} è concentrato l'effetto dispersivo derivante da quella porzione di turbolenza ad alta frequenza che non contribuisce ai movimenti di *meandering* orizzontale e verticale.

Nei lavori citati sono state sviluppate delle correlazioni che consentono la stima dei due parametri di dispersione relativa. Rimandando per i dettagli ai riferimenti citati (soprattutto per quanto attiene alle motivazioni teoriche che hanno portato a queste relazioni), si può dire che entrambi i parametri dipendono dai Tempi Lagrangiani di Scala T_{Lv} e T_{Lw} , stimabili con la relazione (23.87d). In pratica, esse sono rappresentate dalle relazioni (23.100c) e (23.199i) rispettivamente per la dispersione trasversale e verticale.

d) Il Parametro λ della Distribuzione Gamma

Elemento comune in tutte le proposte modellistiche citate è l'adozione di una distribuzione Gamma per descrivere le fluttuazioni entro il *plume istantaneo* e tale distribuzione dipende dal parametro λ pari all'inverso del quadrato dell'intensità di concentrazione i_{cr} nel sistema di coordinate relative.

Di tale parametro ben poco si conosce, come già anticipato trattando del modello di Marro e al. (2015) al punto 23.4.4.2, dove sono state riportate anche alcune correlazioni che dovrebbero essere utilizzabili in condizioni convettive. Comunque, Luhar e al. (2000) sono stati in grado di ricostruire, sempre in condizioni convettive, i_{cr} in funzione del tempo adimensionale $T = tw^*/z_i$. Tutto ciò è riportato nella **Fig. 23.31**. Comunque, in questo lavoro si è mostrato che l'errore connesso con la scelta $\lambda = 1$ (che rappresenta una situazione in cui il valore medio è pari alla deviazione standard) è ragionevolmente limitato.

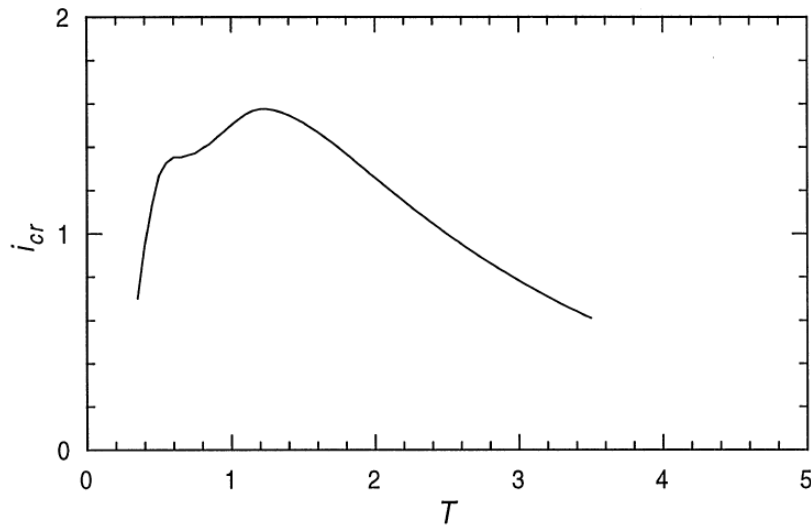


Fig. 23.31: intensità di concentrazione in funzione del tempo adimensionale T (Luhar e al., 2000)

e) Alcune semplificazioni analitiche

A questo punto risulterebbe possibile impiegare la (23.94e) per la stima del momento n -esimo della concentrazione assoluta e le (23.94f) e (23.94g) per la stima del valore medio e del momento secondo. La (23.94h) consentirebbe la stima dell'intensità di concentrazione in ogni punto del dominio di calcolo e da ciò è immediato individuare il valore di picco (definito come opportuno percentile). In queste relazioni però è presente un integrale doppio che complica i calcoli. Tuttavia, è risultato evidente come tutte le *PDF* necessarie, eccetto p_{zm} , siano tutte rappresentate da funzioni analitiche relativamente semplici che consentono l'integrazione diretta delle relazioni dei momenti rispetto alla variabile y_m . Quindi, la relazione (23.94e) si riduce, dopo l'integrazione analitica, nella più semplice relazione seguente:

$$\begin{aligned} \bar{c}^n(x, y, z) = & \frac{Q}{U} \cdot \frac{\Gamma(n + \lambda)}{\lambda^n \Gamma(\lambda)} \cdot \frac{1}{(2\pi\sigma_{yr}^2)^{n/2}} \cdot \left(\frac{\sigma_{yr}^2}{n\sigma_{ym}^2 + \sigma_{yr}^2} \right)^{1/2} \cdot \\ & \cdot \exp \left[-\frac{ny^2}{2(n\sigma_{ym}^2 + \sigma_{yr}^2)} \right] \cdot \int_0^{z_i} p_{zr}^n(x, y, z_m) \cdot p_{zm}(x, z_m) \cdot dz_m \end{aligned} \quad [23.103]$$

Come si vede, ora è presente un solo integrale rispetto alla variabile z_m . In pratica, se si suddivide l'intera estensione verticale del *PBL* in M strati, tale integrale può essere approssimato come:

$$\begin{aligned} & \int_0^{z_i} p_{zr}^n(x, t, z_m) \cdot p_{zm}(x, z_m) \cdot dz \\ & \cong \sum_{i=1}^M p_{zr}^n(x, t, z_m^i) \cdot p_z(x, z_m^i) \cdot \left(\frac{\sigma_z^2(t) - \sigma_{zr}^2(t)}{\sigma_z^2(t)} \right)^{1/2} \Delta z \end{aligned} \quad [23.104]$$

f) Considerazioni pratiche

Mentre il *Modello Fluctuating Plume* in versione Gaussiana è facilmente impiegabile nella simulazione delle concentrazioni di picco, la relativa versione Lagrangiana si presenta decisamente meno adatta ad un impiego pratico. La sua importanza sta nella teoria che coinvolge, estremamente utile nell'interpretazione fisica delle evidenze sperimentali.

23.4.5 MODELLI DI DISSIPAZIONE DELLA VARIANZA

Come abbiamo visto al Capitolo 2, per la concentrazione istantanea C di una generica sostanza passiva, che per comodità riterremo sempre un gas, vale la relazione di bilancio:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} + S_C \quad [23.105]$$

dove U_i è la generica componente istantanea del moto (il cui andamento nello spazio e nel tempo deve essere perfettamente noto *a priori*), D è la diffusività del gas e S_C è il termine di sorgente rappresentato dalle emissioni propriamente dette (di origine naturale o antropica), dai processi di deposizione (secca e umida) e dalle reazioni chimiche tra la sostanza considerata e le altre sostanze presenti in aria. Se questa equazione fosse direttamente integrabile noto perfettamente il campo di moto istantaneo, essa fornirebbe in un dato punto dello spazio $P(x,y,z)$ ad ogni istante t il valore istantaneo $C(x,y,z;t)$ della concentrazione della sostanza. Esaminando questo ipotetico risultato, che rappresenterebbe una delle possibili realizzazioni del campo stocastico $C(x,y,z;t)$, saremmo *teoricamente* in grado di determinare le caratteristiche statistiche del processo stocastico *Concentrazione Istantanea*, quindi il suo valor medio, la sua varianza, i momenti di ordine superiore, il numero di superamenti di soglie definite e la relativa durata. Il problema vero è che l'integrazione numerica diretta della (23.105) assieme alle altre equazioni istantanee di bilancio per le variabili meteorologiche del *PBL* (quindi l'approccio DNS, *Direct Numerical Simulation*) è possibile solo in situazioni molto lontane dalla realtà del *PBL* e quindi non è, almeno per ora, di utilizzo pratico. Un esempio di applicazione di questa tecnica lo si trova nel lavoro di Yeung e Borgas (2004).

Una prima semplificazione al problema è costituita dall'utilizzo di un approccio *Large Eddy Simulation* (LES). Come abbiamo accennato al Capitolo 7, questo tipo di approccio modellistico simula esplicitamente la parte più energetica dello spettro della turbolenza, mentre le scale a dimensione inferiore (*subgrid*) vengono opportunamente parametrizzate. I risultati così ottenuti nel caso del campo di moto del *PBL* sono decisamente vicini al reale. Modelli di *PBL* di questo genere sono però ancora limitati ad un impiego di ricerca (di fatto sono sostanzialmente laboratori numerici) e a domini spaziali e temporali molto ridotti, anche se il continuo aumento delle disponibilità di calcolo ne amplia decisamente l'impiego che comunque resta sempre lontano dalle reali applicazioni pratiche. In pratica, aggiungendo alle equazioni di bilancio normalmente considerate dai LES per la simulazione del moto del *PBL* (le equazioni di Navier-Stokes, l'equazione di continuità e le equazioni del bilancio di massa e di entalpia) anche l'equazione di bilancio della concentrazione di uno scalare, è stato possibile ottenere simulazioni LES che hanno consentito di conoscere alcune delle caratteristiche statistiche di interesse del campo stocastico della concentrazione istantanea di una sostanza gassosa. Esempi di questo genere sono i lavori di Henn e Sykes (1992), Sykes e Henn (1992), Dosio e al. (2003), Dosio e De Arellano (2004) e Ardeschiri e al. (2020). In Cassiani e al. (2020) vengono evidenziati i maggiori dettagli sui problemi presentati dalle simulazioni LES ed altra bibliografia relativa. Nonostante tutto, le capacità di calcolo attualmente disponibili ancora non consentono l'uso della modellistica LES in situazioni di reale interesse (domini di calcolo di medie dimensioni, periodi di simulazione annuali, emissioni multi-sorgenti, ecc.) e perciò l'unica strada *teoricamente* percorribile che parte dalle equazioni di bilancio della concentrazione è considerare le equazioni Euleriane di bilancio della concentrazione media del gas e della relativa varianza (Capitolo 5) che derivano dalle analoghe equazioni di bilancio una volta introdotta la decomposizione di Reynolds. È questo il punto di partenza teorico dei metodi che descriveremo qui di seguito.

23.4.5.1 Modellizzazione Euleriana Classica

Se, analogamente ad ogni variabile che caratterizza il *PBL*, alla concentrazione istantanea di uno scalare viene applicata la decomposizione di Reynolds, essa risulta la somma di un valore medio

$\bar{C}$ e di una fluttuazione turbolenta c , cioè $C(x, y, z; t) = \bar{C}(x, y, z; t) + c(x, y, z; t)$, è possibile scrivere un'equazione per il valor medio ed un'equazione per la varianza della concentrazione e queste equazioni prendono la forma seguente:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \bar{U}_i \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} = -\frac{\partial \bar{u}_i \bar{c}}{\partial x_i} + D \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x_i^2} + \bar{S}_c \quad [23.106a]$$

$$\frac{\partial \overline{c^2}}{\partial t} + \bar{U}_i \frac{\partial \overline{c^2}}{\partial x_i} = -2\bar{u}_i \bar{c} \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} - \frac{\partial \bar{u}_i c^2}{\partial x_i} - 2\epsilon_c \quad [23.106b]$$

In esse $\bar{U}_i$ sono le componenti medie del moto e u_i le relative fluttuazioni. Il significato fisico dei diversi termini dell'equazione della varianza (23.106b) sono:

- il primo termine di sinistra è il tasso di variazione della varianza;
- il secondo termine di sinistra rappresenta il trasporto della varianza dovuto al campo medio del moto presente localmente;
- il primo termine di destra rappresenta il termine di sorgente. Come si vede, la varianza della concentrazione viene generata dalla presenza locale contemporanea del flusso della sostanza gassosa nelle tre direzioni coordinate e dei rispettivi gradienti locali di concentrazione media;
- il secondo termine di destra rappresenta la diffusione turbolenta della varianza, cioè il suo trasporto dovuto alle fluttuazioni turbolente del campo di velocità e di concentrazione. Come si vede, questo è un momento del terzo ordine;
- l'ultimo termine rappresenta in maniera compatta la dissipazione di varianza dovuta alle forze molecolari. Questo termine, che controlla il decadimento delle fluttuazioni turbolente di concentrazione, risulta formalmente pari a:

$$\epsilon_c = D \frac{\partial c}{\partial x_i} \frac{\partial c}{\partial x_i} \quad [23.106c]$$

Se si aggiungono al sistema di equazioni differenziali che descrivono l'evoluzione media delle variabili caratteristiche del *PBL* (le componenti medie del moto, la temperatura potenziale virtuale, ecc.) anche le equazioni (23.106), adottando opportune ipotesi di chiusura, il sistema di equazioni che si ottiene può essere risolto in maniera numerica e fornisce, oltre ai campi medi e turbolenti del *PBL*, anche il campo medio di concentrazione ed il campo della relativa varianza. Perciò, in base a quanto detto in precedenza, la conoscenza della concentrazione media e della relativa varianza permette di stimare i principali indicatori statistici (non tutti, però) del processo stocastico concentrazione istantanea. Questo in teoria.

In pratica, per ottenere ciò è necessario chiudere le equazioni relative alla concentrazione con ipotesi realistiche, cosa che è stata fatta nelle realizzazioni modellistiche Euleriane proposte da Lewellen e Teske (1979), Sykes e al. (1984), Hsieh e al. (2007) e da Milliez e Carissimo (2008). Senza entrare nei dettagli, le ipotesi di chiusura adottate sono:

- a) il flusso turbolento della varianza nelle tre direzioni cardinali, che è un momento del terzo ordine, può essere descritto impiegando una chiusura locale del primo ordine (una chiusura di tipo *K*). In pratica, se si considera una generica direzione del moto, il flusso turbolento di varianza in questa direzione lo si può ottenere impiegando una tipica chiusura che, una volta introdotto un opportuno vettore di coefficienti di diffusione turbolenta $K^{(v)}$, può essere espressa come:

$$\overline{u_i c^2} = -K_i^{(v)} \frac{\partial \overline{c^2}}{\partial x_i} \quad [23.106d]$$

- b) analogamente, si può utilizzare ancora una volta una chiusura del primo ordine di tipo K anche per parametrizzare i flussi della concentrazione della sostanza gassosa. Introdotto il vettore K_i di coefficienti di diffusione turbolenta, in pratica si può porre che:

$$\overline{u_i c} = -K_i \frac{\partial \overline{c}}{\partial x_i} \quad [23.106e]$$

- c) la presenza del termine dissipativo comporta che la varianza della concentrazione decada nel tempo. Un metodo comunemente adottato per approssimare il termine dissipativo è quello di introdurre un *tempo caratteristico di scala per la dissipazione* t_d tale per cui:

$$\epsilon_c = D \frac{\partial \overline{c}}{\partial x_i} \frac{\partial \overline{c}}{\partial x_i} = -\frac{\overline{c^2}}{t_d} \quad [23.106f]$$

Come vedremo, t_d è un parametro fondamentale, ma estremamente elusivo da determinare soprattutto quando la situazione considerata è particolarmente complessa (turbolenza non omogenea, emissioni da una pluralità di sorgenti diverse, ecc.).

L'integrazione diretta delle (23.106) è il modo di procedere standard se si segue strettamente la visione Euleriana del fenomeno, ma i modelli che produce sono estremamente complessi, di difficile utilizzo pratico e molto onerosi dal punto di vista dei tempi di calcolo. Da qui la necessità di individuare filosofie modellistiche differenti che, pur traendo le basi teoriche dalle equazioni di bilancio della concentrazione media e della varianza della sostanza gassosa, siano decisamente più utilizzabili nelle situazioni reali e siano in grado anche di trattare emissioni multi-sorgenti.

23.4.5.2 Il Modello Gaussiano Plume per la Varianza della Concentrazione

a) Basi Teoriche

La disponibilità di misure di fluttuazioni di concentrazione ottenute in galleria del vento (Fackrell e Robin, 1982 a, b) ed in atmosfera (Jorgensen e Mikkelsen, 1993) è stata la base sperimentale che ha ispirato lo sviluppo di alcuni modelli descrittivi dell'evoluzione nello spazio e nel tempo della varianza della concentrazione. Il punto di partenza logico era inevitabilmente l'equazione Euleriana della varianza della concentrazione di una sostanza gassosa passiva, ma i lavori di Wilson e al. (1982a, 1982b, 1985) hanno, però, consentito un sostanziale passo in avanti verso la soluzione del problema, introducendo una serie di ipotesi di lavoro che semplificavano questa equazione tanto da poterne ottenere una forma molto simile al modello Gaussiano *Plume* spesso impiegato per descrivere la distribuzione spaziale della concentrazione media C_m di una sostanza gassosa emessa da una sorgente puntuale. Questa opera di semplificazione è stata completata dal lavoro di Lofstrom e al. (1994), giungendo alla formulazione che viene qui di seguito presentata. Le ipotesi introdotte nella deduzione di questo modello per la varianza della concentrazione sono del tutto congruenti con quelle che stanno alla base del normale Modello Gaussiano *Plume* e ciò ne rende corretto l'utilizzo combinato. In particolare, si considera un terreno piatto ed orizzontalmente omogeneo ed una meteorologia quasi-stazionaria ed omogenea in senso orizzontale.

Innanzitutto, si ipotizzi, come consueto, che la variabilità della meteorologia e della micrometeorologia locale sia eliminata considerando una successione temporale di *stati quasi-stazionari*. In questo caso, se la situazione è omogenea in senso orizzontale e se la sostanza passiva e chimicamente non reattiva è emessa da una sorgente puntuale (o ad essa approssimabile, come una ciminiera) con un tasso di emissione Q costante all'interno di ciascuna ora considerata, allora la concentrazione media C_m della sostanza nella direzione sottovento può essere ben descritta dal consueto Modello Gaussiano *Plume* (Capitolo 19). Secondo tale modello, trascurando per semplicità le riflessioni multiple alla sommità del *PBL* convettivo, si ha che:

$$C_m(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi U \sigma_y \sigma_z} \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{(z - h_s)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z + h_s)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad [23.107]$$

dove h_s è l'altezza efficace del *plume* se dotato di galleggiamento o la quota di emissione se ne è privo. Inoltre, σ_y e σ_z sono i parametri di dispersione del *plume* dipendenti dalla stabilità atmosferica e dalla distanza sottovento x . Nella relazione, poi, y rappresenta la distanza trasversale del ricettore dal baricentro del *plume*.

Nei lavori di Wilson e al. (1982a, 1982b, 1985) e di Lofstrom e al. (1994), la distribuzione spaziale e temporale della varianza σ_c^2 della concentrazione di una sostanza gassosa è rappresentata come un equivalente processo di diffusione da una sorgente di varianza efficace caratterizzata da un tasso di emissione di varianza pari a q (che per il momento risulta non determinato). Tuttavia, a differenza della concentrazione media, la varianza della concentrazione non è vincolata alla conservazione della massa, ma dipende dal bilancio che si stabilisce in un punto ed in un istante tra la sua produzione, il suo trasporto, la sua dissipazione turbolenta e la relativa diffusione. Per tener conto di tutto ciò anche se in maniera semplificata, del bilancio della varianza gli Autori hanno trascurato tutti i termini tranne il termine di trasporto ed il termine di dissipazione turbolenta e da ciò hanno ottenuto un modello che consentiva di stimare quantitativamente la variazione sottovento del tasso effettivo di emissione di varianza q . Le misure ottenute nelle diverse indagini sperimentali hanno evidenziato come la dissipazione di varianza crescesse con l'avvicinarsi al suolo e ciò è stato modellizzato, analogamente a quanto normalmente si fa per la deposizione secca in un contesto di Modello Gaussiano *Plume*, con una sorgente immagine caratterizzata da un tasso di emissione αq ($\alpha < 1$) e ciò fa sì che una parte delle fluttuazioni di varianza venga soppressa vicino al suolo.

Senza entrare nei dettagli per i quali si rimanda ai Riferimenti citati, la distribuzione spaziale della varianza di concentrazione di uno scalare, passivo e chimicamente non reattivo, ad una distanza sottovento x dalla sorgente emittente (che nei lavori citati era una sorgente emittente singola) e ad una distanza trasversale al baricentro y può essere descritta dalla relazione:

$$\sigma_c^2(x, y, z) = \left(\frac{q}{2\pi\sigma_y\sigma_z U}\right)^2 \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \cdot \left[\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z - h_v}{\sigma_z}\right)^2\right] - \alpha \cdot \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{z + h_v}{\sigma_z}\right)^2\right] \right] \quad [23.108a]$$

In questa equazione i parametri di dispersione σ_y e σ_z sono gli stessi presenti nella relazione Gaussiana per la concentrazione media C_m , mentre con h_v si è indicata l'*altezza effettiva della sorgente di varianza*. Tale altezza si colloca al di sopra dell'altezza effettiva del *plume* medio h_s e risulta pari a:

$$h_v = \sqrt{h_s^2 + (\Phi_z \sigma_z)^2} \quad [23.108b]$$

Per la stima del coefficiente di riflessione parziale α e del parametro Φ_z gli Autori hanno utilizzato le misure disponibili ottenendo per i due parametri rispettivamente i valori 0.6 e 0.7.

La grandezza che più interessa nello studio della molestia olfattiva e della dispersione di sostanze tossiche è sicuramente l'Intensità di Concentrazione i_c pari al rapporto tra la deviazione standard della concentrazione ed il suo valore medio. Avendo a disposizione la relazione (23.107) per la concentrazione media C_m e la (23.108a) per la relativa varianza, facendo il rapporto tra la radice quadrata delle due relazioni si ha che:

$$i_c(x, y, z) = \left(\frac{q}{Q}\right) \cdot \exp\left[-\frac{1}{4}\left(\frac{y}{\sigma_y}\right)^2\right] \cdot \exp\left[\frac{1}{2}\left(\frac{z - h_s}{\sigma_z}\right)^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{z - h_s}{\sigma_z}\right)^2\right] \cdot \left[1 - \alpha \cdot \exp\left(-2\frac{h_v z}{\sigma_z^2}\right)\right]^{0.5} \left[1 + \exp\left(-2\frac{h_v z}{\sigma_z^2}\right)\right]^{-1} \quad [23.108c]$$

Per poter utilizzare effettivamente questa relazione, è necessario quantificare il rapporto

q/Q esistente tra la sorgente di varianza ed il tasso di emissione della sostanza gassosa. Questo rapporto varia con la distanza sottovento x dal punto di emissione visto che con x variano i parametri di dispersione σ_y e σ_z . A questo proposito, basandosi sulle osservazioni sperimentali secondo cui ci sarebbe un bilancio tra il trasporto e la dissipazione turbolenta della varianza σ_c^2 (Wilson e al. 1982a, b) ed usando un semplice modello per la scala temporale della dissipazione, è stato possibile ottenere il rapporto incognito q/Q , che risulta espresso come:

$$\frac{q}{Q} = \frac{k_1 \lambda}{\lambda^2 + \lambda_0^2} \quad [23.108d]$$

dove:

$$\lambda_0 = \frac{k_2}{k_3 \Lambda / d + 1} \quad \lambda = \frac{\sqrt{\sigma_y \sigma_z}}{z_i} \quad [23.108e]$$

La variabilità di q/Q con la distanza sottovento x e con la stabilità atmosferica non è immediatamente visibile, ma deriva dalla presenza del parametro di scala λ che è funzione dal parametro di dispersione verticale del *plume* σ_z che, a sua volta, dipende dalla distanza sottovento e dalla stabilità atmosferica. In queste relazioni, poi, è presente l'estensione verticale z_i del *PBL* ed il diametro (o la dimensione caratteristica) della sorgente d .

Un'altra grandezza importante presente nelle relazioni precedenti è la Lunghezza Integrale di Scala della turbolenza Λ che, in qualche modo, rappresenta la turbolenza media *vista* dal *plume* e che, tra l'altro, deve tener conto del fatto che più ci si allontana dal punto di emissione, più diventeranno influenti le scale più piccole della turbolenza del *PBL*. Le misure ottenute da Fackrell e Robin (1982a, b) nelle simulazioni realizzate in galleria del vento hanno evidenziato come questo parametro possa essere espresso come:

$$\Lambda = 0.6 \cdot z_i \exp \left[- \left(\frac{\sigma_z}{z_i} \right)^2 \right] \quad [23.108f]$$

Quindi, con l'aumentare di x aumenterà il parametro di dispersione verticale σ_z e quindi diminuirà la lunghezza di scala Λ .

Per completare il modello è necessario stimare le costanti numeriche k_1 , k_2 e k_3 presenti nelle relazioni precedenti e ciò è stato fatto dagli Autori impiegando le misure ottenute della galleria del vento da Facknell e Robin (1982a, b) ed ottenendo rispettivamente i valori 0.34, 0.12 e 0.055. Tutto ciò, sviluppato prevalentemente tenendo conto delle misure effettuate da Fackrell e Robin (1982) in galleria del vento per rilasci di propano, è stato confermato anche dalle misure realizzate da Jorgensen e Mikkelsen (1985) emettendo SF_6 in atmosfera nei pressi del suolo in situazioni prevalentemente di tipo convettivo.

I lavori citati limitano l'attenzione alla presenza di una sola sorgente emittente e non forniscono alcun tipo di indicazione per trattare il caso in cui siano presenti sorgenti multiple. Come vedremo nel prossimo paragrafo, in questo caso sarà necessario applicare le considerazioni riportate al punto 23.4.2.1.

b) Aspetti implementativi

Il modello presentato di fatto può essere considerato un'estensione di un normale modello Gaussiano *Plume* complessivamente in grado di ricostruire l'evoluzione temporale (per stati-quasi stazionari) sia del campo della concentrazione media che del campo della varianza. Da questi due campi si deduce immediatamente il campo dell'Intensità di Concentrazione e, una volta scelta la funzione di densità di probabilità che descrive le fluttuazioni di concentrazione, si giunge facilmente alla concentrazione oraria di picco e all'Intensità di concentrazione oraria. Per illustrare come un tale modello possa essere realizzato, si consideri *la generica ora di simulazione n* per cui risultano note al modello la direzione e la velocità del vento ed il livello di turbolenza. Dato che la stima della concentrazione media C_m e dell'intensità di concentrazione i_c viene realizzata ai nodi di un reticolo di calcolo regolare prossimo al suolo caratterizzato dagli indici (i,j) , la

procedura per ottenere l'intensità di concentrazione in tale reticolo si compone dei passi seguenti:

Passo 0: si stabilisca quale tra le funzioni di densità di probabilità (*PDF*) considerate in precedenza rappresenta la concentrazione istantanea dovuta a ciascuna delle K sorgenti emittenti. Per semplicità ed anche per mancanza di informazioni specifiche è necessario che la scelta valga per tutte le K sostanze considerate e che si riferisca o ad una distribuzione Log-Normale, o ad una Weibull o ad una Gamma. Questa scelta, per quanto sottolineato al punto 23.4.2.2, verrà adottata anche per la distribuzione di probabilità relativa alla concentrazione istantanea complessiva in ogni reticolo del dominio di calcolo;

Passo 1: si consideri una generica ora di simulazione e siano note tutte le informazioni meteorologiche medie necessarie al modello (la velocità e la direzione del vento, la temperatura dell'aria, ecc.) e le variabili che caratterizzano il livello di turbolenza che il *PBL* presenta nell'ora considerata;

Passo 2: per il generico nodo del reticolo (i,j) si determini la distanza sottovento x_k da una delle K sorgenti emittenti presenti e la distanza laterale y_k rispetto al baricentro del *plume* emesso da tale sorgente. In particolare, nota la distanza sottovento x_k , risulta possibile calcolare:

- l'altezza effettiva h^s_k della sorgente vista come somma della quota geometrica di emissione e del *plume rise* stimato secondo le note relazioni che vengono impiegate normalmente nei modelli Gaussiani *Plume* (per esempio con le relazioni di Briggs per cui si rimanda al Capitolo 19);
- i parametri di dispersione σ_y e σ_z . A questo proposito le modalità di calcolo dei parametri di dispersione possono essere le più varie a seconda delle scelte fatte dallo sviluppatore del modello. Per esempio, se il livello di turbolenza viene definito mediante le Classi di Stabilità atmosferica, una scelta possibile è costituita dalle parametrizzazioni di Briggs (*urban* o *rural*), mentre se la turbolenza è quantificata dai parametri micrometeorologici u^* , H_0 , $1/L$ e z_i (rispettivamente la friction velocity, il flusso turbolento di calore sensibile, l'inverso della Lunghezza di Monin-Obukhov e la quota di rimescolamento) possono essere usate relazioni che sono funzioni esplicite di questi parametri. Per ulteriori dettagli si faccia riferimento anche questa volta al Capitolo 19;
- l'altezza effettiva della sorgente di varianza associata h^k_v utilizzando la relazione (23.108b);
- la lunghezza integrale di scala Λ utilizzando la relazione (23.108f) che richiede il parametro di dispersione verticale σ_z ;
- il rapporto q/Q tra tasso di emissione della sorgente reale ed tasso di emissione di varianza stimato impiegando le (23.108d), (23.108e) e (23.108f);

Passo 3: con queste informazioni è possibile utilizzare la relazione (23.107) per ottenere la concentrazione media di sostanza gassosa C^k_m derivante dalla sorgente k -esima per il nodo del reticolo (i,j) considerato;

Passo 4: con le informazioni disponibili è possibile ottenere dalla (23.108c) il valore dell'intensità di concentrazione per la generica sostanza k -esima i^k_c per il nodo del reticolo (i,j) considerato;

Passo 5: si ripetono i Passi 2-4 per ogni nodo del reticolo di calcolo ottenendo così la distribuzione spaziale del contributo di concentrazione media di intensità di concentrazione derivante dalla sorgente k -esima nell'ora considerata;

Passo 6: si ripetono i Passi 2-5 per tutte le K sorgenti attive nell'ora considerata e si salvano i

valori $C_m^k(i,j)$ e $i_c^k(i,j)$ in tutti i reticoli del dominio di calcolo;

Passo 7: per ogni nodo del reticolo di calcolo si ottiene la concentrazione media della sostanza emessa $C_m(i,j)$ come:

$$C_m(i,j) = \sum_{k=1}^M C_m^k(i,j) \quad [23.109a]$$

e la relativa intensità di concentrazione $i_c(i,j)$. A questo proposito, bisogna rifarsi a quanto esposto al punto 23.4.2.1. Se si ipotizzano non correlate tra loro le K emissioni, l'intensità di concentrazione complessiva per la sostanza k -esima risulta data da:

$$i_{k,m}^2 = \sum_{k=1}^N i_k^2 \cdot \left(\frac{\bar{C}_k}{C_m} \right)^2 \quad [23.109b]$$

Se, invece, si ipotizza che le emissioni dalle K sorgenti siano tra loro positivamente e perfettamente correlate, allora l'intensità di concentrazione complessiva risulterà stimata dalla relazione:

$$i_{k,m}^2 = \sum_{k=1}^N i_k^2 \cdot \left(\frac{\bar{C}_k}{C_m} \right)^2 + \sum_{k \neq j=1}^N i_k i_j \cdot \frac{\bar{C}_k \cdot \bar{C}_j}{C_m^2} \quad [23.109c]$$

Passo 8: questa procedura di calcolo produce ogni ora in tutti i nodi della griglia di calcolo K valori dell'intensità di concentrazione relativi ciascuno alle sostanze odorigene o tossiche considerate. Per poter ottenere i valori di concentrazione di picco $C^p(i,j)$ per ogni sostanza l -esima ($l = 1, K$), una volta scelta al Passo 2 la *PDF* da adottare, si utilizzeranno le relazioni sviluppate al punto 23.3;

Passo 11: si ripetono tutti i passi precedenti per ogni ora di simulazione.

L'algoritmo presentato evidenzia come il modello complessivo che ne risulta sia di fatto un Modello Gaussiano *Plume* a cui è stata aggiunta un'estensione che non altera la sua architettura originaria.

È immediato rendersi conto che questo algoritmo può essere facilmente inserito anche in un contesto di Modello Stazionario Ibrido (come, per esempio, il modello US_AERMOD) che presenta un'architettura sostanzialmente identica a quella di un comune modello Gaussiano *Plume*.

23.4.5.3 Il Modello Lagrangiano a Particelle per la Varianza della Concentrazione

Mentre il metodo presentato al paragrafo precedente procede semplificando drasticamente i vari termini dell'equazione Euleriana della varianza, un metodo alternativo consiste nell'operare semplificazioni meno drastiche all'equazione, aumentandone quindi l'applicabilità anche in situazioni meno ideali rispetto a quelle tipiche di un modello Gaussiano *Plume*. I riferimenti teorici di ciò sono riportati nei lavori di Hsieh e al. (2007) e Milliez e Carissimo (2008). Oltre a ciò, vista la versatilità e l'applicabilità mostrata dai Modelli Lagrangiani a Particelle (*LPM*), il metodo, pur prendendo le mosse dalle equazioni Euleriane di bilancio della concentrazione media e della relativa varianza, cerca di elaborare una procedura risolutiva basata proprio sulla logica di un *LPM*. Il lavoro di Manor (2014) è il primo esempio di questo modo di procedere.

a) Premessa

Nel Cap. 18 si è mostrato come l'approccio Euleriano consenta di ottenere una relazione differenziale alle derivate parziali che descrive l'evoluzione nel tempo e la distribuzione nello spazio della concentrazione media di una generica specie gassosa passiva. Questa equazione altro non è

che la versione differenziale della legge della conservazione della massa. Inoltre (Stull, 1988, Sorbjan, 1989, Tampieri, 2017) da questa equazione differenziale e da altre considerazioni legate alle caratteristiche che contraddistinguono la decomposizione di Reynolds, è stato possibile ottenere anche la relazione differenziale alle derivate parziali che descrive la distribuzione spaziale e l'evoluzione temporale della varianza di questa sostanza. Per comodità, qui vengono riscritte queste due equazioni, eliminando in esse il termine di diffusività molecolare che risulta, in generale, del tutto influente e il termine che tiene conto della reattività chimica avendo ritenuto che lo scalare, oltre che passivo, fosse anche chimicamente inerte:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} = S_c - \frac{\partial \bar{u}_j \bar{c}}{\partial x_j} \quad [23.110a]$$

$$\frac{\partial \bar{c}^2}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \bar{c}^2}{\partial x_j} = -2\bar{u}_j \bar{c} \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} - \frac{\partial \bar{u}_j \bar{c}^2}{\partial x_j} - 2\varepsilon_c \quad [23.110b]$$

In linea di principio, dalla discussione fatta al Cap. 18 emerge come l'equazione differenziale Euleriana per la concentrazione media possa essere integrata numericamente (per esempio utilizzando il Metodo alle Differenze finite) una volta introdotte le necessarie ipotesi di chiusura e una volta stabilite opportune condizioni iniziali ed al contorno, producendo così il campo medio desiderato. Si è visto, inoltre, che seguire l'approccio Lagrangiano è del tutto equivalente al seguire l'approccio Euleriano e ciò comporta che la soluzione numerica dell'equazione differenziale Euleriana deve essere del tutto equivalente e coincidente con il campo di concentrazione media ottenuto da un Modello Lagrangiano a particelle (*LPM*). Infine, si è visto che, in condizioni particolarmente semplici, queste due equazioni portano ad una relazione analitica non differenziale per la concentrazione media che costituisce la base del Modello Gaussiano *Plume*. In ogni modo, ottenere la variazione temporale del campo medio di concentrazione non è certo un problema insormontabile. Sarebbe ovviamente importante poter agire anche sull'equazione differenziale per il campo di varianza della concentrazione in modo da semplificarla al punto da poterne ricavare una relazione parallela a quella per la concentrazione media e possibilmente basata sulla medesima architettura modellistica. Questo è il filo conduttore del metodo sviluppato.

Indicando ora, per comodità grafica, col simbolo y la varianza della concentrazione dello scalare passivo e con S_y il relativo termine di sorgente, definito come:

$$S_y = -2\bar{u}_j \bar{c} \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_j} \quad [23.110c]$$

l'equazione differenziale alle derivate parziali per il campo spazio-temporale della varianza può essere così riscritta:

$$\frac{\partial \bar{y}}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \bar{y}}{\partial x_j} = S_y - \frac{\partial \bar{u}_j \bar{y}}{\partial x_j} - 2\varepsilon_c \quad [23.110d]$$

È immediato constatare che questa relazione per la varianza risulta formalmente identica nella propria struttura funzionale all'equazione che descrive la concentrazione media. L'unica differenza sta nella presenza nella relazione per la varianza di un termine dissipativo, che è l'ultimo termine di destra e che è questa volta non irrilevante. È proprio questa analogia formale tra le due equazioni che ha ispirato il modello descritto qui di seguito. Il modello parte dal presupposto che l'equazione della concentrazione media possa essere risolta senza particolari problemi impiegando un modello Lagrangiano a Particelle ed ipotizza di impiegare la stessa filosofia modellistica per trasportare e disperdere il costituente y , cioè proprio la varianza della concentrazione. Naturalmente il modello proposto deve fare i conti col fatto che le analogie sono soprattutto formali, dato che, da un lato la concentrazione si conserva e la diffusività molecolare può essere trascurata, mentre dall'altro la varianza non si conserva e gli effetti molecolari devono essere presi necessariamente in considerazione.

b) Il Modello Lagrangiano a Particelle per la Varianza

Consideriamo, ora, la relazione per la varianza (23.110b). In essa è necessario, introdurre alcune ipotesi di chiusura. Come si è visto:

- il flusso turbolento di varianza nelle tre direzioni cardinali può essere descritto impiegando una chiusura locale del primo ordine (una chiusura di tipo K). In pratica, se si considera una generica direzione del moto, il flusso turbolento di varianza in questa direzione lo si può ottenere impiegando una tipica chiusura che, una volta introdotto un opportuno vettore di coefficienti di diffusione turbolenta $K^{(v)}$, può essere espressa come:

$$\overline{u_i c^2} = -K_i^{(v)} \frac{\partial \overline{c^2}}{\partial x_i} \quad [23.111a]$$

- analogamente, si può utilizzare ancora una volta una chiusura di tipo K anche per parametrizzare i flussi della concentrazione della sostanza gassosa. Una volta introdotto il vettore K_i di coefficienti di diffusione turbolenta, in pratica si può porre che:

$$\overline{u_i c} = -K_i \frac{\partial \overline{C}}{\partial x_i} \quad [23.111b]$$

- i due vettori di coefficienti di diffusione turbolenta $K^{(v)}$ e K_i a priori potrebbero essere diversi tra loro, ma per semplicità (Manor, 2014) essi possono essere considerati uguali e possono essere espressi in termini di Tempi Lagrangiani di Scala T_{Li} e di varianza delle componenti del moto σ_{ui}^2 come:

$$K_i^{(v)} \cong K_i = \sigma_{ui}^2 T_{Li} \quad [23.111c]$$

- la presenza del termine dissipativo comporta che la varianza della concentrazione decada col tempo. Un metodo comunemente adottato per approssimare il termine dissipativo è quello di introdurre un tempo di decadimento t_d tale per cui:

$$-2\nu_c \overline{\left(\frac{\partial c}{\partial x_i}\right)^2} = -\frac{\overline{c^2}}{t_d} \quad [23.111d]$$

Una volta introdotte queste parametrizzazioni, l'equazione Euleriana per la varianza della concentrazione si riduce alla forma seguente:

$$\frac{\partial \overline{c^2}}{\partial t} + \overline{U_j} \frac{\partial \overline{c^2}}{\partial x_j} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\sigma_{ui}^2 T_{Li} \frac{\partial \overline{c^2}}{\partial x_j} \right) - 2\sigma_{ui}^2 T_{Li} \left(\frac{\partial \overline{C}}{\partial x_j} \right)^2 + \frac{\overline{c^2}}{t_d} = 0 \quad [23.112]$$

Questa equazione è stata risolta numericamente da Hsieh e al. (2007) e da Milliez e Carissimo (2008) assieme all'equazione per la concentrazione media ottenendo quindi l'evoluzione temporale dei campi di concentrazione media e di varianza, e quindi anche dell'intensità di concentrazione. Questo modo di procedere, diretto e completamente Euleriano, produce un modello complesso e di difficile utilizzo pratico.

Un modo di procedere differente, che è poi l'oggetto di questo paragrafo, è l'affrontare il problema dal punto di vista Lagrangiano, come fatto nei lavori di Manor (2014), Ferrero e al. (2017) e Oetl e Ferrero (2017). In primo luogo, la distribuzione nello spazio e nel tempo della concentrazione media di una delle K sostanze gassose considerate viene calcolata impiegando direttamente un Modello Lagrangiano a Particelle che risolve in termini Lagrangiani il problema della concentrazione media espresso, in termini Euleriani, dalla (23.110a). In pratica, il campo di concentrazione media C lo si ottiene, come si è visto al Cap. 22, integrando il sistema stocastico che descrive l'evoluzione delle componenti della velocità e la posizione delle particelle:

$$\begin{aligned}
 du_j(x, t) &= a(x, t) \cdot dt + b(x, t) \\
 \frac{dX_{pj}}{dt} &= u_j + \bar{U}_j
 \end{aligned}
 \tag{23.113}$$

dove X_{pj} sono le coordinate delle diverse particelle, u_j le fluttuazioni turbolente delle loro componenti del moto e $\bar{U}_j$ le componenti del moto medio dell'aria. Sulla base di queste considerazioni, in termini operativi ed anche teorici, la (23.110a) può essere risolta impiegando le tecniche Lagrangiane a particelle (23.113) con elevata efficienza e precisione anche in situazioni meteorologicamente ed orograficamente complesse e la soluzione ottenuta risulta del tutto identica a quella che si otterrebbe integrando l'equazione Euleriana (23.110a).

Il problema, a questo punto, è quello di risolvere anche l'equazione Euleriana (23.112) per la dispersione turbolenta della varianza in termini puramente Lagrangiani. L'idea adottata da Manor sfrutta proprio questa analogia formale tra le due equazioni e consiste nel risolvere la (23.110a) con le normali tecniche di un *LPM* e nell'ipotizzare che analoghe tecniche possano essere utilizzate per trasportare nello spazio delle fasi ipotetiche particelle Lagrangiane contenenti varianza che, però, perdono varianza costantemente nel tempo. A tale scopo, Manor (2014), Ferrero e al. (2017) e Oettl e Ferrero (2017), sulla base delle evidenze sperimentali, hanno constatato che il termine di trasporto e di diffusione turbolenta può essere convenientemente trascurato perché implicito in una modellizzazione *LPM*. In questo modo, l'equazione della varianza in termini non stazionari può ridursi alla semplice forma seguente (Oettl e Ferrero, 2017):

$$\frac{D\bar{c}^2}{Dt} = 2\sigma_{ui}^2 T_{Li} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} \right)^2 - \frac{\bar{c}^2}{t_d}
 \tag{23.114a}$$

$$\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial}{\partial x_j}
 \tag{23.114b}$$

Quindi la varianza della concentrazione di uno scalare passivo non si conserva, ma decade nel tempo con tempo di scala t_d .

Confrontando tra loro la (23.110a) e la (23.110b), si nota che in entrambe il primo termine del membro di sinistra è il tasso di variazione della concentrazione media e della varianza, rispettivamente, il secondo del membro di sinistra rappresenta il trasporto operato dal moto medio dell'aria (nella prima equazione il trasporto di concentrazione media, mentre nella seconda il trasporto della varianza). Il primo termine del membro di destra è un termine di sorgente sia per la concentrazione media che per la varianza, in quest'ultimo caso il termine di sorgente è direttamente proporzionale al gradiente locale della concentrazione media, mentre il secondo termine del membro di destra è la divergenza del flusso turbolento di concentrazione media, nella prima equazione, e di varianza, nella seconda equazione. L'unica differenza tra le due equazioni sta nel membro di destra. Nell'equazione per la concentrazione media non esiste un ulteriore membro di destra e ciò evidenzia come, avendo trascurato in questa equazione la diffusività molecolare, il contenuto di sostanza attribuita alle diverse particelle Lagrangiane si conserva durante la loro evoluzione nello spazio delle fasi, mentre è negativo nell'equazione della varianza evidenziando una sua continua dissipazione nel tempo. L'idea adottata da Manor si basa proprio su questo confronto formale tra le due equazioni e consiste nel risolvere l'equazione per la concentrazione media (23.110a) con le normali tecniche Lagrangiane rappresentate dal sistema stocastico (23.113) e nell'ipotizzare che analoghe tecniche possano essere utilizzate per trasportare nello spazio delle fasi ipotetiche particelle Lagrangiane contenenti varianza che, però, perdono varianza costantemente nel tempo. In pratica, le particelle di varianza seguono le relazioni seguenti:

$$\begin{aligned}
 du_j(x, t) &= a(x, t) \cdot dt + b(x, t) \\
 \frac{dX_{vj}}{dt} &= u_j + \bar{U}_j \\
 \frac{d\eta}{dt} &= -\frac{\eta}{t_d}
 \end{aligned}
 \tag{23.115a}$$

dove X_{vj} sono la posizione delle particelle di varianza e η è la varianza associata a ciascuna particella. I coefficienti di *drift* e di *diffusione* presenti nei sistemi stocastici (23.113) e (23.115a) sono analiticamente identici. In pratica, il modello di Manor prevede la presenza e l'emissione nello spazio delle fasi di due distinti insiemi di particelle Lagrangiane. Il primo insieme trasporta la massa della sostanza passiva emessa dalle diverse sorgenti presenti nel dominio di calcolo ed ubbidisce alle relazioni stocastiche (23.113), mentre il secondo insieme è costituito da particelle Lagrangiane che nascono per il gradiente locale di concentrazione media ed evolvono nello spazio delle fasi secondo le relazioni stocastiche (23.115a), dissipando continuamente varianza nel tempo. I due insiemi di particelle interagiscono tra loro nel senso che l'evoluzione spazio-temporale del primo insieme determina l'evoluzione spazio-temporale del secondo. In pratica, il modello di Manor consiste in due modelli Lagrangiani a Particelle, uno per le particelle Lagrangiane convenzionali che consentono di determinare il campo di concentrazione media ed un altro per le particelle Lagrangiane di varianza che però dissipano col tempo la propria varianza.

Tutte queste considerazioni, che di fatto delineano il metodo Lagrangiano proposto da Manor (2014) ed utilizzato anche da Ferrero e al. (2017, 2019) per la risoluzione contemporanea dell'equazione di bilancio della concentrazione media e dell'equazione di bilancio della varianza di concentrazione, possono essere così riassunte:

- il sistema differenziale stocastico (23.113) per la concentrazione media della sostanza passiva viene risolto impiegando il normale meccanismo di un *LPM* che genera e disperde nello spazio delle fasi *particelle di massa* che conservano nel tempo la massa ricevuta al momento dell'emissione;
- il sistema stocastico (23.115a) per la varianza della concentrazione istantanea viene risolto impiegando gli stessi meccanismi di un *LPM*, applicati, però, a particelle diverse (*particelle di varianza*) che, a rigore, verrebbero generate ovunque nello spazio fisico (quindi sarebbero a rigore infinite) con un carico iniziale di varianza direttamente proporzionale ai flussi turbolenti locali di concentrazione istantanea ed ai gradienti locali di concentrazione media. Le particelle di varianza evolvono a loro volta nello spazio delle fasi esattamente come le particelle di massa, salvo dissipare nel tempo la varianza loro attribuita all'origine con un meccanismo di decadimento del primo ordine che simula la dissipazione molecolare. Nel momento in cui vengono generate, a queste particelle viene attribuita una quantità iniziale di varianza che, se Δt è il *time-step*, risulta pari a:

$$Q_v(x, y, z) = 2\sigma_{ui}^2 T_{Li} \left(\frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} \right)^2 \cdot \Delta t \quad [23.115b]$$

Per limitare il numero di particelle di varianza realmente considerate dal modello, Manor (2014) ha messo a punto opportune strategie numeriche volte ad una limitazione della loro generazione e della loro vita.

Un elemento di estrema importanza, ora, diventa la parametrizzazione del tempo di scala di dissipazione della varianza t_d . Nei lavori citati e soprattutto in Ferrero e al. (2020) e in Cassiani e al. (2020) viene presentata un'estesa discussione in merito. Comunque, allo stato attuale delle conoscenze, pur con molte incertezze, si possono seguire due diverse strategie, entrambe basate sulla constatazione che t_d risulta in qualche modo proporzionale al Tempo Lagrangiano di Scala T_{Lz} della componente verticale del moto delle particelle:

1. un modo è quello di utilizzare la parametrizzazione proposta da Ferrero e al. (2017) secondo cui t_d dipende non solo da T_{Lz} (presente alla quota dell'emissione), ma anche direttamente dal tempo di volo t della particella, dalle caratteristiche del *PBL* e dalla geometria della sorgente. In pratica si ha che:

$$t_d = T_{Lz} \left[a_1 \left(\frac{t}{t_*} \right) + a_2 \left(\frac{d_s}{h_s} \right) \right] \quad [23.116a]$$

In questa relazione, una volta indicato con z_i l'estensione verticale del *PBL* e con U un vento caratteristico medio, il tempo caratteristico t_* è definito come:

$$t_* = z_i / U \quad [23.116b]$$

Inoltre, h_s e d_s sono rispettivamente l'altezza ed il diametro della sorgente. I coefficienti numerici a_1 e a_2 , ottenuti considerando le misure in galleria del vento realizzate da Fackrell e Robin (1982), risultano pari rispettivamente a 1.3 e 1.25. Il Tempo Caratteristico Lagrangiano T_{Lz} alla quota di emissione lo si può poi ottenere impiegando la consueta relazione:

$$T_{Lz} = 2 \frac{\sigma_w^2}{C_0 \varepsilon} \quad [23.116c]$$

dove ε è il tasso medio di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta (che può essere ottenuto o impiegando un modello meteorologico o, più semplicemente, con relazioni di Similarità) e C_0 è una costante universale posta pari a 4.0.

2. come è stato osservato da Oettl e Ferrero (2017), questa parametrizzazione può essere piuttosto complessa da applicare in pratica. Risultati decisamente buoni si possono ottenere impiegando la più semplice parametrizzazione seguente:

$$t_d = 2T_{Lz} \quad [23.116d]$$

dove, questa volta, T_{Lz} è quello alla quota della singola particella di varianza. Questa relazione, oltre a possedere una struttura semplice, non richiede la conoscenza dell'altezza e della dimensione caratteristica della sorgente e ciò la rende particolarmente adatta in un modello multi-sorgente.

Mentre per le particelle direttamente emesse dalle sorgenti (*particelle di massa*) non sussistono ambiguità sulla loro posizione iniziale, non è altrettanto semplice determinare la posizione iniziale delle particelle che trasportano la varianza della concentrazione (*particelle di varianza*). In linea teorica, queste ultime dovrebbero essere emesse ad ogni *time-step* della simulazione in ogni punto del dominio di calcolo e la varianza trasportata dovrebbe essere direttamente proporzionale ai gradienti locali di concentrazione media. In pratica la strategia proposta da Manor (2014) sfrutta il fatto che ogni *LPM* determina la concentrazione media in un dominio di calcolo sovrapponendo ad esso una griglia Euleriana costituita da un insieme di celle identiche e, idealmente, ad ogni *time-step* determina la concentrazione media in ogni cella come rapporto tra la somma della massa attribuita a ciascuna particella presente durante il *time step* in quella cella pesata per la frazione di tempo spesa dalla particelle entro la stessa. La strategia in questione, una volta determinato alla fine del *time step* il campo medio di concentrazione, ne determina numericamente i gradienti entro ogni cella della griglia Euleriana ed ipotizza che al centro della cella venga generata una particella di varianza a cui viene attribuita una quantità di varianza pari a quanto previsto dalla (23.115b). Così facendo, comunque, il numero di particelle di varianza sarebbero pari al numero di celle del dominio Euleriano considerato, quindi molto numerose, cosa che comporta elevati tempi di calcolo. Per ridurre il numero, Manor (2014) osserva che ai fini pratici quando si è interessati alla molestia olfattiva o a problematiche tossicologiche ciò che è rilevante non è la varianza in quanto tale, bensì l'intensità di concentrazione, cioè il rapporto tra la deviazione standard e la concentrazione media. Tenendo conto di questa osservazione, viene definita per ogni cella del dominio Euleriano una Intensità Normalizzata di Varianza da attribuire all'ipotetica particella che dovrebbe essere generata nella cella stessa definita come:

$$Q_n(x, y, z) = \frac{\sqrt{Q_v(x, y, z)}}{\bar{C}(x, y, z)} \quad [23.117a]$$

e decisamente parente dell'intensità di fluttuazione. Una volta noto $Q_n(x,y,z)$ per tutte le N celle del dominio, si procede ad un loro SORT discendente e si scelgono come particelle di varianza da emettere le prime M della lista tali per cui il parametro seguente:

$$f = \frac{\sum_{i=1}^M Q_n(i)}{\sum_{i=1}^N Q_n(i)} \quad [23.117b]$$

risulti superiore ad un valore prefissato (per esempio 0.97). Così facendo vengono generate solo le particelle più significative che trasportano la varianza.

Infine, va considerato il fatto che un *LPM* in genere produce un campo di concentrazione media piuttosto irregolare e se per il calcolo della concentrazione media si utilizza la tecnica del *box-counting* l'irregolarità del campo è tipicamente inversamente proporzionale al numero di particelle rilasciate nel modello. Tuttavia, un campo di concentrazione media irregolare pone problemi nella stima dei gradienti spaziali di concentrazione necessari per l'attribuzione della varianza alle particelle di varianza. Probabilmente una strategia da utilizzare è impiegare il metodo del *kernel* (si veda al capitolo 22) per il calcolo della concentrazione media così da assicurare *all'origine* la regolarità del campo medio e quindi dei relativi gradienti spaziali.

c) Aspetti Implementativi

Convienne, a questo punto, presentare gli aspetti implementativi del metodo proposto che, come si noterà immediatamente, rappresenta solo un'estensione, anche se importante, di un normale *LPM*. In pratica il modello, che contemporaneamente stimerà, in ogni cella di un reticolo Euleriano regolare che si sovrappone all'intero dominio di calcolo, la concentrazione media, la varianza e l'intensità di concentrazione delle K sostanze odorogene emesse dalle diverse sorgenti emittenti opererà secondo i passi seguenti:

1. si stabilisca quale tra le funzioni di densità di probabilità (*PDF*) considerate meglio rappresenti statisticamente il processo stocastico $C_k(t)$, cioè la concentrazione istantanea dovuta a ciascuna delle K sorgenti emittenti. Per semplicità ed anche per mancanza di informazioni specifiche è necessario che la scelta valga per tutte le K sostanze considerate e che si ricada o in una distribuzione Log-Normale o in una distribuzione di Weibull o ad una distribuzione Gamma. Questa scelta, per quanto detto, verrà adottata anche per la distribuzione di probabilità relativa alla concentrazione istantanea complessiva in ogni reticolo del dominio di calcolo;
2. ad ogni *time-step* si determinino (o si acquisiscano) i campi tridimensionali relativi alle componenti medie del moto, alle relative varianze ed il campo tridimensionale del tasso medio di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta. Fatto ciò, si determini il campo tridimensionale dei Tempi Lagrangiani di scala;
3. si emettano le nuove particelle di massa dalle diverse sorgenti presenti ed attive nel dominio di calcolo attribuendo ad esse, tra l'altro, la massa delle K specie chimiche odorogene o tossiche emesse dalla sorgente da cui viene emessa la singola particella;
4. queste particelle e quelle già presenti all'interno del dominio di calcolo (emesse nei *time-step* precedenti e non uscite definitivamente dai bordi laterali e dal bordo superiore del dominio di calcolo) vengano mosse durante il *time-step* corrente in accordo con il sistema stocastico (23.113). Il coefficiente di *drift* ed il coefficiente di diffusione presente nelle tre equazioni di Langevin (una per ciascuna componente del moto) assumeranno la forma funzionale adatta alle condizioni turbolente in cui si viene a trovare il *PBL* nelle situazioni considerate. Questo è il tipico passo di un normale Modello Lagrangiano a Particelle dedicato al solo calcolo della concentrazione media;

5. si verifichi quali particelle escono dalle frontiere laterali del dominio di calcolo e si escludano da ogni analisi successiva. Le particelle che invece interagiscono con la frontiera superiore ed inferiore del dominio di calcolo verranno riflesse con meccanismi tipici del particolare *LPM* impiegato;
6. si calcoli al centro di ogni cella del reticolo Euleriano sovrapposto al dominio di calcolo il valore della concentrazione media C_m^k di ognuna delle K sostanze ottenendo tanti campi tridimensionali di concentrazione media quante sono le sostanze odorigene considerate. Noti questi campi, si stimi numericamente (per esempio impiegando il metodo alle differenze finite in cui le derivate spaziali vengono approssimate con uno schema centrale oppure impiegando la Trasformata di Fourier) il campo dei gradienti di concentrazione media per ognuna di queste sostanze. Se si considera la relazione (23.115b) che descrive il termine di sorgente della varianza di una generica sostanza, si nota come i gradienti locali di concentrazione media debbano essere non negativi dovendo attribuire alla particella di varianza un carico di varianza positivo. Pertanto, la differenziazione dei campi spaziali di concentrazione media dovrà aver luogo dopo aver regolarizzato questi campi medi, filtrando le eventuali irregolarità ad alta frequenza presenti e non generando particelle se i gradienti locali di concentrazione media sono non positivi;
7. si determini in ogni cella il valore Q_n^k della sorgente di varianza per ogni sostanza odorigena o tossica. Per ognuna di esse, noti questi valori, si esegua un loro SORT discendente e si individuino le M particelle (dove il numero M è stato definito a priori) che trasportano la varianza da emettere come le prime M della lista ordinata. Questa operazione dovrà essere ripetuta per tutte le K sostanze odorigene;
8. tali particelle di varianza vengono emesse e trasportate nello spazio impiegando sempre le relazioni (23.115a) con i medesimi coefficienti di *drift* e di dispersione usati per le vere particelle di massa emesse. Tuttavia, le particelle che detengono varianza durante il *time step* la dissipano secondo la relazione:

$$\frac{d\bar{c}^2}{dt} = -\frac{\bar{c}^2}{t_d} \quad [23.118a]$$

Se una particella che trasporta varianza possiede una *vita* superiore a due o tre volte il Tempo Lagrangiano di Scala, essa viene ritenuta non influente ai fini pratici e perciò eliminata dal dominio;

9. al termine del *time-step* di durata complessiva Δt , in maniera analoga a quanto fatto per la concentrazione media, si calcoli in corrispondenza ad ogni cella il valore della varianza per ogni sostanza odorigena considerata. Dato che le particelle di varianza, a differenza delle particelle di massa, non possono essere attribuite ad una specifica sorgente emittente, l'unica possibilità pratica di determinare la varianza totale della concentrazione della sostanza k -esima è quella che, nota la quantità di varianza $Q_{v,j}^k$ trasportata da una generica particella j -esima presente per un tempo Δt_j entro la cella in questione, la varianza totale per la generica sostanza k caratteristica della cella risulti pari a:

$$\sigma_{ck}^2 = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N Q_{v,j}^k \cdot \frac{\Delta t_j^k}{\Delta t} \quad [23.118b]$$

dove V è il volume complessivo della cella. Si ripeta tutto ciò per tutte le celle che costituiscono il dominio di calcolo e per tutte le sostanze considerate;

10. al termine della sequenza dei passi 2-8 si è giunti alla stima della concentrazione media e della varianza in ognuna delle celle del dominio e per ognuna delle K specie odorigene o tossiche considerate. È quindi immediato determinare in corrispondenza ad ogni cella

del dominio l'intensità di concentrazione per le K specie;

11. una volta stabilito il tipo di funzione di densità di probabilità da utilizzare, si determini il valore della concentrazione di picco per ciascuna sostanza considerata e per ogni cella del dominio, impiegando uno dei metodi proposti al punto 23.3.

Per concludere, si vede immediatamente come questa proposta modellistica si integri in maniera naturale nella filosofia tipica di un *LPM* e consenta la realizzazione di un efficiente Modello Lagrangiano a Particelle unico che calcola contemporaneamente i valori medi di concentrazione, le varianze e i valori di picco. Tale modello, a differenza delle realizzazioni sviluppate nell'ambito di una filosofia prettamente Gaussiana, è adatto a trattare anche situazioni caratterizzate da un complesso quadro emissivo e/o da una complessità sia orografica che meteorologica.

d) Metodologie Semplificate

A differenza di Manor (2014), Oettl e Ferrero (2017) sono partiti considerando l'equazione Eulariana della varianza non steady-state ed hanno valutato l'importanza relativa dei vari termini presenti in questa relazione basandosi su considerazioni derivanti dalle misure disponibili. Il risultato ottenuto è che il termine di trasporto può essere sempre ragionevolmente trascurato, rendendo di fatto questa equazione indipendente dal campo di moto medio. Il termine di diffusione turbolenta a prima vista non sembrerebbe trascurabile, anche se di fatto ha l'effetto di ridurre in maniera non rilevante il termine di sorgente. In pratica, trascurare il termine di trasporto e di diffusione turbolenta, non sembrerebbe produrre effetti drammatici nel modello. Sulla base di queste considerazioni, gli Autori hanno ottenuto la (23.112) alla più semplice forma seguente:

$$\frac{d\overline{c^2}}{dt} = 2\sigma_{ui}^2 T_{Li} \left(\frac{\partial \overline{C}}{\partial x_i} \right)^2 - \frac{\overline{c^2}}{t_d} \quad [23.119a]$$

Come si nota immediatamente, questa è una relazione locale, nel senso che per conoscere l'evoluzione nel tempo della varianza in un punto del dominio è necessario conoscere solo variabili relative al punto stesso e non relative ad altri punti del dominio. Ciò comporta che non è più necessario mettere in atto una simulazione *LPM* per le particelle di varianza. In pratica, se si ipotizza di suddividere il dominio di calcolo in celle, ad ogni istante in ogni cella caratterizzata da un ben preciso gradiente di concentrazione media la varianza evolve secondo la (23.119a) che può essere discretizzata come:

$$\overline{c^2}(t + \Delta t) = \overline{c^2}(t) \cdot \exp \left[-\frac{\Delta t}{t_d} \right] \quad [23.119b]$$

La relazione differenziale ordinaria (23.119a) può essere risolta analiticamente ottenendo:

$$\overline{c^2}(t) = 2\sigma_{ui}^2 T_{Li} \cdot t_d \cdot \left(\frac{\partial \overline{C}}{\partial x_i} \right)^2 \cdot [1 - \exp(-t/t_d)] \quad [23.119c]$$

la cui soluzione stazionaria è:

$$\overline{c^2}(t) = 2\sigma_{ui}^2 T_{Li} \cdot t_d \cdot \left(\frac{\partial \overline{C}}{\partial x_i} \right)^2 \quad [23.119c]$$

Questa equazione è una semplice equazione algebrica completamente nota una volta noto il gradiente del campo medio di concentrazione ed i tempi Lagrangiani di scala. Ferrero e al. (2020) asseriscono che per applicazioni pratiche l'approssimazione (23.119c) sia più che accettabile. L'accettare questa semplificazione fa sì che il modello per la determinazione oraria del picco di concentrazione possa ridursi ai passi seguenti:

Passo 1: si impiega un normale modello Lagrangiano a Particelle per la determinazione del

campo medio della concentrazione della sostanza considerata. Si noti che, a questo punto, la concentrazione media delle sostanze d'interesse può essere ottenuta non solo con *LPM* ma anche con un qualsiasi dei modelli trattati al Capitolo 19, 20 e 21;

Passo 2: avendo suddiviso a priori il dominio di calcolo in celle, si determina in ogni cella il gradiente della concentrazione media, le deviazioni standard ed il Tempi Lagrangiani di Scala di ogni componente del moto;

Passo 3: in ogni cella la varianza è stimabile mediante la relazione (23.119c).

Passo 4: una volta scelta una *PDF* a due parametri (Weibull o Gamma) con cui rappresentare le caratteristiche statistiche locali della concentrazione istantanea, se ne determinano i parametri dal valore medio e dalla varianza di concentrazione di ogni singola cella e la concentrazione di picco.

Di fatto, se si adotta questa semplificazione, il calcolo della varianza della concentrazione costituisce un *post-processing* dei campi medi calcolati.

23.4.6 MODELLI MICROMIXING

Nel trattare la molestia olfattiva ed altri problemi di interesse pratico, è necessario alla fine conoscere almeno come la concentrazione istantanea di una sostanza passiva, chimicamente reattiva o meno, emessa da un certo numero di sorgenti, varia nello spazio e nel tempo; in sostanza sarebbe necessario conoscere le proprietà statistiche del processo stocastico *concentrazione istantanea*. Ciò equivale alla ricerca della funzione di densità di probabilità specifica di questo processo stocastico. Se questa funzione di densità di probabilità fosse nota in ogni punto dello spazio e nel tempo, si potrebbero stimare tutti gli indicatori statistici di interesse ed anche i picchi di concentrazione, definiti come opportuni percentili utilizzando le relazioni Lagrangiane di dispersione. Questo ambizioso obiettivo può essere raggiunto (spendendo molta energia, improponibile in una situazione di una complessità paragonabile a quella reale) impiegando modelli Euleriani DNS oppure modelli LES anche se questa strada per ora non può essere impiegata in situazioni di interesse pratico per le elevate esigenze di calcolo necessarie.

Un metodo alternativo può essere individuato in quei modelli noti come *Modelli PDF* e descritti dettagliatamente al Capitolo 12 del libro di Pope (2000). Rimandando al riferimento citato per i dettagli, è possibile comunque in questa sede dare alcuni cenni che illustrino almeno l'essenza del metodo generale (Cassiani e al., 2005a, b). In sostanza, invece di scrivere le equazioni di Navier-Stokes e le altre equazioni Euleriane di conservazione nel modo consueto, che vede in queste equazioni direttamente la presenza delle variabili fisiche istantanee (le componenti Euleriane del moto, la concentrazione istantanea, ecc.), le equazioni utilizzate da questa tipologia di modelli vedono come variabile la *funzione di densità di probabilità* $f_{cu}(x,y,z,t)$ che è la *PDF* congiunta *one-point one-time* per la velocità istantanea $\mathbf{u}$ e per la concentrazione istantanea c . In sostanza, adottando per semplicità una prospettiva Lagrangiana, questa *PDF* quantifica la probabilità che una particella possieda in un istante t ed in un punto $\mathbf{x}$ dello spazio un determinato valore di concentrazione e di velocità. Senza entrare nei dettagli, l'equazione Euleriana che ne consegue risulta essere del tipo:

$$\frac{\partial f_{cu}}{\partial t} + u_i \frac{\partial f_{cu}}{\partial x_i} + C(f_{cu}) = -A(f_{cu}, u_i, p, \nu) - B(f_{cu}, c, \Gamma) \quad [23.120a]$$

dove con u_i vengono indicate le tre componenti cartesiane istantanee del moto, con ν la viscosità del fluido (nel caso specifico, l'aria del *PBL*) e con Γ la relativa diffusività molecolare. Il terzo membro di sinistra, scritto in maniera sintetica, rappresenta la chimica che ha luogo entro il fluido turbolento e che coinvolge la sostanza considerata. Il primo termine di destra rappresenta, invece, gli effetti combinati degli stress viscosi e dei gradienti di pressione. Infine, l'ultimo termine di

destra rappresenta l'effetto di rimescolamento derivante dall'azione congiunta della turbolenza e della diffusività molecolare. Nei riferimenti citati, si evidenzia come:

- nel caso delle problematiche di molestia olfattiva e di rischio tossicologico, il terzo termine di sinistra può essere completamente ignorato;
- la variabilità temporale, il trasporto e l'azione dovuta agli stress viscosi ed ai gradienti di pressione possono essere convenientemente modellizzati adottando i metodi propri di un convenzionale Modello Lagrangiano a Particelle;
- l'ultimo termine di destra, che rappresenta la causa della presenza delle fluttuazioni di concentrazione deve essere opportunamente parametrizzato e costituisce la chiusura dell'intero modello. Al di là della scelta funzionale per rappresentare questo termine (scelta che indicheremo col nome di *Chiusura Micromixing*), è necessario che tale parametrizzazione rispecchi il fatto che il rimescolamento locale dovuto alla diffusività molecolare agisca sulla concentrazione istantanea locale in modo da farla tendere (*rilassare*) ad un opportuno valore medio locale. La forma più consueta di una Chiusura Micromixing è la seguente:

$$B(f_{cu}, c, \Gamma) = - \frac{c(x, y, z, t) - \bar{C}}{\tau_m} \quad [23.120b]$$

dove $\bar{C}$ è un opportuno *valore medio locale* (di cui si tratterà nel seguito e che definisce il tipo di logica di *micromixing* che viene adottata) e τ_m un tempo di rilassamento anch'esso da definire.

Questo tipo di modello è estesamente applicato in molti calcoli ingegneristici (soprattutto nell'ambito della chimica della combustione) ed è stato recentemente esteso allo studio delle fluttuazioni di concentrazione nel *PBL* e delle reazioni chimiche che ivi hanno luogo. In termini operativi generali, un modello di questo genere è costituito logicamente da una parte che si incarica di trasportare e diffondere lo scalare nel fluido turbolento (nel caso specifico, il *PBL*) e da una parte che realizza effettivamente il *micromixing* locale.

Nonostante l'evidente complessità del metodo proposto, se si introducono in questo approccio opportune semplificazioni, quello che si ottiene è ciò che viene indicato come Modello di Micromixing. Il lavoro pionieristico di Sawford (2004), limitato al caso in cui la turbolenza era omogenea, ha dato il via ad un approfondimento sostanziale del tema che ha condotto alla formulazione ed alla realizzazione di modelli di complessità relativamente limitata, capaci però di trattare situazioni di interesse pratico, anche relative alla problematica della molestia olfattiva e al rischio tossicologico. Alcuni esempi di lavori dedicati a questa famiglia di modelli sono i lavori di Luhar e Sawford (2005a; 2005b), di Cassiani e al. (2005a; 2005b), di Dixon e Tomlin (2007), di Postma e al. (2011a, 2011b), di Amicarelli e al. (2011, 2012), di Leuzzi e al. (2012) e di Marro e al. (2018).

Tutte questi lavori citati, in un modo o nell'altro, cercano una soluzione della (23.120a) con tecniche numeriche. Una notevole eccezione è costituita dal lavoro di Bertagni e al. (2019) in cui si è trovata una soluzione di fatto analitica per questa equazione del trasporto della *PDF*. In particolare, gli Autori hanno derivato una relazione analitica per la varianza della concentrazione di una sostanza passiva, senza bisogno di un approccio numerico o empirico, ed hanno mostrato come la soluzione trovata sia in ottimo accordo con le evidenze sperimentali.

23.4.6.1 Formulazione del Modello Micromixing

La maggior parte delle implementazioni del Modello di Micromixing operano da una visuale Lagrangiana campionaria ed ipotizzano di considerare un numero elevato di particelle di aria, uniformemente distribuite nello spazio (in pratica nel dominio di calcolo) all'istante iniziale,

caratterizzate individualmente da un vettore di fluttuazione di velocità $\mathbf{u}$, rispetto al moto medio delle masse d'aria $\mathbf{U}$, da una posizione $\mathbf{x}$ e da una concentrazione istantanea c . Quest'ultimo attributo della particella è assente in un normale *LPM* ed è peculiare dei Modelli di Micromixing. Tutte queste particelle uniformemente distribuite nello spazio di fatto simulano l'aria del *PBL indisturbata* dalle possibili emissioni attive. È con queste particelle che le particelle emesse dalle diverse sorgenti *interagiranno* scambiandosi una parte della massa dell'inquinante emesso. È dunque intuitivo che il numero di particelle Lagrangiane considerate in questo tipo di modello deve essere notevolmente superiore al numero normalmente richiesto da un *normale LPM*, che si pone come obiettivo la ricostruzione della sola concentrazione media.

Ad un istante iniziale t_0 , tutte le particelle d'aria possiedono una concentrazione istantanea nulla, tranne quelle che vengono emesse dalle sorgenti attive nel dominio di calcolo. Negli istanti successivi, tutte le particelle che transitano nei pressi delle emissioni acquistano una concentrazione proporzionale al tasso delle stesse e tutte le altre interagiscono tra loro scambiandosi una porzione di massa della sostanza passiva. Alcune perderanno massa e quindi diminuiranno la propria concentrazione, mentre altre acquisteranno massa sulla base del valore medio locale di concentrazione presente nel punto in cui si trova ogni singola particella.

Col passare del tempo, le varie particelle in movimento stocastico entro il dominio di calcolo mutano la propria velocità $\mathbf{V}$ e la propria posizione $\mathbf{x}$ in accordo con l'equazione di Langevin e con l'equazione cinematica che determina la posizione delle particelle in funzione della propria velocità. Queste due equazioni stocastiche sono quelle consuete di un modello *LPM* e trattano le singole particelle come entità che non interagiscono tra loro. Dato che è sempre possibile sostituire al vettore velocità totale $\mathbf{V}$ di una particella la somma della velocità Euleriana Media $\mathbf{U}$ delle fluttuazioni turbolente $\mathbf{u}$, l'equazione di Langevin del movimento si riferirà al vettore stocastico delle fluttuazioni u_j . A queste equazioni si aggiunge, poi, un'ulteriore equazione, in linea di principio anch'essa stocastica, che descrive quantitativamente il *micromixing*, cioè il trasferimento di massa da una particella all'altra dovuta alla diffusione molecolare, accoppiandole indissolubilmente. In questo modo, viene di fatto modellizzato il meccanismo che determina la fluttuazione della concentrazione in ogni punto del dominio di calcolo ed in funzione del livello di turbolenza presente in quel punto.

In concreto, il modello Lagrangiano Micromixing è costituito dalle tre equazioni stocastiche di Langevin che descrivono l'evoluzione nello spazio e nel tempo delle tre componenti cartesiane delle fluttuazioni turbolente del moto di ogni particella u_i rispetto al moto medio, le tre equazioni stocastiche cinematiche che ne descrivono la posizione x_i e l'equazione stocastica che descrive l'evoluzione della concentrazione istantanea c caratteristica di ogni singola particella Lagrangiana considerata (quindi il *micromixing*). Le equazioni del modello saranno in generale le seguenti:

$$\begin{aligned} du_i &= a_i(x, u, t) \cdot dt + b_{i,j}(x, u, t) \cdot dW_j \\ dx_i &= u_i dt + U_i \\ dc &= \phi(c, x, u, t) \cdot dt + h(c, x, u, t) \cdot d\zeta \end{aligned} \quad [23.121a]$$

dove U_i è la velocità media di traslazione locale, dW_j sono dei processi di Wiener indipendenti a media nulla e varianza dt e $d\zeta$ è un altro processo di Wiener. I coefficienti a_i e $b_{i,j}$ sono i consueti coefficienti presenti in un *LPM* e dipendono dal livello di turbolenza presente nel punto in cui si trova la singola particella. Un esempio per le situazioni convettive lo si trova in Cassiani e al. (2005b). Qualunque forma si adotti per esprimere i coefficienti a_i e $b_{i,j}$, la loro quantificazione passa sempre attraverso la conoscenza del campo tridimensionale della varianza delle tre componenti del moto ed il campo tridimensionale della dissipazione media dell'energia cinetica turbolenta.

Vista la difficoltà di determinare i coefficienti appropriati per l'equazione stocastica che descrive il *micromixing*, si è visto che una sua buona approssimazione consiste nel sostituire tale equazione stocastica con un'equazione di micromixing totalmente deterministica del tipo:

$$dc = -\frac{c(x, y, z, t) - \bar{c}}{\tau_m} \cdot dt \quad [23.121b]$$

dove con $\bar{c}$ si è indicata un'opportuna concentrazione media locale e con τ_m un tempo caratteristico di *micromixing*. Se si considera, come viene fatto nelle implementazioni pratiche, un incremento temporale finito (ma piccolo) Δt , questa equazione può essere integrata analiticamente, ottenendo:

$$c(t + \Delta t) = c(t) - \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_m}\right)\right] \cdot [c(t) - \bar{c}(t)] \quad [23.121c]$$

Due possono essere le scelte possibili per la concentrazione media locale $\bar{c}$. La scelta più semplice consisterebbe nel ritenere tale media coincidente con la consueta media locale e questa scelta è nota come Modello IEM (*Interaction by Exchange with Mean*). Questo modello è di semplice applicazione pratica, visto che la media locale è il valor medio ottenuto impiegando un normale *LPM*. Tuttavia, Sawford (2004) ha evidenziato come, a rigore, l'adozione di questo modello di *micromixing* comporterebbe delle incongruenze nei risultati ottenuti che, però, sono ritenute accettabili da Dixon e Tomlin (2007) quando la realtà su cui si opera è talmente complessa da rendere impraticabili altre soluzioni. La scelta teoricamente più corretta è il cosiddetto Modello IECM (*Interaction by Exchange with Conditional Mean*) per cui la concentrazione media locale è dovuta solo a quelle particelle che possiedono caratteristiche di posizione e di velocità simili. In questo caso, il *micromixing* ha effettivamente luogo solo tra particelle (quelle dell'aria e quelle emesse dalle sorgenti attive) che possiedono le medesime caratteristiche cinematiche.

Per la giustificazione delle relazioni proposte per la determinazione del valore locale del tempo caratteristico di *micromixing* τ_m si rimanda a Cassiani e al. (2005a) e a (Luhar e Sawford, 2005b). Il risultato finale è che tale tempo caratteristico risulta dato dalla relazione:

$$\tau_m = \mu \cdot \frac{\sigma_r}{\sigma_{ur}} \quad [23.122a]$$

dove μ è una costante empirica che dipende dal tipo di turbolenza, dalla geometria della sorgente e dallo stadio di sviluppo del *plume* istantaneo (Postma e al. 2011a), mentre σ_r è la deviazione standard del *plume* istantaneo e σ_{ur} è la deviazione standard delle fluttuazioni della velocità Lagrangiana riferita ad un sistema di riferimento relativo al centroide del *plume*, dovuta ai vortici turbolenti di dimensione comparabile a quella del *plume* istantaneo (Luhar e Sawford, 2005b). In particolare:

- se σ_0 è la dimensione caratteristica della sorgente, se $\sigma^2 = 1/3 \cdot (\sigma_u^2 + \sigma_v^2 + \sigma_w^2)$ è una sorta di varianza media delle tre componenti cartesiane delle fluttuazioni di velocità e se T_L è il tempo caratteristico Lagrangiano di scala dato, come consueto, da $T_L = 2\sigma^2/(C_0\varepsilon)$, la varianza del *plume* istantaneo risulta data da:

$$\sigma_r^2 = \frac{d_r^2}{1 + (d_r^2 - \sigma_0^2)/(\sigma_0^2 + 2\sigma^2 T_L t)} \quad [23.122b]$$

dove la grandezza d_r (che è lo scarto quadratico medio tra la posizione di una coppia di particelle in un *plume* istantaneo) in condizioni di turbolenza omogenea, una volta introdotta la costante di Richardson-Obukhov C_r (pari a 0.3), risulta data dalla legge di Richardson:

$$d_r^2 = C_r \varepsilon \cdot (t_0 + t)^3 \quad [23.122c]$$

In questa relazione il tempo t_0 è funzione del livello di dissipazione di energia cinetica turbolenta ε e delle caratteristiche geometriche della sorgente secondo la relazione:

$$t_0 = [\sigma_0^2/(C_r \varepsilon)]^{1/3} \quad [23.122d]$$

La costante semiempirica μ dipende dal tipo di sorgente emittente considerata (Sawford, 2004; Luhar e Sawford, 2005a; Cassiani e al., 2005b). Se è una sorgente linea continua, $\mu_1 = (3/2)^{-1/2} = 0.82$, mentre se è una sorgente puntuale continua, essa vale $\mu_2 = 0.65$. Se, però, la turbolenza non è omogenea, allora la variazione della grandezza d_t durante un *time-step* può essere ottenuta con la relazione incrementale seguente (Cassiani e al., 2005b):

$$d_r^2(t + \Delta t) = d_r^2(t) + 3C_r \varepsilon \cdot (t_0 + t)^2 \Delta t \quad [23.122e]$$

- la deviazione standard delle fluttuazioni della velocità Lagrangiana σ_{ur} relative al bari-centro istantaneo del *plume* emesso la si ottiene poi come:

$$\sigma_{ur}^2 = \sigma^2 \left(\frac{\sigma_r}{L} \right)^{2/3} \quad [23.122f]$$

dove L rappresenta una lunghezza di scala caratteristica determinata dai vortici più energetici presenti, che può essere stimata come:

$$L = \frac{(3 \sigma^2 / 2)^{3/2}}{\varepsilon} \quad [23.122g]$$

Questa varianza non può crescere all'infinito e se $\sigma_r > L$, allora $\sigma_{ur}^2 = \sigma^2$ (Postma e al., 2011a).

È evidente come questo modello per la determinazione del tempo caratteristico di *micromixing* legghi il tempo caratteristico τ_m ad una specifica sorgente da cui è stata emessa la singola particella. Se, però, si devono considerare casi in cui sono attive numerose sorgenti emittenti, l'utilizzo di questo modo di stimare il tempo caratteristico può creare insormontabili problemi implementativi. In questo caso, risulta più adeguato il modello proposto da Dixon e Tomlin (2007) secondo cui, detta k l'energia cinetica turbolenta e α una costante numerica (posta pari a 0.75):

$$\tau_m = \alpha \frac{k}{\varepsilon} \quad [23.123]$$

Il tempo caratteristico di *micromixing* non può crescere in maniera incontrollata e, a questo proposito, Postma e al. (2011a) suggeriscono che esso non possa superare il tempo di scala caratteristico della turbolenza dato da $\tau = k/\varepsilon$. Quindi se $\tau_m > \tau$, allora $\tau_m = \tau$.

Un modo più semplice per stimare il tempo di *micromixing* è suggerito nel lavoro di Leuzzi e al. (2012) secondo cui:

$$\tau_m = \mu \left[\left(\frac{3}{2} \right)^{1/2} \frac{\sigma_0^{2/3}}{\varepsilon^{1/3}} + \sqrt{2T_L t_f} \right] \quad [23.124]$$

dove t_f è il tempo medio di volo della particella calcolato per ogni cella del dominio di calcolo e μ è una costante pari a 0.33.

L'emissione da una sorgente puntuale caratterizzata da un tasso di emissione Q nella posizione $\mathbf{x}_s$ viene simulata con particelle aventi una data concentrazione iniziale C_0 . Per calcolare tale concentrazione iniziale per una sorgente di tipo puntiforme si procede come segue:

- sia d_s il diametro di tale sorgente. Ad essa verrà associata una deviazione standard caratteristica σ_0 legata al suo diametro fisico d_s dalla relazione:

$$\sigma_0 = \mu_s d_s \quad [23.125a]$$

dove μ_s è un coefficiente numerico pari a $\sqrt{2/3}$;

- le particelle verranno emesse entro una distanza r dal punto di emissione geometrico non superiore a $5 \cdot \sigma_0$;

- esse assumeranno una concentrazione iniziale C_0 dipendente da r e da σ_0 , secondo la relazione Gaussiana:

$$C_0(r) = \frac{Q}{2\pi\sigma_0^2 U} \cdot \exp\left[-\frac{r^2}{2\sigma_0^2}\right] \quad [23.125b]$$

23.4.6.2 Implementazione tipica del modello

Nei lavori citati sono state adottate diverse implementazioni pratiche del Modello di Micromixing. Senza entrare nel dettaglio, seguendo la *filosofia* adottata da Luhar e Sawford (2005) che utilizza il modello IECM, possiamo ipotizzare che ogni passo temporale di durata T eseguito dal modello possa essere visto come costituito da un passo temporale preliminare (sempre di durata T) e da un passo temporale effettivo (anch'esso di durata T). I due passi modellistici hanno scopi diversi:

- il passo temporale preliminare si incarica di determinare sia la concentrazione media della sostanza gassosa passiva considerata che la relativa concentrazione media condizionata alla velocità delle particelle;
- il passo temporale effettivo realizza invece il vero e proprio *Micromixing* e produce, come risultato finale, il campo di concentrazione istantanea della sostanza passiva dopo il passo temporale T .

In ogni passo temporale, sia preliminare che effettivo, l'intero dominio di calcolo viene suddiviso in celle elementari (la generica cella la indicheremo come cella m -esima) avente volume $V = \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z$.

a) Passo Temporale Preliminare

Viste le finalità, questo passo operativo è in pratica un passo temporale di un normale *LPM* rappresentato dalle equazioni stocastiche che descrivono il moto e la posizione delle particelle, quindi le prime due equazioni (23.121a). Tali equazioni si applicano sia alle particelle che vengono emesse durante il passo temporale T dalle sorgenti attive che alle particelle emesse in precedenza e ancora residenti nel dominio di calcolo. La loro integrazione prevede che il passo temporale T sia suddiviso in *time-step* Δt proporzionali ai Tempi Lagrangiani di Scala locali. In particolare, se μ è una costante $\ll 1$ (per esempio $\mu = 0.02$), allora:

$$\Delta t = \mu \cdot \min[T_{Lu}, T_{Lv}, T_{Lw}] \quad [23.126a]$$

Ipotizziamo, inoltre, che ai fini del calcolo della concentrazione media e della concentrazione condizionata dalla velocità, le tre componenti della fluttuazione di velocità di una generica particella siano *quantizzate*. In pratica, la componente u di una generica particella apparterrà ad uno degli N_x intervalli di velocità prefissati e questa appartenenza sarà completamente determinata dall'indice i ($i = 1, 2, \dots, N_x$). Analogamente, ipotizziamo che le componenti fluttuanti v e w della particella possano essere entrambe quantizzate. In questo caso il numero di *bin* sia rispettivamente pari a N_y e N_z e gli indici che definiscono l'appartenenza ad uno specifico *bin* siano rispettivamente j e k .

Consideriamo ora una generica cella m . Durante il passo preliminare di durata T siano N_m le particelle totali che sono transitate nella cella m -esima, mentre siano $N_{m;i,j,k}$ le particelle che oltre ad essere transitate nella cella m -esima, hanno componenti fluttuanti di velocità appartenenti agli intervalli i, j, k . Ad ognuna di esse (che indichiamo genericamente come particella l -esima) sia associata la concentrazione $C_{l;i,j,k}$. Tale concentrazione sarà pari alla concentrazione iniziale per tutte le particelle di nuova emissione o pari alla concentrazione ottenuta al termine del passo temporale precedente. Ognuna di esse è inoltre caratterizzata da un tempo di permanenza nella cella $t_{l;i,j,k}$ non superiore a Δt . Sulla base di tutto ciò, la concentrazione media della sostanza

emessa, caratteristica della cella m -esima centrata nel punto (x,y,z) potrà essere stimata come:

$$\bar{C}(x, y, z) = \frac{1}{T \cdot N_m} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} \sum_{k=1}^{N_z} \left[\sum_{l=1}^{N_{m,i,j,k}} C_{l,i,j,k} \cdot t_{l,i,j,k} \right] \quad [23.126b]$$

mentre la concentrazione condizionata dalla velocità risulterà data dalla relazione seguente:

$$\bar{C}_{i,j,k}(x, y, z) = \frac{1}{T \cdot N_{m,i,j,k}} \sum_{l=1}^{N_{m,i,j,k}} C_{l,i,j,k} \cdot t_{l,i,j,k} \quad [23.126c]$$

Al termine del passo preliminare, risulterà quindi noto il campo spaziale della concentrazione media condizionata alla velocità necessaria alla stima del micromixing.

b) Passo Temporale Effettivo

Il Passo operativo precedente è solo un calcolo preliminare della distribuzione spaziale della concentrazione condizionata alla velocità che ora si suppone nota e valida per tutto il reale passo temporale T . All'inizio di questo intervallo di tempo, sono presenti nelle varie celle del dominio di calcolo particelle di provenienza diversa aventi ognuna un dato valore di concentrazione e caratterizzate da una storia precedente che dipende da particella a particella. Si ricordi che, all'inizio delle simulazioni, in tutto il dominio di calcolo vengono distribuite uniformemente particelle caratterizzate da una concentrazione nulla e durante il passo temporale iniziale di durata T vengono anche emesse particelle dalle sorgenti emittenti attive che progressivamente verranno coinvolte nel processo di micromixing.

Tutte queste particelle vengono mosse entro il dominio di calcolo sulla base delle prime due equazioni stocastiche (23.121a) e vengono sottoposte al *micromixing* variando la propria concentrazione secondo la terza delle relazioni (23.121a), impiegando allo scopo il campo di concentrazione condizionata dalla velocità calcolato al passo precedente. Tutto ciò viene realizzato seguendo la normale metodologia di un *LPM* ed utilizzando un *time step* Δt pari a:

$$\Delta t = \mu \cdot \min[T_{Lu}, T_{Lv}, T_{Lw}, \tau_m] \quad [23.127a]$$

Ogni particella che raggiunge il suolo o la sommità del *PBL* viene, come consueto, riflessa in maniera elastica. Inoltre, (Dixon e Tomlin, 2007), quando le particelle raggiungono il limite superiore del dominio di calcolo, vengono riflesse verso il basso in maniera elastica, ma assumendo una concentrazione nulla. Inoltre, durante il moto le particelle possono uscire dai confini laterali del dominio spaziale di calcolo. In questo caso, ad ogni particella persa ad una frontiera corrisponderà una nuova particella emessa dalla frontiera opposta, in modo tale che il numero di particelle non vari sostanzialmente entro il dominio.

Il *time-step* effettivo realizzato da questo passo operativo è di durata T . Se nella generica cella m -esima sono transitate N_m particelle ciascuna delle quali è caratterizzata da una massa C_l e da un tempo di permanenza t_l , allora la concentrazione media risulterà pari a:

$$\bar{C}_m(x, y, z) = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^{N_m} C_l \cdot \frac{t_l}{T} \quad [23.127b]$$

mentre il generico momento n -esimo (non centrato) sarà dato da:

$$\bar{C}^n(x, y, z) = \frac{1}{N} \sum_{l=1}^{N_m} \left(C_l \cdot \frac{t_l}{T} \right)^n \quad [23.127c]$$

A questo punto è immediata la determinazione del campo di concentrazione media e del campo della varianza, dell'intensità di concentrazione e di ogni altra variabile statistica di interesse.

23.4.6.3 Il Volumetric Particle Approach (VPA)

La complessità nell'applicazione di un modello di *micromixing* come quello sopra delineato consiste nel fatto di dover trattare il movimento non solo delle particelle emesse direttamente dalle sorgenti attive, ma anche di un numero rilevante di particelle che rappresentano la normale aria ambientale. Cassiani (2013) ha proposto un modello (il Modello VPA) studiato anche da Marro e al. (2018) che può essere visto inizialmente come una drastica semplificazione di un generico modello micromixing. Tuttavia, come sottolineato da Ferrero et al. (2020) e da Cassiani et al. (2020), il modello semplificato *two-particle* proposto indipendentemente da Kaplan (2014) coincide esattamente con il modello VPA che, quindi, può essere considerato anche un modello Lagrangiano *two-particle* semplificato. Dato che i risultati ottenuti sono stati estremamente soddisfacenti (come evidenziato in entrambi i lavori), questo metodo rappresenta una valida alternativa al Metodo di Micromixing tradizionale.

a) Formulazione del Modello

Il modello VPA considera l'emissione di inquinante come un'emissione continua di particelle aventi come caratteristiche fisiche la posizione nello spazio, la fluttuazione di velocità istantanea rispetto al campo di moto medio e una concentrazione iniziale attribuitagli dalla sorgente a cui viene emessa. La massa che ciascuna particella acquista all'emissione non varia durante l'evoluzione nello spazio della particella stessa e l'evoluzione della propria concentrazione viene modellizzata come *entrainment* di aria ambiente nella particella che, durante il volo, varierà una sua proprietà che può essere vista come un volume. Non è, quindi, necessario, come lo era nel modello micromixing, modellizzare nel dettaglio le particelle costituenti l'aria ambiente che qui viene vista come un'entità continua e non discreta. Consideriamo inizialmente un istante $t > t_0$ ed una generica particella p -esima che:

- al tempo t_0 aveva acquisito dalla sorgente una quantità di inquinante m_p ;
- al tempo t si trova nella posizione $\mathbf{X}^p(t)$;
- al tempo t possiede una concentrazione $C^p(t)$;
- al tempo t vede attorno a sé una concentrazione media di inquinante $\bar{C}(\mathbf{X}^p)$. In pratica, per semplificare, si può ipotizzare che sia nota la concentrazione media $(\bar{C})_c$ relativa all'intera cella del dominio di calcolo c -esima in cui si viene a trovare la particella in questione. Quindi, al tempo t il "volume" attribuito alla particella sarà:

$$V^p(t) = \frac{m_p}{C^p(t)} \quad [23.128]$$

Durante il *time-step* di durata Δt la particella seguirà una traiettoria che la porterà nella nuova $\mathbf{X}^p(t+\Delta t)$ e tale traiettoria sarà descritta, come in ogni modello Lagrangiano *one-particle*, dal sistema stocastico seguente opportunamente integrato nel time-step:

$$\begin{aligned} du_j^p &= a_j(\mathbf{X}^p, \mathbf{u}^p; t) \cdot dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot dW_j \\ dX_j^p &= X_j^p(t) + (U_j(\mathbf{X}^p, t) + du_j^p) \cdot dt \end{aligned} \quad [23.129a]$$

dove, le funzioni a e b presenti nell'equazione di Langevin assumeranno le consuete espressioni congruenti con il livello di turbolenza presente nel *PBL* (Cap. 22), dW_j sono realizzazioni indipendenti di un processo incrementale di Wiener e U_j sono le componenti locali del moto medio dell'aria. Durante il *time-step* ha luogo il *micromixing* che, pur essendo questa volta un *entrainment* di aria circostante la particella p -esima, può ancora essere modellizzato dalla relazione:

$$\frac{dC^p(\mathbf{X}_p, t)}{dt} = - \frac{C^p(\mathbf{X}_p, t) - \bar{C}(\mathbf{X}_p, t)}{\tau_m} \quad [23.129b]$$

che integrata nel time-step assume la forma:

$$C^p(t + \Delta t) = C^p(t) - \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta t}{\tau_m}\right)\right] \cdot (C^p(t) - \bar{C}(X^p)) \quad [23.129c]$$

Queste relazioni evidenziano, poi, come sia stato attivato un *micromixing* di tipo IEM. L'elemento innovativo del modello consiste nel ritenere che, essendo costante la quantità di sostanza posseduta dalle particelle ed avendo variato quest'ultima la propria concentrazione, è inevitabile che sia variato di conseguenza il loro *volume*. La variazione di "*volume*" della particella sarà quindi pari a:

$$V^p(t + \Delta t) = V^p(t) \cdot \frac{C^p(t)}{C^p(t + \Delta t)} \quad [23.129d]$$

Consideriamo, ora, la cella *c-esima* del dominio di calcolo di volume V_c e siano N_c le particelle che alla fine del *time-step* si vengono a trovare in questa cella. La concentrazione media di inquinante nella cella *c-esima* sarà pari a:

$$(\overline{C(t + \Delta t)})_c = \sum_{p=1}^{N_c} C^p(t + \Delta t) \cdot \frac{V^p(t + \Delta t)}{V_c} \quad [23.129e]$$

ed il momento secondo della concentrazione istantanea risulta dato da:

$$(\overline{C^2(t + \Delta t)})_c = \sum_{p=1}^{N_c} [C^p(t + \Delta t)]^2 \cdot \frac{V^p(t + \Delta t)}{V_c} \quad [23.129f]$$

Quindi la varianza della concentrazione risulta pari a:

$$(\sigma_c^2)_k = \overline{C_k^2(t)} - (\overline{C_k(t)})^2 \quad [23.129g]$$

Le semplificazioni introdotte nel modello VPA ne limitano l'applicabilità solo alla stima del campo medio di concentrazione e del campo di varianza.

Per l'applicazione pratica di questo modello è necessario conoscere ad ogni istante di interesse il campo medio del moto che può essere ottenuto o da un modello meteorologico prognostico o da una ricostruzione diagnostica del campo di vento. Inoltre, è necessario poter determinare i due coefficienti dell'equazione di Langevin, il *micromixing time scale* τ_m e la concentrazione iniziale di ogni particella. Per quanto riguarda la determinazione dei due coefficienti dell'equazione di Langevin, una volta noto il campo delle varianze delle tre componenti del moto ed il campo del tasso medio di dissipazione di energia turbolenta, si utilizzano le normali tecniche utilizzate in un modello Lagrangiano *one-point* (Cap. 22). Per quanto riguarda, invece, la determinazione di τ_m e della concentrazione iniziale, si può operare come segue.

b) Determinazione del Mixing Time Scale

Senza entrare nei dettagli per cui si rimanda a Cassiani (2013) e Marro et al. (2018), si ha che il *micromixing time scale* risulta dato, come in un normale modello *micromixing* da:

$$\tau_m = \mu \frac{\sigma_r}{\sigma_{ur}} \quad [23.130a]$$

dove σ_r è la dispersione relativa del *plume* attorno al proprio centroide e tale grandezza dipende dal livello di turbolenza presente localmente e dalle dimensioni fisiche della sorgente emittente. In particolare, se σ_u^2 è la media delle varianze delle tre componenti del moto, T_L è il Tempo Lagrangiano di scala definito come $T_L = 2\sigma_u^2/C_0\varepsilon$, σ_0 è la dimensione caratteristica della sorgente e $t_0 = (\sigma_0^2/C_r\varepsilon)^{1/3}$, si ha che:

$$\sigma_r^2 = \frac{d_r^2}{1 + (d_r^2 - \sigma_0^2)/(\sigma_0^2 + 2\sigma_u^2 T_L t)} \quad [23.130b]$$

dove:

$$\begin{aligned} d_r^2(t=0) &= \sigma_0^2 \\ d_r^2(t+\Delta t) &= d_r^2(t) + 3C_r \varepsilon(t_0+t)^2 \Delta t \end{aligned} \quad [23.130c]$$

Una volta definito la *Eulerian Integral Length Scale* come:

$$L = \frac{(3\sigma_u^2/2)^{3/2}}{\varepsilon} \quad [23.130d]$$

se $\sigma_r > L$, allora $\sigma_{ur} = \sigma_r$, altrimenti:

$$\sigma_{ur}^2 = \sigma_u^2 \left(\frac{\sigma_r}{L} \right)^{2/3} \quad [23.130e]$$

Seguendo Marro et al. (2018), $C_0 = 4,5$, $C_r = 0.3$ e $\mu = 0.54$.

c) La concentrazione iniziale delle particelle

L'ultimo problema da affrontare per poter utilizzare effettivamente il modello VPA è la determinazione della concentrazione iniziale C_0 da attribuire ad ogni particella emessa da una delle sorgenti attive. Questo problema, di notevole importanza e che può condizionare pesantemente i risultati finali, è ben poco trattato nei riferimenti bibliografici, che comunque anch'essi sono particolarmente scarsi. Qui di seguito si farà riferimento a Marro et al. (2018).

Per prima cosa è necessario definire una dimensione caratteristica della sorgente. Di fatto gli Autori hanno ipotizzato la possibilità di definire sempre un “*diametro equivalente della sorgente*” d_s . Per una ciminiera non ci sono ambiguità. Per altri tipi di sorgenti la scelta non è immediata e non vengono dati suggerimenti operativi sufficienti. Comunque, se è possibile dare un valore a d_s , la *dimensione caratteristica della sorgente* σ_0 viene definita come:

$$\sigma_0 = \sqrt{2/3} d_s \quad [23.131a]$$

Se poi Q è il tasso di emissione della sorgente ($\text{g} \cdot \text{s}^{-1}$), allora viene suggerito che la concentrazione iniziale da attribuire alla particella emessa sia:

$$C_0 = \frac{Q}{\frac{\pi}{4} (12\sigma_0^2) U} \quad [23.131b]$$

dove U è la velocità orizzontale media del vento al punto di emissione.

Un altro modo per la stima di C_0 è il seguente. Per semplicità, ipotizziamo di considerare una sorgente puntuale (ciminiera) di diametro d_s che emette una sostanza gassosa passiva con tasso di emissione Q e con una velocità verticale W . Se si ignora l'allargamento verticale iniziale del *plume* emesso, in un *time-step* Δt viene emesso un volume di gas pari a:

$$\Gamma = \pi \frac{d_s^2}{4} W \cdot \Delta t \quad [23.131c]$$

In questo volume è presente complessivamente la quantità di sostanza passiva gassosa M pari a:

$$M = Q \cdot \Delta t \quad [23.131d]$$

Quindi, se durante il *time-step* Δt ipotizziamo che l'emissione sia ripartita in N particelle, a ciascuna di esse potrà essere attribuita una concentrazione iniziale C_0 pari a:

$$C_0 = \frac{M}{\Gamma \cdot N} = \frac{4Q}{\pi d_s^2 \cdot W \cdot N} \quad [23.131e]$$

ed un volume iniziale V_0 dato da:

$$V_0 = \frac{\pi d_s^2}{N \cdot 4} W \cdot \Delta t \quad [23.131f]$$

Il Modello VPA ha la limitazione teorica di poter riprodurre correttamente solo la concentrazione media e la relativa varianza. Tuttavia, Marro e al. (2018) hanno sottolineato come

dalle misure sperimentali, in particolare da quelle raccolte da Nironi e al. (2015), sia chiaro che le proprietà statistiche della concentrazione istantanea siano ben descritte da una Distribuzione Gamma. Quindi, una volta nota col Modello VPA la concentrazione media e la varianza di concentrazione, è immediatamente noto anche il valore dell'intensità di concentrazione i_c in ogni punto (cella) del dominio di calcolo. Quindi il fatto che la distribuzione Gamma descrive realisticamente la concentrazione istantanea, comporta che la stima della *Skewness* e la *Kurtosis* possano essere ottenute come:

$$\begin{aligned} Sk &= (2i_c)^{1/3} \\ Kurt &= 1.5Sk^2 + 3 \end{aligned} \quad [23.131g]$$

Questa estensione del Modello VPA alla stima della *Skewness* e della *Kurtosis* prende il nome di *Modello VPI* (Marro e al., 2018).

23.4.7 MODELLI A DUE PARTICELLE

Per descrivere operativamente in termini Lagrangiani campionari la dispersione media di una sostanza passiva (non reattiva chimicamente) emessa nel *PBL* turbolento si può utilizzare un Modello Lagrangiano a Particelle. Sostanzialmente ciò consiste nell'ipotizzare che dalla sorgente vengano emesse delle porzioni di fluido che si muovono indipendentemente una dall'altra, costituendo ciascuna una realizzazione distinta ed indipendente. La velocità $\mathbf{u}$ e la posizione $\mathbf{x}$ di ciascuna particella congiuntamente costituiscono un processo Markoviano continuo e si ottengono integrando il sistema di equazioni differenziali stocastiche:

$$\begin{aligned} du_i &= a_i(\mathbf{x}, \mathbf{u}, t)dt + \sqrt{C_0\varepsilon} \cdot dW_j(t) \\ dx_i &= u_i dt \end{aligned} \quad [23.132]$$

Le singole particelle percorrono nel tempo una traiettoria nello *spazio delle fasi* che è costituito dallo spazio Euclideo tridimensionale delle posizioni e dallo spazio tridimensionale delle velocità. Dall'insieme delle traiettorie delle diverse particelle si ottiene il campo medio di concentrazione. Un modello che opera in questo modo viene chiamato Modello Lagrangiano *one-particle* (*LPM1p*). Il fatto che ciascuna particella emessa sia indipendente dalle altre impedisce di descrivere le fluttuazioni della concentrazione. Per poter descrivere ciò, è necessario tener conto del fatto che esiste all'emissione una correlazione tra le varie particelle emesse che condiziona il loro moto. In sostanza, il movimento di una particella emessa non è indipendente dal moto delle altre particelle emesse e questa correlazione tra particelle diminuisce con il trascorrere del tempo, fino a scomparire a grandi distanze dal punto di emissione. Solo tenendo conto di ciò è possibile ricostruire la statistica del moto delle particelle e quindi la statistica della concentrazione e non solo la concentrazione media. Allo stato attuale della ricerca è stato formulato da Thomson (1990) un modello che ipotizza di considerare l'emissione non di particelle singole indipendenti, ma di coppie di particelle in cui ognuna delle due particelle che costituiscono la coppia si muove condizionata dalla presenza dell'altra. In questo modo il modello proposto, oltre ad essere in grado di ricostruire la concentrazione media della sostanza emessa, è in grado anche di determinare il campo di varianza. La limitazione di questo modello, che indichiamo col nome di Modello Lagrangiano a Due Particelle (*LPM2p*) sta nel fatto che esso è valido solo in condizioni omogenee ed isotrope. Qui di seguito viene descritto molto sinteticamente il modello di Thomson (1990) ed alcune semplificazioni ed estensioni interessanti.

23.4.7.1 Il Modello a Due Particelle di Thomson (1990)

Il modello considera un *PBL* in condizioni isotrope e la ragione principale di questa sostanziale limitazione sta nel fatto che solo per una turbolenza isotropa ad oggi esiste una conoscenza (teorica e sperimentale) sufficiente delle varie statistiche che descrivono la correlazione tra velocità e posizione delle due particelle di una coppia. In condizioni di isotropia ogni direzione è equivalente

e per ogni direzione la varianza della velocità Euleriana sarà la stessa e pari a σ^2 , mentre il tasso medio di dissipazione dell'energia cinetica turbolenta sarà pari a ε .

In queste condizioni di completa turbolenza, l'emissione di una sostanza gassosa qualsiasi viene schematizzata con l'emissione in aria di coppie indipendenti di particelle identiche ed ogni coppia rappresenta una realizzazione indipendente del fenomeno di diffusione turbolenta. In ogni realizzazione, lo spostamento delle due particelle è spazialmente correlato e la correlazione dipende dalla separazione $\mathbf{r}$ (che è a priori un vettore) tra le due particelle e dalla lunghezza integrale L che caratterizza localmente il campo di turbolenza. Si ricordi che:

$$L = \frac{\sigma^3}{\varepsilon} \quad [23.133]$$

All'emissione e negli istanti successivi la separazione tra le due particelle è piccola (in particolare è molto inferiore a L) ed il loro moto relativo è determinato dai vortici di dimensioni non superiori a L che possono essere considerati localmente isotropi. Le due particelle della coppia si influenzano reciprocamente ed il loro movimento è altamente correlato. A grande distanza dal punto di emissione, però, la separazione tra le particelle della coppia diventa molto elevata ed il loro movimento ben poco correlato e può essere descritto efficacemente da un *LPM1p*.

Dal punto di vista matematico il modello di Thomson (1990) ipotizza di descrivere il movimento della coppia di particelle che costituisce nel suo complesso un processo stocastico Markoviano per la velocità delle due particelle della coppia e per le relative posizioni, processo completamente descritto dalle equazioni differenziali stocastiche seguenti:

$$\begin{aligned} du_i^{(k)} &= A_i^{(k)} dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} \cdot dW_i \\ dx_i^{(k)} &= u_i^{(k)} dt \end{aligned} \quad [23.134a]$$

L'apice k rappresenta la particella della coppia (e può avere valori 0 1 o 2), mentre il pedice i rappresenta la direzione ($i = 1, 2, 3$). Inoltre, come consueto, con dW_i si sono indicate realizzazioni indipendenti del processo stocastico incrementale di Wiener. In sostanza, il sistema di equazioni stocastiche (23.134a) è costituito da sei equazioni di Langevin per le componenti del moto della coppia e da sei equazioni cinematiche per la loro posizione nello spazio. Quindi queste equazioni stocastiche simulano una realizzazione della traiettoria di entrambe le particelle della coppia in uno spazio delle fasi che ora possiede 12 dimensioni.

Per semplificare la notazione conviene introdurre inizialmente il vettore $\mathbf{x}$ i cui primi tre elementi sono le coordinate della prima particella e i successivi tre elementi sono le coordinate della seconda particella. Inoltre, possiamo introdurre anche il vettore $\mathbf{u}$ che è un vettore il cui primo elemento è il vettore velocità della prima particella ed il secondo è il vettore velocità della seconda. In condizioni di isotropia locale, la funzione di densità di probabilità $P(\mathbf{u}, \mathbf{x})$ è Gaussiana. La correlazione tra il movimento delle due particelle è totalmente data dai sei coefficienti, A_i che (Thomson, 1990; Sawford 1993; Borgas e Sawford 1994), almeno in linea di principio, possono essere determinati risolvendo l'equazione di Fokker-Planck associata e tenendo conto che in condizioni di isotropia locale la funzione di densità di probabilità Euleriana è Gaussiana e dipende dal tensore di varianza-covarianza *two-point* $\mathbf{V} = \langle u_i u_j \rangle$ dove l'operatore $\langle \cdot \rangle$ è il consueto operatore di media d'insieme. È facile constatare che $\mathbf{V}$ è una matrice quadrata 6x6.

I coefficienti A_i delle particelle della coppia diventano identici quando la separazione tra le particelle si annulla e statisticamente non correlati quando $r \gg L$. In generale essi sono calcolabili, una volta noto il tensore $\mathbf{V}$, risolvendo l'equazione di Fokker-Planck e richiedendo che sia verificata la Well-Mixed-Condition (Thomson 1987). Alla fine, si ottiene la relazione seguente, ricordando che gli indici i e j vanno da 1 a 6:

$$A_i = -\frac{C_0 \varepsilon}{2} (V^{-1})_{ij} u_j + \frac{1}{2} (V^{-1})_{ij} \frac{\partial V_{il}}{\partial t} u_j + \frac{1}{2} (V^{-1})_{ij} \frac{\partial V_{il}}{\partial x_k} u_j u_k \quad [23.134b]$$

Questo è in estrema sintesi il *LMP2p* proposto da Thomson. La sua limitazione principale, che

ancora oggi non ha trovato una soluzione del tutto generale, è che esso è strettamente valido solo in condizioni di isotropia locale, oltre a non essere unico, nonostante si consideri una turbolenza isotropa. Inoltre, per poterlo effettivamente utilizzare è necessario conoscere esattamente la variazione nello spazio e nel tempo dei trentasei elementi che costituiscono il tensore $\mathbf{V}$, cosa non facile. La materia è altamente complessa e la notazione da utilizzare particolarmente ermetica; ulteriori dettagli e considerazioni del tutto generali relative a questo modello sono riportati nei lavori di Sawford (1993; 2001). Ulteriori fonti bibliografiche interessanti sono Kaplan e Dinar (1989), Borgas e Sawford (1994), Cohen e Reynolds (2000) e Franzese P., M.S Borgas (2002).

23.4.7.2 Il caso Stazionario e Monodimensionale

Il lavoro di Ferrero e Mortarini (2005) tratta il problema della stima della dispersione assoluta e relativa di una sostanza gassosa chimicamente non reattiva in una sola dimensione (per esempio lungo la direzione verticale) in condizioni di turbolenza stazionaria, omogenea e isotropa impiegando il modello di Thomson (1990) opportunamente semplificato. L'importanza di questo lavoro sta nel rendere comprensibile ed effettivamente operativo questo modello anche se in una situazione altamente idealizzata. Dato che si considera una situazione stazionaria, omogenea ed isotropa, la posizione di ognuna delle due particelle della coppia sarà indicata dallo scalare x e la velocità di ciascuna particella della coppia dallo scalare u .

Il problema consiste nel descrivere l'evoluzione nello spazio e nel tempo della posizione del baricentro e della separazione di una generica coppia di particelle (che individualmente indichiamo come particella 1 e particella 2). In questo caso si può assumere che il processo stocastico congiunto della velocità delle due particelle sia un processo continuo e Markoviano. Invece di trattare le posizioni e le velocità delle due particelle conviene eseguire una trasformazione di variabili in cui si definisce la separazione Δ tra le due particelle ed il baricentro Z della coppia. Così facendo, si evidenzia senza ambiguità la dispersione relativa. Sia la posizione del baricentro che la separazione tra le due particelle sono uno scalare visto che il problema è monodimensionale e sono date dalle relazioni seguenti:

$$\begin{aligned}\Delta &= \frac{x^{(1)} - x^{(2)}}{\sqrt{2}} \\ Z &= \frac{x^{(1)} + x^{(2)}}{\sqrt{2}}\end{aligned}\quad [23.135a]$$

Come si nota, le due variabili sopra definite sono la separazione ed il baricentro delle due particelle della coppia a meno del fattore numerico $\sqrt{2}$. La velocità con cui si *muove* nello spazio (isotropo) sia il baricentro che la separazione della coppia di particelle dipenderà dalla velocità delle particelle della coppia secondo la relazione:

$$\begin{aligned}u_{\Delta} &= \frac{u^{(1)} - u}{\sqrt{2}} \\ u_Z &= \frac{u^{(1)} + u^{(2)}}{\sqrt{2}}\end{aligned}\quad [23.135b]$$

Definito il vettore posizione generalizzata $\mathbf{x} = (x_{\Delta}, x_Z)$ ed il vettore velocità generalizzata $\mathbf{u} = (u_{\Delta}, u_Z)$, si ha che il processo Markoviano che descrive il movimento assoluto e relativo della coppia di particelle formalmente è dato dalle due equazioni di:

$$\begin{aligned}du_{\Delta} &= a_{\Delta}(\mathbf{u}, \mathbf{x})dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} dW_{\Delta} \\ du_Z &= a_Z(\mathbf{u}, \mathbf{x})dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} dW_Z\end{aligned}\quad [23.135c]$$

cui si aggiungono le due equazioni stocastiche che descrivono lo spostamento nello spazio del baricentro e la separazione della coppia di particelle:

$$\begin{aligned} dx_{\Delta} &= u_{\Delta} \cdot dt \\ dx_Z &= u_Z \cdot dt \end{aligned} \quad [23.135d]$$

I due coefficiente di *drift* presenti nelle equazioni di Langevin vengono determinati impiegando l'equazione di Fokker-Planck e richiedendo che sia verificata la *Well-Mixed-Condition*. Senza entrare nei dettagli, in condizioni stazionarie, omogenee ed isotrope, si ha che per le due equazioni di Langevin i coefficienti di *drift* vengono così espressi:

$$a_i = \frac{1}{2} C_0 \varepsilon \frac{1}{P_E(\mathbf{u}, \Delta)} \frac{\partial P_E(\mathbf{u}, \Delta)}{\partial u_i} + \Phi_i \quad i = \Delta, Z \quad [23.136a]$$

dove:

$$\Phi_i = \frac{1}{2} V_{jl}^{-1} \frac{\partial V_{il}}{\partial x_k} u_j u_k + \Gamma_i \quad i, j, k = \Delta, Z \quad [23.136b]$$

e P_E è la funzione di densità Euleriana per la velocità che, in condizioni di turbolenza stazionaria, omogenea ed isotropa, risulta pari a:

$$P_E = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \det V} \cdot \exp\left(-\frac{1}{2} u_i V_{ij}^{-1} u_j\right) dx_Z = u_Z \cdot dt \quad i, j = \Delta, Z \quad [23.136c]$$

In queste relazioni compare il tensore $\mathbf{V}$ di varianza-covarianza che è completamente definito dalla covarianza tra le velocità del baricentro e della separazione. In particolare, indicando con $\langle \dots \rangle$ l'operatore media d'insieme, si ha che:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} \langle u_{\Delta} u_{\Delta} \rangle & \langle u_{\Delta} u_Z \rangle \\ \langle u_Z u_{\Delta} \rangle & \langle u_Z u_Z \rangle \end{bmatrix} \quad [23.137a]$$

dove gli elementi che lo costituiscono possono così essere espressi in funzione della velocità $u^{(1)}$ e $u^{(2)}$ delle due particelle che costituiscono la coppia:

$$\begin{aligned} \langle u_{\Delta} u_{\Delta} \rangle &= \langle u^{(1)} u^{(1)} \rangle - \langle u^{(1)} u^{(2)} \rangle \\ \langle u_Z u_Z \rangle &= \langle u^{(1)} u^{(1)} \rangle + \langle u^{(1)} u^{(2)} \rangle \\ \langle u_{\Delta} u_Z \rangle &= \langle u_Z u_{\Delta} \rangle = 0 \end{aligned} \quad [23.137b]$$

La matrice che definisce il tensore $\mathbf{V}$ di varianza-covarianza è quindi diagonale e ciò rappresenta una grande semplificazione rispetto al caso generale. Inoltre, in condizioni di turbolenza omogenea ed isotropa, si ha che:

$$\begin{aligned} \langle u^{(1)} u^{(1)} \rangle &= \sigma^2 \\ \langle u^{(1)} u^{(2)} \rangle &= \sigma^2 \cdot f(\Delta) \end{aligned} \quad [23.137c]$$

dove $f(\Delta)$ è la funzione di correlazione longitudinale della velocità. Essa dipende dalla separazione Δ tra le due particelle e da una opportuna lunghezza di scala l secondo la relazione seguente:

$$f(\Delta) = 1 - \left(\frac{\Delta^2}{\Delta^2 + l^2} \right) \quad [23.137d]$$

A sua volta, la lunghezza di scala l è data da:

$$l = \sigma^3 / \varepsilon \sqrt{2} \quad [23.137e]$$

Sulla base di tutto ciò è facile verificare che il tensore $\mathbf{V}$ risulta espresso dalla semplice relazione:

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} 1 - f(\Delta) & 0 \\ 0 & 1 + f(\Delta) \end{bmatrix} \quad [23.137f]$$

Sostituendo questa relazione nella relazione che esprime i due coefficienti di *drift* si ottiene che:

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_\Delta \\ a_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma^2(1-f(\Delta))} u_\Delta - \frac{1}{2} \frac{u_\Delta^2}{1-f(\Delta)} \cdot \frac{\partial f(\Delta)}{\partial \Delta} \\ -\frac{C_0 \varepsilon}{2\sigma^2(1+f(\Delta))} u_z + \frac{1}{2} \frac{u_\Delta u_z}{1+f(\Delta)} \cdot \frac{\partial f(\Delta)}{\partial \Delta} \end{pmatrix} \quad [23.138]$$

Quindi le due equazioni di Langevin per la velocità relativa alla separazione delle due particelle della coppia ed al loro baricentro risultano rispettivamente pari a:

$$\begin{aligned} du_\Delta &= -\frac{1}{T_L(1-f(\Delta))} u_\Delta dt - \frac{1}{2} \frac{u_\Delta^2}{(1-f(\Delta))} \cdot \frac{\partial f(\Delta)}{\partial \Delta} dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} dW_\Delta \\ du_z &= -\frac{1}{T_L(1+f(\Delta))} u_z dt + \frac{1}{2} \frac{u_\Delta u_z}{(1+f(\Delta))} \cdot \frac{\partial f(\Delta)}{\partial \Delta} dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} dW_z \end{aligned} \quad [23.139]$$

A questo punto è opportuno ricordare che un *LPM1p* in condizioni stazionarie, omogenee ed isotrope si basa sull'equazione di Langevin seguente:

$$du = -\frac{1}{T_L} u dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} dW \quad [23.140]$$

Come si vede, ci sono analogie e differenze tra l'unica equazione di Langevin del modello *LPM1p* e le due del modello *LPM2p*. In particolare queste ultime differiscono da quella per una particella nel primo termine in cui il ruolo giocato dal solo Tempo Lagrangiano T_L è sostituito dal fattore $T_L(1 \pm f(\Delta))$ e per la presenza del termine non lineare (il secondo termine). Questi termini fanno sì che l'equazione per il baricentro dipenda dell'equazione della separazione ma non il viceversa, dato che la separazione delle particelle non dipende dalla posizione del baricentro, almeno in una situazione omogenea ed isotropa. Queste due equazioni sono tra loro dipendenti e descrivono l'interazione reciproca tra particelle. Si può facilmente mostrare che quando la separazione tra le particelle è sufficientemente elevata, la funzione di correlazione $f(\Delta)$ è prossima a zero, il termine non lineare scompare e le equazioni per la separazione e per il baricentro si riducono ad una forma simile a quella per una sola particella.

Per concludere, l'importanza di questo lavoro sta nel fatto che i termini piuttosto misteriosi presenti nella formulazione dei coefficienti di *drift* data dal modello *LPM2p* di Thomson (1990) si semplificano notevolmente quando la turbolenza è monodimensionale ed oltre ad essere isotropa è anche stazionaria ed omogenea.

23.4.7.3 Il Modello Euristico di Du (2001)

Oltre alla sua complessità formale, la più grossa limitazione del modello di Thomson (1990) sta nel fatto che, oltre a non essere unico, esso vale strettamente solo in condizioni di isotropia locale. Per cercare di estenderlo a situazioni caratterizzate da una turbolenza non stazionaria, non omogenea e non isotropa, Du (2001) ha proposto un Euristico e ragionevole modello che qui di seguito verrà sintetizzato.

L'Autore basa lo sviluppo del modello euristico su alcune osservazioni importanti. È dimostrato (si veda per esempio Monin e Yaglom, 2007b) che quando la separazione tra le due particelle della coppia è molto piccola, cioè quando $r \ll L$, i vortici che determinano la correlazione nel movimento delle due particelle della coppia sono sostanzialmente isotropi e quindi il loro moto può essere studiato nell'ambito della Teoria della Turbolenza localmente isotropa. Quando invece $r \gg L$, le due particelle della coppia risultano sempre meno correlate tra loro. In questo caso la non isotropia del campo di turbolenza non agirà sul movimento relativo delle particelle della coppia, che potrà ancora una volta essere descritto secondo quanto previsto dalla teoria della turbolenza localmente isotropa. Quando, invece, ci si trova in una situazione intermedia ($r/L \approx 1$) Du (2001) ipotizza che comunque la Teoria della Turbolenza localmente isotropa possa essere ancora impiegata, ma solo per descrivere la separazione tra le due particelle. In sostanza la congettura di Du ipotizza che la coppia di particelle nel suo insieme si muove seguendo

un normale *LPM1p*, mentre il movimento relativo tra le due particelle può essere descritto da un *LPM2p* di Thomson (1990).

La realizzazione pratica di questa congettura la si può ottenere applicando ad ogni *time-step* un *LPM1p* per la particella 1 della coppia ed un *LPM2p* per la particella 2. Prima di scrivere le relazioni relative, si consideri la **Fig. 23.32**.

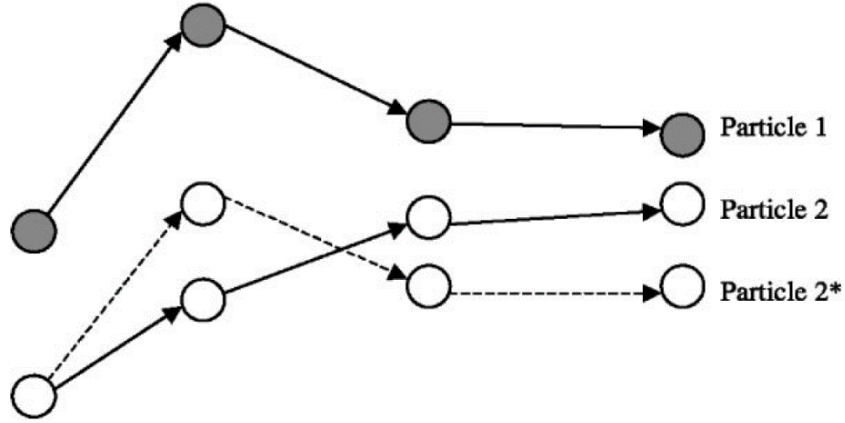


Fig. 23.32: filosofia del modello euristico di Du (2001)

La Particella 1 (la scelta di quale delle due particelle della coppia sia la Particella 1 o la Particella 2 è, ovviamente, del tutto arbitraria) si muove nello spazio seguendo un normale *LPM1p* nel quale il coefficiente di *drift* è quello appropriato per la turbolenza incontrata dalla particella in quel punto dello spazio ed in quell'istante. Se la Particella 2 fosse totalmente non correlata con la Particella 1, essa seguirebbe una traiettoria simile alla precedente e determinata solo dalla turbolenza incontrata lungo il cammino. Nella figura questa traiettoria è attribuita ad una ipotetica Particella 2*. In realtà la correlazione tra le due particelle esiste e perciò la *traiettoria della Particella 2* oltre a tener conto della turbolenza incontrata, tiene conto anche dell'influenza esercitata sul proprio movimento dalla Particella 1 e potrà essere quella indicata. Quindi, nel modello euristico di Du, la Particella 1 è totalmente libera di muoversi, mentre la Particella 2 resta rigidamente vincolata alla precedente.

Dal punto di vista matematico, la Particella 1 si muoverà secondo la coppia di equazioni stocastiche seguenti, che sono le consuete equazioni di un *LPM1p*:

$$\begin{aligned} du_i^{(1)} &= a_i^{(1)} dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} dW \\ dx_i^{(1)} &= u_i^{(1)} dt \end{aligned} \quad [23.141a]$$

I tre coefficienti di *drift* presenti (il problema è tridimensionale) saranno quelli appropriati per un *LPM1p* nelle condizioni di turbolenza incontrate in quella parte dello spazio e a quell'istante e potranno anche essere non omogenee, non isotrope e non stazionarie. Per tener conto, invece, dell'influenza esercitata da una particella sull'altra, il modello che descrive il movimento della Particella 2 è un modello *LPM2p* di Thomson (1990) modificato. Questo modello deve tener conto della reale turbolenza incontrata dalla Particella 2 che sarà completamente descritto dai coefficienti di drift $a_i^{(1)}$, ma anche dell'influenza derivante dalla presenza della Particella 1 e ciò viene descritto dai coefficienti $A_i^{(1)}$ e $A_i^{(2)}$ del modello di Thomson (1990). In pratica le equazioni stocastiche per la Particella 2 saranno:

$$\begin{aligned} du_i^{(2)} &= (a_i^{(1)} + A_i^{(2)} - A_i^{(1)}) dt + \sqrt{C_0 \varepsilon} dW \\ dx_i^{(2)} &= u_i^{(2)} dt \end{aligned} \quad [23.141b]$$

Quindi, mentre la Particella 1 descrive il movimento dell'insieme della coppia, la Particella 2 descrive il movimento relativo delle due particelle.

Per la stima numerica della concentrazione media e dello scarto quadratico medio della concentrazione si consideri un volume di campionamento ΔV ed un time-step Δt . Se nel time-step viene emessa da una sorgente una quantità Q di sostanza passiva assegnata ad N coppie di particelle, detto t_{1i} la somma dei tempi trascorsi da ognuna delle due particelle nel volume di campionamento e t_{2i} il tempo che entrambe le particelle sono contemporaneamente nel volume di campionamento, si ha che la concentrazione media C_m ed il relativo momento secondo sono date dalle relazioni seguenti:

$$C_m = \frac{Q}{2N\Delta V} \sum_{i=1}^N t_{1i} \quad [23.141c]$$

$$\overline{C^2} = \frac{Q^2}{N(\Delta V)^2} \sum_{i=1}^N t_{2i}^2$$

La sperimentazione numerica realizzata dall'Autore ha evidenziato come la congettura proposta conduca ad un modello notevolmente semplice ma estremamente realistico che, nelle situazioni isotrope, è sostanzialmente indistinguibile dal modello di Thomson (1990) originale.

23.4.7.4 Alcune considerazioni

Quelli presentati sono solo pochi e brevi cenni sulla problematica ancora aperta relativa ai Modelli Lagrangiani *Two-Particle* per la stima contemporanea del campo di concentrazione media e del campo della relativa varianza. Come si vede, questo tema è estremamente affascinante dal punto di vista teorico, anche se questa tipologia di modelli sembra ben poco applicabile nelle situazioni di reale interesse. Probabilmente, una possibile maniera semplificata potrebbe essere quella di vedere il movimento tridimensionale delle coppie di particelle come la composizione di tre movimenti monodimensionali indipendenti tra loro oppure e forse meglio adottare il metodo euristico di Du (2005) semplificando l'espressione per i coefficienti $A_i^{(1)}$ e $A_i^{(2)}$ in analogia a quanto proposto da Ferrero e Mortarini (2005) nel caso monodimensionale.

23.5 STIMA IN CAMPO DEI PICCHI DI CONCENTRAZIONE

Nelle situazioni reali, di fronte ad un episodio di molestia olfattiva o di un grave incidente industriale con conseguente rilascio di sostanze tossiche, si pone il problema di misurare la concentrazione dei gas odorigeni o tossici in aria per verificare e quantificare la pericolosità dell'evento ed il rischio per la popolazione e le maestranze coinvolte nell'evento. La situazione logistica e strumentale è spesso non ideale e la necessità di fornire una risposta realistica sulla gravità della situazione alle Autorità ed alla popolazione è un *imperativo categorico*. Per quanto si sa dalla tossicologia, ciò che in realtà sarebbe necessario misurare non è tanto la concentrazione media delle sostanze emesse durante l'evento, ma i loro picchi, comunque siano stati definiti al punto 23.3. Chiaramente, se fossero realmente disponibili analizzatori/sensori ideali (vedi Cap. 10) per tutti i gas di interesse, non ci sarebbe alcun problema in proposito. Basterebbe misurare ad una frequenza di campionamento f_c elevata (diciamo 10 Hz) la concentrazione istantanea $c(t)$ del gas di interesse e da essa ottenere per via campionaria il valor medio, la deviazione standard, l'intensità di concentrazione, i percentili, il numero di superamenti di una soglia di rischio, la durata del superamento, la massima concentrazione istantanea rilevata durante l'evento incidentale e si potrebbe pure stimare con la statistica dei valori estremi il massimo valore di concentrazione ipotizzabile. Tutto così sarebbe semplice ed immediato, ma purtroppo la realtà non è quasi mai così favorevole, se non in un contesto di pura ricerca!

Operativamente, per i gas di interesse olfattivo e tossicologico sono estremamente rari, costosi e di difficile utilizzo analizzatori caratterizzati da un comportamento vicino a quello ideale (per intenderci, con un comportamento simile a quello dell'anemometro ultrasonico triassiale o a quello degli IRGA *open-path* per la misura di H_2O , CO_2 e CH_4 descritti al Cap. 11). Molto spesso, anzi praticamente sempre, si è nella situazione tutt'altro che favorevole di disporre di analizzatori che appartengono a una delle due classi differenti:

- analizzatori assimilabili a sensori del primo ordine la cui dinamica è completamente caratterizzata da un *tempo caratteristico* τ piuttosto elevato (normalmente dell'ordine di alcune decine di secondi). In questo caso, essi devono essere utilizzati ad una frequenza di campionamento compatibile con il loro tempo caratteristico (quindi f_c dovrà essere non superiore a $1/\tau$) producendo un segnale discreto $\chi(t_i)$ ai tempi $t_i = t_0 + i \cdot \Delta t$ dove t_0 è il tempo iniziale di osservazione e $\Delta t = 1/f_c$. Il segnale discreto $\chi(t_i)$ così ottenuto altro non è che la versione filtrata da un filtro autoregressivo *low-pass* del *segnale reale* $c(t)$. Più elevato è il tempo caratteristico dell'analizzatore, più il segnale $\chi(t_i)$ perde le componenti ad alta frequenza della concentrazione istantanea $c(t)$, compromettendo irrimediabilmente la stima campionaria della deviazione standard (che risulterà sottostimata), dei percentili, del numero di superamenti di una soglia e degli altri parametri statistici che caratterizzano la pericolosità dell'evento;
- ma molto più spesso ci si trova nella necessità di utilizzare analizzatori basati su tecniche gascromatografiche che di fatto consentono di ottenere solo un valore medio su un periodo di mediazione dell'ordine di alcune decine di minuti! In questo caso non ci sono speranze di ottenere informazioni sulla statistica della concentrazione istantanea $c(t)$.

A fronte di questa realtà, tutt'altro che favorevole, ma con la necessità impellente di dover comunque fornire una valutazione realistica del rischio dell'evento incidentale o di molestia olfattiva, è inevitabile mettere in campo strategie che consentano di *correggere* nella maniera più efficace possibile le misure che ragionevolmente possono essere fatte per giungere ad una stima realistica di tutti i parametri che ci sono indispensabili per valutare il rischio dell'evento.

Le strategie che qui di seguito vengono proposte sono alcune di quelle possibili e soprattutto sono quelle che hanno solide fondamenta teoriche e una lunga storia applicativa. In particolare, impiegheremo le tecniche di correzione spettrale (estremizzandole un po') che sono state presentate al Cap. 13 e che costituiscono il *modus operandi* tipico nelle misure micrometeorologiche realizzate con metodo *Eddy-Covariance*. La loro applicazione nell'ultimo mezzo secolo le ha rese robuste ed affidabili. Oltre a ciò, saranno indispensabili alcune delle considerazioni fatte al punto 23.1 per poter ottenere informazioni ragionevolmente attendibili anche nelle situazioni più sfavorevoli.

23.5.1 CORREZIONE DELLE MISURE PRODOTTE DA ANALIZZATORI LENTI

Tutte le informazioni teoriche e pratiche necessarie per correggere le misure prodotte da analizzatori lenti e, in particolare, per correggere la varianza che si ottiene da esse in modo campionario sono state dettagliatamente esposte al Capitolo 13 e qui verranno brevemente riassunte per comodità finalizzandole proprio alla correzione della varianza campionaria.

23.5.1.1 Sintesi della teoria di correzione spettrale

Si consideri in un punto $P(\mathbf{x})$ del *SL* la concentrazione istantanea di uno scalare passivo in un periodo di osservazione T compatibile con lo spectral gap (quindi dell'ordine dell'ora). Sia C la concentrazione media dello scalare in T e $c(t)$ l'andamento nel tempo delle fluttuazioni di concentrazione rispetto alla media. La media delle fluttuazioni è per costruzione nulla. Per $c(t)$ si può definire la Trasformata di Fourier $C(\omega)$ come (Bendat e Piersol, 2010):

$$C(\omega) = \int_0^T c(t) \cdot e^{-j\omega \cdot t} dt \quad [23.142a]$$

dove la frequenza angolare ω è legata alla frequenza naturale f (in Hz) dalla relazione: $\omega = 2\pi \cdot f$. La Densità Spettrale (*one-sided*) $S_{cc}(\omega)$ del segnale è definita come:

$$S_{cc}(\omega) = |C(\omega)|^2 = C^*(\omega) \cdot C(\omega) \quad [23.142b]$$

dove $C^*(\omega)$ è il complesso coniugato di $C(\omega)$. La densità spettrale S_{cc} è quindi una funzione reale di ω che rappresenta, in pratica, il peso che le armoniche alle diverse frequenze hanno nell'andamento temporale del segnale. La Micrometeorologia ha studiato estesamente le caratteristiche spettrali del *SL* (Stull, 1989; Sorbján, 1989; Kaimal e Finnigan, 1994; Monin e Yaglom, 2007a,b), giungendo ad alcune importanti conclusioni:

- la porzione di spettro ad alta frequenza (diciamo da 0.1 Hz in su) presenta caratteristiche universali ed è ben descritta dalla Teoria di Similarità di Monin-Obukhov;
- le caratteristiche spettrali ad alta frequenza per tutti gli scalari passivi coincidono con le caratteristiche spettrali relative alla temperatura;
- le caratteristiche spettrali alle basse frequenze possono variare da situazione a situazione visto che questo intervallo spettrale è quello di pertinenza dei vortici di maggiori dimensioni. Tuttavia, è stato possibile, anche in questo caso, ottenere profili universali che ben approssimano le situazioni reali;
- sulla base di tutto ciò, almeno in prima approssimazione, è stato possibile, in parte teoricamente ed in parte sperimentalmente, ottenere profili spettrali universali per le diverse variabili caratteristiche del *SL* ed in particolare per le sostanze passive (le densità spettrali $S_{cc}(\omega)$) e saranno proprio queste che verranno impiegate in questa tecnica di correzione spettrale.

Va poi ricordato che un importante e noto risultato della teoria spettrale è che l'integrale su tutto il dominio delle frequenze della densità spettrale è pari alla varianza del segnale analizzato, cioè che:

$$\sigma_c^2 = \int_0^\infty S_{cc}(\omega) \cdot d\omega \quad [23.142c]$$

Tutte queste considerazioni valgono per il segnale vero di fluttuazione della concentrazione nel punto $P(\mathbf{x})$ del *SL*. Se però nello stesso punto si pone un analizzatore di concentrazione istantanea, da esso si otterrà un segnale misurato con un valor medio praticamente coincidente con la media vera, ma con fluttuazioni $c_0(t)$ che rappresentano la versione filtrata del segnale $c(t)$ da parte dell'analizzatore caratterizzato da una costante di tempo τ . Se l'analizzatore può essere convenientemente assimilato ad un sistema lineare del primo ordine, la sua Funzione di Trasferimento nel dominio delle frequenze risulta pari a:

$$h(\omega) = \frac{1}{1 + j\omega\tau} \quad [23.143a]$$

Dato che la misura $c_0(t)$ è la convoluzione del segnale $c(t)$ con la funzione di trasferimento dell'analizzatore, si avrà immediatamente che:

$$C_0(\omega) = h(\omega) \cdot C(\omega) \quad [23.143b]$$

Mentre $h(\omega)$ dipende solo dalle caratteristiche dinamiche dell'analizzatore, $C(\omega)$ è una proprietà nota del *SL*, indipendente dall'analizzatore e dipendente solo dal livello di turbolenza presente nel punto di misura (quindi da u^* , H_0 e L), dalla quota di misura z e dalla velocità media del vento U .

Tutto ciò è garantito dalla Teoria della Similarità di Monin-Obukhov estesa dal dominio del tempo al dominio delle frequenze. Inoltre, $C(\omega)$ non dipende dallo specifico scalare considerato (punto 23.1). Per tutto ciò, la varianza di $c_0(t)$, cioè $(\sigma_c^2)_m$ che effettivamente possiamo ottenere elaborando le misure prodotte dall'analizzatore, risulta data in termini spettrali da:

$$(\sigma_c^2)_m = \int_0^\infty [h(\omega) \cdot C(\omega)] \cdot [h(\omega) \cdot C(\omega)]^* d\omega = \int_0^\infty \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} S_{cc}(\omega) \cdot d\omega \quad [23.143c]$$

da cui si ottiene immediatamente una relazione che lega nel dominio delle frequenze la varianza del segnale vero alla varianza del segnale misurato:

$$\frac{\sigma_c^2}{(\sigma_c^2)_m} = \frac{\int_0^\infty S_{cc}(\omega) \cdot d\omega}{\int_0^\infty \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} S_{cc}(\omega) \cdot d\omega} = \mathfrak{F}(\tau, U, z, \zeta) \quad [23.144a]$$

cioè:

$$\sigma_c^2 = (\sigma_c^2)_m \cdot \mathfrak{F}(\tau, U, z, \zeta) \quad [23.144b]$$

In pratica, una buona stima della varianza del vero segnale di concentrazione $c(t)$ la si può ottenere dalla varianza stimata in modo campionario dal segnale misurato $c_0(t)$ una volta noto:

- la quota di misura z , la velocità orizzontale media del vento U e il livello di turbolenza presente nel SL quantificato complessivamente del parametro di stabilità $\zeta = z/L$;
- il tempo caratteristico τ che rappresenta completamente la dinamica dell'analizzatore che si è ipotizzato essere un sistema lineare del primo ordine;
- la densità spettrale dello scalare $S_{cc}(\omega)$ che dipende dal livello di turbolenza presente nel SL e non dallo scalare passivo considerato.

Prima di procedere vanno fatte alcune considerazioni. Quanto esposto si riferisce ad una situazione sperimentale ideale in cui viene posto nel punto di misura $P(\mathbf{x})$ un ipotetico analizzatore reale le cui caratteristiche dinamiche sono completamente descritte da un'unica costante di tempo τ . Nella realtà il sensore, spesso costituito da una cella di analisi più o meno complessa, viene connesso al punto di misura con un condotto di aspirazione e la presenza di questo condotto fa sì che l'aria prelevata da $P(\mathbf{x})$ passi attraverso un ulteriore *low-pass filter*, in serie al precedente, che elimina una parte ulteriore delle fluttuazioni ad alta frequenza (Leuning e King, 1992). Oltre a ciò, dovrebbero essere considerate altre sorgenti di filtraggio delle alte frequenze, per esempio quelle dovute al sistema di acquisizione delle misure (Moore, 1986; Rißman e Telzlaff, 1994; Moncrieff et al. 1997; Van Dijk et al., 2004). Tenendo conto di tutto ciò, la relazione tra la varianza vera e la varianza misurata risulta data più in generale dalla relazione:

$$\frac{\sigma_c^2}{(\sigma_c^2)_m} = \frac{\int_0^\infty S_{cc}(\omega) \cdot d\omega}{\int_0^\infty H(\omega) \cdot S_{cc}(\omega) \cdot d\omega} = \mathfrak{F}(\tau, U, z, \zeta) \quad [23.144c]$$

dove con $H(\omega)$ si è indicato l'effetto complessivo di tutti i filtri *low-pass* in serie. Se, per esempio il sistema reale di misura è costituito da un analizzatore (per esempio una cella di misura) caratterizzato da una costante di tempo caratteristica τ e da un condotto di prelievo dal punto $P(\mathbf{x})$ di lunghezza L , raggio interno R e velocità dell'aria prelevata U_t , allora la funzione $H(\omega)$ sarà data dalla relazione (Leuning e King, 1992; Van Dijk et al. 2004; Ibrom et al., 2007):

$$H(\omega) = \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \cdot \sqrt{\exp \left[-160 \cdot Re^{-1/8} R \cdot \frac{L}{U_t^2} f^2 \right]} \quad [23.144d]$$

dove $Re = 2U_t R / \nu$ (ν è la viscosità cinematica dell'aria). Questa relazione si applica quando, come di consueto, $Re \geq 2300$.

Da tutto ciò risulta evidente come sia possibile ottenere la varianza del segnale vero una volta nota la varianza campionaria del segnale misurato se si conosce la funzione $\Im(\tau, U, z, \zeta)$, che è il rapporto di due integrali indefiniti, e per risolvere questo problema sono stati proposti diversi metodi alcuni dei quali sono riportati qui di seguito.

23.5.1.2 Il metodo di Moore (1986)

Per poter stimare la correzione spettrale $\Im(\tau, U, z, \zeta)$ è necessario conoscere non solo le caratteristiche dinamiche del sensore, ma anche e soprattutto la densità spettrale $S_{cc}(f)$ per la sostanza passiva che si sta considerando. Qui di seguito, per congruenza con i riferimenti bibliografici, verrà utilizzata la frequenza naturale f invece della frequenza angolare ω . Inoltre, come consueto in Letteratura, risulta comodo considerare anche la frequenza normalizzata $n = fz/U$ che ha la sua giustificazione teorica nell'ambito della Teoria della Similarità.

Il primo problema che ci si pone è se la densità spettrale $S_{cc}(f)$ nel SL vari a seconda dello scalare considerato. Questo è stato un tema molto investigato e i risultati ottenuti non sono stati completamente concordi (Hill, 1989; Anderson and Verma, 1985; Ohtaki, 1985; Dias and Brutsaert, 1996). Tuttavia, almeno in prima approssimazione e in tutta la banda spettrale che va dalle medie alle alte frequenze, si può asserire che $S_{cc}(f)$ non solo è la stessa per le diverse sostanze passive ma è proprio quella della temperatura. Ciò sta a significare che $S_{cc}(f)$ è universale. Moore (1986) ha rielaborato gli spettri di temperatura ottenuti dalle misure realizzate durante le celebri campagne del Kansas e del Minnesota (Kailmal et al., 1972, 1976). Per la Scalar Similarity tali spettri si applicano anche ad ogni scalare passivo. Il risultato ottenuto è dato nelle seguenti espressioni analitiche per $S_{cc}(f)$ per le diverse condizioni di stabilità:

- quando si è in situazioni stabili ($\zeta = z/L \geq 0$) allora la densità spettrale normalizzata con la varianza dello scalare risulta data da:

$$\frac{f \cdot S_{cc}}{\sigma_c^2} = \frac{n}{A + B \cdot n^{5/3}} \quad [23.145a]$$

dove:

$$A = 0.0961 + 0.644 \cdot \zeta^{0.6} \quad B = 3.124 \cdot A^{-2/3} \quad [23.145b]$$

- nelle situazioni convettive, cioè quando $\zeta < 0$, la densità spettrale normalizzata risulta data dalle espressioni seguenti a seconda della zona spettrale considerata:

$$\frac{f \cdot S_{cc}}{\sigma_c^2} = \begin{cases} \frac{14.94 \cdot n}{(1 + 24.0 \cdot n)^{5/3}} & n < 0.15 \\ \frac{24.4 \cdot n}{(1 + 12.5 \cdot n)^{5/3}} & n \geq 0.15 \end{cases} \quad [23.145c]$$

Come si vede, sia nelle situazioni convettive che in quelle stabili la densità spettrale normalizzata (moltiplicata per la frequenza) è funzione della frequenza adimensionale n e la indichiamo genericamente come $G_{cc}(n)$. Inoltre, per definizione, l'integrale su tutto il dominio spettrale delle varianze normalizzate è esattamente unitario. L'introduzione dello spettro normalizzato comporta che la correzione spettrale della varianza possa essere riscritta come:

$$\frac{\sigma_c^2}{(\sigma_c^2)_m} = \frac{1}{\int_0^\infty H(n) \cdot \frac{G_{cc}(\omega)}{n} \cdot dn} \quad [23.146a]$$

in cui tutte le azioni di filtraggio spettrale dovute alle caratteristiche dinamiche del sensore ed alla presenza del condotto di aspirazione sono state *condensate* nella funzione di trasferimento $H(n)$ funzione della frequenza normalizzata n e non della frequenza naturale f .

Il metodo proposto da Moore (1986) ed ancor oggi molto usato nell'ambito dell'Eddy-Covariance consiste nella integrazione numerica diretta della (23.146a) una volta espresso in

maniera corretta la funzione di trasferimento $H(n)$ a seconda di come è fatto l'analizzatore. L'integrazione numerica però non è un *task* banale, vista la forma della densità spettrale normalizzata. Il modo migliore di procedere è quello di considerare che:

$$\int_0^\infty H(n) \cdot \frac{G_{cc}(n)}{n} \cdot dn = \int_0^\infty H(n) \cdot G_{cc}(n) \cdot d(\ln n) \quad [23.146b]$$

e di eseguire l'integrazione numerica della forma di destra e con ciò si rende decisamente meno critica l'approssimazione numerica dell'integrale. Un algoritmo numerico capace di risolvere efficacemente l'integrale:

$$\int_a^b f(x) \cdot dx \quad [23.146c]$$

è quello di dividere l'intervallo di integrazione $b-a$ in N punti equidistanti h e di utilizzare l'approssimazione numerica seguente (Press et al., 1992):

$$\int_a^b f(x) \cdot dx \cong h \cdot \left[\frac{3}{8}f_1 + \frac{7}{6}f_2 + \frac{23}{24}f_3 + f_4 + f_5 + \dots \right. \\ \left. \dots + f_{N-4} + f_{N-3} + \frac{23}{24}f_{N-2} + \frac{7}{6}f_{N-1} + \frac{3}{8}f_N \right] \quad [23.146d]$$

Questo metodo, formalmente chiaro e tutto nel dominio delle frequenze, è piuttosto complesso da utilizzare. Innanzitutto, richiede che per ogni periodo di osservazione sia noto il livello di turbolenza presente nel *SL* e ciò può essere ottenuto applicando il metodo Eddy-Covariance alle misure prodotte da un anemometro ultrasonico triassiale posto nei pressi dell'analizzatore di concentrazione oppure, in sua mancanza, questi parametri possono essere ottenuti impiegando uno dei metodi indiretti descritti al Capitolo 15. In secondo luogo, per ogni periodo di osservazione è necessario risolvere l'integrale presente nella (23.146a) per ottenere la correzione spettrale da apportare alla varianza stimata dalle misure dell'analizzatore.

Una volta noti dalle misure il valor medio di concentrazione e la varianza e una volta corretta quest'ultima, è immediata la stima dell'intensità di concentrazione e quindi dei parametri della distribuzione Gamma (o Weibull) che si ipotizza descriva la statistica della concentrazione istantanea. Dall'inversione della cumulata della distribuzione si ottiene la concentrazione di picco una volta definito da quale percentile essa è rappresentata.

23.5.1.3 Il metodo di Horst (1997)

Nel lavoro di Horst (1997) si è cercato di semplificare in maniera sistematica e drastica ma realistica il metodo di Moore (1986) nel caso in cui l'analizzatore fosse completamente caratterizzato in termini di risposta spettrale da una costante di tempo τ e sia privo di un significativo condotto di aspirazione. Il metodo parte ipotizzando di approssimare le funzioni spettrali $G_{cc}(n)$, derivate in maniera semi-empirica dalle misure sperimentali, con una forma analitica tale da rendere integrabile la relazione (23.146a). Il risultato così ottenuto viene poi modificato per tener conto in maniera differente delle situazioni convettive e delle situazioni stabili. In pratica il fattore correttivo da apportare alla varianza determinata in modo campionario sulla base delle misure prodotte dall'analizzatore reale lento risulta data dalla semplice relazione algebrica:

$$\frac{\sigma_c^2}{(\sigma_c^2)_m} = 1 + \left(2\pi \cdot n_m \cdot \tau \cdot \frac{U}{z} \right)^\alpha \quad [23.147a]$$

dove con n_m si è indicata la frequenza normalizzata in corrispondenza della quale $G_{cc}(n)$ presenta il valore massimo, mentre α è un coefficiente dipendente dalla stabilità del *SL*: in particolare vale $\alpha=7/8$ nelle situazioni convettive e $\alpha=1$ nelle situazioni stabili.

Il massimo di $G_{cc}(n)$ lo si ha in corrispondenza della frequenza normalizzata n_m . Facendo riferimento allo spettro normalizzato (23.145a) per il caso stabile, azzerando la derivata di $G_{cc}(n)$

rispetto ad n , è facile mostrare che:

$$n_m = \left(\frac{3}{2}\right)^{3/5} \left(\frac{A}{B}\right)^{3/5} \quad [23.147b]$$

I due coefficienti A e B , entrambi dipendenti dal parametro di stabilità $\zeta = z/L$, sono dati dalla (23.145b) e perciò è facile mostrare che:

$$n_m = 0.062 + 0.4147 \cdot \zeta^{0.6} \quad [23.147c]$$

Nel caso convettivo, invece, la densità spettrale normalizzata $G_{cc}(n)$ è data dalla relazione (23.145c) che, come si vede, è la composizione di due funzioni differenti, continue tra loro in corrispondenza di $n = 0.15$. Per prima cosa è facile mostrare come il picco di $G_{cc}(n)$ si venga a trovare nella porzione di funzione corrispondente a $n < 0.15$. Inoltre, si vede immediatamente, azzerando la derivata rispetto ad n , che:

$$n_m = \frac{1.5}{24} = 0.062 \quad [23.147d]$$

La relazione (23.147a), pur essendo stata sviluppata essenzialmente nel dominio delle frequenze, è una relazione algebrica che quantifica in modo estremamente semplice il fattore correttivo da applicare alla stima campionaria della varianza della concentrazione per tener conto delle perdite spettrali derivanti dalle caratteristiche dinamiche di un sensore del primo ordine. Come si vede, formalmente dipende dalla quota di misura, dalla velocità media del vento, dalla stabilità atmosferica e, naturalmente, dal tempo caratteristico τ .

È possibile, ora, avere immediatamente alcune interessanti informazioni sul fattore correttivo. Per prima cosa, per comodità grafica verifichiamo la dipendenza del rapporto $(\sigma_c^2)_m/\sigma_c^2$, quindi il reciproco della (23.147a) dalla variabile $y = 2\pi n_m \tau U/z$. Il risultato ottenuto è riportato nella **Fig. 23.33**. Per prima cosa si nota come tale fattore correttivo sia apparentemente ben poco influenzato dalle condizioni di stabilità. In realtà, esse intervengono attraverso la frequenza normalizzata di picco n_m . Tuttavia, dalla (23.147d) si nota come per ogni situazione convettiva, a parità di quota di misura e di velocità media del vento, il fattore correttivo resti sempre lo stesso. Non così è invece nelle situazioni stabili a causa della (23.14c) secondo cui n_m dipende dal parametro di stabilità ζ . In secondo luogo, si nota come $(\sigma_c^2)_m/\sigma_c^2$ risulta superiore a 0.5 solo quando $y < 1$, quindi se questa condizione venisse rispettata la varianza misurata non sarebbe mai superiore al doppio della varianza vera. Sarebbe opportuno che ciò fosse la condizione di funzionamento del sistema sperimentale adottato e per fare ciò è inevitabile scegliere una quota di misura z in funzione della statistica del vento medio propria della località in cui si opera.

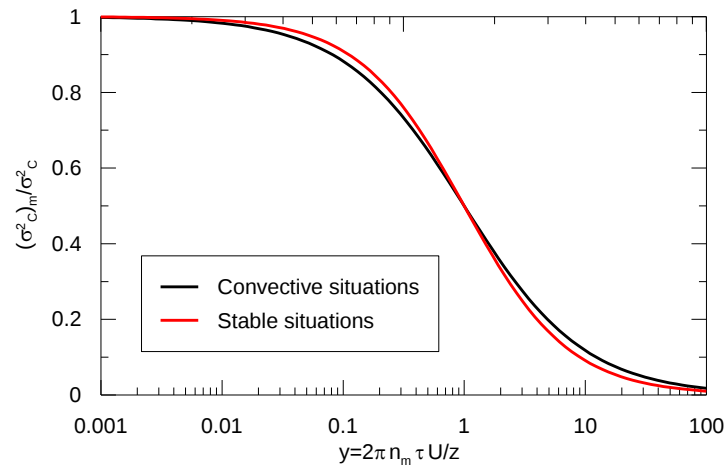


Fig. 23.33: reciproco del fattore correttivo spettrale dato dalla (23.147a) in funzione della variabile $y = 2\pi n_m \tau U/z$

Per potere avere alcune indicazioni più semplici da interpretare, nella **Fig. 23.34** viene mostrato come la correzione $(\sigma_c^2)_m/\sigma_c^2$ nelle situazioni convettive dipenda da τ nel caso in cui la velocità media del vento sia pari a 1 e 3 ms^{-1} e la quota di misura sia pari a 2 e 5 m. Da questo esempio si può pensare di selezionare il sensore di caratteristiche dinamiche adeguate in funzione della quota di misura che si intende adottare e della statistica del vento medio propria del sito in cui si opera. Comunque, se τ non supera i 5 s, la correzione spettrale non risulta eccessiva purché la velocità media del vento non sia troppo elevata. Nella **Fig. 23.35** viene mostrato infine come varia $(\sigma_c^2)_m/\sigma_c^2$ in funzione di τ nelle situazioni poco stabili ($\zeta = 0.1$), mediamente stabili ($\zeta = 0.5$) e molto stabili ($\zeta = 1$). Come si nota, la correzione spettrale è superiore rispetto a quella attesa per le situazioni convettive e quindi la stima della varianza vera è decisamente più critica.

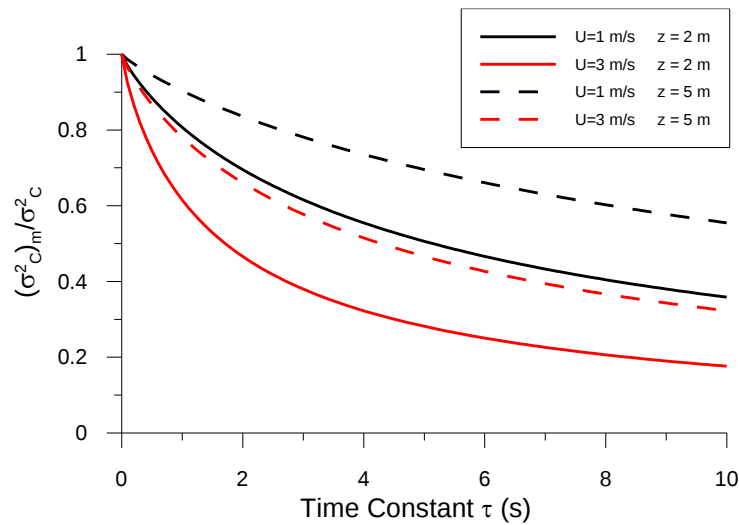


Fig. 23.34: reciproco del fattore correttivo spettrale dato dalla (23.147a) in funzione della costante di tempo τ e della velocità media del vento in condizioni convettive.

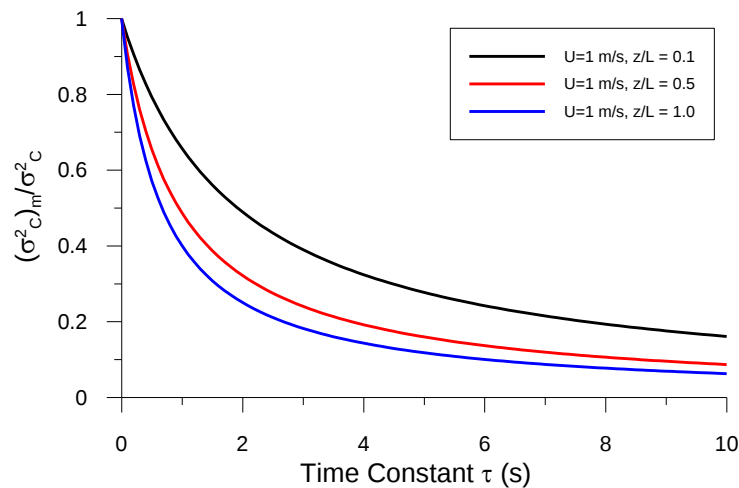


Fig. 23.35: reciproco del fattore correttivo spettrale dato dalla (23.147a) in funzione della costante di tempo τ e della velocità media del vento in condizioni stabili.

Per concludere, il metodo di Horst (1997), estremamente elegante e semplicissimo da utilizzare, richiede però come nel caso del metodo di Moore la presenza di un anemometro ultrasonico triassiale per la determinazione del livello di turbolenza del *SL*. Se non si dispone di una

stazione micrometeorologica, cosa molto probabile nelle situazioni operative di emergenza, si può optare per uno dei metodi indiretti di stima dei parametri del *PBL* ed in particolare sui metodi basati sulla conoscenza della sola velocità media del vento e della Radiazione solare Globale (Capitolo 15). Tuttavia, dalle sperimentazioni numeriche mostrate risulta evidente che, per non rendere eccessivamente elevata la correzione spettrale, è necessaria una scelta oculata dell'analizzatore della concentrazione le cui caratteristiche dinamiche devono essere compatibili con la quota di misura e con la statistica della velocità media del vento.

23.5.2 UTILIZZO DI ANALIZZATORI CHE PRODUCONO SOLO LA CONCENTRAZIONE MEDIA

Analizzatori di questo tipo, che chiameremo per brevità analizzatori orari, sono quelli più frequentemente utilizzati per la misura della maggior parte delle sostanze odorigene o tossiche. A differenza di quanto si è ottenuto per i sensori a risposta lenta, in questo caso le possibilità di ottenere informazioni realistiche sui parametri statistici di interesse per caratterizzare l'evento incidentale sono molto più limitate ed i risultati che si possono ottenere sono molto meno certi. Di fatto, quello che è sperabile ottenere è un *ordine di grandezza* della concentrazione di picco e quindi questi metodi devono essere impiegati con *molta diffidenza* e solo quando si è *in condizioni disperate*. Non dimentichiamo mai che quello che essi possono dare è solo un probabile ordine di grandezza. Consideriamo ora alcune possibilità reali.

23.5.2.1 Postazione di misura "mista"

Consideriamo come esempio pratico un evento di percezione olfattiva ed ipotizziamo di poter disporre di un mezzo mobile posto sottovento alle emissioni dotato di un analizzatore a risposta lenta di H_2S (per esempio a fluorescenza UV) e di NH_3 (per esempio a chemiluminescenza) oltre che di una serie di analizzatori per i composti dello zolfo (per es. DMS, DMDS) e per diversi VOC, spesso basati su tecniche di tipo gascromatografico. A differenza dei due analizzatori di H_2S e di NH_3 , tutti gli altri analizzatori sono in grado di fornire solo una concentrazione media oraria (analizzatori a risposta oraria). Naturalmente ipotizziamo che siano disponibili informazioni almeno di massima sul tipo di impianto probabile (o certa) causa dell'evento e da queste informazioni dovrebbe essere possibile stabilire se e quali delle sostanze misurare con gli analizzatori a risposta oraria sia *parente* dell'idrogeno solforato e quali dell'ammoniaca. Consideriamo, per esempio, le sostanze H_2S , DMS e DMDS. Se è ragionevole supporre che questi composti dello zolfo vengano emessi dalle medesime sorgenti e in rapporti costanti, allora si può procedere nel modo seguente.

Per prima cosa si ottenga la varianza campionaria direttamente dalle misure prodotte dall'analizzatore di H_2S e la si corregga utilizzando la correzione spettrale descritta al punto precedente. A questo punto si dispone di un valore ragionevolmente vicino a quello vero di $\sigma_{H_2S}^2$, oltre che del valore medio orario $\bar{C}_{H_2S}$. È quindi immediato ottenere l'intensità di concentrazione e, una volta scelta la *PDF* che si ritiene rappresenti la statistica della concentrazione istantanea di H_2S , si giunge facilmente al *Peak-to-Mean* relativo, cioè al rapporto tra il *p*-esimo percentile e la concentrazione media $R^p = C_{H_2S}^p / \bar{C}_{H_2S}$. Quindi il valore di picco di H_2S è $C_{H_2S}^p$.

Si consideri ora, per esempio, il DMS di cui si conosce solo la concentrazione media $\bar{C}_{DMS}$. Sulla base delle considerazioni Fluidodinamiche sviluppate al punto 23.1, se il DMS è emesso dalla stessa sorgente che ha emesso H_2S , allora l'intensità di concentrazione del DMS risulterà identica a quella di H_2S e così sarà anche per il rapporto *Peak-to-Mean* R^p . Quindi, alla fine, si ha che la concentrazione di picco del DMS, impossibile da stimare in modo campionario dall'unica misura oraria disponibile, la si può ottenere come *derivato fluidodinamico* della misura di H_2S ed in particolare:

$$C_{DMS}^p = R^p \cdot \bar{C}_{DMS} \quad [23.148]$$

Analoghi ragionamenti possono essere fatti per gli altri composti dello zolfo. Inoltre, la medesima procedura può essere seguita per tutte quelle sostanze che si suppone vengano emesse assieme all'ammoniaca. Questa volta, però, sarà proprio l'ammoniaca a portare alla stima corretta spettralmente della varianza e quindi alla determinazione del rapporto Peak-to-Mean R^p . Questa metodologia è stata effettivamente utilizzata durante eventi di molestia olfattiva (Casasanta e al., 2020).

23.5.2.2 Postazione dotata di soli analizzatori orari

In questo caso sono assenti dal punto di misura analizzatori a risposta lenta come quelli per H_2S e NH_3 e sono presenti solo analizzatori orari, che forniscono cioè solo il valore medio orario di concentrazione. Questa situazione è piuttosto critica e *disperata* e l'unica speranza che si ha è quella di ottenere un valore di concentrazione di picco almeno caratterizzato da *un ordine di grandezza probabile* e va trattato con tutti i *caveat* del caso. Per ottenerlo è indispensabile avere almeno le informazioni meteorologiche e micrometeorologiche di base con cui decidere se si è in situazioni convettive o stabili. Nella situazione peggiore che possa capitare, si ipotizzi di essere in situazioni convettive nelle ore diurne e abbastanza soleggiate, in situazioni stabili nelle ore notturne ed in condizioni adiabatiche quando la velocità del vento è sensibilmente elevata.

Si può procedere in vari modi a seconda delle informazioni disponibili utilizzando prevalentemente quanto esposto al punto 23.4.3, cioè sfruttando in modo *non convenzionale* la modellistica euristica del *Peak-to-Mean*. In pratica ci sono varie possibilità pratiche:

1. Questa prima metodologia è completamente basata sul classico modello euristico di *Peak-to-Mean*. Operativamente, per prima cosa si stabilisca la distanza sottovento x tra il punto di misura e la causa dell'evento di molestia olfattiva. Con la disponibilità nel WEB di strumenti cartografici e con una misura di velocità e direzione del vento, la distanza sottovento x non è un'informazione difficile da ottenere. A questo punto si stimi il rapporto *Peak-to-Mean* usando l'equazione (23.67b), cioè:

$$\Psi(x) = 1 + (\Psi_0 - 1) \cdot \exp \left[-\beta \cdot \frac{x}{U \cdot T_L} \right] \quad [23.149a]$$

I dettagli sul valore dei parametri e su come ottenere le variabili presenti in questa relazione sono stati ampiamente descritti al punto 23.4.3.4. Va sottolineato che per poter ottenere il Tempo Lagrangiano di Scala T_L è necessario stimare, almeno in prima approssimazione, i parametri che definiscono il livello di turbolenza del *SL*. Come già detto, in assenza di una postazione micrometeorologica, una possibilità semplice è quella di usare uno dei metodi descritti al Capitolo 15 ed in particolare quelli che si basano sulla sola conoscenza della velocità media del vento e della Radiazione solare Globale. Noto il rapporto *Peak-to-Mean*, la concentrazione di picco la si ottiene come;

$$C_p(x) = C_m(x) \cdot \Psi(x) \quad [23.149b]$$

2. Un'altra possibilità è quella di utilizzare il Modello di Best (punto 23.4.3.6) secondo cui l'intensità di concentrazione alla distanza sottovento x è data euristicamente dalla relazione (23.74a), cioè da:

$$i_c^x(x) = i_{max} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{2b^2} \left[\ln \left(\frac{x}{x_{max}} \right) \right]^2 \right\} \quad [23.150]$$

Nella **Tab. 23.7** sono riportati i valori dei tre parametri presenti nella relazione e che dipendono dal tipo di emissione e dalla situazione di stabilità del *PBL* che, però, è classificata grossolanamente nelle tre categorie: convettiva, adiabatica e stabile. Una volta nota l'intensità di concentrazione, il rapporto *Peak-to-Mean* lo si può ottenere selezionando

per semplicità una distribuzione di Weibull ed utilizzando la relazione (23.39). Da R^p e dalla concentrazione media si giunge immediatamente alla concentrazione di picco.

3. Un metodo ancora più semplice è utilizzare la **Tab. 23.4** ottenuta per via puramente empirica che fornisce direttamente il rapporto *Peak-to-Mean* in base alla geometria della sorgente e alle condizioni del *PBL* anche questa volta classificate come convettivo/neutro/stabile.
4. Infine, la stima più grossolana e più incerta possibile è quella secondo cui il valore di concentrazione di picco è un multiplo del valore di concentrazione media come, per esempio, asserito dalla normativa tedesca. Per esempio, si può grossolanamente ipotizzare che $C_p = 4 \cdot \bar{C}$.

23.5.3 CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Tutte le considerazioni fatte sui picchi di concentrazione in questo Capitolo sono stimolanti ed affascinanti ma sono anche indispensabili a gestire sia situazioni incidentali (che si spera siano estremamente rare), sia eventi terroristici (che si auspica sia solo ipotetici), ma soprattutto eventi di fastidio olfattivo che, purtroppo, se frequenti e persistenti per esempio in prossimità di alcune tipologie di impianti industriali come quelli dedicati al trattamento dei rifiuti e delle acque reflue, possono causare molestia.

Sarebbe, però, poco utile ai fini pratici mettere in campo modelli di ricostruzione, simulazione e previsione raffinati, come quelli presentati in questo Capitolo, se, di fatto, i picchi di concentrazione fossero irraggiungibili strumentalmente o lo fossero solo in situazioni sperimentali ideali e non nelle reali situazioni di emergenza in cui spesso si vengono a trovare le Agenzie per la Protezione dell'Ambiente, situazioni in cui l'emergenza e le difficoltà logistiche sono la regola e non l'eccezione e in cui la disponibilità di strumentazione ideale è praticamente nulla. Sembrerebbe impossibile operare in queste situazioni, ma, come abbiamo cercato di dimostrare nei punti precedenti, in realtà ci sono diverse possibilità operative che conducono spesso ad una stima realistica delle concentrazioni di picco e comunque sempre alla stima del suo ordine di grandezza. Considerando con attenzione i metodi di stima proposti, tutti applicabili in situazioni di emergenza e con strumentazione non ideale, si nota come qui più che in altri casi vale la regola secondo cui *nessuna informazione deve andare sprecata e la teoria e le misure devono convivere armonicamente in modo da supportarsi a vicenda*. Solide basi strumentali e fluidodinamiche e molta fantasia dell'operatore possono produrre miracoli impensabili!

PROBLEMI

- P23.01 Dimostrare con argomenti di Analisi Dimensionale che nella relazione (23.7b) il termine di diffusione molecolare è trascurabile rispetto al termine di diffusione turbolenta.
- P23.02 Dimostrare con argomenti di Analisi Dimensionale che i primi due termini di destra della relazione (23.8a) hanno il medesimo ordine di grandezza come assertedo nel testo.
- P23.03 Consideriamo un punto sottovento ad una sorgente che emette SO₂ ed ipotizziamo che in questo punto si misuri una concentrazione media $C_{m,SO_2} = 150 \mu g/m^3$. Si ipotizzi, poi che lo strumento utilizzato per la misura sia in grado anche di determinare in modo campionario la deviazione standard che risulta pari a $\sigma_{C,SO_2} = 200 \mu g/m^3$. Se nello stesso punto viene misurata anche la concentrazione media di H₂S che risulta pari a $C_{m,H_2S} = 200 \mu g/m^3$, quale sarà la deviazione standard della concentrazione di H₂S nello stesso punto di misura?
- P23.04 In una situazione convettiva ($z/L < 0$) con velocità media del vento $U = 2.0$ m/s a 10 metri dal suolo si misura la concentrazione media di un gas odorigeno C_m e la sua deviazione standard σ_C . Siano $C_m = 100 \mu g/m^3$ e $\sigma_C = 80 \mu g/m^3$. Impiegando la metodologia descritta al paragrafo 23.3.1 determinare il *peak-to-mean* più probabile e il *peak-to-mean* estremo.
- P23.05 Si consideri un punto e sue sorgenti puntuali che emettono una generica sostanza odorigena. Se la Sorgente 1 fosse la sola sorgente attiva, nel punto considerato essa produrrebbe un contributo alla concentrazione media nel punto pari a $\bar{C}_1 = 50 \mu g/m^3$ con una deviazione standard pari a $\sigma_{C1} = 40 \mu g/m^3$. Se, invece, fosse attiva solo la Sorgente 2 il contributo alla concentrazione media nel punto considerato e la relativa deviazione standard sarebbero rispettivamente $\bar{C}_2 = 100 \mu g/m^3$ e $\sigma_{C2} = 110 \mu g/m^3$. Inoltre, si assuma che la correlazione tra i contributi di concentrazione derivanti dalle due sorgenti sia $\rho_{1,2} = -0.2$. Stimare l'intensità di concentrazione nel punto considerato.
- P23.06 Si consideri un punto sottovento ad una sorgente puntuale. Se la velocità media del vento è pari a $U = 2$ m/s, la friction velocity è $u_* = 0.25$ m/s, il flusso turbolento di calore sensibile $H_0 = 150$ W/m² e l'estensione verticale del PBL è $z_i = 1000$ m, calcolare per le distanze sottovento x che vanno da 100 a 500 m il rapporto *peak-to-mean*.
- P23.07 Nelle medesime condizioni meteorologiche e micrometeorologiche considerate al problema precedente e nel caso in cui la sorgente emittente sia una sorgente puntuale, determinare col metodo di Best la variazione sottovento dell'intensità di concentrazione.
- P23.08 In una situazione di emergenza in cui si ha una fuoriuscita di una sostanza tossica da una struttura industriale si misura sottovento in campo vicino una concentrazione media di NH₃ e una deviazione standard rispettivamente di 110 e 130 ppb, mentre la concentrazione media della sostanza tossica è pari a 90 ppb. È ragionevole supporre che le emissioni di NH₃ e di sostanza tossica provengano dalla medesima sorgente. Stimare il picco di concentrazione di sostanza tossica ipotizzando che la concentrazione di picco sia definibile come il 99-esimo percentile e che la distribuzione di concentrazione istantanea sia ben descritta da una distribuzione di Weibull.
- P23.09 Un'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente (ARPA) chiamata a seguito di un evento di molestia olfattiva percepito dalla popolazione vicina ad un impianto industriale di trattamento delle acque misura con un normale analizzatore a fluorescenza UV sia la concentrazione media che la deviazione standard di H₂S che si suppone sia una delle cause della molestia. La dinamica dell'analizzatore è totalmente descritta dal Tempo Caratteristico dell'analizzatore è $\tau = 20$ secondi. Se in una situazione diurna in cui $U = 2$ m/s, $u_* = 0.23$ m/s, $H_0 = 150$ W/m² e $z_i = 1000$ m si misura per H₂S una concentrazione media di $35 \mu g/m^3$ ed una deviazione standard della concentrazione di $30 \mu g/m^3$, determinare la concentrazione di picco definita come il 99-esimo percentile della distribuzione della concentrazione istantanea che si ipotizza ben approssimata da una distribuzione di Weibull.

- P23.10 Si ipotizzi che ARPA prosegua le misure anche nelle ore notturne ed in particolare in una notte serena con $U = 1.5$ m/s, $u_* = 0.21$ m/s e $H_0 = -50$ W/m². Se la concentrazione media di H₂S e la relativa deviazione standard sono rispettivamente 46 e 51 µg/m³, determinare la concentrazione di picco che si ipotizza coincidente col 99-esimo percentile della distribuzione di Weibull.

APPENDICE 1

COSTANTI E PARAMETRI

Costanti Matematiche

$e = 2.7182818284$
 $\pi = 3.1415926536$

Numero di Nepero
 Pi greco

Costanti di similarità

$k = 0.41$
 $\alpha_k = 1.53-1.68$

Costante di von Karman
 Costante di Kolmogorov

Parametri Geofisici

$G = 6.673 \cdot 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \text{Kg}^{-2}$
 $g = 9.81 \text{ ms}^{-1}$
 $\Omega = 7.292 \cdot 10^{-5} \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$
 $d_d = 86164 \text{ s} = 23 \text{ h}, 56' \text{ e } 4''$
 $R = 6.356 \cdot 10^6 \text{ m}$
 $f = 1.46 \cdot 10^{-4} \cdot \sin \Phi$
 $M = 5.988 \cdot 10^{24} \text{ kg}$

Costante di gravitazione universale
 Accelerazione di gravità al livello del mare
 Velocità di rotazione terrestre
 Giorno siderale
 Raggio medio della Terra
 Parametro di Coriolis funzione della latitudine Φ
 Massa della Terra

Parametri di radiazione

$S = 1370 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$
 $\sigma_B = 5.67051 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-4}$
 $h = 6.6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
 $k_B = 1.38062 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
 $= R^*/A_V = 1.3807 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3 \cdot \text{mb} \cdot \text{K}^{-1}$
 $c_0 = 2.99793 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
 $a = 0.3$

Costante solare
 Costante di Stefan-Boltzmann
 Costante di Planck
 Costante di Boltzmann
 Velocità di propagazione della luce nel vuoto
 Albedo medio globale

Parametri dell'aria secca e umida

$A_V = 6.02253 \cdot 10^{23} \text{ molecole} \cdot \text{mole}^{-1}$
 $\rho_{SL} = 1.225 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 $P_S = 1013.25 \text{ hPa}$
 $T_{SL} = 288.15 \text{ K}$
 $\mu = 1.789 \cdot 10^{-5} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$
 $\nu = 1.461 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$
 $k_0 = 2.53 \cdot 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$

Numero di Avogadro
 Densità dell'aria s.l.m. per l'atmosfera standard
 Pressione s.l.m. per l'atmosfera standard
 Temperatura s.l.m. per atmosfera standard
 Viscosità dinamica molecolare
 Viscosità cinematica molecolare
 Conducibilità termica molecolare

APPENDICI

$$\nu_0 = 2.06 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$C_{pd} = 1004.67 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$C_{pw} = 1875 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$R^* = 0.083145 \text{ m}^3 \cdot \text{mb} \cdot \text{moli}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R_d = 2.87053 \text{ mb} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$R_v = 4.6140 \text{ mb} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$L = 2.50 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$M_L = 0.02896455 \text{ kg mol}^{-1}$$

$$M_w = 0.01801528 \text{ kg mol}^{-1}$$

Diffusività termica molecolare

Calore specifico aria secca a pressione costante

Calore specifico del vapor d'acqua

Costante universale dei gas

Costante dei gas per l'aria secca

Costante dei gas per il vapor d'acqua

Calore latente di evaporazione a 0°C

Massa molare dell'aria secca

Massa molare del vapor d'acqua

APPENDICE 2

CALCOLO VETTORIALE

Per tutti noi è certamente naturale ricordare le nozioni principali del calcolo vettoriale, adottando spontaneamente una notazione cartesiana per evidenziare e trattare le varie componenti di un vettore e per descrivere le derivate parziali rispetto alle coordinate spaziali, normalmente cartesiane, delle relative componenti. Anche se questa notazione è indubbiamente la più semplice ed operativamente la più utile soprattutto nella trattazione numerica delle equazioni, nondimeno è la notazione meno concisa in assoluto e quindi la più *contorta* quando la si impiega in un contesto teorico. Molto più utili a questo scopo, anche se meno immediate, sono la *notazione vettoriale* e la *notazione tensoriale*, quest'ultima universalmente impiegata in Fluidodinamica. Oltre a ciò, spesso si sono persi nel tempo altri concetti decisamente indispensabili in Fluidodinamica, come il prodotto scalare e vettoriale tra due vettori, il gradiente di un campo scalare, la divergenza ed il rotore di un campo vettoriale e le varie relazioni esistenti tra loro. Nella categoria degli argomenti dimenticati spesso vanno annoverati anche alcuni famosi teoremi che, ironia della sorte, sono stati sviluppati proprio a supporto degli studi fluidodinamici. In sostanza stiamo parlando del calcolo differenziale ed integrale in cui sono coinvolti vettori e campi vettoriali. A chi ritenesse che il calcolo vettoriale richieda una rivisitazione approfondita, si consiglia di studiare i Capitoli 8 e 9 di Kreyszig (1993) o analoghe trattazioni, mentre per chi ritenesse sufficiente un breve ripasso, qui di seguito vengono presentate delle note sintetiche sull'argomento. Per tutti vengono, poi, forniti alcuni concetti di base che dovrebbero consentire di comprendere la notazione tensoriale e di passare con naturalezza da essa alla più generale notazione cartesiana convenzionale.

1. ELEMENTI DI CALCOLO VETTORIALE

Molte entità della Fisica (lo spostamento di un punto materiale, la quantità di moto, la forza, ecc.) hanno la caratteristica di possedere intrinsecamente una *direzione* (*agiscono* cioè lungo una retta comunque orientata nello spazio) ed un *verso* (cioè agendo lungo questa direttrice rettilinea, ne seguono un verso piuttosto che un altro). Sono quindi *entità vettoriali*. In un spazio tridimensionale riferito ad un sistema di coordinate cartesiane ortogonali (X, Y, Z), una generica *entità vettoriale* può essere rappresentata (**Fig. 1**) come una freccia (un *vettore*) il cui punto iniziale P rappresenta il *punto di applicazione* del vettore (per es. il punto in cui viene applicata una forza), la retta che congiunge il punto P con il punto terminale Q rappresenta la *direzione* del vettore e la punta della freccia indica il *verso* del vettore stesso. Sempre considerando la **Fig. 1** in cui è rappresentato un generico vettore $\mathbf{v}$ (adotteremo sempre la convenzione tipografica secondo cui un'entità vettoriale viene indicata con una lettera in grassetto), la proiezione del vettore sugli assi coordinati comporta l'individuazione delle sue componenti cartesiane v_x, v_y, v_z . La lunghezza del vettore rappresenta la sua *entità*. Quindi, l'entità di $\mathbf{v}$ è il suo *modulo* (indicata $|\mathbf{v}|$) quantificata, quando del vettore si conoscono le componenti cartesiane e si opera in uno spazio cartesiano ortogonale, dal Teorema di Pitagora, cioè da:

$$|\mathbf{v}| = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2} \quad [2.1]$$

Per rappresentare un generico vettore $\mathbf{v}$ si definiscano tre vettori particolari, detti *versori* ed indicati con i simboli $\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k}$, tutti di modulo unitario e con direzione e verso coincidenti con gli assi coordinati ($\mathbf{i}$ diretto con l'asse X , $\mathbf{j}$ con l'asse Y e $\mathbf{k}$ con l'asse Z). Note le tre componenti cartesiane del vettore, una notazione consueta per $\mathbf{v}$ è:

$$\mathbf{v} = v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k} \quad [2.2]$$

quindi il vettore è la somma di tre distinti vettori, ciascuno diretto secondo gli assi coordinati, *dilatati* a seconda del valore assunto dalla proiezione del vettore rispetto a ciascuno di essi.

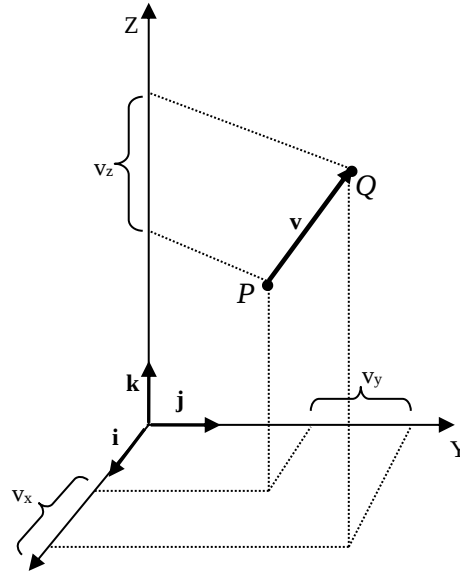


Fig. 1: vettore in uno spazio tridimensionale

Tutto ciò ci è familiare. In Fluidodinamica normalmente viene utilizzata una simbologia più sintetica che è indispensabile conoscere. Per prima cosa, le tre componenti cartesiane del vettore $\mathbf{v}$ (v_x , v_y , v_z) vengono sinteticamente e complessivamente indicate come v_i dove l'indice i va da 1 a 3. Quando $i = 1$, si fa riferimento alla componente secondo X , quando $i = 2$ l'asse relativo è l'asse Y e quando $i = 3$ l'asse relativo è lo Z . Quindi, l'entità vettoriale $\mathbf{v}$ può essere indicata complessivamente come v_i , sottintendendo che il pedice i può assumere tre valori diversi che indicano le tre direzioni cartesiane in un normale spazio Euclideo a tre dimensioni.

1.1 ALCUNE OPERAZIONI VETTORIALI

1.1.1 Somma di due vettori

La loro somma vettoriale $\mathbf{c}$ di due vettori $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$ è data dalla *legge del parallelogramma*. Quando dei due vettori sono note le componenti cartesiane, il vettore somma è data da:

$$\mathbf{c} = \mathbf{a} + \mathbf{b} = (a_x + b_x)\mathbf{i} + (a_y + b_y)\mathbf{j} + (a_z + b_z)\mathbf{k} \quad [2.3a]$$

che può essere immediatamente generalizzata alla somma di n vettori qualsiasi. Infatti, in questo caso il vettore somma avrà come componenti cartesiane la somma algebrica delle componenti cartesiane dei vettori che si sommano. Dato che le somme delle varie componenti vengono fatte con le normali regole dell'algebra, non è impossibile che il vettore somma presenti le tre componenti identicamente nulle. In questo caso si è individuato il *vettore speciale nullo* (che non ha una direzione ed un verso definito) che verrà indicato col simbolo $\mathbf{0}$.

La notazione sintetica che esprime questa somma vettoriale di vettori a questo punto viene naturale. Infatti, usando il pedice i per indicare gli assi, si ha che ogni componente cartesiana del vettore $\mathbf{c}$ risulta pari a:

$$c_i = a_i + b_i \quad [2.3b]$$

1.1.2 Prodotto di un vettore per uno scalare

Moltiplicare un vettore per uno scalare equivale a ottenere un nuovo vettore con la stessa direzione del vettore originale, con modulo pari al prodotto del modulo originario per il valore assoluto dello scalare e verso concorde col vettore originario se lo scalare è positivo o contrario se lo scalare è negativo. In termini di notazione vettoriale ciò equivale a:

$$a\mathbf{v} = av_x\mathbf{i} + av_y\mathbf{j} + av_z\mathbf{k} \quad [2.4]$$

Il prodotto di un vettore per uno scalare equivale all'operazione di *dilatazione* dello stesso senza alterarne le caratteristiche (se non il verso, qualora lo scalare sia negativo). È immediato convincersi che nella notazione sintetica la generica componente del vettore $a\mathbf{v}$ è $a \cdot v_i$.

1.1.3 Prodotto scalare di due vettori

Siano dati due vettori $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$ (aventi entrambi modulo non nullo) e sia γ l'angolo esistente tra le loro direzioni ($0 \leq \gamma \leq \pi$) quando essi vengono traslati nello spazio fino a far coincidere il loro punto di applicazione. Si definisce *prodotto scalare* (*dot product* o *inner product*) lo scalare:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = |\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}| \cdot \cos \gamma \quad [2.5a]$$

In termini di componenti cartesiane, la relazione precedente diventa:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_1b_1 + a_2b_2 + a_3b_3 = \sum_{i=1}^3 a_ib_i \quad [2.5b]$$

Questo modo di scrivere la relazione che esprime il prodotto scalare di due vettori non è consueto in Fluidodinamica. Normalmente, utilizzando la notazione sintetica, si ha che:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_ib_i \quad [2.5c]$$

tralasciando, quindi, di indicare la sommatoria. Questa notazione, standard in Fluidodinamica, potrebbe essere ambigua, per cui è più semplice introdurre dei pedici costituiti da lettere greche ($\alpha, \beta, \dots$) per indicare questa sommatoria implicita di termini. Per cui, alla fine:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} = a_\alpha b_\alpha \quad [2.5c]$$

in cui è implicita la sommatoria sulle tre componenti cartesiane.

La prima osservazione importante da fare sul prodotto scalare è il fatto che tale operazione si applica a due entità vettoriale e produce come *risultato uno scalare*.

La seconda osservazione importante è che col prodotto scalare si evidenzia la *ortogonalità* o meno di due vettori. In effetti, due vettori tra loro ortogonali, cioè con direzioni mutuamente perpendicolari, quando vengono traslati nello spazio fino a farne coincidere il punto iniziale, hanno tra loro un angolo pari a $\pi/2$ e quindi, per la (2.5a) il prodotto scalare è nullo.

Una terza osservazione è che il modulo di un vettore, espresso dalla (2.1), può essere riformulato in termini di prodotto scalare nel modo seguente (è facile vederne l'equivalenza):

$$|\mathbf{a}| = \sqrt{\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}} \quad [2.5d]$$

quindi il coseno dell'angolo tra i due vettori risulta dato da:

$$\cos \gamma = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}|} = \frac{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}}{\sqrt{\mathbf{a} \cdot \mathbf{a}} \cdot \sqrt{\mathbf{b} \cdot \mathbf{b}}} \quad [2.5e]$$

Si considerino ora i versori dei tre assi coordinati. Per essi valgono le *relazioni di ortogonalità*:

$$\begin{aligned} \mathbf{i} \cdot \mathbf{i} &= \mathbf{j} \cdot \mathbf{j} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = 1 \\ \mathbf{i} \cdot \mathbf{j} &= \mathbf{i} \cdot \mathbf{k} = \mathbf{j} \cdot \mathbf{k} = 0 \end{aligned} \quad [2.5f]$$

Per il prodotto scalare valgono, poi, alcune proprietà notevoli facilmente dimostrabili:

- | | |
|--|--|
| 1. <u>Linearità</u> . Dati due scalari q_1 e q_2 , | $[q_1 \mathbf{a} + q_2 \mathbf{b}] \bullet \mathbf{c} = q_1 \mathbf{a} \bullet \mathbf{c} + q_2 \mathbf{b} \bullet \mathbf{c}$ |
| 2. <u>Simmetria</u> . | $\mathbf{a} \bullet \mathbf{b} = \mathbf{b} \bullet \mathbf{a}$ |
| 3. <u>Proprietà distributiva</u> | $(\mathbf{a} + \mathbf{b}) \bullet \mathbf{c} = \mathbf{a} \bullet \mathbf{c} + \mathbf{b} \bullet \mathbf{c}$ |
| 4. <u>Disuguaglianza di Schwarz</u> | $ \mathbf{a} \bullet \mathbf{b} \leq \mathbf{a} \mathbf{b} $ |
| 5. <u>Disuguaglianza triangolare</u> | $ \mathbf{a} + \mathbf{b} \leq \mathbf{a} + \mathbf{b} $ |
| 6. <u>Uguaglianza del parallelogramma</u> | $ \mathbf{a} + \mathbf{b} ^2 + \mathbf{a} - \mathbf{b} ^2 = 2(\mathbf{a} ^2 + \mathbf{b} ^2)$ |

1.1.4 Prodotto vettoriale di due vettori

Il concetto di prodotto vettoriale (*cross-product*) di due vettori interviene in Fisica in molte situazioni, come per esempio nella trattazione del moto di un punto materiale in rotazione attorno ad un asse. Si considerino due vettori $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$ tra cui esiste un angolo γ . Il loro prodotto vettoriale (e lo si indica con la notazione $\mathbf{a} \times \mathbf{b}$) è un vettore $\mathbf{c}$. Facendo riferimento alla **Fig. 2** (che illustra la cosiddetta regola della mano destra) tale prodotto è definito come:

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = |\mathbf{a}| \cdot |\mathbf{b}| \cdot \sin \gamma \quad [2.6a]$$

e la direzione ed il verso del vettore prodotto vettoriale sono chiaramente indicate in figura.

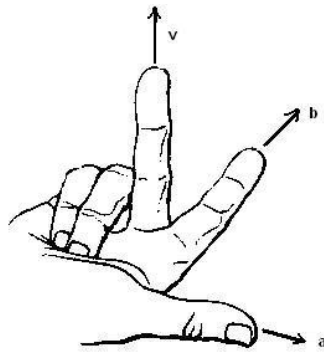


Fig.2: disposizione dei vettori nel prodotto vettoriale secondo la regola della mano destra

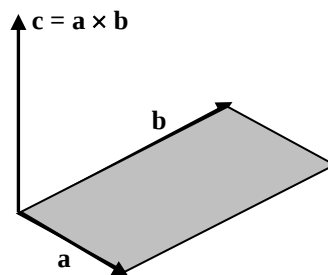


Fig.3: prodotto vettoriale

Il vettore prodotto vettoriale $\mathbf{c}$ è quindi perpendicolare al piano individuato dai vettori $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$, con verso indicato dalla regola della mano destra ed modulo pari all'area evidenziata nella **Fig.3**. Per ottenerne le componenti cartesiane si può utilizzare la regola mnemonica seguente espressa dal determinante simbolico:

$$\mathbf{c} = \mathbf{a} \times \mathbf{b} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \end{vmatrix} = (a_2 b_3 - a_3 b_2) \cdot \mathbf{i} + (a_3 b_1 - a_1 b_3) \cdot \mathbf{j} + (a_1 b_2 - a_2 b_1) \cdot \mathbf{k} \quad [2.6b]$$

Anche per il prodotto vettoriale è importante verificare quale siano le regole che vigono per i tre versori del sistema di riferimento cartesiano. Esse possono essere così riassunte:

$$\begin{array}{lll} \mathbf{i} \times \mathbf{j} = \mathbf{k} & \mathbf{j} \times \mathbf{k} = \mathbf{i} & \mathbf{k} \times \mathbf{i} = \mathbf{j} \\ \mathbf{j} \times \mathbf{i} = -\mathbf{k} & \mathbf{k} \times \mathbf{j} = -\mathbf{i} & \mathbf{i} \times \mathbf{k} = -\mathbf{j} \end{array} \quad [2.6c]$$

Dalla definizione di prodotto vettoriale discendono alcune proprietà notevoli qui di seguito elencate (e il lettore le può dimostrare facilmente):

1. per ogni scalare k : $(k\mathbf{a}) \times \mathbf{b} = k(\mathbf{a} \times \mathbf{b}) = \mathbf{a} \times (k\mathbf{b})$
2. vale la *proprietà distributiva* rispetto alla somma vettoriale, cioè:

$$\begin{aligned} \mathbf{a} \times (\mathbf{b} + \mathbf{c}) &= (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) + (\mathbf{a} \times \mathbf{c}) \\ (\mathbf{a} + \mathbf{b}) \times \mathbf{c} &= (\mathbf{a} \times \mathbf{c}) + (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \end{aligned}$$
3. vale la *proprietà anti-commutativa*, cioè:

$$\mathbf{b} \times \mathbf{a} = -\mathbf{a} \times \mathbf{b}$$
4. non vale la *proprietà associativa*, cioè:

$$\mathbf{a} \times (\mathbf{b} \times \mathbf{c}) \neq (\mathbf{a} \times \mathbf{b}) \times \mathbf{c}$$

1.2 CAMPI SCALARI E CAMPI VETTORIALI

Nell'ambito della Fisica ed anche della Meteorologia rivestono un interesse essenziale i *campi di variabili*, cioè la distribuzione nello spazio (tridimensionale) delle variabili che descrivono un sistema fisico. Si pensi, per esempio, alla distribuzione della temperatura o della pressione o del vento in atmosfera ad un dato istante. Proprio da questo esempio si nota immediatamente che i possibili campi in Fisica possono essere di due tipi: *campi scalari* e *campi vettoriali*.

Un campo scalare T (per esempio il campo barometrico dell'atmosfera) è matematicamente descritto da una funzione (genericamente dotata di buone proprietà di regolarità, cioè *smooth*) dipendente dalle variabili spaziali, quindi da una funzione del tipo $T = f(x, y, z)$. Perciò, qualunque sia il punto $P(X, Y, Z)$, purché entro il dominio di definizione della funzione f , il campo prevederà deterministicamente uno ed un solo valore della variabile T , cioè $T(P) = f(X, Y, Z)$. Naturalmente ciò è vero se il campo non ha proprietà stocastiche. Ovviamente, per poter quantificare la variazione spaziale del campo rispetto alle differenti coordinate cartesiane è sufficiente calcolare in ogni punto di interesse le rispettive derivate parziali della funzione f .

Un tipico campo vettoriale è rappresentato, invece, dalla distribuzione spaziale in atmosfera del vettore vento, che varia da punto a punto. Detto $\mathbf{v}(x, y, z)$ il valore del campo vettoriale in un punto $P(x, y, z)$, tale entità, variabile da punto a punto, potrà essere espressa come:

$$\mathbf{v} = \mathbf{g}(x, y, z) = g_x(x, y, z) \cdot \mathbf{i} + g_y(x, y, z) \cdot \mathbf{j} + g_z(x, y, z) \cdot \mathbf{k} \quad [2.7]$$

dove con $\mathbf{g}$ è stata indicata simbolicamente la funzione *vettoriale di campo* le cui componenti cartesiane (quindi funzioni scalari) sono g_x , g_y e g_z , anch'esse funzioni delle coordinate spaziali.

In Fisica si riscontra che tra alcuni campi vettoriali ed alcuni campi scalari valgono interessanti proprietà, dipendenti dalla natura fisica delle grandezze che si stanno considerando, e ciò ha fatto nascere l'esigenza di definire opportuni operatori, indispensabili alla comprensione dei vari fenomeni fisici, dei quali si tratterà nel seguito.

1.3 CALCOLO VETTORIALE DIFFERENZIALE

Una funzione scalare presenta alcune caratteristiche matematiche ampiamente sfruttate nella pratica tra cui vale la pena ricordare il concetto di continuità, di derivabilità e di integrabilità su cui non ci si soffermerà ulteriormente. Si suppone che tali concetti siano ampiamente noti e quindi è opportuno concentrarsi sulle proprietà principali che caratterizzano i campi vettoriali,

probabilmente meno noti. Senza pretese di completezza e di rigore, è possibile estendere anche ad un campo vettoriale il concetto di continuità. Ciò si ottiene direttamente dalla constatazione che, di fatto, un campo vettoriale definito in uno spazio tridimensionale riferito ad un sistema di coordinate cartesiane altro non è che l'insieme ordinato di tre distinti campi scalari. Dalla continuità dei tre campi scalari che lo definiscono discende anche la continuità del campo vettoriale.

1.3.1 Derivata di una funzione vettoriale

Sia $\mathbf{v}$ un vettore funzione di una variabile reale t che possiamo chiamare *tempo* (in Micrometeorologia, t è quasi sempre il tempo). Un esempio concreto è il vettore vento dipendente da un istante temporale fissato. Consideriamo un generico t e l'istante $t + \Delta t$. Il campo vettoriale nello stesso punto sarà dato dal vettore $\mathbf{v}(t)$ al tempo t e da $\mathbf{v}(t + \Delta t)$ all'istante $t + \Delta t$. In generale i due vettori, applicati al medesimo punto dello spazio, saranno diversi in modulo, direzione e verso. La *variazione* del campo vettoriale nell'intervallo di tempo considerato è evidenziata in **Fig.4** dalla differenza vettoriale dei due vettori ed è data ovviamente da:

$$\Delta \mathbf{v} = \mathbf{v}(t + \Delta t) - \mathbf{v}(t) \quad [2.8a]$$

La derivata di $\mathbf{v}$ al tempo t (ovviamente nel punto dello spazio considerato) è il limite seguente:

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{v}'(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\mathbf{v}(t + \Delta t) - \mathbf{v}(t)}{\Delta t} \quad [2.8a]$$

cioè, in parole povere, il valore che assume il tasso di variazione del campo vettoriale al tendere a zero dell'intervallo di tempo considerato. La derivata di un vettore è, per definizione, un vettore come è mostrato nella **Fig.4**. Immaginando di variare t con continuità, la *punta* del vettore traccerebbe nello spazio una curva e la derivata di questo vettore a t è la *tangente* a tale curva.

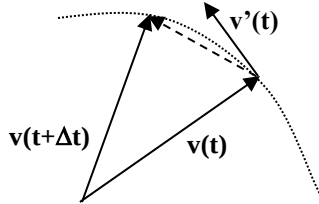


Fig.4: derivata di un vettore

Se un campo vettoriale possiede una derivata (cioè se esiste il limite della relazione precedente), tale campo si dice differenziabile. Dato che, come visto in precedenza, i vettori sono entità un po' speciali, per essi valgono le seguenti regole di derivazione:

- 1 se il vettore è espresso come $\mathbf{v}(t) = v_x(t)\mathbf{i} + v_y(t)\mathbf{j} + v_z(t)\mathbf{k}$, allora:

$$\frac{d\mathbf{v}(t)}{dt} = \frac{dv_x(t)}{dt}\mathbf{i} + \frac{dv_y(t)}{dt}\mathbf{j} + \frac{dv_z(t)}{dt}\mathbf{k}$$

- 2 per il prodotto di un vettore per uno scalare vale:

$$\frac{d}{dt}(c\mathbf{v}) = c \frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

- 3 per la somma di due vettori vale:

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{u} + \mathbf{v}) = \frac{d\mathbf{u}}{dt} + \frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

- 4 per il prodotto scalare di due vettori vale:

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{u} \cdot \mathbf{v}) = \frac{d\mathbf{u}}{dt} \cdot \mathbf{v} + \mathbf{u} \cdot \frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

5 per il prodotto vettoriale di due vettori vale:

$$\frac{d}{dt}(\mathbf{u} \times \mathbf{v}) = \frac{d\mathbf{u}}{dt} \times \mathbf{v} + \mathbf{u} \times \frac{d\mathbf{v}}{dt}$$

Se consideriamo una grandezza fisica vettoriale (il vettore vento, per esempio), constatiamo non solo che in un punto tale variabile varia col tempo, ma che al medesimo istante tale grandezza vettoriale varia da punto a punto. Ovviamente è proprio questa l'essenza di un campo. Viene ora naturale cercare di quantificare tale variazione spaziale e a questo servono proprio le derivate parziali. A tal proposito, si consideri un generico vettore $\mathbf{v} = v_x \mathbf{i} + v_y \mathbf{j} + v_z \mathbf{k}$ con componenti cartesiane funzioni delle tre coordinate cartesiane x, y, z (evidentemente queste considerazioni possono essere generalizzate a componenti cartesiane funzioni di n generiche variabili $t_1, t_2, \dots, t_n$). Indichiamo genericamente le tre coordinate con la notazione $x_j, j = 1, 2, 3$. La *derivata parziale di $\mathbf{v}$* rispetto ad una generica coordinata x_j è definita come:

$$\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial x_j} = \frac{\partial v_x}{\partial x_j} \mathbf{i} + \frac{\partial v_y}{\partial x_j} \mathbf{j} + \frac{\partial v_z}{\partial x_j} \mathbf{k} \quad [2.9a]$$

In modo simile sono definibili le derivate parziali di ordine superiore. In particolare la derivate parziali seconde rispetto a x_i e x_j (i e j generici) sono:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{v}}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 v_x}{\partial x_i \partial x_j} \mathbf{i} + \frac{\partial^2 v_y}{\partial x_i \partial x_j} \mathbf{j} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial x_i \partial x_j} \mathbf{k} \quad [2.9b]$$

1.3.2 Curve, tangenti e lunghezza di un arco

In un sistema di coordinate cartesiane ortogonali possiamo rappresentare una generica curva C mediante una funzione vettoriale del tipo:

$$\mathbf{r}(t) = [x(t), y(t), z(t)] = x(t) \cdot \mathbf{i} + y(t) \cdot \mathbf{j} + z(t) \cdot \mathbf{k} \quad [2.10a]$$

dove t è un parametro scalare (in Fluidodinamica t rappresenta quasi sempre il tempo). Di fatto la (2.10a) rappresenta un vettore la cui *punta* traccia la curva C al variare del parametro t ed è quindi una *rappresentazione parametrica*. Il punto iniziale di C ha coordinate $x(t_0), y(t_0)$ e $z(t_0)$ dove t_0 è il valore iniziale del parametro t e l'*orientamento* della curva è determinato dalla modalità con cui varia di tale parametro. Un *arco* di una curva C è una porzione della stessa compresa tra due punti definiti. La *tangente* di C in un punto P è la posizione limite di una retta L che passa per P ed un punto Q di C , quando Q si avvicina a P lungo la curva stessa. (**Fig. 5**).

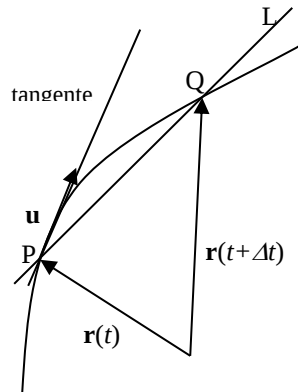


Fig. 5: Tangente ad una curva

Se C è data da $\mathbf{r}(t)$ con P e Q corrispondenti a t e a $t + \Delta t$ rispettivamente, allora il vettore:

$$\frac{1}{\Delta t} [\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)]$$

ha la direzione di L e, quando Q tende a P , diventa la *derivata* (sempre se $\mathbf{r}(t)$ è differenziabile):

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{r}'(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} [\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t)] \quad [2.10b]$$

che è il *vettore tangente* a C in P se $\mathbf{r}'(t) \neq \mathbf{0}$ cui corrisponde il *vettore unitario* $\mathbf{u}$ definito come:

$$\mathbf{u} = \frac{1}{|\mathbf{r}'|} \cdot \mathbf{r}' \quad [2.10c]$$

Consideriamo ora una porzione (cioè un *arco*) di C descritta dalla relazione parametrica (2.10a). Sia a il valore assunto da t cui corrisponde il punto iniziale dell'arco e consideriamo poi il punto finale cui corrisponde un valore generico di t . La *lunghezza s dell'arco* è data da:

$$s(t) = \int_a^t \sqrt{\mathbf{r}' \cdot \mathbf{r}'} \cdot dt' \quad [2.10d]$$

Dato t è generico, la lunghezza dell'arco è funzione di tale parametro. Se differenziamo tale relazione ed eleviamo al quadrato otteniamo:

$$\left(\frac{ds}{dt}\right)^2 = \frac{dr}{dt} \cdot \frac{dr}{dt} = \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 \quad [2.10e]$$

È consuetudine scrivere:

$$d\mathbf{r} = [dx, dy, dz] = dx \cdot \mathbf{i} + dy \cdot \mathbf{j} + dz \cdot \mathbf{k} \quad [2.10f]$$

$$ds^2 = d\mathbf{r} \cdot d\mathbf{r} = dx^2 + dy^2 + dz^2 \quad [2.10g]$$

dove ds è indicato come l'*elemento lineare* di C .

1.3.3 La Chain-Rule

È ora opportuno ricordare un'importante Teorema del calcolo differenziale che, anche se non è direttamente attinente al calcolo vettoriale, è molto importante nelle applicazioni pratiche. Tale Teorema è estremamente utile ogni volta che è necessario effettuare un cambio di variabili.

Consideriamo una generica funzione w dipendente da tre variabile x, y e z . Queste ultime, a loro volta, siano dipendenti da altre due variabili u e v . Il problema che ci si pone è quello di definire le derivate di w rispetto a u e v . A questo risponde il Teorema della Chain-Rule.

Teorema (Chain-Rule)

La funzione $w = f(x, y, z)$ sia continua con le sue derivate parziali prime in un dominio D dello spazio (xyz). Siano, poi, $x = x(u, v)$, $y = y(u, v)$ e $z = z(u, v)$ funzioni continue e continue siano pure le loro derivate parziali prime in un dominio B nel piano (uv) tale che per ogni punto (u, v) di B esiste un punto corrispondente $[x(u, v), y(u, v), z(u, v)]$ in D . Allora:

$$w = f(x(u, v), y(u, v), z(u, v))$$

è definita in B e possiede derivate parziali prime in B rispetto alle variabili u e v date da:

$$\begin{aligned} \frac{\partial w}{\partial u} &= \frac{\partial w}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial u} + \frac{\partial w}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial u} + \frac{\partial w}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial u} \\ \frac{\partial w}{\partial v} &= \frac{\partial w}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial v} + \frac{\partial w}{\partial y} \cdot \frac{\partial y}{\partial v} + \frac{\partial w}{\partial z} \cdot \frac{\partial z}{\partial v} \end{aligned} \quad [2.11]$$

1.3.4 Il Gradiente di un campo scalare

La Meteorologia afferma che una delle cause che determina il moto delle masse d'aria è la differenza di pressione che si viene a creare tra due punti nello spazio. Quindi la variabilità spaziale di un campo scalare genera un campo vettoriale. Per quantificare ciò (ed altri fenomeni che si presentano in Fisica) è stato introdotto il concetto di gradiente. In particolare sia $f(x,y,z)$ un campo scalare definito in uno spazio tridimensionale, differenziabile rispetto alle coordinate. Si definisce gradiente di f la quantità seguente:

$$\text{grad}(f) = \frac{\partial f}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \mathbf{k} \quad [2.12a]$$

Il gradiente di uno scalare è quindi un vettore (nell'esempio meteorologico il campo barico è uno scalare e la velocità delle masse d'aria un campo vettoriale). Per comodità e concisione di scrittura si definisce l'operatore gradiente ∇ (si pronuncia *nabla*) come:

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \quad [2.12b]$$

che, *applicato* al campo scalare f , dà il gradiente cercato, cioè:

$$\mathbf{v} = \text{grad}(f) = \nabla f = \left(\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \right) \cdot f = \frac{\partial f}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \mathbf{k} \quad [2.12c]$$

L'operatore ∇ può essere considerato un'entità vettoriale e come tale verrà usato nel seguito. Uno dei teoremi più interessanti che riguardano il gradiente è il seguente:

Teorema

Sia $f(P) = f(x, y, z)$ una funzione scalare continua con le proprie derivate parziali prime. Allora il **grad**(f) esiste e la sua lunghezza e direzione sono indipendenti dalla particolare scelta delle coordinate cartesiane nello spazio.

Se ad un punto P il gradiente di f non è un vettore nullo, allora tale vettore ha la direzione della massima crescita della funzione f .

Un'altra importante proprietà del gradiente è la seguente. Consideriamo uno spazio tridimensionale ed isoliamo in esso una superficie S data dalla relazione:

$$f(x, y, z) = c \quad [2.12d]$$

Allora vale il teorema seguente.

Teorema

Sia f una funzione scalare differenziabile che rappresenta una superficie S : $f(x, y, z) = c =$ costante. Allora, se il gradiente di f ad un punto P di S non è un vettore nullo, il gradiente è normale ad S in P .

1.3.5 Divergenza di un campo vettoriale

Una delle leggi della Fisica che si ricorda in qualsiasi momento è che la massa si conserva. Quindi, se si isola un volume di fluido incompressibile, il flusso di massa che entra nel volume deve equilibrare il flusso di massa che esce. È quindi evidente che esiste una relazione tra una variazione di una grandezza vettoriale (i flussi di massa) ed una grandezza scalare (la massa). Questo è solo uno degli esempi simili che si incontrano in Fisica e da essi ha origine il concetto di divergenza di un campo vettoriale.

Sia dato un campo vettoriale $\mathbf{v}(x,y,z)$ con componenti cartesiane v_x, v_y, v_z , differenziabile nelle tre coordinate. Si definisce divergenza di $\mathbf{v}$ in un punto dello spazio P :

$$D = \text{div}(\mathbf{v}) = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad [2.13a]$$

quindi la divergenza di un campo vettoriale è uno scalare. Ricordando la definizione di ∇ , si ha:

$$D = \text{div}(\mathbf{v}) = \nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \quad [2.13b]$$

Per come è stata definita, la divergenza parrebbe dipendere dalla particolare scelta fatta nel definire il sistema di assi cartesiani. In realtà non è così, come garantisce il teorema seguente:

Teorema

Il valore di $\text{div}(\mathbf{v})$ dipende solo dai punti nello spazio (e, naturalmente, da $\mathbf{v}$) ma non dalla particolare scelta delle coordinate cartesiane usate. In particolare se le nuove coordinate sono x^* , y^* e z^* e le componenti del vettore $\mathbf{v}$ rispetto ad esse sono v_1^* , v_2^* e v_3^* , la funzione divergenza è data da:

$$D = \text{div}(\mathbf{v}) = \nabla \cdot \mathbf{v} = \frac{\partial v_1^*}{\partial x^*} + \frac{\partial v_2^*}{\partial y^*} + \frac{\partial v_3^*}{\partial z^*} \quad [2.13c]$$

È interessante vedere che cosa si ottiene se il vettore di cui si cerca la divergenza è a sua volta il gradiente di un campo scalare f . Applicando le definizioni precedenti si ha che:

$$\begin{aligned} \text{div}(\text{grad}(f)) &= \nabla \cdot (\nabla f) = \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \mathbf{k} \right) = \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k} \right) \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial f}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial f}{\partial z} \mathbf{k} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} = \nabla^2 f \end{aligned} \quad [2.13b]$$

dove l'operatore *simbolico* ∇^2 (indicato a volte anche col simbolo Δ) è detto *Laplaciano*.

1.3.6 Rotore di un campo vettoriale

Il gradiente è un operatore che, applicato ad uno scalare, produce un vettore e, al contrario, la divergenza è un operatore che, applicato ad un vettore, produce uno scalare. L'operatore Laplaciano, in qualche modo *combinazione* dei due, si applica ad uno scalare e, curiosamente, produce un nuovo scalare. Ora ci occupiamo dell'ultimo importante operatore del calcolo vettoriale, che interviene in tutti i problemi della Fisica in cui sia coinvolta la rotazione di un corpo. Sia dato un vettore $\mathbf{v}(x,y,z) = v_x(x,y,z) \mathbf{i} + v_y(x,y,z) \mathbf{j} + v_z(x,y,z) \mathbf{k}$. Si definisce rotore (e lo si indica o come **rot** o come **curl**) la quantità seguente:

$$\mathbf{rot}(\mathbf{v}) = \mathbf{curl}(\mathbf{v}) = \nabla \times \mathbf{v} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ v_x & v_y & v_z \end{vmatrix} \quad [2.14a]$$

Per rappresentare il rotore, che è un vettore, nelle normali componenti cartesiane è sufficiente risolvere il determinante *simbolico* presente nell'espressione precedente ottenendo:

$$\mathbf{rot}(\mathbf{v}) = \left(\frac{\partial v_z}{\partial y} - \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) \mathbf{i} + \left(\frac{\partial v_x}{\partial z} - \frac{\partial v_z}{\partial x} \right) \mathbf{j} + \left(\frac{\partial v_y}{\partial x} - \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) \mathbf{k} \quad [2.14b]$$

Dato che il rotore si applica ad un vettore, il quesito che ci si pone è quale sia il rotore del gradiente di un campo scalare f due volte differenziabile. È facile dimostrare che:

$$\mathbf{rot}(\text{grad}(f)) = \mathbf{0} \quad [2.14c]$$

dove con $\mathbf{0}$ si è indicato il *vettore nullo*. Pertanto, se un campo vettoriale è il risultato del gradiente di un campo scalare due volte differenziabile, il suo rotore è nullo ed il campo scalare in questione è detto *irrotazionale*.

1.3.7 Alcune relazioni tra gli operatori del calcolo vettoriale

Qui di seguito vengono elencate alcune relazioni notevoli tra gli operatori del calcolo vettoriale spesso incontrate nella pratica. Nelle relazioni seguenti il generico campo vettoriale è indicato con $\mathbf{v}$ (ed anche $\mathbf{w}$ quando necessario) ed il generico campo scalare con f (ed anche con g quando necessario) e si suppone che tutti i campi, scalari e vettoriali, siano differenziabili quanto necessario. Tutte le relazioni presentate sono facilmente dimostrabili.

$$\begin{aligned}\nabla(fg) &= f\nabla g + g\nabla f \\ \nabla(f/g) &= (1/g^2) \cdot (g\nabla f - f\nabla g) \\ \nabla \cdot (f\mathbf{v}) &= f\nabla \cdot \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \nabla f \\ \nabla \cdot (\nabla(fg)) &= f\nabla^2 g + \nabla f \cdot \nabla g \\ \nabla^2(fg) &= \nabla \cdot (\nabla(fg)) = g\nabla^2 f + 2\nabla f \cdot \nabla g + f\nabla^2 g \\ \text{rot}(f\mathbf{v}) &= \nabla f \times \mathbf{v} + f \cdot \text{rot}(\mathbf{v}) \\ \nabla \cdot (\mathbf{v} \times \mathbf{w}) &= \mathbf{w} \cdot \text{rot}(\mathbf{v}) - \mathbf{v} \cdot \text{rot}(\mathbf{w}) \\ \nabla \times \nabla f &= \mathbf{0} \\ \nabla \cdot (\nabla \times \mathbf{v}) &= 0 \\ \nabla \cdot (\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}) &= 3 \\ \nabla \times (\mathbf{i} + \mathbf{j} + \mathbf{k}) &= \mathbf{0} \\ \nabla \times (\mathbf{v} \times \mathbf{w}) &= \mathbf{v}\nabla \cdot \mathbf{w} + (\mathbf{w} \cdot \nabla)\mathbf{v} - \mathbf{w}\nabla \cdot \mathbf{v} - (\mathbf{v} \cdot \nabla)\mathbf{w} \\ \nabla \times (\nabla \times \mathbf{v}) &= \nabla(\nabla \cdot \mathbf{v}) - \nabla^2 \mathbf{v}\end{aligned}$$

1.4 CALCOLO VETTORIALE INTEGRALE

1.4.1 Integrali di linea

Chiunque di noi ha una lunga familiarità con il *normale* concetto di integrale di una funzione $f(x)$. In particolare, non ci pone alcun problema una relazione del tipo:

$$I = \int_a^b f(x) \cdot dx \quad [2.15a]$$

Che il risultato sia un numero ci è ben chiaro e molto spesso, se la forma analitica della funzione integranda è *benigna*, siamo anche in grado di giungere analiticamente alla sua soluzione. Ben diverso è il considerare una funzione a tre variabili e pensare ad un *operatore integrale* che operi lungo una traiettoria C nello spazio a partire da un punto iniziale A fino ad un punto finale B . Innanzitutto ricordiamo che una curva regolare (*smooth*) C è rappresentabile da un vettore posizione $\mathbf{r}$ che, al variare di un parametro t , descrive punto per punto la curva data (**Fig. 6**). Per quanto abbiamo visto prima, in termini cartesiani C può essere rappresentata come:

$$\mathbf{r}(t) = x(t) \cdot \mathbf{i} + y(t) \cdot \mathbf{j} + z(t) \cdot \mathbf{k} \quad [2.15b]$$

Quando $t = t_a$, la punta del vettore posizione si trova nella posizione iniziale A della curva, mentre

quando $t = t_b$ si trova nella posizione finale B . Inoltre, immaginiamo che la curva che stiamo trattando possieda la derivata prima continua $\mathbf{r}'(t) = d\mathbf{r}/dt$ che in nessun punto diventa il vettore nullo. Se poi il punto A coincide col punto B allora la curva è *chiusa*.

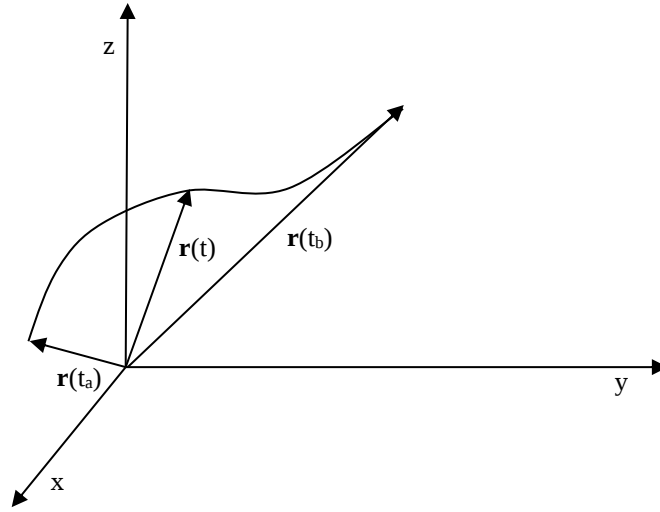


Fig. 6: curva nello spazio tridimensionale

Per definizione, l'*integrale di linea* di una funzione vettoriale $\mathbf{F}(\mathbf{r}(t))$ lungo la curva C è la quantità seguente:

$$\int_C \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \int_a^b \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} \cdot dt \quad [2.15c]$$

Nella relazione precedente $a = t_a$ e $b = t_b$. In termini di componenti cartesiane, dette F_1, F_2 e F_3 le tre componenti della funzione vettoriale $\mathbf{F}$ e ricordando che $d\mathbf{r} = [dx, dy, dz]$, si ha che:

$$\int_C \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \int_C (F_1 dx + F_2 dy + F_3 dz) = \int_a^b \left(F_1 \frac{dx}{dt} + F_2 \frac{dy}{dt} + F_3 \frac{dz}{dt} \right) \cdot dt \quad [2.15d]$$

Quindi, conoscendo analiticamente la traiettoria, l'*integrale di linea* si riduce ad un integrale convenzionale. Le proprietà generali di un integrale di linea sono sostanzialmente le seguenti:

$$\int_C k\mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = k \int_C \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad [2.15e]$$

$$\int_C (\mathbf{F}(\mathbf{r}) + \mathbf{G}(\mathbf{r})) \cdot d\mathbf{r} = \int_C \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} + \int_C \mathbf{G}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad [2.15f]$$

$$\int_C \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \int_{C_1} \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} + \int_{C_2} \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} + \int_{C_3} \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} \quad [2.15g]$$

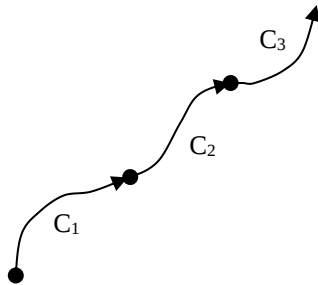


Fig. 7: scomposizione della curva orientata C in tre porzioni orientate

Nell'ultima relazione con C si è indicata l'intera curva orientata da A a B . Se tale curva viene

APPENDICI

suddivisa in tre porzioni C_1 , C_2 e C_3 , anch'esse orientate come mostrato nella **Fig.7**, allora vale l'ultima proprietà presentata sopra.

In generale, data una funzione $\mathbf{F}$ e due punti A e B nello spazio, l'integrale di linea sarà diverso a seconda del cammino seguito per andare da A a B . Quindi l'integrale di linea:

$$\int_C \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \int_C (F_1 dx + F_2 dy + F_3 dz) \quad [2.16]$$

è *indipendente dal cammino* in un dominio D nello spazio se per ogni coppia di punti estremi A e B in D l'integrale (2.16) ha lo stesso valore per ogni cammino che unisce i due punti. Le situazioni in cui si verifica ciò sono definite dai Teoremi seguenti.

Teorema 1

Un integrale di linea (2.16) con F_1 , F_2 ed F_3 continue in D è indipendente dal cammino in D se e solo se $\mathbf{F}$ è il gradiente di una generica funzione f in D , cioè se:

$$\mathbf{F} = \text{grad}(f) \quad \Rightarrow \quad F_1 = \frac{\partial f}{\partial x} \quad F_2 = \frac{\partial f}{\partial y} \quad F_3 = \frac{\partial f}{\partial z}$$

Teorema 2

L'integrale di linea (2.16) è indipendente dal cammino in un dominio D se e solo se il suo valore su una curva chiusa è zero, cioè:

$$\oint \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = 0$$

Prima di presentare il terzo teorema, conviene introdurre un nuovo concetto. Consideriamo il differenziale:

$$F_1 dx + F_2 dy + F_3 dz \quad [2.17a]$$

Tale differenziale si definisce *esatto* in D se è il differenziale:

$$df = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy + \frac{\partial f}{\partial z} dz \quad [2.17b]$$

di una funzione differenziabile $f(x,y,z)$ ovunque in D . Perciò il *Teorema 1* può essere riformulato nel modo seguente: l'integrale di linea (2.16) è indipendente dal percorso C in D se e solo se la forma differenziale (2.17a) è esatta in D .

Teorema 3

Sia data una funzione vettoriale $\mathbf{F}$ e l'integrale di linea:

$$\int_C \mathbf{F}(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = \int_C (F_1 dx + F_2 dy + F_3 dz)$$

dove F_1 , F_2 e F_3 sono funzioni continue in D con le rispettive derivate parziali prime. Se tale integrale di linea è indipendente dal cammino percorso in D , cioè se la forma differenziale (2.17a) è esatta, allora si ha che

$$\text{rot}(\mathbf{F}) = \mathbf{0}$$

cioè:

$$\frac{\partial F_3}{\partial y} = \frac{\partial F_2}{\partial z} \quad \frac{\partial F_1}{\partial z} = \frac{\partial F_3}{\partial x} \quad \frac{\partial F_2}{\partial x} = \frac{\partial F_1}{\partial y}$$

1.4.2 Integrali doppi e multipli

Un integrale di linea integra una funzione $f(x)$ lungo una linea nello spazio. Un integrale doppio, invece integra una funzione a due variabili $f(x,y)$ su una regione chiusa R del piano (x,y) . La sua definizione può essere trovata facilmente in un libro di Analisi; qui vengono richiamati soli alcuni concetti di interesse operativo. In primo luogo, un integrale doppio viene indicato come:

$$\iint_R f(x,y) \cdot dx \cdot dy = \iint_R f(x,y) \cdot dA \quad [2.18a]$$

dove $dA = dx \cdot dy$ è l'elemento infinitesimo di superficie. Le principali proprietà di un integrale doppio sono molto simili a quelle dell'integrale di linea e sono qui di seguito elencate:

- 1) se k è una costante, allora:

$$\iint_R k \cdot f(x,y) \cdot dA = k \iint_R f(x,y) \cdot dA \quad [2.18b]$$

- 2) se f e g sono due funzioni di (x,y) entrambe integrabili nella regione R , allora:

$$\iint_R [f(x,y) + g(x,y)] \cdot dA = \iint_R f(x,y) \cdot dA + \iint_R g(x,y) \cdot dA \quad [2.18c]$$

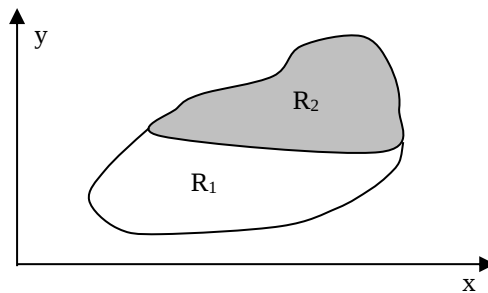


Fig. 8: regione R partizionata in due regioni distinte.

- 3) si ipotizzi che la regione R sia partizionabile in due sottoregioni R_1 e R_2 (**Fig.8**). In questo caso l'integrale doppio della funzione $f(x,y)$ sull'intera regione R può essere partizionato nel modo seguente:

$$\iint_R f(x,y) \cdot dA = \iint_{R_1} f(x,y) \cdot dA + \iint_{R_2} f(x,y) \cdot dA \quad [2.18d]$$

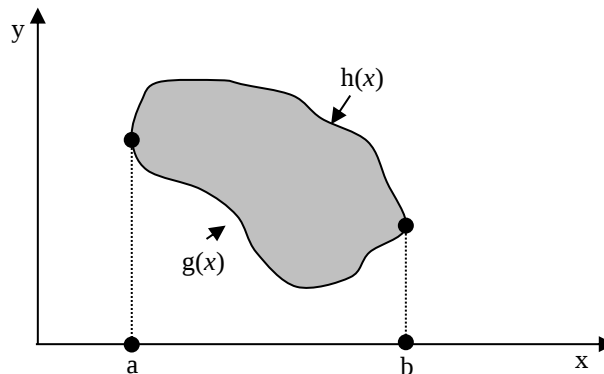


Fig. 9: regione di integrazione

Un integrale doppio R può essere valutato con due successive integrazioni. Infatti, come si vede

in **Fig. 9**, l'intera regione R può essere completamente descritta dalle disuguaglianze seguenti:

$$a \leq x \leq b \quad g(x) \leq y \leq h(x)$$

dove le funzioni $g(x)$ e $h(x)$ descrivono analiticamente i confini di R . In questo caso:

$$\iint_R f(x, y) \cdot dA = \int_a^b \left[\int_{g(x)}^{h(x)} f(x, y) \cdot dy \right] \cdot dx \quad [2.19]$$

Consideriamo inizialmente l'integrale più interno. In esso assumiamo fissa la variabile x e risolviamolo con le normali tecniche di integrazione. Il risultato sarà naturalmente una funzione $F(x)$ di x . Integrando ora $F(x)$ tra a e b otteniamo il valore dell'integrale doppio.

Spesso nelle applicazioni è necessario effettuare un cambio di variabili. Immaginiamo, infatti che le due variabili originarie x e y siano a loro volta funzioni di altre due variabili u e v , cioè $x = x(u, v)$ $y = y(u, v)$. Per ogni coppia (u, v) esisterà una coppia (x, y) . Se R è la regione di integrazione dell'integrale doppio nel piano xy , allora le relazioni di trasformazione delle variabili definiscono in corrispondenza una regione R^* nel piano uv . Si può dimostrare che:

$$\iint_R f(x, y) \cdot dxdy = \iint_{R^*} f(x(u, v), y(u, v)) \cdot \left| \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} \right| \cdot dudv \quad [2.20a]$$

In questa espressione è presente il valore assoluto del *Determinante Jacobiano* J definito come:

$$J = \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{vmatrix} \quad [2.20b]$$

1.4.3 Teorema di Green nel piano

Gli integrali doppi nel piano si possono trasformare in integrali di linea calcolati lungo il confine della regione d'integrazione e viceversa. Ciò è garantito dal Teorema di Green nel piano.

Teorema di Green nel Piano

Sia R una regione chiusa e limitata nel piano xy il cui confine C consiste di un insieme finito di curve *smooth*. Siano $F_1(x, y)$ e $F_2(x, y)$ delle funzioni continue in R e siano continue pure ovunque in R le derivate parziali $\partial F_1 / \partial y$ e $\partial F_2 / \partial x$. Allora si ha che:

$$\iint_R \left(\frac{\partial F_2}{\partial x} - \frac{\partial F_1}{\partial y} \right) \cdot dxdy = \oint_C (F_1 dx + F_2 dy)$$

e l'integrazione viene fatta in modo tale che la curva C venga percorsa tenendo sempre a sinistra la regione R man mano si procede lungo C .

1.4.4 Integrali di superficie

In uno spazio tridimensionale una superficie S (in realtà tratteremo solo porzioni di superficie, cioè superfici ad area limitata) possono essere rappresentate analiticamente o da una funzione a due variabili $z = f(x, y)$ o da una funzione del tipo $g(x, y, z) = 0$ o ancora meglio in maniera parametrica. In effetti, estendendo quanto detto in precedenza, la superficie S può essere percorsa da un vettore posizione $\mathbf{r}$ funzione di due parametri u e v che variano entro una regione R del piano uv . Se u e v variano nel dominio R , la rappresentazione parametrica della superficie S è:

$$\mathbf{r}(u, v) = x(u, v) \cdot \mathbf{i} + y(u, v) \cdot \mathbf{j} + z(u, v) \cdot \mathbf{k} \quad [2.21]$$

Questa relazione *mappa* ogni punto (u, v) di R in un punto di S con il vettore posizione $\mathbf{r}(u, v)$.

Una delle cose più importanti da definire in presenza di una superficie nello spazio è la

sua *normale* in ogni punto per la cui individuazione vale il seguente Teorema.

Teorema

Se una superficie S è data dalla relazione parametrica (2.21) con derivate parziali continue $\mathbf{r}_u = \partial \mathbf{r} / \partial u$ e $\mathbf{r}_v = \partial \mathbf{r} / \partial v$ che soddisfano la relazione:

$$\mathbf{N} = \mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v \neq \mathbf{0}$$

in ogni punto di S , allora S ha in ogni punto P un unico piano tangente passante per P e su cui giacciono $\mathbf{r}_u$ e $\mathbf{r}_v$ ed ha un'unica normale la cui direzione dipende con continuità dai punti di S . Il versore normale $\mathbf{n}$ di S è dato da:

$$\mathbf{n} = \frac{1}{|\mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v|} \mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v$$

Una superficie S di questo tipo è detta *regolare* (*smooth*). Si consideri una superficie S rappresentata in forma parametrica dalla (2.21) e con normale e versore normale pari rispettivamente a:

$$\mathbf{N} = \mathbf{r}_u \times \mathbf{r}_v \quad \mathbf{n} = \frac{1}{|\mathbf{N}|} \mathbf{N} \quad [2.22]$$

Si definisce *integrale di superficie* di una funzione vettoriale $\mathbf{F}$ su S :

$$\iint_S \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} \cdot dA = \iint_R \mathbf{F}[\mathbf{r}(u, v)] \cdot \mathbf{N}(u, v) \cdot du \cdot dv \quad [2.23]$$

$\mathbf{F} \cdot \mathbf{n}$ è la componente normale di $\mathbf{F}$ e questo integrale lo si incontra normalmente nei problemi che considerano flussi di una variabile attraverso una superficie.

1.4.5 Integrali tripli ed il Teorema della divergenza (Gauss)

Gli integrali tripli sono una naturale generalizzazione degli integrali doppi. La funzione integranda è una funzione di tre variabili $f(x, y, z)$ e la regione su cui si effettua l'integrazione è una porzione T dello spazio tridimensionale. Un generico integrale triplo viene indicato come:

$$\iiint_T f(x, y, z) \cdot dx \cdot dy \cdot dz = \iiint_T f(x, y, z) \cdot dV \quad [2.24]$$

Il teorema che segue mostra come sia possibile trasformare un integrale triplo in un integrale di superficie e viceversa.

Teorema della divergenza (Teorema di Gauss)

Sia T una regione chiusa e limitata di spazio la cui frontiera è una superficie S orientabile e regolare (*smooth*) o costituita da un numero finito di superfici regolari. Sia $\mathbf{F}(x, y, z)$ una funzione vettoriale continua con le proprie derivate parziali prime in un dominio contenente T . Allora:

$$\iiint_T \text{div}(\mathbf{F}) \cdot dV = \iint_S \mathbf{F} \cdot \mathbf{n} \cdot dA$$

dove $\mathbf{n}$ è il versore normale uscente della superficie S .

1.4.6 Teorema di Stokes

Questo teorema trasforma un integrale di linea in un integrale di superficie e viceversa e coinvolge l'operatore rotore che, si ricorda, è definito come:

APPENDICI

$$\text{rot}(\mathbf{F}) = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \partial/\partial x & \partial/\partial y & \partial/\partial z \\ F_1 & F_2 & F_3 \end{vmatrix} \quad [2.25]$$

Teorema di Stokes

Sia S una superficie regolare (o costituita da un insieme finito di superfici regolari) orientata nello spazio e sia C una curva regolare che ne costituisce la frontiera. Sia $\mathbf{F}(x,y,z)$ una funzione vettoriale continua dotata di derivate prime continue in un dominio dello spazio contenente S . Allora:

$$\iint_S (\text{rot}(\mathbf{F})) \cdot \mathbf{n} \cdot dA = \oint_C \mathbf{F} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{ds} \cdot ds$$

dove $\mathbf{n}$ è il versore normale ad S e, dipendendo da $\mathbf{n}$, l'integrazione attorno a C è fatta nel senso mostrato in **Fig. 10**; oltre a ciò, $d\mathbf{r}/ds$ è il versore tangente ed s è l'arco di C .

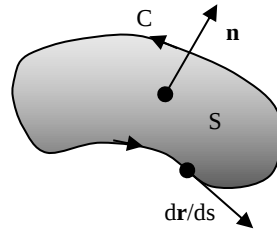


Fig. 10: Teorema di Stokes

1.4.7 La regola di Leibniz

In Meteorologia spesso sono presenti integrali estesi a tutta l'atmosfera o ad una parte di essa e spesso tali integrali sono funzioni del tempo. Da qui parte l'esigenza di studiare come possa venir espressa la variazione temporale di un integrale e quindi nasce l'esigenza della teoria della differenziazione degli integrali. L'argomento è complesso e chi fosse interessato può far riferimento al Cap. 5.3 di Dutton (1995). Qui ci limitiamo a presentare solo il punto di partenza di tale teoria, costituita dalla ben nota Regola di Leibniz.

Per prima cosa si consideri una funzione a due variabili che potrebbero essere qualsiasi, ma coerentemente col fatto che si stanno trattando problemi meteorologici, una delle due, la x , sia una variabile spaziale, mentre la seconda t sia il tempo. Si ipotizzi, poi, $f(x,t)$ continua nell'intervallo $x_0 \leq x \leq x_1$ e $t_0 \leq t \leq t_1$ in cui sia continua anche $\partial f / \partial t$. Dato l'integrale definito:

$$F(t) = \int_{x_0}^{x_1} f(x,t) \cdot dx \quad [2.26a]$$

siamo interessati a capire quale espressione assuma la derivata temporale di $F(t)$. Non è difficile dimostrare che vale la relazione seguente:

$$\frac{dF(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{x_0}^{x_1} f(x,t) \cdot dx = \int_{x_0}^{x_1} \frac{\partial}{\partial t} f(x,t) \cdot dx \quad [2.26b]$$

In sostanza, in questo caso in cui gli estremi di integrazione sono fissi e non dipendono dal tempo, l'operatore integrale e derivata commutano. Nel caso più generale (e più interessante) in cui gli estremi di integrazione siano essi stessi funzioni del tempo, intuitivamente possiamo sospettare che le cose non vadano nella stessa maniera. In effetti così non è e la soluzione del problema la fornisce la Regola di Leibniz. Se infatti si ha l'integrale:

$$F(t) = \int_{a(t)}^{b(t)} f(x, t) \cdot dx \quad [2.27a]$$

la sua derivata temporale risulta espressa dalla relazione seguente:

$$\begin{aligned} \frac{dF(t)}{dt} &= \frac{d}{dt} \int_{a(t)}^{b(t)} f(x, t) \cdot dx \\ &= \int_{a(t)}^{b(t)} \frac{\partial}{\partial t} f(x, t) \cdot dx + \frac{db(t)}{dt} \cdot f(b(t), t) - \frac{da(t)}{dt} \cdot f(a(t), t) \end{aligned} \quad [2.27b]$$

2. LA NOTAZIONE TENSORIALE

Nelle relazioni differenziali della Fluidodinamica sono presenti non solo variabili scalari, ma anche vettori, prodotti scalari, prodotti vettoriali, divergenze, rotori e gradienti. Queste relazioni sono normalmente scritte in termini di notazione vettoriale (quella fin qui utilizzata) oppure in termini cartesiani, esplicitando tutte le varie componenti cartesiane dei vettori e le rispettive derivate. Va da sé che la notazione cartesiana è certamente la più immediata e, quando si passa dall'esposizione teorica alla risoluzione numerica, l'unica effettivamente utilizzabile, anche se è estremamente *dispendiosa* tipograficamente. In Fluidodinamica è stata introdotta con successo anche una notazione cartesiana concisa, nota come *notazione tensoriale* o *notazione di Einstein*. La sua origine va ricercata proprio nel calcolo tensoriale che, in questa sede, verrà totalmente ignorato. Ciò che basta ai nostri scopi è saperla utilizzare a sufficienza, senza preoccuparci troppo della sua origine.

Per prima cosa si considerino le coordinate cartesiane che compaiono sempre nelle relazioni fluidodinamiche. È normale e immediato indicarle con i classici simboli x, y e z . Nella notazione tensoriale la generica coordinata è indicata, invece, col simbolo x_j dove l'indice j prende i valori 1, 2 e 3 ed in particolare $x_1 = x$, $x_2 = y$, $x_3 = z$. Il vettore velocità dell'aria, che abbiamo indicato con le componenti cartesiane u, v, w , nella notazione tensoriale viene indicato mediante le componenti generiche u_j , dove $u_1 = u$, $u_2 = v$ e $u_3 = w$.

Nella notazione tensoriale vengono introdotte due *entità* che, come si vedrà, semplificano notevolmente (o, per lo meno dovrebbero) le relazioni fluidodinamiche. La prima di tali entità è la *Delta di Kronecker* δ_{ij} cioè una grandezza caratterizzata da due indici. Se i due indici coincidono, essa vale 1, se non coincidono vale zero, cioè:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} +1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad [2.28]$$

La seconda è il *simbolo di Levi-Civita* (*alternating unit tensor*) ε_{ijk} che è uno scalare a tre indici e vale 1, 0 o -1 a seconda dell'ordine degli indici. In particolare si ha che:

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} +1 & \text{se la sequenza } ijk \text{ è una delle seguenti: } 123, 231, 312 \\ -1 & \text{se la sequenza } ijk \text{ è una delle seguenti: } 321, 213, 132 \\ 0 & \text{se } i = j \text{ oppure } i = k \text{ oppure } j = k \end{cases} \quad [2.29]$$

Il simbolo di Levi-Civita consentirà di esprimere in maniera estremamente compatta il termine di Coriolis nelle equazioni del moto.

Il modo migliore per introdurre le tre regole che caratterizzano la notazione tensoriale è quello di impiegare esempi concreti, seguendo le orme di Stull (1989).

Consideriamo la relazione seguente, che rappresenta la conservazione della massa nella forma incompressibile:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \sum_{j=1}^3 \frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0 \quad [2.30a]$$

Nell'espressione si è usata un'espressione cardinale esplicita nel termine di sinistra e cardinale implicita nel termine centrale. Come si nota nel termine di destra, la generica componente della velocità e la generica coordinata hanno il medesimo indice j . La notazione tensoriale *sottintende* la sommatoria e quindi tale relazione si esprime nel modo seguente (il secondo membro è la notazione tensoriale):

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0 \quad [2.30b]$$

Consideriamo ora il termine di trasporto presente nell'equazione che governa la variazione della temperatura potenziale, scritta in notazione cartesiana:

$$\dots u \frac{\partial \theta}{\partial x} + v \frac{\partial \theta}{\partial y} + w \frac{\partial \theta}{\partial z} \dots = \dots \sum_{j=1}^3 u_j \frac{\partial \theta}{\partial x_j} \dots \quad [2.30c]$$

Anche in questo caso nella sommatoria la generica componente della velocità e della coordinata hanno il medesimo indice. Nella notazione tensoriale tale relazione si può sinteticamente riscrivere come:

$$\dots u \frac{\partial \theta}{\partial x} + v \frac{\partial \theta}{\partial y} + w \frac{\partial \theta}{\partial z} \dots = \dots u_j \frac{\partial \theta}{\partial x_j} \dots \quad [2.30d]$$

Un terzo esempio per chiarire il concetto, questo da meditare attentamente, è dato dalla porzione del termine di trasporto per una generica componente della velocità, diciamo u_i :

$$\dots u_i \frac{\partial u_i}{\partial x} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial y} + u_k \frac{\partial u_i}{\partial z} \dots = \dots \sum_{j=1}^3 u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \dots \quad [2.31a]$$

Se si considera il termine generico della sommatoria, si vede che l'indice che varia nei vari termini della sommatoria è j , mentre l'indice i indica solo quale delle tre componenti del vento si sta considerando e a cui è riferita l'equazione del moto. Risulta quindi naturale che la notazione sintetica tensoriale sia la seguente:

$$\dots u_i \frac{\partial u_i}{\partial x} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial y} + u_k \frac{\partial u_i}{\partial z} \dots = \dots u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \dots \quad [2.31b]$$

A questo punto risulta chiara la prima regola della notazione tensoriale:

ogni volta che appaiono due indici identici nello stesso termine di una relazione, ciò implica che tale termine in realtà è la somma di tre termini identici nella forma, ma riferiti il primo all'indice 1, il secondo all'indice 2 ed il terzo all'indice 3, cioè alle tre direzioni cardinali del sistema di riferimento cartesiano.

Per concludere l'illustrazione di questa regola, esaminiamo l'esempio seguente, già espresso nella notazione tensoriale in cui è presente la delta di Dirac:

$$\delta_{2n} A_n \quad [2.32a]$$

Tenendo presente le proprietà della delta, si ha che:

$$\delta_{2n} A_n = \delta_{21} A_1 + \delta_{22} A_2 + \delta_{23} A_3 = 0 \cdot A_1 + 1 \cdot A_2 + 0 \cdot A_3 = A_2 \quad [2.32b]$$

La seconda delle tre regole del calcolo tensoriale è altrettanto potente e sicuramente quella che consente la maggior concisione di scrittura. Come si vede in molte parti della Fisica (per es. la Fluidodinamica) ci sono alcune relazioni differenziali che descrivono il tasso di variazione nel tempo di una grandezza fisica (per esempio la velocità dell'aria in un punto). Esse, di fatto, corrispondono a tre equazioni, sempre differenziali, scritte per le rispettive componenti cartesiane

del vettore. Ovviamente la notazione è piuttosto pesante. L'idea del calcolo tensoriale, espresso dalla seconda regola, è quella di scrivere una sola relazione relativa ad uno generico degli indici, che però contenga tutte le informazioni necessarie a *tradurla* correttamente per ogni specifica componente cartesiana. Per illustrare meglio la questione si consideri l'esempio seguente in cui sono presenti due grandezze (A e B) e due indici (m e n):

$$A_m = B_m + \delta_{mn} C_n \quad [2.33a]$$

Nel secondo termine del membro di destra si riconosce immediatamente la sommatoria implicita di cui si è occupata la prima regola e quindi la relazione precedente equivale a:

$$A_m = B_m + \delta_{m1} C_1 + \delta_{m2} C_2 + \delta_{m3} C_3 \quad [2.33b]$$

che si riferisce ad una generica componente m della grandezza B definita nello spazio cartesiano tridimensionale. Pertanto, esplicitando tutte e tre le componenti, la (2.33b) rappresenta sinteticamente il seguente sistema di relazioni cartesiane:

$$\begin{aligned} A_1 &= B_1 + \delta_{11} C_1 + \delta_{12} C_2 + \delta_{13} C_3 = B_1 + C_1 \\ A_2 &= B_2 + \delta_{21} C_1 + \delta_{22} C_2 + \delta_{23} C_3 = B_2 + C_2 \\ A_3 &= B_3 + \delta_{31} C_1 + \delta_{32} C_2 + \delta_{33} C_3 = B_3 + C_3 \end{aligned} \quad [2.33c]$$

A questo punto è possibile enunciare la seconda regola della notazione tensoriale:

ogni volta che in un termine un indice appare libero (cioè non ripetuto come previsto dalla prima regola), allora questo stesso indice deve apparire non sommato in tutti i termini di quella equazione. Pertanto, quella equazione rappresenta di fatto 3 equazioni, una per ciascun valore assunto dall'indice libero e quindi una per ciascuna componente cartesiana relativa.

Per completare l'apparato di regole della notazione tensoriale è necessario porre anche la terza regola nei termini seguenti:

lo stesso indice non può apparire più di due volte in un termine di un'equazione.

Per meglio illustrare tutte le regole esposte e per comprenderne appieno l'utilizzo, conviene prendere in considerazione l'equazione del moto dell'aria (comprensivo del termine viscoso) scritta, ovviamente in notazione tensoriale, per i valori medi della velocità dell'aria. Se nell'equazione per le componenti del vento si utilizza inizialmente il simbolo A e B , si ha:

$$\frac{\partial A_m}{\partial t} + B_n \frac{\partial A_m}{\partial X_n} = -\delta_{m3} g + f_c \varepsilon_{mn3} B_n - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial X_m} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \tau_{mn}}{\partial X_n} \right] \quad [2.34a]$$

Per prima cosa applichiamo la prima regola ai vari termini presenti nell'equazione ricordando che l'indice libero della seconda regola è m , che è quindi la generica delle tre componenti cartesiane. Non richiedono particolari commenti gli sviluppi seguenti:

$$B_n \frac{\partial A_m}{\partial X_n} = B_1 \frac{\partial A_m}{\partial X_1} + B_2 \frac{\partial A_m}{\partial X_2} + B_3 \frac{\partial A_m}{\partial X_3} \quad [2.34b]$$

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \tau_{mn}}{\partial X_n} = \frac{1}{\rho} \cdot \left[\frac{\partial \tau_{m1}}{\partial X_1} + \frac{\partial \tau_{m2}}{\partial X_2} + \frac{\partial \tau_{m3}}{\partial X_3} \right] \quad [2.34c]$$

Non così immediato è il termine di Coriolis in cui è da applicare la prima regola dettata dalla presenza dell'indice n ripetuta nel simbolo di Levi-Civita e nella grandezza B . Pertanto, tale sviluppo è:

$$f_c \varepsilon_{mn3} B_n = f_c \varepsilon_{m13} B_1 + f_c \varepsilon_{m23} B_2 + f_c \varepsilon_{m33} B_3 \quad [2.34d]$$

APPENDICI

A questo punto la (2.34a) può essere riscritta come:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_m}{\partial t} + B_1 \frac{\partial A_m}{\partial X_1} + B_2 \frac{\partial A_m}{\partial X_2} + B_3 \frac{\partial A_m}{\partial X_3} = -\delta_{m3}g + \\ f_c \varepsilon_{m13} B_1 + f_c \varepsilon_{m23} B_2 + f_c \varepsilon_{m33} B_3 + \\ -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial X_m} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \tau_{m1}}{\partial X_1} + \frac{\partial \tau_{m2}}{\partial X_2} + \frac{\partial \tau_{m3}}{\partial X_3} \right] \end{aligned} \quad [2.35a]$$

In base alla seconda regola, la (2.35a) rappresenta 3 distinte equazioni a seconda del valore assunto dall'indice m . Data la presenza nell'equazione della Delta di Kronecker e del simbolo di Levi-Civita, le tre equazioni saranno abbastanza differenti:

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_1}{\partial t} + B_1 \frac{\partial A_1}{\partial X_1} + B_2 \frac{\partial A_1}{\partial X_2} + B_3 \frac{\partial A_1}{\partial X_3} = f_c B_2 + \\ -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial X_1} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \tau_{11}}{\partial X_1} + \frac{\partial \tau_{12}}{\partial X_2} + \frac{\partial \tau_{13}}{\partial X_3} \right] \end{aligned} \quad [2.35b]$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_2}{\partial t} + B_1 \frac{\partial A_2}{\partial X_1} + B_2 \frac{\partial A_2}{\partial X_2} + B_3 \frac{\partial A_2}{\partial X_3} = -f_c B_1 + \\ -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial X_2} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \tau_{21}}{\partial X_1} + \frac{\partial \tau_{22}}{\partial X_2} + \frac{\partial \tau_{23}}{\partial X_3} \right] \end{aligned} \quad [2.35c]$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial A_3}{\partial t} + B_1 \frac{\partial A_3}{\partial X_1} + B_2 \frac{\partial A_3}{\partial X_2} + B_3 \frac{\partial A_3}{\partial X_3} = -g + \\ -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial X_3} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \tau_{31}}{\partial X_1} + \frac{\partial \tau_{32}}{\partial X_2} + \frac{\partial \tau_{33}}{\partial X_3} \right] \end{aligned} \quad [2.35d]$$

La differenza tipografica tra la (2.34a) e le (2.35b, c, d) è enorme. Ora, per rendere più chiare le equazioni precedenti, al posto delle componenti cartesiane A_i e B_i si sostituisce la componente U del vento, al posto di A_2 e B_2 la componente V e al posto di A_3 e B_3 la componente W . Oltre a ciò, $x = X_1$, $y = X_2$ e $z = X_3$. A questo punto le tre equazioni diventano:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} + U \frac{\partial U}{\partial x} + V \frac{\partial U}{\partial y} + W \frac{\partial U}{\partial z} = f_c V + \\ -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad [2.36a]$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial V}{\partial t} + U \frac{\partial V}{\partial x} + V \frac{\partial V}{\partial y} + W \frac{\partial V}{\partial z} = -f_c U + \\ -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial y} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad [2.36b]$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} + U \frac{\partial W}{\partial x} + V \frac{\partial W}{\partial y} + W \frac{\partial W}{\partial z} = -g \\ -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{\rho} \left[\frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} \right] \end{aligned} \quad [2.36c]$$

APPENDICE 3

INTEGRALI ED ALCUNE FUNZIONI SPECIALI

Per comodità, in questa Appendice si riassume brevemente la definizione di Integrale di Riemann e di integrale di Riemann-Stieltjes e si introduce, senza utilizzare il concetto di distribuzione, la funzione generalizzata Delta di Dirac. Infine, vengono presentati gli elementi essenziali relativi ad alcune funzioni utili per l'analisi dei segnali e alle funzioni speciali *erf* e *erfc*.

Integrale di Riemann

Sia $f(x)$ una funzione limitata e definita in un intervallo chiuso $[a, b]$. Si consideri, poi, una *partizione* P dell'intervallo in n sottointervalli $[x_{k-1}, x_k]$ di uguale ampiezza dove $f(x)$ assumerà un valore massimo M_k e minimo m_k . È così possibile definire la *somma integrale inferiore*:

$$s(P) = \sum_{k=1}^n m_k (x_k - x_{k-1}) \quad [3.1a]$$

e la *somma integrale superiore*:

$$S(P) = \sum_{k=1}^n M_k (x_k - x_{k-1}) \quad [3.1b]$$

Entrambe queste somme dipendono dalla partizione considerata e, in ultima analisi, dal numero n di sottointervalli in cui è partizionato l'intervallo $[a, b]$. Se in ognuno dei sottointervalli si individua un punto t_k , allora è possibile costruire la *somma integrale di Riemann*:

$$\sigma_n = \frac{b-a}{n} \sum_{k=1}^n f(t_k) \quad [3.1c]$$

che dipende sia dal numero n di sottointervalli in cui è partizionato l'intervallo chiuso $[a, b]$ sia dalla scelta adottata per i punti t_k . Se, qualunque sia la scelta dei punti t_k , esiste il limite di σ_n per n tendente all'infinito, allora si ha che l'*integrale di Riemann* è definito come:

$$\int_a^b f(x) dx = \lim_{n \rightarrow +\infty} \sigma_n = \lim_{n \rightarrow +\infty} \frac{b-a}{n} \sum_{k=1}^n f(t_k) \quad [3.1d]$$

La funzione limitata $f(x)$ è integrabile in $[a, b]$ se e solo se per ogni $\varepsilon > 0$ esiste una partizione P di $[a, b]$ tale per cui:

$$|S(P) - s(P)| < \varepsilon \quad [3.1e]$$

Integrale di Riemann-Stieltjes

Date due funzioni $f, g: \mathcal{R} \rightarrow \mathcal{R}$, sia $x_0 = a < x_1 < x_2 < \dots < x_n = b$ una partizione dell'intervallo chiuso $[a, b] \subset \mathcal{R}$. Da ognuno dei sottointervalli definiti dalla partizione si consideri un generico punto $c_i \in [x_i, x_{i+1}]$. Il *calibro* $\delta(P)$ della partizione P è la massima ampiezza tra i sottointervalli della partizione:

$$\delta(P) = \max_{x_i \in P} |x_{i+1} - x_i| \quad [3.2a]$$

L'integrale di Riemann-Stieltjes di f rispetto a g , denotato come:

$$\int_a^b f(x) \cdot dg(x) \quad [3.2b]$$

è definito dal seguente limite:

$$\lim_{\delta(P) \rightarrow 0} \sum_{x_i \in P} f(c_i) \cdot [g(x_{i+1}) - g(x_i)] \quad [3.2c]$$

se esso esiste indipendentemente dalla scelta dei punti c_i . La funzione f è definita integranda, mentre g è la funzione integratrice. Ovviamente se la funzione g è derivabile e con derivata continua, l'integrale di Riemann-Stieltjes coincide con l'integrale di Riemann:

$$\int_a^b f(x) \cdot \frac{dg(x)}{dx} \cdot dx \quad [3.2c]$$

Le funzioni erf e $erfc$

La presenza frequente delle funzioni $erf(x)$ e $erfc(x)$, chiamate rispettivamente *error function* e *complementary error function* nelle relazioni matematiche richiede che esse vengano definite e ne vengano date le principali proprietà.

Si definisce *error function* $erf(x)$ la relazione integrale seguente:

$$erf(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt \quad [3.3a]$$

mentre la funzione *complementary error function* $erfc(x)$ è definita come:

$$erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt \quad [3.3b]$$

È immediato constatare che tra le due funzioni vale la relazione:

$$erfc(x) = 1 - erf(x) \quad [3.3c]$$

Si può inoltre dimostrare che:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} erf(x) = 1 \quad [3.3d]$$

Queste due funzioni sono presenti spesso nelle relazioni Fluidodinamiche e la necessità del loro calcolo per ben definiti valori dell'argomento x richiede che siano disponibili robuste approssimazioni numeriche. Anche se in molti linguaggi di programmazione la funzione $erf(x)$ è presente tra le funzioni elementari considerate, vale comunque la pena ricordare almeno una delle approssimazioni numeriche normalmente impiegate (Abramowitz e Stegun, 1970):

$$erf(x) \cong 1 - (a_1 t + a_2 t^2 + a_3 t^3 + a_4 t^4 + a_5 t^5) \cdot e^{-x^2} \quad [3.4a]$$

dove:

$$t = \frac{1}{1 + px} \quad [3.4b]$$

e:

$$\begin{aligned} a_1 &= 0.254829592 & a_2 &= -0.284496736 & a_3 &= 1.421413741 \\ a_4 &= -1.453152027 & a_5 &= 1.061405429 & p &= 0.3275911 \end{aligned}$$

La funzione generalizzata Delta di Dirac

Una delle funzioni che più utilizzeremo è la funzione generalizzata *Delta di Dirac* $\delta(x)$ nota anche come *impulso unitario*. Essa di fatto rappresenta l'astrazione matematica di un impulso di durata brevissima applicato ad un sistema fisico in un generico istante $t = 0$. Tale funzione generalizzata (o meglio distribuzione) è definita dall'insieme delle due relazioni seguenti:

APPENDICI

$$\delta(x) = \begin{cases} 0 & \text{per } x \neq 0 \\ \infty & \text{per } x = 0 \end{cases} \quad [3.5a]$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) \cdot dx = 1 \quad [3.3b]$$

La Delta di Dirac è quindi una funzione ovunque nulla sull'asse x , tranne nel punto $x = 0$ dove presenta un valore infinito che però, grazie alla proprietà (3.5b), possiede energia finita ed unitaria. Senza entrare nei dettagli matematici, le principali proprietà della Delta di Dirac più utilizzate nelle applicazioni pratiche sono le seguenti:

- la funzione $\delta(x)$, quando viene moltiplicata per una generica funzione $g(x)$, ha una proprietà filtrante perfetta, infatti vale la relazione:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) \cdot \delta(x) \cdot dx = g(0) \quad [3.6a]$$

Ciò sta a significare che l'integrale su tutto l'insieme dei numeri reali del prodotto della funzione $g(x)$ per la funzione $\delta(x)$ *estrae* da $g(x)$ solo il valore che tale funzione assume a $x = 0$;

- inoltre, l'impulso della funzione $\delta(x)$ può essere localizzato in un punto a dell'asse x invece che all'origine degli assi (*proprietà di shift*). In questo caso la definizione di $\delta(x)$ e la proprietà precedente conducono facilmente alla relazione seguente:

$$\delta(x - a) = \begin{cases} 0 & \text{per } x \neq a \\ \infty & \text{per } x = a \end{cases} \quad [3.6b]$$

che, in questo caso rappresenta un impulso ad energia finita localizzato nel punto a dell'asse x .

- combinando l'effetto filtrante nei confronti di una generica funzione con la proprietà di localizzazione (*shift*), si ha immediatamente che:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) \cdot \delta(x - a) \cdot dx = g(a) \quad [3.6c]$$

quindi, per *estrarre* dalla funzione $g(x)$ il valore in corrispondenza di un generico punto $x = a$ è sufficiente effettuare la *convoluzione* di questa funzione con una delta di Dirac localizzata in a .

La funzione generalizzata $\delta(x)$ può anche essere vista come il limite di funzioni del tutto normali e ciò ci sarà utile. Tra le tante espressioni possibili è interessante la seguente. Consideriamo l'*impulso finito* $\delta_\Delta(x)$ definito come:

$$\delta_\Delta(x) = \begin{cases} 1/\Delta & \text{se } 0 < x < \Delta \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} \quad [3.7a]$$

e che rappresenta matematicamente un impulso rettangolare localizzato nei pressi dell'origine degli assi. Per chiarezza, nella figura seguente è presentata una sequenza di impulsi discreti a varie ampiezze e durate. Quando l'ampiezza dell'*impulso finito* $\Delta \rightarrow 0$, (come si può anche constatare visivamente dalla figura seguente) allora si ha che:

$$\delta(x) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \delta_\Delta(x) \quad [3.7b]$$

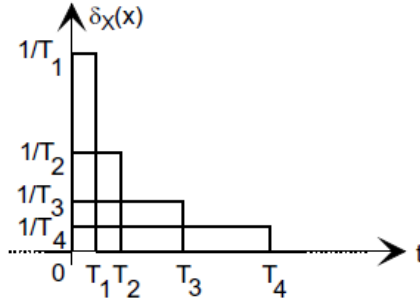
Un altro modo di approssimare $\delta(x)$ sta nel considerare le funzioni:

$$D_n(x) \equiv \frac{n}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}x^2n^2\right) \quad [3.8a]$$

per $n = 1, 2, 3, \dots$. Questo è un esempio di una *delta sequence*. Come si vede, $D_n(x)$ è la distribuzione Gaussiana a media nulla e deviazione standard $1/n$. Tra l'altro:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} D_n(x) dx = 1 \quad [3.8b]$$

Per n tendente all'infinito, $D_n(x)$ tende a $\delta(x)$.



Sequenza di impulsi finiti di varia durata

Ovviamente la funzione generalizzata Delta di Dirac non può essere assimilata ad alcun evento che si manifesta nel mondo reale: essa è infatti un'astrazione matematica efficace che rappresenta il limite ideale di un impulso reale estremamente intenso, di brevissima durata e di energia finita. È naturale immaginarsi che il comportamento di un sensore quando riceve in *input* un segnale impulsivo di questo genere possa avere un certo interesse, perché un tale impulso metterà in moto tutta la dinamica del sensore che produrrà un *output* in cui essa dovrebbe essere completamente manifesta. Questa non è solo una sensazione, ma è ciò che puntualmente accade.

Di seguito vengono elencate le principali proprietà che caratterizzano la funzione generalizzata $\delta(x)$:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) \cdot g(x) \cdot dx = g(0) \quad [3.9a]$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x - a) \cdot g(x) \cdot dx = g(a) \quad [3.9b]$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(x) [f(x) \cdot \delta(x - a)] \cdot dx = g(a) f(a) \quad [3.9c]$$

$$\delta\left(\frac{x - a}{b}\right) = |b| \cdot \delta(x - a) \quad [3.9d]$$

$$\delta(x - a) = \delta(a - x) \quad [3.9e]$$

Anche se $\delta(x)$ è una funzione molto particolare, comunque è anche possibile definirne una derivata prima. In realtà la *derivata prima* $\delta^{(1)}(x)$ di $\delta(x)$ è definita attraverso una generica funzione differenziabile di test $g(x)$ come:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta^{(1)}(x) \cdot g(x) \cdot dx = -g^{(1)}(0) \quad [3.10a]$$

e possiamo vedere che per la derivata prima vale la proprietà antisimmetrica:

$$\delta^{(1)}(x - a) = -\delta^{(1)}(a - x) \quad [3.10c]$$

Le derivate di ordine m sono così definite:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta^{(m)}(x) \cdot g(x) \cdot dx = (-1)^m g^{(m)}(0) \quad [3.11]$$

La funzione di Heaviside e la funzione Signum

Anche se sarà solo uno *strumento matematico di passaggio*, la funzione Signum è un'importante funzione continua, ma non ovunque derivabile. Essa è infatti definita come:

$$\operatorname{sgn}(x) = \begin{cases} -1 & \text{se } x < 0 \\ 0 & \text{se } x = 0 \\ 1 & \text{se } x > 0 \end{cases} \quad [3.12a]$$

oppure, se $x \neq 0$, come:

$$\operatorname{sgn}(x) = \frac{x}{|x|} \quad [3.12b]$$

Ovviamente, per definizione ogni numero reale può essere espresso come il prodotto del proprio modulo con la funzione *Signum*, cioè:

$$x = \operatorname{sgn}(x) \cdot |x| \quad [3.13]$$

Inoltre, se $x \neq 0$, è facile verificare che:

$$\frac{d|x|}{dx} = \operatorname{sgn}(x) \quad [3.14]$$

Utilizzeremo, invece, direttamente la funzione di Heaviside, cioè un segnale a gradino unitario che diventa diverso da zero solo per $x > 0$. Ignorando per ora il punto $x = 0$, la funzione di Heaviside può essere definita come:

$$u(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } x < 0 \\ 1 & \text{se } x > 0 \end{cases} \quad [3.15a]$$

In pratica, la funzione di Heaviside $u(x)$ rappresenta idealmente una variabile che, da un dato istante iniziale $t = 0$, assume un valore costante unitario. Non è difficile dimostrare che tra la Delta di Dirac e la funzione di Heaviside sussiste la relazione seguente:

$$u(x) = \int_{-\infty}^x \delta(t) \cdot dt \quad [3.15b]$$

Non c'è un accordo universale nel definire la funzione $u(x)$ quando $x = 0$. La convenzione più impiegata è la seguente:

$$u(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } x < 0 \\ 1/2 & \text{se } x = 0 \\ 1 & \text{se } x > 0 \end{cases} \quad [3.15c]$$

Utilizzando questa notazione, è possibile stabilire una relazione che lega tra loro la funzione *Signum* con la funzione di Heaviside. In particolare si ha che vale la relazione seguente:

$$u(x) = \frac{1}{2}[1 + \operatorname{sgn}(x)] \quad [3.15d]$$

Altre funzioni utili

Oltre a quelle fin qui introdotte, ci sono anche altre funzioni speciali che ci verranno utili nelle discussioni successive. La prima di esse è una funzione ovunque nulla, tranne nell'intervallo $-\tau/2 \div +\tau/2$ dove possiede valore unitario. E', cioè un impulso a gradino unitario centrato e di durata finita τ e rappresenta, per esempio, l'astrazione di un flusso che si instaura in un condotto una volta aperta una valvola e richiusa dopo un intervallo temporale τ . Ad essa daremo il nome di impulso rettangolare e lo definiremo come:

$$\Pi(x) = \begin{cases} 0 & \text{se } x < -\tau/2 \\ 1 & \text{altrimenti} \\ 0 & \text{se } x > \tau/2 \end{cases} \quad [3.16]$$

Un'altra funzione notevole è la funzione sinc(x), nota come *seno cardinale*, che è definita come:

$$\operatorname{sinc}(x) = \frac{\sin(\pi x)}{\pi x} \quad [3.17]$$

e che nel punto $x = 0$ vale 1.

APPENDICE 4

TRASFORMATA DI FOURIER

Nelle considerazioni teoriche legate alla visione spettrale della turbolenza del *PBL* lo strumento principale d'indagine è la Trasformata di Fourier di una funzione continua, quindi di un segnale analogico. Visto l'esteso uso che viene fatto di questo apparato matematico, sia applicato a funzioni continue sia a funzioni discrete, qui di seguito introduciamo la Trasformata di Fourier per le funzioni continue sia periodiche che non, estendendola anche ai segnali discreti non periodici.

1.1 LA TRASFORMATA DI FOURIER DI UN SEGNALE ANALOGICO

Consideriamo un segnale analogico $g(t)$ variabile col tempo e non periodico rappresentato da una funzione continua e derivabile. Un ulteriore requisito richiesto alla funzione $g(t)$ è che sia quadrato sommabile (*squared integrable*), cioè che nell'intervallo $-\infty < t < +\infty$ valga la relazione seguente:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} |g(t)|^2 dt < \infty \quad [4.1a]$$

In sostanza, bisogna che la funzione $g(t)$ possieda energia finita. Detto ciò, la *Trasformata di Fourier* di tale segnale può essere vista qualitativamente come la decomposizione dello stesso in armoniche elementari, cioè in segnali sinusoidali e cosinusoidali. La Trasformata di Fourier è quindi un operatore matematico di tipo integrale che trasforma una generica funzione $g(t)$ dipendente dal tempo in un'altra funzione $G(f)$ dipendente, questa volta, dalla frequenza f (Hz). Tale operatore è formalmente definito come:

$$G(f) = \mathfrak{F}[g(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} g(t) \cdot e^{-j2\pi ft} dt \quad [4.1b]$$

dove con j si è indicata l'unità immaginaria (cioè: $j^2 = -1$). Una volta nota la trasformata $G(f)$, è possibile poi ritornare al segnale originario $g(t)$ applicando a $G(f)$ la relativa *Antitrasformata di Fourier*, definita come:

$$g(t) = \mathfrak{F}^{-1}[G(f)] = \int_{-\infty}^{\infty} G(f) \cdot e^{j2\pi ft} df \quad [4.1c]$$

Ovviamente (ed è immediato dimostrarlo), la Trasformata di Fourier della Trasformata di Fourier di $g(x)$ è la funzione $g(x)$ stessa. La coppia di relazioni (4.1b) e (4.1c) definisce formalmente ed univocamente la Trasformata di Fourier.

Come è noto, molte sono le definizioni di Trasformata e di Antitrasformata di Fourier e le varie versioni differiscono tra loro sia per il tipo di *frequenza* adottata che per le costanti che moltiplicano le espressioni integrali. Tra le tante, quella più interessante ed utilizzata soprattutto nelle applicazioni pratiche vede la presenza della *frequenza angolare* ω (rad/s) in sostituzione della *frequenza naturale* f (Hz). Infatti, dato che tra queste due grandezze sussiste la relazione:

$$\omega = 2\pi f \quad [4.1d]$$

la definizione di trasformata (4.1b) e di antitrasformata (4.1c) possono essere riscritte, adottando la frequenza angolare, nel modo seguente:

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t) \cdot e^{-j\omega t} dt \quad [4.1e]$$

$$g(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) \cdot e^{j\omega t} d\omega \quad [4.1f]$$

Vista la concisione tipografica di questa definizione di Trasformata di Fourier, spesso la utilizzeremo negli esercizi.

Proprietà della Trasformata di Fourier

Nell'uso pratico vengono ampiamente utilizzate alcune proprietà matematiche che caratterizzano la Trasformata di Fourier e che derivano in maniera semplice proprio dalla sua definizione. Qui di seguito elenchiamo le proprietà più interessanti e nell'*Esercizio 1* ne daremo la dimostrazione.

Consideriamo due funzioni (reali o complesse) dipendenti dal tempo $f(t)$ e $g(t)$ le cui Trasformate di Fourier sono rispettivamente $F(f)$ e $G(f)$. Si può dimostrare (vedi *Esercizio 1*) che valgono le proprietà seguenti:

1. **Proprietà di Linearità**. Se a e b sono numeri reali o complessi qualsiasi, allora si ha che:

$$\Im[af(t) + bg(t)] = aF(f) + bG(f) \quad [4.2a]$$

cioè la Trasformata di Fourier della combinazione lineare di due funzioni trasformabili risulta essere la combinazione lineare delle Trasformate di Fourier di queste funzioni e i coefficienti della combinazione lineare restano immutati.

2. **Proprietà di Traslazione temporale (Time Shift)**. Per ogni valore reale t_0 , si ha che la Trasformata di Fourier del segnale traslato nel tempo di t_0 risulta pari a:

$$\Im[f(t - t_0)] = e^{-j2\pi f t_0} F(f) \quad [4.2b]$$

Questa proprietà è estremamente intuitiva. In effetti intuitivamente non c'è alcuna ragione di ritenere che lo spettro di una funzione data vari se la si trasla nel tempo di una costante ed in effetti l'intuizione è confermata matematicamente da questa proprietà che verrà di mostrata tra poco.

3. **Proprietà di Traslazione in frequenza (Frequency shift)**. Sia $G(f)$ la Trasformata di Fourier della generica funzione $g(t)$. Ipotizziamo di traslare in frequenza $G(f)$ di un ammontare f_0 . Allora si ha che:

$$\Im^{-1}[G(f \pm f_0)] = f(t) \cdot e^{\mp j\omega_0 t} \quad [4.2c]$$

4. **Proprietà di time-reversal**. Per ogni generica funzione reale o complessa $f(t)$, la Trasformata di Fourier di $f(-t)$ risulta pari a:

$$\Im[f(-t)] = F(-f) \quad [4.2d]$$

5. **Proprietà di modulazione**. Per ogni valore reale f_0 , si ha che:

$$\Im[e^{j2\pi f_0 t} f(t)] = F(f - f_0) \quad [4.2e]$$

Si lascia al lettore la semplice dimostrazione di questa proprietà.

6. **Proprietà di riscalamento**. Per ogni valore reale $a \neq 0$, si ha che:

$$\Im[f(at)] = \frac{1}{|a|} F\left(\frac{f}{a}\right) \quad [4.2f]$$

Nel caso in cui $a = -1$, allora la relazione precedente diventa:

$$\Im[f(-t)] = F(-f) \quad [4.2g]$$

7. **Proprietà di simmetria**. Se $f(t)$ è una funzione complessa nel tempo e $f^*(t)$ è la sua complessa coniugata, allora vale la proprietà seguente:

$$\Im[f^*(t)] = F^*(-f) \quad [4.2h]$$

APPENDICI

All'elenco delle proprietà qui sopra elencate, di diritto si deve aggiungere anche la proprietà di Dualità della Trasformata di Fourier. A tal proposito, ipotizziamo di considerare una generica funzione reale o complessa $g(t)$ la cui Trasformata di Fourier sia $G(f)$. Consideriamo ora una funzione $G(t)$ avente la stessa forma analitica di $G(f)$ in cui si è semplicemente sostituito t con f . Si dimostra facilmente che vale la relazione seguente:

$$\Im[G(t)] = g(-f) \quad [4.3]$$

cioè, la Trasformata di Fourier di una funzione che è analiticamente uguale ad una funzione $g(t)$, ma che al posto della variabile indipendente tempo presenta la variabile indipendente frequenza, è pari alla funzione originaria in cui al posto del tempo è presente la frequenza con segno negativo.

Esercizio 1

Basandosi esclusivamente sulla definizione di Trasformata di Fourier (TF) espressa, per comodità, dalle relazioni (4.1d) e (4.1e), quindi espressa in termini di frequenza angolare ω , dimostriamo rigorosamente le proprietà della TF sopra elencate.

Proprietà di Linearità

La TF di una combinazione lineare delle funzioni (reali o complesse) $f(t)$ e $g(t)$ risulta pari alla combinazione lineare delle rispettive TF. Infatti:

$$\begin{aligned} \Im[af(t) + bg(t)] &= \int_{-\infty}^{+\infty} [af(t) + bg(t)] \cdot e^{-j\omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} af(t) \cdot e^{-j\omega t} dt + \int_{-\infty}^{+\infty} bg(t) \cdot e^{-j\omega t} dt = \\ &= a \int_{-\infty}^{+\infty} f(t) \cdot e^{-j\omega t} dt + b \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) \cdot e^{-j\omega t} dt = a\Im[f(t)] + b\Im[g(t)] = a \cdot F(\omega) + b \cdot G(\omega) \end{aligned}$$

Proprietà di Traslazione temporale (Time Shift)

Ipotizziamo che t_0 sia una traslazione temporale della funzione $f(t)$ e, per generalità, ipotizziamo che la traslazione possa essere sia *in avanti* che all'indietro. Per dimostrare che:

$$\Im[f(t \pm t_0)] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(t \pm t_0) \cdot e^{-j\omega t} dt$$

conviene considerare la variabile ausiliaria $\tau = t \pm t_0$, cioè $t = \tau \mp t_0$. Operando questa sostituzione si ha che:

$$\begin{aligned} \Im[f(t \pm t_0)] &= \int_{-\infty}^{+\infty} f(t \pm t_0) \cdot e^{-j\omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \cdot e^{-j\omega(\tau \mp t_0)} d\tau = \\ &= e^{\mp j\omega t_0} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \cdot e^{-j\omega \tau} d\tau = e^{\mp j\omega t_0} F(\omega) \end{aligned}$$

Proprietà di Traslazione in frequenza (Frequency Shift)

Dato che $F(\omega \pm \omega_0)$ è la TF di $f(t \pm t_0)$, si ha che:

$$\Im^{-1}[\Im[f(\omega \pm \omega_0)]] = f(t) \cdot e^{\mp j\omega_0 t}$$

Se si pone $\omega' = \omega \pm \omega_0$ cioè $\omega = \omega' \mp \omega_0$ si ha che:

$$\begin{aligned} \Im^{-1}[F(\omega \pm \omega_0)] &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega \pm \omega_0) \cdot e^{j\omega t} d\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega') \cdot e^{j(\omega' \mp \omega_0)t} d\omega' = \\ &= e^{\mp j\omega_0 t} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega') \cdot e^{j\omega' t} d\omega' = e^{\mp j\omega_0 t} f(t) \end{aligned}$$

Proprietà di time reversal

Dalla definizione di Trasformata e anti trasformata, se si pone $\tau = -t$ si ha che:

$$\mathfrak{I}[f(-t)] = - \int_{-\infty}^{+\infty} f(\tau) \cdot e^{j\omega\tau} d\tau = F(-\omega)$$

Proprietà di modulazione

Consideriamo la TF:

$$\mathfrak{I}[f(at)] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(at) \cdot e^{-j\omega t} dt$$

facendo la sostituzione $u = at$ si ha che:

$$\mathfrak{I}[f(at)] = \int_{-\infty}^{+\infty} f(at) \cdot e^{-j\omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(u)}{a} \cdot e^{-j\omega \frac{u}{a}} du$$

Se $a > 0$, allora:

$$\mathfrak{I}[f(at)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(u)}{a} \cdot e^{-j\omega \frac{u}{a}} du = \frac{F(\omega)}{a}$$

Nel caso in cui, invece, $a < 0$, allora l'estremo inferiore di integrazione diventa $+\infty$ e quello inferiore $-\infty$, perciò:

$$\mathfrak{I}[f(at)] = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{f(u)}{a} \cdot e^{-j\omega \frac{u}{a}} du = -\frac{F(\omega)}{a}$$

Da tutto ciò si vede come, indipendentemente dal segno della costante a , si ha che:

$$\mathfrak{I}[f(at)] = -\frac{F(\omega)}{|a|}$$

Proprietà di Simmetria

Sia $f^*(t)$ la complessa coniugata di $f(t)$ e $F^*(\omega)$ la complessa coniugata di $F(\omega)$ che è la TF di $f(t)$. Allora per definizione di anti trasformata si ha che:

$$f^*(t) = \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega) \cdot e^{j\omega t} d\omega \right]^* = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F^*(\omega) \cdot e^{-j\omega t} d\omega$$

Facendo la sostituzione $\omega' = \omega$ si ha che:

$$f^*(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F^*(\omega) \cdot e^{-j\omega t} d\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} F^*(-\omega') \cdot e^{j\omega' t} d\omega' = \mathfrak{I}^{-1}[F(-\omega)]$$

Vanno, poi, ricordati alcuni teoremi sulle Trasformate di Fourier di enorme importanza pratica.

Teorema della Moltiplicazione.

Siano $x(t)$ e $y(t)$ due generiche funzioni (reali o complesse) nel dominio del tempo. Secondo questo teorema si ha che:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \cdot y^*(t) \cdot dt = \int_{-\infty}^{+\infty} X(f) \cdot Y^*(f) \cdot df \quad [4.4a]$$

Un caso particolare si ha quando $x(t) = y(t)$. In questo caso il precedente teorema si riduce a:

APPENDICI

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \cdot x^*(t) \cdot dt = \int_{-\infty}^{+\infty} |x(t)|^2 \cdot dt = \int_{-\infty}^{+\infty} X(f) \cdot X^*(f) \cdot df = \int_{-\infty}^{+\infty} |X(f)|^2 df \quad [4.4b]$$

che è nota come *Teorema di Parseval*. Questa equazione esprime il fatto che tutta l'energia (o l'informazione) contenuta in un segnale nel dominio del tempo resta inalterata nel dominio delle frequenze.

Teorema della Correlazione.

Ricordando che la correlazione tra due generici segnali $x(t)$ e $y(t)$, reali o complessi, nel dominio del tempo risulta espressa dalla relazione:

$$R_{xy}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \cdot y(t - \tau) \cdot d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t + \tau) \cdot y(\tau) \cdot d\tau \quad [4.5a]$$

siano $X(f)$ e $Y(f)$ le rispettive Trasformate di Fourier e si indichi con $S_{XY}(f)$ il relativo cross-spettro definito come:

$$S_{XY}(f) = X(f) \cdot Y^*(f) \quad [4.5b]$$

Allora è facile mostrare che:

$$R_{xy}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(t) \cdot y(t - \tau) \cdot d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} X(f) \cdot Y^*(f) \cdot df = \mathfrak{I}^{-1}[S_{XY}(f)] \quad [4.5c]$$

Teorema della Convoluzione.

La convoluzione tra due generici segnali $x(t)$ e $y(t)$ (reali o complessi) è definita come:

$$x(t) * y(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau) \cdot y(t - \tau) \cdot d\tau \quad [4.6a]$$

Si noti attentamente la sottile differenza nella definizione tra Correlazione e Convoluzione di due segnali analogici. Detto ciò, il Teorema della convoluzione asserisce che la convoluzione tra due segnali generici risulta pari al semplice prodotto tra le due rispettive Trasformate di Fourier, cioè:

$$\mathfrak{I}[x(t) * y(t)] = X(f) \cdot Y(f) \quad [4.6b]$$

Esercizio 2

Per dimostrare il Teorema della Convoluzione si procede come segue:

$$\begin{aligned} \mathfrak{I}[x(t) * y(t)] &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau) \cdot y(t - \tau) \cdot d\tau \right] \cdot e^{-j\omega t} dt = \int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau) \cdot \left[\int_{-\infty}^{+\infty} y(t - \tau) \cdot e^{-j\omega t} dt \right] \cdot d\tau = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} x(\tau) \cdot e^{-j\omega \tau} \left[\int_{-\infty}^{+\infty} y(t - \tau) \cdot e^{-j\omega(t - \tau)} d(t - \tau) \right] \cdot d\tau = X(\omega) \cdot Y(\omega) \end{aligned}$$

La Trasformata di Fourier della derivata

Da ultimo, estremamente importante è definire quanto vale la Trasformata di Fourier della derivata n -esima di una funzione $f(t)$ rispetto al tempo. Questo consentirà di manipolare opportunamente le equazioni differenziali ottenendone facilmente la soluzione. Inevitabilmente, la funzione $f(t)$ dovrà essere continua e derivabile quanto basta.

Se consideriamo inizialmente il caso della derivata prima rispetto al tempo di una generica funzione $f(t)$, si ha che:

$$\Im \left[\frac{df}{dt} \right] = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx} e^{-j2\pi f t} dt \quad [4.7a]$$

Se si effettua il cambio di variabili $u = e^{-j2\pi f t}$ e $dv = df/dt \cdot dt$, ricordando che $v = f(t)$ ed ipotizzando che $f(\pm\infty) = 0$, integrando per parti si ottiene:

$$\Im \left[\frac{df}{dt} \right] = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{dx} e^{-j2\pi f t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} u dv = uv|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} v du = j2\pi f \cdot \Im[f(t)] \quad [4.7b]$$

cioè:

$$\Im \left[\frac{df}{dt} \right] = j2\pi f \cdot \Im[f(t)] \quad [4.7c]$$

In generale si può verificare che vale la relazione seguente:

$$\Im \left[\frac{d^n f}{dt^n} \right] = (j2\pi f)^n \cdot \Im[f(t)] \quad [4.7d]$$

Fin qui abbiamo considerato la Trasformata di Fourier della derivata di ordine n rispetto al tempo t di una generica funzione $f(t)$. Consideriamo ora la derivata rispetto alla frequenza della Trasformata di Fourier di una generica funzione. Se $F(\omega)$ è la Trasformata di Fourier di $f(t)$ (per comodità abbiamo considerato come frequenza la frequenza angolare), allora è facile dimostrare che:

$$\Im[t \cdot f(t)] = j \frac{dF(\omega)}{d\omega} \quad [4.8a]$$

Generalizzando alla derivata di ordine n si può facilmente dimostrare che vale la relazione:

$$\Im[t^n \cdot f(t)] = j^n \frac{d^n F(\omega)}{d\omega^n} \quad [4.8b]$$

Alcuni esempi di Trasformata di Fourier

Per facilitare le discussioni successive, è conveniente dedurre alcune Trasformate di Fourier di particolare interesse.

Delta di Dirac

In primo luogo si è interessati alla Trasformata di Fourier della funzione generalizzata Delta di Dirac, cioè a:

$$\Im[\delta(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) \cdot e^{-j2\pi f t} dt \quad [4.9a]$$

Ricordando le proprietà della funzione generalizzata $\delta(t)$, è immediato constatare che:

$$\Im[\delta(t)] = 1 \quad [4.9b]$$

Pertanto, grazie alla proprietà della Dualità si può anche asserire che:

$$\Im[1] = \delta(t) \quad [4.9c]$$

quindi la Trasformata di Fourier di una $\delta(t)$ è l'unità e la Trasformata di Fourier dell'unità è $\delta(t)$. Inoltre, grazie alla proprietà della Traslazione si ha che:

$$\Im[\delta(t - t_0)] = e^{-j2\pi f t_0} \quad [4.9d]$$

Funzione Signum

Ricordando che la definizione della funzione $\text{sgn}(x)$, la sua Trasformata di Fourier può essere ottenuta facilmente impiegando direttamente la relazione (4. 1a) ottenendo:

$$\Im[\text{sgn}(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} \text{sgn}(x) \cdot e^{-j2\pi f t} dt = 2 \int_{0+}^{\infty} e^{-j2\pi f t} dt = \frac{1}{j\pi f} \quad [4.10]$$

Funzione di Heaviside

La funzione di Heaviside $u(t)$ è una funzione identicamente nulla per $t < 0$ e identicamente pari a 1 per $t > 0$. In pratica è un *gradino unitario*. Ricordando la relazione esistente tra la funzione di Heaviside e la funzione *Signum*:

$$u(t) = \frac{1}{2} [1 + \operatorname{sgn}(t)] \quad [4.11a]$$

è immediato verificare che:

$$\mathfrak{I}[u(t)] = \frac{1}{2} \delta(f) + \frac{1}{j2\pi f} \quad [4.11b]$$

Se indichiamo con a una costante qualsiasi, è immediato verificare che la Trasformata di Fourier di un gradino di ampiezza a risulta pari a:

$$\mathfrak{I}[a \cdot u(t)] = \frac{a}{2} \left[\delta(f) + \frac{1}{j\pi f} \right] \quad [4.11c]$$

Funzioni Seno e Coseno

Invece di affrontare direttamente il problema, poniamoci la domanda di quale possa essere la Trasformazione di Fourier inversa di una coppia di impulsi posti simmetricamente rispetto all'origine dell'asse delle frequenze, cioè di:

$$f(t) = \mathfrak{I}^{-1}[\delta(f + f_0) + \delta(f - f_0)] \quad [4.12a]$$

Eseguendo i calcoli:

$$\begin{aligned} f(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(f + f_0) \cdot e^{-j2\pi f t} df + \int_{-\infty}^{\infty} \delta(f - f_0) \cdot e^{-j2\pi f t} df = \\ &= e^{j2\pi f_0 t} + e^{-j2\pi f_0 t} = 2 \cos(2\pi f_0 t) \end{aligned} \quad [4.12b]$$

Quindi, per la Proprietà della Dualità:

$$\mathfrak{I}[\cos(2\pi f_0 t)] = \frac{1}{2} [\delta(f - f_0) + \delta(f + f_0)] \quad [4.12c]$$

Con un procedimento analogo si giunge poi alla relazione:

$$\mathfrak{I}[\sin(2\pi f_0 t)] = \frac{1}{2j} [\delta(f - f_0) - \delta(f + f_0)] \quad [4.12d]$$

Impulso rettangolare e funzione sinc

Consideriamo ora l'impulso rettangolare $\Pi(t)$. Applicando la definizione di Trasformata di Fourier a tale funzione si ottiene:

$$\mathfrak{I}[\Pi(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} \Pi(t) \cdot e^{-j2\pi f t} dt = \int_{-\tau/2}^{\tau/2} e^{-j2\pi f t} dt = \frac{1}{\pi f} \cdot \frac{e^{j\pi f \tau} - e^{-j\pi f \tau}}{2j} \quad [4.13a]$$

Ricordando che:

$$\operatorname{sinc}(\pi \tau f) = \frac{e^{j\pi \tau f} - e^{-j\pi \tau f}}{2j} \quad [4.13b]$$

si ha che:

$$\mathfrak{I}[\Pi(t)] = \frac{\operatorname{sinc}(\pi \tau f)}{\pi f} = \operatorname{sinc}(\tau f) \quad [4.13c]$$

Stabilito ciò, per la Proprietà di Dualità possiamo affermare che:

$$\mathfrak{I}[\operatorname{sinc}(Bt)] = \frac{1}{B} \Pi\left(\frac{f}{B}\right) \quad [4.13d]$$

Funzione Gaussiana

Vogliamo individuare:

$$\Im[e^{-\pi t^2}] = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\pi t^2} e^{-j2\pi f t} dt \quad [4.14a]$$

cioè la Trasformata di Fourier di una funzione Gaussiana. Sviluppando i calcoli ed applicando la definizione di Trasformata di Fourier si ha che:

$$\begin{aligned} \Im[e^{-\pi t^2}] &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\pi t^2} e^{-j2\pi f t} dt = e^{-\pi f^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\pi(t^2 + j2ft) + \pi t^2} dt = \\ &= e^{-\pi f^2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\pi(t + jf)^2} dt \end{aligned} \quad [4.14b]$$

Facendo la sostituzione di variabili $u = t + jf$, si ha che:

$$\Im[e^{-\pi t^2}] = e^{-\pi f^2} \quad [4.14c]$$

cioè la Trasformata di Fourier di una Gaussiana è ancora una Gaussiana.

La Serie di Fourier di un segnale continuo e periodico

Un altro tipo di segnale di interesse pratico è un segnale generico $x(t)$, continuo e periodico con periodo T . Chiamiamo *frequenza fondamentale del segnale* il rapporto $F_0 = 1/T$. Questo segnale continuo e periodico può essere decomposto in armoniche elementari nel modo seguente:

$$x(t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} c_k e^{j2\pi k F_0 t} \quad [4.15a]$$

che è la decomposizione del segnale in *Serie di Fourier*. I coefficienti c_k della serie sono dati dalla relazione:

$$c_k = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} x(t) \cdot e^{-j2\pi k F_0 t} dt \quad [4.15b]$$

in cui la scelta dell'istante iniziale t_0 è del tutto arbitraria.

Per concretizzare le idee, conviene considerare come esempio una funzione periodica e continua (ma non ovunque derivabile) un po' speciale, costituita da un treno di impulsi rettangolari tutti di ampiezza A e di durata τ secondi, ripetuti ogni T_p secondi, come evidenziato nella **Fig. 1**. Un segnale elettrico di questo tipo non è un semplice esercizio accademico, ma è l'astrazione, per esempio, del segnale prodotto da un *photochopper* accoppiato ad un anemometro a coppe e che trasforma il movimento di rotazione dell'equipaggio mobile nel segnale che stiamo considerando.

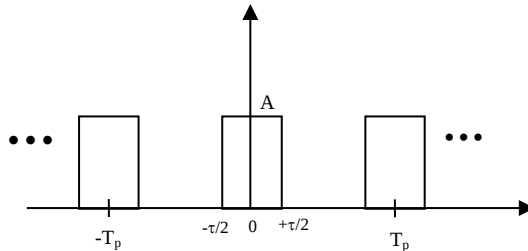


Fig. 1: treno di impulsi rettangolari

Scegliendo $t_0 = -T_p/2$, si ha che

APPENDICI

$$c_0 = \frac{1}{T} \int_{-T_p/2}^{T_p/2} x(t) \cdot dt = \frac{1}{T} \int_{-T_p/2}^{T_p/2} A \cdot dt = \frac{A\tau}{T} \quad [4.15c]$$

Per $k \neq 0$, $k = \pm 1, \pm 2, \dots$, si ha invece che:

$$c_k = \frac{1}{T} \int_{-T_p/2}^{T_p/2} A \cdot e^{-j2\pi k F_0 t} dt = \frac{A\tau}{T} \cdot \frac{\sin(\pi k F_0 \tau)}{\pi k F_0 \tau} \quad [4.15d]$$

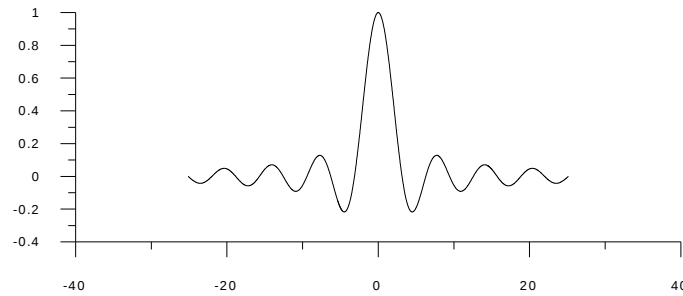


Fig. 2: coefficienti della decomposizione in Serie di Fourier del treno d'impulsi di Fig. 1

È interessante notare come la parte destra della relazione precedente abbia la forma funzionale $\sin\Phi/\Phi$, in cui Φ assume valori discreti, dato che F_0 e τ sono fissi e k è un numero intero che varia. Tuttavia questi valori discreti si verranno tutti a collocare sopra la funzione continua $\text{sinc}(\Phi)$ nell'intervallo $-\infty \div \infty$. Tale funzione è riportata in forma grafica nella Fig 2. Come si nota, la funzione assume valore unitario all'origine, e presenta un andamento oscillante smorzato sia verso $+\infty$ che verso $-\infty$, annullandosi per multipli interi (positivi e negativi) di π . Il suo andamento oscillatorio sia nel semiasse positivo che in quello negativo è smorzato e perciò la funzione tenda a zero al tendere di Φ a $\pm\infty$. È chiaro che i coefficienti di Fourier dati dalla relazione precedente sono i valori campionari di $\sin\Phi/\Phi$ per $\Phi = \pi F_0 k \tau$ e scalati in ampiezza da $A\tau/T$. Inoltre, dato che la funzione è pari, i coefficienti $\{c_k\}$ sono reali.

La Trasformata di Fourier di un segnale discreto non periodico

Consideriamo ora un segnale discreto $x[n]$, cioè una sequenza ordinata di infiniti numeri reali. Anche per un segnale di questo genere, non periodico, è possibile definire la Trasformata di Fourier e la relativa antitrasformata. Infatti si ha che la Trasformata di Fourier è una funzione della frequenza che, se si utilizza la *frequenza angolare*, è data dalla relazione:

$$X(\omega) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} x[n] \cdot e^{-j\omega n} \quad [4.16a]$$

Quindi la trasformata altro non è che la somma degli infiniti numeri della sequenza, ciascuno pesato per un'armonica multipla dell'armonica elementare $e^{j\omega}$. Come si vede immediatamente, $X(\omega)$ è periodica con periodo 2π .

Come in tutti gli altri casi considerati, è importante definire l'operatore antitrasformata che, partendo dalla Trasformata di Fourier $X(\omega)$, riconduce alla sequenza originaria di valori numerici. Infatti, come si può dimostrare, il segnale discreto originario può essere riottenuto con la relazione seguente:

$$x[n] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} X(\omega) \cdot e^{j\omega n} d\omega \quad [4.16b]$$

Per concretizzare anche in questo caso le idee, immaginiamo di considerare un segnale discreto non periodico la cui Trasformata di Fourier sia pari a:

APPENDICI

$$X(\omega) = \begin{cases} 1 & |\omega| \leq \omega_c \\ 0 & \omega_c < |\omega| \leq \pi \end{cases} \quad [4.16c]$$

Come si vede, $X(\omega)$ ha periodo 2π . Utilizzando la relazione che esprime l'antitrasformata, si ha:

$$x[n] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} X(\omega) \cdot e^{j\omega n} d\omega = \frac{\sin c(\omega_c n)}{\pi n} \quad [4.16d]$$

APPENDICE 5

I MODELLI LES

Come sappiamo, la turbolenza del *PBL* è costituita da moti tridimensionali e caotici (apparentemente stocastici) la cui scala dimensionale copre parecchie decadi. L'integrazione numerica diretta delle equazioni Fluidodinamiche che descrivono lo stato di moto e lo stato termodinamico del *PBL* nello spazio e nel tempo (*Direct Numerical Simulation, DNS*) in linea di principio non è impossibile ma per moti caratterizzati da elevati numeri di Reynolds richiede uno sforzo computazionale decisamente eccessivo anche per gli attuali strumenti di calcolo.

Una maniera alternativa di procedere è ovviamente quella di adottare l'ipotesi di Reynolds che decompone ogni variabile meteorologica in un valore medio (d'insieme) ed in una fluttuazione sostanzialmente stocastica ed è questo il modo con cui operativamente si procede per prevedere e ricostruire il *PBL* reale e con cui, per esempio, vengono fatte le previsioni del tempo e le previsioni dell'inquinamento atmosferico su un dato territorio. Il punto debole del modello operativo del *PBL* è la sua forte dipendenza dalla chiusura adottata, tuttavia nei sistemi di previsione e di ricostruzione a grande e media scala questo è il solo modo di procedere oggi impiegato.

Quando però si usa il modello fluidodinamico per studiare le proprietà del *PBL* sarebbe notevolmente utile poter utilizzare una forma di modello che sia poco dipendente dalle ipotesi di chiusura e più vicino alla realtà. Ad un tale modello richiederebbero di poter descrivere esplicitamente l'evoluzione nello spazio e nel tempo dei vortici turbolenti di maggiori dimensioni, quelli con caratteristiche anisotrope e da cui viene tratta l'energia che poi si ridistribuisce nell'*Inertial Subrange* ai vortici di dimensioni inferiori sempre più isotropi. Un modello di questo tipo è stato effettivamente sviluppato grazie ai lavori di iniziali di Deardorff (1974a, 1974b) e prende il nome di modello *LES* (*Large-Eddy Simulation model*). Qui di seguito presenteremo sinteticamente la struttura tipica di un modello *LES*.

1. IL CONCETTO DI MEDIA E LE EQUAZIONI DEL MODELLO

Mentre l'ipotesi di Reynolds ipotizzava che ogni variabile meteorologica in ogni istante ed in ogni punto del dominio potesse essere scomposta nella somma di un valor medio d'insieme e di una fluttuazione con caratteristiche stocastiche, alla base dei modelli *LES* sta una decomposizione delle variabili decisamente più realistica. In effetti, se consideriamo una generica variabile istantanea $u(\mathbf{x}, t)$, essa può essere vista come la somma di un valore medio spaziale e di una fluttuazione locale rispetto a tale valor medio, senza attribuire a questa fluttuazioni particolari caratteristiche statistiche. In pratica:

$$u(\mathbf{x}, t) = \tilde{u}(\mathbf{x}, t) + u''(\mathbf{x}, t) \quad [5.1]$$

La media spaziale è definibile in ogni punto del dominio e in ogni istante. Se, per semplicità, prendiamo in considerazione un dominio spaziale monodimensionale (quindi solo l'asse x), il modo più generale per definire la media spaziale è:

$$\tilde{u}(x, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} u(\zeta) \cdot B_\lambda(x - \zeta) \cdot d\zeta \quad [4.2a]$$

dove B_λ è una funzione filtro caratterizzata da una lunghezza d'onda λ . La media spaziale più semplice è la media mobile il cui uso comporta che:

$$\tilde{u}(x, t) = \frac{1}{2\lambda} \int_{x-\lambda}^{x+\lambda} u(\zeta) \cdot d\zeta \quad [5.2b]$$

Prima di procedere, è interessante osservare alcune proprietà di questa media. Per fare

ciò, immaginiamo che l'andamento spaziale della variabile u sia dato dalla relazione:

$$u(x) = A \exp(jkx) \quad [5.3a]$$

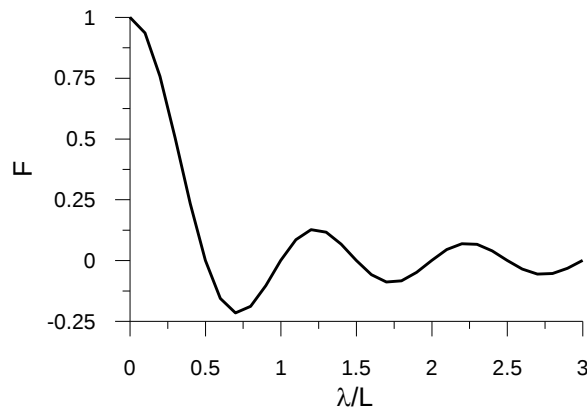
dove $k = 2\pi/L$ e L è la lunghezza d'onda del modo che si sta considerando. Se sostituiamo la (5.3a) nella (5.2b), con semplici calcoli otteniamo:

$$\tilde{u}(x) = F \cdot u(x) \quad [5.3b]$$

dove la funzione F è data da:

$$F = \frac{\sin(2\pi \lambda/L)}{2\pi \lambda/L} \quad [5.3c]$$

In sostanza l'applicazione della media mobile comporta che il segnale originario $u(x)$ passi attraverso un filtro passa-basso con caratteristica data dalla (5.3c). Nella figura seguente viene presentato l'andamento di F in funzione del rapporto tra l'ampiezza caratteristica del filtro (λ) e la lunghezza d'onda del modo che si sta considerando (L).



L'ampiezza del filtro media mobile in funzione di λ/L

Come si vede, una media mobile di semi-ampiezza λ filtra praticamente tutti i modi di lunghezza d'onda inferiore a $L < 2\lambda$, cioè filtra gran parte dei vortici di piccole dimensioni.

Per mostrare la struttura di un modello LES senza introdurre troppe complicazioni:

- di tutte le equazioni fluidodinamiche che descrivono l'evoluzione spazio-temporale delle variabili istantanee, consideriamo solo le equazioni di Navier-Stokes e l'equazione di continuità per un fluido incompressibile, cioè le equazioni:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = -\frac{\partial u_i u_j}{\partial x_j} + X_i - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j^2} \quad [5.4a]$$

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad [5.4b]$$

dove X_i è la componente i -esima delle forzanti esterne (rotazione terrestre, gravità), cioè $X_i = g_i \theta/T_0 - f \varepsilon_{ij3} u_j$.

- introduciamo la decomposizione (5.1) in queste equazioni ed applichiamo l'operatore media spaziale (per esempio la media mobile di cui abbiamo detto).

Il risultato è finale è che le equazioni di Navier-Stokes per la media spaziale delle componenti del moto risultano pari a:

$$\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial t} = -\frac{\partial \tilde{u}_i \tilde{u}_j}{\partial x_j} - \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + \frac{g_i}{T_0} \tilde{\theta} - f \varepsilon_{ij3} \tilde{u}_j - \frac{1}{\rho_0} \frac{\partial \tilde{p}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 \tilde{u}_i}{\partial x_j^2} \quad [5.4c]$$

dove gli *stress sub-grid* τ_{ij} sono pari a:

$$\tau_{ij} = \tilde{u}_i \tilde{u}_j - \tilde{u}_i \tilde{u}_j \quad [5.4d]$$

Se si osserva attentamente la relazione ottenuta, si nota immediatamente come essa formalmente sia del tutto uguale a quella ottenuta utilizzando l'ipotesi di Reynolds. E qui finiscono le somiglianze che si applicherebbero anche alle altre equazioni fluidodinamiche se le avessimo considerate assieme all'equazione del moto e a quella di continuità.

In realtà, le equazioni del modello *LES* si riferiscono all'evoluzione nello spazio e nel tempo delle variabili meteorologiche filtrate spazialmente da una media spaziale (come per esempio la media mobile) ed hanno quindi un ben preciso significato fisico. Se consideriamo per semplicità la media mobile come operatore di media spaziale, abbiamo visto che tale operatore filtra tutte le lunghezze d'onda inferiori a due volte la semi-ampiezza della media. Ciò sta a significare che tutti i vortici con lunghezza di scala superiore a 2λ verranno *risolti* esplicitamente dal modello *LES*, mentre il moto *subgrid* appare solo negli *stress subgrid* che dovranno essere parametrizzati garantendo quindi la chiusura del modello *LES*. Ma ciò che il *LES* non risolve direttamente sono i vortici di dimensioni inferiori che, anche in condizioni convettive, saranno poco anisotropi, soprattutto se λ sarà piccolo.

2. PARAMETRIZZAZIONE SUBGRID

Le equazioni differenziali che costituiscono un modello *LES* sono state scritte senza approssimazioni e senza introdurre ipotesi di chiusura e le variabili in sovrannumero (se si considerano solo le equazioni del moto e l'equazione di continuità) sono solo gli *stress subgrid* τ_{ij} che rappresentano le interazioni tra vortici di dimensioni caratteristiche inferiori al filtro spaziale, vortici quindi sostanzialmente isotropi. Questa circostanza fa sì che essi possano essere parametrizzati in una maniera estremamente semplice impiegando il modello di Smagorinsky-Lilly secondo cui:

$$\tau_{ij} = -2K_M S_{ij} \quad [5.5a]$$

dove il tensore degli sforzi S_{ij} è pari a:

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial \tilde{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{u}_j}{\partial x_i} \right] \quad [5.5b]$$

e:

$$K_M = (c_s \Delta s)^2 (2S_{ij} S_{ji})^{1/2} \quad [5.5c]$$

In queste equazioni c_s è una costante (0.18) e Δs è una lunghezza di scala proporzionale alla dimensione della griglia di calcolo. Questa chiusura è la più semplice possibile e nelle attuali realizzazioni i modelli *LES* adottano chiusure più complesse derivanti da studi di laboratorio e da simulazioni *DNS* che non ipotizzano l'isotropia dei vortici subgrid.

Perché sia possibile realizzare un modello *LES* è necessario utilizzare un dominio di calcolo suddiviso in celle di dimensioni ragionevolmente piccole per esempio celle di dimensioni 100 m x 100 m x 40 m. Queste dimensioni approssimativamente costituiscono l'estremo inferiore della dimensione dei vortici risolti dal modello e se le celle hanno le dimensioni indicate, si vede immediatamente come i grandi vortici convettivi vengano completamente risolti.

A priori si potrebbe utilizzare un modello *LES* su una porzione significativa di un *PBL* reale, tuttavia i tempi di calcolo richiesti sono ancora molto elevati. Più spesso si cerca di utilizzare un modello *LES* come un laboratorio modellistico per studiare alcune proprietà del *PBL* in ben precise condizioni di stabilità.

3. SIGNIFICATO DELLE SIMULAZIONI *LES*

Una volta integrate le equazioni nello spazio e nel tempo, un modello *LES* fornisce i campi di moto, di pressione, di temperatura e di umidità delle strutture presenti nel *PBL* di lunghezza di scala superiore all'ampiezza del filtro spaziale. Questi campi sono puntuali ed istantanei e la loro immediata comprensione non è semplice. Se per esempio stiamo considerando un *PBL* convettivo, il risultato ottenuto è la visualizzazione dell'evoluzione nello spazio e nel tempo delle grandi strutture coerenti. In sostanza la visione che otteniamo appare parzialmente stocastica.

Immaginiamo di voler studiare le proprietà di un *PBL* convettivo omogeneo in orizzontale. In questo caso si impiegherà un modello *LES* con un dominio di calcolo costituito da celle di piccole dimensioni e con condizioni al contorno laterali di tipo periodico. In questo modo si otterrà una visione dettagliata ma complessa dell'evoluzione degli *updraft* e *downdraft* che spaziano l'intero *PBL*. Così, per calcolare i profili medi (nel senso statistico del termine) di ogni variabile e dei relativi momenti di interesse, è necessario mediare su una serie di piani orizzontali e/o su un certo numero di time-step e/o su un certo numero di simulazioni, come faremmo se disponessimo di una visione sperimentale di questi campi. Quindi molto spesso un modello *LES* viene utilizzato come un laboratorio numerico del *PBL* nelle varie condizioni di stabilità.

APPENDICE 6

INTRODUZIONE ALLA STIMA PARAMETRICA

1. LA REGRESSIONE LINEARE

1.1 GENERALITÀ

Per fissare le idee, consideriamo un generico fenomeno ambientale, per esempio la concentrazione media giornaliera in aria di particolato sottile con granulometria non superiore a $10\text{ }\mu\text{m}$ (PM_{10}), che rappresenta forse il problema di inquinamento atmosferico di maggior gravità ai nostri giorni. Ciò che rende tale problema ancora più grave è il fatto che la sua formazione e la sua presenza in aria è la conseguenza di fenomeni estremamente complessi e, per certi versi, sfuggenti. Inoltre, le possibilità di misurare questo inquinante sono normalmente limitate a un numero esiguo di postazioni fisse di una rete automatica di rilevamento e quindi, in realtà, si dispone sempre di molte meno misure di quante si vorrebbe. Al contrario, per ragioni storiche, le diverse reti automatiche di monitoraggio della qualità dell'aria operanti sul territorio sono dotate di numerose centraline (spesso tutte) in cui si misurano gli ossidi di azoto ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Facciamo ora alcune considerazioni preliminari:

- il PM_{10} è certamente un inquinante primario, visto che viene emesso direttamente da varie sorgenti sia di origine antropica (autoveicoli, camini industriali, ecc.) che naturale (polveri di provenienza desertica, sale marino, ecc.), ma è anche un inquinante secondario, visto che una porzione, probabilmente non trascurabile, di particolato sospeso è il risultato di una miriade di reazioni chimiche e fotochimiche, in fase omogenea ed eterogenea, in cui sicuramente sono coinvolti, tra gli altri, gli ossidi di azoto;
- sperimentalmente si è visto che i valori medi giornalieri di PM_{10} paiono sufficientemente correlati alle medie giornaliere degli ossidi di azoto. In effetti, tale correlazione, rappresentata, per esempio, in **Fig.6.1**, risulta piuttosto evidente anche dalla sola analisi visiva;

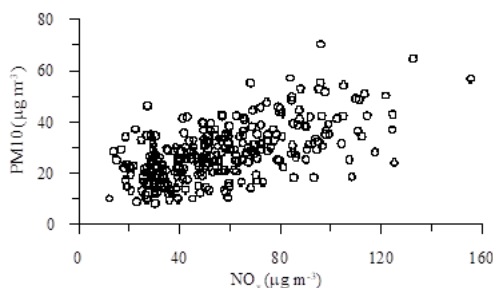


Fig.6.1: confronto tra la concentrazione media giornaliera di NO_x e quella di PM_{10} (Roma, Largo Magna Grecia)

- partendo da quest'ultima osservazione, cerchiamo di capire se questa *interrelazione* tra le due variabili (NO_x e PM_{10}) possa essere descritta in qualche modo come una *correlazione lineare* o meno. L'interesse, spesso apparentemente eccessivo, nella ricerca di correlazioni lineari sta nel fatto che ogni modello lineare presenta caratteristiche analitiche decisamente semplici. Nel caso illustrato nella **Fig.6.1**, il coefficiente di *correlazione lineare di Pearson* (indicatore quantitativo standard del grado di correlazione lineare tra due variabili) vale 0.8037 e quindi *non è ragionevolmente da scartare* l'ipotesi che esista

una relazione lineare tra le due variabili. Non abbiamo la certezza di una tale dipendenza, ma essa, alla luce delle conoscenze in nostro possesso, sembra del tutto ragionevole e, spinti dalla necessità o dall'opportunità, cerchiamo di utilizzarla in pratica con la speranza di ottenere una ragionevole stima della concentrazione media giornaliera di PM_{10} sulla base della misura diretta della concentrazione media giornaliera degli NO_x , anche in assenza di misure dirette di particolato.

Stiamo, quindi, cercando un *modello statistico* (o *stocastico*), cioè uno *schema logico interpretativo di tipo quantitativo* capace di descrivere un ben preciso fenomeno fisico, modello che cerchiamo di derivare esclusivamente da considerazioni qualitative e dalla conoscenza quantitativa di una porzione limitata di realtà, condizionati dal notevole livello di ignoranza che contraddistingue la nostra conoscenza fisico-chimica del fenomeno esaminato. Questo è l'obiettivo che qui ci si pone. Prima di entrare nel merito, è conveniente dedicare alcune riflessioni sul concetto di modello stocastico.

1.2 MODELLO STOCASTICO LINEARE

Ciò cui siamo interessati veramente è individuare un insieme di relazioni matematiche (algebriche o differenziali, concettualmente è lo stesso) che ci consenta di effettuare una valutazione quantitativa di una variabile di interesse che non è possibile determinare direttamente (per esempio, la concentrazione media giornaliera di PM_{10} in una postazione di misura priva dell'analizzatore relativo) una volta nota una misura (quasi certamente affetta da un errore, come lo è ogni misura) di una o più variabili diverse. Nell'esempio che si sta considerando, la variabile è una sola ed è la concentrazione media giornaliera di NO_x . Questo insieme di relazioni matematiche costituisce il modello analitico del fenomeno considerato e rappresenta, in ultima analisi, quanto noi riusciamo razionalmente a spiegare del fenomeno fisico (ambientale) stesso. Se, per semplicità, ci riferiamo direttamente al modello ambientale che si sta cercando tra PM_{10} e NO_x , un tale modello dovrebbe:

- rappresentare *al meglio* la situazione individuata (cioè la interrelazione tra i due inquinanti registrata dalle misure disponibili) in tutte le postazioni di misura in cui essi vengono misurati direttamente,
- rappresentare l'unico mezzo di valutazione là dove vengono misurati solo le concentrazioni di ossidi di azoto.

Perché questa ricerca non sia vana, è necessario ipotizzare che effettivamente *esista* un tale modello. Come noto, è possibile avere la *certezza dell'esistenza* di un modello solo quando esso risulti direttamente come conseguenza matematica dell'applicazione rigorosa di un insieme di leggi fisiche e chimico-fisiche di base. In effetti, tra la forza applicata a un punto materiale e l'accelerazione che il punto acquista esiste una ben precisa relazione fisica, il Secondo Principio della Dinamica (la legge di Newton, insomma), ed in questo caso la certezza dell'esistenza di un modello analitico tra forza applicata ed accelerazione acquisita è una certezza fisica incontrovertibile, almeno nell'ambito della Meccanica Classica. Nel caso, invece, che stiamo trattando, il modello cercato rappresenta matematicamente solo il tentativo di quantificare una sensazione visiva derivante dall'esperienza e quindi la certezza dell'esistenza di un tale modello non esiste a priori. L'unico modo per accertarsene è costruirlo, questo modello, e vedere se *funziona* operativamente. In effetti, a ben pensare, questo è il metodo impiegato da sempre dai fisici che, una volta verificato che la legge che stanno considerando funziona sempre, la definiscono legge universale della fisica. Ritornando al nostro caso, abbiamo da risolvere un problema ben preciso:

- in mancanza di ipotesi migliori, ipotizziamo che la relazione matematica cercata (il *modello*, quindi) sia del tutto *generale*, visto che essa è suffragata, almeno qualitativamente, dall'analisi di correlazione tra le variabili in gioco;

- abbiamo a disposizione le misure di concentrazione media giornaliera di PM_{10} e NO_x in un numero limitato di postazioni di misura e spesso per un periodo limitato di tempo. Da questi *campioni* di dati, cioè porzioni di serie storiche limitate nel tempo e nello spazio, *confidiamo* di ottenere esplicitamente la relazione modellistica desiderata;
- una volta ottenuto il modello desiderato (è proprio ciò che ci accingiamo a fare), verifichiamo quantitativamente con qualche forma di test la sua bontà rappresentativa.

La prima questione che ci si deve porre è quale sia la *natura* delle variabili in gioco. Teoricamente potremmo affermare che le variabili che descrivono un sistema fisico siano *deterministiche*, cioè che effettivamente in un dato punto e ad un certo istante una data variabile presenti proprio il valore *vero*. Ma è proprio così? La Teoria dell'Errore ci dice che, se la variabile è misurata, essa è sicuramente affetta in modo più o meno rilevante da un'incertezza connessa proprio al metodo di misura usato. Insomma, il valore misurato possiede un certo grado di incertezza e la misura può essere vista come il valore vero cui si somma un errore (positivo o negativo) di volta in volta differente. In generale, quindi, ogni volta che utilizzeremo in un modello una variabile misurata saremo costretti a non ritenerla deterministica. Applicando il modello concettuale proprio della Statistica, saremo costretti a ritenere che:

- esista effettivamente una variabile generica X (per esempio la concentrazione in aria di un dato inquinante) cui siamo interessati, ma che essa abbia connotazioni prettamente statistiche che possiamo solo stimare. Possiamo quindi ritenere X una variabile stocastica;
- ogni volta che consideriamo un valore particolare x di tale variabile, estratto dalla popolazione di X , (in pratica, ogni volta che consideriamo una sua misura, fatta ad un certo istante), abbiamo inevitabilmente a che fare con un particolare valore di tale variabile, uno dei tanti possibili valori che essa può assumere in accordo alla distribuzione di probabilità che caratterizza la variabile stocastica X . Il valore x viene detto una realizzazione della variabile stocastica X .

È consuetudine indicare col termine *modello fisico* un modello matematico ottenuto direttamente dalle leggi base della Fisica (le leggi della meccanica, le leggi della fluidodinamica, dell'elettromagnetismo, ecc.). Viceversa, col termine *modello semiempirico* si intende un modello matematico che non discende direttamente dalle leggi fisiche, ma da considerazioni qualitative e osservazioni sperimentali. In pratica, qualunque modello, o fisico o semiempirico, è rappresentato completamente da una relazione matematica generica, indicata con il simbolo $f(\cdot)$, che rappresenta un legame funzionale tra le variabili in gioco. In realtà è possibile anche che il modello sia costituito da un insieme di molte relazioni funzionali: ciò complica di molto l'esposizione della teoria, ma concettualmente non aggiunge nulla a quanto stiamo per introdurre, quindi, per semplicità, ci limiteremo a trattare solo modelli descritti da una sola relazione funzionale.

Il modo più conveniente per esprimere un modello è quello di immaginare che la sua relazione funzionale sia espressa nel modo seguente:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_M; a_1, a_2, \dots, a_K) \quad [6.1]$$

la cui espressione generica richiede alcune precisazioni. In primo luogo, con il simbolo $f(\cdot)$ si è indicata genericamente la relazione matematica funzionale. Per esempio, ritornando alla Seconda Legge della Dinamica che lega tra loro la massa m del punto materiale, la forza F applicata al punto e l'accelerazione a che il punto acquisisce, il modello, in una situazione monodimensionale, è espresso dalla relazione seguente:

$$F = m \cdot a \quad [6.2]$$

dove in questo caso $f(\cdot)$ è il prodotto tra massa e accelerazione. Le variabili $x_1, x_2, \dots, x_M$ sono M variabili che riusciamo a misurare, che riteniamo rilevanti nella descrizione del fenomeno cui siamo interessati e che abbiamo eletto come descrittrici primarie dello stesso e cause potenziali

che possono influenzare una data variabile di interesse. Tali variabili prendono il nome di variabili indipendenti. Nel caso della Seconda Legge della Dinamica, la variabile indipendente è solo una, l'accelerazione a , e, qualora cercassimo un modello tra NO_x e PM_{10} , anche in questo caso la variabile indipendente sarebbe una sola e sarebbe costituita dalla concentrazione media giornaliera di NO_x . Nella relazione funzionale $f(\cdot)$ possono essere presenti dei coefficienti numerici che restano costanti. Tali costanti modellistiche $a_1, a_2, \dots, a_K$ prendono il nome di parametri. Nel caso della Seconda Legge della Dinamica, la costante del modello è una sola ed è la massa m del punto materiale. Da ultimo, la variabile y , che è il risultato della relazione funzionale una volta introdotti i valori appropriati dei parametri e delle variabili indipendenti, è proprio il valore stimato di una data variabile per cui si è messo in moto il processo di costruzione del modello. Essa prende il nome di variabile dipendente. Questa variabile, nella Seconda Legge della Dinamica, è la forza F e nel modello tra NO_x e PM_{10} è proprio il PM_{10} , la cui concentrazione media giornaliera vogliamo ottenere dalla concentrazione media giornaliera di NO_x .

In pratica, il *modello* è un *algoritmo* (cioè una relazione matematica di varia complessità) che prende in *input* le variabili indipendenti e, una volta specificati i parametri che lo contraddistinguono, produce in *output* la stima della variabile dipendente.

La (6.1) esprime in modo generico un modello analitico a singola equazione (l'unico di cui tratteremo) e, prima di procedere, è importante fare ulteriori considerazioni in merito. Se le M variabili indipendenti x_i e la variabile dipendente y sono variabili di tipo deterministico, il modello espresso dalla (6.1) che li lega è un modello deterministico. In sostanza, se il modello è vero, a dati valori delle variabili x_i (vere) corrisponderà uno ed un sol valore della variabile dipendente y , anch'esso deterministico e vero. Se, viceversa, o le variabili x_i o la variabile dipendente y o entrambe sono realizzazioni di una variabile stocastica, il modello sarà un modello stocastico. La differenza filosofica tra un modello deterministico ed un modello stocastico sta nel fatto che il primo si arroga il diritto di fornire un ben preciso valore della variabile di interesse, mentre il secondo solo la stima del suo valore atteso.

Tra tutte le possibili forme funzionali $f(\cdot)$ che esprimono un modello, qui di seguito restringeremo l'attenzione per ora solo a quelle forme *funzionali lineari* nei parametri a_i . In pratica i modelli seguenti sono *modelli lineari*:

$$y = a_1 + a_2 x \quad [6.3a]$$

$$y = a_1 + a_2 x + a_3 x^2 + a_4 x^3 \quad [6.3b]$$

$$y = a_1 + a_2 \ln(x) \quad [6.3c]$$

mentre i seguenti non lo sono:

$$y = a_1 + a_2 x^{a_3} \quad [6.4a]$$

$$y = a_1 + a_2 x \cdot \cos(a_3 x) \quad [6.4b]$$

Inoltre, per rendere ancora più semplice la trattazione, considereremo inizialmente nei dettagli solo il modello stocastico lineare espresso dalla (6.3a), che riscriveremo genericamente come:

$$y = a + bx \quad [6.5]$$

Questo è il modello che consideriamo nel seguito, noto come modello di Regressione Lineare.

1.3 MODELLO DI REGRESSIONE LINEARE

1.3.1 Formulazione del problema e stima dei parametri

Se poniamo l'attenzione alle misure riportate in **Fig.6.1**, notiamo come l'evidente correlazione visiva mostrata dalla figura e l'elevato coefficiente di correlazione di Pearson ci suggeriscano di tentare di individuare un modello lineare di regressione che metta in relazione la concentrazione media giornaliera di NO_x con la concentrazione media giornaliera di PM_{10} . Ma che cosa stiamo facendo realmente e che cosa vogliamo ottenere?

Le misure riportate in **Fig.6.1** sono un numero ridotto di misure realizzate in una ben precisa postazione di misura di una rete di monitoraggio della qualità dell'aria e in un dato periodo di tempo. Se le concentrazioni misurate (in quanto misure) sono realizzazioni di analoghe variabili stocastiche, quello che stiamo considerando è un campione delle coppie di valori di concentrazione $(C_{NOx}, C_{PM10})_i$ rilevate ai giorni i con $i = 1, 2, \dots, N$, dove N è il numero totale di giorni considerati e quindi il numero totale di coppie disponibili. Questa è tutta l'informazione disponibile relativa al fenomeno che stiamo considerando! L'ipotesi di base che facciamo (esplicitamente o implicitamente) è che questo campione di coppie di concentrazioni misurate rappresenti *completamente* l'evoluzione nel tempo del fenomeno (per esempio, nelle N coppie abbiamo messo dati rilevati in tutte le stagioni dell'anno, in ogni condizione micrometeorologica significativa e l'anno in questione è molto prossimo ad un anno tipo). La *speranza* che abbiamo è quella di individuare un *modello del tutto generale* che ci fornisca il valore più probabile della concentrazione media giornaliera di PM_{10} anche quando l'analizzatore nella postazione non funziona oppure quando l'analizzatore in questione è stato rimosso. In sostanza, la nostra speranza è quella di determinare una sorta di analizzatore numerico del PM_{10} , molto più economico e, sperabilmente, più affidabile.

Come fare ad individuare la retta che rappresenta il modello cercato? In realtà la domanda dovrebbe essere la seguente: come individuare i coefficienti a e b in maniera conveniente? La logica suggerisce che i due coefficienti dovrebbero essere tali da determinare una retta che *disti* il meno possibile dalle misure disponibili. Risolviamo il problema facendo le seguenti ipotesi:

1. il modello considerato è il modello espresso dalla relazione (6.5);
2. possiamo disporre di N coppie di misure (x_i, y_i) , $i = 1, 2, \dots, N$;
3. la variabile indipendente x (nel caso esempio, la concentrazione media giornaliera di NO_x) è misurata senza errore (è quindi una variabile deterministica) e pertanto sono deterministiche tutte le misure x_i . Questa limitazione logica verrà rimossa più avanti;
4. la variabile dipendente y (nel caso esempio, la concentrazione media giornaliera di PM_{10}) è una variabile stocastica, quindi possiede intrinsecamente un errore (incertezza) ε_i . Quindi le misure y_i sono realizzazioni di una variabile stocastica Y_i (la vera misura della variabile dipendente in corrispondenza di un valore x_i della variabile indipendente) distribuita approssimativamente secondo una distribuzione normale, in base a quanto afferma il Teorema del Limite Centrale. Pertanto, se indichiamo con y_i^* il valore vero di tale variabile, si ha che:

$$y_i = y_i^* + \varepsilon_i \quad [6.6]$$

dove ε_i è una realizzazione di una variabile stocastica E_i distribuita secondo una normale standardizzata a media nulla e deviazione standard σ_i ;

5. gli errori ε_i di cui è affetta ogni misura y_i sono tra loro indipendenti (la loro covarianza è nulla) e sono distribuiti secondo una distribuzione normale avente la medesima deviazione standard, quindi si ha che $\sigma_i = \sigma$ per ogni valore di i . Questa limitazione logica verrà rimossa più avanti.

Consideriamo il modello di regressione (6.5). Se tale modello esiste e se è possibile ottenere il *vero valore* dei coefficienti a e b , avremmo che ogni singola misura dovrebbe essere espressa come:

$$y_i = a + bx_i + \varepsilon_i \quad [6.7a]$$

Il problema è che, *a priori*, potremmo ottenere ciò solo se agissimo su un campione di numerosità infinita, cosa impossibile in pratica. Ciò che realisticamente possiamo fare è considerare gli N campioni disponibili e cercare dei coefficienti α e β per la relazione (6.5) tali che ogni valore $\hat{y}_i$ dalla relazione lineare:

$$\hat{y}_i = \alpha + \beta \cdot x_i \quad [6.7b]$$

disti il meno possibile da ogni singola misura y_i disponibile.

Che cosa vuol dire: *disti il meno possibile*? Per prima cosa si deve definire una distanza tra la stima modellistica ed il valore misurato. È consuetudine definire questa distanza come il quadrato della differenza tra valore stimato e valore misurato. La proprietà più interessante di questa definizione è che ogni singola distanza risulta sempre positiva. Quando i coefficienti di una retta di regressione lineare vengono stimati impiegando questa definizione di distanza, è consuetudine dire che si sta risolvendo un problema di regressione ai minimi quadrati. Pertanto, dato che la distanza i -esima è pari a:

$$e_i^2 = [y_i - \hat{y}_i]^2 = [y_i - (\alpha + \beta \cdot x_i)]^2 \quad [6.7c]$$

i coefficienti α e β cercati sono quelli per cui *la somma dei quadrati di tutte le distanze* e_i^2 tra previsioni modellistiche e misure *risulta minima*, cioè bisogna che risulti minima la funzione SS , dipendente da α e β e data da:

$$SS(\alpha, \beta) = \sum_{i=1}^N e_i^2 = \sum_{i=1}^N [y_i - \hat{y}_i]^2 = \sum_{i=1}^N [y_i - (\alpha + \beta \cdot x_i)]^2 \quad [6.8]$$

Una stima dei parametri di regressione che impiega questo funzionale da ottimizzare viene comunemente indicata come stima ai minimi quadrati. Ricordando quando dimostrato dall'Analisi Matematica, la *condizione necessaria* perché una funzione di due generiche variabili $f(z, t)$ presenti il valore minimo in un punto z^* e t^* è che:

- per le derivate parziali valgano le relazioni: $\frac{\partial f(z, t)}{\partial z} = 0$ e $\frac{\partial f(z, t)}{\partial t} = 0$ in z^* e t^* ,
- e che valgano anche le relazioni: $\frac{\partial^2 f(z, t)}{\partial z^2} > 0$ e $\frac{\partial^2 f(z, t)}{\partial t^2} > 0$ sempre in z^* e t^* .

Applicando la prima delle condizioni necessarie al funzionale da ottimizzare derivante dal nostro modello lineare (convesso rispetto ai parametri), si ottengono le due equazioni seguenti, dette equazioni normali, una per ciascun parametro da stimare:

$$\begin{aligned} \frac{\partial SS}{\partial \alpha} &= -2 \sum_{i=1}^N [y_i - (\alpha + \beta \cdot x_i)] = 0 \\ \frac{\partial SS}{\partial \beta} &= -2 \sum_{i=1}^N [y_i - (\alpha + \beta \cdot x_i)] \cdot x_i = 0 \end{aligned} \quad [6.9a]$$

Posto:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \quad \bar{y} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N y_i \quad [6.9b]$$

si ha che la stima dei parametri α e β che minimizza la distanza tra le misure e le previsioni modellistiche risulta pari a:

$$\beta = \frac{\sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N y_i}{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N (x_i)^2} \quad [6.10a]$$

$$\alpha = \bar{y} - \beta \cdot \bar{x} \quad [6.10b]$$

A rigore non siamo sicuri che il valore dei coefficienti espressi dalle (6.10) siano il punto di minimo del funzionale (6.8). È facile però verificare che in tali punti il funzionale (6.8) rispetta anche la seconda condizione necessaria per l'esistenza di un minimo. Inoltre, come vedremo nel seguito, esiste un Teorema del tutto generale secondo cui, se il funzionale da minimizzare è convesso rispetto al vettore dei parametri, allora la condizione necessaria costituita dall'annullamento

della derivata prima costituisce anche una condizione sufficiente perché il minimo individuato sia un minimo globale. A questo punto si dispone di una *stima dei coefficienti* che compaiono nella retta di regressione, *stima dipendente dal campione di misure usato*.

Che relazione esiste tra gli errori intrinseci ad ogni singola misura ε_i e le deviazioni tra il valore della variabile $\hat{y}_i$ stimata dal modello in corrispondenza della variabile indipendente x_i , indicata in precedenza con e_i ? Ciò che sappiamo è che ognuno degli errori di misura ε_i è indipendente dall'altro e tutti sono realizzazione di una stessa variabile stocastica *errore* avente media nulla e varianza σ^2 , che, però, risulta ignota. Si può dimostrare che non solo il valor medio degli e_i è nullo, ma che la variabile s^2 definita come:

$$s^2 = \frac{1}{N-2} \cdot \sum_{i=1}^N e_i^2 = \frac{SS}{N-2} \quad [6.11]$$

è uno stimatore non distorto di σ^2 , cioè della varianza ignota della popolazione degli errori di misura. Ovviamente, per il Teorema del Limite Centrale, all'aumentare di N la varianza campionaria s^2 dell'errore tenderà a coincidere con la vera varianza σ^2 .

Noto il valore numerico della stima dei parametri di regressione, è immediato individuare la retta ai minimi quadrati cercata, come è mostrato in **Fig.6.2**. Da un primo esame visivo si nota immediatamente come il modello lineare ipotizzato risulti sicuramente in grado di rappresentare il fenomeno, ma solo in prima approssimazione. In effetti, le misure sperimentali evidenziano una notevole irregolarità che si sovrappone ad un andamento lineare catturato, in effetti, dal modello di regressione. Il fenomeno è decisamente più complesso e la concentrazione media giornaliera di PM_{10} è influenzata anche da molti altri fenomeni non riconducibili né direttamente né indirettamente alla concentrazione media giornaliera di NO_x , come del resto era immaginabile.

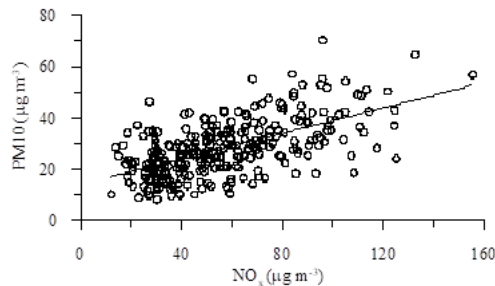


Fig. 6.2: confronto tra la concentrazione media giornaliera di NO_x e quella di PM_{10} (Roma, Largo Magna Grecia) e retta ai minimi quadrati.

1.3.2 Stima della retta di regressione nota la varianza delle misure y

Prima di procedere, conviene trattare un caso lievemente più complesso. Si immagini di conoscere almeno la stima campionaria della deviazione standard s_i associata ad ogni misura y_i . Per semplicità si ipotizzi che s_i coincida con la vera deviazione standard σ_i . Questa informazione è notevolmente preziosa, ma il modo standard di stimare i parametri di regressione presentato precedentemente non ne fa alcun uso. In realtà, se si ridefinisce il funzionale ai minimi quadrati come:

$$SS = \sum_{i=1}^N \left[\frac{y_i - (\alpha + \beta \cdot x_i)}{\sigma_i} \right]^2 \quad [6.12a]$$

si ottiene un funzionale in cui le distanze tra stime modellistiche e valori misurati risultano pesate dall'inverso della deviazione standard della misura. Tanto maggiore è la deviazione standard associata ad una singola misura, tanto minore è il peso della misura stessa nella determinazione dei parametri di regressione. Minimizzando con le solite regole il funzionale (6.12a) e definendo le variabili seguenti:

APPENDICI

$$S_x = \sum_{i=1}^N \frac{x_i}{\sigma_i^2} \quad S_{xx} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \quad S_y = \sum_{i=1}^N \frac{y_i}{\sigma_i^2}$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2} \quad S = \sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \quad \Delta = S \cdot S_{xx} - (S_x)^2$$

si ha che la stima dei parametri di regressione è data dalla relazione:

$$\alpha = \frac{S_{xx} S_y - S_x S_{xy}}{\Delta} \quad [6.12b]$$

$$\beta = \frac{S \cdot S_{xy} - S_x S_{xy}}{\Delta} \quad [6.12c]$$

Le relazioni precedenti, ed anche le (6.10), pur essendo corrette dal punto di vista matematico, se impiegate in pratica nella realizzazione di calcoli, possono produrre risultati fortemente affetti dagli errori di arrotondamento. Una versione delle (6.12) più *solida* dal punto di vista computazionale la si ottiene definendo una nuova variabile t_i come (Press e al., 1992):

$$t_i = \frac{x_i - S_x/S}{\sigma_i} \quad [6.13a]$$

Se si pone:

$$S_{tt} = \sum_{i=1}^N t_i^2 \quad [6.13b]$$

si ha che:

$$\beta = \frac{1}{S_{tt}} \cdot \sum_{i=1}^N \frac{t_i y_i}{\sigma_i} \quad [6.13c]$$

$$\alpha = \frac{1}{S} \cdot (S_y - S_x \cdot \beta) \quad [6.13d]$$

Si può notare come queste relazioni e le (6.12) possano essere applicate anche quando si suppone che le deviazioni standard degli errori di misura siano tutte uguali tra loro. In questo caso basta porre $\sigma_i = 1$ nelle (6.12) o nelle (6.13).

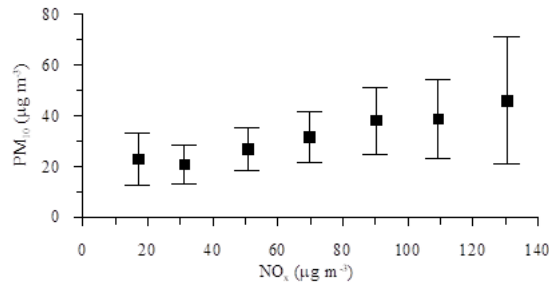


Fig.6.3: le misure di Fig.1 raggruppate in 7 intervalli. È indicata anche la deviazione standard associata ad ogni intervallo.

L'impiego di questa metodologia ad un insieme di dati come quelli rappresentati in Fig.6.1 è semplice e in pratica si può operare in modi differenti. Uno di essi è il seguente:

- si suddivide l'asse X in un numero definito di intervalli (a priori non è necessario che siano di ampiezza identica);
- si individuino, per ogni intervallo così definito, quali sono le misure che presentano un valore della variabile X interno all'intervallo stesso. Da queste misure si può definire un

valore medio di intervallo sia per la variabile indipendente X che per la variabile dipendente Y e la deviazione standard campionaria per quest'ultima;

- si applichino le relazioni (6.13) ottenendo la stima dei parametri della regressione.

In sostanza, operando in questa maniera sulle misure di **Fig.6.1**, si ottiene quanto riportato in **Fig.6.3**, dove si nota che ad ogni punto caratterizzante i 7 intervalli individuati è stata associata la relativa deviazione standard.

1.3.3 Intervalli di confidenza

Conviene ora riflettere su ciò che si è ottenuto. Si è partiti dalla constatazione (fondata, per esempio, su un'indagine preliminare culminata con la stima del coefficiente di correlazione lineare di Pearson) che tra due variabili X e Y sia possibile individuare una dipendenza lineare. Si è cercato di ottenerla e per fare ciò si è preso in considerazione *un campione* di misure contemporanee delle due variabili X e Y (diciamo N coppie di misure) e da esse si è ottenuta la stima α e β dei coefficienti a e b della relazione di regressione lineare (6.5). Ora sorgono spontanee alcune domande:

- se considerassimo un campione differente di misure delle variabili X e Y , i coefficienti α e β che otterremo da questo nuovo campione sarebbero uguali a quelli già ottenuti?
- se prendessimo in considerazione tutti i possibili valori delle coppie X e Y , che valori α e β otterremmo?

La risposta alla prima domanda è che considerando un nuovo campione di dati, la regressione lineare fornirà valori di α e β a priori *non coincidenti* con quelli già trovati. In sostanza, questi due coefficienti sono anch'esse delle variabili stocastiche e ciò che si ottiene deducendoli da un campione di numerosità finita in realtà è una *realizzazione* del loro valore *vero* che si otterrebbe se e solo se venissero utilizzate tutte le possibili coppie (X, Y) , cioè l'intera popolazione. In pratica, l'ipotesi di lavoro alla base di tutto quanto esposto è che il fenomeno fisico presenta una relazione lineare, la relazione (6.5), tra la variabile indipendente X (priva di errore) e la variabile stocastica dipendente Y che è *universale*, nel senso che rappresenta globalmente il fenomeno considerato, ed è *incognita nei coefficienti*, nel senso che non ci sono ragionamenti fisici capaci di indicare il valore esatto (supposto esistente e unico) dei coefficienti a e b . Quindi la definizione pratica di questa legge universale lineare passa attraverso l'impiego di un campione limitato di misure (che rappresenta solo parzialmente la realtà delle cose) da cui otteniamo una stima particolare α e β dei coefficienti a e b (una loro realizzazione, quindi). Per poter definire più compiutamente la legge lineare che stiamo studiando è necessario che si determini il grado di incertezza (o errore) associato alla stima di ciascuno dei due coefficienti.

Oltre a ciò, è necessario capire esattamente che significato ha la relazione di regressione. Se essa costituisce il modello stocastico di un fenomeno ambientale, tale relazione dovrebbe determinare (una volta noti i veri coefficienti a e b) il valore medio $\bar{y}_i$ della variabile dipendente Y se la variabile indipendente X vale x_i , cioè la media di tutte le possibili realizzazioni y_i della variabile Y quando X vale x_i . Quindi la relazione di regressione non potrà mai prevedere con certezza una particolare realizzazione y_i della variabile stocastica Y proprio perché la sua natura stocastica lo impedisce. Non potendo ottenere ciò, ci si può domandare:

- qual è l'errore associato al valore medio $\bar{y}_i$ quando non si possono impiegare nella relazione di regressione i *veri* coefficienti a e b e
- qual è l'errore associato alla predizione di una singola misura?

Qui si seguito si risponderà a queste domande, limitando i dettagli relativi alla deduzione delle diverse relazioni esposti nella loro completezza in Draper e al. (1981) e Rawling e al. (2001).

Intervalli di confidenza per i coefficienti di regressione

Consideriamo inizialmente il coefficiente β , cioè una particolare e generica realizzazione della pendenza b della curva di regressione lineare, espresso dalla (6.10a). Dopo alcuni (e noiosi) passaggi algebrici, da tale relazione si ottiene:

$$\beta = \frac{(x_1 - \bar{x}) \cdot y_1 + (x_2 - \bar{x}) \cdot y_2 + \dots + (x_N - \bar{x}) \cdot y_N}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad [6.14]$$

Ricordiamo ora uno dei teoremi fondamentali della Statistica secondo cui una funzione stocastica F , combinazione lineare di N variabili stocastiche z_i :

$$F = c_1 z_1 + c_2 z_2 + \dots + c_N z_N \quad [6.15a]$$

ha una varianza pari a:

$$\sigma_F^2 = c_1^2 \sigma_{z_1}^2 + c_2^2 \sigma_{z_2}^2 + \dots + c_N^2 \sigma_{z_N}^2 \quad [6.15b]$$

Se poi tutte le varianze associate alle variabili stocastiche z_i sono uguali e pari a σ^2 , la relazione precedente si riduce a:

$$\sigma_F^2 = \sigma^2 \sum_{i=1}^N c_i^2 \quad [6.15c]$$

La (6.15a) risulta formalmente identica alla (6.14) e quindi a quest'ultima si applicherà tutto ciò che sopra abbiamo ricordato. In effetti i vari binomi $(x_i - \bar{x})$ presenti nella (6.14) sono delle costanti una volta definito il campione di misure su cui si opera, una volta determinato da tale campione il valore $\bar{x}$ e ricordando che, per ipotesi di lavoro, ogni valore x_i della variabile indipendente è privo di errore associato. Ma cos'è σ^2 in questo caso? Dovremmo, in teoria, considerare la varianza relativa a ciascuna delle variabili stocastiche $Y_1, Y_2, \dots, Y_N$ che presentano le realizzazioni $y_1, y_2, \dots, y_N$, ma l'ipotesi adottata nella trattazione della regressione lineare è che tali varianze risultino tutte uguali e pari a σ^2 (come già detto non verrà qui considerata una situazione differente che presenta molte maggiori difficoltà pratiche). Ricordiamo, inoltre, che la stima campionaria di σ^2 è s^2 data dalla (6.11). Applicando tutto ciò, si ha che la varianza associata al coefficiente b è:

$$\sigma_b^2 = \frac{\sigma^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad [6.16a]$$

In realtà non è possibile conoscere σ^2 ma solo una sua stima campionaria s^2 e quindi non è possibile stimare σ_b^2 . Se però sostituiamo s^2 a σ^2 , otterremo la stima campionaria di σ_b^2 data da:

$$s_b^2 = \frac{s^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad [6.16b]$$

Quindi, l'errore standard associato alla stima β del coefficiente b di regressione lineare è pari a:

$$s_b = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} = \frac{s}{\sqrt{\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^N x_i)^2}{N}}} \quad [6.16c]$$

A questo punto si può rispondere alla domanda: è possibile individuare un intervallo, centrato sul valore campionario β determinato, che presenti una probabilità intrinseca P (grado di confidenza) di contenere il valore vero b della pendenza della retta di regressione? In sostanza, stiamo cercando l'intervallo di confidenza della stima β :

$$\beta \pm t_{cP} \cdot s_b \quad [6.17]$$

e quindi, in realtà, stiamo cercando il valore numerico del coefficiente t_{cP} che è il valore della distribuzione t di Student con $N-2$ gradi di libertà (N è la numerosità del campione impiegato) tale

APPENDICI

per cui il valore t_{cP} individua nella coda di destra della distribuzione t un'area equivalente alla probabilità $\gamma/2 = (1-P)/2$. Nota la numerosità del campione N ed il grado di confidenza P , è immediato ottenere $\gamma/2$ e, impiegando le apposite tabulazioni della distribuzione t di Student, anche il valore numerico di t_{cP} . A titolo di esempio, se si considera un campione composto da $N = 100$ coppie di misure, i valori di t_{cP} in funzione della probabilità P sono riportati in **Tab. 6.1**.

Probabilità P (%)	t_{cP}
50.0	0.677
60.0	0.845
70.0	3.042
80.0	3.290
90.0	3.660
95.0	3.984
96.0	2.081
98.0	2.364
99.0	2.626
99.5	2.871
99.8	3.174
99.9	3.390

Tab. 6.1: valore dei coefficienti t_{cP} in funzione del grado di confidenza P .

È consuetudine considerare un livello di confidenza pari al 95% o al 99%. In questo caso, in **Tab.6.2** sono presentati i coefficienti t_{cP} relativi, in funzione della numerosità del campione.

Numerosità del campione	t_{cP} ($P=95\%$)	t_{cP} ($P=99\%$)
5	2.571	4.032
10	2.228	3.169
15	2.131	2.947
20	2.086	2.845
25	2.0600	2.787
30	2.042	2.750
40	2.021	2.704
50	2.009	2.678
60	2.000	2.660
80	3.990	2.639
100	3.984	2.626
1000	3.962	2.581
∞	3.960	2.576

Tab.6.2: t_{cP} per a un livello di confidenza del 95 e 99% in funzione della numerosità del campione.

Sempre con l'intento di analizzare con il maggior dettaglio possibile i risultati ottenuti, è opportuno porsi la domanda: esiste veramente una dinamica lineare tra la variabile indipendente X e la variabile dipendente Y ? In sostanza, siamo proprio sicuri che la pendenza della retta di regressione (cioè il coefficiente b) non sia nulla? Per sincerarsi di ciò, si può organizzare un test di ipotesi, definendo come *Ipotesi Nulla* H_0 il fatto che $b = 0$. Sfruttando il parallelismo esistente tra test delle ipotesi ed intervalli di confidenza, si può giungere molto rapidamente al risultato finale. In effetti se, una volta costruito l'intervallo di confidenza al livello P di confidenza, in tale intervallo è presente per b anche il valore zero, allora si può dire che l'ipotesi secondo cui la pendenza della retta di regressione è nulla non può essere scartata al livello P di confidenza.

Consideriamo ora il parametro a della retta di regressione. Anche in questo caso possiamo

rifare il ragionamento sviluppato per il parametro b . In particolare, da un campione di misure di numerosità N è possibile ottenere una stima α di questo parametro cui corrisponde una varianza σ_a . La deduzione della relazione che esprime tale varianza è un po' più complicata di quella di σ_b e la omettiamo. Il risultato finale è che la varianza del parametro b è data dalla relazione seguente:

$$\sigma_a^2 = \sigma^2 \cdot \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} = \sigma^2 \cdot \left[\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right] \quad [6.18a]$$

Anche in questo caso, per rendere operativa la relazione precedente è necessario determinare la stima campionaria relativa s_a^2 che si ottiene sostituendo a σ^2 la sua stima campionaria s^2 :

$$s_a^2 = s^2 \cdot \left[\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right] \quad [6.18b]$$

e, quindi, l'errore standard della stima α è dato da:

$$s_a = s \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{\bar{x}^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} = s \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N \cdot \left[\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^N x_i)^2}{N} \right]}} \quad [6.18c]$$

Passiamo, ora, ad individuare un intervallo, centrato sul valore campionario α determinato, che presenti una probabilità intrinseca P (*grado di confidenza*) di contenere il valore vero a dell'intercetta all'origine della retta di regressione. In sostanza, stiamo cercando l'intervallo di confidenza della stima α dato da:

$$\alpha \pm t_{cP} \cdot s_a \quad [6.19]$$

Il valore numerico del coefficiente t_{cP} si ottiene esattamente allo stesso modo in cui è stato ottenuto nel caso dell'intervallo di confidenza della pendenza della retta di regressione e anche in questo caso l'uso delle **Tab.6.1** e **Tab.6.2** (o meglio delle tabelle riportate in ogni libro di Statistica) aiuta alla sua determinazione pratica.

A questo punto è opportuno porsi la domanda: siamo proprio sicuri che la retta di regressione non passi per l'origine, oppure, che è lo stesso, che il valore del parametro a non sia nullo? Per sincerarsi di ciò, si può organizzare un test di ipotesi, definendo come *Ipotesi Nulla* H_0 proprio il fatto che $a = 0$. Anche in questo caso, sfruttando il parallelismo esistente tra test delle ipotesi ed intervalli di confidenza, si può giungere molto rapidamente al risultato finale. In effetti se, una volta costruito l'intervallo di confidenza al livello P di confidenza, in tale intervallo è presente per il coefficiente a anche il valore zero, allora si può dire che l'ipotesi secondo cui la retta di regressione passa per l'origine non può essere scartata al livello P di confidenza.

Intervalli di confidenza per il valore della variabile dipendente

Addentrando ulteriormente nell'analisi del problema della regressione lineare, ci sono rimasti ancora due questioni irrisolte.

In primo luogo è bene ricordare che il valore $\hat{y}$ che la retta di regressione determina in corrispondenza di un generico valore x della variabile indipendente rappresenta il valore medio della variabile stocastica Y in corrispondenza di x . Se per la retta di regressione fossero noti esattamente i coefficienti a e b , il valore $\hat{y}$ trovato dal modello regressivo rappresenterebbe il valore medio di tutte le infinite misure che ipoteticamente si potrebbero fare, tutte caratterizzate dal medesimo valore x . In realtà, non si conoscono con esattezza i parametri a e b ma solo una loro stima campionaria α e β e quindi non ci si può aspettare che il valore medio delle misure fatte quando la variabile indipendente possiede il valore x valga proprio $\hat{y}$. Quindi, proprio per l'incertezza con cui conosciamo i parametri della retta di regressione, ciò che ci si può aspettare è che sia possibile individuare attorno a $\hat{y}$ un intervallo di confidenza (al livello P di confidenza) che, con probabilità P , contenga il valore medio $\bar{y}$ delle misure realizzate quando la variabile indipendente vale x . Un tale *intervallo di confidenza* è dato ancora una volta da:

APPENDICI

$$\hat{y} \pm t_{cP} \cdot s_{\hat{y}} \quad [6.20]$$

Resta da determinare l'errore standard $s_{\hat{y}}$. Per prima cosa si determina come sempre la varianza di $\hat{y}$. Il metodo per la sua deduzione è un po' complicato e per questo lo omettiamo. Il risultato finale che si ottiene è:

$$\sigma_{\hat{y}}^2 = \sigma^2 \cdot \left[\frac{1}{N} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right] \quad [6.21a]$$

che porta, una volta sostituita la deviazione standard degli errori σ con la sua stima campionaria s , alla definizione di *errore standard* campionario seguente:

$$s_{\hat{y}}^2 = s^2 \cdot \left[\frac{1}{N} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right] \quad [6.21b]$$

A questo punto la (6.20) non presenta più problemi, visto che il coefficiente t_{cP} lo si ottiene come già visto in precedenza.

Ora, però, è necessario fare una considerazione fondamentale. La (6.20) *non* determina un *unico* intervallo di confidenza, come capitava per gli analoghi intervalli dei parametri della retta di regressione, ma un'*infinità* di intervalli di confidenza, uno per ciascun punto della retta di regressione. Il risultato quindi è che la (6.20) determina due curve distinte: entro lo spazio delimitato da tali curve si viene a collocare baricentricamente la retta di regressione. Esse, in pratica, delimitano una porzione di piano caratteristica a forma di *clessidra* e la distanza minima tra le due curve si ha quando $x = \bar{x}$. Si possono avere due interpretazioni distinte di questa *zona di confidenza*: essa rappresenta il luogo dei punti del piano XY in cui si andrà a collocare, con una probabilità pari a P , il valore medio delle misure che si può pensare di fare quando la variabile indipendente vale x , oppure anche il luogo dello spazio entro cui si andranno a collocare, sempre con probabilità P , le rette di regressione che si possono ottenere da ogni possibile campione di dati sperimentali estratti dalla popolazione considerata.

Il secondo aspetto che resta da considerare è l'individuazione di una zona di confidenza entro cui si viene a collocare, sempre con probabilità P , una generica nuova misura che si andasse a fare in corrispondenza di un valore x della variabile indipendente. In sostanza stiamo cercando un intervallo di confidenza che ha la forma:

$$\hat{y} \pm t_{cP} \cdot s_{yy} \quad [6.22a]$$

Per poterlo determinare è necessario stimare la varianza della predizione di una singola misura σ_{yy}^2 . Non è semplice la sua deduzione e a conti fatti la relazione che la esprime è:

$$\sigma_{yy}^2 = \sigma^2 \cdot \left[1 + \frac{1}{N} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \right] \quad [6.22b]$$

Da essa è immediato ottenere il valore del relativo errore standard da introdurre nella relazione (6.22a) in modo da ottenere i due punti estremi dell'intervallo di confidenza per un dato valore x della variabile indipendente. Ripetendo tale operazione per ogni punto della retta di regressione si individua la zona di confidenza cercata. In pratica, dalla (6.22b) il valore dell'*errore standard* cercato risulta pari a:

$$s_{yy} = s \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{N} + \frac{(x - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \quad [6.22c]$$

Le proprietà che caratterizzano questo intervallo di confidenza sono facilmente deducibili dalla sua forma analitica:

- la zona di confidenza relativa alle singole misure y (descritta dalla relazione 6.22a) ha anch'essa la forma di una clessidra e presenta la minima distanza tra le curve che la

delimitano quando $x = \bar{x}$;

- la zona di confidenza relativa al valore medio di y (descritto dalla relazione 6.20) è strettamente contenuta alla precedente ed è in posizione baricentrica;
- il baricentro delle due zone è costituito dalla retta di regressione stessa.

Si riprenda, ora, l'esempio della **Fig.6.1**, cioè l'individuazione di un modello lineare tra la concentrazione media giornaliera di PM_{10} in funzione della concentrazione media giornaliera di NO_x e si vadano ad individuare sia l'intervallo di confidenza al 95% per il valore medio della concentrazione giornaliera di particolato sottile che l'analogo intervallo di confidenza al 95% per la singola misura. Ciò che si ottiene è quanto riportato graficamente in **Fig.6.4**.

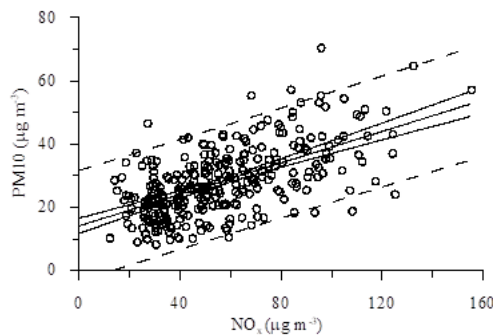


Fig.4: retta di regressione per le misure di Fig.13.1 e intervalli di confidenza al 95% del valore medio e della singola misura.

1.3.4 Bontà della regressione

Quanto bene le misure di un campione di dati costituito da N coppie (x_i, y_i) sono rappresentate da un modello di regressione lineare? È, in effetti, una domanda angosciante cui è difficile dare una risposta precisa. In pratica, dato il campione di misure, le possibili forme analitiche di un generico modello che leghi tra loro la variabile indipendente x alla variabile dipendente y sono a priori infinite. Qui abbiamo presentato solo il modello di regressione lineare per la sola ragione che tale modello è sicuramente il più semplice in assoluto e proprio per questa ragione è anche il primo ad essere impiegato. È possibile determinare quantitativamente anche modelli caratterizzati da una forma funzionale generica, che tratteremo nel seguito. Esistono, però, strumenti software che consentono di determinare quantitativamente modelli con forme funzionali molto varie. Immaginiamo di utilizzare un tale strumento di analisi e di essere riusciti a determinare quantitativamente K modelli differenti ed indichiamo ogni generico modello individuato come:

$$\hat{y}^k = f_k(x) \quad k = 1, 2, \dots, K \quad [6.23a]$$

dove l'apice k posto alla stima della variabile dipendente indica il k -esimo modello considerato. Un possibile criterio per scegliere il modello semiempirico con cui descrivere il fenomeno fisico, di cui il campione di misure è la rappresentazione esteriore, è quello di operare come segue:

- si calcoli per ogni modello k il valore medio dei residui quadratici definiti come:

$$res_k^2 = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N [y_i - f_k(x_i)]^2 \quad [6.23b]$$

- si scelga come modello rappresentativo del fenomeno fisico in esame il modello che presenta il valore medio dei residui inferiore tra quelli considerati.

Questo non è certamente un criterio esaustivo e definitivo, ma è pur sempre un criterio

ragionevole e pratico.

Ma volendoci limitare a considerare il solo modello di regressione lineare, è possibile dare alcune indicazioni sulla sua *compatibilità* con le misure impiegate per determinarne i parametri e gli intervalli di confidenza? È possibile fare ciò, analizzando separatamente tre aspetti importanti:

- il primo aspetto è legato alla quantificazione della vicinanza complessiva delle misure alla retta di regressione. Per costruzione, la retta di regressione è quella retta che minimizza la somma dei quadrati delle distanze tra retta e misure stesse, tuttavia in qualche modo è proprio la somma dei quadrati delle distanze tra modello e punti sperimentali a fornire un primo elemento quantitativo con cui giudicare a posteriori la bontà a meno del modello di regressione lineare. Per fare ciò è necessario individuare allo scopo un indice adimensionale, indipendente dalle unità di misura utilizzate per esprimere le misure, cosa che faremo qui di seguito;
- il secondo aspetto è legato al fatto che una delle condizioni su cui si basa un modello di regressione lineare è la constatazione che gli errori definiti come:

$$e_i = y_i - \hat{y} = y_i - (\alpha + \beta \cdot x_i) \quad [6.24]$$

debbano essere non correlati tra loro. Di seguito verrà indicato un possibile test sugli errori e_i adatto ad individuare se e quanto questa condizione risulta soddisfatta.

- il terzo aspetto è che, sempre secondo le ipotesi su cui si fonda un modello di regressione lineare, gli errori (6.24) devono essere distribuiti secondo una distribuzione normale. In Statistica sono molti i test dedicati a verificare se dei dati sperimentali sono distribuiti secondo una distribuzione normale standardizzata. Qui ne presenteremo uno dei più noti a titolo di esempio.

Ognuno di questi tre punti di vista del problema di verifica della bontà di un modello regressivo fornisce una risposta autonoma ed indipendente. Non risulta ad oggi disponibile un unico indicatore che riassume le tre valutazioni precedenti. Va comunque rilevato che:

- se gli errori (6.24) sono tra loro correlati, ben difficilmente il fenomeno fisico risulterà ben caratterizzato dalla scelta delle variabili X e Y . In questo caso sarà opportuno rianalizzare il problema fisico per verificare se è possibile individuare un'alternativa alla scelta delle variabili descrittive X e Y ;
- se gli errori e_i non risultassero distribuiti secondo una normale, è molto probabile che il modello di regressione lineare non sia il più adatto allo scopo e quindi è conveniente cercare un modello con una differente relazione funzionale tra la variabile indipendente e la variabile dipendente. Un'altra possibilità operativa è, in questo caso, non considerare direttamente le variabili descrittive X e Y , ma i corrispondenti logaritmi: ciò equivale a ritenere che le due variabili descrittive siano log-normali e non normali. In effetti, se una variabile X è distribuita secondo una normale, a priori è necessario che anche i valori negativi, inevitabilmente possibili per una variabile distribuita normalmente, abbiano un significato fisico. Nel caso di molte variabili che descrivono fenomeni naturali (la concentrazione di un inquinante in aria per esempio), ciò non ha senso fisico;
- se la somma dei quadrati delle distanze indicasse un'eccessiva lontananza tra la retta di regressione e le misure, l'unica constatazione possibile è che la rappresentazione modellistica del fenomeno fisico che si sta cercando di modellare è quantomeno opinabile.

Precisione della regressione stimata

L'obiettivo che ci si pone è l'individuazione di un indicatore in grado di fornire il grado di precisione della retta di regressione che si è determinata sulla base di un campione di popolazione di

numerosità N . Per giungere a ciò, facciamo i ragionamenti seguenti.

In primo luogo, la differenza tra il valore y_i misurato in corrispondenza del valore x_i della variabile indipendente ed il valore medio stimato $\hat{y}_i$ sempre in corrispondenza di x_i può essere così espressa:

$$y_i - \hat{y}_i = y_i - \bar{y} - (\hat{y}_i - \bar{y}) \quad [6.25a]$$

Non è difficile dimostrare che vale anche la relazione seguente

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 - \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad [6.25b]$$

cioè:

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad [6.25c]$$

che, per brevità, possiamo scrivere sinteticamente come:

$$SST = SSE + SSR \quad [6.25d]$$

SST è la somma dei quadrati delle differenze tra la generica misura y_i ed il valore medio campionario presentato dalle misure impiegate per la stima dei parametri della regressione. In sostanza, rappresenta una sorta di *varianza complessiva* che la variabile stocastica Y presenta nel campione. Da cosa potrà dipendere una tale varianza? Sicuramente dal fatto che la variabile ha natura stocastica, ma, se esiste effettivamente una correlazione lineare tra variabile indipendente e variabile dipendente, anche dal fatto che y_i non rappresenta un valore costante affetto da errore oscillante *randomicamente* attorno a $\bar{y}$, ma un valore che varia linearmente con la variabile indipendente X . SSE è la somma dei quadrati delle distanze tra misure e stime regressive. In effetti è proprio la misura di quanta della varianza (variabilità) delle misure è rimasta dopo aver tenuto conto della relazione di linearità tra variabile indipendente e variabile dipendente. SSR è la somma tra i valori stimati dal modello regressivo in corrispondenza di ogni valore x_i della variabile indipendente e il valore medio campionario presentato dalle misure.

Tanto più SSR si avvicina a SST , tanto maggiore è la credibilità del modello regressivo nel rappresentare il fenomeno fisico in esame. Per questo, risulta naturale e immediato definire il coefficiente di determinazione R^2 come:

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad [6.26a]$$

Questa espressione non è molto comprensibile e richiede un po' di manipolazioni algebriche perché fornisca indicazioni molto più interessanti. In effetti, dalla (6.25c) si ha che:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} = \frac{(N-1) \cdot \sigma_x^2 \cdot [Cov(x, y) / \sigma_x^2]^2}{(N-1) \cdot \sigma_y^2} \quad [6.26b]$$

La giustificazione dell'espressione nella parte destra della relazione richiede un buon numero di noiosi passaggi algebrici. Va poi rilevato che le varianze presenti, in realtà, sono varianze campionarie. Quello che è interessante è il risultato che si ottiene una volta realizzata la semplificazione di alcuni termini e riordinata la relazione restante:

$$R^2 = \frac{Cov(x, y)^2}{\sigma_x^2 \cdot \sigma_y^2} \quad [6.26c]$$

che, in termini campionari, risulta pari a:

$$R^2 = \left[\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{(N-1) \cdot s_x \cdot s_y} \right]^2 \quad [6.26d]$$

che risulta del tutto identico al quadrato del Coefficiente di Correlazione Lineare di Pearson. La

cosa interessante ottenuta è finalmente un collegamento tangibile tra regressione lineare e correlazione lineare e l'individuazione di un nuovo significato del coefficiente di correlazione lineare di Pearson o meglio del suo quadrato (il coefficiente di determinazione). In base a quanto abbiamo ottenuto, il quadrato del coefficiente di correlazione, e quindi il coefficiente di determinazione, risulta essere la frazione di varianza dei valori di y che è spiegata dal modello di regressione lineare dedotto dal campione di misure sperimentali.

Verifica della normalità della distribuzione degli errori di stima

Una delle ipotesi su cui si è fondata la stima dei parametri di una retta di regressione è che gli errori di stima e_i definiti come:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i = y_i - (a + b \cdot x_i) \quad [6.27a]$$

siano realizzazioni di una variabile stocastica distribuita secondo una normale a media nulla e varianza σ^2 il cui stimatore non distorto è s^2 dato dalla (6.11). Non è detto che ciò sia vero e quindi, nell'ambito della verifica della bontà rappresentativa della regressione, è opportuno verificare la normalità degli e_i . Un metodo che può essere impiegato allo scopo è il Test di Kolmogorov-Smirnov (K-S) che, applicato a questo caso, consta dei passi operativi seguenti:

1. in primo luogo è opportuno normalizzare gli errori di stima e_i , sostituendoli con gli errori standardizzati z_i definiti come:

$$z_i = \frac{e_i - \bar{e}}{\sigma_e} \cong \frac{e_i - \bar{e}}{s_e} \quad [6.27b]$$

dove $\bar{e}$ è il valore medio degli e_i (in pratica si usa la sua stima campionaria) e σ_e è la deviazione standard degli stessi (approssimata dalla relativa stima campionaria s_e). Le variabili z_i , in teoria dovrebbero essere distribuite secondo una normale standardizzata, cioè una distribuzione Gaussiana a media nulla e varianza unitaria.

2. si effettua, poi, un ordinamento crescente degli z_i in modo da avere nella posizione 1 il valore inferiore della serie e nella posizione N il valore superiore. Con ciò si è in grado di determinare in modo estremamente semplice una stima della frequenza cumulata presentata dalla serie degli z_i . In effetti, se si considera un generico z_i , dopo l'ordinamento in termini ascendenti della serie dei valori, tutti i termini con indice $k < i$ avranno un valore inferiore a z_i e tutti quelli con indice $k > i$ un valore superiore. La probabilità $F(z_i)$ che i dati della serie presentino un valore non superiore a z_i (*probabilità cumulata*) potrà essere stimata dalla quantità:

$$F_c(z_i) = \frac{i}{N} \quad [6.27c]$$

3. l'ipotesi da provare è che la distribuzione degli errori di stima z_i sia distribuita secondo una Gaussiana a media nulla e varianza unitaria:

$$Z(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-x^2/2} \quad [6.27d]$$

La funzione di distribuzione di frequenza cumulata è definita, in generale, da:

$$F_n(x) = \int_{-\infty}^x Z(t) \cdot dt \quad [6.27e]$$

Nel caso della normale standardizzata, sono disponibili sia tabulazioni, praticamente in ogni libro di Statistica a vario livello, che approssimazioni numeriche.

4. il test K-S ora procede analizzando uno per uno gli errori di stima standardizzati z_i . Per ognuno, partendo dal primo, viene calcolata la frequenza cumulata campionaria in base alla (6.27c) e quella della distribuzione normale standardizzata in base alle (6.28) e quindi

i valori d_i definiti come:

$$d_i = |F_c(z_i) - F_n(z_i)| \quad [6.28]$$

Calcolati tutti i d_i , se ne individua il valore massimo D che rappresenta l'indicatore statistico fondamentale del test K-S.

5. per poter emettere un giudizio di merito relativamente all'ipotesi nulla secondo cui la distribuzione degli errori di stima standardizzati segue una distribuzione normale standardizzata, è necessario confrontare il valore ottenuto per D con un valore critico D_{crit} che dipende dal livello di confidenza P scelto. Se D risulta superiore a D_{crit} , c'è una probabilità P che la distribuzione degli errori standardizzati non segua una distribuzione normale. Se, al contrario, $D \leq D_{crit}$, non si hanno elementi per confutare l'ipotesi nulla, quindi non possiamo affermare che gli errori di stima standardizzati non seguano una distribuzione normale. La determinazione di D_{crit} non è semplice. In prima approssimazione, un'espressione analitica per D_{crit} utilizzabile è la seguente:

$$D_{crit} = K/\sqrt{N} \quad [6.29]$$

dove N è la numerosità del campione e K è una costante dipendente dal livello di confidenza richiesto. In **Tab.6.3** sono riportati alcuni valori di K .

Livello di Confidenza (%)	K
80	0.736
90	0.805
95	0.886
99	3.031

Tab.6.3: valore della costante K in funzione del livello di Confidenza.

Un risultato negativo del test K-S implica che gli errori di stima standardizzati non seguono una distribuzione normale. Non è detto, però, che non si possa comunque procedere nella costruzione di un modello di regressione lineare.

È noto, infatti, che spesso è possibile operare delle trasformazioni delle variabili originarie capaci di aumentare la simmetria della loro distribuzione e quindi, sperabilmente, anche la loro Gaussianità. Una di queste trasformazioni è immediata quando si considerano dei dati ambientali. Infatti, se si considera la concentrazione di un inquinante generico in aria, ciò che sicuramente è vero è che tale concentrazione potrà assumere valori qualsiasi purché non negativi. Questa caratteristica fisica della variabile stocastica concentrazione di un inquinante mal si adatta con le caratteristiche teoriche di una distribuzione Gaussiana. Tuttavia è noto che spesso una distribuzione campionaria della concentrazione di un inquinante in aria è molto ben rappresentata da una distribuzione log-normale. È anche noto che, se una variabile generica x presenta una distribuzione di densità di probabilità log-normale, la variabile $y = \ln(x)$ sicuramente sarà distribuita secondo una Gaussiana. Pertanto, se il test K-S fornisce un responso negativo, è opportuno ripetere tutta la costruzione del modello stocastico considerando invece di variabili non negative i rispettivi logaritmi naturali. La trasformazione logaritmica di una variabile stocastica non negativa non è l'unica possibile. Ne sono state proposte alcune famiglie, ognuna con specifiche proprietà.

Verifica della correlazione tra gli errori di stima

L'ultima verifica da fare sugli errori e_i è la loro correlazione reciproca. In sostanza, significa quindi verificare se e_i risulta correlato o meno con l'errore e_{i-1} o e_{i+1} . Questo tipo di test non è semplice e richiede, tra l'altro, l'impiego estensivo dei concetti che stanno alla base dei processi autoregressivi del primo ordine.

Un possibile test per una verifica di questo tipo è quello di *Durbin-Watson (D-W)*. Si considerino gli N errori di stima e_i e con essi si costruisca l'indicatore seguente:

$$d_{DW} = \frac{\sum_{i=2}^N (e_i - e_{i-1})^2}{\sum_{i=1}^N e_i^2} \quad [6.30]$$

che calcola la somma della differenza dei quadrati tra coppie consecutive di errori di stima, divisa per un fattore di scala che rende adimensionale l'indicatore d_{DW} . Se gli errori sono tra loro correlati, errori adiacenti tenderanno ad essere poco diversi tra loro e ciò farà sì che l'indicatore d_{DW} sia relativamente piccolo. Se, invece, gli errori risultano distribuiti casualmente, la somma presente a numeratore della (6.30) tenderà ad aumentare e così anche l'indicatore d_{DW} .

Una volta calcolato d_{DW} , è necessario disporre di un meccanismo logico per poter decidere se gli errori di stima risultano significativamente correlati tra loro o meno. Senza entrare nei dettagli, si possono definire due limiti d_{min} e d_{max} , entrambi funzioni della numerosità del campione considerato, tali che:

- se $d_{DW} \leq d_{min}$, gli errori di stima presentano una significativa correlazione reciproca,
- se $d_{DW} \geq d_{max}$, gli errori di stima non presentano una significativa correlazione reciproca,
- se $d_{min} < d_{DW} < d_{max}$, il test non è in grado di fornire alcun tipo di indicazione.

In **Tab. 6.4** sono raccolti alcuni valori di d_{min} e d_{max} in funzione della numerosità del campione. Come si nota la numerosità massima considerata è 100 ed i valori relativi ad un campione di numerosità 100 potranno essere utilizzati pragmaticamente anche per campioni di maggiori dimensioni.

Numerosità del campione	d_{min}	d_{max}
20	3.20	3.41
30	3.35	3.50
40	3.44	3.55
50	3.50	3.59
60	3.55	3.63
70	3.58	3.65
80	3.60	3.66
90	3.63	3.68
100	3.65	3.69

Tab. 6.4: valori critici per il test di Durbin-Watson

1.4 MODELLI AVANZATI DI REGRESSIONE LINEARE

Una delle ipotesi di base adottate per la stima dei parametri di un modello di regressione lineare è che la variabile indipendente non presenta errori, sia cioè nota con certezza. Ma quante volte nella pratica ciò è rigorosamente vero? In pratica mai! Per questo, sono stati sviluppati metodi che, pur realizzando una stima di regressione lineare, tengano conto del fatto che:

- ciascuna delle realizzazioni x_i della variabile indipendente X è soggetta ad errori di misura e, quindi, per ogni x_i è individuabile una deviazione standard caratteristica σ_{xi} ;
- ciascuna delle realizzazioni y_i della variabile dipendente Y è soggetta ad errori di misura e, quindi, per ogni y_i è possibile individuare una deviazione standard σ_{yi} ;
- il modello preso in considerazione è sempre il modello di regressione lineare espresso dalla (6.5)

Se si ripercorre la metodologia di stima seguita in precedenza, il funzionale che rappresenta la somma degli scarti quadratici tra la previsione modellistica ed i valori misurati, nelle ipotesi generali sopra elencate, può essere espresso come segue:

$$F(a, b) = \sum_{i=1}^N \frac{(y_i - a - bx_i)^2}{\sigma_{y_i}^2 + b^2 \sigma_{x_i}^2} \quad [6.31]$$

Come in precedenza, per poter determinare il valore dei parametri di regressione a e b che rendono minimo il funzionale $F(a, b)$ è necessario eguagliare a zero le derivate parziali prime di F rispetto ai due parametri. Purtroppo, in questo caso il risultato non è un sistema di due equazioni lineari in due incognite come risultava in precedenza, ma la presenza del parametro b a denominatore della (6.31) rende tale sistema di equazioni non lineare e quindi di difficile risoluzione.

Un metodo risolutivo possibile (Press e al., 1992) parte dalla constatazione che, derivando $F(a, b)$ rispetto al parametro a , si ottiene la relazione seguente:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^N [w_i (y_i - bx_i)]}{\sum_{i=1}^N w_i} \quad \text{con} \quad \frac{1}{w_i} = \sigma_{y_i}^2 + b \cdot \sigma_{x_i}^2 \quad [6.32a]$$

secondo cui il parametro a dipende dal valore assunto dal parametro b . Operativamente per ottenere la stima dei due parametri del modello lineare si può impiegare un algoritmo piuttosto rudimentale, ma di facile applicazione, che si compone dei passi seguenti:

1. si realizzi una prima stima dei parametri di regressione a e b ignorando le deviazioni standard caratteristiche di ciascuna misura disponibile. Per fare ciò si impiega tutta la teoria finora esposta;
2. si determini un intervallo $I(b_1, b_2)$ di possibile variabilità del parametro b . Operativamente, si può ipotizzare $b_1 = b - \Delta$ e $b_2 = b + \Delta$, dove Δ può essere posto pari a $\Delta = k \cdot b$ (dove k è un numero intero, per esempio 5 o 10, grande a sufficienza per assicurare un ampio intervallo di variabilità al parametro b).
3. si suddivida l'intervallo $I(b_1, b_2)$ in $M-1$ intervalli (es. $M=100$) in modo da poter definire M valori b_k del parametro b , tutti interni all'intervallo $I(b_1, b_2)$ ed equispaziati. Ogni b_k è quindi dato dalla relazione:

$$b_k = b - \Delta + \frac{2\Delta}{M-1} \cdot (k-1) \quad \text{per } k = 1, 2, \dots, M \quad [6.32b]$$

4. per ognuno degli M valori b_k della pendenza della retta di regressione si calcoli il corrispondente valore a_k impiegando la relazione (6.32a) ed il valore assunto dal funzionale $F(a, b)$ dato dalla (6.31).
5. la soluzione cercata è la coppia a_k e b_k che rende minimo il funzionale $F(a, b)$ dato dalla (6.31).

Naturalmente è sempre possibile impiegare uno dei metodi che il Calcolo Numerico propone per la minimizzazione di una funzione non lineare ad una variabile, decisamente più efficienti di quello qui presentato, ma sicuramente più complessi da illustrare.

1.5 STIMA ROBUSTA DI UN MODELLO DI REGRESSIONE LINERARE

Uno dei problemi che si incontra più frequentemente nell'utilizzo reale della regressione lineare è la sua estrema sensibilità a pochi dati sperimentali (*outlier*) che presentano valori altamente improbabili. In sostanza, la situazione potrebbe essere costituita da una *nuvola di punti* che presentano visivamente una correlazione lineare chiara (saremmo in grado facilmente di tracciare

anche graficamente la retta di regressione ai minimi quadrati) cui si aggiungono pochi punti totalmente separati da questa nuvola. Da cosa possa derivare la presenza degli *outlier* non è chiaro. Possono rappresentare situazioni di anomalia dei sistemi di misura o anche misure vere e corrette; in fondo, se una variabile può essere descritta come stocastica (per esempio, caratterizzata da una distribuzione di probabilità Gaussiana) è vero che le misure più probabili che si otterranno saranno quelle poco distanti dal valore medio della distribuzione, comunque i valori rappresentati dalle *code* della distribuzioni non è che non siano permessi, sono solo improbabili e quindi è possibile che a volte compaiano. In questi casi, la stima dei parametri di un modello di regressione lineare come quello fin qui descritto può essere estremamente sensibile alla presenza anche di pochi *outlier*. In effetti si può provare ciò calcolando i parametri a e b una volta ignorando i punti che si ritengono *outlier* e un'altra volta tenendone conto. Spesso il risultato è drammatico: tra le due coppie di parametri ottenute spesso esiste una differenza abissale. Uno dei problemi che si sono posti gli statistici è stato proprio quello di individuare perché il metodo di regressione ai minimi quadrati sia così sensibile agli *outlier* e di proporre metodi più *robusti*.

Il perché il metodo di regressione ai minimi sia così sensibile agli *outlier* è immediatamente visibile. Tale metodo utilizza come funzionale caratteristico della dispersione delle misure attorno alla retta di regressione la somma dei quadrati delle distanze tra il valore della variabile dipendente stimato dal modello regressivo lineare ed il valore misurato. Se la distanza tra i due è grande, il suo quadrato lo è enormemente più e ciò giustifica il fatto che anche pochi *outlier* possano alterare profondamente il funzionale ai minimi quadrati.

Ciò premesso, è evidente che ogni possibile *metodo robusto* (cioè poco influenzabile da parte degli *outliers*) in grado di stimare i parametri di regressione a e b dovrà utilizzare un funzionale diverso da quello descritto dalla (6.8). Tra i tanti metodi proposti, qui ne viene presentato sinteticamente uno che riveste un notevole interesse applicativo (Press e al., 1992). Per prima cosa, tale metodo definisce come grandezza descrittiva della distanza del valore misurato della variabile dipendente y_i dal valore stimato dal modello regressivo la quantità seguente:

$$\delta_i = |y_i - a - bx_i| \quad [6.33a]$$

e quindi il funzionale da minimizzare per ottenere i parametri a e b risulta essere:

$$F(a, b) = \sum_{i=1}^N |y_i - a - bx_i| \quad [6.33b]$$

Si può dimostrare (anche se con un po' di fatica) che la mediana c_M di un insieme di numeri c_i è anche il valore che minimizza la somma delle deviazioni assolute:

$$\sum_{i=1}^N |c_i - c_M| \quad [6.33c]$$

e quindi, una volta fissato il valore del parametro b , il valore di a che minimizza la (6.33b) è:

$$a = \text{mediana}(y_i - bx_i) \quad [6.33d]$$

In pratica, per risolvere il problema si può procedere come segue:

1. si risolva normalmente il problema di regressione lineare con la tecnica ai minimi quadrati, ottenendo il valore di primo tentativo per i parametri a e b ;
2. si individui, come fatto al paragrafo precedente, un intervallo $I(b_1, b_2)$ definito come detto. Lo si suddivida in $M-1$ intervalli e si disponga di M valori del parametro b come indicato dalla relazione (6.32b);
3. si determini il valore del parametro a in corrispondenza di ciascuno degli M valori b_k del parametro b e lo si indichi come a_k ;
4. si calcoli il funzionale $F(a, b)$ secondo la (6.33a);

5. la soluzione è la coppia (a_k, b_k) che ha prodotto il valore minimo del funzionale (6.33a).

Anche in questo caso il metodo proposto è piuttosto rudimentale e ha l'unico pregio di essere immediatamente comprensibile. Esistono tuttavia algoritmi (e relative realizzazioni software) decisamente più robusti, veloci e precisi.

1.6 MODELLI DI REGRESSIONE LINEARIZZABILI

Finora ci siamo occupati di modelli stocastici che rappresentavano un fenomeno fisico:

- mediante due sole variabili, la variabile indipendente x e la variabile dipendente y ,
- mediante una relazione lineare che lega le due variabili, espressa come:

$$y = a + bx \quad [6.34]$$

La complessità del mondo naturale spesso però ci costringe ad ipotizzare forme funzionali per il modello ben diverse dalla semplice formulazione (6.34). Limitiamo la nostra attenzione per ora solo al caso in cui sia presente una sola variabile indipendente ed una sola variabile dipendente. Spesso si possono presentare due casi di formulazioni apparentemente non lineari che, però, possono essere ricondotte facilmente al problema base (6.34). Così facendo, anche questi problemi risultano risolvibili con il metodo dei minimi quadrati o con un metodo di stima *robusto*.

Modelli linearizzabili con cambio di variabili

Un esempio generico di un modello di questo tipo è il seguente:

$$y = a + b \cdot f(x) \quad [6.35a]$$

dove con $f(x)$ si è indicata una generica funzione della variabile indipendente x . Alcuni esempi di $f(x)$ possono essere:

$$\begin{aligned} f(x) &= x^n \\ f(x) &= \ln(x) \\ f(x) &= e^x \end{aligned} \quad [6.35b]$$

Per risolvere un generico problema (6.35a) è sufficiente sostituire la variabile indipendente x con la variabile trasformata $t = f(x)$, cioè sostituire le N realizzazioni della variabile indipendente x_i con N valori t_i ottenuti dalla trasformazione $t_i = f(x_i)$. A questo punto il problema (6.35a) è stato ricondotto al problema seguente:

$$y = a + b \cdot t \quad [6.35c]$$

che è un canonico problema di regressione lineare, risolvibile con le tecniche già esposte.

Modelli non lineari intrinsecamente lineari

Ci sono diverse classi di modelli strettamente non lineari che possono essere ricondotti al problema canonico (6.34). Non è possibile fornire regole generali: è la fantasia e l'abilità analitica dell'operatore che spesso è determinante nella risoluzione di un problema di questo genere. Tuttavia vale la pena ripercorrere alcune situazioni tipiche.

Modello moltiplicativo

Un modello moltiplicativo è un modello del tipo:

$$y = ax^b \quad [6.36a]$$

Quando le variabili x e y non assumono valori negativi è possibile procedere nel modo seguente. Se si applica l'operatore logaritmo naturale ad entrambi i membri si ottiene:

APPENDICI

$$\ln y = \ln a + b \cdot \ln x \quad [6.36b]$$

Se si pone $z = \ln(y)$, $c = \ln(a)$ e $w = \ln(x)$, ciò che risulta è il modello seguente:

$$z = c + b \cdot w \quad [6.36c]$$

che è lineare, in forma canonica e che, una volta risolto, produce direttamente il valore del parametro b ed il valore del parametro c . Noto c , si ha che:

$$a = e^c \quad [6.36d]$$

Modello esponenziale

Un modello di questo genere è:

$$y = e^{a+bx} \quad [6.37a]$$

Se la variabile y non assume valori negativi, è immediato ridurci alla forma seguente:

$$\ln(y) = a + bx \quad [6.37b]$$

che è un problema di regressione lineare in forma canonica con la variabile dipendente trasformata, la cui risoluzione produce direttamente i valori richiesti per i parametri a e b .

Modello reciproco

Un modello di questo genere è:

$$y = \frac{1}{a + bx} \quad [6.38a]$$

Per ricondurlo alla forma canonica basta trasformarlo nel modo seguente:

$$z = \frac{1}{y} = a + bx \quad [6.38b]$$

Per poter applicare questa trasformazione è necessario che la variabile y non si annulli.

Un esempio complicato

Si consideri il modello seguente:

$$y = \frac{1}{1 + e^{a+bx}} \quad [6.39a]$$

Si può operare come segue:

$$t = \frac{1}{y} - 1 = e^{a+bx} \quad [6.39b]$$

e quindi, se la variabile y si trova all'interno dell'intervallo aperto $0 < y < 1$ è possibile operare la trasformazione seguente:

$$z = \ln(t) = \ln\left(\frac{1}{y} - 1\right) = a + bx \quad [6.39c]$$

Anche in questo caso ci si è ricondotti ad un problema di regressione lineare in forma canonica e quindi l'individuazione del valore dei parametri di regressione impiega le normali tecniche della regressione ai minimi quadrati (o si può impiegare un metodo robusto, se sono presenti *outlier* pericolosi). Bisogna, però, fare alcune considerazioni pratiche per evitare di incorrere in gravi problemi analitici con trasformazioni un po' *sportive*. In effetti il passaggio dalla (6.39b) alla (6.39c) è possibile se e solo se tutte variabili trasformate $t_i = (1/y - 1)$ risultano strettamente positive, visto che non è definito il logaritmo di un numero negativo o nullo.

Considerazioni conclusive

Generalizzando, consideriamo un modello generico del tipo:

$$y = f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) \quad [6.40a]$$

in cui $\mathbf{x}$ è il vettore delle variabili e $\boldsymbol{\theta}$ il vettore dei parametri. Se esiste una trasformazione di variabili $\mathbf{T}$ tale che la funzione:

$$\mathbf{T}(y) = \mathbf{T}(f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta})) \quad [6.40b]$$

è lineare nel vettore dei parametri $\boldsymbol{\theta}$, allora il modello (6.40a) è linearizzabile. L'introduzione della trasformazione linearizzante (di cui sopra sono stati dati alcuni esempi) in qualche modo altera il problema originario. Si può dimostrare (Bard, 1974) che per risolvere il problema di stima dei parametri in modo statisticamente più corretto conviene sostituire agli errori standard σ_i , associati alle misure y_i , un nuovo errore standard s_i deducibile dalla relazione seguente:

$$s_i^2 = \left(\frac{\partial \mathbf{T}(y)}{\partial y} \right)^2 \sigma_i^2 \quad [6.40c]$$

Se, per esempio, si considera il modello:

$$y = a \cdot \exp(-bx) \quad [6.41a]$$

trasformato in:

$$\ln(y) = \ln(a) - bx \quad [6.41b]$$

all'errore standard originario σ_i si dovrà sostituire nel problema trasformato l'errore deducibile dalla relazione:

$$s_i^2 = \sigma_i^2 \left(\frac{d(\ln y)}{dy} \right)^2 = \left(\frac{1}{y} \right)^2 \sigma_i^2 \quad [6.41c]$$

1.7 MODELLI DI REGRESSIONE LINEARE PASSANTE PER L'ORIGINE

Spesso si devono considerare problemi ambientali in cui è evidente una dipendenza lineare tra una variabile indipendente X ed una variabile dipendente Y , ma che richiedono l'assunzione di una ulteriore ipotesi di lavoro: bisogna che il modello selezionato sia tale che quando il valore assunto dalla variabile X è nullo, lo sia anche il valore assunto dalla variabile Y . Questo problema non è affatto raro nella pratica e, a titolo di esempio, vale la pena citare il caso dei modelli di crescita usati in biologia o di modelli chimici che descrivono reazioni che richiedono un catalizzatore. In questo ultimo caso, l'assenza di catalizzatore comporta inevitabilmente l'impossibilità di avere la reazione chimica e quindi una produzione nulla del risultato della reazione.

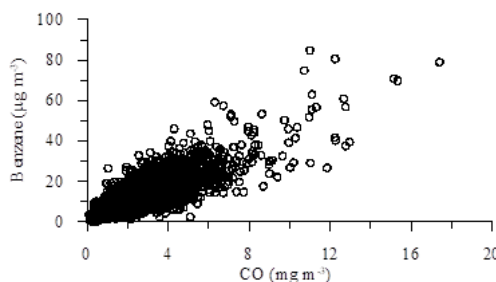


Fig.5: concentrazione di CO e Benzene in una postazione di monitoraggio della qualità dell'aria prossima ad una strada a grande traffico veicolare

Come caso studio con cui illustrare operativamente il metodo di stima ai minimi quadrati necessario in questo caso, consideriamo la concentrazione media oraria di CO e di Benzene rilevata in una postazione di monitoraggio della qualità dell'aria posta nelle immediate vicinanze di una strada a traffico intenso. L'ipotesi alla base di tutte le considerazioni seguenti è che tra la concentrazione dei due inquinanti esista una relazione lineare e che entrambi siano il risultato

della sola emissione dagli autoveicoli circolanti. Quindi, l'assenza di circolazione degli autoveicoli dovrebbe annullare la concentrazione di entrambi e, pertanto, risulta irragionevole supporre una concentrazione non nulla di uno solo dei due. Nella **Fig.6.5** è illustrato lo *scatter-plot* della concentrazione media oraria dei due inquinanti in una postazione di monitoraggio avente le caratteristiche illustrate. La numerosità del campione considerato nell'esempio è 8106.

Viste le premesse, è ipotizzabile che il modello stocastico lineare da prendere in considerazione sia il seguente:

$$\hat{y} = b \cdot x \quad [6.42a]$$

Anche in questo caso si ipotizza che le realizzazioni x_i della variabile X (nel caso esempio la concentrazione di CO) siano misurate senza alcun errore, mentre la misura delle realizzazioni y_i della variabile Y (nel caso esempio, la concentrazione di benzene) possieda un errore intrinseco. Si ipotizzi, poi, che siano disponibili N coppie (x_i, y_i) che costituiscono il campione con cui realizza la stima β dell'unico parametro b del modello di regressione lineare (6.42a).

Per stimare operativamente β si può applicare, anche in questo caso, la logica ai minimi quadrati seguita fin qui, cosa che porta ad individuare come funzionale da minimizzare la somma dei quadrati degli scarti tra il valore misurato y_i della realizzazione della variabile dipendente e la previsione modellistica relativa, cioè:

$$F(b) = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}(x_i))^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - b \cdot x_i)^2 \quad [6.42b]$$

Derivando rispetto al parametro incognito b ed eguagliando a zero il risultato si ottiene che:

$$b \sum_{i=1}^N x_i^2 = \sum_{i=1}^N x_i y_i \quad [6.42c]$$

Quindi la stima campionaria del parametro b è la seguente:

$$\beta = \sum_{i=1}^N x_i y_i / \sum_{i=1}^N x_i^2 \quad [6.42d]$$

A questo punto è semplice determinare il valore campionario della deviazione standard s_e tra valore misurato e valore previsto dal modello di regressione lineare (6.42a), dato da:

$$s_e = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \beta \cdot x_i)^2}{N - 1}} \quad [6.42e]$$

A differenza di quanto avviene nel caso di un modello di regressione lineare a due parametri, in questo caso il denominatore della (6.42e) è $N-1$ e non $N-2$, visto che il numero di gradi di libertà è la differenza tra la numerosità del campione ed il numero di parametri del modello (che in questo caso è uno solo).

Anche in questo caso è importante determinare l'errore intrinseco alla stima campionaria β . In sostanza, ciò che si sta cercando è la varianza associata alla stima del parametro b del modello e ciò si realizza ripercorrendo esattamente la stessa strada seguita nel caso generale di un modello di regressione ai minimi quadrati. Il risultato finale è che la stima campionaria della deviazione standard di β (cioè il suo errore intrinseco) è data da:

$$s_b = \frac{s_e}{\sum_{i=1}^N x_i^2} \quad [6.43]$$

Una volta noto s_b , il relativo intervallo di confidenza al livello P può essere costruito come fatto in precedenza.

Da ultimo, affrontiamo il problema della determinazione dell'errore associato alla stima del valore medio che assumerebbe la variabile Y se la variabile indipendente X avesse il valore x .

La strada da seguire è quella già tracciata in precedenza e la stima campionaria di σ_y (cioè s_y) è data dalla relazione seguente:

$$s_y = s_e \cdot \sqrt{x^2 / \sum_{i=1}^N x_i^2} \quad [6.44]$$

Noto ciò, è possibile ottenere, con le solite tecniche, il relativo intervallo di confidenza.

2. LA REGRESSIONE LINEARE MULTIPLA

Spesso nello studio dei problemi ambientali ci si imbatte nella necessità di descrivere una variabile dipendente Y cui siamo interessati impiegando più di una variabile indipendente (diciamo p variabili X_j , $j = 1, 2, \dots, p$). Se la descrizione del fenomeno viene fatta con un modello stocastico lineare e se tale modello si deve applicare alle realizzazioni delle diverse variabili indipendenti e della variabile dipendente, esso assumerà la forma seguente:

$$y_i = a_0 + a_1 x_{1i} + a_2 x_{2i} + \dots + a_p x_{pi} \quad [6.45a]$$

Un modello stocastico di questo genere prende il nome di modello di regressione multipla. Immaginiamo ancora una volta che le realizzazioni delle variabili p indipendenti X_j siano note senza alcun errore. Ciò che si vuole ottenere è quindi un metodo che stimi *in modo ottimale* i valori dei $p+1$ coefficienti a_k , $k = 0, 1, 2, \dots, p$ conoscendo un campione di misure di numerosità N ciascuna costituita da un *tupla* $(x_1, x_2, \dots, x_p, y)_i$, dove $i = 1, 2, \dots, N$, con N numero di *tuple* e quindi numerosità del campione. Anche in questo caso è necessario definire il significato di modo ottimale. Prima di proseguire nella discussione è opportuno osservare che il quadro logico di riferimento della regressione multipla è utile per risolvere anche problemi in cui è presente una sola variabile indipendente, ma in un modello di tipo polinomiale. In effetti se il modello ad una sola variabile indipendente che si sta considerando è il seguente:

$$y_i = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + \dots + a_p X^p \quad [6.45b]$$

è immediato ricondursi alla (6.45a) definendo p variabili date da $x_j = x^j$, per $j = 1, 2, \dots, p$. È di questo tipo il *modello parabolico* seguente, scritto evidenziando le singole realizzazioni:

$$y_i = a_0 + a_1 x_i + a_2 x_i^2 \quad [6.45c]$$

In realtà il seguente modello:

$$y_i = c x_i^a + d x_i^b \quad [6.45d]$$

è un caso particolare del modello del tipo (6.45a) se si ipotizza che gli esponenti a e b siano noti e che le variabili indipendenti siano due. In questo caso i parametri da determinare sono c e d e le variabili in gioco sono $X_1 = X^a$ e $X_2 = X^b$.

Ritornando a considerare il modello (6.45a), il criterio più logico di ottimalità è quello di cercare i $p+1$ coefficienti a_j in modo tale che risulti minima la somma dei quadrati delle differenze tra il generico valore misura y_i e la corrispondente previsione modellistica, cioè è necessario minimizzare, rispetto a ciascuno dei $p+1$ parametri a_j , il funzionale:

$$F(a_0, a_1, \dots, a_p) = \sum_{i=1}^N [y_i - a_0 - a_1 x_{1i} - a_2 x_{2i} - \dots - a_p x_{pi}]^2 = \sum_{i=1}^N e_i^2 \quad [6.46]$$

dove e_i è lo scarto tra la misura i e la sua stima modellistica. Anche questa volta, la stima dei coefficienti incogniti del modello è condotta impiegando una *filosofia ai minimi quadrati*.

Prima di proseguire nella discussione, è opportuno soffermarci sulla constatazione che

APPENDICI

ogni singolo scarto e_i altro non è che una realizzazione di una variabile stocastica E_i , ciascuna caratterizzata a priori da una ben precisa varianza σ_i^2 . Per semplicità, ipotizziamo che tutte le σ_i^2 siano identiche e pari a σ^2 . Tale varianza, associata globalmente agli scarti, è incognita e quindi risulta necessaria una sua stima campionaria. Senza entrare nei dettagli della deduzione, il valore della stima campionaria s^2 di σ^2 è pari a:

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^N e_i^2}{(N - p - 1)} \quad [6.47]$$

cioè risulta essere il rapporto tra la somma dei quadrati degli scarti tra misura e stima modellistica ed il *numero di gradi di libertà del sistema* che è pari alla numerosità N del campione di misure diminuita del numero di coefficienti del modello ($p + 1$).

Ancora una volta, il problema centrale sta nella determinazione della stima dei $p + 1$ coefficienti che compaiono nel modello di regressione lineare multipla. Prima di trattare il problema generale, conviene per comodità mostrare la metodologia per la risoluzione di un problema di regressione multipla a due sole variabili indipendenti, cioè un problema del tipo:

$$z_i = a_0 + a_1 x_i + a_2 y_i \quad [6.48a]$$

dove Z è la variabile dipendente (le cui realizzazioni sono indicate come z_i) e X e Y sono le due variabili dipendenti del modello (con realizzazioni rispettivamente x_i e y_i). Il campione su cui si basa la stima parametrica presenta numerosità N , quindi $i = 1, 2, \dots, N$. Premesso ciò, il funzionale da minimizzare per ottenere i tre parametri di regressione a_0 , a_1 e a_2 è il seguente:

$$F(a_0, a_1, a_2) = \sum_{i=1}^N [y_i - a_0 - a_1 x_{1,i} - a_2 x_{2,i}]^2 \quad [6.48b]$$

Anche in questo caso si può dimostrare che per individuare il minimo del funzionale (6.48b) è sufficiente annullare le derivate parziali prime rispetto a ciascuno dei tre parametri ottenendo il sistema delle equazioni normali:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N z_i &= a_0 N + a_1 \sum_{i=1}^N x_i + \sum_{i=1}^N y_i \\ \sum_{i=1}^N x_i z_i &= a_0 \sum_{i=1}^N x_i + a_1 \sum_{i=1}^N x_i^2 + \sum_{i=1}^N x_i y_i \\ \sum_{i=1}^N y_i z_i &= a_0 \sum_{i=1}^N y_i + a_1 \sum_{i=1}^N x_i y_i + \sum_{i=1}^N y_i^2 \end{aligned} \quad [6.48c]$$

La soluzione di questo sistema di tre equazioni in tre incognite può essere ottenuta, per esempio, col metodo di sostituzione. Se si definiscono, per comodità le grandezze seguenti:

$$\begin{aligned} A &= \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \cdot \left[N \sum_{i=1}^N y_i z_i - \sum_{i=1}^N y_i \cdot \sum_{i=1}^N z_i \right] \\ B &= \left[N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N y_i \right] \cdot \left[N \sum_{i=1}^N x_i z_i - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N z_i \right] \\ C &= \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \cdot \left[N \sum_{i=1}^N y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N y_i \right)^2 \right] \\ D &= \left[N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N y_i \right] \end{aligned} \quad [6.49]$$

la soluzione del sistema di equazioni normali è data dalle relazioni:

$$\begin{aligned}
 a_2 &= \frac{A - B}{C - D^2} \\
 a_1 &= \frac{[N \sum_{i=1}^N x_i z_i - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N z_i] - a_2 \cdot [N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N y_i]}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2} \\
 a_0 &= \frac{1}{N} \cdot \left[\sum_{i=1}^N z_i - a_2 \sum_{i=1}^N y_i - a_1 \sum_{i=1}^N x_i \right]
 \end{aligned} \tag{6.50}$$

Una volta stimati i tre parametri della regressione multipla, è possibile, anche in questo caso, definire e calcolare un coefficiente di determinazione *multipla* nel modo seguente:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N [(a_0 + a_1 x_i + a_2 y_i) - \bar{z}]^2}{\sum_{i=1}^N [z_i - \bar{z}]^2} \tag{6.51a}$$

con:

$$\bar{z} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N z_i \tag{6.51b}$$

Consideriamo ora il modello di regressione parabolica (6.45c). Una volta definito l'opportuno funzionale ai minimi quadrati e una volta ottenute dalla sua derivazione il sistema di tre equazioni normali, è possibile ottenere la stima dei tre parametri di regressione. In particolare, definite le grandezze seguenti:

$$\begin{aligned}
 A &= \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \cdot \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 y_i - \sum_{i=1}^N x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^N y_i \right] \\
 B &= \left[N \sum_{i=1}^N x_i^3 - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \right] \cdot \left[N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N y_i \right] \\
 C &= \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \cdot \left[N \sum_{i=1}^N x_i^4 - \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \right)^2 \right] \\
 D &= \left[N \sum_{i=1}^N x_i^3 - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2 \right]
 \end{aligned} \tag{6.52}$$

i tre parametri della regressione risultano pari a:

$$\begin{aligned}
 a_2 &= \frac{A - B}{C - D^2} \\
 a_1 &= \frac{[N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N y_i] - a_2 \cdot [N \sum_{i=1}^N x_i^3 - \sum_{i=1}^N x_i \cdot \sum_{i=1}^N x_i^2]}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - (\sum_{i=1}^N x_i)^2} \\
 a_0 &= \frac{1}{N} \cdot \left[\sum_{i=1}^N y_i - a_2 \sum_{i=1}^N x_i^2 - a_1 \sum_{i=1}^N x_i \right]
 \end{aligned} \tag{6.53}$$

Da ultimo, si prenda in considerazione il modello regressivo (6.45d) che, a differenza dei precedenti, presenta due soli parametri da stimare dal campione di N misure, i parametri c e d . Anche in questo caso si applica la solita metodologia ai minimi quadrati, cioè si determina innanzitutto il funzionale ai minimi quadrati che, in questo caso, dipenderà dalle due sole incognite c e d . Si deriva, poi, tale funzionale rispetto ai due parametri, eguagliando a zero le espressioni risultanti. Il sistema di equazioni normali, in questo caso, è costituito da due sole equazioni che possono essere risolte col metodo della sostituzione. Il risultato che si ottiene è il seguente:

APPENDICI

$$d = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^{2a} \cdot \sum_{i=1}^N x_i^b y_i - \sum_{i=1}^N x_i^a y_i \cdot \sum_{i=1}^N x_i^{a+b}}{\sum_{i=1}^N x_i^{2b} \cdot \sum_{i=1}^N x_i^{2a} - (\sum_{i=1}^N x_i^{a+b})^2}$$

$$c = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^a y_i - d \cdot \sum_{i=1}^N x_i^{a+b}}{\sum_{i=1}^N x_i^{2a}}$$
[6.54]

In termini generali, un modello di Regressione Multipla tra la variabile dipendente y e le M variabili indipendenti x_i , $i = 1, 2, \dots, M$ si può formulare come:

$$y(\mathbf{x}) = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_M x_M = \mathbf{a}^T \mathbf{x}$$
[6.55a]

dove $\mathbf{a}$ è il vettore dei coefficienti e $\mathbf{x}$ è il vettore delle variabili indipendenti. Entrambi i vettori hanno cardinalità M e siano disponibili N misure contemporanee della variabile dipendente y e delle variabili indipendenti $\mathbf{x}$. Indicando con σ_i il generico errore standard di misura associato all' i -esimo valore y_i (cui sono associati gli M valori $x_k^{(i)}$ delle variabili indipendenti) ed ipotizzando noto tale errore (se non lo fosse, lo si può porre pari all'unità), la stima del vettore dei parametri $\mathbf{a}$ si ottiene minimizzando il funzionale ai Minimi Quadrati:

$$\mathfrak{J}(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{y_i - \sum_{k=1}^M a_k x_k^{(i)}}{\sigma_i} \right\}^2$$
[6.55b]

Consideriamo, ora la matrice $\mathbf{A}$ (*design matrix*) di dimensioni $M \times N$ le cui componenti sono costituite dal rapporto tra il valore assunto alle varie osservazioni dalle diverse variabili ed i rispettivi errori standard:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{x_1^{(1)}}{\sigma_1} & \frac{x_2^{(1)}}{\sigma_1} & \dots & \frac{x_M^{(1)}}{\sigma_1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{x_1^{(N)}}{\sigma_N} & \frac{x_2^{(N)}}{\sigma_N} & \dots & \frac{x_M^{(N)}}{\sigma_N} \end{bmatrix}$$
[6.55c]

e definiamo, inoltre, il vettore $\mathbf{b}$ con componenti:

$$b_i = \frac{y_i}{\sigma_i}$$
[6.55d]

Applicando, anche in questo caso, la condizione necessaria di ottimalità (che equivale ad annullare il gradiente del funzionale ai minimi quadrati, si ottengono le equazioni normali:

$$\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \left[y_i - \sum_{j=1}^M a_j x_j^{(i)} \right] \cdot x_k^{(i)} = 0 \quad k = 1, 2, \dots, M$$
[6.55e]

che, dopo alcuni passaggi algebrici, si riducono alla forma matriciale:

$$\boldsymbol{\alpha} \cdot \mathbf{a} = \boldsymbol{\beta}$$
[6.56a]

dove le matrici $\boldsymbol{\alpha}$ e $\boldsymbol{\beta}$ sono date da:

$$\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{A}^T \mathbf{A} \quad \boldsymbol{\beta} = \mathbf{A}^T \mathbf{b}$$
[6.56b]

Quindi si ottiene la stima ai minimi quadrati del vettore dei parametri $\mathbf{a}$ risolvendo il sistema di equazioni (6.56a), sempre che il sistema non sia singolare. In pratica, la risoluzione del sistema lineare di equazioni avverrà con metodi numerici per i quali si rimanda a Press e al. (1992) e Conte e De Boor (1983).

3. FITTING NON LINEARE

Consideriamo ora il problema della stima dei parametri presenti in un modello ad una sola equazione di tipo non lineare e comunque non linearizzabile. Il problema è notevolmente complesso e di esso se ne darà una trattazione preliminare, rimandando a Bard (1974) per i dettagli.

3.1 STIMA PARAMETRICA NON LINEARE NON VINCOLATA

Consideriamo ora un generico modello non lineare e non linearizzabile che mette in relazione una variabile dipendente y con un vettore di variabili indipendenti $\mathbf{x}$ ed in cui siano presenti dei parametri (raccolti in un apposito vettore $\boldsymbol{\theta}$) di cui vogliamo ottenere la stima. Ipotizziamo, poi, che il problema non sia vincolato, cioè che il vettore dei parametri $\boldsymbol{\theta}$, soluzione del problema di identificazione parametrica, non debba rispettare dei vincoli (di uguaglianza o di disuguaglianza) dettati dalla particolare natura del problema.

3.1.1 Dati, esperimenti e modelli

Una volta scelto un modello per rappresentare una data realtà, la stima dei parametri in esso presenti o la valutazione della sua bontà è basata sui dati raccolti, cioè sui valori osservati o misurati delle grandezze presenti nel modello. Il procedimento di acquisizione *organizzata* dei dati è detto **esperimento** e quindi, in generale, un *esperimento* consiste in un *insieme ripetuto di osservazioni*.

Si immagini di effettuare *una prima osservazione*. Durante tale osservazione sarà possibile misurare il valore di tutte le variabili in gioco, cioè determinare il vettore:

$$\mathbf{z} = [z_{11}, z_{12}, z_{13}, \dots, z_{1k}]^T \quad [6.57a]$$

Se si effettuano n osservazioni ripetute, cioè un **esperimento**, risulterà nota la matrice:

$$\mathbf{Z} = \begin{bmatrix} z_{11} & z_{12} & \dots & z_{1k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_{n1} & z_{n2} & \dots & z_{nk} \end{bmatrix} \quad [6.57b]$$

nota col nome di *matrice dei dati*.

Se il modello è espresso nella forma ridotta ad una sola equazione, la matrice dei dati potrà essere *ripartita* nel modo seguente (considerando, senza perdita di generalità, che la prima delle variabili sia quella dipendente):

$$\begin{array}{cccc} \begin{bmatrix} z_{11} & z_{12} & \dots & z_{1k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ z_{n1} & z_{n2} & \dots & z_{nk} \end{bmatrix} & & & \\ \downarrow & & \downarrow & \\ \mathbf{Y} & & \mathbf{X} & \end{array} \quad [6.57c]$$

cioè nel vettore $\mathbf{Y}$ della variabile dipendente e nella matrice $\mathbf{X}$ delle variabili indipendenti. $\mathbf{Y}$ e $\mathbf{X}$ sono noti, contenendo i risultati raccolti durante lo svolgimento dell'esperimento.

Si ipotizzi poi che la realtà fisica che si intende considerare sia esprimibile mediante un modello ad una sola equazione che lega tra loro la variabile dipendente y con un certo numero di variabili indipendenti descritte collettivamente dal vettore $\mathbf{x}$. Matematicamente ciò è dato da:

$$y = f(\mathbf{x}, \boldsymbol{\theta}) \quad [6.58a]$$

in cui col vettore $\boldsymbol{\theta}$ si è indicato l'insieme dei parametri presenti nel modello. Per rendere l'idea, un possibile modello per il profilo verticale della velocità del vento entro il SL potrebbe essere:

$$u = a \cdot \ln(z/b) \quad [6.58b]$$

dove il vettore dei parametri $\boldsymbol{\theta} = [a, b]^T$. Come si vede, il modello non è lineare nei parametri.

Se il modello selezionato fosse perfetto e se per esso fosse noto anche il valore *vero* dei

parametri che in esso compaiono, dovrebbe essere sempre verificato perfettamente nella realtà di un esperimento. Tuttavia, il modello potrebbe essere solo un'approssimazione della realtà, il valore dei parametri potrebbe non essere noto con precisione e le misure sicuramente saranno affette da un errore. Quindi tra le stime del modello ed i risultati di un esperimento (raccolti collettivamente nella matrice $\mathbf{Z}$) è inevitabile che ci siano discrepanze. Usando il modello, per ogni generica osservazione μ è possibile definire la variabile *residuo* come:

$$\varepsilon_\mu = y_\mu - f(\underline{x}_\mu, \boldsymbol{\theta}) \quad [6.59a]$$

Dove $\underline{x}_\mu$ è il vettore riga che contiene i valori assunti dalle k variabili indipendenti nell'esperimento considerato. È quindi evidente che in un esperimento risulta individuato il *vettore dei residui*:

$$\boldsymbol{\varepsilon} = [\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n]^T \quad [6.59b]$$

che risulta determinato solo se è noto il vettore dei parametri $\boldsymbol{\theta}$. Quindi il vettore $\boldsymbol{\varepsilon}$ è funzione del vettore dei parametri $\boldsymbol{\theta}$ e sarà identicamente nullo solo se il modello è perfetto, se i parametri assumeranno i valori veri e se le misure saranno prive di errore. Se $\boldsymbol{\theta}$ è noto, $\boldsymbol{\varepsilon}$ è il vettore che in qualche modo evidenzia lo scostamento misurato tra realtà e modello. Se invece $\boldsymbol{\theta}$ non è noto, $\boldsymbol{\varepsilon}$ esprime una relazione funzionale tra tale scostamento ed il valore assunto dai parametri. Risulta quindi naturale pensare che la stima dei parametri possa basarsi sull'ottimizzazione di una funzione di merito strettamente legata al vettore $\boldsymbol{\varepsilon}$.

3.1.2 Caratteristiche generali di uno stimatore dei parametri.

Si consideri una realtà fisica che si intenda descrivere matematicamente con un modello ridotto ad una equazione del tipo (6.58a) e si ipotizzi che i risultati ottenuti da un esperimento effettuato per stimare il vettore dei parametri $\boldsymbol{\theta}$ (inizialmente non noti) siano tutti contenuti nella matrice dei dati $\mathbf{Z}$. La procedura utilizzata per ottenere una stima $\boldsymbol{\theta}^*$ del vettore dei parametri $\boldsymbol{\theta}$ a partire da $\mathbf{Z}$ sarà un operatore che, applicato a $\mathbf{Z}$, fornisce $\boldsymbol{\theta}^*$, cioè sarà un operatore $\mathbf{F}$ tale che:

$$\boldsymbol{\theta}^* = \mathbf{F}(\mathbf{Z}) \quad [6.60]$$

L'operatore $\mathbf{F}$ è uno stimatore di $\boldsymbol{\theta}$ e $\boldsymbol{\theta}^*$ è la stima che tale operatore fornisce se applicato alla matrice $\mathbf{Z}$ di un generico esperimento. Se si effettuano N esperimenti senza che il processo investigato subisca alcuna modifica, a priori ci si dovrebbero aspettare N matrici $\mathbf{Z}$, tra loro differenti. Applicando ad ognuna di esse lo stimatore $\mathbf{F}$, è logico pensare di ottenere N stime $\boldsymbol{\theta}^*$ del parametro $\boldsymbol{\theta}$. Risulta quindi evidente la natura stocastica della stima di $\boldsymbol{\theta}^*$.

Come può essere individuato uno stimatore del vettore dei parametri e che caratteristiche deve avere? Senza entrare nei dettagli (si veda Bard 1974 per una trattazione più completa), è possibile individuare alcune caratteristiche desiderabili per un generico stimatore:

- **Correttezza.** Uno stimatore $\mathbf{F}$ si dice corretto se la stima che produce coincide in media col valore vero. Se uno stimatore non è corretto (*biased*), allora nel processo di stima sarà presente un errore sistematico (*bias*), cioè una differenza sistematica tra il valore atteso ed il valore vero.
- **Efficienza.** Uno stimatore $\mathbf{F}$ è efficiente se la varianza della popolazione $\boldsymbol{\theta}^*$ è piccola.
- **Consistenza.** Uno stimatore è consistente se la sua varianza ed il suo *bias* tendono ad annullarsi all'aumentare della numerosità della popolazione $\boldsymbol{\theta}^*$.

È evidente che si è interessati alla ricerca di uno stimatore che possieda il maggior numero possibile di tali caratteristiche.

3.1.3 Stimatore ai minimi quadrati

Sono stati proposti molti tipi differenti di stimatore dei parametri ed ogni proposta si basa su considerazioni statistiche e matematiche ben precise. Qui verrà preso in considerazione lo stimatore più popolare e quindi più utilizzato, noto con il nome di Stimatore ai Minimi Quadrati. Anche se, a rigore, la sua scelta è di fatto un'operazione arbitraria, qui di seguito si cercherà di presentare una sua giustificazione basata su ipotesi parecchio restrittive. Se tali ipotesi sono soddisfatte, lo stimatore (che coincide con una stima a Massima Verosimiglianza) è caratterizzato dalle tre proprietà elencate in precedenza. Se alcune di tali ipotesi non fossero verificate, allora potrà capitare che lo stimatore non sia teoricamente corretto e/o efficiente e/o consistente; comunque in tal caso non sarà molto agevole individuare uno stimatore alternativo e quindi, a livello pragmatico, sarà opportuno usarlo ugualmente.

Si immagini di eseguire un esperimento costituito da N osservazioni indipendenti di un fenomeno che si intende descrivere con un modello ad una sola equazione caratterizzato dalla presenza di una sola variabile indipendente x e da una sola variabile dipendente y (queste considerazioni restano valide anche quando le variabili indipendenti sono più di una). Si supponga inoltre che la variabile x sia misurabile senza errore, mentre la variabile y sia affetta da un errore di misura Gaussiano. Nelle N osservazioni la variabile x assumerà la sequenza di valori:

$$\{x_i\} = \{x_1, x_2, \dots, x_N\} \quad [6.61a]$$

cui corrisponderà per la variabile y la sequenza:

$$\{y_i\} = \{y_1, y_2, \dots, y_N\} \quad [6.61b]$$

Sia θ il vettore dei parametri da stimare.

Si calcoli la probabilità P di ottenere la sequenza $\{y_i\}$. Dato che i valori y_i sono indipendenti e non correlati tra loro, essa è data da:

$$P = p(y_1) \cdot p(y_2) \cdot \dots \cdot p(y_N) \quad [6.62a]$$

Dato che la distribuzione di probabilità della variabile y è Gaussiana, si otterrà:

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_1} \exp \left[-\frac{(y_1 - f(x_1, \theta))^2}{2\sigma_1^2} \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_2} \exp \left[-\frac{(y_2 - f(x_2, \theta))^2}{2\sigma_2^2} \right] \dots = \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right)^N \frac{1}{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \exp \left[-\sum_{i=1}^N \left\{ \frac{(y_i - f(x_i, \theta))^2}{2\sigma_i^2} \right\} \right] \end{aligned} \quad [6.62b]$$

In questa relazione compaiono le varianze σ_i , a priori distinte, che sono associate ai vari elementi della sequenza $\{y_i\}$. La funzione:

$$P = \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \right)^N \frac{1}{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N} \exp \left[-\sum_{i=1}^N \left\{ \frac{(y_i - f(x_i, \theta))^2}{2\sigma_i^2} \right\} \right] \quad [6.62c]$$

è detta **funzione di verosimiglianza**. È immediato notare che la funzione di verosimiglianza è funzione del vettore dei parametri. Se le ipotesi assunte per ricondursi alla [6.62c] sono rispettate, allora una stima consistente ed asintoticamente efficiente per θ si ottiene massimizzando la funzione di verosimiglianza. Dalla [6.62c] si deduce che una stima di θ si ottiene individuando quel valore di θ che rende minimo il funzionale

$$F(\theta) = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{(y_i - f(x_i, \theta))^2}{2\sigma_i^2} \right\} \quad [6.63a]$$

funzionale ai minimi quadrati. Se si ipotizza che tutte le varianze associate alle y_i siano uguali, è immediato verificare come il funzionale ai minimi quadrati sia anche pari a:

$$F(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^N \{(y_i - f(x_i, \boldsymbol{\theta}))^2\} \quad [6.63b]$$

Se ci si limita a trattare per il momento il problema della stima del valore atteso del vettore dei parametri $\boldsymbol{\theta}$, tale problema si riconduce alla minimizzazione della funzione non vincolata $F(\boldsymbol{\theta})$.

3.1.4 Condizioni di ottimalità

Il problema della stima dei parametri di un modello ad una sola equazione si riconduce al più generale problema di individuare quale vettore $\boldsymbol{\theta}$ rende minima una generica funzione obiettivo $F(\boldsymbol{\theta})$ nella variabile $\boldsymbol{\theta}$ (vettore M -dimensionale). Questo è un problema di **programmazione matematica non vincolata** del tipo:

$$\begin{aligned} \min F(\boldsymbol{\theta}) \\ \boldsymbol{\theta} \in \mathcal{R}^M \end{aligned}$$

dove la soluzione $\boldsymbol{\theta}^*$, a causa della non esistenza dei vincoli, va ricercata in tutto lo spazio $\mathbf{R}^M$. Per una più estesa trattazione dell'argomento si rimanda alla vasta letteratura specializzata. Qui vengono riassunti solo alcuni elementi importanti.

Minimo.

Un punto $\boldsymbol{\theta}^*$ è un minimo locale di $F(\boldsymbol{\theta})$ se, in un intorno di $\boldsymbol{\theta}^*$ di ampiezza δ (cioè entro una ipersfera di raggio δ) risulta che:

$$F(\boldsymbol{\theta}^*) \leq F(\boldsymbol{\theta}) \quad \forall \boldsymbol{\theta} \text{ appartenente all'intorno}$$

$\boldsymbol{\theta}^*$ è invece un minimo globale se:

$$F(\boldsymbol{\theta}^*) \leq F(\boldsymbol{\theta}) \quad \forall \boldsymbol{\theta}$$

Problema tipico dell'ottimizzazione è l'individuazione di *condizioni per determinare se una soluzione individuata con un metodo qualsiasi è un minimo o meno*. A tale proposito sono state individuate alcune condizioni necessarie ed alcune condizioni sufficienti. I punti che soddisfano le condizioni necessarie sono detti **punti candidati**.

Condizioni necessarie per l'ottimalità

Le condizioni necessarie perché una soluzione $\boldsymbol{\theta}^*$ sia un minimo sono:

- Condizione necessaria del primo ordine: se $\boldsymbol{\theta}^*$ è un minimo, $\boldsymbol{\theta}^*$ deve essere un *punto stazionario*, cioè in esso deve annullarsi il gradiente della funzione obiettivo:

$$(\nabla F(\boldsymbol{\theta}))_{\boldsymbol{\theta}^*} = \begin{bmatrix} \frac{\partial F}{\partial \vartheta_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial F}{\partial \vartheta_n} \end{bmatrix}_{\boldsymbol{\theta}^*} = \mathbf{0}$$

- Condizione necessaria del secondo ordine: se $\boldsymbol{\theta}^*$ è un minimo, in $\boldsymbol{\theta}^*$ la matrice Hessiana:

$$H(F(\boldsymbol{\theta})) = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_1^2} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_1 \partial \vartheta_n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_n \partial \vartheta_1} & \cdots & \frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_n^2} \end{bmatrix}$$

deve essere semidefinita positiva, cioè:

$$\mathbf{y}^T \cdot \mathbf{H}(F(\boldsymbol{\theta}^*)) \cdot \mathbf{y} \geq 0 \quad \forall \mathbf{y} \neq \mathbf{0}$$

Condizioni sufficienti per l'ottimalità.

Le condizioni sufficienti perché $\boldsymbol{\theta}^*$ sia un minimo sono:

- $\boldsymbol{\theta}^*$ è un punto stazionario
- la matrice Hessiana, in esso calcolata, deve essere definita positiva.

Un caso molto interessante si ha quando sia la funzione obiettivo che la regione ammissibile sono convessi. In questo caso si parla di *Programmazione Convessa*. La Regione Ammissibile di un problema di ottimizzazione è convessa quando, presi due punti qualsiasi di tale regione, tutti i punti del segmento che li congiunge cadono entro la regione stessa. Nel caso non vincolato, che è quello qui trattato, ciò è sempre vero. La funzione obiettivo è convessa se rispetta alcune condizioni. Rimandando alla letteratura specializzata per i dettagli, qui si ricorda che **la convessità della funzione obiettivo può essere riconosciuta verificando che la relativa matrice Hessiana sia semidefinita positiva per ogni possibile vettore delle soluzioni**.

Per la *Programmazione Convessa* vale un celebre ed importante Teorema secondo cui, se la funzione obiettivo di un problema di ottimizzazione è convessa con una Regione Ammissibile convessa, risulta che:

- le condizioni necessarie del primo ordine sono anche sufficienti, cioè i punti candidati sono anche minimi locali;
- ogni minimo locale è anche un punto di minimo globale;
- se vi sono più punti di minimo, allora l'insieme di essi è convesso.

Evidentemente, perché queste definizioni siano operative è necessario saper riconoscere se una matrice Hessiana è (o meno) definita (semidefinita) positiva. In generale, una generica matrice $\mathbf{A}$, quadrata e simmetrica, è definita positiva se:

$$\mathbf{y}^T \cdot \mathbf{A}(\mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*)) \cdot \mathbf{y} > 0 \quad \forall \mathbf{y} \neq \mathbf{0}$$

Valgono anche le considerazioni seguenti:

- è definita positiva,
- tutti gli autovalori di $\mathbf{A}$ sono reali positivi,
- $\mathbf{A} = \mathbf{B}^T \mathbf{B}$ per una certa matrice non singolare $\mathbf{B}$ (quindi $\mathbf{B}$ deve essere quadrata e a determinante non nullo),
- sono positivi i determinanti di tutti i minori principali di $\mathbf{A}$

Una matrice $\mathbf{A}$ è semidefinita positiva se:

$$\mathbf{y}^T \cdot \mathbf{A}(\mathbf{F}(\boldsymbol{\theta}^*)) \cdot \mathbf{y} \geq 0 \quad \forall \mathbf{y} \neq \mathbf{0}$$

Valgono anche le considerazioni seguenti

- tutti gli autovalori di $\mathbf{A}$ sono non negativi
- $\mathbf{A} = \mathbf{B}^T \mathbf{B}$ per una certa matrice $\mathbf{B}$ (questa volta $\mathbf{B}$ può essere qualsiasi, quindi anche non quadrata)
- sono non negativi i determinanti di tutti i minori principali di $\mathbf{A}$.

Pur limitandoci alla ricerca di minimi locali, è estremamente difficile verificare ed applicare le condizioni di ottimalità. Di fatto, la condizione su cui si fondano tutti i metodi risolutivi è la stazionarietà della soluzione. In pratica, per la ricerca di una possibile soluzione, si applicano

le condizioni di stazionarietà:

$$\nabla F(\boldsymbol{\theta}) = 0 \quad [6.64]$$

La soluzione $\boldsymbol{\theta}^*$ si ottiene risolvendo il sistema di equazioni (6.64), dette **equazioni normali**. Quello che veramente si ottiene è un punto candidato che può essere o meno un minimo locale o globale a seconda che vengano rispettate le condizioni sufficienti. Tale verifica, in genere, può essere fatta solo a posteriori.

3.1.5 Fitting non lineare

Quando il modello dei dati è espresso da una generica funzione non lineare e non linearizzabile, la stima del vettore dei parametri del modello mediante i Minimi Quadrati si riconduce alla risoluzione di un problema di programmazione matematica non lineare non vincolata. In questo caso il funzionale da minimizzare è:

$$F(\boldsymbol{\theta}) = \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{y_i - f(x, \boldsymbol{\theta})}{\sigma_i} \right\}^2 \quad [6.65]$$

Rimandando alla vasta letteratura esistente ed, in particolare, a Murray (1972) per una panoramica esaustiva sugli algoritmi risolutivi proposti, qui di seguito si riassumeranno le informazioni principali e si cercherà di specializzare gli algoritmi risolutivi al problema della stima parametrica.

In generale, gli algoritmi risolutivi sono **algoritmi di tipo iterativo**. Se $\boldsymbol{\theta}_i$ è il vettore soluzione ottenuto al passo i -esimo, la soluzione al passo $i + 1$ sarà data da:

$$\boldsymbol{\theta}_{i+1} = \boldsymbol{\theta}_i + \boldsymbol{\sigma}_i \quad [6.66a]$$

in modo tale che:

$$F(\boldsymbol{\theta}_{i+1}) < F(\boldsymbol{\theta}_i) \quad [6.66b]$$

La procedura iterativa avrà termine quando la soluzione corrente $\boldsymbol{\theta}$ si sarà stabilizzata attorno ad un valore $\boldsymbol{\theta}^*$, soluzione del problema. In termini del tutto generali, il vettore $\boldsymbol{\sigma}_i$ è del tipo:

$$\boldsymbol{\sigma}_i = \rho_i \mathbf{v}_i \quad [6.66c]$$

dove ρ_i è lo step size e $\mathbf{v}_i$ è il vettore direzione. Perché il processo iterativo converga, cioè perché la funzione obiettivo diminuisca ad ogni step, si può dimostrare che $\mathbf{v}$ deve essere nella forma:

$$\mathbf{v} = -\mathbf{R} \cdot \mathbf{q} \quad [6.66d]$$

dove $\mathbf{R}$ è una matrice definita positiva e $\mathbf{q}$ è il gradiente della funzione da minimizzare. I vari metodi proposti differiscono soprattutto per la scelta della matrice $\mathbf{R}$. Aspetto importantissimo in tutti i metodi iterativi, e in questo in particolare, è che essi devono essere *innescati* da una *soluzione iniziale* (*first guess*). Un **metodo iterativo** si dice **globalmente convergente** se, data una soluzione iniziale qualsiasi, converge alla soluzione vera. Si dice, invece, **localmente convergente** se riesce rapidamente a convergere alla soluzione vera, partendo da un intorno della stessa. Queste due caratteristiche sono antitetiche.

Metodo del gradiente.

In tale metodo la matrice $\mathbf{R}$ è data da:

$$\mathbf{R} = \mathbf{I} \quad [6.67a]$$

quindi, al passo $i+1$ la soluzione sarà:

$$\boldsymbol{\theta}_{i+1} = \boldsymbol{\theta}_i - \rho \cdot \mathbf{q}_i \quad [6.67b]$$

In pratica, nel metodo del gradiente la direzione di discesa scelta è quella dell'antigradiente che è la direzione di più rapida discesa locale, come si può dimostrare. Il fatto che si utilizzi una tale

direzione non assicura automaticamente che nello step considerato il valore del funzionale diminuisca e, tantomeno, che diminuisca il massimo possibile. Ciò dipende dalla scelta dello *step size* ρ che si ottiene imponendo che, durante l'iterazione, la diminuzione nella funzione obiettivo sia la maggiore possibile. Dato che la funzione obiettivo nello step $i+1$ è data da:

$$F(\boldsymbol{\theta}_i + \rho \cdot \mathbf{q}_i) = F(\rho) \quad [6.67c]$$

funzione solamente di ρ , il valore ottimale lo si otterrà minimizzando la funzione rispetto ad ρ . Ciò non è difficile, visto che si tratta di una minimizzazione monodimensionale risolubile, per esempio, col metodo della Sezione Aurea, col metodo dell'interpolazione parabolica e col metodo di Brent (Press, 1992). Una possibilità per fare ciò è quella di scegliere il passo in base ad un modello quadratico locale della funzione obiettivo. Infatti, approssimando tale funzione con uno sviluppo in serie di Taylor arrestato al secondo ordine si ottiene:

$$F(\boldsymbol{\theta}_i - \rho \mathbf{q}_i) \approx F(\boldsymbol{\theta}) - \rho \mathbf{q}_i^T \mathbf{q}_i + \frac{1}{2} \rho^2 \mathbf{q}_i^T \mathbf{H} \mathbf{q}_i \quad [6.67d]$$

dove $\mathbf{H}$ è la matrice Hessiana. Azzerando la derivata prima si ottiene:

$$\rho_i = \frac{\mathbf{q}_i^T \mathbf{q}_i}{\mathbf{q}_i^T \mathbf{H} \mathbf{q}_i} \quad [6.67e]$$

che è il valore ottimale dello *step size*, ottenuto sfruttando tutte le informazioni locali disponibili (gradiente e matrice Hessiana). Lo svantaggio di questo metodo sta nel dover conoscere ed usare la matrice Hessiana, cosa spesso difficile ed onerosa.

Si può dimostrare che il metodo del gradiente è **globalmente convergente**, cioè è garantita la convergenza alla soluzione (se esiste) anche partendo da un punto di innesco della procedura iterativa molto lontano dalla vera soluzione. Viceversa, è noto come il metodo del gradiente abbia una **pessima convergenza locale**, cioè raggiunge con lentezza la vera soluzione quando la soluzione corrente è ad essa vicina.

Metodo di Newton

Il metodo di Newton si basa sul fatto che la *funzione obiettivo*, in un intorno della soluzione, può essere rappresentata dalla sua approssimazione quadratica ottenuta dall'espansione in serie di Taylor:

$$F(\boldsymbol{\theta}) = F(\boldsymbol{\theta}^*) + \mathbf{q}^T (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*) + \frac{1}{2} (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*)^T \mathbf{H} (\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*) + \dots \quad [6.68a]$$

dove $\mathbf{q}$ è il gradiente di F ed $\mathbf{H}$ è la rispettiva matrice Hessiana. Dato che si ricerca il minimo della funzione obiettivo, il *punto di minimo* dovrà essere un *punto candidato*, cioè dovrà essere:

$$\frac{dF}{dx} = \mathbf{q} + \mathbf{H}(\boldsymbol{\theta} - \boldsymbol{\theta}^*) = \mathbf{0} \quad [6.68b]$$

Da tutto ciò si ottiene quindi la *relazione ricorsiva* seguente, che esprime il generico step del metodo di Newton:

$$\boldsymbol{\theta}_{i+1} = \boldsymbol{\theta}_i - \mathbf{H}^{-1} \mathbf{q}_i \quad [6.68c]$$

Come si vede, nel metodo di Newton il valore dello *step size* è pari ad uno e la matrice $\mathbf{R}$ è pari all'inverso della matrice Hessiana.

È abbastanza evidente come il metodo di Newton, basandosi sull'approssimazione quadratici della funzione obiettivo in un intorno della soluzione corrente, abbia un'**ottima convergenza locale**, mentre è dimostrato che, in generale, ha una **pessima convergenza globale**.

Una grossa difficoltà insita nell'impiego del metodo di Newton sta nel dover calcolare ad ogni passo la matrice Hessiana e la sua inversa. In pratica è quasi impossibile applicare il metodo di Newton se non si dispone dell'espressione analitica della matrice Hessiana. Questo, assieme alla pessima convergenza globale è un grosso limite per il metodo di Newton. Questi svantaggi sono evitati nella classe di metodi noti col nome di metodi quasi-Newtoniani in cui l'inversa della

matrice Hessiana viene approssimata ad ogni passo da una matrice simmetrica definita positiva.

Peculiarità della stima parametrica non lineare.

Ritornando al problema della stima dei parametri quando il modello ridotto ad una sola equazione non è lineare, cerchiamo ora di esprimere sia il gradiente che la matrice Hessiana con l'ovvia intenzione di verificare la possibilità di utilizzare un metodo Newtoniano o quasi-newtoniano. Le considerazioni che seguono sono tratte quasi integralmente da (Press, 1992) e (McKeown, 1980). Il generico termine del vettore gradiente risulta dato da:

$$\frac{\partial F}{\partial \theta_k} = -2 \sum_{i=1}^N \left\{ \left[\frac{y_i - f(x_i, \theta)}{\sigma_i^2} \right] \cdot \frac{\partial f(x_i, \theta)}{\partial \theta_k} \right\} \quad [6.69a]$$

Se si introduce la matrice Jacobiana $\mathbf{J}$ ed il vettore $\mathbf{f}$ definiti come:

$$\mathbf{J} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial f(x_1)}{\partial \vartheta_1} & \frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial f(x_1)}{\partial \vartheta_2} & \cdots & \frac{1}{\sigma_1} \frac{\partial f(x_1)}{\partial \vartheta_M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{\sigma_N} \frac{\partial f(x_N)}{\partial \vartheta_1} & \frac{1}{\sigma_N} \frac{\partial f(x_N)}{\partial \vartheta_2} & \cdots & \frac{1}{\sigma_N} \frac{\partial f(x_N)}{\partial \vartheta_M} \end{bmatrix} \quad \underline{\mathbf{f}} = \begin{bmatrix} \frac{y_1 - f(\underline{\mathbf{x}}_1)}{\sigma_1} \\ \frac{y_1 - f(\underline{\mathbf{x}}_2)}{\sigma_2} \\ \vdots \\ \frac{y_1 - f(\underline{\mathbf{x}}_N)}{\sigma_N} \end{bmatrix} \quad [6.69b]$$

il gradiente è dato da:

$$\mathbf{q} = 2\mathbf{J}^T \underline{\mathbf{f}} \quad [6.69c]$$

Il generico elemento della matrice Hessiana è:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta_i \partial \vartheta_k} = 2 \left\{ \sum_{j=1}^N \frac{1}{\sigma_j^2} \left[\frac{\partial f_j}{\partial \vartheta_k} \cdot \frac{\partial f_j}{\partial \vartheta_i} + f_j \cdot \frac{\partial^2 f_j}{\partial \vartheta_i \partial \vartheta_k} \right] \right\} \quad [6.69d]$$

che può essere riscritta anche come:

$$\mathbf{H} = 2\{\mathbf{J}^T \mathbf{J} + \mathbf{B}\} \quad [6.69e]$$

In questa espressione si vede come la matrice Hessiana possa essere scomposta nella somma di due matrici. Ciò porta ad alcune osservazioni interessanti:

- la matrice Hessiana $\mathbf{H}$ è simmetrica e è definita positiva in un intorno del minimo locale;
- la matrice $\mathbf{J}^T \mathbf{J}$ al peggio sarà semidefinita positiva, per la sua forma,
- $\mathbf{B}$ è simmetrica, ma non necessariamente definita positiva, nemmeno in un intorno della soluzione
- le due matrici sono tra loro indipendenti nel senso che esse esprimono proprietà indipendenti del funzionale.

Per la risoluzione del problema di identificazione parametrica, a priori può essere impiegato qualsiasi algoritmo per la risoluzione di un problema di programmazione non lineare. In effetti potrebbe essere impiegato il metodo del gradiente, viste le sue ottime proprietà di convergenza globale. L'esperienza, tuttavia, sconsiglia il suo impiego per le pessime caratteristiche di convergenza locale che lo caratterizzano. Un suo uso, limitatamente ad un numero ridotto di iterazioni, potrebbe essere giustificato quando non si è in grado di fornire una realistica soluzione iniziale. In effetti in questo caso si può dare ai vari parametri dei valori qualsiasi ed attivare il metodo del gradiente per alcune iterazioni. Ciò porterà ad un vettore dei parametri decisamente più vicino al valore cercato. Il vettore così ottenuto potrà servire come *guess* iniziale per altri metodi iterativi.

Il metodo di Newton, specialmente quando si possiedono informazioni sul valore dei parametri, può essere una scelta naturale e molto impiegata. Tuttavia il problema connesso col suo utilizzo risiede nel dover calcolare le derivate parziali seconde della funzione che esprime il modello e nel dover, ad ogni passo, costruire la matrice Hessiana e la sua inversa. Spesso ciò è estremamente oneroso ed a volte impossibile. Per evitare l'inconveniente sopra ricordato, si riconsideri la relazione che esprime la matrice Hessiana. Come si vede, la matrice $\mathbf{B}$ ha come elementi la sommatoria rispetto a tutti i dati sperimentali del prodotto delle derivate seconde per il generico scarto sperimentale. Se il modello adottato è realistico e si adatta bene ai dati sperimentali, ogni scarto sarà casuale, di segno non prevedibile e non correlato al modello. In sostanza, se il modello rappresenta bene i dati sperimentali, ogni elemento della matrice $\mathbf{B}$ tenderà a diventare molto vicino a zero. Questo comportamento è riscontrabile nella realtà in un numero elevatissimo di casi. Queste considerazioni hanno quindi permesso di individuare un metodo naturale e realistico per trovare un'approssimazione della matrice Hessiana che è data da:

$$\mathbf{H} = 2\mathbf{J}^T\mathbf{J} = 2 \cdot \alpha \quad [6.70a]$$

quindi, il generico elemento della matrice Hessiana è:

$$h_{jk} = \sum \left\{ \frac{1}{\sigma_i^2} \left(\frac{\partial f_i}{\partial \vartheta_j} \cdot \frac{\partial f_i}{\partial \vartheta_k} \right) \right\} \quad [6.70b]$$

approssimazione che non richiede la conoscenza delle derivate parziali seconde della funzione che esprime il modello dei dati. L'impiego del metodo di Newton con questa approssimazione per la matrice Hessiana definisce un metodo noto col nome di **metodo di Gauss-Newton**. Questo metodo è usato molto frequentemente, specialmente quando si è in grado di individuare un *guess* iniziale realistico per la procedura iterativa.

Sia il metodo del gradiente che il metodo di Gauss-Newton presentano vantaggi e svantaggi di impiego. Sarebbe molto utile realizzare un metodo in grado di unire le caratteristiche positive di entrambi. Del primo si vorrebbe la buona convergenza globale e del secondo la buona convergenza locale. Una risposta a ciò viene dal **metodo di Levenberg-Marquardt**. Tale metodo parte dalla considerazione che data una generica matrice $\mathbf{A}$, una matrice $\mathbf{P}$ definita positiva ed una costante λ sufficientemente grande, la matrice:

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} + \lambda\mathbf{P} \quad [6.71a]$$

è *definita positiva*. Nel nostro caso poniamo $\mathbf{A}$ pari all'approssimazione della matrice Hessiana nel metodo di Gauss-Newton e definiamo la matrice $\mathbf{P}$ nel modo seguente:

$$\mathbf{A} = 2\mathbf{J}^T\mathbf{J} \quad [6.71b]$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{B}^2 \quad [6.71c]$$

$$\begin{aligned} B_{ij} &= 0 & \text{se } i \neq j \\ B_{ii} &= |A_{ii}|^{1/2} & \text{se } A_{ii} \neq 0 \\ B_{ii} &= 1 & \text{se } A_{ii} = 0 \end{aligned}$$

In questo modo la matrice $\mathbf{P}$ è diagonale. Quando λ *tende a zero* la matrice $\mathbf{C}$ tende alla approssimazione della matrice Hessiana. Se si usa $\mathbf{C}$ come approssimazione di $\mathbf{H}$ in un metodo di Newton in realtà si ottiene un processo iterativo molto vicino al metodo di Gauss-Newton. Quando λ *tende all'infinito* nella matrice $\mathbf{C}$ prevalgono i termini diagonali che diventano sempre più uguali numericamente quanto maggiore è il valore di λ . Se si usa $\mathbf{C}$ come approssimazione di $\mathbf{H}$ in un metodo di Newton, in realtà si ottiene un processo iterativo molto vicino al metodo del gradiente. Proprio da queste considerazioni prende le mosse il metodo di Levenberg-Marquardt. In letteratura sono riportate moltissime varianti di tale metodo. La sua versione più semplice è la seguente (Press e al., 1992):

1. sia θ_k il valore del vettore dei parametri alla iterazione k ,

2. si ponga $\lambda = 0.001$
3. si effettui un'iterazione del metodo di Gauss-Newton con la matrice $\mathbf{C}$ come approssimazione della matrice Hessiana e si individui quindi un possibile nuovo valore per il vettore dei parametri $\boldsymbol{\theta}$,
4. se $F(\boldsymbol{\theta}) < F(\boldsymbol{\theta}_k)$, decrescere λ di un fattore 10, porre $\boldsymbol{\theta}_{k+1} = \boldsymbol{\theta}$ e ritornare al passo 3,
5. altrimenti aumentare λ di un fattore 10 e ritornare al passo 3 senza aggiornare la soluzione.

Naturalmente è necessario avere un *guess* iniziale per il vettore dei parametri ed una *stopping rule* per arrestare il processo iterativo. A questo proposito il processo iterativo può essere terminato seguendo sostanzialmente due criteri (o una loro combinazione):

- si è aggiunta la soluzione ottimale quando nell'ultima iterazione le varie componenti del vettore dei parametri sono variate meno di un valore stabilito;
- si è aggiunta la soluzione quando il valore della funzione obiettivo nell'ultima iterazione è diminuito meno di un determinato piccolo valore prestabilito.

È consigliabile, una volta esaurita la procedura iterativa sopra descritta, effettuare un'iterazione col metodo di Gauss-Newton (o col metodo di Newton direttamente) per ottenere una stima più precisa dei parametri.

L'impiego dell'algoritmo di Gauss-Newton e quello di Levenberg-Marquardt, di gran lunga i più usati nella pratica corrente, presuppongono un'approssimazione della matrice Hessiana. Questa approssimazione risulta molto comoda nelle applicazioni perché non richiede la conoscenza ed il calcolo delle derivate parziali seconde della funzione obiettivo. Esistono tuttavia dei casi, anche se non numerosi, in cui la matrice Hessiana vera non è ben rappresentata dalla sua approssimazione. In questo caso la matrice $\mathbf{B}$ che compare nell'approssimazione della matrice Hessiana non è trascurabile, anzi risulta predominante. Questi casi sono in genere molto rari se il modello dei dati è sufficientemente realistico, ma non per questo sono innocui. Come si sa, ogni modello è una schematizzazione della realtà ed in genere ne illustra il comportamento medio. Tuttavia ogni realtà è complessa e sono sempre presenti casi estremi, non facilmente spiegabili e tantomeno modellizzabili. Nell'analisi dei dati di turbolenza atmosferica a volte abbiamo incontrato casi del genere che sono riusciti a mettere in crisi algoritmi di stima parametrica normalmente robusti ed affidabili. In pratica che cosa fare? Una trattazione teorica puntigliosa la si può trovare in McKeown (1980).

3.2 LIMITI DI CONFIDENZA PER I PARAMETRI STIMATI

3.2.1 Generalità

Si ipotizzi che un generico fenomeno sia descrivibile matematicamente con un modello ridotto ad una sola equazione e che tale modello ben rappresenti la realtà in esame. Non è difficile immaginare che deve esistere un vettore dei parametri $\boldsymbol{\theta}$ che veramente consenta al modello di rappresentare la realtà. L'unico modo che, però, abbiamo a disposizione per cercare di conoscere questo vettore è effettuare uno o più esperimenti.

Ogni esperimento, come si è visto, richiede la misura di grandezze che caratterizzano il fenomeno indagato. Anche nell'ipotesi più ottimistica che la grandezza che si intende misurare sia una grandezza deterministica, la procedura di misura introduce una visione in qualche modo distorta della realtà. In particolare la misura viene fatta mediante un sensore, cioè un apparato più o meno complesso che, avendo come *input* il segnale vero, presenta come *output* la propria risposta al segnale. Ogni sensore è caratterizzato, quindi, da una funzione di risposta (funzione di

trasferimento), cioè da una relazione che lega tra loro l'*input* e l'*output*. Ragionando nel dominio delle frequenze, il sensore ideale è quel sensore che presenta una funzione di trasferimento unitaria, cioè un sensore che, avendo in *input* un segnale sinusoidale di arbitraria ampiezza, frequenza e sfasamento, presenta in *output* l'identico segnale sinusoidale. Un tale sensore non esiste! C'è quindi da aspettarsi, nella migliore delle ipotesi, una distorsione del segnale realizzata dallo stesso sensore dovuta esclusivamente alla sua incapacità nel seguire la dinamica del segnale vero. Oltre a ciò, ogni sensore può essere sensibile a cose estranee alla realtà indagata. Si pensi a quei sensori (e sono i più numerosi) che sono sensibili ai disturbi elettrici e magnetici presenti casualmente nella zona in cui viene realizzato l'esperimento. Questi disturbi esistono veramente, ma nulla hanno a che fare con ciò che si sta indagando. Ciononostante, tutti questi elementi spuri entrano nella misura, distorcendola. È interessante notare che, anche nell'ipotesi di un segnale rigorosamente deterministico, il solo fatto che il sensore sia sensibile a disturbi che in generale sono casuali, porta ad ottenere una misura in qualche misura stocastica. Potrà sembrare strano, ma l'operazione di misura può indurre distorsioni nella grandezza che si sta misurando, anche disponendo di uno strumento ideale. Se si desidera misurare, ad esempio, la velocità del vento ad una certa quota e per fare ciò si costruisce una struttura (torre, traliccio,...) alla cui sommità viene collocato l'anemometro, le linee di flusso dell'aria in movimento vengono distorte in modo più o meno marcato a seconda delle dimensioni trasversali della struttura di misura. Quello che si misurerà, anche se il sensore fosse ideale, sarebbe comunque qualcosa di diverso da quello che si voleva misurare. Ci si può chiedere se sia possibile fare diversamente. In pratica si possono minimizzare tali effetti, ma, almeno in teoria, essi sono ineliminabili. Va detto poi che molto spesso la realtà è rappresentata da grandezze casuali e quindi anche un processo di misura teoricamente perfetto comporterebbe comunque la conoscenza di una realizzazione del processo stocastico. Premesso ciò, non è difficile a questo punto ritenere che un esperimento costituisca solamente l'acquisizione di un campione della realtà e che la stima dei parametri del modello a partire dai dati ottenuti in quell'esperimento porterà ad individuare una tra le tante possibili realizzazioni della variabile stocastica costituita dal vettore dei parametri stessi.

Si ipotizzi che una realtà sotto indagine sia caratterizzata da un modello ridotto ad una equazione con vettore dei parametri θ (vettore a M dimensioni), impossibile da individuare sperimentalmente. Se si eseguissero infiniti esperimenti nelle stesse condizioni sperimentali, si otterrebbero infinite matrici dei dati da cui sarebbe possibile ottenere infinite stime θ_i del vettore dei parametri. Esisterà quindi una distribuzione di probabilità nello spazio M -dimensionale che descrive tali vettori; tale distribuzione normalmente viene indicata col termine *sampling distribution*. La stima ottenuta dal vero esperimento realizzato (non è possibile in pratica realizzarne infiniti e spesso è addirittura possibile realizzarne uno solo) sarà un membro della distribuzione. Ancora più interessante di questa distribuzione di probabilità è la distribuzione di probabilità che descrive la differenza:

$$\theta_i - \theta_v \quad i = 1, 2, \dots, \infty \quad [6.72]$$

tra il vero vettore dei parametri e la sua stima desunta da un generico esperimento. Se conoscessimo tale distribuzione di probabilità, saremmo in grado, dalla Statistica, di ottenere utilissime informazioni. Ma questo è impossibile. Bisogna quindi seguire una strada differente che prenderà le mosse dal concetto di *Data Set Sintetico*.

3.2.2 Simulazione Monte Carlo di un Data Set Sintetico

Sia θ_0 il vettore dei parametri stimato sulla base delle misure raccolte durante un esperimento reale e si immagini che non sia possibile realizzarne altri a parità di condizioni sperimentali. Sebbene tale vettore non sia il vero vettore dei parametri, consideriamo un *mondo fittizio* in cui ciò sia vero. La nostra speranza è duplice: da un lato speriamo che la stima parametrica fatta a partire dalle misure dell'unico esperimento sia abbastanza buona e dall'altro speriamo anche che il mondo fittizio non sia troppo differente dal mondo reale e che quindi il vero vettore dei parametri differisca poco da quello stimato. Speriamo, inoltre, che, se θ_i è una stima desunta da un nuovo

esperimento, la forma della distribuzione di probabilità della differenza $\theta_i - \theta_0$ (differenza tra il vettore dei parametri stimato e quello di un altro ipotetico esperimento) sia molto vicina alla forma della distribuzione di probabilità tra il vero vettore dei parametri e quello stimato da quello stesso ipotetico e generico esperimento, cioè $\theta_i - \theta_v$. In realtà non si assume che il vettore stimato sperimentalmente ed il valore reale siano uguali; si assume solo che il modo con cui gli errori random entrano nelle misure non sia troppo variabile in funzione di θ_v , così che θ_0 sia un suo ragionevole surrogato. Premesso ciò, è possibile costruire degli esperimenti fittizi, generati numericamente. Per rendere più chiaro tutto ciò, consideriamo il caso di una realtà modellizzata da un modello ridotto ad una sola variabile dipendente e a diverse variabili indipendenti. La procedura per la generazione di un esperimento fittizio può essere la seguente:

- sia $\{\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i\}$ la sequenza delle osservazioni fatte durante l'esperimento realmente realizzato. Si ipotizzi che le osservazioni della variabile dipendente siano affette da errore di misura;
- si ripartisca il vettore delle variabili indipendenti $\mathbf{x}$ (di dimensione K) in due vettori: $\mathbf{x}_e$ che contiene le variabili indipendenti esenti da errore di misura (dimensione r) e $\mathbf{x}_r$ che contiene le variabili indipendenti che si ritengono affette da errore (di dimensione $K-r$);
- si consideri una generica osservazione reale $\{\mathbf{x}_i, \mathbf{y}_i\}$. Si individui per ogni variabile che si ritiene affetta da errore la distribuzione della probabilità dell'errore di misura (in mancanza di informazioni specifiche, un modo semplice è ipotizzare che tale distribuzione sia normale a media nulla e standard deviation pari all'errore standard tipico dello strumento di misura). Si estragga a caso da ognuna delle distribuzioni un errore e si perturbino così le misure originarie, ottenendo:

$$\begin{aligned} y'_i &= y_i + \varepsilon_i^y \\ x'_{ik} &= x_{ik} + \varepsilon_i^{x_k} \quad \forall x_k \in \mathbf{x}^r \\ x'_{ik} &= x_{ik} \quad \forall x_k \in \mathbf{x}^e \end{aligned} \quad [6.73]$$

- si ripeta il passo precedente per ogni osservazione dell'esperimento originario.

Il risultato di tale procedura è un nuovo esperimento generato numericamente. Se si indica sinteticamente con $D(0)$ il *data set* relativo al vero esperimento realizzato, con $D(1)$ il primo *data set* ottenuto dalla procedura sopra descritta e con $D(2), D(3), \dots, D(s)$ i *data set* ottenuti effettuando altri s esperimenti numerici, si possono fare alcune considerazioni:

- $D(0), D(1), D(2), D(3), \dots, D(s)$ sono *data set* tra loro differenti, vista la casualità con cui è stato attribuito l'errore ad ogni misura;
- tali *data set* dovrebbero essere un buon surrogato dell'insieme degli esperimenti indipendenti ma realizzati nelle medesime condizioni che si era interessati ad avere per poter stimare i livelli di confidenza dei parametri del modello;
- i vari *data set* sono realistici, visto che il sistema perturbativo indotto si basa su una realtà sperimentale oggettiva (gli errori standard associati ai vari sensori);
- l'insieme di questi *data set* costituisce un *data set Sintetico* generato numericamente.

È molto evidente la semplicità pratica con cui è possibile ottenere un *data Set* sintetico.

3.2.3 Limiti di Confidenza per la stima parametrica

Una volta generati i vari *Data Set* fittizi, è possibile ottenere da ciascuno di essi una stima dei parametri del modello. È evidente, quindi, che la generazione dei *data set* ha condotto all'individuazione di un certo numero di realizzazioni del vettore dei parametri nel mondo fittizio che ci

siamo creati. Tanto più il mondo fittizio è prossimo al mondo reale, tanto più la distribuzione statistica dei vettori individuati si approssima alla distribuzione statistica caratteristica del vero vettore dei parametri. Come si vede, per determinare questa approssimazione della distribuzione dei parametri non si è fatto ricorso ad alcuna ipotesi statistica. Questa procedura è quindi applicabile in generale.

Questa procedura consente di individuare nello spazio M -dimensionale dei parametri un insieme di punti, ciascuno corrispondente ad un vettore dei parametri ottenuto o dai data Set fittizi o dal data set reale. Se si effettua la trasformazione:

$$\delta\theta = \theta_i - \theta_v \quad [6.74]$$

i punti individuati nello spazio dei parametri risultano, questa volta, centrati attorno all'origine e distribuiti nello spazio in modo da riempire una regione di forma approssimativamente ellissoidale. Questo capita ogni volta che si prende in considerazione un modello privo di relazioni di vincolo. In caso contrario i ragionamenti da fare sono più complessi e al di fuori dello scopo di questa trattazione.

Il primo passo per ottenere una descrizione quantitativa dei limiti di confidenza dei parametri è l'individuazione della porzione di spazio dei parametri (centrato sull'origine) che contiene tutti i punti individuati. Questa ricerca non è univoca, comunque è consuetudine (giustificata tra l'altro da quanto si dirà nel seguito) ritenere tale regione di tipo ellissoidale. In pratica si dovrebbe individuare quale ellissoide a volume minimo contiene tutti i punti individuati dall'applicazione del metodo Monte Carlo. Il problema computazionale non è banale e, se possibile, conviene cercare un metodo approssimato di procedere.

A questo proposito, definito un modello ridotto ad una sola equazione ed individuati i risultati di un esperimento, la stima θ^* del vettore θ dei parametri la si ha minimizzando il funzionale ai Minimi Quadrati. Si consideri un intorno ipersferico di raggio ρ (piccolo) centrato su θ^* . In questo intorno è possibile sviluppare il funzionale ai Minimi Quadrati in serie di Taylor troncata al secondo ordine:

$$F(\theta) = F(\theta^*) + \nabla F(\theta^*) \cdot \delta\theta + \frac{1}{2} \delta\theta^T \cdot H(\theta^*) \cdot \delta\theta \quad [6.75a]$$

Visto che θ è l'ottimo per il funzionale, il gradiente relativo in θ^* dovrà essere nullo. Questo comporta che:

$$F(\theta) - F(\theta_*) = \frac{1}{2} \delta\theta^T \cdot H(\theta_*) \cdot \delta\theta \quad [6.75b]$$

Il dominio connesso dello spazio dei parametri cui corrispondono vettori tali che l'incremento del funzionale ai Minimi Quadrati rispetto al valore assunto all'ottimo non supera un valore prefissato ε deriva dalla relazione precedente ed è descritto da:

$$\delta\theta^T \cdot H(\theta_*) \cdot \delta\theta \leq \varepsilon \quad [6.75c]$$

Questa relazione definisce quella che viene chiamata la regione di ε -indifferenza. Essa è un ellissoide. Al variare di ε si ottengono ellissoidi differenti, tutti concentrici tra loro.

Si definisce regione di confidenza al $P\%$ di significatività quella porzione di spazio dei parametri che contiene una percentuale P di punti generati dalla procedura Monte Carlo. Il valore di P può essere del tutto soggettivo, tuttavia molto usati sono i valori 68.3 e 95.4% in analogia col fatto che tali sono le probabilità per delle distribuzioni normali di restare entro, rispettivamente, $\pm\sigma$ e $\pm 2\sigma$. Valori molto usati sono anche il 90% e il 99.9%. Per ottenere questa regione si può procedere nel modo seguente:

- si ottenga dai risultati dell'esperimento reale la stima θ^* del vettore dei parametri, il valore della matrice Hessiana $H(\theta^*)$ e l'analogo valore dei residui $F(\theta^*)$;

APPENDICI

- con la procedura Monte Carlo descritta si generino L data Set fittizi (più elevato è il loro numero, meglio è) e si individui per ogni j -esimo data set il corrispondente vettore dei parametri θ_j ed il corrispondente valore dei residui $F(\theta_j)$;

- si ottenga la sequenza:

$$\Delta F_j = F(\theta_j) - F(\theta_*) \quad [6.75d]$$

- si esegua un SORT ascendente della sequenza ΔF_j ;
- si ponga:

$$\varepsilon = \Delta F_k \quad k = P/100 \quad [6.75e]$$

- l'equazione che descrive la superficie esterna dell'ellissoide contenente il $P\%$ dei dati è:

$$\frac{1}{2} \delta \theta^T \cdot \mathbf{H}(\theta^*) \cdot \delta \theta = \varepsilon \quad [6.75f]$$

Non va dimenticato che tutto ciò si basa su un'approssimazione quadratica del funzionale ai Minimi Quadrati attorno a θ^* e quindi questa procedura è approssimata. Ciò significa che nella realtà il numero di punti entro questa regione sarà circa il $P\%$ (un numero molto vicino, comunque).

Oltre alla determinazione della regione di Confidenza ai vari livelli di significatività, è importante anche determinare gli intervalli di confidenza per ogni parametro singolarmente. Seguendo la consuetudine, si potrà indicare col termine *errore standard* di un parametro la semiampiezza del rispettivo intervallo di confidenza al 68.3%. Anche se le scelte possibili sono diverse, quella che sembra essere la più opportuna è la proiezione della superficie esterna dell'ellissoide su ognuno degli assi relativi ai vari parametri di interesse. Prima di definire nei dettagli la procedura operativa, è conveniente fare alcune considerazioni preliminari.

Dato un ellissoide (in M dimensioni) di equazione:

$$\mathbf{x}^T \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{x} = \eta \quad [6.76a]$$

con η costante e noto e $\mathbf{H}$ matrice simmetrica e non singolare, l'equazione del piano tangente in $\mathbf{x}$ alla superficie esterna dell'ellissoide e perpendicolare (per esempio) all'asse coordinato X_1 è:

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{x} = \mathbf{X} \quad [6.76b]$$

dove $\mathbf{x}$ è un generico punto della superficie dell'ellissoide e $\mathbf{X}$ è un vettore del tipo:

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} k \\ 0 \\ \dots \\ 0 \end{bmatrix} \quad [6.76c]$$

Si ha quindi che:

$$\mathbf{x} = \mathbf{H}^{-1} \mathbf{X} \quad [6.76d]$$

Detta $\mathbf{C} = \mathbf{H}^{-1}$, si ottiene:

$$\mathbf{x} = \mathbf{C} \mathbf{X}_i \quad \Rightarrow \quad x_1 = k C_{11} \quad [6.76e]$$

Il punto $\mathbf{x}$ deve appartenere alla superficie esterna dell'ellissoide, quindi:

$$(\mathbf{C} \mathbf{X})^T \cdot \mathbf{H} \cdot \mathbf{C} \cdot \mathbf{X} = \eta \quad [6.76f]$$

cioè:

$$\mathbf{X}^T \mathbf{C} \mathbf{X} = \eta \quad [6.76g]$$

che, per come è fatto $\mathbf{X}$, diventa:

$$k^2 C_{11} = \eta \quad [6.76h]$$

Si arriva quindi alla relazione finale:

$$x_1 = \pm\sqrt{\eta C_{11}} \quad [6.76i]$$

che fornisce i due punti proiezione della superficie esterna dell'ellissoide sull'asse x_1 . Analogo ragionamento può essere esteso alla proiezione sugli altri assi. Premesse queste considerazioni, per la determinazione dell'intervallo di confidenza di un generico parametro θ_k al $P\%$ di significatività, si può procedere come segue:

- in base al livello di significatività richiesto, si individui il valore di ε corrispondente: η è pari a 2ε ;
- si calcoli la matrice **C**, inversa della matrice **H**;
- l'ampiezza dell'intervallo di confidenza al $P\%$ per il parametro θ_k è dato dalla relazione:

$$\delta\theta_k = \pm\sqrt{2\varepsilon C_{kk}} \quad [6.77]$$

BIBLIOGRAFIA

A

Abramowitz M., I. Stegun (1970): *Handbook of mathematical functions* – Dover Publications, Inc, New York, 1046 pp.

Ackermann G.R. (1983): *Means and standard deviations of horizontal wind components* – J. Clim. Appl. Meteor., **22**, 959-961

Ahrens C.D. (2000): *meteorology Today, An introduction to wheather, Climate, and the environment* – Brooks/Cole Thomson Learning, 602 pp

Akylas E., M. Tombrou (2005): *Interpolation between Businger-Dyer formulae and free convection forms: a revised approach* – Bound. Layer Meteor., **115**, 381-398

Al- Jiboori, Y. Xu, Y. Qian (2002): *Local similarity relationships in the urban boundary layer* - Bound. Layer Meteor, **102**, 63-82

Al- Jiboori (2008): *Correlation coefficients in urban turbulence* - Bound. Layer Meteor, **126**, 311-323

Alam S., A. Guha, M.K. Verma (2019): *Revisiting Bolgiano-Obukhov scaling for moderately stably stratified turbulence* - J. Fluid Mech. 875: 961-973. doi:10.1017/jfm.2019.529

Alapaty K, J.E. Pleim, S.Raman, D.S. Niyogi, D.W. Byun (1997a): *Simulation of atmospheric boundary layer processes using local and nonlocal closure schemes* – J. Appl. Meteor., **36**, 214- 233

Alapaty K., S. Raman, D.S. Niyogi (1997b): *Uncertainty in the specification of surface characteristics: a study of prediction errors in the boundary layer* – Bound. Layer Meteor, **82**, 473-500

Albertson J.D., M.B. Parlange, G. Kiely, W.E. Eichinger (1997): *The average dissipation rate of turbulent kinetic energy in the neutral and unstable atmospheric surface layer* – J. Geoph. Res., **102**, 13423-13432

Aldrich J. (1995): *Correlations genuine and spurious in Pearson and Yule* – Statistical Sciences, 10(4): 364-375

Alessandrini S., E. Ferrero (2009): *A hybrid Lagrangian-Eulerian particle model for reacting pollutant dispersion in non-homogeneous non-isotropic turbulence* -Physica A 388 (2009) 1375_1387

Alessandrini S., E.Ferrero, D. Anfossi (2013): *A new Lagrangian method for modelling the buoyant plume rise* – Atmos. Environ. **77**:239-249

Alfaro S., A.Gaudichet, L.Gomes, M. Maillé (1997): *Modeling the size distribution of a soil aerosol produced by sandblasting* – J. Geophys. Research **102**:11,239-11,249

Alonso M., E.J. Finn (1971): *Fundamental University Physics III, Quantum and Statistical Physics* – Addison-Wesley Publishing

Amicarelli A., G. Leuzzi, P. Monti, D. Thomson (2011): *LAGFLUM, a stationary 3D Lagrangian stochastic numerical micromixing model for concentration fluctuations: validation in canopy turbulence, on the MUST wind tunnel experiment* – Int. J. Environ., and Poll., **47**, 317-325

Amicarelli A., G. Leuzzi, P. Monti (2012): *Lagrangian micormixing model for concentration fluctuations: an overview* – Am. J. of Environ. Science, **8**, 577-590

Ammann e Meixner (2002): *Stability dependence of the relaxed eddy accumulation coefficient for various scala quantities* – J. Geophys. Res., **107**, D8,4071

Ancona C., C. Badaloni, F. Mataloni, A. Bolignano, S. Bucci, G. Cesaroni, R. Sozzi, M. Davoli, F. Forastiere (2015): *Mortality and morbidity in a population exposed to multiple sources of air pollution: a retrospective color study using air dispersion models* – Envir. Research, **137**, 467-474

Andersen ZJ, Stafoggia M, Weinmayr G, Pedersen M, Galassi C, Jørgensen JT, Oudin A, Forsberg B, Ols-son D, Oftedal B, Aasvang GM, Aamodt G, Pyko A, Pershagen G, Korek M, Faire UD, Pedersen NL, Östenson CG, Fratiglioni L, Eriksen KT, Tjønneland A, Peeters PH, de Mesquita BB, Plusquin M, Key TJ, Jaensch A, Nagel G, Lang A, Wang M, Tsai MY, Fournier A, Boutron-Ruault MC, Baglietto L, Grioni S, Marcon A, Krogh V, Ricceri F, Sacerdote C, Migliore E, Tamayo-Uria I, Amiano P, Dorronsoro M, Vermeulen R, Sokhi R, Keuken M, de Hoogh K, Beelen R, Vineis P, Cesaroni G, Brunekreef B, Hoek G, Raaschou-Nielsen O (2017): *Long-term exposure to ambient air pollution and incidence of postmenopausal breast cancer in 15 European cohorts within the ESCAPE project* - Environ Health Persp 125(10):107005

Andershir H., Cassiani M., Park S.Y., Stohl A., Pissò I., Dinger A.S. (2020): *On convergence and capability of the large-eddy simulation fluctuations in passive plume for a neutral boundary layer at infinite Reynolds number* – Bound. Layer Meteor. **176**:291-327

Anderson D.E., S.B. Verma (1985): *Turbulence spectra of CO₂ water-vapor, temperature and wind velocity fluctuations over a crop surface* – Bound. Layer Meteor., **33**, 1-14

Anderson P.S. (2009): *Measurement of Prandtl Number as a function of Richardson Number avoiding self-correlation* – Bound. Layer Meteor., **131**, 345-362

André J.C., G. De Moor, P. Lacarrere, G. Therry, R. Du Vachat (1978): *Modeling the 24-hour evolution of the mean and turbulent structures of the Planetary Boundary Layer* – J. Atmos. Sci., **35**, 1861-1883

Andreas E.L., G. Treviño (1997): *Using wavelets to detect trends* J. Atm. Ocean Tech. **14**, 554-564

Andreas E.L., Hill R.J., Gosz J.R., Moore D.I., Otto W.D., Sarma A.D. (1998): *Statistics of surface-layer turbulence over terrain with metre-scale heterogeneity* - Bound. Layer Meteor., **86**, 379-408

Andreas E.L., R.J. Hill, J.R. Gosz, D.I. Moore, W.D. Otto, A.D. Sarma (1998): *Statistics of surface-layer turbulence over terrain with metre-scale heterogeneity* – Bound. Layer Meteor., **86**, 379-408

Andreas E.L. (2002): *Parameterizing Scalar Transfer over Snow and Ice: A Review* – J. of Hydromet., **3**, 417-432

Andreas E., B. Hicks (2002): *Comments on “Critical Test of the Validity of Monin–Obukhov Similarity during Convective Conditions”* - J. Atmos. Science, 59:2605-2607

Anfossi D., S. Alessio, L. Briatore (1982): *Laboratory simulation of plume rise for multiple sources* – Il Nuovo Cimento C, **5**:113-130

Anfossi D. (1985): *Analysis of plume rise data from five TVA Steam Plants* – J. Clim. Appl. Meteor., **24**:1225-1236

Anfossi D., E. Ferrero, G. Brusasca, A. Marzorati, G. Tinarelli (1993): *A simple way of computing buoyant plume rise in Lagrangian Stochastic Dispersion models* – Atmos. Environ., **27A**:1443-1451

Anfossi D., E. Ferrero, D. Sacchetti, S. Trini Castelli (1997a): *Comparison among empirical probability density functions of the vertical velocity in the surface layer on higher order correlations*- Bound. Layer Meteor., **82**:193-218

- Anfossi D., E. Ferrero, G. Tinarelli, S. Alessandrini (1997b): *A simplified version of the correct boundary conditions for skewed turbulence in Lagrangian particle models* – Atmos. Environ., **31**:301-308
- Anfossi D., G. Degrazia, E. Ferrero, S.E. Gryning, M.G. Morselli, S. Trini Castelli (2000): *Estimation of the Lagrangian Structure Function constant C_0 from surface-layer wind data* – Bound. Layer Meteor., **95**, 249-270
- Anfossi, D., W. Physick (2004): *Lagrangian Particle Models*. - Chapter 11 of *AIR QUALITY MODELING – Theories, Methodologies, Computational Techniques, and Available Databases and Software. Vol. II – Advanced Topics* (P. Zannetti, Editor). Published by The EnviroComp Institute (<http://www.enviro-comp.org/>) and the Air & Waste Management Association (<http://www.awma.org/>).
- Anfossi D., D. Oettl, G. Degrazia, A. Goulart (2005): *An analysis of sonic anemometer observations in low wind speed conditions* – Bound. Layer Meteor., **114**: 179-203
- Anfossi D., U. Rizza, C. Mangia, G.A. Degrazia, E.P.M. Filho (2006): *Estimation of the ratio between the Lagrangian and Eulerian time scales in an atmospheric boundary layer generated by large eddy simulation* - Atmos. Environ., **40**, 326-337
- Anfossi D., S. Alessandrini, S. Trini Castelli, E. Ferrero, D. Oettl, G. Degrazia (2006b): *Tracer dispersion simulation in low wind speed conditions with a new 2D Langevin equation system* -Atmos. Environ. **40**:7234–7245
- Anfossi D., G. Tinarelli, S. Trini Castelli, E. Ferrero, D. Oettl, G.A. Degrazia, L. Mortarini (2010): *Well mixed condition verification in windy and low wind speed conditions* – Int. J. Environment and Pollution, Vol. 40, Nos. 1/2/3,
- Angelini F., G.P. Gobbi (2014): *Some remarks about lidar data processing and different implementations of the gradient method for determining the aerosol layers* – Ann. Of Geophys., **57**, 2, A0218; doi:10.4401/ag-6608
- Angell J.K., D.H. Pack (1971): *Lagrangian-Eulerian time scale ratios estimated from constant volume ballon flights past a tall tower*, J. Q. J. R. Meteorol. Soc., **97**, 87-92
- Angstrom A. (1918): *A study of the radiation of the atmosphere* – Smithson. Misc. Collec. **65**: 1-159
- Antonia R.A., W. Van Atta (1978): *Structure functions of temperature fluctuations in turbulent shear flows* – J. Fluid Mech., **84**, 561-580
- Antonia R.A., J. Chambers, C.A. Friehe, W. Van Atta (1979): *Temperature ramps in the atmospheric surface layer* – J. Atmos. Scie., **36**, 99- 108
- Antonia R.A., J. Chambers, E.F. Bradley (1982) *Relationships between structure functions and temperature ramps in the atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor., **23**, 395-403
- Anthes R.A., T.T. Warner (1978): *Development of hydrodynamic models suitable for air pollution and other meteorological studies* – Mon. Weather Rev., **8**, 1045-1078
- Antoniou I., H.E. Jorgensen, F. Ormel, S. Bradley, S. Von Hunerbein, S. Emeis, G. Warmbier (2003): *In the theory of SODAR measurement techniques*. – Riso-R-1410 (EN)
- Archetti F., E. Fagioli, A. Sciomachen (1989): *Metodi della Ricerca Operativa* – ed. Giappichelli, Torino, 386 pp.
- Arnfield A.J. (2003): *Two decades of urban climate research: a review of turbulence, exchanges of energy and water, and the urban heat island* – Int. J. Climatol., **23**, 1-26

- Arya S.P. (1981): *Parameterizing the height of the stable atmospheric boundary Layer* – J. Appl. Meteor., **20**, 1192-1202
- Arya S.P. (1987): *Introduction to Micrometeorology* – Academic Press, San Diego, CA, 307 pp.
- Arya S.P. (1991): *Finite-difference errors in estimation of gradients in the atmospheric surface layer* – J. Appl. Meteor., **30**, 251-253
- Asanuma J., H. Ishikawa, I. Tamagawa, Y. Ma, T. Hayashi, Y. Qi, J. Wang (2005): *Application of the band-pass covariance technique to portable flux measurements over the Tibet Plateau.* – W. Res. Res. **41**, W09407
- Asanuma J., I. Tamagawa, H. Ishikawa, Y. Ma, T. Hayashi, Y. Qi, J. Wang (2007): *Spectral similarity between scalar at very low frequencies in the unstable atmospheric surface layer over the Tibetan Plateau* – Bound. Layer Meteor., **122**, 85-103
- Atkinson B.W. (1981): *Meso-Scale atmospheric circulations* – Academic Press, London, 495 pp.
- Atkinson R., A.C. Lloyd, L. Wings (1982): *An updated chemical mechanism for hydrocarbon/NO_x/SO₂ photooxidation suitable for inclusion in atmospheric models* – Atmos. Environ., **16**:1341-1355
- Atkinson R. (1990): *Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review* - Atmos. Environ., **24**, 1-41
- Atkinson D.G., D.T. Bailey, J.S. Irwin, J.S. Touma (1997): *Improvements to the EPA Industrial Source Complex Dispersion Model* – J. Appl. Meteor., **36**:1088-1095
- Atwater M.A., P.S. Brown (1974): *Numerical calculation of the latitudinal variation of solar radiation for an atmosphere of varying opacity* – J. Appl. Meteor., **13**, 289-297
- Auble D.L., T.P. Meyers (1992): *A open-path, fast response infrared absorption gas analyzer for H₂O and CO₂* - Bound. Layer Meteor., **59**, 243-256
- Aubinet M., Elbers I., Grelle A., Ibrom A., Kowalski A., Massheder J., Pilegaard K., Rebman C. (1998): *A list of recommended formulas for eddy covariance computations.* EUROFLUX ENV4-CT95-0078.
- Aubinet M., (2000): *Estimates of the annual net carbon and water exchange of forest: The EUROFLUX methodology* – Adv. Ecol. Res. **30**:113-175
- Aubinet M., T. Vesale, D. Papale (2012): *Eddy Covariance. A practical guide to measurements and data analysis* – Springer 438 pp
- Avisar R., M.D. Moran, G. Wu, R.N. Meroney, R.A. Pielke (1990): *Operating ranges of mesoscale numerical models and meteorological wind tunnels for the simulation of sea and land breezes* – Bound. Layer Meteor., **50**, 227-275
- Aylor D.E., T.K. Flesch (2001): *Estimating Spore Release Rates Using a Lagrangian Stochastic Simulation Model* – J. Appl. Meteor., **40**:1196-1208
- Ayres F. (1962): *Matrices* – McGraw-Hill, Schaum's Outline Series
- Azzi M., Johnson G. (1991): *Notes on the generic reaction set model (GRS V1.1)* - CSIRO Document, CSIRO Division of Coal and Energy Technology, New South Wales, Australia
- Azzi M., Johnson G.M., Cope M. (1992): *An introduction to the generic reaction set photochemical smog mechanism.* - In Proc. 11th Int. Clean Air Conf 4th Regional IUAPPA Conf, Brisbane, Australia, July 1992

B

- Baas P. (2006): *Exploring self-correlation in flux-gradient relationships for stably stratified conditions* – J. Atmos. Sci., **63**, 3045-3054
- Baas P., B.J.H. van de Wiel, S.J.A. van der Linden, F.C. Bosveld (2018): *From near-neutral to strongly stratified: adequately modelling the clear-sky nocturnal Boundary layer at Cabauw* – Bound. Layer Meteor., **166**, 217-238
- Baas P., F.C. Bosveld, H.K. Baltink, A.A.M. Holtslag (2009): *A climatology of low-level jets at Cabauw* – J. Appl. Meteor., **48**, 1627-1642
- Baerentsen J.H., R. Berkowicz (1984): *Monte Carlo Simulation of plume dispersion in the convective boundary layer* – Atmos. Environ., **18**, 701-712
- Bachlin W., Rühling A., Lohmeyer A., (2003): *Bereitstellung von Validierungsdaten für Geruchsausbreitungsmodelle und Naturmessungen* – Ingenieurbüro Lohmeyer, Karlsruhe, Germany, 187pp
- Baek B., Todd R., Cole N., Koziel J. (2006): *Ammonia and hydrogen sulphide flux and dry deposition velocity estimates using vertical gradient method at a commercial beef cattle feedlot*. – International Journal of Global Environmental Issues, 6(2/3):189.
- Bai M., Z. Loh, D.W. T. Griffith, D. Turner, R. Eckard, R. Edis, O.T. Denmead; G.W. Bryant, C. Paton-Walsh, M. Tonini, S.M. McGinn, D. Chen (2022): *Performance of open-path lasers and Fourier transform infrared spectroscopic systems in agriculture emissions research* – Atmos. Meas. Tech., **15**, 3593–3610, 2022
- Baik J.J., J.J. Kim (1999): *A numerical study of flow and pollutant dispersion characteristics in urban street canyon* – J. Appl. Meteor., **38**, 1576-1589
- Bailey B.N. (2017): *Numerical Considerations for Lagrangian Stochastic Dispersion Models: Eliminating Rogue Trajectories, and the Importance of Numerical Accuracy* – Bound. Layer Meteorol., **162**:43–70
- Bailey B.N., R. Stoll, E.R. Pardyjak (2018): *A Theoretically Consistent Framework for Modelling Lagrangian Particle Deposition in Plant Canopies* – Bound. Layer Meteorol., **167**:509-520
- Baker J., Norman J.M., Bland. W.L. (1992): *Field-scale application of flux measurement by conditional sampling* – Agr. Forest Meteorol., **62**, 31-52
- Baldocchi D.D., B.B. Hicks, P. Camara (1987): *A canopy stomatal resistance model for gaseous deposition to vegetated surfaces* – Atmos. Environ., **21**, 91-101
- Baldocchi D., K.T. Paw U, R.H. Shaw, R.L. Snyder (1995): *Advanced Short Course on Biometeorology and Micrometeorology* – 26 Giugno – 1 Luglio 1995, Sassari – Italia
- Baldocchi D. (1997): *Flux footprints with and over forest canopies* – Bound. Layer Meteor., **85**, 273-292
- Baldocchi D. (2003): *Assessing the eddy covariance technique for evaluating carbon dioxide exchange rates of ecosystems: past, present and future* – Global Change Biology **9**, 479-492
- Banerjee S., R. Krahf, F. Durst, C.H. Zenger (2007): *Presentation of anisotropy properties of turbulence, invariants versus eigenvalue approaches* – Journal of Turbulence, **8**, 32
- Banks R.F., J. Tiana-Alsina, J.M. Baldasano, F. Rocadenbosch, A. Papayannis, S. Solomons, C.G. Tzani (2016): *Sensitivity of boundary layer variables to PBL schemes in WRF model based on surface*

meteorological observations, lidar, and radiosondes during the Hygr-ACD campaign - Atmos. Res., **176**, 185-201

Bara B.M., D.J. Wilson, B.W. Zelt (1992): *Concentration fluctuation profiles from a water canne simulation of a ground-level release* – Atmos. Environ., **26A**, 1053-1062

Barad (1958) M.L.: *Project PRAIRIE GRASS, a filed program in diffusion. Vol. I* – Geophysical Research Directorate GRD

Barbieri, L., S. T. Kral, S. C. C. Bailey, A. E. Frazier, J. D. Jacob, J. Reuder, D. Brus, P. B. Chilson, C. Crick, C. Detweiler, A. Doddi, J. Elston, H. Foroutan, J. González-Rocha, B. R. Greene, M. I. Guzman, A. L. Houston, A. Islam, O. Kemppinen, D. Lawrence, E. A. Pillar-Little, S. D. Ross, M. P. Sama, D. G. Schmale, T. J. Schuyler, A. Shankar, S. W. Smith, S. Waugh, C. Dixon, S. Borenstein and G. de Boer (2019): *Intercomparison of Small Unmanned Aircraft System (sUAS) Measurements for Atmospheric Science during the LAPSE-RATE Campaign* - Sensors, **19**, 2179

Bard Y. (1974): *Non linear parameter estimation* – Academic Press, New York, 340 pp.

Barnard J.C., H.L. Wegley, T.R. Hiester (1987): *Improving the performance of mass-consistent numerical models using optimization techniques* – J. Clim. Appl. Meteor., **26**, 675-686

Bartzis J.G., A. Sfetsos, S. Andronopoulos (2008): *On the individual exposure from airborne hazardous releases: the effect of atmospheric turbulence* – J. Hazardous Materials, **150**:76-82

Bartzis J.G., G.C. Efthimiou, S. Andronopoulos (2015): *Modelling short individual exposure from airborne hazardous releases in urban environments* – J. Hazardous Materials, **300**:182-188

Basart S., C. Pérez, S. Nickovic, E. Cuevas, J.M. Baldasano (2012): *Development and evaluation of the BSC-DREAM8b dust regional model over Northern Africa, the Mediterranean and the Middle East* - Tellus B, **64**, 18539

Bash J.O., Miller D.R. (2008): *A relaxed eddy accumulation system for measuring surface fluxes of total gaseous mercury* - J. Atmos. Ocean. Tech, 244-257

Bass P., G.J. Steeneveld, B.H. van de Wiel, A.A.M. Holtslag (2006) *Exploring self-correlation in flux-gradient relationships for stably stratified conditions* - J. Atmos. Sci., **63**, 3045-3054

Bass P., F.C. Bosveld, K. Baltink, A.A. Holtslag (2009): *A Climatology of Nocturnal Low-Level Jets at Cabauw* – J. Appl. Meteor. Clim., **48**:1627-1642

Basu S., F. Porté-Agel, E. Foufoula-Georgiou, J.F. Vinuesa, M. Pahlow (2006): *Revisited the local scaling hypothesis in stably stratified atmospheric boundary layer turbulence: an investigation of field and laboratory measurements with large-eddy simulations* – Bound. Layer Meteor., **119**, 473-500

Basu S., F. Porté-Agel, E. Foufoula-Georgiou, J.F. Inuesa, M. Pahlow (2006): *Revisited the local scaling hypothesis in stably stratified atmospheric boundary layer turbulence: an investigation of field and laboratory measurements with large-eddy simulations* – Bound. Layer Meteor., **119**, 473-500

Basu S., Holtslag A.A.M, Van de Wiel B.J.H, Moene AF. Steeneveld G. (2008): *An inconvenient “truth” about using sensible heat flux as a surface boundary condition in models under stably stratified regimes* – Acta Geophysica, 56:88-99

Basu S., P. He, A.W. DeMarco (2021a): *Parametrizing the energy dissipation rate in stably stratified flows* – Bound. Layer Meteor., **178**:167-184

Basu S., A.W. DeMarco, P. He (2021b): *On the dissipation rate of temperature fluctuations in stably stratified flows* – Environ. Fluid Mech., **21**:63-82

- Batchvarova E., Gryning S.E.(1991): *Applied model for the growth of the daytime mixed layer* - Bound. Layer Meteor., **56**, 261-274
- Batchvarova E., Gryning S.E.(1994): *An applied model for the height of the daytime mixed layer and entrainment zone* - Bound. Layer Meteor., **71**, 311-323
- Batchvarova E., X. Cai, S.E. Gryning, D. Steyn (1999): *Modelling internal boundary layer development in a region with a complex coastline* – Bound. Layer Meteor., **90**, 1-20
- Batemi S.M., D-S. Jeng, S.M. Mortazavi Naeini (2012): *Estimating soil thermal properties from sequences of land surface temperature using hybrid genetic algorithm-finite difference method* – Eng. Appl. Of Artificial Intell. **25**, 1425-1436
- Baum K., Ham J. (2009): *Adaptation of a speciation sampling cartridge for measuring ammonia flux from cattle feedlots using relaxed eddy accumulation* - Atmos. Environ., **43**, 1753-1759
- Beaubien D.J., A. Bisberg, A.F. Beaubien (1988): *Investigation in pyranometer design* – J. Of Atmos. Ocean. Tech. ,**15**, 677-686
- Baumer D., B. Vogel, F. Fiedler (2005): *A new parameterisation of motorway-induced turbulence and its application in a numerical model* – Atmos. Environ. **39**:5750–5759
- Beljaars A.C.M. (1987a): *The influence of sampling and filtering on measured wind gusts* – J. Atmos. Ocean. Tech., **4**:613-626
- Beljaars A.C.M. (1987b): *Instruments and observing methods* - Word Meteorological Organization, Report No. 31
- Beljaars A.C.M., A.M.M. Holtslag (1991): *Flux parametrization over land surfaces for atmospheric models* –J. Appl. Meteor. **30**, 327-341
- Bellasio R., R. Bianconi, S. Mosca, P. Zannetti (2017): *Formulation of the Lagrangian particle model LAPMOD and its evaluation against Kincaid SF₆ and SO₂ datasets* – Atmos. Environ. **163**:87-98
- Belušić D., I. Güttler (2010): *Can mesoscale models reproduce meandering motions?* – Q.I. R. Meteorol. Soc., **136**, 553-565
- Bendat J.S., A.G. Piersol (1986): *Random Data. Analysis and measurement procedures* – John Wiley & Sons, New York, 566 pp.
- Benedetti-Michelangeli G, Congeduti F, Fiocco G (1972): *Measurement of Aerosol Motion and Wind Velocity in the Lower Troposphere by Doppler Optical Radar*. J Atmos Sci **29**:906–910. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1972\)029<0906:MOAMAW>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1972)029<0906:MOAMAW>2.0.CO;2)
- Benedict R.P. (1969): *Fundamental of temperature, pressure, and flow measurements* – J. WileySons, New York, 353 pp.
- Benincasa F., G. Maracchi, P. Rossi (1991): *Agrometeorologia* - ed. Patron, Bologna, 426 pp.
- Benkley C.W., L.L. Schulman (1979): *Estimating estimating hourly mixing depths from historical meteorological data* – J. Appl. Meteor., **18**, 772- 780
- Benkley C.W., A. Bass (1979): *Development of mesoscale air quality simulation models: Volume 3, User's Guide to MESOPUFF model* – EPA Document 600/7-79, Research Triangle Park, North Carolina
- Bennett A. (2002): *Inverse modeling of the ocean and atmosphere* – Cambridge University Press, 234 pp.

- Bennett W, J. Wang, R.L. Bras (2008): *Estimation of global ground heat flux* – J. of Hydrometeorology, **9**, 744- 759
- Benson, P.E. (1984): *CALINE4 - a dispersion model for predicting air pollutant concentrations near roadways* - FHWA/CA/TL-84/15, California Department of Transportation, Sacramento, CA.
- Benson, P.E. (1992): *A review of the development and application of the CALINE3 and 4 models* – Atmos. Environ. **26B**:379–390.
- Berk A., P. Conforti, F.Hawes (2015): *An accelerated line-by-line option for MODTRAN combining on-the-fly generation of line center absorption with 0.1 cm⁻¹ bins and pre-computed line tails*- Proc. SPIE 9471, Algorithms and Technologies for Multispectral, Hyperspectral, and Ultraspectral Imagery XXI, 947217 (May 21, 2015); doi:10.1117/12.2177444
- R. Berkowicz, L.P. Prahm (1982a): *Sensible heat flux estimated from routine meteorological data by the resistance method* – J. Appl. Meteor., **21**, 1845-1864
- R. Berkowicz, L.P. Prahm (1982b): *Evaluation of the profile method for estimation of surface fluxes of momentum and heat* – Atmos. Environ., **22**, 2809-2819
- Berkowicz R., H.R. Olesen, U. Torp (1985): *The Danish Gaussian Air Pollution Model (OML): description, test and sensitivity analysis in view of regulatory applications* – 15th ITM on Air Pollution Modeling and its Application, St. Louis, 1985
- Bernardes M., N.L. Dias (2010): *The alignment of the mean wind and stress vectors in the unstable surface layer* – Bound. Layer Meteor., **134**, 41-59
- Beverland I.J.J, Moncrieff J.B., O’Neil D.H., Hargreaves K.J., Molne R. (1996): *Mesurements of methane and carbon dioxide fluxes from peatland ecosystems by conditional-sampling techniques*. Q. J. Roy. Meteor. Soc. **1996**, 122, 819-838
- Bertagni M.B., M. Marro, P. Salizzoni, C. Camporeale (2019): *Solution for statistical moments of scalar turbulence* – Phys. Rew. Fluids, **4**, 124701
- Bertagni M.B., M. Marro, P. Salizzoni, C. Camporeale (2020): *Level-crossing statistics of a passive scalar dispersed in a neutral boundary layer* – Atmos. Environ., **230**: 117518
- Best P., K. Lunney, C. Killip (2001): *Statistical elements of predicting the impact of a variety of odour sources* – Water Sci. & Tech., **44**, 157-164
- Beychock M. R. (1994): *Fundamentals of stack gas dispersion*. M. R. Beychock, Newport Beach, CA 92660, USA.
- Beyrich F. (1997): *Mixing height estimation from SODAR data: a critical discussion* – Atmos. Environ., **31**, 3941-3953
- Beyrich F., S.E. Gryning (1998): *Estimation of the entrainment zone depth in a shallow convective boundary layer from Sodar data* – J. Appl. Meteor., **37**, 255-268
- Bhaskaran K, Hajat S, Armstrong B, Haines A, Herrett E., Wilkinson P, Smeeth L (2011): *The effects of hourly differences in air pollution on the risk of myocardial infarction: case crossover analysis of the MI-NAP database* - BMJ 343: d5531
- Bhumralkar C.M. (1975): *Numerical experiments on the computation of ground surface temperature in an atmospheric general circulation model* – J. Appl. Meteor., **14**, 1246-1258

- Bianconi R., M. Tamponi (1993): *A mathematical model of diffusion from a steady source of short duration in a finite mixing layer* - Atmos. Environ., **27A**, 781-792
- Bier, N. (1991): *Measuring fluxes of chemical components by eddy accumulation*. In: *7th Symposium on Meteorological Observations and Instrumentation*. American Meteorological Society, Boston, MA, 1.5,
- Bilbao J., A.H. De Miguel (2007): *Estimation of daylight downward longwave atmospheric irradiance under clear-sky and all-sky conditions* - J. Appl. Meteor and Clim., **46**, 878-889
- Billesbach (2011): *Estimating uncertainties in individual eddy covariance flux measurements: a comparison of methods and a proposed new method* - Agric. Forest. Meteor., **151**, 394-405
- Biltoft C.A. (2001): *Some thoughts on local isotropy and the 4/3 lateral to longitudinal velocity spectrum ratio* - Bound. Layer Meteor., **100**, 393-404
- Bink N.J., A.G.C.A. Meesters (1997): *Comment on estimating surface heat and momentum fluxes using the Flux-variance Method above uniform and non-uniform terrain* - Bound. Layer Meteor., **84**, 497- 502
- Binkowski F.S., U. Shankar (1995): *The Regional Particulate Matter Model 1. Model description and preliminary results* - J. Geophys. Res. **100**:26191-26209
- Binkowski F.S. (1999): *Aerosol in Models-3*. - Technical Report 600/R-99/030, EPA.
- Bisignano A., B.J. Devenish (2015): *A Model for Temperature Fluctuations in a Buoyant Plume* - Bound. Layer Meteorol. **157**:157-172
- Bjorklund J.D., J.F. Browers (1982): *User's instructions for the SHORTZ and LONGZ computer programs* - US-EPA-903/9-82-004
- Blackadar (1957): *Boundary Layer wind maxima and their significance in nighttime drainage winds* - Bull. Amer. Meteor. Soc., **38**:283-290
- Blackadar A.K. (1962): *The vertical distribution of wind and turbulence exchange in a neutral atmosphere* - J. Geophys. Res. **67**, 3095-3102
- Blackadar A.K. (1978): *Modeling pollutant transfer during daytime convection* - In: Preprints, Fourth Symp. On Atmospheric Turbulence, Diffusion, and Air Quality Am. Meteor. Soc. Reno, NV, pp. 443-447
- Blackadar A.K. (1997): *Turbulence and Diffusion in the Atmosphere* - Springer, New York, 185 pp.
- Blumel K. (1999): *A simple formula for estimation of the roughness length for heat transfer over partly vegetated surfaces* - J. Applied. Meteor., **38**, 814- 829
- Bocquet F., D. Helmig, B. A. Van Dam, C.W. Fairall (2011): *Evaluation of the flux gradient technique for measurement of ozone surface fluxes over snowpack at Summit, Greenland* -Atmos. Meas. Tech., **4**, 2305-2321, 2011
- Boers R., E.W. Eloranta, R.L. Coulter (1984): *Lidar observation of Mixed Layer Dynamics: test of parameterized entrainment models of mixed layer growth rate* - J.Clim.Appl. Meteor., **23**, 247-266.
- Boers R, E.W. Eloranta (1986): *LIDAR measurements of the atmospheric entrainment zone and the potential temperature jump across the top of the mixed layer* - Bound. Layer Meteor., **34**, 357-375
- Boehm M.T., D.E. Aylor (2005): *Lagrangian stochastic modeling of heavy particle transport in the convective boundary layer* - Atmos. Environ. **39**: 4841-4850
- Bohren C.F., E.E. Clothiaux (2006): *Fundamentals of atmospheric radiation* - Wiley-VCH Verlag

GmbH&Co.KGaA, Weinheim, pp. 472

Bolinus D.J., A. Jahnke, M. MacLeod (2016): *Comparison of eddy covariance and modified Bowen ratio methods for measuring gas fluxes and implications for measuring fluxes of persistent organic pollutants* - Atmos. Chem. Phys., **16**:5315–5322

Bonacquisti V., G.R. Casale, S. Palmieri, A.M. Siani (2006): *A canopy layer model and its application to Rome* – Sci. Total Environ., **364**, 1-13

Bonino G., P. Trivero (1982): *Stabilità termodinamica dello strato limite planetario: studi radioacustici* - CNR, Progetto Finalizzato Promozione della Qualità dell'Ambiente

Borgas M.S., B.L. Sawford (1991): *The small-scale structure of acceleration correlations and its role in the statistical theory of turbulent dispersion*. – J. Fluid Mech., **228**, 295-320

Borgas M.S., B.L. Sawford (1994): *A family of stochastic two-particle models for dispersion in isotropic homogeneous stationary turbulence* – J. Fluid. Mech., **279**:66-99

Borgas M.S., M. S., Flesch, T. K., Sawford, B. L. (1997): *Turbulent Dispersion with Broken Reflectional Symmetry*, J. Fluid Mech. **332**, 141–156.

Borgas M.S. (2000): *The use of peak-to-Mean ratios* – Clean Air2000 OSIG/MODSIG Workshop

Borghi S., G. Corbetta, L. De Biase (2000): *A heat island model for large urban areas and its application to Milan* – Il Nuovo Cimento C, **23**, 547-566

Boris J.P., D.L. Book (1973): *Flux corrected transport. SHASTA, a fluid transport algorithm that works* – J. Comput. Phys., **11**:38-69

Bornstein R., Pechinger U., R. Miller (1987): *Modeling the polluted coastal urban environment Vol. 1: The PBL* – EPRI EA-5091 Electric Power Research Institute

Borrego C., A.M. Costa, J. Ginja, M. Amorim, M. Coutinho, K. Karatzas, Th. Sioumis, N. Katsifarakis, K. Konstantinidis, S. De Vito, E. Esposito, P. Smith, N. André, P. Gérard, L.A. Francis, N. Castell, P. Schneider, M. Viana, M.C. Minguillon, W. Reimringer, R.P. Otjes, O. von Sicard, R. Pohle, B. Elen, D. Suriano, V. Pfister, M. Prato, S. Dipinto, M. Penza (2016): *Assessment of air quality microsenors versus reference methods: The EuNetAir joint exercise* - Atmos. Environ. **147**:246-263

Bott A. (1989): *A positive definite advection scheme obtained by nonlinear renormalization of the advective fluxes* – Mon. Weather Rev., **117**, 1006-1015

Bott A. (1992): *Monotone flux limitation in the area-preserving flux form advection algorithm* – Mon. Weather Rev., **120**, 2592-2602

Bottema M. (1997): *Urban roughness modelling in relation to pollutant dispersion* – Atmos. Environ., **31**, 3059-3075

Bougeault P. (1981): *Modeling the trade-wind cumulus boundary layer. Part 2: A high-order dimensional model* – J. Atmos. Sci., **38**: 2429-2439

Bougeault P. (1983): *A non-reflective upper boundary conditions for limited-height hydrostatic models* – Mon. Wea. Rev., **111**, 420-429

Bougeault P. (1985): *The diurnal cycle of the marine stratocumulus layer. A higher order model study* – J. Atmos. Sci., **42**: 2826-2843

Bougeault P., P. Lecarrère (1989): *Parameterization of orography-induced turbulence in a mesobeta-scale*

model – Mon. Wea. Rev., **117**, 1872-1890

Bowen A.J., H.W. Teunissen (1986): *Correction factors for the directional response of Gill propeller anemometer* – Bound. Layer Meteor., **37**, 407-413

Bowling D.R., A.C. Delany, A.A. Turnipseed, D.D. Baldocchi, R.K. Monson (1999): *Modification of relaxed eddy accumulation technique to maximize measured scalar mixing ratio differences in updraft and downdraft* – J. Geophys. Res., **104**, 9121-9133

Bowling D.R., Pataki D.E., Ehleringer J.R. (2003a): *Critical evaluation of micrometeorological methods for measuring ecosystem-atmosphere isotopic exchange of CO₂* – Agr. Forest Meteorol., **116**, 159-179

Bowling D.R., Sargent S.D., Tanner B.D., Ehleringer J.R. (2003b): *Tunable diode laser absorption spectrometry for stable isotope studies of ecosystem-atmosphere CO₂ exchange* – Agric. Forest Meteorol., **118**, 1-19

Box G.E., G.M. Jenkins (1976): *Time Series Analysis: forecasting and control – Revised Edition* – Holden-Day, Oakland, CA, 575 pp.

Braam M., A.F. Moene, F. Beyrich, A.A.M. Holtslag (2014): *Similarity relations for CT2 in the unstable atmospheric surface layer: dependence on regression approach, observation height and stability range* – Bound. Layer Meteor., **153**, 63-87

Bradley E.F. (1968): *A micrometeorological study of velocity profiles and surface drag in the region modified by a change in surface roughness* – Quart. J. Roy. Meteor. Soc. **94**, 361-379

Bradley, Stuart. Atmospheric Acoustic Remote Sensing: Principles and Applications. CRC Press, 2007.

Brett, A.C., S.E. Tuller (1991): *Autocorrelation of hourly wind speed observations*. J. Appl. Meteor., **30**, 823-833.

Briant R., C. Seigneur, M. Gadrat, C. Bugajny (2013): *Evaluation of roadway Gaussian plume models with large-scale measurement campaigns* -Geosci. Model Dev., **6**, 445-456, 2013

Briere P. (1981): *Energetics of daytime sea-breeze circulation as determined from a two-dimensional, third-order turbulence closure model* – J. Atmos. Sci., **44**: 1455-1474

Briggs G.A. (1965): *A Plume Rise Model Compared with Observations* – J. of Air Pollution Control Ass. **15**:433-438,

Briggs G.A. (1969): *Plume Rise* - US. ATOMIC ENERGY COMMISSION Division of Technical Information

Briggs G.A. (1973): *Diffusion estimation for small emissions, in environmental research laboratories*. - Air Resources Atmospheric Turbulence and Diffusion Laboratory 1973 Annual report USAEC ATDL-106 NOAA

Briggs G.A. (1975): *Plume Rise predictions. Lectures on Air Pollution and Environmental Impact Analyses* -Workshop Proceeding, Boston, Massachusetts. September 29-October 3, pp. 59-111, American Meteorological Society, Boston, Massachusetts

Briggs G.A. (1984): *Plume rise and buoyancy effects* – Capitolo 8 in: Atmospheric Science and Power Production, D. Randerson, Ed. DOE/TIC-27601, US Department of Energy

Briggs G.A. (1985): *Analytical parameterization of diffusion: the convective boundary layer* - J. Climate Appl. Meteor. **24**, 1167-1186

- Briggs G.A. (1988): *Analysis of diffusion field experiments* - in: *Lectures on Air Pollution Modeling*, ed. A. Venkatram e J.C. Wyngaard, American Meteorological Society, Boston 390 pp.
- Brock F.V., S.J. Richardson (2001): *Meteorological measurement systems* – Oxford University Press, pp.290
- Broersen P.M.T. (1998): *Estimation of the Accuracy of Mean and Variance of Correlated Data* - IEEE TRANS. ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT, 47, 5, 1085
- Broersen P.M.T. (2002): *Automatic Spectral Analysis With Time Series Models* - IEEE TRANSAC. ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT, 51, 2
- Broersen P.M.T. (2003): *Automatic time series identification spectral analysis with MatLab toolbox AR-MAS* – IFAC Proceeding Volumes, Elsevier
- Brost R.A, J.C. Wyngaard (1978): A model study of the stably stratified planetary boundary layer – J.Atmos. Sci., **35**, 1427-1440
- Brost R.A, J.C. Wyngaard, D.H. Lenschow (1980): *Marine stratocumulus layers. Part II: turbulence budgets* – J. Atmos. Scie. **39**: 818-836
- Brotzge J.A., C.E. Duchon (2000): *A field comparison among a domeless net radiometer, two four-component net radiometers, and a domed net radiometer* - J. Atmos. Ocean. Tech. **17**, 1569-1582
- Brotzge J.A., K.C. Crawford (2000): *Estimating sensible heat flux from the Oklaoma Mesonet* – J. Appl. Meteor., **39**, 102- 116
- Brouwers J.J.H. (2002): *On diffusion theory in turbulence* – J. of Engineering Mathematics, **44**, 277-295
- Brown R.A. (1991): *Fluid Mechanics of the Atmosphere* – Academic Press, Inc., San Diego, 489 pp.
- Brown M.J., S.P. Arya, W.H. Snyder (1993): *Vertical dispersion from surface and elevated releases: an investigation of a non-gaussian plume model* –J. Appl. Meteor., **32**, 490- 505
- Brown R.J., R.W. Bilger (1998a): *Experiments on a reactive plume. 1: Conventional concentration statistics* – Atmos. Environ ., **32**:611-628
- Brown R.J., R.W. Bilger (1998a): *Experiments on a reactive plume. 1: Conditional concentration statistics* – Atmos. Environ ., **32**:629-6468
- Brunt D. (1932): *Notes on radiation in the atmosphere* – Q.J.R. Meteor. Soc, **58**:389-420
- Brunt A., L. Legain, P. Durand, L. Laville (2004): *A relaxed eddy accumulator for surface flux measurements on ground-based platform and aboard research vessels* – J. Atmos. Ocean. Tech., **21**, 411-427
- Brusasca G., G. Tinarelli, D. Anfossi (1992): *Particle model simulation of diffusion in low windspeed stable conditions* – Atmos. Environ. **26A**:707–723.
- Brutsaert W.(1975): *A theory for local evaporation (or heat transfer) from rough and smooth surfaces at ground level* – Water Resour. Res., **11**, 543-550
- Brutsaert W.(1984): *Evaporation into the Atmosphere: theory, history and applications* – D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 298 pp.
- Buck A.L. (1976): *The variable-path Lyman-alpha hygrometer and its operating characteristics* – Bull. Am. Meteor. Soc., **57**, 1113-1118

- Buck A.L. (1981): *New equations for computing vapour pressure and enhancement factor* – J. Applied Meteor., **20**, 1527-1532
- Burba G. (2021): *Eddy Covariance Method for scientific, regulatory and commercial applications* – LICOR Bioscience 688 pp.
- Burns S.P., J. Sun, A.C. Delany, S.R. Semmer, S.P. Oncley, T.W. Horst (2003): *A field intercomparison technique to improve relative accuracy of longwave radiation measurements and an evaluation of CASE-99 pyrgeometer data quality* – J. Atmos. Ocean. Tech. **20**, 5348-361
- Busch N.E., O. Christensen, L. Kristensen, L. Lading, S.E. Larsen (1982): *Cup, Vanes, propellers and laser anemometers* – in Air-Sea interaction: instruments and methods ed. by F. Dobson, L. Hasse, R. Davis, Plenum Press, New York, 801 pp.
- Businger J.A., J.C. Wyngaard, Y. Izumi, E.F. Bradley (1971): *Flux-profile relationships in atmospheric surface layer* – J. Atmos. Sci., **28**, 181-189
- Businger J.A., S.P. Oncley (1990): *Flux measurements with conditional sampling* – J. Atmos. Ocean. Tech., **7**, 349-352
- Businger J.A. (1982): *Equations and concepts* – in: Atmospheric Turbulence and Air Pollution (F.T.M. Nieuwstadt e van Dop, ed.), Reidel Publishing Company, Dordrecht, Olanda, 358 pp.
- Buzorius G., Rannik U., Nilsson D., Kulmala M. (2001): *Vertical fluxes and micrometeorology during aerosol particle formation events* - Tellus, **53B**, 394–405
- Businger J.A., S.P.S. Arya (1974): *Heights of mixed layer in the stable, stratified planetary boundary layer* – Adv. Geophys., **18A**, 73-92
- Byun D.W. (1990): *On analytical solutions of flux-profile relationships for atmospheric surface layer* – J. Appl. Meteor., **29**, 652-657

C

- Calori G., Clemente M., De Maria R., Finardi S., Lollobrigida F., Tinarelli G. (2006): *Air quality integrated modelling in Turin urban area* – Environ. Modelling and Software, **21/4**, 468-476
- Cancelli C. (2005): *Fluidodinamica ambientale: equazioni e proprietà fondamentali* – Politecnico di Torino, Otto ed. 306 pp.
- Candy J.V. (1988): *Signal Processing: the modern approach* – McGraw-Hill, NY, 386pp.
- Canuto V.M., F. Minotti (1993): *Stratified turbulence in the atmosphere and oceans: a new sub-grid model* – J. Atmos. Sci., **50**, 1925-1935
- Canuto V.M., Cheng Y., Howard A.M., Esau I.N. (2008) *Stably stratified flows: a model with no Ri(cr)*. J Atmos. Sci., **65**:2437–2447
- Cao Z., J. Ma (2005): *An application of the variational method to computation of sensible heat flux over a deciduous forest* – J. Appl. Meteor., **44**, 144- 152
- Cao Z., J. Ma (2009): *A variational method for computation of sensible heat flux over the arctic sea ice* – J. Atmos. Ocean. Tech., **26**, 838-845
- Carl D.M., T.C. Tarbell, H.A. Panofsky (1973): *Profiles of wind and temperature from towers over homogeneous terrain* – J. of Atmos. Sci., **30**, 788- 794

- Carlsaw H.S., J.C. Jaeger (1986): *Conduction of heat in solids* – Clarendon, Oxford, 510 pp.
- Carson D.J. (1973): *The development of a dry inversion-capped convectively unstable boundary layer* - Quart. J.R. Met. Soc., **99**, 450-467
- Carson D.J., F.B. Smith (1974): *Thermodynamic model for the development of a convectively unstable boundary layer* – Advances Geophys. **18A**, Academic Press, New York. 111-124 pp.
- Carter W.P.L., 1988, *Documentation of a gas phase photochemical mechanism for use in airshed modeling*, Technical Report, CARB
- Carter W.P.L. (1990): *A detailed mechanism for gas-phase atmospheric reactions of organic compounds* – Atmos. Environ, **24A**:481-518
- Carter W.P.L., 2000a, *Documentation of the SAPRC-99 chemical mechanism for VOC reactivity assessment*, Final Report to CARB.
- Carter W.P.L., 2000b, *Implementation of the SAPRC-99 chemical mechanism into the models-3 framework*, Report to EPA
- Carter W.P.L. (2010): *Development of the SAPRC-07 chemical mechanism* – Atmos. Environ, **44**:5324-5335
- Carvalho, J.C., M.T.M.B de Vilhena (2005): Pollutant dispersion simulation for low wind speed condition by the ILS method – Atmos. Environ. **39**:6282–6288
- Casasanta G., R. Sozzi, I. Pentenko, S. Argentini (2021): *Flux-Profile relationships in the Stable Boundary Layer – A critical discussion* – Atmosfere, **12**, 1197
- Casasanta G., R. Sozzi, S. Finardi, A.D. Di Giosa, L. Bennati, A. Amoroso, S. Listrani, S. Argentini (2022): *A Simple and Practical Methodology for Monitoring the Peak Concentration of Odorous Gases in Air* - Chemical Engineering Transactions, **95**, 31-36
- Cassiani M., U. Giostra (2002): *A simple and fast model to compute concentration moments in aa convective boundary layer* – Atmos. Environ., **36**, 4717-4724
- Cassiani M., P. Franzese, U. Giostra (2005a): *A PDF micro mixing model of dispersion for atmospheric flow. Part I: development of the model, application to homogeneous turbulence and to neutral boundary layer* – Atmos. Environ., **39**, 1457-1469
- Cassiani M., P. Franzese, U. Giostra (2005b): *A PDF micro mixing model of dispersion for atmospheric flow. Part II: application to convective boundary layer* – Atmos. Environ., **39**, 1471-1479
- Cassiani M., P. Franzese, J.D. Albertson (2009): *A coupled Eulerian and Lagrangian mixing model for intermittent concentration time series* – Physics Fluid **21**, 085105
- M. Cassiani (2013): *The Volumetric Particle Approach for Concentration Fluctuations and Chemical Reactions in Lagrangian Particle and Particle-grid Models*. Bound. Layer Meteor., **146**:207-233
- Cassiani M., A. Stohl, J. Brioude (2015): *Lagrangian Stochastic Modelling of Dispersion in the Convective Boundary Layer with Skewed Turbulence Conditions and a Vertical Density Gradient: Formulation and Implementation in the FLEXPART Model* – Bound. Layer Meteor., **154**: 367-390
- Cassiani M., M. B. Bergagni, M. Murro, P. Salizzoni (2020): *Concentration fluctuations from localized atmospheric releases* – Bound. Layer Meteor. **177**:461-510
- Castellvi F. (2004): *Combining surface renewal analysis and similarity theory: A new approach for*

estimating sensible heat flux - Water Resour. Res., **40**, W05201

Castellví F., P.J. Perez, M. Ibañez (2002): *A method based on high-frequency temperature measurements to estimate the sensible heat flux avoiding the height dependence* - Water Resour. Res., **38**, N. 6, 1084

Castellví F., R.L. Snyder, D.D. Baldocchi, A. Martinez-Cob (2006): *A comparison of new and existing equations for estimating sensible heat flux using surface renewal and similarity concepts* - Water Resour. Res., **42**, W08406

Castellví F., R. L. Snyder, D.D. Baldocchi (2008): *Surface Energy-balance closure over rangeland grass using the eddy covariance methods and surface renewal analysis* - Agric. Forest Meteorol., **148**, 1147-1160

Castellví F., R. L. Snyder (2009): *Combining the dissipation method and surface renewal analysis to estimate scalar fluxes from the time traces over rangeland grass near Ione (California)* - Hydrol. Processes, **23**, 842-857

Castellví F., R. L. Snyder (2010): *A new procedure based on Surface Renewal analysis to estimate sensible heat flux: a case study over grapevines* - J. Hydrometeor., **11**, 496-508

Castellví F. (2013): *A method for estimating the sensible heat flux in the inertial sub-layer from high-frequency air temperature and averaged gradient measurements* - Agric. Forest Meteorol. **180**: 68– 75

Castellví F., P. Gavilan, M.P. Gomzales-Dungo (2014): *Combining the bulk transfer formulation and surface renewal analysis for estimating the sensible heat flux without involving the parameter kB-1* - Water Resour. Res., **50**, 8179-8190

Castellví F., C. Cammalleri, G. Ciraolo, A. Maltese, F. Rossi (2016): *Daytime sensible heat flux estimation over heterogeneous surfaces using multitemporal land-surface temperature observations* - Water Resour. Res., **52**, 3457-3476

Caughey S.J. (1982): *Observed characteristics of the atmospheric boundary layer* - in Proceeding di: Atmospheric Turbulence and Air Pollution (F.T.M. Nieuwstadt e van Dop, ed.), Reidel Publishing Company, Dordrecht, Olanda, pp. 107-158

Caughey S.J., J.C. Wyngaard (1979): *The turbulent kinetic energy budget in convective conditions* - Q. J. Roy. Meteor. Soc., **105**, 231-239

Caughey S.J., J.C. Wyngaard, J.C. Kaimal (1979): *Turbulence in the evolving stable boundary layer* - J. Atmos. Sci., **36**, 1040-1052

Caughey S.J., S.G. Palmer (1979): *Some aspects of turbulence structure through the depth of the convective boundary layer* - Quart. J. Roy. Meteor. Soc., **105**, 811-827

Caughey S.J., K. Kitchen, J.R. Leighton (1983): *Turbulence structure in convective boundary layers and implications for diffusion* - Bound. Layer Meteorol., **25**, 345-352

Causon D.M., C.G. Mingham (2010): *Introductory Finite Difference Method for PDEs* - Bookboon.com

Cautenet G., M. Legrand, Y. Coulibaly (1986): *Computation of ground surface conduction heat flux by Fourier analysis of surface temperature* - J. Clim. And Appl. Meteorol., **25**, 277-283

Cava D., L. Mortarini, U. Giostra, R. Richiardone, D. Anfossi (2017): *A wavelets analysis of low-wind-speed submeso motions in a nocturnal boundary layer* - Q.J.R. Meteorol. Soc., **143**, 661-669

Cava D., L. Mortarini, D. Anfossi, U. Giostra (2019a): *Interaction of submeso motions in the Antarctic Stable Boundary Layer* - Bound. Layer meteorol., **171**, 151-173

- Cava D., L. Mortarini, U. Giostra, O. Acevedo, G. Katul (2019b): *Submeso motions and intermittent turbulence across a nocturnal low-level Jet: a self-organized criticality analogy* – Bound. Layer meteor., **172**, 17-43
- Cavaliere A., F. Carotenuto, F. Di Gennaro, B. Gioli, G. Gualtieri, F. Martelli, A. Matese, P. Toscano, C. Vagnoli, A. Zaldei (2018): *Development of Low-Cost Air Quality Stations for Next Generation Monitoring Networks: Calibration and Validation of PM2.5 and PM10 Sensors* - Sensors, **18**, 2843
- Cerni T.A. (1994): *An infrared hygrometer for atmospheric research and routine monitoring* - J. Atmos. And Ocean. Tech., **11**, 445-462
- Cesaroni G., C. Badaloni, C. Gariazzo, M. Stafoggia, R. Sozzi, M. Davoli, F. Forastiere (2013): *Long-term exposure to urban air pollution and mortality in a cohort of more than a million adults in Rome* – Environ. Health Perspec., **121**, 324-331
- Chatwin P.C., P.J. Sullivan (1990): *A simple and unifying physical interpretation of scalar fluctuation measurements from many turbulent shear flows* – J. Fluid Mech. **212**:533-556
- Chadwick R.B., E.E. Gossard (1985): *Radar probing and measurement of the Planetary Boundary Layer: scattering from refractive index irregularities* - in Probing the Atmospheric Boundary Layer, American Meteorological Society, Boston, MA
- Chamberlain A.C. (1953): *Aspects of travel and dispersion of aerosol and vapour clouds* – UKAEA Rep. AERE-HP/R-126A, Harwell, Berkshire, England
- Champagne F.H., C.A. Friehe, J.C. LaRue (1977): *Flux measurements, flux estimation techniques, and fine-scale turbulence measurements in the unstable surface layer over land* – J. Atmos. Sci., **34**, 515-530
- Chan T.L., G. Dong, C.W. Leung, C.S. Cheung, W.T. Hung (2002): *Validation of a two-dimensional pollutant dispersion model in isolated street canyon* – Atmos. Environ., **36**:861-872
- Chang S., D. Hahn, C-H. Yang, D. Norquist, M. Ek (1999): *Validation study of CAPS model land scheme using the 1987 Cabaw/PILP dataset* – J. Appl. Meteor., **38**, 405-422
- Charnock H. (1955): *Wind stress on a water surface* - Q.J. Roy. Meteor. Soc., **81**, 639-640
- Charuchittipan D., J.D. Wilson (2009): *Turbulent Kinetic Energy Dissipation in the Surface Layer* – Bound.-Layer Meteorol. **132**:193–204
- Charuchittipan D., W. Babel, M. Mauder, J-P. Leps, T. Foken (2014): *Extension of the averaging time in Eddy-Covariance measurements and its effect on the energy balance closure* - Bound. Layer Meteor., **152**, 303-327
- Chen C. (1991): *A nested grid, nonhydrostatic, elastic model using a terrain-following coordinate transformation: the radiative-nesting boundary conditions* – Mon. Weather Res., **119**, 2852-2869
- Chen F., J. Dudhia (2001): *Coupling an advanced land surface-hydrology model with the Penn State-NCAR MM5 modeling system. Part I: model implementation and sensitivity* – Mon. Wea Res., **129**, 569- 585
- Chen W., M.D. Novak, T.A. Black, X. Lee (1997a): *Coherent eddies and temperature structure functions for three contrasting surfaces. Part I: ramp model with finite microfront time* – Bound. Layer Meteor., **84**, 99-123
- Chen W., M.D. Novak, T.A. Black, X. Lee (1997b): *Coherent eddies and temperature structure functions for three contrasting surfaces. Part II: Renewal model for sensible heat flux* – Bound. Layer Meteor., **84**, 125-147

- Cheney N.R., J.A. Businger (1990): *An accurate fast response temperature system using thermocouples* - J. Atmos. Ocean. Tech. **7**, 504- 516
- Cheng Y., M.V. Canuto, A.M. Howard (2002): *An improved model for the turbulent PBL* - J. Atmos. Sci., **59**, 1550-1565
- Cheng Y, W. Brutsaert (2005): *Flux-profile relationships for wind speed and temperature in the stable atmospheric boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **114**, 519-538
- Chiba O. (1997): *Variability of the sea-breeze front from SODAR measurements* - Bound. Layer Meteor., **82**, 165-174
- Chino M. (1992): *Manual of suite of computer codes EXPRESS* - JAERI - M92-082, Japan Atomic Energy Research Institute
- Choi W., I.C. Faloona, M. McKay, A.H. Goldstein, B. Baker (2011): *Estimating the atmospheric boundary layer height over sloped, forested terrain from surface spectral analysis during BEARPEX* – Atmos. Chem. Phys., **11**, 6837-6853
- Chock D.P. (1978): *A simple line-source model for dispersion near roadways* – Atmos. Environ. **12**, 823-829.
- Chock D.P., A.M. Dunker (1983): *A comparison of numerical methods for solving the advective equation* – Atmos. Environ., **17**:11-24
- Chock D.P. (1985): *A comparison of numerical methods for solving the advective equation. II* – Atmos. Environ., **19**:571-586
- Chock D.P. (1991): *A comparison of numerical methods for solving the advective equation. III* – Atmos. Environ., **25A**:853-871
- Chock D.P., S. Winkler (1994a): *A particle grid air quality modeling approach. 1: The dispersion aspect* – J. Geophys. Res. **99**:1019-1031
- Chock D.P., S. Winkler (1994a): *A particle grid air quality modeling approach. 2: Coupling with chemistry* – J. Geophys. Res. **99**:1033-1041
- Choi, K.S. and Lumley, J.L. (2001): *The return to isotropy of homogeneous turbulence* - Journal of Fluid Mechanics, 436, 59–84.
- Chou Ming-Dah, Kyu-Tae Lee (1996): *Parameterizations for the absorption of solar radiation by water vapour and ozone* – J. Atm. Sci, **53**, 1203-1208
- Chowdhury B., P.K. Karamchandani, R.I. Sykes, D.S. Henn, E. Knipping (2015): *Reactive puff model SCI-CHEM: Model enhancements and performance Studies* – Atmos. Environ. **117**: 242-258
- Christensen O., L.P. Prahm (1976): *A pseudo-spectral model for dispersion of atmospheric pollutants* – J. Appl. Meteor., **15**:1284-1294
- Christensen C.S., Hummelshoj P., Jensen N.O., Larsen B., Lohse C. and co-authors. (2000): *Determination of the terpene flux from orange species and Norway spruce by relaxed eddy accumulation* - Atmos. Environ., **34**, 3057-3067
- Ciardini V., L. Caporaso, R. Sozzi, I. Petenko, A. Bolignano, M. Morelli, D. Melas, S. Argentini (2019): *Interconnections of the urban heat island with the spatial and temporal micrometeorological variability in Rome* - Urban Climate **29**, 100493

- Ciccioli P., et. al. (2003): *Relaxed eddy accumulation, a new technique for measuring emission and deposition fluxes of volatile organic compounds by capillary gas chromatography and mass spectrometry* - J. of Chromatography A, 985, 283-296
- Cierco F.X., L. Soulhac, P. Salizzoni, P. Méjean, G. Lamaison (2012): *Modelling concentration fluctuations for operational purposes* – Int. J. Environ. and Poll., **48**, 78-86
- Cimorelli, A. J., S. G. Perry, R. F. Lee, R. J. Paine, A. Venkatram, J. C. Weil, and R. B. Wilson (1996): *Current progress in the AERMIC model development program. Preprints - 89th Annual Meeting Air and Waste Management Association*, Pittsburgh, PA, Air and Waste Management Association, 1–27.
- Cimorelli A.J., S.G. Perry, A. Venkatram, J.C. Weil, R.J. Paine, R.B. Wilson, R.F. Lee, W.D. Peters, R. W. Brode (2005): *AERMOD: A Dispersion Model for Industrial Source Applications. Part I: General Model Formulation and Boundary Layer Characterization* – J. Appl. Meteor., **44**:682-693
- Cimorelli A.J., S.G. Perry, A. Venkatram, J.C. Weil, R.B. Wilson, R.F. Lee, W.D. Peters, R. W. Brode, J.O. Paumier, J. Thurman (2021): *AERMOD: model formulation and evaluation* – US-EPA-454/B-21-003
- Clapp L.J., M.E. Jenkin(2001): *Analysis of the relationship between ambient levels of O₃, NO₂ and NO as a function of NO_x in the UK* -Atmos. Environ. **35**:6391–6405
- Clarke R., A. Dyer, R. Brook, D. Reid, . Troup (1967): *The Wangara Experiment: boundary layer data* – Division of Meteorological Physics Technical paper 19. Commonwealth Scientific and Industrial Research organization (CSIRO), Australia (1971)
- Clawson K.L., Carter R.G., Lacroix D.J., Biltoft C.A., Hukari N.F., Johnson R.C., Rich J.D., Beard S.A., Strong T. (2005): *Joint Urban 2003 (JU03) Atmospheric Tracer Field Tests* - NOAA Technical Memorandum OAR ARL-254, 238 pp.
- Coantic M., C.A. Friehe (1982): *Slow-response humidity sensors* - in “Air-Sea interaction Instruments and methods, F. Dobson, L. Hasse, R. Davis ed., Plenum Press, New York, 801 pp.
- Cobos D.R., Baker J.M., Nater E.A. (2002): *Conditionall sampling for measuring mercury vapour fluxes* - Atmos. Environ., **36**, 4309-4321
- Cohen J.E., A.M. Reynolds (2000): *Parameterization of the Two-Point Velocity Correlation Function in a Two-Particle Lagrangian Stochastic Model and Its Effect on the Prediction of Concentration Variances due to a Line Source* – J. Appl. Meteor. **39**:1762-1769
- Cohn S.A., W.M. Angevine (2000): *Boundary layer height and entrainment zone thickness measured by lidars and wind-profiling radars* – J. Appl. Meteor., **39**, 1233-1247
- Cole H.S., J.E. Summerhays (1979): *A Review of Techniques Available for Estimating Short-Term NO₂ concentrations* – J.A.P.C. A. **29**:812-817,
- Collineau S., Y. Brunet (1993a): *Detection of turbulent coherent motions in a forest canopy. Part I: wavelet analysis* - Bound. Layer Meteor., **65**, 357-379
- Collineau S., Y. Brunet (1993b): *Detection of turbulent coherent motions in a forest canopy. Part II: time-scales and conditional averages* - Bound. Layer Meteor., **66**, 49-73
- Comerón A., C. Muñoz-Porcar, F. Rocadenbosch, A. Rodríguez-Gómez, M. Sicard (2017): *Current Research in Lidar Technology Used for the Remote Sensing of Atmospheric Aerosols* - Sensors, **17**, 1450
- Conte S.D., C. de Boor (1983): *Elementary Numerical Analysis. An algorithmic Approach.* – McGraw-Hill, 432 pp.

Corbett J.O. (1981): *The validity of source-depletion and alternative approximation methods for a Gaussian plume subject to dry deposition* – Atmos. Environ., **15**:1207-1213

Corbett A., Smith, B. A (2022): *Study of a Miniature TDLAS System Onboard Two Unmanned Aircraft to Independently Quantify Methane Emissions from Oil and Gas Production Assets and Other Industrial Emitters* - Atmosphere 2022, 13, 804

Corripio J, (2003): *Vectorial algebra algorithms for calculating terrain parameters from DEMs and solar radiation modelling in mountainous terrain* – Int. J. Geographical Infor. Scie., **17**, 1-23

Corrsin S. (1963): *Estimation of the relation between Eulerian and Lagrangian scales in large Reynold's number turbulence* – J. Atmos. Sci., **20**, 115

Coulter R. (1979): *A comparison of three methods for measuring mixing-layer height* – J. Appl. Meteor., **18**, 1495-1499

Crawford T.M., C.E. Duchon (1999): *An improved parameterization for estimating effective atmospheric emissivity for use in calculating daytime downwelling longwave radiation* – J. Appl. Meteor., **38**, 474- 480

Crawford T.M, H.B. Bluestein (2000): *An operational, diagnostic surface energy budget model* – J. Appl. Meteor., **39**, 1196- 1217

Crewell S., Wendisch M., Löhnert, U. (2021): *Passive Solar and Microwave Spectral Radiometers*. In: Foken, T. (eds) Springer Handbook of Atmospheric Measurements. Springer Handbooks. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52171-4_29

Crosman E.T., J..D. Horel (2010): *Sea and land breezes: a Review of numerical studies* – Bound. Layer Meteor., **137**, 1-29

Crowley W.P. (1968): *Numerical advection experiments* – Mon. Weather Rev., **96**, 1-11

Csanady (1955): *Dispersal of dust particles from elevated sources* – Austral. J. Phys, **8**, 545-550

Culf A.D., J.H.C. Gash (1993): *Longwave radiation from clear skies in Niger: a comparison of observations with simple formulas* – J. Appl. Meteor., **32**, 539-547

D

D'Allura A., Kulkarn S., Carmichael G.R., Finardi S., Adhikary B., Wei C., Streets D., Zhang Q., Pierce R.B., Al-Saadi J.A., Diskin G., Wennberg P. (2011) *Meteorological and air quality forecasting using the WRF–STEM model during the 2008 ARCTAS field campaign* – Atmos. Environ., **45**, 38, 6901-6910.

D'Allura A., Costa M. P., Silibello C. (2018): *QualeAria: European and national scale air quality forecast system performance evaluation*. - International Journal of Environment and Pollution 01/2018; 64(1/2/3):110., DOI:[10.1504/IJEP.2018.099152](https://doi.org/10.1504/IJEP.2018.099152)

Dahlberg J.A., T.F. Pedersen, P. Busche (2006): *ACCUWIND – Method for classification of the Cup Anemometers* – Risø –R-1555(RN)

Dai C., Q. Wang, J.A. Kalogiros, D.H. Lenschow, Z. Gao, M. Zhou (2014): *Determining boundary-layer height from aircraft measurements* – Bound. Layer meteor., **152**, 277-302

Daley R. (1991): *Atmospheric data analysis* – Cambridge University Press 457 pp.

Danard M. (1989): *A prognostic model for the surface temperature, height of the atmospheric boundary*

layer and surface wind – Mon. Weather Rev., **117**, 67-77

Davies H.C. (1983): *Limitations of some common lateral boundary schemes used in regional NWP models* – Mon. Wea. Rev., **111**, 1002-1012

Davis B.M., C.D. Jones, A.J. Manning, D.J. Thomson (2000): *Some field experiments on the interaction of plumes from two sources.* – Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., **126**, 1343-1366

Davis C.G., S.S. Bunker, J.P. Mutschlecner (1984): *Atmospheric transport models for complex terrain* – J. Clim. Appl. Meteor., **23**, 235-238

Davis R.E., R.A. Weller (1982): *Propeller current sensors* – in Air-Sea interaction: instruments and methods ed. by F. Dobson, L. Hasse, R. Davis, Plenum Press, New York, 801 pp.

Deardorff J.W. (1966): *The counter gradient heat flux in the lower atmosphere and in the laboratory* – J. Atmos. Sci., **23**, 503-506

Deardorff J.W. (1970): *A three-dimensional numerical investigation of the idealized planetary boundary layer* – Geophys. Fluid. Dyn., **1**, 377-410

Deardorff J.W. (1972): *Numerical investigation of neutral and unstable planetary boundary layer* – J. Atmos. Sci., **29**, 91-115

Deardorff J.W. (1974a): *Three-dimensional numerical study of the height and mean structure of a heated planetary boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **7**, 81-106

Deardorff J.W. (1974b): *Three-dimensional numerical study of turbulence in an entraining mixed layer* – Bound. Layer Meteor., **7**, 199-226

Deardorff J.W., G.E. Willis (1975): *A parameterization of diffusion into the mixed layer* – J. Appl. Meteorol., **14**, 1451-1458

Deardorff J.W. (1977): *A parameterization of ground-surface moisture content for use in atmospheric prediction models* – J. Appl. Meteor., **16**, 1182- 1185

Deardorff J.W. (1978): *Efficient prediction of ground surface temperature and moisture, with inclusion of a layer of vegetation* – J. Geophys. Res., **83**, 1889-1903

Deardorff J.W. (1979): *Prediction of convective mixed-layer entrainment for realistic capping inversion structure* – J. Atmos. Sci., **36**, 424-436

Deardorff J.W., G.E. Willis (1985): *Further results from a laboratory model of the convective planetary boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **32**, 205-236

Deardorff J.W., G.E. Willis (1988): *Concentration fluctuations within a laboratory convectively mixed layer* – in “Lectures on Air Pollution Modeling” ed. A. Venkatram e J.C. Wyngaard, Monografia American Meteorological Society, Boston, 390 pp.

De Baas A.F., H. van Dop, F.T.M. Nieuwstadt (1986): *An application of the Langevin equation for inhomogeneous conditions to dispersion in the convective boundary layer* – Quart. J. Roy. Meteor. Soc., **112**, 165- 180

De Bruin H.A.R. (1983): *A model for the Priestley-Taylor parameter α* – J. Appl. Meteor., **22**, 572-578

De Bruin H.A.R. (1994): *Analytic solutions of the equations governing the temperature fluctuation method* – Bound. Layer Meteor., **68**, 427-432

- De Bruin H.A.R., A.A.M. Holtslag (1982): *A simple parameterization of the surface fluxes of sensible and latent heat during daytime compared with the Penman-Monteith concept* - J. Appl. Meteor. **21**, 1610-1621
- De Bruin H.A.R., W. Kohsiek, Van den Hurk (1993): *A verification of some methods to determine the fluxes of momentum, sensible heat, and water vapor using standard deviation and structure parameter of scalar meteorological quantities* - Bound. Layer Meteor., **63**, 231-257
- De Bruin H.A.R., A. Verhoef (1997): *A new method to determine the zero-plane displacement* - Bound. Layer Meteor., **82**, 159-164
- De Bruin H.A.R., B.J.J.M. van den Hurk, L.J.M. Kroon (1999): *On the temperature-humidity correlation and similarity* - Bound. Layer Meteor., **93**, 453-468
- De Bruin H.A.R., O.K. Hartogensis (2005): *Variance method to determine turbulent fluxes of momentum and sensible heat in the stable atmospheric surface layer* - Bound. Layer Meteor., **116**, 385-392
- De Carlo, J.G. Slowik, D.R. Worsnop, P. Davidovits, J.L. Jimenez (2004): *Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory* - Aerosol Science and Tech., **38**:1185-1205
- DeFelice T. P. (1998): *Meteorological Instrumentation and Measurement* - Prentice Hall, Upper Saddle River, 229 pp.
- De Franceschi M., D. Zardi (2003): *Evaluation of cut-off frequency and correction of filter-induced phase lag and attenuation in eddy covariance analysis of turbulent data* - Bound. Layer Meteor., **108**, 289-303
- DeGaetano A.T. (1997): *A Quality-Control routine for hourly observations* - J. Atmos. Ocean. Tech. **14**, 308-317
- Degrazia G.A., U. Rizza, C. Mangia (1997): *Validation of the new turbulent parameterization for dispersion models in convective conditions* - Bound. Layer Meteor., **85**: 243-254
- Degrazia G.A., D. Anfossi (1998): *Estimation of the Kolmogorov constant C_0 from classical statistical diffusion theory* - Atmos. Environ., **32**, 3611-3614
- Degrazia G.A., C. Mangia, U. Rizza (1998): *A Comparison between Different Methods to Estimate the Lateral Dispersion Parameter under Convective Conditions* - J. Appl. Meteor., **37**:227-231
- Degrazia G.A., G.S. Welter, A.R. Wittwer, J. da Costa Carvalho, D.R. Roberti, O. Costa Acevedo, O.L.L. Moraes, H.F. de Campos Velho (2008): *Estimation of the Lagrangian Kolmogorov constant from Eulerian measurements for distinct Reynolds number with application to pollution dispersion model* - Atmos. Environ., **42**, 2415-2423
- De Haij M., W. Wauben, H.K. Baltink (2007): *Continuous mixing layer height determination using the LD-40 ceilometer: a feasibility study* - Royal Netherlands Meteorological Institute (KNMI)
- de Haan, P., M. W. Rotach (1995): *A puff-particle dispersion model*. Workshop on Operational Short-Range Atmospheric Dispersion Models for Environmental Impact Assessment in Europe. *Int. J. Environ. Pollut.*, **5**, 350-359.
- de Haan P., Rotach, M. W. (1998): *A Novel Approach to Atmospheric Dispersion Modelling: the Puff-Particle Model (PPM)* - Q. J. Roy. Meteorol. Soc., **124**, 2771-2792
- de Haan (1999): *On the use of density kernels for concentration estimations within particle and puff dispersion models* - Atmos. Environ., **33**: 2007-2021
- De Jong S.A.P., J.D. Slingerland, N.C. van de Giesen (2015): *Fiber optic distributed temperature sensing*

for the determination of air temperature – Atmos. Meas. Tech, **8**, 335-339

Delany A.C., S.R. Semmer (1998): *An integrated surface radiation measurement system* - J. Atmos. Ocean. Tech. **15**, 46- 53

De Ligne A., Heinesch B., Aubinet M. (2010): *New transfer function for correcting turbulent water vapour fluxes* – Bound. Layer Meteor. **137**:205-221

Demuth C. (1978): *A contribution to the analytical steady solution of the diffusion equation for line sources* – Atmos. Environ., **12**, 1255-1258

Denby B.R. (2011): *Guide on modelling Nitrogen Dioxide (NO₂) for air quality assessment and planning relevant to the European Air Quality Directive. Result of activities in the FAIRMODE Working Group 1 Version 4.6* - ETC/ACM Technical Paper 2011/15

Dentoni V., B. Grosso, F. Pinna, A. Lai, O. Bouarour (2022): *Emission of Fine Dust from Open Storage of Industrial Materials Exposed to Wind Erosion* - Atmosphere **13**, 320.

De Rooy W.C., A.A.M. Holtslag (1999): *Estimation of surface radiation and energy flux densities from single-level weather data* – J. Appl. Meteor., **38**, 526-540

Desjardins (1977): *Description and evaluation of a sensible heat flux detector* – Bound. Layer Meteor., **11**, 147-154

De Tomasi, M.M. Miglietta, M.R. Perrone (2011): *The growth of the planetary boundary layer at a coastal site: a case study* - Bound. Layer Meteor., **139**, 521-541

Detto M., N. Montaldo, J.D. Albertson, M. Mancini, G. Katul (2006): *Soil moisture and vegetation controls on evapotranspiration in heterogeneous Mediterranean ecosystem on Sardinia, Italy* – Water Resour. Res. **42**, W08419

Detto M., G.G. Katul (2007): *Simplified expressions for adjusting higher-order turbulent statistics obtained from open path gas analyzers* – Bound. Layer Meteorol. **122**:205–216

Detto M., J. Verfaillie, F. Anderson, L. Xuc, D. Baldocchi (2011): *Comparing laser-based open- and closed-path gas analyzers to measure methane fluxes using the eddy covariance method* – Agric. and Forest Meteorology **151**:1312– 1324

Dias N.L. (2018): *Smoothed Spectra, Ogives, and Error Estimates for Atmospheric Turbulence Data* – Bound. Layer Meteorol. **166**:1–29

Dias N.L., I.M Cely Toro, C.Q. Dias-Júnior, L. Mortarini, D. Brondani (2023): *The Relaxed Eddy Accumulation Method Over the Amazon Forest: The Importance of Flux Strength on Individual and Aggregated Flux Estimates* – Bound. Layer Meteor. **189**:139-161

Dickey T.D., D.V. Manov, R.A. Weller (1994): *Determination of longwave heat flux at the air-sea interface using measurements from buoy platform* - J. Atmos. Ocean. Tech. **11**, 1057-1078

Dickinson R.E. (1988): *The force-restore model for surface temperature and its generalizations* – J. Clim., **1**, 1086-1097

Dimitriades B., Dodge M. (1983): *Proceeding of the Empirical Kinetics Medeling Approach (EKMA) Validation Workshop* – EPA Report EPA-600/9-83-014

Dinar N., H. Kaplan, M. Kleiman (1988): *Characterization of concnetration fluctuations of a surface plume in a neutral boundary layer* - Bound. Layer Meteor., **45**, 157-175

- Dixon, N.S., A.S. Tomlin (2007): *A Lagrangian Stochastic Model for predicting concentration fluctuations in urban areas* – Atmos. Environ., **41**, 8114-8127
- Dobbins R.A. (1979): *Atmospheric motion and air pollution* - John Wiley&Sons, New York
- Doran J.C., T.W. Horst (1985): *An evaluation of Gaussian plume-depletion models with dual-tracer field measurements* – Atmos. Environ., **19**:939-951
- Dosio A, de Arellano J.VG., Holtslag A., Builtjes P. (2003): *Dispersion of passive tracer in buoyancy and shear-driven boundary layer* – J. Appl. Meteor., **42**: 1116-1130
- Dosio A., J. Vilà-Guerau de Aurliano, A.A.M. Holtslag (2005): *Relating Eulerian and Lagrangian statistics for the turbulent dispersion in the atmospheric convective boundary layer* – J. Atm. Science, **62**, 1175-1191
- Dosio A., J. Vilà-Guerau de Arellano (2006): *Statistics of absolute and relative dispersion in the Atmospheric Boundary Layer: a Large-Eddy Simulation study* – J. of Atmos. Sciences, **63**, 1253-1272
- Draper N.R., H. Smith (1981): *“Applied regression analysis”* – John Wiley&Sons, Inc., 709 pp.
- Draxler R.R. (1976): *Determination of atmospheric diffusion parameters* - Atmos. Environ **10**,99-105
- Draxler R.R. (1979): *Estimation vertical diffusion from routine meteorological tower measurements* – Atmos. Environ., **13**, 1559-1564
- Driedonks A.G.M. (1982): *Models and observations of the growth of the atmospheric boundary layer* – Bound. Layer Meteor. **23**, 283-306
- Driedonks A.G.M., H.Tennekes (1984): *Entrainment effects in the well-mixed atmospheric boundary layer* - Bound. Layer Meteor., **30**, 75-105
- Du S., A.Venkatram (1988): *The effect of streamwise diffusion on ground-level concentrations* – Atmos. Environ., **32**: 1955-1961
- Du S. (1997): *Universality of the Lagrangian velocity structure function constant C_0 across different kind of turbulence* – Bound. Layer Meteor., **83**, 207- 219
- Du S., Wilson J.D., E. Yee (1994) : *Probability density function for velocity in the convective boundary layer and implied trajectory models* – Atmos. Environ. **28**, 1211-1217
- Du S., D.J.Wilson, E.Yee (1999): *A stochastic time series model for threshold crossing statistics of concentration fluctuations in non-intermittent plumes* – Bound. Layer Meteor. **92**:229-241
- Du S. (2001): *A heuristic Lagrangian stochastic particle model of relative diffusion: model formulation and preliminary results* – Atmos. Environ., **35**, 1597-1607
- Duman T., G. Katul, M.B. Siqueira, M. Cassiani (2014): *A Velocity–Dissipation Lagrangian Stochastic Model for Turbulent Dispersion in Atmospheric Boundary-Layer and Canopy Flows* - Bound. Layer Meteorol. **152**:1-18
- Duplant J., Villermaux E., (2008): *Mixing by random stirring in confined mixtures* – J. Fluid Mech **617**, 51-86
- Durbin P.A. (1983): *Stochastic diffusion equations and turbulent dispersion*- NASA Reference Publication 1103
- Durran D.R. (1999): *Numerical methods for wave equations in geophysical fluid dynamics* – Springer, 465 pp

Durst F., A. Melling, and J. Whitelaw (1981): *Principles and Practices of Laser-Doppler Anemometry*.- Academic Press.

Dutton J.A. (1995): *Dynamic of Atmospheric Motion* - Dover Publications, New York, 617 pp.

Dutton J.A., H.A. Panofsky, D. Larko, H.N. Shrer, G. Stone, M. Vilaro (1980): *Statistics of wind fluctuations over complex terrain* – Final report, DOE ET-28-S-06-1110

Duynkerke P.G. (1988): *Application of the E- ϵ turbulence closure model to the neutral and stable atmospheric boundary layer* – J. Atmos. Sci., **45**, 865-880

Duynkerke P.G. (1992): *The roughness length for heat and other vegetation parameters for a surface of short grass* – J. Appl. Meteor., **31**, 579-586

Dyer A.J. (1974): *A review of flux-profile relationships* – Bound. Layer Meteor. **7**, 363-372

Dyer A.J., B.B. Hicks (1970): *Flux gradient transport of heat and watervapor in an unstable atmosphere* – Q.J.R. Meteorol., **93**, 501-508

Dyer A.J., B.B. Hicks (1982): *Kolmogorov constants at the 1976 ITCE* – Bound. Layer Meteor., **22**, 137-150

E

Easter R.C. (1993): *Two modified versions of Bott's positive-definite numerical advection scheme* – Mon. Weather Rev. **121**, 297-304

Ebert E.E., U. Schumann, R.B. Stull (1989): *Non local turbulent mixing in the convective boundary layer evaluated from large eddy simulation* - J. Atmos. Sci., **46**, 2178-2207

Ecke R. (2005): *The turbulence problem: an experimentalist's perspective* – Los Alamos Science N.29

Eckman R.M. (2008): *Comment on "Dynamical Implications of Block Averaging" by G. Treviño and E.L. Andreas* - Bound. Layer Meteorol. **127**:345–351

Edson J.B., C.W. Fairall (1998): *Similarity relationships in the marine atmospheric surface layer for terms in the TKE and scalar variance budgets* - J. Atmos. Sci., **55**, 2311-2328

EEA (2012): *Copert 4. Computer programme to calculate emissions from road transport* -European Environmental Agency

EEA (2019): *EMEP/EEA air pollutant emission inventory. Guidebook 2019. Technical guidance to prepare national emission inventories* - European Environmental Agency (2013) Tech. Report No 13/2019

Eerens HC, JD van Dam (eds.) (2000). *Grootschalige luchtverontreiniging en depositie in de Nationale Milieuverkenning 5 (Large scale air pollution and deposition in the fifth national environment outlook). RIVM (rapportnr.408129016), Bilthoven*

Efthimiou G.C., J.G. Bartzis, M. Palaiokostas (2015): *Modeling short-term maximum individual exposure from airborne hazardous releases in urban environment. Part. I: validation of a deterministic model with field experimental data* – Toxics, **3**:249-258

Efthimiou G.C., S. Andronopoulos, I. Tolias, A. Venetsanos (2016): *Prediction of upper tail of concentration distributions of a continuous point source release in urban environments* – Environ. Fluid Mech **16**, 1-23

- Egan B.A., J.R. Mahoney (1972): *Numerical modeling of advection and diffusion of urban area source pollutants* – J. Appl. Meteor., **11**:312-322
- Einaudi F., J.J. Finnigan (1993): *Wave-turbulence dynamics in the stably stratified boundary layer* – J. Atmos. Sci., **50**, 1841- 1864
- Elliott W.P. (1958): *The growth of the atmospheric internal boundary layer*- Trans. Amer. Geophys. Union, **39**, 1048-1054
- Elliott R.W, H. Watts (1972): *Diffusion of some Hydrocarbons in Air: a Regularity in the Diffusion Coefficients of a Homologous Series* - Canadian Journal of Chemistry, 50,31(1972
- Ellis R.A., J. G. Murphy, E. Pattey, R. van Haarlem, J. M. O'Brien, S. C. Herndon (2010): *Characterizing a Quantum Cascade Tunable Infrared Laser Differential Absorption Spectrometer (QC-TILDAS) for measurements of atmospheric ammonia* -Atmos. Meas. Tech., 3, 397–406, 2010
- El-Madany T.S., F. Griessbaum, G. Fratini, J-Y. Juang, S-C. Chang, O. Klemm (2013): *Comparison of sonic anemometer performance under foggy conditions* – Agri. Forest Meteor., **173**, 63-73
- Elsgolts L.E. (1981): *Equazioni differenziali e Calcolo delle Variazioni* – Editori Riuniti / Edizioni MIR 431 pp
- Emeis S., K.Schafer, C. Munkel, R. Friedl, P. Suppan (2012): *Evaluation of the interpretation of ceilometer data with RASS and radisonde data* – Bound. Layer Meteor., **143**, 25-35
- Emeis S. (2021): *Sodar and RASS*. In: Foken, T. (eds) Springer Handbook of Atmospheric Measurements. Springer Handbooks. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52171-4_23
- Endlich R.M., F. Ludwig, E.E. Uthe (1979): *An automated method for determining the mixing layer depth from lidar observations* – Atmos. Environ., **13**, 1051-1056
- Endlich R.M., F.L. Ludwig, C.M. Bhumralkar (1982): *A diagnostic model for estimating winds at potential sites for wind turbines* - j. Appl. Meteor., **21**, 1441-1454
- Enger L. (1986): *A higher order closure model applied to dispersion in convective PBL* – Atmos. Environ., **20**, 879-894
- Enger L. (1990a): *Simulation of a dispersion in moderately complex terrain – Part A. The fluid dynamic model* – Atmos. Environ., **24A**, 2431-2446
- Enger L. (1990b): *Simulation of a dispersion in moderately complex terrain – Part B. The higher order dispersion model* – Atmos. Environ., **24A**, 2447-2455
- Erbs D.G., S.A. Klein, J.A. Duffie (1982): *Estimation of the diffuse radiation fraction for hourly, daily and monthly average global radiation* – Solar Energy, **28**, 293-302
- Eresmaa, N, A. Karpinnen, S.M. Joffre, J. Rasanen, H. Talvitie (2006): *Mixing height determination by ceilometer* – Atmos. Chem. Phys., **6**, 1485-1493
- Eresmaa, J. Harkinen, S.M. Joffre, D.M. Schultz, A. Karpinnen, J. Kukkonen (2012): *a three-step method for estimating the mixing height using ceilometer data from Helsinki testbed* – J. Appl. Meteor., **51**, 2172-2187
- Esckridge R.E., J.C.R. Hunt (1979): *Highway modeling. Part I: prediction of velocity and turbulence fields in the wake of vehicles* – J. Appl. Meteor., **18**:387-400

Esckridge R.E., J.C.R. Hunt, T.L. Clarck, K.L. De Merjian (1979): *Highway modeling. Part II: advection and diffusion of SF6 tracer gas* – J. Appl. Meteor., **18**:401-412

Esckridge R.E., S.T. Rao (1986): *Turbulent diffusion behind vehicles: experimentally determined turbulence mixing parameters* – Atmos. Environ., **20**:851-860

Esplin G.J. (1995): *Approximate explicit solution to the general line source problem* – Atmos. Environ., **29**:1459-1463

Essery R. (2004): *Statistical representation of mountain shading* – Hydrol&Earth System Scie., **8**, 1045-1050

Estournel C., D. Guedalia (1987): *A new parameterization of eddy diffusivities for nocturnal boundary layer modeling* - Bound. Layer Meteor., **39**, 191-203

Etling D. (1990): *On plume meandering under stable stratification* – Atmos. Envir., **24A**, 1979-1985

Etling D. (1996): *Modelling the vertical ABL structure* – in *Modelling of atmospheric flow fields*, ed. D.P. Lalas e C. Ratto, World Scientific Publishing, Singapore, 753 pp.

Eugster W., Senn W. (1995): *A cospectral correction for measurement NO2 flux* – Bound. Layer Meteor., **74**:321-340

Evelt S.R., N. Agam, W.P. Kustas, P.D. Colaizzi, R.C. Schwartz (2012): *Soil profile method for soil thermal diffusivity, conductivity and heat flux: comparison to soil heat flux plates* – Adv. In Water Resour., **50**, 41-54

F

Fackrell J.E., A.G. Robin (1982a): *The effects of source size on concentration fluctuations in plumes* - Bound. Layer Meteorol. **22**:335–350

Fackrell J.E., A.G. Robin (1982b): *Concentration fluctuations and fluxes in plumes from point sources in a turbulent boundary layer* – J. Fluid Mech., **117**, 1-26

Fairall C.W. , S.E. Larsen (1986): *Inertial-dissipation methods and turbulent fluxes at the air-ocean interface* – Bound. Layer Meteor., **34**, 287-301

Fairall C.W., R. Markson, G.. Schacher, K.L. Davidson (1980): *An aircraft study of turbulence dissipation rate and temperature structure function in the unstable marine boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **19**, 453-469

Fairall C.W., J.B. Edson, S.E. Larsen, P.G. Mestayer (1990): *Inertial-dissipation air-sea flux measurements: a prototype system using realtime spectral computations* - J.Atmos.Oceanic Tech.,**7**, 425-453

Fairall C.W., A.B. White, J.B. Edson, J.E. Hare (1997): *Integrated shipboard measurements of the marine boundary layer* – J. atmos. Ocean. Tech, **14**, 338- 359

Falocchi M., L. Giovannini, M. de Franceschi, D. Zardi (2018): *A refinement of the Mcmillen (1988) recursive digital filter for the analysis of atmospheric turbulence* - Bound. Layer Meteor., **168**, 517-523

Famulari D., Fowler D., Hargreaves K., Milford C., Nemitz E., Sutton M.A., Weston K. (2004): *Measuring eddy covariance fluxes of ammonia using tunable diode laser absorption spectroscopy* - Water, Air and Soil Pollution., **4**: 151-158

Fecan F., B. Marticorena, G. Bergametti (1999): *Parameterization of the increase of the aeolian erosion*

threshold wind friction velocity due to soil moisture for arid and semi-arid areas – *Annales Geophys.*, **17**:194-257

Fedorov E. (1995): *Modeling the atmospheric convective boundary layer within a Zerp-Order jump approach: an extended theoretical framework* – *J. Appl. Meteor.*, **34**, 1916-1928

Fedorov E., D.V. Mironov (1999): *A model for a shear-free convective boundary layer with parameterized capping inversion structure* – *J. Atmos. Scie.*, **52**, 83-95

Ferrara R.M., B. Loubet, P. Di Tommasi, T. Bertolini, V. Magliulo P. Cellier, W. Eugster, G. Rana (2012): *Eddy covariance measurement of ammonia fluxes: comparison of high frequency correction methodologies* – *Agric. For. Meteorol.*, **158**, 30-42

Ferrara R.M., Carozzi M., Di Tommasi P., Nelson D.D., Fratini G., Bartolini T., Magliulo V., Acutis M., Rana G. (2016): *Dynamics of ammonia volatilization measured by eddy covariance during slurry spreading in north Italy* – *Agric. Forest Meteorol.*, 219:1-13

Ferrero E., D. Anfossi, G. Tinarelli, S. Trini Castelli (1997): *An intercomparison of two turbulence closure schemes and four parameterizations for stochastic dispersion models* – *Il Nuovo Cimento C*, **20**:315-329

Ferrero E., L. Mortarini (2005): *Concentration fluctuations and relative dispersion PDF* – *Atmos. Environ.*, **39**, 2135-2143

Ferrero E. L. Mortarini (2014): *Turbolenza e Dispersione* – CNR-ISAC/Università del Piemonte Orientale

Ferrero E., L. Mortarini, F. Purghè (2017): *A simple parameterization for the concentration variance dissipation in a Lagrangian Single-Particle Model* – *Bound. Layer Meteorol.*, **163**, 91-101

Ferrero E., D. Oetl (2019): *An evaluation of a Lagrangian stochastic model for the assessment of odours* – *Atmos. Environ.*, **206**, 237-246

Ferrero E., S. Alessandrini, B. Anderson, E. Tomasi, P. Jimenez, S. Meech (2019): *Lagrangian simulation of smoke plume from fire and validation using ground-based lidar and aircraft measurements* – *Atmos. Environ.* **213**:659–674

Ferrero E., A. Monor, L. Mortarini, D. Oetl (2020): *Concentration fluctuations and odor dispersion in Lagrangian models* – *Atmosphere*, **11**, 27; doi:10.3390/atmos11010027

Ferziger J.H., M. Perić (1997) : *Computational methods for Fluid Dynamics* – Springer-Verlang Berlino, 364 pp

Fichtl G.H., P. Kumar (1974): *The response of a propeller anemometer to turbulent flow with the mean wind vector perpendicular to the axis of rotation* – *Bound. Layer Meteorol.* **6**, 363-379

Fiddler M.N, I. Begashaw, M.A. Mickens, M. S. Collingwood, Z. Assefa, S. Bililign (2009): *Laser Spectroscopy for atmospheric and environmental sensing* - *Sensors*, **9**, 10447-10512

Finardi S., G. Brusasca, M.G. Morselli, T. Trombetti, F. Tampieri (1993): *Boundary-layer flow over analytical two-dimensional hills: systematic comparison of different models with wind tunnel data* – *Bound. Layer Meteorol.*, **63**, 259-291

Finkelstein P.L., P.F. Sims (2001): *Sampling error in eddy correlation flux measurements* – *J. Geophys. Res.*, **106**, 3503-3509

Finn D., B.Lamb, M.Y. Leclerc, T.W. Horst (1996): *Experimental evaluation of analytical and lagrangian surface-layer flux footprint models* – *Bound. Layer Meteorol.*, **80**, 283-308

- Finn D., Clawson, K.L., Eckman R.M., Carter R.G., Rich J.D., Strong T.W., Beard S.A., Reese B.R., Davis D., Liu H., Russel E., Gao Z., Brooks S. (2015): *Project Sagebrush Phase 1* - NOAA Technical Memorandum OAR ARL-268, 362 pp.
- Finnigan JJ, R.Clement, Y. Malhi, R. Leuning, H.A. Cleugh (2003): *A re-evaluation of long-term flux measurement techniques. Part I: Averaging and coordinate rotation* – Bound. Layer Meteor., **107**, 1-48
- Finnigan JJ (2004): *A re-evaluation of long-term flux measurement techniques. Part II: coordinate systems* – Bound. Layer Meteor., **113**, 1-41
- Finzi G., G. Brusasca (1991): *La qualità dell'aria – Modelli previsionali e gestionali* – Mason ed., 346 pp.
- Fiocco G., Smullin L.D. (1963): *Detection of Scattering Layers in the Upper Atmosphere (60–140 km) by Optical Radar*. Nature 199:1275–1276. <https://doi.org/10.1038/1991275a0>
- Fisher N.I. (1987): *Problems with the current definitions of the standard deviation of wind direction* – J. Clim. Appl. Meteor., **26**, 1522-1529
- Fisher N.I. (1993): *Statistical analysis of circular data* – Cambridge University Press, Cambridge UK, 277 pp.
- Fischer M., G. Katul, A. Noormets, G. Pozníková, J.-C. Domec, M. Orság, Z. Žalud, M. Trnka, J.S. King (2023): *Merging flux-variance with surface renewal methods in the roughness sublayer and the atmospheric surface layer* - Agricultural and Forest Meteorology 342, 109692
- Fitzmaurice J., J. Wang, R. Bras (2004): *Sensible heat flux estimated from one-level air temperature near the land surface* – Geophys. Res. Letters, **31**, L07102
- Flerchinger G.N., W. Xiao, D. Marks, T.J. Sauer, Q. Yu (1996): *Comparison of algorithms for incoming atmospheric long-wave radiation* – Water Resour. Res. **45**:W03423
- Flesch T.K, J.D. Wilson (1992): *A two-dimensional trajectory-simulation model for non-Gaussian, inhomogeneous turbulence within plant canopies* – Bound. Layer Meteor., **61**:349-374
- Flesch T.K. (1996): *The Footprint for Flux Measurements, from Backward Lagrangian Stochastic Models* - Bound. Layer Meteorol., **78**, 399–404
- Flesch T.K, J. Wilson, B. Crenna (2002): *MLCD: a short-range Atmospheric Dispersion Model for emergency response* - Contract Report. Department of Earth and Atmospheric Sciences, University of Alberta, Edmonton, Alberta
- Foken T. (2006): *50 years of the Monin-Obukhov Similarity Theory* – Bound. Layer. Meteor., **119**, 431-447
- Foken T. (2008): *Micrometeorology* – Springer, 306 pp.
- Foken Th., B. Wichura (1996): *Tools for quality assessment of surface-based flux measurements* – Agric. And Forest Meteor. **78**: 83-105
- Foken T., H. Falke (2012): *Calibration device for the krypton hygrometer KH20* – Atmos. Meas. Tech., **5**, 1861-1867
- Foken T., R. Leuning, S.R. Oncley, M. Mauder, M. Aubinet (2012): *Chapter 4. Corrections and Data Quality Control* – in Aubinet M., T. Vesala, D. Papale “Eddy Covariance. A practical Guide to Measurement and data analysis”, Springer 438 pp
- Forgan B.W. (1996): *A new method for calibrating reference and field pyranometers* – Atmos.Oceanic Tech., **13**, 638-645

- Fortuniak K, W. Pawlak, M. Siedlecki (2013): *Integral turbulence statistics over a central european city centre* – Bound. Layer Meteor., **146**, 257-276
- Foster R.C., R.A. Brown (1994): *On large-scale PBL modelling: surface wind and latent heat flux comparisons* – The Glob. Atmos. Ocean System, **2**, 199-219
- Foufoula-Georgiou E., P. Kumar Eds (1995): *Wavelets in Geophysics* – Academic Press, 373 pp
- Frank J.M., W.J. Massman, B.E. Ewers (2013): *Underestimates of sensible heat flux due to vertical velocity measurement errors in non-orthogonal sonic anemometers* – Agric. Forest Meteor., **171**, 72-81
- Franzese P., A.K. Luhar, M.S. Borgas (1999): *An efficient Lagrangian stochastic model of vertical dispersion in the convective boundary layer* - Atmos. Environ., **33**, 2337-2345
- Franzese P., M.S Borgas (2002): *A Simple Relative Dispersion Model for Concentration Fluctuations in Contaminant Clouds* – J. Appl. Meteor. **41**: 1101-1111
- Franzese P. (2003): *Lagrangian stochastic modeling of a fluctuating plume in the convective boundary layer* – Atmos. Environ., **37**, 1691-1701
- Fratini G., P. Ciccioli, A. Febo, A. Forgiione, R. Valentini (2007): *Size-segregated fluxes of mineral dust from a desert area of northern China by eddy covariance* – Atmos. Chem. Phys., **7**, 2839-2854
- Frederickson P.A., K.D. Davidson, J.B. Edson (1997): *A study of wind stress determination method from a ship and an offshore tower* – J. Atmos. Ocean. Tech, **14**, 822-834
- French A.N., J.G. Alfieri, W.P. Kustas, J.H. Prueger, L.E. Hipps, J.L. Chavez, S.R. Evett, T.A. Howell, P.H. Gowda, D.J. Hunsaker (2012): *Estimation of surface energy fluxes using surface renewal and flux variance techniques over an advective irrigated agricultural site* – Adv. Water Res., **50**, 91-105
- Frenkiel, F. N.(1953): *Turbulent Diffusion: Mean Concentration Distribution in a Flow Field of Homogeneous Turbulence* - Adv. Appl. Mech. **3**, 61–107.
- Frisch U. (1995): *Turbulence – The legacy of A.N. Kolmogorov* – Cambridge University Press, Cambridge
- Fuchs M. (1987): *Heat flux*. In: Klute A (ed) *Methods of soil analysis, part.1: Physical and mineralogical methods*. Agr. Monogr. Madison: ASA and SSSA, 957-968
- Fuehrer P.L., C.A. Friehe (2002): *Flux corrections revisited* – Bound. Layer Meteor., **102**, 415-457
- Fuentes J.D., M. Lerdau, R. Atkinson, D. Baldocchi, J.W. Bottenheim, P. Ciccioli, B. Lamb, C. Geron, L. Gu, A. Guenther, T.D. Sharkey, W. Stockwell (2000): *Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review* – Bull. Am. Meteor., Soc., **81**, 1537- 1575

G

- Gailis R.M., A. Hill, E. Yee, T. Hilderman (2007): *Extension of a fluctuating plume model of tracer dispersion to a sheared boundary layer and to a large array of obstacles* – Bound. Layer meteor., **122**, 577-607
- Galinski A.E., D.J. Thomson (1992): *Comparison of three sensible heat flux schemes*; Meteorological Office, Turbulence and diffusion note n° 205 – Bracknell
- Gallagher M.W., Clayborough R., Beswick K.M., Hewitt C.N., Owen S., Monfrieff J., Pilegaard K. (2000): *Assessment of a relaxed eddy accumulation for measurements of fluxes of biogenic volatile organic*

compounds: study over arable crops and mature forest - Atmos. Environ., 34-2887-2899

Gallant J.C., J.P. Wilson (1996): *TAPES-G: a grid-based terrain analysis program for the environmental sciences* – *Comp.&Geosciences*, **22**, 713-722

Gallice A., F. G. Wienhold, C. R. Hoyle, F. Immmler, T. Peter (2011): *Modeling the ascent of sounding balloons: derivation of the vertical air motion* - Atmos. Meas. Tech., **4**, 2235–2253

Galperin B., S. Sukoriansky, P.S. Anderson (2007): *On the critical Richardson number in stably stratified turbulence* – Atmos. Sci. Letters, **8**, 65-69

Gaman A., Rannik U., Aalto P., Pohja T., Siivola E., Kulmala M., Vesala T. (2004): *Relaxed Eddy Accumulation System for Size-Resolved Aerosol Particle Flux Measurements* - J. Atmos. Ocean. Tech., **21**, 933-943

Gao W., B.L. Li (1993): *Wavelet analysis of coherent structures at the atmosphere-forest interface* – J. Appl. Meteor., **32**, 1717-1725

Gao Z. (2005): *determination of soil heat flux in a Tibetan shgort-grass prairie* – Bound. Layer Meteor., **114**, 165- 178

Gao Z., X. Fan, L. Bian (2003): *Analytical solution to one-dimensional thermal conduction-convection in soil* – Soil Sci., **118**, 99-106

Gao Z., R. Holton, L. Wang, H. Liu, J. Wen (2008): *An improved force-restore method for soil temperature prediction* – Europ. J. of Soil. Sci.; doi: 10.1111

Gao Z., L. Wang, R. Holton (2009): *Comparison of six algorithms to determine the soil thermal diffusivity at a site in the Loess Plateau of China* – Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss., **6**, 2247-2274

Garcia C.M., P.R. Jackson, M.H. Garcia (2005): *Confidence intervals in determination of turbulence parameters* – Exp. Fluid, DOI 10.1007/s00348-005-0091-8

Gardiner C.W. (1985): *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences. Second Edition* – Springer, 442 pp

Gariazzo C., O. Hanninen, A. Amicarelli, A. Pelliccioni, C. Silibello, R. Sozzi, M. Jantunen (2011): *Integrated model for the estimation of annual, seasonal, and episode PM10 exposures of children in Rome, Italy* - Air Qual Atmos Health, DOI 10.1007/s11869-010-0128-x

Garratt J.R. (1990): *The Internal Boundary Layer – A review* – Bound. Layer Meteor. **50**, 171-203

Garratt J.R. (1992): *The Atmospheric Boundary Layer* - Cambridge University Press. , New York, 316 pp.

Garratt J.R., B.B. Hicks (1990): *Micrometeorological and PBL experiments in Australia* – Bound. Layer Meteor. **50**, 11-29

Garrett A.J. (1983): *Drainage flow prediction with an one-dimensional model including canopy, soil and radiation parameterizations* – J. Clim. Appl. Meteor., **21**, 79-91

Gary M.W., G.Z. Whitten, J.P. Killus, M.C. Dodge (1989): *A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling* – J. Geophys. Res., **94**:12925-12956

Gash J.H.C. (1986): *A note on estimating the effect of limited fetch on micrometeorological evaporation measurements* - Bound. Layer Meteor., **35**, 409-413

Gash J.H., A.D. Culf (1996): *Applying a linear detrending to eddy correlation data in real time* Bound.

Layer Meteor. **79**, 301-306

Geissbuhler P., R. Siegwolf, W. Eugster (2000): *Eddy Covariance measurements on mountain slopes: the advantage of surface-normal sensor orientation over a vertical set-up* – Bound. Layer Meteor., **96**, 371-392

Gerosa G., Cieslik S., Ballain-Denti, A. (2003): *Ozone dose to a wheat field determined by the micrometeorological approach*. - Atmos. Environ., 37:777-788

Ghahramani A., M. Zhu, R.J. Przybyla, M.P. Andersen, P.J. Galicia, T.E. Peffer, H. Zhang, E. Arens (2019): *Measuring air speed with a low-power MEMS ultrasonic anemometer via adaptive phase tracking* – IEEE Sensors J. 99

Giardina M., A. Donato, P. Buffa, D. Contini, A. Cervone, C. Lombardo, F. Rocchi (2019): *Atmospheric dry deposition processes of particles on urban and suburban surfaces: modelling and validation works* – Atmos. Environ., **214**, 116857

Gibson M, Sailor DJ (2012): *Corrections to the mathematical formulation of a backwards Lagrangian particle dispersion model*. - Boundary-Layer Meteorol 145:399–406

Gifford F.A. (1959): *Statistical properties of a fluctuating plume dispersion model* – Advances in Geophysics **6**, 117-137

Gifford F.A. (1982): *Horizontal diffusion in the atmosphere: a Lagrangian-dynamical theory* – Atmos. Environ., **16**, 505-512

Gifford F.A. (1984): *The random force theory: application to meso and large scale atmospheric diffusion* Bound. Layer Meteor., (30), 159-175

Gill G.C. (1975): *Development and use of the Gill UVW anemometer* – Bound. Layer Meteor. **8**, 475-495

Gillespie D.T. (1992): *Markov processes: an introduction for physical scientists* – Academic Press, San Diego, 565 pp.

Gillette D.A., R. Passi (1988): *Modeling dust emission caused by wind erosion* – J. Geophys. Res., **93**:14233-14242

Glendening J.W., J.A. Businger, R.J. Farber (1984): (1984): *Improving Plume Rise Prediction Accuracy for Stable Atmospheres with Complex Vertical Structure* – J. of the Air Pollution Control Ass. **4**:1128-1133

Gluhovskiy A., E. Agee (1994): *A definitive approach to turbulence statistical studies in Planetary Boundary Layer*. J. of. Atmosf. Sciences, vol. 51, **12**, 1682-1690

Golder D. (1972): *Relations among stability parameters in the surface layer* - Bound. Layer Meteor., **3**, 47-58

Goodin W.R., J.M. Gregory, J.H. Seinfeld (1979): *A comparison of interpolation methods for sparse data: application to wind and concentration fields* – J. Appl. Meteor., **18**, 761-771

Gopalakrishnan e Sharam (1997): *A Lagrangian particle model for marginally heavy gas dispersion* – Atmos. Environ. 31:3369-3382

Goring D.G., V.I. Nikora (2002): *Despiking acoustic doppler velocimeter data* – J. Hydraul. Eng. **128**, 117-126

Goulart A.G.O., G.A. Degrazia, O.C. Acevedo, D. Anfossi (2007): *Theoretical considerations of meandering winds in simplified conditions* – Bound. Layer Meteor., **125**:279-287

- Goulden M.L., Daube B.C., Fan S.M., Sutton D.J., Bazzazz A., Munger J.W., Wofsy S.C. (1997): *Physiological responses of a black spruce forest to weather* - J. Geophys. Res. 102, 28987–28996.
- Grachev A.A., C.W. Fairall (1997): *Dependence of the Monin-Obukhov stability parameter on the bulk Richardson number over the ocean* – J. Appl. Meteor., **36**, 406-414
- Grachev A.A., C.W. Fairall, S.S. Zilitinkevich (1997): *Surface-Layer scaling for the convection-induced stress regime* - Bound. Layer Meteor., **83**, 423-439
- Grachev A.A., C.W. Fairall, E.F. Bradley (2000): *Convective profile constants revisited* - Bound. Layer Meteor., **94**, 495-515
- Grachev A.A., C.W. Fairall, P.O.G. Persson, E.L. Andreas, P.S. Guest (2005): *Stable boundary-layer scaling regimes: the SHEBA data* – Bound. Layer Meteor., **116**, 201-235
- Grachev A.A., E.L. Andreas, C.W. Fairall, P.S. Guest, P.O.G. Persson (2007a): *SHEBA flux-profile relationships in stable boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **124**, 315-333
- Grachev A.A., E.L. Andreas, C.W. Fairall, P.S. Guest, P.O.G. Persson (2007b): *On the turbulent Prandtl number in the stable atmospheric boundary layer* Boundary-Layer Meteorol 125:329–341. DOI 10.1007/s10546-007-9192-7
- Grachev A.A., E.L. Andreas, C.W. Fairall, P.S. Guest, P.O.G. Persson (2008): *Turbulent measurements in the stable atmospheric boundary layer during SHEBA: ten years after*. Acta Geophys 56(1):142–166
- Grachev A.A., E.L. Andreas, C.W. Fairall, P.S. Guest, P.O.G. Persson (2013): *The critical Richardson Number and limits of applicability of Local Similarity Theory in the stable boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **147**, 51-82
- Grachev A.A., E.L. Andreas, C.W. Fairall, P.S. Guest, P.O.G. Persson (2015): *Similarity theory based on the Dougherty–Ozmidov length scale* - Q. J. R. Meteorol. Soc. 141: 1845–1856, DOI:10.1002/qj.2488
- Grant, A. L. M. (1992): *The structure of turbulence in the near-neutral atmospheric boundary layer*. J. Atmos. Scie. **49**: 226-239.
- Graus M., Hansel A., Wisthaler A., Lindiger C., Forkel R., Hauff K., Klauer, M., Pfichner A., Rappenglück B., Steigner D., Steinbrecher (2006): *R. A relaxed-eddy-accumulation method for measurement of isoprenoid canopy-fluxes using on line gas-chromatographic techniques and PTR-MS simultaneously* - Atmos. Environ., **40**, S43-S54
- Grazzini F. (2012): *L'affidabilità delle previsioni meteo oggi* – ECOSCIENZA, **4**, 52-53
- Green A.E., R.P. Singhal, R. Venkateswar (1980): *Analytic extensions of the Gaussian Plume Model* - JAPCA, **30**(7):773-776
- Griffiths R.F. (1994): *Errors in the use of the Briggs parameterization for atmospheric dispersion coefficients* – Atmos. Environ., **28**:2861-2865
- Grimmond C.S.B., H.A. Cleugh, T.R. Oke (1991): *An objective urban heat storage model and its comparison with other schemes* – Atmos. Environ., **25B**, 311-326
- Grimmond C.S.B., T.R. Oke (1991): *An evapotranspiration-interception model for urban areas*- Water Resources Res., **27**, 1739- 1755
- Grimmond C.S.B., T.S. King, M. Roth, T.R. Oke (1998): *Aerodynamic roughness of urban areas derived from wind observations* – Bound. Layer Meteor., **89**, 1-24

- Grimmond C.S.B., H.A. Cleugh, T.R. Oke (1999): *An objective urban heat storage model and its comparison with other schemes* – Atmos. Environ., **25B**, 311-326
- Grimmond C.S.B., T.R. Oke (1999a): *Heat storage in urban areas: local-scale observations and evaluation of a simple model* - J. Appl. Meteor., **38**, 922- 940
- Grimmond C.S.B., T.R. Oke (1999b): *Aerodynamic properties of urban areas derived from analysis of surface form* - J. Appl. Meteor., **38**, 1262-1292
- Grimmond C.S.B., T.R. Oke (2002): *Turbulent heat fluxes in urban areas: observations and a local-state urban meteorological parameterization scheme (LUMPS)* – J. Appl. Meteor., **41**, 792- 810
- Grimsdell A.W., W.M. Angevine (2002) *Observations of the afternoon transition of the convective boundary layer* – J. Appl. Meteor., **41**, 3-11
- Gronholm T., Aalto P.P., Hiltunen V., Rannik U., Rinne J., Laakso L., Hyvonen S., Vesala T. (2007): *Measurements of aerosol particle dry deposition velocity using the relaxed eddy accumulation technique* - Tellus, 59B, 3
- Gross Gunter (1993): *Numerical Simulation of Canopy Flows* –Springer-Verlag, 167 pp.
- Gryanik V.M., C. Lupkes, A. Gracev, D. Sidorenko (2020): *New modified and extended stability functions for the stable boundary layer based in SHEBA and parameterizations of bulk transfer coefficients for climate models*. J. Atmos. Scie., **77**, 2687-2716
- Gryning S.E (2005): *The height of the atmospheric boundary layer during unstable conditions* – Riso-R-1536(EN)
- Gryning S.E., E. Batchvarova (1990a): *Simple model of the daytime boundary layer height* – Ninth Symposium on Turbulence and diffusion, AMS , Roskilde, Denmark.
- Gryning S.E., E. Batchvarova (1990b): *Analytical model for the growth of the coastal internal boundary layer during onshore flow* – Q.J.R. Meteor. Soc.,**116**,187-203
- Gryning S.E., E. Batchvarova (1994): *Parametrization of the depth of the entrainment zone above the daytime mixed layer* – Q.J.R. Meteor. Soc., **120**, 47-58
- Gryning S.E., E. Batchvarova (1996): *A model for the height of the internal boundary layer over an area with an irregular coastline* – Bound. Layer Meteor, **78**, 405-413
- Grythe H., Kristiansen N. I., Groot Zwaafink C. D., Eckhardt S., Tunved P., Krejci, R., Ström, J., Stohl, A. (2017): *A new aerosol wet 25 removal scheme for the Lagrangian particle model FLEXPART v10* - Geosci. Model Dev., **10**, 1447-1466, doi:10.5194/gmd-10-1447- 2017, 2017.
- Guenther A., Baugh W., Davis K., Hampton G., Harley P. and co-authors. (1996): *Isoprene fluxes measured by enclosure, relaxed eddy accumulation, surface layer gradient, mixed layer gradient, and mixed layer mass balance techniques*. - J. Geophys. Res., **101**, 18555-18567
- Gurvich A.S. (1962): *The pulsation spectra of the vertical component of the wind velocity and their relations to micrometeorological conditions* - Izvestiya Atmos. Oceanic Phys. **4**, 101–136.
- Gusten H., Heinrich G. (1996): *On-line measurements of ozone surface fluxes: Part I: methodology and instrumentation* - Atmos. Environ., **30**: 897-909
- Guttler I., D. Belusic (2012): *The nature of small-scale non-turbulent variability in a mesoscale model* - Atmos. Sci. Let. **13**: 169–173

H

Haapanala S., Rinne J., Pysyrynen K.-H., Hellen H., Hakola H. (2006): *Measurements of hydrocarbon emissions from a boreal fen using REA technique* - Biogeoscience, 103-112

Haeffelin F., Angelini, Y., Morille, G., Martucci, S., Frey, G.P., Gobbi, S., Lolli, C.D., O'Dowd, L., dauvage, I., Xueref-Rémy, B., Wostine, D.G., Feist (2012): *Evaluation of mixing-height retrievals from automatic profiling lidars and ceilometers in view of future integrated network in Europe* – Bound. Layer Meteor., **143**, 49-75

Haenel H.D. (1993): *Surface-layer profile evaluation using a generalization of Robinson's method for the determination of d and z_0* – Bound. Layer Meteor., **65**, 55-67

Haenel H., L. Grunhage (1999): *Footprint analysis a closed analytical solution based on height-dependent profiles of wind speed and eddy viscosity* – Bound. Layer Meteor., **93**, 395-409

Hales J.M. (2002): *Wet removal of pollutants from Gaussian plume: basic linear equations and computational approaches* – J. Appl. Meteor., **41**:905- 918

Hamba F. (1993): *A modified first-order model for scalar diffusion in the convective boundary layer* – J. Atmos. Sci., **50**, 2800-2810

Han D., S. Kim, S. Park (2008): *Two-dimensional ultrasonic anemometer using the directivity angle of an ultrasonic sensor* - Microelectronics Journal 39:1195–1199

Hargreaves K.J., Fowler D., Pitcan C.E.R., Aurela M. (2001): *Annual methane emission from Finnish mires estimated from co-variance campaign measurements*. - Theor. Appl. Climat., 70: 203-213

Hanna S.R., G.A. Briggs, J. Deardorff, B.A. Egan, F.A. Gifford, F. Pasquill (1977): *AMS Workshop on Stability Classification Schemes and Sigma Curves* - J. Clim. Appl. Meteorol. **58**:1305-1309

Hanna S.R. (1979): *Some statistics of Lagrangian and Eulerian wind fluctuations* – J. Appl. Meteor., **18**, 518-525

Hanna S.R. (1981): *Lagrangian and Eulerian time-scale relations in the day-time boundary layer* - J. Appl. Meteor., **20**, 242-249

Hanna, S. R. (1982): *Applications in air pollution modelling*. In: *Atmospheric Turbulence and Air Pollution Modelling*, eds F. T. M. Nieuwstadt and H. van Dop. D Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland.

Hanna S.R., G.A. Briggs, R.P. Hosker (1982): *Handbook on Atmospheric Diffusion* - DOE/TIC-11223, Technical Information Center U.S. Department of Energy

Hanna S.R. (1983): *Lateral turbulence intensity and plume meandering during stable conditions* – J. Clim. Appl. Meteor., **22**:1424-1430

Hanna S.R. (1986): *Lateral dispersion from tall stacks* – J. Clim. Appl. Meteor., **25**, 1426-1433

Hanna S.R., R.J. Paine (1989): *Hybrid plume dispersion model (HPDM) Development and evaluation* – J. Appl. Meteor., **28**, 206-224

Hanna S.R., J.C. Chang (1991a): *Modification of the Hybrid Plume Dispersion Model (HPDM) for urban conditions and its evaluation using the Indianapolis data set* - EPRI Project Report Number A089-1200.

Hanna S.R., J.C. Chang (1991b): *User's guide for HPDM-4.0 Software Package* - EPRI Project RP-02736-

- Hanna S.R., J.C. Chang (1992): *Boundary layer parameterizations for applied dispersion modeling over urban areas* – Bound. Layer Meteor., **58**, 229-259
- Hanrahan P.L. (1999): *The Plume Volume Molar Ratio Method for Determining NO₂/NO_x Ratios in Modeling—Part I: Methodology* – J. Air & Waste Management Ass. **49**:1324-1331
- Hanrahan P.L. (1999): *The Plume Volume Molar Ratio Method for Determining NO₂/NO_x Ratios in Modeling—Part II: Evaluation Studies* – J. Air & Waste Management Ass. **49**:1332-1338
- Harkonen J., E. Valkonen, J. Kukkonen, E. Rantakrans, L. Jalkanen, K. Lahtinen (1995): *An operational dispersion model for predicting pollution from a road* – Int. J. Environ. and Pollution, **5**, 602-610
- Härkönen, J., Valkonen, E., Kukkonen, J., Rantakrans, E., Lahtinen, K., Karppinen, A. and Jalkanen, L. (1996): *A model for the dispersion of pollution from a road network*. Finnish Meteorological Institute, Publications on Air Quality 23. Helsinki, 34 p.
- Härkönen, J. (2002): *Regulatory dispersion modelling of traffic-originated pollution* – Academic Dissertation in Physics. Division of Atmospheric Sciences. Department of Physical Sciences. Faculty of Science. University of Helsinki. Helsinki, Finland
- Hartogensis O.K., H.A.R. De Bruin (2005): *Monin-Obukhov similarity functions of the structure parameter and TKE dissipation rate in the stable boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **116**, 253-276
- Hasse L. (1990): *Oceanic micrometeorological field experiments: an historical perspective* – Bound. Layer Meteor., **50**, 139-146
- Hassid S., B. Galperin (1984): *A turbulent energy model for diffusion in the convective boundary layer* – Atmos. Env., **18**, 1081-1089
- Haugen D.A. (1966): *Some Lagrangian properties of turbulence deduced from atmospheric diffusion experiments* – J. Appl. Meteor., **5**, 646-652
- Hay D.R. (1982): *Fast-response humidity sensors* - in “Air-Sea interaction Instruments and methods, F. Dobson, L. Hasse, R. Davis ed., Plenum Press, New York, 801 pp.
- Hayashi T. (1987): *Dynamic response of a cup anemometer* – J. of Atmos. And Ocean. Tech, **4**, 281-287
- Hayashi T. (1994): *An analysis of wind velocity fluctuations in the atmospheric surface layer using an orthonormal wavelet transform* – Bound. Layer Meteor., **70**, 307-326
- He M., S. Dhaniyala (2011): *A dispersion model for traffic produced turbulence in a two-way traffic scenario* - Environ Fluid Mech DOI 10.1007/s10652-011-9215-2
- Hechtel L.M., C.H. Moeng, R.B. Stull (1990): *The effects of nonhomogeneous surface fluxes on the convective boundary layer: a case study using Large Eddy Simulation* – J.Atmos. Sci., **47**, 1721-1741
- Heffter J.L. (1980): *Air Research Laboratories. Atmospheric Transport and Dispersion Model (ALL-AAD)* – NOAA, Environmental Research Laboratories, Technical Memorandum ERL, ARL-81
- Heinz S., H. van Dop (1999): *Buoyant plume rise described by a Lagrangian turbulence Model* – Atmos. Environ. **33**:2031-2043
- Held A., Patton E., Rizzo L., Smith J., Turnipseed A., Guenther A. (2008): *Relaxed Eddy Accumulation Simulations of Aerosol Number Fluxes and Potential Proxy Scalars* - Bound. Layer Meteorol., **129**, 451–468

- Helfand H.M., J.C. Labraga (1988): *Design of a non-singular Level 2.5 second-order closure model for the prediction of atmospheric turbulence* - J- Atmos. Sci., **45**, 113- 132
- Henjes K (1997): *Isotropic and anisotropic correlations in turbulent wind speed data* – Bound. Layer Meteor., **84**, 149-167
- Henjes K (1998): *Justification on the inertial dissipation technique in anisotropic mean flow* – Bound. Layer Meteor., **88**, 161-180
- Henjes K (1999): *On probing the inertial subrange* – Bound. Layer Meteor., **91**, 367-384
- Henjes K, P.K. Taylor, M.J. Yelland (1999): *Effect of pulse averaging on sonic anemometer spectra* – J. of Atmos. Ocean. Tech, **16**, 181-184
- Henn D., Sykes R.I. (1992): *Large-eddy-simulation of dispersion in the convective boundary layer* – Atmos. Environ, **26A**:3145-3144
- Hensen A., Nemitz E., Flynn M.J., Blatter A., Jones S.K., Sorensen L.L., Hensen B. Pryor S., Jensen B., Otjes R.P., Cobussen J., Loubet B., Erisman J.W., Gallagher M.W., Neftel A., Sutton M.A. (2009): *Inter-comparison of ammonia fluxes obtained using relaxed eddy accumulation technique* - Biosciences, **6**, 2575-2588
- Hertel, O., Berkowicz, R. (1989): *Modelling NO₂ concentrations in a street canyon*. DMU Luft-A131. National Environmental research Institute, Roskilde, 31 p.
- Heusinkveld B.G., A.F.G. Jacobs, A.A.M. Holtslag, A.M. Berkowicz (2004): *Surface energy balance closure in an arid region: role of soil heat flux* – Agric. For. Meteorol., **122**, 21-37
- Hibbert M.F., B.L. Sawford (1994): *A aline laboratory model of the planetary convective boundary layer* – Bound. Layer Meteor. **67**:229-250
- Hicks B.B. (1972): *Propeller anemometers as sensors of atmospheric turbulence* – Bound. Layer Meteor. **3**, 214-228
- Hicks B.B., J. Dyer (1972): *The spectral density technique for the determination of eddy fluxes* – Quart J. R. Met. Soc., **98**, 838-844
- Hicks B.B. (1978): *Some limitations of dimensional analysis and power laws* – Bound. Layer Meteor., **14**:567-569
- Hicks B.B. (1981): *An examination of turbulence statistics in the surface boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **21**: 389-402
- Hicks B.B., R.T. McMillen (1984): *A simulation of the Eddy Accumulation Method for measuring pollutants fluxes* – J. Cim. Appl. Meteor., **23**, 637-643
- Hicks B.B. (1985): *Behavior of turbulence statistics in the convective boundary layer* - J. Clim. Appl. Meteor., **24**, 607-614
- Hicks B.B., R.T. McMillen (1988): *On the measurement of dry deposition using imperfect sensors and non-ideal terrain*- Bound. Layer Meteor., **42**, 79-94
- Hidalgo J., V. Masson, L. Gimeno (2010): *Scaling the daytime urban heat Island and urban-breeze circulation* – J. Appl. Meteor, **49**, 889-901
- Hidy G.M. (2019): *Atmospheric Chemistry in a Box or a Bag* - Atmosphere, **10**, 401

- Higgins C.W., M. Froidevaux, V. Simeonov, N. Vercauteren, C. Barry, M.B. Parlange (2012): *The effect of scale on the applicability of Taylor's frozen turbulence hypothesis in the atmospheric boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **143**, 379-391
- Hilderman T, D.J. Wilson (1999): *Simulating concentration fluctuation time series with intermittent zero periods and level dependent derivatives* – Bound. Layer Meteor., **91**:451-482
- Hilderman T, D.J. Wilson (2007): *Predicting plume meandering and averaging time effects on mean and fluctuating concentrations in atmospheric dispersion simulated in a water channel* – Bound. Layer Meteor., **122**, 535-575
- Hill R.J. (1989): *Implications of Monin-Obukhov Similarity Theory for scalar quantities* – J. Atmos. Sci., **46**, 2236-2244
- Hill R.J., G.R. Ochs, J.J. Wilson, (1992): *Surface-Layer fluxes measured using C^2_T profile method* – J. Atmos. And Ocean. Tech., **9**, 526-537
- Hiller R., M.J. Zeeman, W. Eugster (2008): *Eddy Covariance flux measurements in complex terrain of an alpine valley in Switzerland* – Bound. Layer Meteor., **127**, 449-467
- Hinkley E.D. (1976): *Laser monitoring of the atmosphere* – Springer Verlag, 380 pp, New York
- Hinzpeter H. (1982): *Atmospheric Radiation instruments* - in "Air-Sea interaction Instruments and Methods" Dobson F., L. Hasse, R. Davis Ed., Plenum Press, New York, 801 pp.
- Hirtl M., K. Baumann-Stanzer (2007): *Evaluation of two dispersion models (ADMS-Roads and LASAT) applied to street canyons in Stockholm, London and Berlin* – Atmos. Environ. **41**: 5959–5971
- Hnoth O., R. Wolke (1998): *An explicit-implicit numerical approach for atmospheric chemistry and transport modeling* – Atmos. Environ., **32**: 1785-1797
- Hobbs P. (1995): *Basic physical chemistry for the atmospheric Sciences* – Cambridge University Press, 206 pp.
- Hobbs P. (2000): *Introduction to atmospheric chemistry* – Cambridge University Press, 262 pp
- Högström U. (1972): *A method for predicting odour frequencies from a point source* – Atmos. Environ., **6**, 103-121
- Högström U. (1985): *Von Karman's Constant in atmospheric Boundary Layer flow: reevaluated* – J. of Atmos. Sci., **42**, 263-270
- Högström U. (1988): *Non-dimensional wind and temperature profiles in atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor., **42**, 263-270
- Högström U., H. Bergström, A.-S. Smedman, S. Halldin (1989): *Turbulent exchange above a pine forest, I: Fluxes and gradients* – Bound. Layer Meteor., **49**, 197-217
- Högström U. (1990): *Analysis of turbulence structure in the Surface Layer with a modified similarity formulation for near-neutral conditions* – J. Atmos. Sci., **47**, 1949-1972
- Högström U. (1996): *Review of some basic characteristics of the atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor., **78**, 215-246
- Højstrup J. (1981): *A simple model for the adjustment of velocity spectra in unstable conditions downstream of an abrupt change in roughness and heat flux* – Bound. Layer Meteor., **21**, 341-356

- Højstrup J. (1982): *Velocity spectra in the unstable planetary boundary layer* - J. Atm. Sci., , **39**, 2239-2248
- Højstrup j. (1993): *A statistical data screening procedure*. Meas. Sci. Technol., **4**, 153-157
- Holton J.R. (2004): *An Introduction to Dynamic Meteorology, Fourth Edition* - Elsevier-Academic Press Inc., New York, 529 pp.
- Holton T.R., P.J. Wieringa, D.R. Nielsen (1983): *Evaluation of methods for determination apparent thermal diffusivity of soil near the surface* – Soil Sci. Soc. Am., **47**, 23-32
- Holtslag A.A.M (1984): *Estimates of diabatic wind speed profiles from near-surface weather observations* – Bound. Layer meteor., **29**, 225-250
- Holtslag A.A.M., A.P. Van Ulden (1983): *A simple scheme for daytime estimates of the surface fluxes from routine weather data* – J. Clim. Appl. Meteor. **22**, 517-529
- Holtslag A.A.M., H.A.R. de Bruin (1988): *Applied modeling of the nighttime surface energy balance over land* – J. Appl. Meteor. **37**, 689-704
- Holtslag A.A.M., H.A.R. de Bruin, H.L. Pan (1990): *A high resolution air mass transformation model for short-range weather forecasting* – Mon. Wea. Res., **118**, 1561-1575
- Holtslag A.A.M., C.H. Moeng (1991): *Eddy diffusivity and countergradient transport in convective atmospheric boundary layer* – J. Atmos. Sci., **48**, 1690-1698
- Holtslag A.A.M., B.A. Boville (1993): *Local versus nonlocal boundary-layer diffusion in a global climate model* – J. Clim. **6**, 1825-1842
- Homicz G. (2002): *Three-dimensional wind field modeling: a Review* – SANDIA National Laboratories, Report, SAND2002-2597
- Hong Song-You, Hua-Lu Pan (1996): *Nonlocal boundary layer vertical diffusion in a medium-range forecast model* – Mon. Weather Rev, **124**, 2322-2339
- Hopmans J.W., J. Simunek, K.L. Bristow (2002): *Indirect estimation of soil thermal properties and water flux using heat pulse probe measurements: geometry and dispersion effects* – Water Resources. Res., **38**, 1, 1006
- Horst T.W. (1973): *Corrections for response errors in the three-component propeller anemometer* – J. Appl. Meteor., **12**, 716-725
- Horst T.W. (1977): *A source depletion model from a gaussian plume* – Atmos. Environ., **11**, 41-46
- Horst T.W. (1997): *A simple formula for attenuation of eddy fluxes measured with first-order-response scalar sensors* - Bound. Layer Meteor., **82**, 219-233
- Horst T.W. (1999): *The footprint for estimation of atmosphere-surface exchange fluxes by profile techniques* – Bound. Layer Meteor., **90**, 171-188
- Horst T.W. (2000): *On frequency response corrections for eddy covariance flux measurements* - Bound. Layer Meteor., **94**, 570-520
- Horst T.W., J.C. Weil (1992): *Footprint estimation for scalar flux measurements in the atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor., **59**, 279-296

- Horst T.W., J.C. Weil (1994): *How far is far enough? The fetch requirements for micrometeorological measurement of surface fluxes* - J. atmos. Ocean. Tech, **11**, 1018-1025
- Horst T.W., J.C. Weil (1995): Corrigenda Horst e Weil 1994 - J. atmos. Ocean. Rech, **12**, 447
- Horst T.W., S.P. Oncley (2006): *Corrections to inertial-range power spectra measured by CSAT3 and Solent sonic anemometers. 1. Path-averaging* – Bound. Layer Meteor, **119**, 365-395
- Horst T.W., D.H. Lenschow (2009): *Attenuation of scalar fluxes measured with spatially-displaced sensors* - Bound. Layer Meteor., **130**, 275-300
- Hortnagl L., R. Clement, M. Graus, A. Hammerle, A. Hansel, G. Wohlfart (2010): *Dealing with disjunct concentration measurements in eddy covariance applications: a comparison of available approaches* – Atmos. Environ., **44**, 2024-2032
- Horzworth G.C. (1967): *Mixing depths, wind speeds and air pollution potential for selected location in the United States* – J. Appl. Meteor., **6**, 1039-1044
- Hosker R.P. (1981): *Methods for estimating wake flow and effluent dispersion near simple block-like buildings* – NOAA Tech. Memorandum ERL AAL-108
- Hosker R.P., S.E. Lindberg (1982): *Review: atmospheric deposition and plant assimilation of gases and particles* – Atmos. Environ., **16**, 889-910
- Hotchkis R.S., F.H. Harlow (1973): *Air pollution transport in street canyons*- EPA-RA-73-029
- Houghton J. (2002): *The Physics of Atmospheres, Third edition* – Cambridge University Press, Cambridge, 320 pp.
- Howell J.F., L. Mahrt (1994): *An adaptive multiresolution data filter: applications to turbulence and climatic time series* – J. Atmos. Scie., **51**, 2165-2178
- Howell J.F., L. Mahrt (1997): *Multiresolution flux decomposition* – Bound. Layer Meteor., **83**, 117-137
- Howell J.F., J. Sun (1999): *Surface-Layer fluxes in stable conditions* – Bound. Layer Meteor., **90**, 495-520
- Hsieh C.I., G.G. Katul (1997): *Dissipation methods, Taylor's Hypothesis, and stability correction functions in the atmospheric surface layer* – J. Geophys. Res., **102**, 16391-16405
- Hsieh C.I., G.G. Katul, J. Schielde, J. Sigmon, K.R. Knoerr (1996): *Estimation of momentum and heat fluxes using dissipation and flux-variance methods in the unstable surface layer* – Water Resour. Research., **32**, 2453-2462
- Hsieh C.I., G.G. Katul, J. Schielde, J.T. Sigmon, K.K. Knoerr (1997): *The Lagrangian stochastic model for fetch and latent heat flux estimation above uniform and nonuniform terrain* – Water Resources Res., **33**, 427-438
- Hsieh C.I., G. Katul, T. Chi (2000): *An approximate analytical model for footprint estimation of scalar fluxes in thermally stratified atmospheric flows* – Adv. Water Resour., **23**, 765-772
- Hsieh C.I., M. Siqueira, G. Katul, C-R. Chu (2003): *Predicting Scalar Source-Sink and Flux Distributions Within a Forest Canopy Using a 2-D Lagrangian Stochastic Dispersion Model* - Bound. Layer Meteorol., **109**, 113-138
- Hsieh K-J, F-S. Lien, E. Yee (2007): *Numerical modeling of passive scalar dispersion in a urban canopy layer* – J. Wind Engineering, **95**, 1611-1636

- Hsieh C., C. Huang, G. Kiely (2009): *Long-term estimation of soil heat flux by single layer soil temperature* – Int. J. Biometeorol., **53**, 113-123
- Hsu S.A., B.W. Blanchard, Z. Yan (1999): *A simplified equation for Paulson's $\Psi_m(z/L)$ formulation for overwater applications* – J. Appl. Meteor., **38**, 623- 625
- Hu H-M, J.W. Nielsen-Gammon, F. Zhang (2010): *Evaluation of three planetary boundary layer schemes in the WRF model* – J. Appl. Meteor., **49**, 1831-1844
- Huber A.H., W.H. Snyder (1976): *Building wake effects on short stack effluents* - Reprint Volume for the Third Symposium on Atmospheric Diffusion and Air Quality, AMS
- Hunt J.C.R., R.E. Britter, J.S. Puttock (1979): *Mathematical models of dispersion of air pollution around building and hills* – Mathematical Modelling of Turbulent Diffusion in the Environment, Academic Press, New York, 145-200
- Hunt, J.C.R. (1985): *Diffusion in the stably stratified atmospheric boundary layer* – J. Clim. Appl. Meteor., **24**, 1187-1195
- Hunt J.C.R., J.C. Kaimal, J.E. Gaynor (1988): *Eddy structure in the convective boundary layer: new measurements and new concepts* – Quart. J. R. Meteor. Soc., **114**, 827-858
- Hurley P., W.L. Physick (1993a): *A skewed homogeneous Lagrangian particle model for convective conditions* – Atmos. Environ., **27A**, 619-624
- Hurley P., W.L. Physick (1993b): *Lagrangian particle modelling of buoyant point sources: plume rise and entrainment under convective conditions* – Atmos. Environ., **27A**, 1579-1584
- Hurley, P. (1994): *PARTPUFF—A Lagrangian particle-puff approach for plume dispersion modeling applications* - J. Appl. Meteor., **33**, 285–294.
- Hurley P.J., A.K. Luhar (2000): *The Kwinana coastal fumigation study III – Meteorological and turbulence modelling on selected days* – Bound Layer Meteor., **94**, 115-138
- Hurley P.J. (2005): *TAPM: a practical approach to prognostic meteorological and air pollution modelling* – Environ. Model&Soft, **20**, 737-752
- Hurley P.J. (2008): *TAPM V4. Part 1: Technical Description* – CSIRO Marine and Atmosphere, Research Report N. 25
- Hyson P., B.B. Hicks (1975): *A single-beam infrared hygrometer for evaporation measurement* – J. Appl. Meteor., **14**, 301- 307

I

- Ibarra J.I. (1995): *A new approach for the determination of horizontal wind direction fluctuations* – J. Appl. Meteor., **34**, 1942-1949
- Ibrom A., Dellwik E., Flyvbjerg H., Jensen NO, Pilegaard K. (2007): *Strong low-pass filtering effects on water vapour flux measurements with closed-path eddy correlation systems* – Agric. For. Meteorol. **147**:140-156
- Ichikawa Y., K. Sada (2002): *An Atmospheric Dispersion Model for the Environmental Impact Assessment of Thermal Power Plants in Japan. A Method for Evaluating Topographical Effects* - J. Air & Waste Manage. Assoc. **52**:313-323

- Idczak M., P. Mestayer, J-M. Rosant, J-F. Sini, M. Violleau (2007): *Micrometeorological measurements in a street canyon during the joint ATREUS-PICADA experiment* – Bound. Layer Meteor., **124**, 25-41
- Idso S.B. (1981): *A set of equations for full spectrum and 8 to 14 μm and 10.5 to 12.5 μm thermal radiation from cloudless skies* – Water Resour. Res., **17**, 295-304
- International Organization for Standardization (1990): *Solar Energy – Calibration of field pyreliometer by comparison to the reference pyreliometer* – ISO 9059
- International Organization for Standardization (1990): *Solar Energy – Calibration of field pyranometer by comparison to the reference pyranometer* – ISO 9847
- International Organization for Standardization (1993): *Solar Energy – Calibration of pyranometers using a pyreliometer* – ISO 9846
- Invernizzi M., Capra F., Sozzi R., Capelli L., Sironi S. (2021): *Development and Evaluation of a Fluctuating Plume Model for Odor Impact Assessment* - Appl. Sci. **11**, 3310.
- Irwin J.S. (1979): *A theoretical variation of the wind profile power-law exponent as a function of surface roughness and stability* - Atmos. Envir. **13**, 191-194
- Irwin J.S. (1983): *Estimation plume dispersion: a comparison of several sigma schemes* - J. Clim. Appl. Met. **22**, 92-114
- Ishikawa (1994): *Mass-Consistent wind model as a meteorological processor for tracer transport models* - J. Appl. Meteor., **33**, 733-743
- Ito Y. (1997): *Planetary boundary layer over a small Island as observed by doppler SODAR* – Bound. Layer Meteor., **85**, 379-390
- Iwata H., Y. Kosugi, K. Ono, M. Mano, A. Sakabe, A. Miyata, K. Takahashi (2014): *Cross-validation of open-path and closed-path eddy-covariance techniques for observing methane fluxes* – Bound. Layer Meteor., **151**, 95-118
- Izumi Y., S.J. Caughey (1976): *Minnesota 1973 atmospheric boundary layer experiment data report. AFGL Environmental Research paper. 547*

J

- Jacob D.J. (1999): *Introduction to atmospheric chemistry* – Princeton University Press, 267 pp.
- Jacobson M.Z. (2005): *Fundamentals of atmospheric modeling. Second edition* – Cambridge University Press, Cambridge, 813 pp.
- Jacovides C., P. Kerkides, G. Papaioannou, F.B. Smith (1992): *Evaluation of the profile and resistance method for estimation of surface fluxes of momentum, sensible and latent heat* –Theor. Appl. Clim., **45**, 145-154
- Jaeger-Voirol A., P. Mirabel (1989): *Heteromolecular nucleation in the sulfuric acid-water system* – Atmos. Environ., **23**: 2053-2057
- Janicke U, L. Janicke (2001): *A three-dimensional plume rise model for dry and wet plumes* – Atmos. Environ. **35**:877-890
- Janjic Z. (1990): *The step-mountain coordinate: Physical package* – Mon. Wea. Rev., **118**, 1429- 1443

- Janjic Z. (2001): *Nonsingular implementation of the Mellor-Yamada Level 2.5 scheme in the NCEP Meso model* – National Center for Environmental Prediction, Office Note 437
- Janssen L. H. J. M (1986): *Mixing of ambient air in a plume and its effects on the oxidation of NO* – Atmos. Environ., **20**:2347-2357
- Janssen L. H. J. M., J. H. A. Van Wakeren, H. Van Duuren, A. J. Elshout (1988): *A classification of NO oxidation rates in power plant plumes based on atmospheric conditions* – Atmos. Environ. **22**:43-53.
- Janssen L. H. J. M., F.T.M. Nieuwstadt, M. Donze (1990): *Time scales of physical and chemical processes in chemically reactive plumes* – Atmos. Environ., **24A**: 2861-2874
- Janssen L. H. J. M., F. Van Haren, P. Bange, H. Van Duuren (1991): *Measurements and modelling of reactions of nitrogen dioxides in power-plant plumes at night* – Atmos. Environ. **25A**: 829-840
- Jarvi L., Rannik U., Mammarella I., Sogachev A., Aalto P.P., Keronen P., Siivola E., Kulmala M., Vesala T. (2009): *Annual particle flux observations over a heterogeneous urban area* - Atmos. Chem. Phys., **9**:7847–7856
- Jarvis P.G. (1976): *The interpretation of the variations in leaf water potential and stomatal conductance found in canopies in the field.* – Philos. Trans. R. Soc. London Ser.B, vol **273**, 593-610
- Jauregui E. (1997): *Heat island development in Mexico City* – Atmos. Environ., **31**, 3821-3831
- Jenkin M.E., K.C. Clementshaw (2000): *Ozone and other secondary photochemical pollutants: chemical process governing their formation in the planetary boundary layer* – Atmos. Environ., **34**, 2499-2527
- Jenkin M.E. (2004a): *Analysis of sources and partitioning of oxidant in the UK—Part 1: the NO_x-dependence of annual mean concentrations of nitrogen dioxide and ozone* – Atmos. Environ. **38**: 5117–5129
- Jenkin M.E. (2004a): *Analysis of sources and partitioning of oxidant in the UK— Part 2: contributions of nitrogen dioxide emissions and background ozone at a kerbside location in London* – Atmos. Environ. **38**: 5131–5138
- Jeong S.J., M.J. Andrews (2002): *Application of the k- ϵ turbulence model to the high Reynolds number skimming flow field of an urban street canyon* – Atmos. Environ, **36**, 1137-1145
- Joffre S.M., M. Kangas, M. Heikinheimo, S.A. Kitaigorodskii (2001): *Variability of the stable and unstable atmospheric boundary-layer height and its scales over a boreal forest* – Bound. Layer Meteor., **99**, 429-450
- Johansson C., H. Bergstrom (2005): *An auxiliary tool to determine the height of the boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **115**, 423-432
- Johnson W.B., F.L. Ludwig, W.F. Dabbert, R.J. Allen (1973): *An urban diffusion simulation model for carbon monoxide* – JAPCA, **23**:490-498
- Johnston C.R., D.J. Wilson (1997): *A vortex pair model for plume downwash into stack wakes* – Atmos. Environ., **31**:13-20
- Jonassen M.O. (2008): *The Small Unmanned Meteorological Observer (SUMO) Characterization and test of a new measurement system for atmospheric boundary layer research* - Master's thesis in Meteorology, University of Bergen – Geophysical Institute
- Jones A.R., D. J. Thomson (2006): *Simulation of times series of concentration fluctuations in atmospheric dispersion using a correlation-distorsion technique* – Bound. Layer Meteor., **118**:25-54

Jorgensen A.E., T. Mikkelsen (1993): *Lidar measurements of plume statistics* – Bound. Layer Meteor., **62**, 361-378

Jorgensen A.E., T. Mikkelsen, H.L. Pécseli (2010): *Concentrations fluctuations in smoke plumes released near the ground* – Bound. Layer Meteor., **137**, 345-372

K

Kader B.A., A.M. Yaglom (1990): *Mean fields and fluctuation moments in unstably stratified turbulent boundary layer* – J. Fluid.Mech, **212**, 637-661

Kader B.A. (1992): *Determination of turbulent momentum and heat fluxes by spectral methods* – Bound. Layer Meteor., **61**, 323-347

Kadygrov E.N. (2006): *Operational aspects of different ground-based remote sensing observing techniques for vertical profiling of temperature, wind, humidity and cloud structure: a review* – Word Meteorological Organization, Report N. 89

Kaimal J. (1968): *The effect of vertical line averaging on the spectra of temperature and heat flux* – Q.J.R. Meteorol. Soc., **7**, 827-837

Kaimal J.C., J.C. Wyngaard, Y. Izumi, O.R. Coté, (1972): *Spectral characteristics of surface layer turbulence* – Quart. J. Roy. Meteor. Soc., **98**, 653-689

Kaimal J.C. (1973): *Turbulence spectra, length scales and structure parameters in stable Surface Layer* – Bound. Layer Meteor., **4**, 289-309

Kaimal J.C., J.C. Wyngaard, S.A. Haugen, O.R. Coté, Y. Izumi, S.J. Caughey, C.J. Reading (1976): *Turbulence structure in the convective boundary layer* – J. Atmos. Sci., **33**, 2152-2169

Kaimal J.C. (1978): *Horizontal velocity spectra in an unstable Surface Layer* – J. Atmos. Sci., **35**, 18-24

Kaimal J.C., N.L. Abshire, R.B. Chadwick, M.T. Decker, W.H. Hooke, R.A. Krpfli, W.D. Neff, F. Pasqualucci (1982): *Estimating the depth of the daytime convective boundary layer* – J. Appl. Meteor., **21**, 1123-1129

Kaimal J.C., J.E. Gaynor (1983): *The Boulder atmospheric observatory* – J. Clim. Appl. Meteor., **22**, 863-880

Kaimal J.C. (1986): *Flux and profile measurements from towers in the boundary layer* – Probing the Atmospheric Boundary Layer (ed.D. Lenschow), American Meteorological Society, Boston, 269 pp.

Kaimal J.C., S.F. Clifford, R.J. Lataitis (1989): *Effect of finite sampling on atmospheric spectra* – Bound. Layer Meteor., **47**, 337-347

Kaimal J.C., J.C. Wyngaard (1990): *The Kansas and Minnesota experiments* – Bound. Layer Meteor., **50**, 31-47

Kaimal J.C., J.E. Gaynor (1991): *Another look at sonic thermometry* – Bound. Layer Meteor., **56**:401-410

Kaimal J.C., L. Kristensen (1991): *Time series tapering for short data samples* – Bound. Layer Meteorol., **57**, 187-194

Kallistratova M.A., V. I. Tatarskii: «Accounting for wind turbulence in the calculation of sound scattering in the atmosphere», Sov.Phys.Acoust., (Engl. Transl.), vol. 6, (1960), pp 503-505.

- Kaimal J.C., J.J.Finnigan (1994): *Atmospheric Boundary Layer Flows: their structure and measurements* - Oxford University Press, New York., 289 pp.
- Kalnay E. (2003): *Atmospheric modeling, data assimilation and predictability* – Cambridge University Press 341 pp.
- Kalogiros J.A., C.G. Helmis (1993): *Fast-response humidity measurements with the psychrometric method* – J. Appl. Meteor., **32**, 1499-1507
- Kamp J.N., C. Häni, T. Nyord, A. Feilberg, L. L. Sørensen (2021): *Calculation of NH₃ Emissions, Evaluation of Backward Lagrangian Stochastic Dispersion Model and Aerodynamic Gradient Method.* - Atmosphere **12**, 102.
- Kaplan H., N. Dinar (1989): *Diffusion of an instantaneous cluster of particles in homogeneous turbulence* – Atmos. Environ., **23**: 1459-1463
- Kaplan H., N. Dinar (1996): *A Lagrangian dispersion model for calculating concentration distribution within a built-up domain* – Atmos. Environ., **30**, 4197-4207A
- Kaplan H. (2014): *An estimation of a passive scalar variances using a one-particle Lagrangian transport and diffusion model.* Physica A **393**: 1–9
- Kaplan H (2015): *A Lagrangian Particle Transport and Diffusion Model for Non-passive Scalars* – Bound. Layer Meteorol. **156**:37–52
- Karl T.G., C. Spiring, J. Rinne, C. Stroud, P. Prevost, J. Greenberg, R. Fall, A. Guenther (2002): *Virtual disjunct eddy covariance measurements of organic compound fluxes from a subalpine forest using proton transfer reaction mass spectrometry* – Atmos. Chem. Phys., **2**, 279-291
- Karppinen A., J. Kukkonen, T. Elolahde, M. Kontinen, T. Koskentalo, E. Rantakrans (2000): *A modelling system for predicting urban air pollution: model description and applications in the Helsinki metropolitan area* – Atmos. Environ. **34**: 3723-3733
- Kasahara A. (1974): *Various vertical coordinate systems used for numerical weather prediction* – Mon. Weather res., **102**, 509-532
- Kasten F., G. Czeplak (1980): *Solar and terrestrial radiation dependent on the amount and type of clouds* – Solar Energy, **24**, 177-189
- Kastner-Klein P., E. Fedorovich, M.W. Rotach (2001): *A wind tunnel study of organised and turbulent air motions in urban street canyons* – J. Wind Eng., **89**, 849-861
- Kastner-Klein P., M.W. Rotach (2004): *Mean flow and turbulence characteristics in an urban roughness sublayer* – Bound. Layer Meteor., **111**, 55-84
- Katul G.G., M.B. Parlange, J.D. Albertson, C.R. Chu (1995a): *Local isotropy and anisotropy in the sheared and heated atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor., **72**, 123-148
- Katul G.G., M.B. Parlange (1995b): *Analysis of land surface heat fluxes using the orthonormal wavelet approach* – Water Resour. Res., **31**, 2743-2749
- Katul G.G., M.B. Parlange (1995c): *The spatial structure of turbulence at production wavenumbers using orthonormal wavelets* – Bound. Layer Meteor., **75**, 81-108
- Katul G., S.M. Goltz, C. Hsieh, Y. Cheng, F. Mowry, J. Sigmon (1995a): *Estimation of heat and momentum fluxes using the flux-variance method above uniform and non-uniform terrain* – Bound. Layer Meteor., **74**, 237-260

- Katul G.G., C.R. Chu, M.B. Parlange, J.D. Albertson, T.A. Ortenburger (1995b): *Low wavenumber spectral characteristics of velocity and temperature in the atmospheric surface layer* – J. Geophys. Res., **100**, 14243-14255
- Katul G.G., P.L. Finkelstein, J.F. Clarke, T.G. Ellestad (1996a): *An investigation of the conditional sampling method used to estimate fluxes of active, reactive and passive scalars* – J. Appl. Meteor., **35**, 1835-1845
- Katul G.G., C. Hsieh, R. Oren, D. Ellsworth, N. Phillips (1996b): *Latent and sensible heat flux predictions from a uniform pine forest using surface renewal and flux variance methods* – Bound. Layer Meteor., **80**, 249-282
- Katul G., G. Kuhn, J. Schieldge, C.I. Hsieh (1997): *The ejection-sweep character of scalar fluxes in the unstable surface layer* – Bound. Layer Meteor., **83**, 1-26
- Katul G.G., C.I. Hsieh (1997): *Reply to the comment by Bink and Meesters* – Bound. Layer Meteor., **84**, 503-509
- Katul G.G., J. Schieldge, C-I Hsieh, B. Vidakovic (1998a): *Skin temperature perturbations induced by surface layer turbulence above a grass surface* - Water Resour. Res., **34**, 1265-1274
- Katul G.G., C.D. Gerton, C-I Hsieh, B. Vidakovic, A.B. Guenther (1998b): *Active turbulence and scalar transport near the forest-atmosphere interface* – J. Appl. Meteor., **37**, 1533-1546
- Katul G.G., C. Hsieh (1999): *A note on the flux-variance similarity relationships for heat and water vapour in the unstable atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor., **90**, 327-338
- Katul G., A. Porporato, D. Cava, M. Siqueira (2006): *An analysis of intermittency, scaling, and surface renewal in atmospheric surface layer turbulence* - Physica D **215**:117–126
- Katul G., A. Porporato, S. Shah, E. Bou-Zeid (2014): *Two phenomenological constants explain similarity laws in stably stratified turbulence* – Phys. Rev. E, **89**, 023007 <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.023007>
- Katul G., Peltola O., Grönholm T., Launianinen S., Mammarella I., Vesala T. (2018): *Ejective and sleeping motions above a peatland and their role in Relaxed-Eddy Accumulation measurements and turbulent transport modelling* - Bound. Layer Meteor. **169**, 163-184
- Keller C.A., H. Huwald, M.K. Vollmer, A. Wenger, M. Hill, M.B. Parlange, S. Reimann (2011): *Fiber optic distributed temperature sensing for the determination of nocturnal atmospheric boundary layer* – Atmos. Meas. Tech., **4**, 143-149
- Kelley J., C. Higgins (2018): *Computational efficiency for the surface renewal method* - Atmos. Meas. Tech., **11**, 2151–2158
- Kenney B.C. (1982): *Beware of spurious correlation!* – Water Res. Research, **18**(4): 1041-1048
- Kerman B.R., R.E. Mickle, V. Portelli, N.B. Trivett, P.K. Misra (1982): *The Nanticoke shoreline diffusion experiment, June 1978: Internal Boundary Layer Structure* – Atmos. Envir., **16**, 423-437
- Kermel F. (1988): *Estimating hourly all-sky solar irradiation components from meteorological data* – J. Appl. Meteor., **27**, 157-163
- Kerr J.A., J.G. Calvert (1984): *Chemical transformation modules for Eulerian acid deposition model. 1: The gas-phase chemistry* – US. Environmental Protection Agency
- Ketefian G. (2005): *Development, testing and application of a 3-D nonhydrostatic potential-energy-*

conserving, compressible atmospheric model – PhD Dissertation, Stanford University

Kiehl J., K.E. Trenberth (1997): *Earth's annual global energy budget* – Bull. Amer. Meteor. Soc., **78**, 197-208

Kiely G., J.D. Albertson, M.B. Parlange, W.E. Eichinger (1996): *Convective scaling of the average dissipation rate of temperature variance in the atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor., **77**, 267-284

Kikuchi T., . Chiba (1985): *Step-like temperature fluctuations associated with inverted ramps in stable surface layer* – Bound. Layer meteor., **31**, 51-63

Kim J., S.Y. Cho (1997): *Computation accuracy and efficiency of the time-splitting method in solving atmospheric transport/chemistry equations* – Atmos. Environ. G31G:2215-2224

Kim, J.-H. (1999): *Spurious correlation between ratios with a common divisor* - Statistics and Probability Letters, **44**, 383-386

Kim J-J., J-J. Baik (1999): *A numerical study of the thermal effects on flow and pollution dispersion in urban street canyons* – J. Appl. Meteor., **38**, 1576-1589

Kim J-J., J-J. Baik (1999): *A numerical study of flow and pollution dispersion characteristics in urban street canyons* – J. Appl. Meteor., **38**, 1249-1261

Kim J-J., J-J. Baik (2001): *Urban street canyon flows with bottom heating* – Atmos. Environ., **35**, 3395-3404

Kimball B.A., S.T. Mitchell (1981): *An accurate, low-maintenance psychrometer* – J. Appl. Meteor., **20**, 1533-1537

Kipp&Zonen: *Instruction Manual CNR 1 Net-Radiometer*

Kirtzel HJ, Voelz E et al. (2000): *RASS – a new remote sensing system for the surveillance of meteorological dispersion*. Kerntechnik **65**(4): 144–151.

Kleeorin N., I. Rogachevskii, I. A. Soustova, Yu. I. Troitskaya, O. S. Ermakova, S. S. Zilitinkevich (2019): *Internal gravity waves in the energy and flux budget turbulence-closure theory for shear-free stably stratified flows* - Phys. Rev. E, **99**, 063106

Kleeorin N., I. Rogachevskii, S. Zilitinkevich (2021): *Energy and flux budget closure theory for passive scalar in stably stratified turbulence* - Phys. Fluids **33**, 076601 (2021); doi: 10.1063/5.0052786

Klemp J.B., D.R. Durran 1983): *An upper boundary condition permitting internal gravity wave radiation in numerical mesoscale models* - Mon. ea. Rev., **111**, 430-444

Klett J.D. (1981): *Stable analytical inversion solution for processing Lidar returns* – Appl. Optics, **20**, 211-220

Klipp J., L. Mahrt (2004): *Flux-gradient relationship, self-correlation and intermittency in stable boundary layer* – Q.J.R. Meteorol. Soc., **130**, 2087-2103

Klett J.D. (1985): *Lidar inversion with variable backscatter/extinction ratios* – Appl. Optics, **24**, 1638-1643

Kljun N., M.W. Rotach, H.P. Schmid (2002): *A three-dimensional backward lagrangian footprint model for a wide range of boundary-layer stratifications* – Bound. Layer Meteor., **103**, 205-226

Kljun N., Kastner-Klein P., Fedorovich E., Rotach, M. W. (2004a): *Evaluation of Lagrangian Footprint Model Using Data from a Wind Tunnel Convective Boundary Layer* - Agr. Forest Meteorol., **127**, 189–201

Kljun N., P. Calanca, M.W. Rotach, H.P. Schmid (2004b): *A simple parameterisation for footprint predictions* – Bound. Layer Meteor., **112**, 503-523

Kljun N., P. Calanca, M.W. Rotach, H.P. Schmid (2015): *A simple two-dimensional parameterisation for flux footprint prediction* – Geosci. Model Dev., **8**, 3695-3713

Kneizys F.X., G.P. Anderson, E.P. Shettle, W.O. Gallery, L.W. Abreu, J.E.A. Selby, J.H. Chetwynd, S.A. Clough (1988): *Users Guide to LOWTRAN 7* – Air Force Geophysics Laboratory, AFGL-TR-88-0177, Environmental Research Paper N. 1010

Kochendorfer J., T.P. Meyers, J.M. Frank, W.J. Massman, M.W. Heurer (2012): *How well can we measure the vertical wind speed? Implication for fluxes of energy and mass* – Bound. Layer Meteor., **145**, 383-398

Kochendorfer J., T.P. Meyers, J.M. Frank, W.J. Massman, M.W. Heurer (2013): *Replay to the comment by Mauder on How well can we measure the vertical wind speed? Implication for fluxes of energy and mass* – Bound. Layer Meteor., **147**, 337-345

Koeltzsch K. (1999): *On the relationship between the Lagrangian and Eulerian time scale* – Atmos. Envir., **33**, 117-128

Kolmogorov A.N. (1941): *Energy dissipation in locally isotropic turbulence* - Doklady AN SSSR **32**(1):19-21

Kolmogorov A.N. (1942): *Equations of turbulent motion in an incompressible fluid* - Izv AN SSSR **6**(1-2):56-58

Kolmogorov A.N. (1962): *A refinement of previous hypotheses concerning the local structure of turbulence in a viscous incompressible fluid at high Reynolds number* – J. Fluid Mech. **13**:82-85

Komori D., Aoku M., Ishida T., Suzuki S., Satou, Kim W. (2004): *Development of an air sampling system for the True Eddy Accumulation Technique* - J. Agric. Meteor., **60**, 263-272

Kondo H. (1995): *The thermally induced local wind and surface inversion over the Kanto Plain on calm winter nights* – J. Appl. Meteor., **34**, 1439-1448

Kondo J., A. Miura (1985): *Surface heat budget of the western Pacific for May 1979* – J. Meteor. Soc. Japan, **63**, 633-646

Koo Y., D.D. Reible (1995): *Flow and transport modelling in the sea-breeze. Part. I: a modified E-ε model with a non-equilibrium level 2.5 closure* - Bound. Layer meteor., **75**, 109-140

Kormann R., F.X. Meixner (2001): *An analytical footprint model for non-neutral stratification* – Bound. Layer meteor., **99**, 207-224

Kormann R., H.Müller, P. Werle (2001): *Eddy covariance measurements of methane over the fen „Murnauer Moos“, 11°11'E, 47°39'N, using a first tunable diode laser spectrometer* - Atmos. Environ., **35**, 2533-2544

Kotthaus S., C. Sue B. Grimmond (2018a): *Atmospheric boundary layer characteristics from ceilometer measurements. Part 1: A new method to track mixed layer height and classify clouds* – Q.J.R. Meteor. Soc., **144**, 1525-1538

Kotthaus S., C. Sue B. Grimmond (2018a): *Atmospheric boundary layer characteristics from ceilometer measurements. Part 2: Application to London's urban boundary layer* – Q.J.R. Meteor. Soc., **144**, 1511-1524

Koutznetsov R., S. Zilitinkevich (2010): *On the velocity gradient in stable stratified sheared flow. Part 2: observations and models* – Bound. Layer Meteor., **135**, 513-517

Kowalski A., P. Serrano-Ortiz (2007): *On the relationship between the eddy covariance, the turbulent flux, and surface exchange for a trace gas such as CO₂* – Bound. Layer Meteor., **124**, 129-141

Kral S. T., J. Reuder, T. Vihma, I. Suomi, E. O'Connor, R. Kouznetsov, B. Wrenger, A. Rautenberg, G. Urbancic, M. O. Jonassen, L. Båserud, B. Maronga, S. Mayer, T. Lorenz, A. A. M. Holtslag, G.-J. Steeneveld, A. Seidl, M. Müller, C. Lindenberg, C. Langohr, H. Voss, J. Bange, M. Hundhausen, P. Hilsheimer and M. Schygulla (2018): *Innovative Strategies for Observations in the Arctic Atmospheric Boundary Layer (ISOBAR)- The Hailuoto 2017 Campaign* - Atmosphere, **9**, 268

Kral S.T. (2020): *Innovative Strategies for Observations in the Arctic Atmospheric Boundary Layer* - Thesis for the degree of Philosophiae Doctor (PhD), Bergen University

Kral S. T., J. Reuder, T. Vihma, I. Suomi, K. Flacké Haualand, G. H. Urbancic, B. R. Greene, G.-J. Steeneveld, T. Lorenz, B. Maronga, M. O. Jonassen, H. Ajosenpää, L. Båserud, P. B. Chilson, A. A. M. Holtslag, A. D. Jenkins, R. Kouznetsov, S. Mayer, E. A. Pillar-Little, A. Rautenberg, J. Schwenkel, A. Seidl, B. Wrenger (2020): *The Innovative Strategies for Observations in the Arctic Atmospheric Boundary Layer Project (ISOBAR) — Unique fine-scale observations under stable and very stable conditions* -Bulletin of the American Meteorological Society, (2020), doi:10.1175/BAMS-D-19-0212.1.

Kramm G. (1989): *The estimation of the surface-layer parameters from wind, temperature and humidity profiles by least-squares methods* – Bound. Layer Meteor., **48**, 315-327

Kraus H., J. Melcher, E. Scaller (1985): *Nocturnal low-level jet during PUKK* – Bound. Layer Meteor., **31**, 187-195

Kreyszc E. (1993): *Advancds engineering mathematics* (Seventh Edition) – J. Wiley&Sons, New York, pp.1271

Kristensen L., N.O. Jensen (1979): *Lateral coherence in isotropic turbulence and in the natural wind.* – Bound. Layer Meteorol. **17**, 353–373.

Kristensen L., D.R. Fitzjarrald (1984): *The effect of line averaging on scalar flux measurements with a sonic anemometer near the surface* – J. of Atmos. Ocean. Tech, **1**, 138- 146

Kristensen L., D. H. Lenschow (1988): *The effect of nonlinear dynamic sensor response on measured means* – J. Atmos. Ocean. Tech. **5**, 34-43

Kristensen L., P. Kirkegaard (1989): *Comments on effect of finite sampling on atmospheric spectra* – Bound. Layer Meteor., **48**, 205-210

Kristensen L., J.C. Weil, J.C. Wyngaard (1989): *Recurrence of high concentration values in a diffusing, fluctuating scalar field* – Bound. Layer Meteor., **47**:263-276

Kristensen L., M. Casanova, M.S. Courtney, I. Troen (1991): *In search of a gust definition* – Bound. Layer Meteor., **55**:91-107

Kristensen L. (1993) : *Cups, Props and vanes* – Risø – R – 615(EN)

Kristensen L. (1994) : *The cup anemometer* –Risø – R – 766(EN)

Kristensen L., J. Mann, S.P. Oncley, J.C. Wyngaard (1997): *How close is close enuogh when measuring scalar fluxes with displaced sensors?* – J. Atmos. Ocean. Tech., **14**, 814-821

Kristensen L. (1998a): *Cup anemometer behaviour in turbulent environments* – J. Atmos. Ocean. Tech, **15**,

5-17

Kristensen L. (1998b): *Time Series Analysis. Dealing with imperfect data* – Risø-I-1228(EN)

Kristensen L. (2000): *Measuring higher-order moments with a cup anemometer* – J. Atmos. Ocean. Tech., **17**, 1139-1148.

Kristensen L., G. Jensen, A. Hansen, P. Kirkegaard (2001): *Field calibration of Cup anemometers* – – Risø-R-1218(EN)

Kristensen L., O.F. Hansen (2002): *Distance constant of the Risø Cup Anemometer* – – Risø-R-1320(EN)

Kroon P.S., Hensen A., Jonker H.J.J., Ouwersloot H.G., Vermeulen A.T., Bosveld F.C. (2010): *Uncertainties in eddy covariance flux measurement assessed from CH₄ and N₂O observations* - Agric. Forest Meteorol. **150**: 806-816

Kropfli R.A. (1985): *Radar probing and measurement of the Planetary Boundary Layer: scattering from particulates* - in Probing the Atmospheric Boundary Layer, American Meteorological Society, Boston, MA

Krovetz D.O., M.A. Reiter, J.T. Sigmon (1988): *An inexpensive thermocouple probe-amplifier and its response to rapid temperature fluctuations in a mountain forest* - J. Atmos. Ocean. Tech **5**, 870- 874

Kukkonen J., J. Harkonen, J. Walden, A. Karppinen, K. Lusa (2001): *Evaluation of the CAR-FMI model against measurements near a major road* -Atmos. Environ. **35**:949-960

Kumar P., E. Foufoula-Georggiou (1997): *Wavelet analysis for geophysical applications* – Rev. of Geophysics, **35**, 385-412

Kumar P., M. Sharan (2010): *Analytical models for the dispersion of pollutants in low wind conditions* – In: *Air Pollution and Turbulence*. Eds. D. Moreira e M. Vilhena. CRC Press, Boca Raton. 316 pp.

Kulkarni P., P. A. Baron, K. Willeke (2011): *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications*, Third Edition - John Wiley & Sons

Kusaka H., H.Kondo, Y. Kikigawa, F. Kimura (2001): *A simple single-layer urban canopy model for atmospheric models: comparison with multi-layer and slab models* - Bound. Layer Meteorol., **101**, 329-358

Kyrö E.-M., Grönholm T., Vuollekoski H., Virkkula A., Kulmala M., Laakso L. : *Snow scavenging of ultrafine particles: field 20 measurements and parameterization*. - Boreal Env. Res., **14**, 527-538, 2009.

L

Laakso L., Grönholm T., Rannika Ü., Kosmalea M., Fiedlera V., Vehkamäki H., Kulmala M. (2003): *Ultrafine particle scavenging coefficients calculated from 6 years field measurements* - Atm. Environ. **37**:3605-3613, doi:10.1016/S1352-2310(03)00326-1, 2003.

Lacis A.A., J.E. Hansen (1974): *A parameterization for the absorption of solar radiation in the Earth's atmosphere* – J. Atm. Sci., **31**, 118-133

Laio F., Porporato A., Ridolfi L., Rodriguez-Iturbe I. (2001): *Mean first passage times of processes driven by white shot noise* - Phys. Rev. E **63**, 036105

Lamaud E, Brunet Y., Labatut A., Lopez A., Fontan J., Druilhet A. (1994): *The landes experiment : biosphere-atmosphere exchanges of ozone and aerosol particles, above a pine forest* - J. Geophys. Res., **88**:16511-16521

- Lamb R.G., W.H. Chen, J.H. Seinfeld (1975): *Numerico-empirical analyses of atmospheric diffusion theories* – J. Atmos. Sci., **32**, 1794-1807
- Lamb R.G. (1978): *A numerical simulation of dispersion from an elevated point source in the convective boundary layer* – Atmos. Environ., **12**, 1297-1304
- Lamb R.G. (1980): *Mathematical principles of turbulent diffusion modeling* - in A. Longhetto: Atmospheric Planetary Boundary Layer Physics - Elsevier.
- Lamb R.G. (1982): *Diffusion in the convective boundary layer* – Atmospheric Turbulence and Air Modelling, F.T.M. Nieuwstadt e H. van Dop eds., Reidel, 159-229.
- Landau L.D., E.M. Lifshitz, L.P. Pitaevskij (1986): *Fisica Statistica – Parte Prima* Editori Riuniti, Edizione MIR, 591 pp
- Landau L.D., E.M. Lifshitz (1987): *Fluid Mechanics* (Second Edition) – Butterworth-Heinemann, Oxford, 559 pp
- Lange W.G., J.A. Businger (1988): *A system for remote measurements of the wind stress over the ocean* - J. Atmos. Ocean Tech., **5**, 274-285
- Lange B., H. K. Johnson, S. Larsen, J. Højstrup, H. Kofoed-Hansen, M. J. Yelland (2004): *On detection of a wave age dependency for the sea surface roughness* –J. of Physical Oceanography DOI: 10.1175/1520-0485(2004)034<1441:ODOAWA>2.0.CO;2
- Langstaff J., C. Seigneur, M-K Liu (1987): *Design of a optimum air monitoring network for exposure assessments* – Atmos. Environ., **21**, 1393-1410
- Lanzani G., M. Tamponi (1995): *A microscale Lagrangian particle model for the dispersion of primary pollutants in a street canyon. Sensitivity analysis and first validation trials* – Atmos. Environ., **28**:3465-3475
- Larsen S.E., J. Højstrup, C.H. Gibson (1982): *Fast-response temperature sensors* – in Air-Sea interaction: instruments and methods ed. by F. Dobson, L. Hasse, R. Davis, Plenum Press, New York, 801 pp.
- Lau K-M., H. Weng (1995): *Climate signal detection using wavelet transform: how to make a time series sing* - Bull. Ameri. Meteorol. Soc., **76**, 2391-2402
- Laubach, J., Barthel, M., Fraser, A., Hunt, J. E. & GriKth, D. W. T. (2016): *Combining two complementary micrometeorological methods to measure CH₄ and N₂O Nuxes over pasture*. Biogeosciences, **13**:1309-1327.
- Launiainen J., T. Vihma (1990): *Derivation of turbulent surface Fluxes – An iterative flux-Profile Method allowing arbitrary observing heights* – Environ. Software **5**, 113-124
- Laville P., Jambert C. Cellier O., Delams R. (1999): *Nitrous oxide fluxes from a fertilized maize crop using micrometeorological and chamber method.*- Agric Forest Meteorol., **96**., 19-38
- Lebedeff S.A., S. Hamed (1975): *Steady-state solution of the semi-empirical diffusion equation for area sources* – J. Appl. Meteor., **14**, 546-549
- Leclerc M.Y., G.W. Thurtell (1990): *Footprint prediction of scalar fluxes using a Markovian analysis* – Bound. Layer AMeteor., **52**, 247-258
- Leclerc M.Y., S. Shen, B. Lamb (1997): *Observations and Large-Eddy Simulation Modeling of Footprints in the Lower Convective Boundary Layer* - J. Geophys. Res., **102**, 9323–9334

- Lee I.Y., H.M. Park (1994): *Parameterization of the pollutant transport and dispersion in urban street canyons* – Atmos. Environ., **28**, 2343-2349
- Lee H.N. (1996): *A semi-lagrangian spectral algorithm for pollutant transport and diffusion studies* – J. Appl. Meteor., **35**:2129-2135
- Lee H.N. (1997): *Improvement of surface flux calculations in the atmospheric surface layer* – J. Appl. Meteor., **36**, 1416-1423
- Lee S-M, H.S. Fernando (2004): *Evaluation of meteorological models MM5 and HOTMAC using PEFEX-I data* – J. Appl. Meteor., **43**:1133-1148
- Lee X., W. Massman (2011): *A perspective on Thirty Years of Webb, Pearman and Leuning density corrections* – Bound. Layer Meteor., **139**, 37-59
- Lee X., W. Massman, B. Law ed. (2004): *Handbook of micrometeorology. A guide for surface flux measurement and analysis* – Kluwer Academic Publishers, 249 pp.
- Lee SB., Bae GN., Moon KC. (2009): *Smog Chamber Measurements*. In: Kim, Y.J., Platt, U., Gu, M.B., Iwahashi, H. (eds) *Atmospheric and Biological Environmental Monitoring*. Springer, Dordrecht.
- Lenschow D.H. (1986): *Aircraft measurements in Boundary Layer* Probing the Atmospheric Boundary Layer (ed.D. Lenschow), American Meteorological Society, Boston
- Lenschow D.H., E.M. Agee (1976): *Preliminary results from Air-Mass Transformation Experiment (AMTEX)* – Bull. Amer. Met. Soc., **57**, 1346-1355
- Lenschow D.H., B.B. Stankov (1986): *Length scales in the convective boundary layer*– J. Atmos. Sci., **43**, 1198-1209
- Lenschow D. H., Raupach M.R. (1991): *The Attenuation of Fluctuations in Scalar Concentrations through Sampling Tubes* - J. Geophys. Res. **96**: 15259-15268
- Lenschow D.H., J.C. Wyngaard, W.T. Pennell (1980): *Mean-field and second moment budgets in baroclinic convective boundary layer* – J. Atmos. Sci., **37**, 1313-1326
- Lenschow D.H., C.J. Zhu, B.B. Stankov (1988): *The stably stratified boundary layer over the Great Plains* – Bound. Layer Meteor., **42**, 95-121
- Lenschow D.H., J. Mann, L. Kristensen (1993): *How long is long enough when measuring fluxes and other turbulence statistics* – NCAR Technical Note, NCAR/TN-389+STR
- Lenschow D.H., J. Mann, L. Kristensen (1994): *How long is long enough when measuring fluxes and other turbulence statistics* - J. Of Atmosf. And Oceanic Tech. **11**, 661-673
- Lettau B. (1971): *Determination of thermal diffusion in the upper layers of a natural ground cover* – Soil Sci., **112**, 173-177
- Leuning R., B.J. Legg (1982): *Comment on “The influence of water vapour fluctuations on turbulent fluxes” by Brook* - Bound. Layer Meteor., **23**, 255-258
- Leuning R., J. Moncrieff (1990): *Eddy-covariance CO₂ flux measurements using open-path and closed-path CO₂ analysers: corrections for analyser water vapour sensitivity and damping of fluctuations in air sampling tubes* – Bound. Layer Meteor., **53**, 63-76
- Leuning R., K.M. King (1992): *Comparison of eddy-covariance measurements of CO₂ fluxes by open-path and closed-path CO₂ analysers*– Bound. Layer Meteor., **59**, 297-311

- Leuzzi G., A. Amicarelli, P. Monti, D. Thomson (2012): *A 3D Lagrangian micromixing model LAGFLUM and its validation with a wind tunnel experiment* – Atmos. Environ., **54**, 117-126
- Levitin J., J. Harkonen, J. Kukkonen, J. Nikmo (2005): *Evaluation of the CALINE4 and CAR-FMI models against measurements near a major road* – Atmos. Environ. **39**:4439–4452
- Lettau H. (1990): *The O'Neill experiment of 1953* – Bound. Layer Meteor., **50**, 1-9
- Lewellen W.S., M.E. Teske (1976): *Second-order closure modeling of diffusion in the atmospheric boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **10**:69-90
- Lewellen W.S., R.I. Sykes (1986): *Analysis of concentration fluctuations from Lidar observations of atmospheric plumes* – J. Climate Appl. Meteor., **25**, 1145-1154
- Li D., E. Bou-Zeid, H.A.R. De Bruin (2012): *Monin-Obukhov similarity functions for the structure parameters of temperature and humidity* – Bound Layer Meteor., **145**, 45-67
- Li D., G. G. Katul, S. S. Zilitinkevich (2016): *Closure Schemes for Stably Stratified Atmospheric Flows without Turbulence Cutoff* – J. Atmos. Scie., **73**, 4817-4832
- Li Zong-Kai, G.A. Briggs (1988): *Simple PDF model for convectively driven vertical diffusion* - Atmos. Environ. **22**, 55-74
- Li P.Y., P.A. Taylor (2005): *Three-dimensional Lagrangian simulation of suspended particles in the neutrally stratified atmospheric surface layer* - Bound. Layer Meteor., **116**:301-311
- Li S., Z. Ahong, W. Guo, W. Lu (2014): *A variational method for estimating surface fluxes with mass conservation constraint* – J. Appl. Meteor., **53**, 99-116
- Li Y, J. Schwab, K.L. Demerjian (2006): *Measurements of ambient ammonia using a tunable diode laser absorption spectrometer: Characteristics of ambient ammonia emissions in an urban area of New York City* – J. of Geophys. Research, **111**, D10S02
- Liang J., L. Zhang, Y. Cao, Q. Zhang, H. Wang, B- Zhang (2014): *Turbulence regimes and the validity of similarity theory in the stable boundary layer over complex terrain of the Loess Plateau, China* – J. Geophys. Res.-Atmos. **119**, 6009-6021
- Liberzon D., L. Shemer (2010): *An inexpensive method for measurements of static pressure fluctuations* - J. Of Atmosf. And Oceanic Tech. **27**, 776-784
- Liebenthal C., B. Huwe, T. Foken (2005): *Sensitivity analysis for two ground heat flux calculation approaches* – Agric. For. Meteorol., **132**, 253-262
- Liljegren J.C., S. Tschopp, K. Rogers, F. Wasmer (2009): *Quality Control of Meteorological Data for the Chemical Stockpile* – J. Of Atmosf. And Oceanic Tech. **26**, 1510-1526
- Lilly DK (1968): *Models of cloud-topped mixed layers under a strong inversion* - Q. J. R. Meteorol. Soc., **94**, 292-309
- Lin J., D. Brunner, C. Gerbig, A. Stohl, A. Luhar, P. Webley eds (2012): *Lagrangian Modeling of the Atmosphere* – Geo res, Geophysical Monograph 200, 349 pp.
- Lin C, J. Gillespie, M.D. Schuder, W. Duberstein, I.J. Beverland, M.R. Heal (2015): *Evaluation and calibration of Aeroqual series 500 portable gas sensors for accurate measurement of ambient ozone and nitrogen dioxide* – Atmo. Environ. **100**: 111-116

BIBLIOGRAFIA

- Liou K.N. (1992): *Radiation and Cloud Processes in the Atmosphere - Theory, Observations, and Modeling* - Oxford University Press., New York, 487 pp.
- Liou K.N. (2002): *An introduction to Atmospheric radiation (Second Edition)* – Academic Press., New York, 577 pp.
- Lisieur M (1994): *La turbulence* – Presses Universitaires de Grenoble 262 pp
- List R.J. Ed. (1984): *Smithsonian Meteorological Tables* – 6th edn. Washington, D.C., Smithsonian Institution Press
- Liu M., J.J. Carroll (1996): *A high-resolution air pollution model suitable for dispersion studies in complex terrain* – Mon. Weather Res., **124**, 2396- 2409
- Liu C.H., D.Y. Leung (2001): *Turbulence and dispersion studies using a three-dimensional second order closure eulerian model* – J. Appl. Meteor., **40**, 92-113
- Liu C.H., G. Peters, T. Foken (2001): *New equations for sonic temperature variance and buoyancy heat flux with an omnidirectional sonic anemometer* - Bound. Layer Meteor., **100**, 459-468
- Liu X, E. Ohtaki (1997): *An independent method to determine the height of the mixed layer* – Bound. Layer Meteor., **85**, 497-504
- Lloyd C.R., A.D. Culf, A.J. Dolman, J.H.C. Gash (1991): *Estimates of sensible heat flux from observations of temperature fluctuations* – Bound. Layer Meteor., **57**, 311-322
- Lo A. K. (1979): *On the determination of boundary layer parameters using velocity profile as the sole information* – Bound. Layer Meteor. **17**, 465-484
- Lo A.K. (1990): *On the determination of zero-plane displacement and roughness length for flow over forest canopies* – Bound. Layer Meteor., **51**, 255-268
- Lo A.K-F (1993): *The direct calculation of fluxes and profiles in the marine surface layer using measurements from a single atmospheric level* – J. Appl. Meteor., **32**, 1893-1900
- Lo A.K. (1995): *Determination of zero-plane displacement and roughness length of a forest canopy using profiles of limited height* – Bound. Layer Meteor., **75**, 392-402
- Lobocki L. (1992): *Mellor-Yamada simplified second order closure models: analysis and application of the generalized von Karman local similarity hypothesis* – Bound. Layer Meteor., **59**, 83-109
- Lobocki L. (1993): *A procedure for the derivation of surface-layer bulk relationships from simplified second-order closure models* – J. Appl. Meteor., **32**, 126-138
- Løfstrøm, H.R. Olesen (1992): *User's Guide for OML-MULTI An air pollution model for multiple point and area sources* - National Environmental Research Institute MST LUFT-A126
- Løfstrøm P., H. Jørgensen, E. Lyck, T. Mikkelsen (1994): *A concentration fluctuation model for decision-makers based on joint tracer and lidar measurements from a non-buoyant elevated plume* – Trans. Ecology and Environ., **3**, 571-579
- Lorenz E.N. (1963): *Deterministic Nonperiodic flow* – J. of Atmos. Sciences, **20**, 130-141
- Lorenz E.N. (1993): *The essence of Chaos* – University of Washington Press, Seattle, 227 pp.
- Lorimer, G.S. (1986): *A kernel method for air quality modelling I: mathematical foundation*. Atmos. Environ. **20**: 1447-1452.

- Longley I.D., M.W. Gallagher, J.R. Dorsey, M. Flynn, J.F. Barlow (2004): *Short-term measurements of airflow and turbulence in two street canyons in Manchester* – Atmos. Environ, **38**, 69-79
- Louka P., S.E. Belcher, R.G. Harrison (2000): *Coupling between air flow in streets and the well-developed boundary layer aloft* – Atmos. Environ., **34**, 2613-2621
- Lu H., Y. Shao (1997): *A new model for dust emission by saltation bombardment* – J. Geophys. Research **104**:16,827-16,842
- Luce C.H., D.G. Tarboton (2010): *Evaluation of alternative formulae for calculation of surface temperature in snowmelt models using frequency analysis of temperature observations* – Hydrol. Earth Syst. Sci., **14**, 535-543
- Ludwig F.L., L.S. Gasiouk, R.E. Ruff (1977): *Simplification of a Gaussian puff model for real-time mini-computer use* – Atmos. Environ. **11**:431-436
- Ludwig F.L., J.M. Livingston, R.M. Edlich (1991): *Use of mass conservation and critical dividing streamline concepts for efficient objective analysis of winds in complex terrain* – J. Appl. Meteor., **30**, 1490-1499
- L'vov VS, Procaccia I, Rudenko O (2009) *Energy conservation and second-order statistics in stably stratified turbulent boundary layers*. Environ Fluid Mech 9:267–295
- Luhar A.K., R.S. Patil (1989): *A general finite line source model for vehicular pollution prediction* – Atmos. Environ., **23**, 555-562
- Luhar A.K., R.E. Britter (1989): *A random walk model for dispersion in inhomogeneous turbulence in a convective boundary layer* – Atmos. Env., **23**, 1911- 1924
- Luhar A.K., R.E. Britter (1992): *Random-Walk modelling of buoyant-plume dispersion in the convective boundary layer* – Atmos.Environ., **26A**:1283-1298
- Luhar A.K., Rao, K. S. (1994): *Source Footprint Analysis for Scalar Fluxes Measured in Flows over an Inhomogeneous Surface* - NATO Chal. M., **18**, 315–322
- Luhar A.K., B.L. Sawford (1995): *Lagrangian stochastic modeling of the coastal fumigation phenomenon* – J. Appl. Meteor. **34**:2259-2277
- Luhar A.K., M. Hibberd, P. Hurley (1996): *Comparison of Closure Schemes used to specify the velocity PDF in Lagrangian Stochastic Models for convective conditions* – Atmos. Envir., **30**, 1407-1418
- Luhar A. (1998): *An analytical slab model for the growth of the coastal thermal internal boundary layer under near-neutral onshore flow conditions* – Bound. Layer Meteor, **88**, 103-120
- Luhar A.K., B.L. Sawford, J.M. Hacker, K.N. Rayner (1998): *The Kwinana coastal fumigation study: II – Growth of the thermal internal boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **89**, 385-405
- Luhar A.K., M.F. Hibberd, M.S. Borgas (2000): *A skewed meandering plume model for concentration statistics in the convective boundary layer* – Atmos. Environ., **34**, 3599-3616
- Luhar A.K., B.L. Sawford (2005a): *Micromixing modelling of a mean and fluctuating scalar fields in the convective boundary layer* – Atmos. Environ., **39**, 6673-6685
- Luhar A.K., B.L. Sawford (2005b): *Micromixing modelling of concentration fluctuations in inhomogeneous turbulence in the convective boundary layer*– Bound. Layer Meteor., **114**, 1-30
- Luhar A.K., K.N. Rayner (2009): *Methods to estimate surface fluxes of momentum and heat from routine*

weather observations for dispersion application under stable stratification – Bound. Layer Meteor., **132**, 437-454

Luhar A.K., P.J. Hurley, K.N. Rayner (2009): *Modelling near-surface low winds over land under stable conditions: sensitivity tests, flux-gradient relationships, and stability parameters* – Bound. Layer Meteor., **130**, 249-274

Luhar A.K. (2011): *Analytical puff modelling of light-wind dispersion in stable and unstable conditions* - Atmospheric Environment 45:357-368

Luhar A.K. (2012): *Lagrangian Particle modeling of dispersion in light winds* – In: “Lagrangian Modeling of the Atmosphere” J.Lin, D. Brunner, C. Gerbin, A. Stohl, A. Luhar, P. Webley ed., goeprress American Geophysical Union, Geophysical Monograph 200, Washington, DC

Luis J.F. (1979): *A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere* – Bound. Layer Meteor., **17**, 187-202

Lumley H.H., H.A. Panofsky (1964): *The structure of atmospheric turbulence*. John Wiley&Sons, New York, 239 pp

Lumley, J.L. and Newman, G.R. (1977): *The return to isotropy of homogeneous turbulence* - Journal of Fluid Mechanics, 82(1), 161–178.

Lumley, J. L. 1978 Computational modelling of turbulent flows. In Advances in Applied Mechanics, vol. 18, pp. 123. Academic.

Lung T., H-J. Muller, M. Glaser, B. Moller (2002): *Measurements and modelling of full-scale concentration fluctuations*. Agrartechnische forschung, **8**, E5-E15

Lurmann F.W., W.P. Carter, L.A. Coyner (1987): *A Surrogate Species Chemical Reaction Mechanism for urban-scale Air quality Models. Volume I: Adaptation of the Mechanism* -EPA-600/3-87/014a

Lussana C. (2003): *Identificazione di un metodo per la stima del bilancio energetico superficiale a partire da misure meteorologiche convenzionali* –Università di Milano, Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali, Corso di Laurea in Fisica, Tesi di Laurea

M

Ma J., S.M. Daggupaty (2000): *Using all observation in a variational approach to measuring z_{0m} e $z^{\theta t}$* – J. Appl. Meteor., **39**, 1391-1401

Ma Y., Z. Boybeyi, S. Hanna, K. Chayantrakom (2005): *Pllume dispersion from MVP field experiment. Analysis of surface concentration fluctuations* – Atmos. Environ., **39**, 3039-3054

Ma B., J. Teng, H. Zhu, R. Zhou, Y. Ju, S. Liu (2020): *Three-Dimensional Wind Measurement Based on Ultrasonic Sensor Array and Multiple Signal Classification* - Sensors, 20, 523; doi:10.3390/s20020523

MacDonald R.W., R.F. Griffiths, D.J. Hall (1998): *An improved method for the estimation of surface roughness of obstacle arrays* – Atmos. Environ, **32**, 1857-1864

Macdonald R.W. (2000): *Modelling the mean velocity profile in the urban canopy layer* – Bound Layer Meteorol., 97, 25–45.

Mahrt L., W. Gibson (1992): *Flux decomposition into coherent structures* – Bound. Layer Meteor., **60**, 143-168

- Mahrt L (1998): *Flux sampling errors for aircraft and towers* – J. Atmos. Ocean. Tech, **15**, 416-429
- Mahrt L, J.Sun, W. Blumen, T. Delany, S. Oncley (1998): *Nocturnal boundary-layer regimes* – Bound. Layer Meteor., **88**, 255-278
- Mahrt L. (1999): *Stratified atmospheric boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **90**, 375-396
- Mahrt L., D. Vickers (2006): *Extremely weak mixing in stable conditions* - Bound. Layer Meteor., **119**, 19-39
- Mahrt L. (2007): *The influence of nonstationarity on the turbulent flux-gradient relationship for stable stratification* – Bound. Layer Meteor., **125**, 245-264
- Mahrt L, R. Mills (2009): *Horizontal diffusion by submeso motions in the stable boundary layer* – Env. Fluid. Mech., **6**, 443-456
- Mahrt L. (2010): *Computing turbulent fluxes near the surface: need improvements* – Agric. For. Meteor., **150**, 501-509
- Mak M. (1995): *Orthogonal wavelet analysis: interannual variability in the sea surface temperature* – Bull. Amer. Meteorol. Soc., **76**, 2179-2186
- Malcher J., H. Kraus (1983): *Low-level jet phenomena described by an integrated dynamic PBL model* – Bound. Layer Meteor., **27**, 327-343
- Malek E. (1997): *Evaluation of effective atmospheric emissivity and parameterization of cloud ad local scale* – Atmos. Res., **45**, 41-54
- Malhi Y. (1995): *The significance of the dual solutions for heat fluxes measured by temperature fluctuation method in stable conditions* – Bound. Layer Meteor., **74**, 389-396
- Mammarella I., Launiainen S., Gronholm T., Pumpanen J., Rannik U, Vesala T. (2009): *Relative humidity effect on the high frequency attenuation of the vapour flux measured by a closed-path eddy covariance system* – J. Atmos. Ocean. Technol. **A26**:1856-1866
- Mandronich S., J.G. Calvert (1990): *The NCAR Master Mechanism of the Gas Phase Chemistry – Version 2.0* – NCAR/TN-333+SRT; NCAR: Boulder Colorado
- Mangia C., D.M. Moreira, I. Schipa, G.A. Degrazia, T. Tirabassi, U. Rizza (2002): *Evaluation of a new eddy diffusivity parameterisation from turbulent Eulerian spectra in different stability conditions* -Atmos. Environ. **36**: 67–76
- Manins P.C. (1979): *Partial penetration of an elevated inversion layer by chimney plumes* – Atmos. Environ., **13**:733-741
- Manins P.C. (1984): *Chimney plume penetration of the sea-breeze inversion* – Atmos. Environ., **18**:2339-2344
- Mann J, D.H. Lenschow (1994): *Errors in airborne flux measurements.* – J. Geophys. Res., **99**, 14519-14526
- Manomaiphiboon K., A.G. Russell (2003): *Formulation of joint probability density functions of velocity for turbulent flows: an alternative approach* – Atmos. Environ. **37**: 4917–4925
- Manor A. (2014): *A Stochastic Single-Particle Lagrangian Model for the concentration fluctuations in a plume dispersing inside an urban canopy* – Bound. Layer Meteor., **150**, 327-340

- Marchuk, G.I. 1975. *Methods of Numerical Mathematics*. New York: Springer-Verlag. 316 pp.
- Mardia K.V. (1972): *Statistics of Directional Data* – Academic Press, 357 pp.
- Marro M., Nironi C., P. Salizzoni, L. Soulhac (2015): *Dispersion of a passive scalar fluctuating plume in a turbulent boundary layer. Part II: Analytical modelling* – Bound. Layer Meteor. **156**, 447-469
- Marro M., P. Salizzoni, L. Soulhac, M. Cassiani (2018): *Dispersion of a passive scalar fluctuating plume in a turbulent boundary layer. Part III: Stochastic modelling* – Bound. Layer Meteor. **167**, 349-369
- Marsik F.J., K.W. Fisher, T.D. McDonald, P.J. Samson (1995): *Comparison of methods for estimating mixing height used during the 1992 Atlanta Field Intensive* – J. Appl. Meteor., **34**, 1802-1814
- Martano P., A. Romanelli (1997): *A routine for the calculation of the time-dependent height of the atmospheric boundary layer from surface-layer parameters* – Bound. Layer Meteor., **82**, 105-117
- Martano P. (2000): *Estimation of surface roughness length and displacement height from single-level sonic anemometer data* – J. Appl. Meteor., **39**, 708-715
- Martano p. (2002) *An algorithm for the calculation of the time-dependent mixing height in coastal sites* – J. Appl. Meteor., **41**, 351- 354
- Martensson E.M., E.D. Nilsson, G. Buzorius, C. Johansson (2006): *Eddy covariance measurements and parameterisation of traffic related particle emissions in an urban environment* – Atmos. Chem. Phys., **6**, 769-785
- Marticorena B., G. Bergametti (1995): *Modeling the atmospheric dust cycle: 1. Design of a soil-derived dust emission scheme* – J. Geophys. Research, 100:16,415-16,430,
- Maryon, R.H (1998): *Determining cross-wind variance for low frequency wind meander* – Atmos. Environ., **32**:115-121
- Maryon, R.H., Ryall, D.B., Malcolm, A.L. (1999): *The NAME 4 dispersion model: science documentation*. Met O (PMSR) Turbulence and Diffusion Note No. 262
- Mason P.J. (1992): *Large-eddy simulation of dispersion in convective boundary layers with wind shear* - Atmos. Environ., **26A**, 1561-1571
- Massman W.J., K. Zeller (1988): *Rapid method for correcting the non-cosine response errors of the Gill Propeller Anemometer* – J. of Ocean. Atm. Tech. **5**, 862-869
- Massman W.J.(1991): *The attenuation of concentration fluctuations in turbulent flow through a tube* – J. Geophys. Res., **96**:15269 – 15273
- Massman W.J.(1998): *A review of molecular diffusivities of H, O₂, CO₂, CH₄, CO, O₃, SO₂, NH₃, N₂O, NO and NO₂ in air, O₂ and N₂ near STP* – Atmos. Environ., **32**, 1111-1127
- Massman W.J. (2000): *A simple method for estimating frequency response corrections for eddy covariance systems* - Agric. Forest Meteor., **104**, 185-198
- Massman W.J. (2001): *Reply to comment by Rannik on “A simple method for estimating frequency response corrections for eddy covariance systems”* – Agric. Forest Meteor., **107**, 247-251
- Massman W.J., J.P. Tuovinen (2006): *An analysis and implications of alternative methods of deriving the density (WPL) terms for eddy covariance flux measurements* – Bound. Layer Meteor., **121**, 221-227
- Massman W.J., A. Ibrom (2008): *Attenuation of concentration fluctuations of water vapour and other trace*

gases in turbulent tube flow – Atmos. Chem. Phys. 104, 185-198

Masson V., C.S.B. Grimmon, T.R. Oke (2002): *Evaluation of the town energy balance (TEB) scheme with direct measurements from dry districts in two cities* – J. Appl. Meteor, **41**, 1011-1026

Mastrantonio G. (1996): *Telesondaggio acustico dell'atmosfera* - CNR IFA R.I. 96-14

Mathur R., L.K. Peters (1990): *Adjustment of wind fields for applicatio in air pollution modeling* – Atmos. Envir., **24A**, 1095-1990

Mathur R., L.K. Peters, R.D. Saylor (1992): *Sub-grid presentation of emission source cluster in regional air quality modeling* – Atmos. Environ., **26A**:3219-3238

Mathur R., J.O. Young, K.L. Schere, G.L. Gipson (1998): *A comparison of numerical techniques for solution of a atmospheric kinetic equations* – Atmos. Environ., **32**: 1535-1553

Matsushima D., J. Kondo (1995): *An estimation of the bulk transfer coefficients for a bare soil surface using a linear model* – J. Appl. Meteor. **34**, 927-940

Matveev L.T. (1965): *Physics of the Atmosphere* - Israel Program for Scientiphic Translations., Gerusalemme, 678 pp.

Mauder M., M. Cuntz, C. Drüe, A. Graf, C. Rebmannb, H.P. Schmida, M. Schmidt, R. Steinbrecher (2013): *A strategy for quality and uncertainty assessment of long-term eddy-covariance measurements* - Agric. Forest Meteor. **169**, 122-135

Mauritsen T, Svensson G (2007) *Observations of stably stratified shear-driven atmospheric turbulence at low and high Richardson numbers*. J Atmos Sci 64:645–655

Mauritsen T., G. Svensson, S.S. Zilitinkevich, I. Esau, L. Enger, B. Grisogono (2007): *A total turbulent energy closure model for neutrally and stably stratified atmospheric boundary layer* – J. Atmos. Sci, **64**, 4113-4126

Maurizi A., F. Tampieri (1999): *Velocity probability density functions in Lagrangian dispersion models for inhomogeneous turbulence* – Atmos. Environ., **33**:281-289

Mayer D., J. Reiczigel, F. Rubel (2008): *A Lagrangian particle model to predict the airborne spread of foot-and-mouth disease virus* – Atmos. Environ., **42**, 466-479

McAllister L.G.: «Acoustic sounding of the lower troposphere» J. Atmos.Terr. Phys, vol. 30, (1968), pp. 1439-1440.

McArthur L.J.B. (2005): *Baseline surface radiation network – Operational Manual* – WCRP-121

McBean G.A (1972): *Instrument requirements for Eddy Correlation measurements* – J. Appl. Meteorol. **11**, 1078-1084

McDermitt D, G. Burba, L. Xu, T. Anderson, A. Komissarov, B. Riensche, J. Schedlbauer, G. Starr, D. Zona, W. Oechel, S. Oberbauer, S. Hastings: (2011): *A new low-power, open-path instrument for measuring methane flux by eddy covariance* – Applied Physics B: Lasers and Optics, **102**, 391-405

McDonough J.M. (2007): *Introductory Lectures on Turbulence (Physics, Mathematics and Modeling)* – Departments of Mechanical Engineering and Mathematics, University of Kentucky

McKeown J. (1980a): *Non linear least squares problems* – In: Nonlinear Optimization (Theory and Algorithms) ed. by L. Dixon, E. Spedicato, G. Szego – Birkhauser, pp.486

- McKeown J. (1980b): *Large-residual nonlinear least-squares problems* – In Nonlinear Optimization (Theory and Algorithms) ed. by L. Dixon, E. Spedicato, G. Szego – Birkhauser, pp.486
- McMahon T.A., P.J. Denison (1979): *Empirical atmospheric deposition parameters – A survey* – Atmos. Environ., **13**, 571-585
- McMillen R. (1988): *An eddy correlation technique with extended applicability to non simple terrain*. Bound. Layer Meteor. **43**, 231-245
- McNider R.T., R.A. Pielke (1984): *Numerical simulation of slope and mountain flows* - . Clim. Appl. Meteor., **23**, 1441-1453
- McRae G.J., W.R. Goodin, J.H. Seinfeld (1982a): *Numerical solution of the atmospheric diffusion equations for chemically reacting flows* – J. Comput. Phys., **45**:1-42
- McRae R.J., W.R. Goodin, J.H. Seinfeld (1982b): *Development of a second generation mathematical model for urban air pollution. Model formulation* – Atmos. Environ., **16**, 679-696
- Measures R.M. (1984): *Laser remote sensing* – J. Wiley, 510 pp, New York
- Mead M.I., O.A.M. Popoola, G.B. Stewart, P. Landshoff, M. Calleja, M. Hayesb, J.J. Baldovi, M.W. McLeod, T.F. Hodgson, J. Dicks, A. Lewis, J. Cohen, R. Baron, J.R. Saffell, R.L. Jones: *The use of electrochemical sensors for monitoring urban air quality in low-cost, high-density networks* – Atmos. Environ. **70**: 186-203
- Mellor G.L (1973): *Analytical prediction of the properties of stratified planetary boundary layer* – J. Atmos. Sci., **30**, 1061-1069
- Mellor G.L., T. Yamada (1974): *A hierarchy of turbulence closure models for planetary boundary layer* – J. Atmos. Sci., **31**, 1791-1806
- Mellor G.L., T. Yamada (1975): *A simulation of the Wangara Atmospheric Boundary Layer Data* – J. Atmos. Sciences, **32**, 2309- 2329
- Mellor G.L., T. Yamada (1982): *Development of a turbulence closure model for geophysical fluid problems* – Rev. Geoph. And Space Physics, **20**, 851-875
- Mengistu M.G., M.J. Savage (2010): *Surface renewal method for estimating sensible heat flux* – Water SA, **36**, 9-18
- Mengistu M.G. (2008): *Heat and energy exchange above different surfaces using surface renewal* – PhD Thesis Faculty of Science and Agriculture, University of KwaZulu-Natal, Pietermaritzburg, South Africa
- Meredith L.K., R. Commane, J. W. Munger, A. Dunn, J. Tang, S. C. Wofsy, and R. G. Prinn (2014): *Ecosystem fluxes of hydrogen: a comparison of flux-gradient methods* - Atmos. Meas. Tech., **7**, 2787–2805, 2014
- Meyers T.P., R.F. Dale (1983): *Predicting daily insolation with hourly cloud height and coverage* – Journal of Clim. and Appl. Meteor., **22**, 537-545
- Meyers S.D., B.G. Kelly, J.J. O'Brien (1993): *An introduction to wavelet analysis in oceanography and meteorology: with application to the dispersion of Yanai Waves* – Nonb. Wea. Rev., **121**, 2858- 2866
- Meyers T.P., Luke W.T., Meisinger J.J. (2006): *Fluxes of ammonia and sulfate over maize using relaxed eddy accumulation* - Agric. Forest Meteor., **136**, 203-213
- Middleton D.R., Jones A.R., Redington A.L., Thomson D.J., Sokhi R.S., Luhana L., Fisher (2008):

Lagrangian modelling of plume chemistry for secondary pollutants in large industrial plumes – Atmos. Environ. **42**:415-427

Mihailovic D.T., T.J. Lee, R.A. Pielke, B. Lalic, I.D. Arsenic, B. Rajkovic, P.L. Vidale (2000): *Comparison of different boundary layer schemes using single point micrometeorological field data* – Theor. Appl. Climatol. **67**, 135-151

Mihailovic D.T., K. Alapaty, M. Sakradzija (2008): *Development of non local convective mixing scheme with varying upward mixing rates for use in air quality and chemical transport models* – Environ. Sci. Pollut. Res., **15**, 296-302

Mikkelsen T., S.E. Larsen, H.L. Pécseli (1987): *Diffusion of gaussian puffs* - Q.J.R. Meteorol. Soc., **113**, 81-105

Milliez M. B. Carissimo (2008): *Computational fluid dynamical modelling of concentration fluctuations in an idealized urban area* – Bound. Layer Meteor., **127**, 241-259

Miller D.O., C. Tong, J.C. Wyngaard (1999): *The effect of probe-induced flow distortion on velocity covariances: field observations* – Bound. Layer Meteor., **91**, 483-493

Miller D.J., Sun K., Tao L., Khan M.A., Zondlo M.A. (2014) *Open-path, quantum cascade-laser-based sensor for high-resolution atmospheric ammonia measurements*. - Atmos. Meas. Tech., 81–93

Mircea M., Stefan S. (1998): *A theoretical study of the microphysical parameterization of the scavenging coefficient as a function of precipitation type and rate* – Atmos. Environ. **32**: 2931–2938

Mircea M., Stefan S., Fuzzi S. (2000): *Precipitation scavenging coefficient: influence of measured aerosol and raindrop size distribution* – Atmos. Environ. **34**:5169–5174

Misra P.K. (1982): *Dispersion of non-buoyant particles inside a convective boundary layer* - Atmos. Environ. **16**, 239-243

Mitchell A.R., D.F. Griffiths (1995) : *The finite difference method in partial differential equations* – J. Wiley&Sons, New York, 272 pp

Mochizuki T., A. Tani, Y. Takahashi, N. Saigusa (2014): *Long-term measurement of terpeni flux above a Larix Kaempferi forest using a relaxed acculation method* – Atmos. Envir., **83**, 53-61

Moeng C.H. (1984): *A Large Eddy-Simulation model for the study of Planetary Boundary Layer turbulence* – J. Atmos. Sciences, **41**, 2052-2062

Moeng C.H., J.C. Wyngaard (1984): *Statistics of conservative scalars in the convective boundary layer* – J. Atmos. Sci., **41**, 3161-3169

Moeng C.H., D.A Randall (1984): *Problems in simulating the stratocumulus-topped boundary layer with a third-order closure model* – J. Atmos. Sci., **41**: 1588-1600

Moeng C.H., J.C. Wyngaard (1989): *Evaluation of turbulent transport and dissipation closures in second-order modeling* – J. Atmos. Sci., **46**, 2311-2329

Mole N., C.D. Jones (1994): *Concentration fluctuation data from dispersion experiments carried out in stable and unstable conditions* – Bound. Layer Meteor., **67**, 41-74

Moncrieff J.B., J.M. Massheder, H. de Bruin, J. Elbers, T. Friberg, B. Heusinkveld, P. Kabat, S. Scott, H.

Monforti F., L. Vitalia , G. Pagnini , R. Lorenzini , L. Delle Monache, G. Zanini (2006): *Testing kernel density reconstruction for Lagrangian photochemical modelling* – Atmos. Environ. **40**: 7770–7785

- Monin A.S., A.M. Yaglom (2007a): *Statistical fluid mechanics: mechanics of turbulence Vol. 1* – Dover Publications, Mineola, 769 pp.
- Monin A.S., A.M. Yaglom (2007b): *Statistical fluid mechanics: mechanics of turbulence Vol. 2* – MIT Press, Dover Publications, Mineola, 874 pp.
- Monti P, G. Leuzzi (1996): A closure to derive a three-dimensional well-mixed trajectory-model for non-Gaussian, inhomogeneous turbulence – *Bound Layer Meteorol.*, **80**: 311-331
- Moore C.J. (1986): *Frequency response corrections for eddy correlation systems* – *Bound. Layer Meteor.* **37**, 17-35
- Moraes O.L.L. (1988): *The velocity spectra in the stable atmospheric boundary layer* - *Bound. Layer Meteor.*, **43**, 223-230
- Moraes O.L.L. (2000): *Turbulence characteristics in the surface boundary layer over the South American Pampa* – *Bound. Layer Meteor.*, **96**, 317-335
- Moraes O.L.L., M. Epstein (1987): *The velocity spectra in the stable surface layer* – *Bound. Layer Meteor.*, **40**, 407-414
- Moravek A., S. Singh, E. Pattey, L. Pelletier, J. G. Murphy (2019): *Measurements and quality control of ammonia eddy covariance fluxes: a new strategy for high-frequency attenuation correction* -*Atmos. Meas. Tech.*, **12**, 6059–6078, 2019
- Moreira D., M. Vilheva (ed.) (2010): *Air Pollution and Turbulence. Modeling and Application*. – CRC Press, Boca Raton, pp. 316
- Moreira D., M. Vilheva, D. Buske (2010): *On the GILTT formulation for pollutant dispersion simulation in the atmospheric boundary layer* – In: *Air Pollution and Turbulence. Modeling and Application*. – CRC Press, Boca Raton, pp. 316
- Mori Y. (1986): *Evaluation of several single-pass estimations of the mean and the standard deviation of wind direction* – *J. Clim. Appl. Meteor.*, **25**, 1387-1397
- Moroni C., A. Navarra, R. Guzzi (1990): *estimation of the turbulent fluxes in the surface layer using the inertial dissipation method: a Monte Carlo error analysis* – *Bound. Layer Meteor.*, **50**, 339-354
- Morris R. E., T.C. Myers, J.L. Haney (1990): *User's Guide for the Urban Airshed Model - Volume I: User's Manual for UAM(CB-IV)*. U.S. Environmental Protection Agency, RTP, North Carolina (EPA-450/4-90-007a).
- Mortarini L., P. Franzese, E. Ferrero (2009): *A fluctuating plume model for concentration fluctuations in a canopy* – *Atmos. Environ.*, **43**, 921-927
- Mortarini L., E. Ferrero, S. Falabino, S.Trini Castelli, R. Richiardone, D. Anfossi (2013a): *Low-frequency processes and turbulence structure in a perturbed boundary layer* – *Q.J.R. Meteor. Soc.*, **139**, 1059-1072
- Mortarini L., S. Maldaner, L.P. Moor, M.B. Stefanello, O. Acevedo, G. Degrazia, D. Anfossi (2013b): *Temperature auto-correlation and spectra functions in low-wind meandering conditions* - *Q.J.R. Meteor. Soc.*, **142**, 1881-1889
- Mortarini L., D. Anfossi (2015): *Proposal of an empirical velocity spectrum formula in low-wind speed conditions* – *Q.J.R. Meteorol. Soc.*, **141**, 85-97
- Mortarini L., M. Stefanello, G. Degrazia, D. Roberto, S. Trini Castelli, D. Anfossi (2016): *Characterization*

of wind meandering in low-wind-speed conditions – Bound. Layer Meteor., **161**, 165-182

Mortarini L., D. Cava, U. Giostra, F. Denardin Costa, G. Degrazia, D. Anfossi, O. Acevedo (2019): *Horizontal Meandering as a Distinctive Feature of the Stable Boundary Layer* – J. Atmos. Scie., **76**:3029-3046

Moussafir J., O. Oldrini, G. Tinarelli, J. Sontowski, C.M. Dougherty (2004): *A new operational approach to deal with dispersion around obstacles: the MSS (Micro Swift Spray) software suite* - 9th Int. Conf. on Harmonization within atmospheric dispersion modelling for regulatory purposes

Moussiopoulos N. (1987): *An efficient scheme to calculate radiative transfer in mesoscale models* – Envir. Soft. **2**, 172-191

Moussiopoulos N., T. Flassak (1986): *Two vectorized algorithms for the effective calculation of a mass-consistent flow fields* – J. Appl. Meteor., **25**, 847-857

Moussiopoulos N. (1996): *Mesoscale models and their use* – in “Modelling of atmospheric flow fields, D.P. Lalas, C.F. Ratto ed., Word Scientific, Singapore, 533-568

Moussiopoulos N., T. Flassak, G. Knittel (1988): *A refined diagnostic wind model* - Environ. Software, **3**, 85-94

Muller M., M. Graus, T.M. Ruuskanen, R. Schnitzhofer, I. Bamberger, L. Kaser, T. Titzmann, L. Hortnagl, G. Wohlfart, T. Karl, A. Hansel (2010) *First eddy covariance flux measurements by PTR-TOF* – Atmos. Meas. Tech., **3**, 387-395

Munken C., N. Eresmaa, J. Rasanen, A. Karpinnen (2007): *Retrieval of mixing height and dust concentration with lidar ceilometer* – Bound. Layer Meteor., **124**, 117-128

Munn R.E. (1981): *The design of air quality monitoring network* – McMillen ed. 109 pp

Munro D.S. (1980): *A portable differential psychrometer system* – J. Appl. Meteor., **19**, 206-214

Murray W. (1972): *Numerical methods for unconstrained optimization* - Academic Press, Londra, 144 pp.

Mussio P., A.W. Gnyp, P.F. Henshaw (2001): *A fluctuating plume dispersion model for prediction of odour-impact frequencies from continuous stationary sources* – Atmos. Environ., **35**, 2955-2962

Myles L., Meyers T.P., Robinson L. (2007): *Relaxed eddy accumulation measurements of ammonia, nitric acid, sulfur dioxide and particulate sulfate dry deposition near Tampa, FL, USA* - Envir. Research Letters, **2**, 034004

Mylne K.R., P.J. Mason (1991): *Concentration fluctuation measurements in a dispersing plume at a range of to 1000 m* – Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., **117**, 177-206

Mylne K.R. (1992): *Concentration fluctuation measurements in a plume dispersing in a stable surface layer* – Bound. Layer Meteor., **60**, 15-48

Mylne K.R. (1993): *The vertical profile of concentration fluctuations in near surface plumes* – Bound. Layer Meteor., **65**, 111-136

Mylne K.R., M.J. Davidson, D.J. Thomson (1996): *Concentration fluctuation measurements in tracer plumes using high and low frequency response detectors* – Bound. Layer Meteor., **79**, 225-242

Myrup L.O., A.J. Razieri (1976): *A consistent scheme for estimating diffusivities to be used in air quality models* – California Department of Transportation Report CA-DOT-TL-7169-3-76-32, Sacramento

N

- Nagar S.G., P. Seetaramayya, A. Tyagi, S.S. Singh (2002): *Estimation of daytime surface fluxes of radiation and heat at Anand during 13-17 May 1997* – Current Science, 83, 39- 46
- Nagendra S.M.S., M. Khare (2002): *Line source emission modelling* – Atmos. Environ. **36**:2083–2098
- Nai-Ping L., W.D. Neff, J.C. Kaimal (1983): *Wave and tubulence structure in a disturbed nocturnal inversion* –Bound. Layer Meteor., **26**, 141-155
- Nakai T., M.K. van der Molen, J.H.C. Gash, Y. Kodama (2006): *Correction of sonic anemometer angle of attack errors* – Agric. For. Meteor., **136**, 19-30
- Nakai T., K. Shimoyama (2012): *Ultrasonic anemometer angle of attack errors under turbulent conditions* - Agric. For. Meteor., **162-163**, 14-26
- Nakamori Y., S. Ikeda, Y. Sawaragi (1979): *Design of air pollutant monitoring system by spatial sample stratification* – Atmos. Environ. **13**, 97-103
- Nakamori Y., Y. Sawaragi (1984): *Interactive design of urban level air quality monitoring network* – Atmos. Environ., **18**, 793-799
- Nakamura R., L. Mahrt (2005): *A study of intermittent turbulence with CASES-99 tower measurements* – Bound. Layer Meteor., **114**, 367-387
- Nakanishi Mikio (2001): *Improvement of the Mellor-Yamada turbulence closure model based on Large-Eddy simulation data* – Bound. Layer Meteor., **99**, 349-378
- Nakanishi Mikio, H. Niino (2004): *An improved Mellor-Yamada level 3 model with condensation physics: its design and verifications* –Bound. Layer Meteor., **112**, 1-31
- Nakanishi Mikio, H. Niino (2006): *An improved Mellor-Yamada level 3 model: its numerical stability and application to a regional prediction of advection fog* –Bound. Layer Meteor., **119**, 397-407
- Nambiar M.K., R.A.E. Byerlay, A. Nazem, M. R. Nahian, M. Moradi, A.A. Aliabadi (2020): *A Tethered Air Blimp (TAB) for observing the microclimate over a complex terrain* - Geosci. Instrum. Method. Data Syst., 9, 193–211, 2020
- Nappo C. (2002): *An introduction to atmospheric gravity waves* – Academic Press 276 pp
- Naslund E., E. Karlsson (1995): *Dry deposition in a model for stochastic particle dispersion* -Transactions on Ecology and the Environment vol 6ISSN 1743-3541
- Nasstrom J.S., D.L. Ermak (1999): *A homogeneous Langevin equation model, Part II: simulation of dispersion in the convective boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **92**:371-405
- Neff W.D., R.L. Coulter (1986): *Acoustic Remote Sensing*, in *Probing the Atmospheric Boundary Layer*, American Meteorological Society, Boston, 1986.
- Neftel A., C. Spirig, C. Ammann (2008): *Application and test of a simple tool for operational footprint evalutaions* - Environ. Pollution, **152**, 644-652
- Negri A., R. Sozzi (1988): *Optimization criteria in network configuration for air quality monitoring: analysis of available facilities and possible development lines* – Environ. Software, **3**, 174-179
- Nelson M.A., E.R. Pardyak, J.C. Klewicki, S.U. Pol, M.J. Brown (2007a): *Properties of the wind field within the Oklahoma City Park Avenue street canyon. Part I: mean flow and turbulence statistics* – J. Appl.

Meteor, **46**, 2038- 2054

Nelson M.A., E.R. Pardyak, M.J. Brown, J.C. Klewicki (2007b): *Properties of the wind field within the Oklahoma City Park Avenue street canyon. Part II: spectra, cospectra and quadrant analyses* – J. Appl. Meteor, **46**, 2055- 2073

Nemitz E, Flynn M., Williams P.I., Milford C., Theobald M.R., Blatter A., Gallagher M.W., Sutton M.A. (2001): *A relaxed eddy accumulation system for automated measurement of atmospheric ammonia fluxes* - Water Air Soil Poll., **1**, 189-202

Nerpin S.V., A.F. Chudnovskii (1967): *Physics of soil*, Israel Program for Scientific Translations, Keter Press, Jerusalem, 194-233

Netterville D.D.J (1990): *Plume rise, entrainment and dispersion in turbulent winds* – Atmos. Environ, **24A**:1061-1081

Neumann H., Den Harong., Guise-Bagley L. (1989): *Evaluation of a digital-valve eddy accumulator using water vapor flux measurements and numerical simulations of its performance* - Atmos. Environ., **23**:1305-1313

Nichol J.E. (1996): *High-resolution surface temperature patterns related to urban morphology in a tropical city: a satellite-based study* – J. Appl. Meteor, **35**, 135-146

Nicholls S., M.A. LeMone (1980): *The fair-weather boundary layer in GATE: the relationship of subcloud fluxes and structure to the distribution and enhancement of cumulus clouds* - J. Atmos. Sci., **37**, 2051-2067

Nicholson K.W. (1988): *The dry deposition of small particles: a Review of experimental measurements* – Atmos. Environ., **22**, 2653-2666

Nicovic S., G. Kallos, A. Papadopoulos, O. Kakaliagou (2001): *A model for prediction of desert dust cycle in the atmosphere* – J. Geophys. Res., **106**:18113-18129

Nielsen M., R. Bengtsson, C. Jones, K. Nyren, S. Ott, D. Ride (1994): *Design of the FLADIS field experiments with dispersion of liquefied ammonia* - Risø-R-755(EN), Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark

Nielsen M., S. Ott (1996): *Fladis Field Experiments, Final report* - Risø-R-898(EN), Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark

Nielsen L.B., L.P. Prahm, R. Berkowicz, K. Conradsen (1981): *Net incoming radiation estimated from hourly global radiation and/or cloud observations* – J. Climatology, **1**, 255-272

Nielsen-Gammon J.W., X.M. Hu, F. Zhang, J.E. Pleim (2010): *Evaluation of planetary boundary layer scheme sensitivities for the purpose of parameter estimation* – Mon. Wea. Rev, **138**, 3400-3417

Nieuwstadt F.T.M. (1978): *The computation of the friction velocity and the temperature scale from temperature and wind velocity profiles by least-squares methods* – Bound. Layer Meteor. **14**, 235-246

Nieuwstadt F.T.M. (1984a): *Some aspects of the turbulent stable boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **30**, 31-55

Nieuwstadt F.T.M. (1984b): *The turbulent structure of the stable, nocturnal boundary layer* - J. Atmos. Sci., **41**, 2202-2216

Nieuwstadt F.T.M., G.M. Driedonks(1979): *The nocturnal boundary layer. A case study compared with model calculations* – J. Appl. Meteor., **18**, 1397-1405

Nieuwstadt F.T.M., H. Tennekes (1981): *A rate equation for the nocturnal boundary layer height* – J. Atmos. Sci., **38**, 1418-1428

Nieuwstadt F.T.M., H. van Dop (1982): *Atmospheric Turbulence and Air Pollution Modelling* – Reidel, Dordrecht, 358 pp.

Nieuwstadt F.T.M., R.A. Brost (1986): *The decay of convective turbulence* – J. Atmos. Sci., **43**, 532-546

Nironi C., P. Salizzoni, M. Marro, P. Mejean, N. Grosjean, L. Soulhac (2015): *Dispersion of a passive scalar fluctuating plume in a turbulent boundary layer. Part I: velocity and concentration measurements* – Bound. Layer Meteor. **156**, 415-446

Noilhan J., S. Planton (1989): *A simple parameterization of land surface processes for meteorological models* – Mon. Weather Rev., **117**, 536-549

Noll K.E., T.L. Miller, M. Claggett (1978): *A comparison of three highway line source dispersion model* – Atmos. Environ., **12**:1323-1329

Noll K.E., S. Mitsutomi (1983): *Design Methodology for optimum dosage air monitoring site selection* – Atmos. Environ., **17**, 2583-2590

Norris S.J., I.M. Brooks, G. de Leeuw, M.H. Smith, M. Moerman, J.J.N. Lingard (2008): *Eddy covariance measurements of sea spray particles over Atlantic Ocean* – Atmos. Chem. Phys., **8**, 555-563

Nosov V., V. Lukin, E. Nosov, A. Torgaev, A. Bogushevich (2019): *Measurement of Atmospheric Turbulence Characteristics by the Ultrasonic Anemometers and the Calibration Processes* - Atmosphere 2019, **10**, 460; doi:10.3390/atmos10080460

Novak M.D. (1991): *Application of a mixed-layer model to bare soil surface* – Bound. Layer Meteor., **56**, 141-161

O

Obukhov A.M.: *Some specific features of atmospheric turbulence* – J. Fluid Mech, **13**:77-81

Oetl D., J. Kukkonen, R. A. Almbauer, P. J. Sturm, M. Pohjola, J. Harkonen (2001): *Evaluation of a Gaussian and a Lagrangian model against a roadside data set, with emphasis on low wind speed conditions* – Atmos. Environ. **35**:2123-2132

Oetl D., A. Goulart, G. Degrazia, D. Anfossi (2005): *A new hypothesis on meandering atmospheric flows in low wind speed conditions* – Atmos. Environ., **39**, 1739-1748

Oetl D., U. Uhrner (2011): *Development and evaluation of GRAL-C dispersion model, a hybrid Eulerian-Lagrangian approach capturing NO-NO₂-O₃ chemistry* – Atmos. Environ. **45**:839-847

Oetl D. (2016): *Documentation of the Lagrangian Particle Model GRAL (Graz Lagrangian Model) Vs. 16.8* - Government of Styria Department 15, Report Nr LU-09-16

Oetl D., E. Ferrero (2017): *A simple model to assess odour hours for regulatory purposes* – Atmos. Environ., **155**, 162-173

Offerle B., C.S.B. Grimmond, T.R. Oke (2003): *Parameterization of net all-wave radiation for urban areas* – J. Appl. Meteor., **42**, 1157- 1173

Oh H-M., K-E Kim, K-J Ha, L. Mahrt, J-S Shim (2011): *Quality control and tilt correction effects on the turbulent fluxes observed at an ocean platform* – J. App. Meteor., **50**, 700-712

- Ohtaki E. (1985): *On similarity in atmospheric fluctuations of carbon dioxide, water vapour and temperature over vegetated fields* – Bound. Layer Meteor., **32**, 25-37
- Oke T.R. (1976): *Inadvertent modification of the city atmosphere and the prospects for planned urban climates* - Proc. Symp. Meteorol. Related to Urban and regional land-use planning, Asheville, NC., Word Meteor. Org., Ginevra, 151-175
- Oke T.R., J.H. McCaughey (1983): *Suburban-rural energy balance comparisons from Vancouver, B.C.: an extreme case?* – Bound. Layer Meteor. **26**, 337-354
- Oke T.R., H.A. Cleugh (1987): *Urban heat storage derived as energy balance residuals* – Bound. Layer Meteor, **39**, 233-245
- Oke T.R. (1987): *Boundary Layer Climates* –Routledge, Cambrigde, 435 pp.
- Oke T.R., G. Mills, A. Christen, J.A. Voogt (2017): *Urban Climates* – Cambridge University Press
- Olesen H.R., S.E. Larsen, J. Hostrup (1984): *Modelling velocity spectra in the lower part of the planetary boundary layer* - Bound. Layer Meteor., **29**, 285-312
- Olesen H.R., N. Brown (1992): *The OML Meteorological Preprocessor* – National Agency of Environmental Protection, Air Pollution Laboratory, MST LUFT-A122, Roskilde, Denmark
- Olesen H.R., E. Genikhovich (2000): *Building downwash algorithm for the OML atmospheric dispersion model* - Ministry of Environment and Energy National Environmental Research Institute, NERI Research Note 123
- Olesen H.R., R. Berkowicz, P. Løfstrøm (2007): *OML: Review of model formulation* - NERI Technical Report No. 609, University of Aarhus . Denmark
- Olofson N., EkOlausson B., Ljunstrom E., Langer S. (2003): *Flux of organic compounds from grass measured by relaxed eddy accumulation technique* - J. Environ. Monit., **5**, 963-970
- Oncley S.P., A.C. Delany, T.W. Horst, O.O. Tans (1993): *Verification of flux measurement using relaxed eddy accumulation* – Atmos. Environ A, **27**, 2417-2426
- Oncley S.P., C.A. Friehe, J.C. Larue, J.A. Businger, E.C. Itsweire, S.S. Chang (1996): *Surface-Layer fluxes, profiles, and turbulence measurements over uniform terrain under near-neutral conditions* – J. Atmos. Sciences, **53**, 1029-1044
- Oncley S.P., T. Foken, R. Vogt, W. Kohsiek, H.A.R. DeBruin, C. Bernhofer, A. Christen, E. van Gorsel, S. Grantz, C. Feigenwinter, I. Lehner, C. Liebethal, H. Liu, M. Mauder, A. Pitacco, L. Ribeiro, T. Weidinger (2007): *The Energy balance Experiment EBEX-2000. Part. I: overview and energy balance* – Bound. Layer Meteor., **123**, 1-28
- Oost W.A (1991): *Flow distorsion by an ellipsoid and its application to the analysis of atmospheric measurements* - J. Atmos. Ocean. Tech., **8**, 331-340
- Oost W.A., C.W. Fairall, J.B. Edson, S.D. Smith, R.J. Anderson, J.B. Wills, K.B. Katsaros, J. DeCosmo (1994): *Flow distorsion calculations and their application in HEXMAX* – J. Atmos. Ocean. Tech., **11**, 366-386
- Orfanidis S. (1990): *Optimum signal processing. An introduction* – McGraw-Hill 590 pp
- Overcamp T.J. (1976): *A general Gaussian diffusion-deposition model for elevated point sources* – J. Appl. Meteor., **15**, 1167-1171

Overcamp T.J. (1982): *A statistical plume model with first-order decay* – J. Appl. Meteor., **21**, 1589-1593

Otte M.J., J.C. Wyngaard (1996): *A general framework for an unmixed layer PBL model* – J. Atmos. Sci., **53**, 2652-2670

P

Padro J. (1993), G. Den Hartog, H.H. Neumann (1991): *An investigation of the ADOM dry deposition module using summertime O₃ measurements above a deciduous forest* – Atmos. Environ. **25A**, 1689-1704

Padro J. (1993): *An investigation of Flux-Variance methods and universal functions applied to three land-use types in unstable conditions* – Bound. Layer Meteor., **66**, 413-425

Pahlow M., M.B. Parlange, F. Porté-Agel (2001): *On Monin-Obukhov Similarity in stable atmospheric boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **99**, 225-248

Paine R.J. (1988): *User's Guide to the CTDM Meteorological Preprocessor (METPRO) Program* - EPA/600/8-88/004

Pal S., I. Xueref-Remy, L. Ammoura, P. Chazette, F. Gilbert, P. Royer, E. Dieudonné, J.-C. Dupont, M. Haefelin, C. Lac, M. Lopez, Y. Morille, F. Ravetta (2012): *Spatio-temporal variability of the atmospheric boundary layer depth over the Paris agglomeration: an assessment of the impact of the urban heat island intensity* - Atmos. Environ., **63**, 261-275

Paltridge G.W., C.M. Platt (1976): *Radiative processes in meteorology and climatology* - Elsevier

Panin (1990): *Some experimental results from studies of air-sea interactions* – Bound. Layer Meteor., **50**, 147-152

Panofsky H.A., H. Tennekes, D.H. Lenschow, J.C. Wyngaard (1977): *The characteristics of turbulent velocity components in the surface layer under convective conditions* – Bound. Layer Meteor., **11**, 355-361

Panofsky H.A., J.A. Dutton (1983): *Atmospheric Turbulence. Models and Methods for engineering applications* - J. Wiley & Sons, New York, 397 pp.

Papadopoulos K.H., C.G. Helmes (1992): *An analysis of wind direction and horizontal wind component fluctuations over complex terrain* – J. Appl. Meteor., **31**, 1033-1040

Park C., Schade G.W., Boedeker I. (2010): *Flux measurements of volatile organic compounds by the relaxed eddy accumulation method combined with a GC-FID system in urban Houston, Texas* - Atmos. Environ., **44**, 2610-2614

Park Y.-S., J.J. Baik (2008): *Analytical solution of the advection-diffusion equation for a ground-level finite area source* – Atmos. Environ., **42**, 9063-9069

Park S.-J., S.-U. Park, C.-H. Ho (2010): *Roughness length of water vapor over land surfaces and its influence on latent heat flux* - Terr. Atmos. Ocean. Sci., **21**, 855-867

Pasquill F. (1976): 1976, *Atmospheric Dispersion Parameters in Gaussian Plume Modeling: Part II. Possible Requirements for Change in the Turner Workbook Values*, Report EPA-600/4-760306, U. S. Environmental Protection Agency.

Pasquill F., F.B. Smith (1983): *Atmospheric Diffusion (third ed.)* – Wiley, New York, 437 pp.

Passerat de Silans A.M.B., B.A. Monteny, J.P. Lhomme (1996): *Apparent soil thermal diffusivity, a case*

study: *HAPEX-Sahel experiment* - agric. Forest meteor., **81**, 201-216

Patankar S.V. (1980): *Numerical heat transfer and fluid flow* – Mc Graw-Hill Publishing, 197 pp

Pattey E., Desjardins R.L., Rochette P. (1993): *Accuracy of the relaxed eddy-accumulation technique, evaluated using CO₂ flux measurements* - Bound. Layer Meteorol. 341-355

Pattey E., Desjardins R.L. (1999): *Measurement of isoprene emissions over a black spruce stand using a tower-based relaxed eddy accumulation system* - J. Appl. Meteor., 38, 870-877

Pattey E., G. Edwards, I. B. Strachan, R. L. Desjardins, S. Kaharabata, C.W. Riddle (2005): *Towards standards for measuring greenhouse gas fluxes from agricultural fields using instrumented towers* -Can. J. Soil Sci. **86**: 373–400

Paulson C.A. (1970): *The mathematical representation of wind speed and temperature profiles in the unstable atmospheric surface layer* - J. Appl. Meteor., **9**, 857-861

Paumier J.O., S.G. Perry, D.J. Burns (1992): *CTDMPLUS: a dispersion model for sources near complex topography. Part II: performance characteristics* – J. Appl. Meteor., **31**:646-660

Paw U K.T., Y. Brunet (1991): *A surface Renewal measure of sensible heat flux density* – In 20th Conference on Agriculture and Forest meteorology, Sept. 10-13, Sal Lake City, Utah, Amer. Meteorol. Soc. Boston, MA, pp52-53

Paw U K.T., J.Q.Hong-Bing Su, T. Watabane, Y. Brunet (1995): *Surface Renewal analysis: a new method to obtain scalar fluxes* – Agric. Forest Meteor., **74**, 119-137

Paw U K.T., D.D. Baldocchi, T.P. Meyers K.B. Wilson (2000): *Correction of eddy-covariance measurements incorporating both advective effects and density fluxes* – Bound. Layer Meteor., **97**, 487-511

Pearson, K. (1897): *On a form of spurious correlation which may arise when indices are used in the measurement of organs*. Proc. Roy. Soc. London Ser. A, 60, 489-498.

Peltier L.J., J.C. Wyngaard, S. Khanna, J.G. Brasseur (1996): *Spectra in the unstable surface layer* – J. Atmos. Sci., **53**, 49-61

Peltola O., I. Mammarella, S. Haapanala, G. Burba, T. Vesala (2013): *Field intercomparison of four methane gas analyzers suitable for eddy covariance flux measurements* - Biogeosciences, 10, 3749–3765

Pepper D.W., R.E. Cooper (1983): *Preliminary analysis of four numerical models for calculating the mesoscale transport of Kr-85* – Atmos. Environ., **17**:1881-1895

Percival D.B., A.T. Walden (1993): *Spectral Analysis for physical applications* – Cambridge University Press, Cambridge UK, 583pp.

Perdijac ER, M.J. Brown (2007): *QUIC URB v.1.1: Theory and Users Guide* – Los Alamos National Laboratory LA-UR-07-3181

Perez Guerrero J.S. , L.C.G. Pimentel, J.F. Oliveira-Junior, P.F.L. Heilbron Filho, A.G. Ulke (2012): *A unified analytical solution of the steady-state atmospheric equation* – Atmos. Environ., **55**, 201-212

Perry S.G., D.J.Burns, L.H. Adams, R.J. Paine, M.G. Dennis, M.T. Mills, D.G. Strimaitis, R.J. Yamartino, E.M. Insley (1989): *User's guide to the Complex Terrain Dispersion Model plus algorithms for unstable situations (CTDMPLUS)* - US EPA EPA/600/8-89/041

Perry S.G. (1992): *CTDMPLUS: a dispersion model for sources near complex topography. Part I: technical formulations* - J. Appl. Meteor. 31, 633-645

- Perry S.G., A.J. Cimorelli, R.F. Lee, R.J. Paine, A. Venkatram, J.C. Weil, R.B. Wilson (1995): *AERMOD: a dispersion model for Industrial Source Application* - Sixth Conference on Air Quality Modeling, Washington DC 9-10 Agosto 1995
- Perry S.G., A.J. Cimorelli A.J., R.J. Paine, R.W. Brode, J.C. Weil, A. Venkatram, R.B. Wilson, R.F. Lee, W.D. Peters, (2005): *AERMOD: A Dispersion Model for Industrial Source Applications. Part II: Model Performance against 17 Field Study Databases* – J. Appl. Meteor., **44**:694-708
- Peters G., B. Fischer, H.J. Kirtzel (1998): *One-year operational measurements with a sonic anemometer-thermometer and a doppler Sodar* – J. Atmos. And Ocean. Tech. **15**, 18-28
- Petersen W.B. (1980): *User's Guide for HIWAY-2, a highway air pollution model* – US-EPA-600/8-80-018
- Petersen R.L. (1997): *A wind tunnel evaluation of methods for estimating surface roughness length at industrial facilities* – Atmos. Environ., **31**, 45-57
- Peterson H., B. Lamb (1992): *Comparison of results from Meandering-Plume Model with measured atmospheric tracer concentration fluctuations* – J. Appl. Meteor., **31**, 553-564
- Peterson H., B. Lamb (1995): *An investigation of instantaneous diffusion and concentration fluctuations* – J. Appl. Meteor., **34**, 2724-2746
- Peterson H., D. Mazzolini, S. O'Neil, B. Lamb (1999): *Instantaneous spread of plumes in the Surface Layer* – J. Appl. Meteor., **38**, 343-352
- Philip J.R. (1961): *The theory of heat flux meters* – J. Geophys. Res., **66**, 571-578
- Phillips S. (2004): *Ammonia flux and dry deposition velocity from near-surface concentration gradient measurements over a grass surface in North Carolina*. Atmos Environ. **38**::3469-3480.
- Physick W.L., J.A. Noonam, J.L. McGregor, P.J. Hurley, D.J. Abbs, P.C. Marins (1994): *LADM – a Lagrangian atmospheric dispersion model* – CSIRO Technical Paper No.24 pp 137
- Pielke R.A. (2002): *Mesoscale Meteorological Modeling. Second Edition* - Academic Press, San Diego, 672 pp.
- Pielke R.A., Pearce R.P.(1994): *Mesoscale modeling of the atmosphere* – American Meteorological Society, Meteorological Monographs Vol. 25 N.47, Boston, 167 pp
- Pierce K.B., T. Lookingbill, D. Urban (2005): *A simple method for estimating potential relative radiation (PRR) for landscape-scale vegetation analysis* - Landscape Ecology, **20**, 137-147
- Pilinis C, J.H. Seinfeld, C. Seigneur (1987): *Mathematical modeling of the dynamics of multicomponent atmospheric aerosols* – Atmos. Environ., **21**:943-955
- Piringer M., G. Schauburger (1999): *Comparison of a Gaussian diffusion model with guidelines for calculating the separation distance between livestock farming and residential areas to avoid odour annoyance* – Atm. Environ., **33**, 2219-2228
- Piringer M, S. Joffre editors (2005): *The urban surface Energy budget and mixing height in european cities: data, models and challenges for urban meteorology and air quality* – COST-715, Final Report of the Working Group 2
- Piringer M., E. Petrz, I. Groehn, G. Schauburger (2007): *A sensitivity study of separation distances calculated with the Austrian Odour Dispersion Model (AODM)* – Atm. Environ., **41**, 1725-1735

- Piringer M. (2014): *Use of ultrasonic anemometer data to derive odour local-related Peak-to-Mean concentration ratios* – Chem. Engin. Trans., **40**, 103-108
- Piringer M., W. Knuder, E. Tetz, G. Schauburger (2015): *A comparison of separation distances against odour annoyance calculated with two models* – Atm. Environ., **116**, 22-35
- Pisso I, E. Sollum, H. Grythe, N.I. Kristiansen, M. Cassiani, S.Eckhardt, D. Arnold, D. Morton, R.L. Thompson, C.D. Groot Zwaafink, N.Evangeliou, H. Sodemann, L.Haimberger, S. Henne, D. Brunner, J. F. Burkhart, A. Fouilloux, J. Brioude, A. Philipp, P. Seibert, A. Stohl (2018): *The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 10.3* - Geosci. Model Dev. Discuss., <https://doi.org/10.5194/gmd-2018-333>
- Pleim J.E., J.S. Chang (1992): *A non-local closure model for vertical mixing in the convective boundary layer* – Atmos. Envir., **26A**, 965-981
- Pleim J.E., JA. Xiu (1995): *Development and testing of a surface flux and planetary boundary layer model for application in mesoscale models* – J. Appl. Meteor., **34**, 16-32
- Pleim J.E., R. Gilliam (2000): *An indirect data assimilation scheme for deep soil temperature in the Pleim-Xiu land surface model* – J. Appl. Meteor., **48**, 1362-1376
- Pleim J.E (2007a): *A combined local and non local closure model for the atmospheric boundary layer. Part I: model description and testing* – J. Appl. Meteor. And Clim., **46**, 1383-1395
- Pleim J.E. (2007b): *A combined local and non local closure model for the atmospheric boundary layer. Part II: application and evaluation in a Mesoscale Meteorological Model* – J. Appl. Meteor. And Clim., **46**, 1395-1409
- Poggi D., G.G. Katul (2009): *Flume experiments on intermittency and zero-crossing properties of canopy turbulence* – Phys. of Fluids **21**, 065103
- Poggi D., G.G. Katul (2010): *Evaluation of the Turbulent Kinetic Energy Dissipation Rate Inside Canopies by Zero- and Level-Crossing Density Methods* - Bound. Layer Meteorol., 36:219–233
- Pol S.U., M.J. Brown (2008): *Flow patterns at the ends of a street canyon: measurements from the Joint Urban 2003 Field Experiment* – J. Appl. Meteor., **47**, 1413-1426
- Pond S., G.T. Phelps, J.E. Paquin, G. McBean, R.W. Stewart (1971): *Measurements of the turbulent fluxes of momentum, moisture and sensible heat over the ocean* – J. Atm. Science, **28**, 901- 917
- Pope S.B., Y. Chen (1990): *The velocity-dissipation probability density function model for turbulent flows* – Phys. Fluid **2**:1437-1449
- Pope S.B. (2003): *Turbulent flows* – Cambridge University Press, New York, 771 pp
- Popoola O.A.M., G.B. Stewart, M.I. Mead, R.L. Jones (2016): *Development of a baseline-temperature correction methodology for electrochemical sensors and its implications for long-term stability* – Atmos. Environ. **147**:330-343
- Postma J.V., J.D. Wilson, E. Yee (2011a): *Comparing two implementations of a micromixing model. Part I: Wall shear-Layer Flow* – Bound. Layer Meteor., **140**, 207-224
- Postma J.V., J.D. Wilson, E. Yee (2011b): *Comparing two implementations of a micromixing model. Part I: canopy Flow* – Bound. Layer Meteor., **140**, 225-241
- Postma J.V., E. Yee, J.D. Wilson (2012): *First-Order Inconsistencies Caused by Rogue Trajectories* – Bound. Layer Meteorol. **144**:431–439

Postma J.V. (2015): *Timestep Buffering to Preserve the Well-Mixed Condition in Lagrangian Stochastic Simulations* – Bound. Layer Meteorol. 156:15–36

Poulos, G. S., and Coauthors, 2002: *CASES-99: A comprehensive investigation of the stable nocturnal boundary layer*. Bull. Amer. Meteor. Soc., **83**, 555–581.

Powell J., J. Shi, T. Smith, R. Whaley (2009): *Common divisors, payout persistence, and return predictability* – Int. Review of Finance, 9:335–357; DOI: 10.1111/j.1468-2443.2009.01095.x

Powell D.C., C.E. Elderkin (1974): *An investigation of the application of Taylor's hypothesis to atmospheric boundary layer turbulence* – J. Appl. Meteor, 31, 990-1002

Powers J.G., J.B. Klemp, W.C. Skamarock, C.A. Davis, J. Dudhia, D.O. Gill, J.L. Coen, D.J. Gochis, R. Ahmadov, S.E. Peckham, G.A. Grell, J. Michalakes, S. Trahan, S.G. Benjamin, C.R. Alexander, G.J. Dimmego, W. Wang, C.S. Schwartz, G.S. Romine, Z. Liu, C. Snyder, F. Chen, M.J. Barlage, W. Yu, M.G. Duda (2017): *The Weather Research and Forecast Model WRF. Overview, System Efforts, and Future Directions* – Bull. American Meteor. Soc., **98**(8): 1717-1737

Prahl L. P., Berkowicz R. (1978): *Predicting concentrations in plumes subject to dry deposition*. Nature, Land. **271**:232-234.

Prata A.J. (1996): *A new long-wave formula for estimating downward clear-sky radiation at the surface* – Q.J.R. Meteor. Soc, **122**:1127-1151

Press W.H., S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery (1992): *Numerical Recipes in FORTRAN* – Cambridge University Press, New York, 963 pp.

Preston-Thomas H. (1990): *The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)* – Metrologia, **27**, 3-10

Priestley J.T., R.J. Hill (1985): *Measuring high-frequency humidity, temperature and radio refractive index in the surface layer* - J. Atmos. And Ocean. Tech., **2**, 233-251

Proakis J.G., Manolakis D.G. (1992): *Digital signal processing – Principles, Algorithms, and Applications* Macmillan Publishing Company, New York, 969 pp.

Prodi F., F. Tampieri (1982) *The removal of particulate matter from the atmosphere. The physical mechanism* – PAGEOPH **120**, 286-325

Protic M.Z., M.B. Stankovic, D.M. Mitic, B.T. Todorovic (2012): *Application of fractional calculus in ground heat flux estimation* – Thermal Science, **16**, 373-384

R

Rachele H, A. Tunick (1994): *Energy model for imagery and electromagnetic propagation* – J. Appl. Meteor., 33, 964-976

Rahlvcs C, Beyrich F, Raasch S (2022): *Scan strategies for wind profiling with Doppler lidar – an large-eddy simulation (LES)-based evaluation*. Atmos Meas Tech 15:2839–2856. <https://doi.org/10.5194/amt-15-2839-2022>

Ramanathan N., K. Srinivasan, B.V. Seshasayee (1995): *Numerical simulation of boundary layer variables using E-ε closure scheme* – J. Appl. Meteor., **34**, 542-548

Fig.11.133: andamento del coefficiente di assorbimento (Db/km) in funzione della frequenza tra 0 e 200 GHz

RAMBOLL (2020): *CAMx. User's Guide* – Ramboll Environment and Health

Rampanell G., D. Zardi (2004): *A method to determine the capping inversion of the convective boundary layer* – J. Appl. Meteor., **43**, 925- 933

Rannik U, M. Aubinet, O. Kurbanmuradov, K.K. Sabelfeld, T. Markkanen, T. Vesale (2000): *Footprint analysis for measurements over a heterogeneous forest* – Bound. Layer Meteor., **97**, 137-166

Rannik U. (2001): *Comment on the paper by W.J. Massman “A simple method for estimating frequency response corrections for eddy covariance systems”* – Agric. Forest Meteor., **107**, 241-245

Rannik U., Vesala T. (1999): *Autoregressive filtering versus linear detrending in estimation fluxes by eddy covariance method* Bound. Layer Meteor. **91**, 259-280

Rao K.S., J.C. Wyngaard, O.R. Coté (1974): *The structure of the two-dimensional internal boundary layer over a sudden change of surface roughness* – j. Atmos. Sci., **31**, 738- 746

Rao S.T., M.T. Keenan (1980): *Suggetsion for improvment of the EPA-HIWAY model* – J. Air Pollut. Control Ass., **30**, 247-256

Rao K.S. (1981): *Analytical solutions of a gradient-transfer model for plume deposition and sedimentation* – NOAA Tech. Memorandum ERL-ARL-109

Rao K.S., R.L. Gunter, J.R. White, R.P. Hosker (2002): *Turbulence and dispersion modeling near highways* – Atmos. Environ. **36**:4337–4346

Ratto C.F., R. Festa, C. Romeo, O.A. Frumento, M. Galluzzi (1994): *Mass-consistent models for wind fields over complex terrain: the state of the art* - Environ. Soft. **9**, 247-268

Ratto C.F. (1996): *The AIOLOS and WINDS codes* – in “Modelling of atmospheric flow fields” Lalas e ratto ed. World Scientific 753 pp

Rautenberg A., M. Schön, K. zum Berge, M. Mauz, P. Manz, A. Platis, B. van Kesteren, I. Suomi, S. T. Kral, J. Bange (2019): *The Multi-Purpose Airborne Sensor Carrier MASC-3 for Wind and Turbulence Measurements in the Atmospheric Boundary Layer* - Sensors, **19**, 2292

Rawling J.O., S.G. Pantula, D.A. Dickey (2001): *Applied Regression. A research tool* – Springer, 657 pp.

Raymond H.W., R.B. Stull (1990): *Application of transilient turbulence theory to mesoscala numerical weather forecasting* - Mon. Wea. Rev, **118**, 2471-2499

Raynor S.G., S.Sethuraman, R.M. Brown (1979): *Formation and characteristics of coastal internal boundary layer during onshore flows* – Bound. Layer Meteor., **16**, 487-514

Reagan J.A., M.P. McCormick, J.D. Spinhirne (1980): *Lidar sensing of aerosol and clouds in the troposphere and stratosphere* – Proc. IEEE, **77**, 433-447

Rebmann C., O. Kolle, B. Heinesch, R. Queck, A. Ibrom, M. Aubinet (2012): *Chapter 3. Data acquisition and flux calculation* – in Aubinet M., T. Vesala, D. Papale “Eddy Covariance. A practical Guide to Measurement and data analysis”, Springer 438 pp.

Reid J.D. (1979): *Markov chain simulations of vertical dispersion in the neutral surface layer from surface and elevated releases* – Bound. Layer Meteor., **16**, 3-22

Reitebuch O., Hardesty R.M. (2021): *Doppler Wind Lidar*. In: Foken, T. (eds) Springer Handbook of Atmospheric Measurements. Springer Handbooks. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52171-4_27

Ren D., M. Xue (2004): *A revised force-restore model for land surface modeling* – J. appl. Meteor., **43**, 1768-1782

Restelli G., G. Zanderighi (2001): *Chimica dell'atmosfera e dell'inquinamento atmosferico* – UNICOPLI ed. 344 pp.

Reynolds A.M. (1998): *On trajectory curvature as a selection criterion for valid Lagrangian Stochastic Dispersion Models* – Bound. Layer Meteorol. **88**: 77-86

Reynolds A.M. (2000): *On the Application of a Lagrangian Particle-Puff Model to Elevated Sources in Surface Layers with Neutral Stability* – J. Appl. Meteor., **39**:1218-1228

Richiardone R., M. Manfrin, S. Ferrarese, C. Francone, V. Ferricola, R.M. Gavioso, L. Mortarini (2012): *Influence of the sonic anemometer temperature calibration on turbulent heat-flux measurements* – Bound. Layer Meteor., **142**, 425-442

Richner H, J. Joss, P. Ruppert (1996): *A water hypsometer utilizing high-precision thermocouples* - J. Atmos. Ocean. Tech., **13**,175-182

Rice, S. O., 1944: *Mathematical analysis of random noise*. Bell System Technical Journal, **23**(3), 282–332.

Rice, S. O., 1945: *Mathematical analysis of random noise*. Bell System Technical Journal, **24**(1), 46–156.

Ridolfi L., D'Odorico P., Laio F. (2011): *Noise-Induced Phenomena in the Environmental Sciences* - Cambridge University Press

Riederer M., Hubner J., Ruppert J., Brand W.A., Foken, T. (2014): *Application of relaxed eddy accumulation (REA) on managed grassland* - Atmos. Meas. Tech. Discuss., **7**, 4987-5026

Rinne H., A. Delany, J. Greenberg, A. Guenther (2000): *A true eddy accumulation system for trace gas fluxes using disjunct eddy sampling method* – J. Geophys. Res., **105**, 24791-24798

Rinne J., T. Douffet, Y. Prigent, P. Durand (2008): *Field comparison of disjunct and conventional eddy covariance techniques for trace gas flux measurements* – Environ. Poll., **152**, 630-635

Rißmann J., Tetzlaff G. (1994): *Application of a spectral correlation method for measurements of covariances with fast-response sensors in the atmospheric boundary layer up to a height of 130m and testing of the correlations* – Bound. Layer Meteor. **70**, 293-305

Ritter, C., Münkler, C. (2021): *Backscatter Lidar for Aerosol and Cloud Profiling*. In: Foken, T. (eds) Springer Handbook of Atmospheric Measurements. Springer Handbooks. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-52171-4_24

Rizza U., C. Mangia, J. C. Carvaalho, D. Anfossi (2006): *Estimation of the Lagrangian velocity function constant C0 by large-Eddy simulation* – Bound. Layer Meteor., **120**, 25-37

Rodean H.C. (1996): *Stochastic lagrangian models of turbulent diffusion* - American Meteorological Society, Boston 84 pp.

Rodgers C.D. (1967): *The use of emissivity in atmospheric radiation calculations* – Quart. J. Roy. Meteor., Soc. , **93**, 43-54

Rodgers C.D., C.D. Walshaw (1966): *The computation of infrared cooling rate in planetary boundary layer* – Quart. J. Roy. Meteor., Soc. , **92**, 67-92

Rodrigo J.S., P.S. Anderson (2013): *Investigation of the stable atmospheric boundary layer at Halley*

Antartica - Bound. Layer Meteor., **148**, 517-539

Rodriguez D.J., G.D. Greenly, P.M. Gresho, R.L. Lange, B.S. Lawver, L.A. Lawson, H. Walker (1982): *User's guide to the MATHEW/ADPIC models* - UASG 82-16, Lawrence Livermore Laboratory, University of California, Atmospheric and Geophysical Sciences Division, Livermore, California

Rooney G.G. (2001): *Comparison of upwind land use and roughness length measured in the urban boundary layer* – Bound. Layer meteor., **100**, 469-486

Roselle S.J., Binkowski F.S. (1999): *Chapter 11: cloud dynamics and chemistry. Science algorithms of the EPA Models-3*. - Technical Report 600/R-99/030, EPA.

Ross D.G., I.N. Smith, P.C. Manins, D.G. Fox (1988): *Diagnostic wind field modeling for complex terrain: model development and testing* - J. Appl. Meteor., **27**, 785-796

Rotach M.W. (1993a): *Turbulence close to rough urban surface. Part I: Reynolds stress* – Bound. Layer Meteor., **65**, 1-28

Rotach M.W. (1993a): *Turbulence close to rough urban surface. Part II: Variances and gradients* – Bound. Layer Meteor., **66**, 75-92

Rotach M.W. (1994a): *Determination of the zero plane displacement in an urban environment* – Bound. Layer Meteor. **67**, 187-193

Rotach M.W. (1994b): *Simplified expressions for vegetation roughness length and zero-plane displacement as function of canopy height and area index* – Bound. Layer Meteor. **71**, 211-216

Rotach M.W. (2001): *Simulation of urban-scale dispersion using a Lagrangian stochastic dispersion model* – Bound. Layer Meteor., **99**, 379-410

Rotach M.W., S.E. Gryning, C. Tassone (1996): *A two-dimensional Lagrangian stochastic dispersion model for daytime conditions* – Quart. J. Roy. Meteor. Soc., **122**, 367-389

Rotach, M. W., 2001: *Simulation of urban-scale dispersion using a Lagrangian stochastic dispersion model* - *Boundary-Layer Meteorology*, **99**, 379–410

Rotach, M. W., S.-E. Gryning, E. Batchvarova, A. Christen, and R. Vogt, 2004: *Pollutant dispersion close to an urban surface—the BUBBLE tracer experiment*. - *Meteorology and Atmospheric Physics*, **87**, 39–56.

Rote D.M. (1980): *Gaussian plume models – Theoretical aspects* – in A. Longhetto: *Atmospheric Planetary Boundary Layer Physics* - Elsevier.

Roth M. (2000): *Review of atmospheric turbulence over cities* – Q.J.R. Meteorol. Soc., **126**, 941-990

Roth M., T.R. Oke (1995): *Relative efficiencies of turbulent transfer of heat, mass and momentum over a patchy urban surface* – J. Atmos. Sci., **52**, 1863-1874

Rothman L.S., D. Jacquemart, A. Barbe, D. Chris Benner, L.R. Birk, L.R. Brown LR, et al. (2005): *The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database* – J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **96**, 139–204.

Rothman L.S., I.E. Gordon, A. Barbe, D. Chris Benner, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L.R. Brown, et al. (2009): *The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database* - J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, **110**, 533–572.

Rotta J.C. (1951): *Statistische theorie nichthomogener turbulenz* - Z. Phys. **129**, 547

Rotunno R. (1983): *On the linear theory of the land and sea breeze* – J. Atmos. Sci., **40**, 1999-2009

Ruppert J., C. Thomas, T. Foken (2006): *Scalar similarity for relaxed eddy accumulation methods* – Bound Layer meteor., **120**, 39-63

Ruppert J., Riederer M., Brand W.A., Foken T. (2012): *Whole-air relaxed eddy accumulation for the measurements of isotope and trace-gas fluxes* - Bayreuth University, Arbeitsergebnisse Nr. 51

Ruuskanen T.M., M. Kaasik, P.P. Aalto, U. Horrak, M. Vana, M. Martensson, Y.J. Yoon, P. Keronen, G. Mordas, D. Ceburnis, E.D. Nilsson, C.O'Dowd, N. Noppel, T. Alliksaar, J. Ivask, M. Sofiev, M. Prank, M. Kulmana (2007): *Concentrations and fluxes of aerosol particles during the LAPBIAT measurement campaign at Varrio field station* – Atmos. Chem. Phys., **7**, 3683-3700

Ryall D.B., R. H. Maryon (1998): *Validation of the UK Met.Office NAME model against the ETEX dataset* – Atmos. Environ., **32**, 4265-4276

S

Sailor D.J., H. Fan (2002): *Modeling the diurnal variability of effective albedo for cities* - Atmos. Environ., **36**, 713-725

Sakabe A., M. Ueyama, Y. Kosugi, K. Hamotani, T. Hirano, R. Hirata (2014): *Is empirical coefficient b for relaxed eddy accumulation method constant?* – J. Atmos. Chem., **71**, 79-94

Sakakibara Y. (1996): *A numerical study of the effect of urban geometry upon the surface energy budget* – Atmos. Environ., **30**, 487-496

Salcido A., R. Sozzi, T. Castro (2003): *Least squares variational approach to the convective mixing height estimation problem* – Environ. Model.&Soft, **18**, 951-957

Salesky S.T., M. Chamecki, N.L. Dias(2012): *Estimating the Random Error in Eddy-Covariance Based Fluxes and Other Turbulence Statistics: The Filtering Method* – Bound. Layer Meteor., **144**, 113-135

Sandu A., J.G. Verwer, M. van Loon, G.R. Carmichael, F.A. Pptra, D. Dabdub, J.H. Seinfeld (1996): *Benchmarking stiff ODE solvers for atmospheric chemistry problems I: implicit versus explicit* – Report on Computational Mathematics 85/1996, Dep. Mathematics, University of IOWA

Santanello J.A., M.A. Friedl (2003): *Diurnal covariation in soil heat flux and net radiation* – J. Appl. Meteor., **42**, 851-862

Sasaki Y. (1970): *Some basic formalisms in numerical variational analysis* – Mon. Wea. Rev., **98**, 875-883

Sasamori T. (1968): *The radiative cooling calculation for application to general circulation experiments* – J. Appl. Meteor., **7**, 721-729

Satterlund D.R. (1979): *An improved equation for estimating longwave radiation from the atmosphere* – Water Resour. Res. **15**:1649-1650

Sauer T.J., R.Holton (2005): *Soil heat flux* – in American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Society of America. *Micrometeorology in Agricultural Systems*, Agronomy Monograph No.47

Savelyev S.A., P.A. Taylor (2001): *Notes on an internal boundary-layer height formula* – Bound. Layer Meteor., **101**, 293-301

Savelyev S.A., P.A. Taylor (2005): *Internal boundary layers: height formulae for neutral and diabatic*

flows – Bound. Layer Meteor., **115**, 1-25

Savijarvi H. (1990): *Fast radiation parameterization schemes for mesoscale and short-range models* – J. Appl. Meteor., **29**, 437-447

Sawford B.L., C.C. Frost, T.C. Allan (1985): *Atmospheric boundary-layer measurements of concentration statistics from isolated and multiple sources* – Bound. Layer Meteor., **31**, 249-268

Sawford B.L. (1985): *Lagrangian statistical simulation of concentration mean and fluctuation fields* – J. Appl. Meteor., **24**, 1152-1166

Sawford B.L. (1993): *Recent developments in the Lagrangian stochastic theory in turbulent dispersion* – Bound. Layer Meteor., **62**, 197-215

Sawford B.L., F.M. Guest (1987): *Lagrangian stochastic analysis of flux-gradient relationships in the convective boundary layer* – J. Appl. Meteor., **44**, 1152-1169

Sawford B.L., F.M. Guest (1988): *Uniqueness and universality of Lagrangian Stochastic Models of turbulent dispersion* – Eighth Symposium on Turbulence and Diffusion, Apr. 25-29, San Diego

Sawford B.L., F.M. Guest (1991): *Lagrangian statistical simulation of the turbulent motion of heavy particles* – Bound. Layer Meteor. **54**:147-166

Sawford B.L. (1993): *Recent developments in the Lagrangian Stochastic Theory of turbulent dispersion* – Bound. Layer Meteor., **62**, 197-215

Sawford B.L., A.K. Luhr, J.M. Hacker, S.A. Young, I.-H. Yoon, J.A. Noonan, J.N. Carras, D.J. Williams, K.N. Rayner (1998): *The Kwinana coastal fumigation study: I – Program overview, experimental design and selected results* – Bound. Layer Meteor., **89**, 359-384

Sawford B.L. (1999): *Rotation of trajectories in Lagrangian Stochastic models of turbulent dispersion* – Bound. Layer Meteorol. **93**: 411-424

Sawford B.L. (2001): *Turbulent relative dispersion* – Annu. Rev. Fluid Mech. **33**:289-317

Sawford B.L. (2004): *Micro-Mixing modelling of scalar fluctuations for plumes in homogenous turbulence* – Flow Turb. Combust., **72**, 133-160

Sayde C., C.K. Thomas, J. Wagner, J. Selker (2015): *High-resolution wind speed measurements using actively heated fiber optics* – Geophys. Res. Lett., **42**, 10064-10073

Sayma A. (2009): *Computational Fluid Dynamics* – Bookboon.com

Schade G.W., Goldstein A.H. (2001): *Fluxes of oxygenated volatile organic compounds from ponderosa pine plantation* – J. Geophys. Res. **106**, 3111-3123

Schatz J., C.J. Kucharik (2014): *Seasonality of the urban heat island effect in Madison, Wisconsin* – J. Appl. Meteor., **53**, 2371-2386

Schauberger G., M. Piringer, E. Petz (2000): *Diurnal and annual variation of the sensation distance of odour emitted by livestock buildings calculated by the Austrian odour dispersion model (AODM)* – Atm. Environ., **34**, 4839-4851

Schauberger G., M. Piringer, R. Schmitz, M. Kamp, A. Sowa, R.E. Koch, W. Eckhof, E. Grimm, J. Kypke, E. Hartung (2012): *Concept to assess the human perception of odour by estimating short-time peak concentrations from one-hour mean values. Reply to a comment by Janicke et al.* – Atm. Environ., **54**, 624-628

- Schere H.L. (1983): *An evaluation of several numerical advection schemes* – Atmos. Environ., **17**:1897-1907
- Schiemeir (1984) *Scientific assessment of status of complex terrain models for EPA regulatory applications* – EPA Report No. EPA-600/3-84-103
- Schmid H.P., T.R. Oke (1990): *A Model to Estimate the Source Area Contributing to Turbulent Exchange in the Surface Layer over Patchy Terrain* - Q. J. Roy. Meteorol. Soc., **116**, 965–988
- Schmid H.P. (1994): *Source areas for scalars and fluxes* – Bound Layer Meteor., **67**, 293-318
- Schmid H.P., H.A. Cleugh, C.S.B. Grimmond, T.R. Oke (1991): *Spatial variability of energy fluxes in suburban terrain* – Bound. Layer Meteor., **54**, 249-276
- Schmidt A., O. Klemm (2008): *Direct determination of highly size-resolved turbulent particle fluxes with the disjunct eddy covariance method and 12-stage electrical low pressure impactor* – Atmos. Chem. Phys., **8**, 7405-7417
- Schotanus P., F.T.M. Nieuwstadt, H.A.R. De Bruin (1983): *Temperature measurements with a sonic anemometer and its application to heat and moisture fluxes* – Bound. Layer Meteor. **26**, 81-93
- Schumann U., T. Gerz (1995): *Turbulent mixing in stably stratified sheared flows* – J. Appl. Meteor., **34**, 33-48
- Schuepp P.H., M.Y. Leclerc, J.I. MacPherson, R.L. Desjardins (1990): *Footprint prediction of scalar fluxes from analytical solutions of the diffusion equation* – Bound. Layer Meteor., **50**, 355-373
- Schulmann U. (1989): *Large-eddy simulation of turbulent diffusion with chemical reactions in the convective boundary layer* – Atmos. Env., **26A**, 965-981
- Schulman L.L., S.R. Hanna (1986): *Evaluation of Downwash Modifications to the Industrial Source Complex Model* - JAPCA **36**:258-264
- Schulman L.L., D.G. Strimaitis, J.S. Scire (2000): *Development and Evaluation of the PRIME Plume Rise and Building Downwash Model* - J. Air & Waste Manage. Assoc. **50**:378-390
- Schuttleworth W.J. (1989): *Micrometeorology of temperate and tropical forest* – Phil. Trans. Roy. Soc. London B, **324**, 299-334
- Schwerdtfeger P. (1976): *Physical principles of micro-meteorological measurements* – Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 113 pp.
- Scire J.S., L.S. Schulman (1980): *Modeling plume rise from low level buoyant line and point sources* - Proc. 2nd Joint Conf. on Applications of Air Pollution Meteorology, American Meteorological Society
- Scire J.S., F.W. Lurmann, A. Bass, S.R. Hanna (1994a): *Development of the MESOPUFF II dispersion model* – EPA-600/3-84-057
- Scire J.S., F.W. Lurmann, A. Bass, S.R. Hanna (1994b): *User's Guide to the MESOPUFF II dispersion model and related processor programs* – EPA-600/8-84-013
- Scire J.S., D.G. Strimaitis, R.J. Yamartino (2000): *A User's Guide for the CALPUFF Dispersion Model (version 5)* – Earth Tech. Inc.
- Scire J.S., F.R. Robe, M.E. Fernau, R.J. Yamartino (2000b): *A User's Guide for the CALMET Meteorological Model (version 5)* – Earth Tech. Inc.

- Scotton R., L. Mercalli, C. Castellano, D. Cat Berro (2006): *Introduzione ai modelli numerici di previsione meteorologica (NWP)* – NIMBUS 29-30
- Seaman N.L., B.J. Gaudet, D. Stauffer, L. Mahrt, S.J. Richardson, J.R. Zielonka, J.C. Wyngaard (2012): *Numerical Prediction of Submesoscale Flow in the Nocturnal Stable Boundary Layer over Complex Terrain* – Mon. Wea. Review **140**:956-977
- Sedlar J., R. Hock (2009): *Testing longwave radiation parameterization under clear and overcast skies at Stirlingglaciaren, Sweden* – The Cryosphere, **3**, 75-84
- Sehmel G.A. (1980): *Particle and gas dry deposition: a review* – Atmos. Environ., **14**, 983-1011
- Seibert P (1993): *Convergence and accuracy of numerical methods for trajectory calculation* – J. Appl. Meteor., **32**:558-566
- Seibert P., F. Beyrich, S.E. Gryning, S. Joffre, A. Rasmussen, P. Tercier (1998): *Review and intercomparison of operational methods for the determination of mixing height* – Atmos. Environ., **34**, 1001-1027
- Seigneur C., T.W. Tesche, P.M. Rot, M-K Liu (1983): *On the treatment of point source emission in urban air quality modeling* – Atmos. Environ. **17**:1655-1676
- Seinfeld J.H. (1989): *Urban air pollution: state of the science* – Science, **243**, 739-752
- Seinfeld J.H., S.N. Pandis (1998): *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change* - John Wiley&Sons, New York 1326 pp
- Sempreviva A.M., S.E. Larsen, N.G. Mortensen, I. Troen (1990): *Response of neutral boundary layer to changes of roughness* – Bound. Layer Meteor., **50**, 205-225
- Shao Y., M.R. Raupach, A. Findlater (1993): *Effect of saltation bombardment on the entrainment of dust by wind* – J. Geophys. Res. **98**:12719-12726
- Shao Y. (2001): *A model for mineral dust emission*, J. Geophys. Res., **106**, 20239–20254
- Shao, Y. and Yee. E. (2004): *The Rapid Evaluation of Mean Concentration Fields in Lagrangian Stochastic Modelling Using a Density Kernel Estimator* - Technical Report DRDC Suffield TR 2004-186, Defence R&D Canada – Suffield
- Shao Y., C.H. Dong (2006): *A review on East Asian dust storm climate, modelling and monitoring* - Global Planet. Change **52**, 1–22
- Shao Y., A.H. Fink, M. Klose (2010): *Numerical simulation of a continental-scale Saharan dust event* - J. Geophys. Res., **115**, D13205
- Shapland T.M., A.J. McElrone, R.L. Snyder, K.T. Paw U (2012a): *Structure function analysis of two-scale scalar ramps. Part I: Theory and modelling* – Bound. Layer Meteor., **145**, 5-26
- Shapland T.M., A.J. McElrone, R.L. Snyder, K.T. Paw U (2012b): *Structure function analysis of two-scale scalar ramps. Part II: Ramp characteristics and surface renewal flux estimation* – Bound. Layer Meteor., **145**, 27-44
- Shapland T.M., R.L. Snyder, K.T. Paw U, A.J. McElrone (2014): *Thermocouple frequency response compensation leads to convergence of the surface alpha calibration* – Agric. Forest. Meteor., **189-190**, 36-47
- Sharan M., S.G. Gopalakrishnan (1997): *Comparative evaluation of eddy exchange coefficients for strong and weak wind stable boundary layer* – J. Appl. Meteor., **36**, 545-559

- Sharana M., S. Guptab (2002): *Two-dimensional analytical model for estimating crosswind integrated concentration in a capping inversion: eddy diffusivity as a function of downwind distance from the source* – Atmos. Environ. **36**:97–105
- Shaw R.H., K.T. Paw U, W. Gao (1989): *Detection of temperature ramps and flow structures at a deciduous forest site* – Agric. Forest Meteor., **47**, 123-138
- Sheih C.M. (1978): *A puff pollution dispersion model with wind shear and dynamic plume rise* – Atmos. Environ. **12**:1933-1938
- Sheppard, P. A. (1956): *Airflow over mountains*. Quart. J. Roy. Meteor. Soc., **82**: 528–529.
- Sherman C.A. (1978): *A mass-consistent model for wind fields over complex terrain* - J. Appl. Meteor., **17**, 312-319
- Shimizu T. (2007): *Practical applicability of high frequency correction theories to CO₂ flux measured by a closed-path system* – Bound. Layer Meteor., **122**, 417-438
- Shimizu T. (2015): *Effect of coordinate rotation systems on calculated fluxes over a forest in complex terrain: a comprehensive comparison* – Bound. Layer Meteor., **156**, 277-301
- Shir C.C. (1972): *A numerical computation of air flow over a sudden change of surface roughness* - J. Atmos. Sci., **29**, 304-310
- Shir C.C. (1973): *A preliminary numerical study of atmospheric turbulent flows in the idealized planetary boundary layer* - J. Atmos. Sci., **30**, 1327-1339
- Shir C.C., L.J. Shieh (1974): *A generalized air pollution model and its applications in the study of SO₂ distribution in the St. Louis metropolitan area* – J. Appl. Meteor., **13**:185-204
- Schwere S., A. Stohl, M.W. Rotach (2002): *Practical considerations to speed up Lagrangian stochastic particle models* - Computers & Geosciences **28**:143–154
- Shuttleworth (1989): *Micrometeorology of temperate and tropical forest* – Phil. Trans. Roy. Soc. London B, **324**, 299-334
- Siebicke L, A. Emad (2019): *True eddy accumulation trace gas measurements: proof-of-concept* – Atmos. Meas. Tech. Discuss.,
- Silibello C., Bolignano A., Sozzi R., Gariazzo C. (2014): *Application of a chemical transport model and optimized data assimilation methods to improve air quality assessment*. - Air Quality, Atmosphere & Health **7**(3), 283-296. doi: 10.1007/s11869-014-0235-1.
- Silibello C., D'Allura A., Finardi S., Bolignano A., Sozzi R. (2015): *Application of bias adjustment techniques to improve air quality forecasts*. Atmospheric Pollution Research **6** (6), 928-938
- Silverman B.A. (1968): *The effect of spatial averaging on spectrum estimation*. J. Appl. Meteorol. **7**, 168–172
- Singh B., B.S. Hansen, M.J. Brown, E.R. Pardyjak (2008): *Evaluation of QUIC-URB fast response urban wind model for cubical building array and wide building street canyon* – Environ. Fluid Mech., **8**, 282-312
- Skamarock W.C., J. B. Klemp (1992): *The stability of time-split numerical methods for the hydrostatic and nonhydrostatic elastic equations*. Mon. Wea. Rev., **120**, 2109–2127.
- Skamaroc W.C. (2006): *Positive-definite and monotonic limiters for unrestricted-time-step transport schemes*– Mon. Wea. Rev., **134**:2241-22150

- Skov H., Brook S.B., Goodsite M.E., Lindberg S.E., Meyers T.P. and co-authors (2006): *Fluxes of reactive gaseous mercury measured with a newly developed method using relaxed eddy accumulation* - Atmos. Environ. **40**, 5452-5463
- Skupniewicz C.E., K.L. Davidson (1991): *Hot-film measurements from a small buoy: surface wind stress estimates using the inertial dissipation method* – J. Atmos. Ocean. Tech., **8**, 309-322
- Sjoblom A., Ann-Sofi Smedman (2004): *comparison between Eddy_Correlation and Inertial dissipation methods in the marine atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor., **110**, 141-164
- Slade D.H. (1968): *Meteorology and Atomic Energy* – U.S. Atomic Energy Commission
- Slin S.A., W.G.N. Slin (1980): *Predictions for particle deposition on natural waters* – Atmos. Environ., **14**, 1013-1016
- Slin W.G.N. (1982): *Predictions for particle deposition to vegetative canopies* – Atmos. Environ., **16**, 1785-1794
- Smagorinsky J. (1963): *General circulation experiment with primitive equations. Part I The basic experiment* – J. Meteor., **14**:184-185
- Smedman Ann-Sofi, K. Lundin (1987): *Influence of sensor configuration on measurements of dry and wet bulb temperature* - J. Atmos. Ocean. Tech., **4**, 668-673.
- Smirnov V. (1975): *Cours de Mathématique Supérieures. Tome IV, Première partie* – Edizione MIR 341 pp.
- Smith M.E. (1973): *Recommended guide for the prediction of the dispersion of airborne effluents* - New York.
- Smith W.L. (1966): *Note on the relationship between total precipitable water and surface dew point* – J. Appl. Meteor., **5**, 726-727
- Smith S.W. (1999): *The Scientist and Engineer's Guide to Digital Signal processing. Second edition.* – California Technical Publishing san Diego, California 650 pp.
- Smith K.A., Clayton H., Arah J.R.M., Christensen S., Ambus P., Fowler D., Hargreaves K.J., Skiba U., Harris G.W., Wienhold F.G., Klemetsson L., Galle, B (1994): *Micrometeorological and chamber methods for measurement of nitrous oxide fluxes between soils and atmosphere: overview and conclusions.* - J. Geophys. Res., 16541-16548
- Smolarkiewicz P., (1983): *A simple positive definite advection scheme with small implicit diffusion* – Mon. Weather Rev., **111**, 479-486
- Snyder, W. H., R. S. Thompson, R. E. Eskridge, R. E. Lawson, I. P. Castro, J. T. Lee, J. C. R. Hunt, Y. Ogawa (1985): *The structure of the strongly stratified flow over hills: Dividing streamline concept.* *J. Fluid Mech.*, **152**: 249–288.
- Snyder R.L., D. Spano, K.T. Paw U (1996): *Surface renewal analysis for sensible and latent heat flux density* – Bound. Layer Meteor., **77**, 249-266
- Snyder M.G., A. Venkatram, D. K. Heist, S.G. Perry, W.B. Petersen, V. Isakov: (2013): *RLINE: A line source dispersion model for near-surface releases* -Atmos.c Environ. **77**:748-756
- Soegaard, A. Verhoef (1997): *A system to measure surface fluxes of momentum, sensible heat, water vapour and carbon dioxide* – J. of Hydrology, **188-189**, 589-611

- Sogachev A., J.Lloyd (2004): *Using a One-And-a-Half Order Closure Model of the Atmospheric Boundary Layer for Surface Flux Footprint Estimation* - Bound. Layer Meteorol., **112**, 467– 502
- Soler M.R., R. Arasa, M. Merino, M. Olid, S. Ortega (2011): *Modelling local sea-breeze flow and associated dispersion patterns over a costal area in North-East Spain: a case study* – Bound. Layer Meteorol., **140**, 37-56
- Sommar J., Zhu W., Shang L., Feng. X. Lin C-J. (2013): *A whole-air relaxed addy accumulation measurements system for sampling vertical vapour exchange of elemental mercury*. Tellus B, 65, 19940
- Sorbjan Z. (1986a): *On similarity in the atmospheric boundary layer* - Bound. Layer Meteorol., **34**, 377-397
- Sorbjan Z. (1986b): *On the vertical distribution of passive species in the atmospheric boundary layer* – Bound. Layer Meteorol., **35**, 73-81
- Sorbjan Z. (1986c): *Local Similarity of spectral and cospectral characteristics in the stable-continuous boundary layer* – Bound. Layer Meteorol., **35**, 257-275
- Sorbjan Z. (1989): *Local Similarity functions derived from second-moment budgets in convective boundary layer* – Bound. Layer Meteorol., **46**, 1-11
- Sorbjan Z. (1989): *Structure of the Atmospheric Boundary Layer* - Printice Hall, Englewood Cliffs,NJ, 317 pp.
- Sorbjan Z. (1990): *Similarity scales and universal profiles of statistical moments in the convective boundary layer* – J. Appl. Meteorol., **29**, 762- 775
- Sorbjan Z. (1991): *Evaluation of the Local Similarity functions in the convective boundary layer* – J. Appl. Meteorol., **30**, 1565- 1583
- Sorbjan Z. (1999): *Similarity of scalar fields in the convective boundary layer* – J. Atmos. Sci., **56**, 2212-2221
- Sorbjan Z. (2006): *Local structure in stably stratified boundary layers* – J. Atmos. Sci., **63**, 1526- 1537
- Sorbjan Z. (2008a): *Local scales of turbulence in stable boundary layer* – Bound. Layer Meteorol., **127**, 261-271
- Sorbjan Z. (2008b): *Gradient-based similarity in the atmospheric boundary layer* – Acta Geophysica, **56**, n. 1
- Sorbjan Z, B.B. Balsley (2008): *Microstructure of Turbulence in the Stably Stratified Boundary Layer* – Bound. Layer Meteorol. 129:191–210, DOI 10.1007/s10546-008-9310-1
- Sorbjan Z. (2010): *Gradient-based scales and similarity laws in the stable boundary layer* - Q. J. R. Meteorol. Soc. 136: 1243–1254
- Sorbjan Z., A.A. Gracev (2010): *An evaluation of the flux-gradient relationship in stable boundary layer* – Bound. Layer Meteorol., **135**, 385-405
- Sorbjan Z., A. Czerwinska (2013): *Statistics of turbulence in stable boundary layer affected by gravity waves* – Bound. Layer Meteorol., **148**, 73-91
- Sozzi R., M. Favaron (1996): *Sonic anemometry and thermometry: theoretical basis and data-processing software*. Environ. Software vol. 11, **4**, 259-270
- Sozzi R., M. Favaron, T. Georgiadis (1998): *Method for estimation of surface roughness and Similarity*

function of the wind speed vertical profile – J. Appl. Meteorol, **37**, 461-469

Sozzi R., A. Salcido, R. Saldaña Flores, T. Georgiadis (1999): *Daytime net radiation parameterisation for Mexico City suburban areas* – Atmos. Res. **50**, 53-68

Sozzi R., F. Rossi, T. Georgiadis (2000): *Parameter estimation of surface layer turbulence from wind speed vertical profile* - Environ. Modeling&Soft, **16**, 73-85

Sozzi R., T. Georgiadis, M. Valentini (2002): *Introduzione alla turbolenza atmosferica. Concetti stime misure* – Pitagora Bologna, 525 pp

Sozzi R., A. Bolignano, S. Ceradini, M. Morelli, I. Petenko, S. Argentini (2017): *Quality control and gap-filling of PM10 daily mean concentrations with the best linear unbiased estimator* - Environ Monit Assess (2017) 189:562

Sozzi R., G. Casasanta, V. Ciardini, S. Finardi, I. Petenko, A. Cecilia, S. Argentini (2020): *Surface and Aerodynamic Parameters Estimation for Urban and Rural Areas* - Atmosphere **11**, 147;

Soux A., J.A. Voogt, T.R. Oke (2004): *A model to calculate what a remote sensor see o fan urban surface* – Bound. Layer Meteor, **111**, 109-132

Spano D. (1995): *Un nuovo metodo di stima del flusso di calore sensibile e dell'evapotraspirazione* – Riv. di Irr. e Dren, **42**, **1**, 9-17

Spano D., R.L. Snyder, P. Duce, K.T. Paw U (1996): *Surface renewal analysis for sensible heat flux density using structure functiona* – Agric. Forest Meteor., **86**, 259-271

Spank U., C. Bernhofer (2008): *Another Simple Method of Spectral Correction to Obtain Robust Eddy-Covariance Results* – Bound. Layer Meteorol. **128**:403–422

Speer R., Peterson K., Ellestad T., Duhham (1985): *Test of prototype eddy accumulator for measuring atmospheric fluxes of water vapour and particulate sulphate* - J. Geophys. Res., **90**, 2119-2122

Spirig C., A. Neftel, C. Ammann, J. Dommen, W. Grabmer, A. Thielmann, A. Schaub, J. Beauchamp, A. Wisthaler, A. Hansel (2005): *Eddy covariance flux measurements of biogenic VOCs during ECHO 2003 using proton transfer reaction mass spectrometry* – Atmos. Chem. Phys., **5**, 465-481

Spitters C.J.T., H.A.J.M. Toussaint, J. Goudrian (1986): *Separating the diffuse and direct component of global radiation and its implications for modelling canopy photosynthesis. Part I: components of incoming radiation* – Agric. Forest Meteorol., **38**, 217-229

Sportisse B., Djouad R. (2003): *Mathematical investigation of mass transfer for atmospheric pollutants into a fixed droplet with aqueous chemistry* – J. Geophys. Research **108**(D2), 4073

Sportisse B. (2007): *A review of parameterizations for modelling dry deposition and scavenging of radionuclides* – Atmos. Environ. **41**:2683–2698

Sreenivasan K.R., A.J. Chambers, R.A. Antonia (1978): *Accuracy of moments of velocity and scalar fluctuations in the atmospheric surface layer* - Bound. Layer Meteor, **14**, 341-359

Sreenivasan KR, A. Prabhu, R. Narasimha (1983): *Zero-crossings in turbulent signals* - J Fluid Mech **137**:251–272

Sridhar V., R.L. Eliot (2002): *On development of a simple downwelling longwave radiation scheme* – Agric. Forest Meteor., **112**, 237-243

Staniforth A.N., J. Côté (1991): *Semi-Lagrangian integration schemes for atmospheric models. A review*

– Mon. Wea. Rev., **119**, 2206-2223

Stapountzis H., B.L. Sawford, J.C.R. Hunt, R.E. Britter (1986): *Structure of the temperature field downwind of a line source in grid turbulence* - J. Fluid Mech, **165**, 401-424

Stearns C. (1970): *Determining surface roughness and displacement height* – Bound. Layer Meteor., **1**, 102-111

Stein A.F., D. Lamb, R.R. Draxler (2000): *Incorporation of detailed chemistry into three-dimensional Lagrangian-Eulerian hybrid model: application to regional tropospheric ozone* – Atmos. Environ., **34**:4361-4372

Steinacker R., D. Mayer, A. Steiner (2011): *Data Quality Control Based on Self-Consistency* – Mon. Weather Rev, **139**, 3974-3991

Steinfeld G., S. Raasch, T. Markkanen (2008): *Footprints in Homogeneously and Heterogeneously Driven Boundary Layers Derived from a Lagrangian Stochastic Particle Model Embedded into Large-Eddy Simulation* - Bound. Layer Meteorol., **129**, 225– 248

Stensrud D.J. (2009): *Parameterization schemes* – Cambridge University Press, 459 pp

Stephens G.L. (1978a): *Radiation profiles in extended water clouds. I: Theory* – J. Atmos. Sci., **35**, 2111-2122

Stephens G.L. (1978b): *Radiation profiles in extended water clouds. II: Parameterization schemes*– J. Atmos. Sci., **35**, 2123- 2132

Stephens G.L. (1984): *The parameterization of radiation for numerical weather prediction and climate models* – Mon. Wea. Rev., **112**, 826-867

Stephens G.L., G.W. Paltridge, M.R. Platt (1978): *Radiation profiles in extended water clouds. III: Observations*– J. Atmos. Sci., **35**, 2132- 2141

Stewart J.B., W.P. Kustas, K.S. Hulmes, W.D. Nichols, M.S. Moran, H.A.R. De Bruin(1994): *Sensible heat flux-radiometric surface temperature relationship for eight semiarid areas*- J. Appl. Meteor., **33**, 1110-1117

Stewart I.D., T.R. Oke (2012): *Local climate zones for urban temperature studies*- Bull. Amer. Meteor. Soc., **92**, 1879-1900

Steyn D.G., M. Baldi, R.M. Hoff (1999): *The detection of mixing layer depth and entrainment zone thickness from lidar backscatter profile* – J. Appl. Meteor., **16**, 953-959

Steyn D.G., T.R. Oke (1982): *The depth of the daytime mixed layer at two coastal sites: a model and its validation* – Bound. Layer Meteor., **24**, 161-180

Stiperski I., M. Calaf (2017): *Dependence of near-surface similarity scaling on the anisotropy of atmospheric turbulence* - Q. J. Roy. Meteorol. Soc., 144:641-657

Stiperski I., Calaf M., Rotach MW (2019): *Scaling, anisotropy, and complexity in near-surface atmospheric turbulence* - J. Geophys. Res. Atmosphere **124**, 1428–1448 (2019).

Stiperski I., Katul G.G., Calaf M. (2021): *Universal return to isotropy of inhomogeneous atmospheric boundary layer turbulence* - Phys. Rev. Lett. **126**, 194501 (2021).

Stiperski I., Calaf M. (2022): *Generalizing Monin-Obukhov similarity theory (1954) for complex atmospheric turbulence* – Physical Rew. Letters **130**, 124001

- Stöckl S (2015): *Pollutant transport in the urban canopy layer using a Lagrangian particle dispersion model*. -Msc thesis, University of Innsbruck, <http://resolver.obvsg.at/urn:nbn:at:at-ubi:1-2137>
- Stöckl S., M.W. Rotach, N. Kljun (2018): *Comment on: "Corrections to the Mathematical Formulation of a Backwards Lagrangian Particle Dispersion Model" by Gibson and Sailor (2012: Boundary-Layer Meteorology 145, 399–406)* – Bound. Layer Meteor., **166**:153-160
- Stockwell W.R., P. Middleton, J.S. Chang, X. Tang (1990): *The second generation regional acid deposition model chemical mechanism for regional air quality modeling* - J. Geophys. Res. 95:16343–67.
- Stockwell W.R., F. Kirchner, M. Kuhn, S. Seefeld (1997): *A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling* - J. Geophys. Res, 102: 25,847-25,879
- Stockwell W.R., C.V. Lawson, E. Daunders, W.S. Goliff (2012): *A review of tropospheric atmospheric chemistry and gas-phase chemical mechanism for Air Quality Modeling* – Atmosphere 3:1-32
- Stohl A (1998): *Computation, accuracy and applications of trajectories – A review and bibliography* – Atmos. Environ., 32: 947-966
- Stohl A., M. Hittenberger, G. Wotawa (1998): *Validation of the Lagrangian Particle Dispersion Model FLEXPART against large-scale tracer experiment data* – Atmos. Environ. **32**: 4245-4264
- Stohl A., D.J. Thomson (1999): *A density correction for Lagrangian Particle dispersion models* – Bound. Layer Meteorol. **90**: 155–167, 1999.
- Stohl A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert, G. Wotawa (2005): *Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2* - Atmos. Chem. Phys., 5, 2461–2474
- Stull R.B. (1984): *Transilient turbulence theory, Part. I: the concept of edy-mixing across finite distances* – J. Atmos. Sci., **41**, 2251-3367
- Stull R.B. (1986): *Transilient turbulence theory, Part III: bulk dispersion rate and numerical stability* – J. Atmos. Sci., **43**, 50-57
- Stull R.B. (1987): *Transilient turbulence algorithms to model mixing across finite distances* – Environ. Soft. **2**, 4-12
- Stull R.B. (1988): *A reevaluation of two dispersion theories* – J. Atmos. Sci., **45**, 2082-2091
- Stull R.B. (1988): *An Introduction to Boundary Layer Meteorology* - Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 666 pp.
- Stull R.B. (1990a): *Convective structure memory* – Preprints of Ninth Symp. On Turbulence and diffusion. 30/4 – 3/5 1990, Roskilde Denmark, AMS, pp.340-343
- Stull R.B. (1990b): *Nonlocal turbulent mixing: measurement and parameterization of transilient matrices* – Preprints of Ninth Symp. On Turbulence and diffusion. 30/4 – 3/5 1990, Roskilde Denmark, AMS, pp.348-351
- Stull R.B. (1991): *A comparison of parameterized vs. measured transilient mixing coefficients for a convective mixed layer* – Bound. Layer Meteor., **55**, 67-90
- Stull R.B. (1993): *Review of non-local mixing in turbulent atmospheres: transilient turbulence theory* – Bound. Layer Meteor., **62**, 21-96
- Stull R.B. (2000): *Meteorology for Scientists and Engineers. Second Edition* – Brooks/Cole, Thomson

Learning, 502 pp.

Stull R.B. (1984), T. Hasegawa: *Transilient turbulence theory, Part II: turbulent adjustment* – J. Atmos. Sci., **41**, 3368-3379

Stull R.B., A.G.M. Driedonks (1987): *Applications of the transilient turbulence parameterization to atmospheric boundary layer simulations* – Bound. Layer Meteor., **40**, 209-239

Su Z., T. Schmugge, W.P. Kustas, W.J. Massman (2001): *An evaluation of two models for estimation of the roughness height for heat transfer between the land surface and atmosphere* – J. Appl. Meteor., **40**, 1933-1951

Su H-B, H.P. Schmid, C.S.B. Grimmond, C.S. Vogel, A.J. Oliphant (2004): *Spectral characteristics and correction of long-term eddy-covariance measurements over two mixed hardwood forests in non-flat terrain* – Bound. Layer Meteor., **110**, 213-253

Suarez F., J.E. Aravena, M.B. Hauser, A.E. Childress, S.W. Tyler (2011): *Assessment of a vertical high-resolution distributed temperature sensing system in a shallow haline environment* – Hydrol. Earth Syst. Sci., **15**, 1081-1093

Sugamura Y., J.W. Telford (1987): *A new thermocouple thermometer* – J. Atmos. Ocean. Tech, **4**, 383-390

Sugita M., W. Brutsaert (1993): *Cloud effect in estimation of instantaneous downward longwave radiation* – Water Resour. Res., **29**, 599-605

Sugita M., T. Hiyama, N. Endo, S. Tian (1995): *Flux determination over a smooth surface under strongly unstable conditions* – Bound. Layer Meteor. **73**, 145-158

Sugiyama G., J.S. Nasstrom (1999): *Methods for determining the height of the Atmospheric Boundary Layer* – Lawrence Livermore National Laboratory, UCRL-ID-133200

Sukoriansky S, Galperin B (2008) *Anisotropic turbulence and internal waves in stably stratified flows (QNSE theory)*. Phys Scr T132(014036):1–8

Sun W.Y., Y. Ogura (1980): *Modeling the evolution of the convective planetary boundary layer* – J. Atmos. Sci., **37**, 1558-1572

Sun J., J.F. Howell, S.K. Esbensen, L. Mahrt, C.M. Greb, R. Grossman, M.A. LeMone (1996): *Scale dependence of air-sea fluxes over the western equatorial pacific* – J. Atmos., Scie., **53**, 2997- 3012

Sun K., Tao L., Miller D.J., Zondlo M.A., Shonkwiler K.B., Nash C., Ham J.M. (2015): *Open-path eddy covariance measurements of ammonia fluxes from a beef cattle feedlot* - Agric. Forest Meteor., 213,193-202

Sundqvist E., M. Molder, P. Crill, N. Klijun, A. Lindroth (2015): *Methane exchange in a boreal forest estimated by gradient method* - Tellus B, 67, 26688

Suomi I. (2017): *Wind gusts in the Atmospheric Boundary layer* – Ph.D. Thesis, University of Helsinki, Finland

Suselj K., A. Sood (2010): *Improving the Mellor-Yamada-Janjic parameterization for wind condition in the marine planetary boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **136**, 301-324

Suyker A.E., S.B. Verma (1993): *Eddy correlation measurements of CO₂ flux using a closed path sensor: theory and field tests against an open-path sensor* – Bound. Layer Meteor, **64**, 391-407

Sweeney L.M., D.R. Sommerville, S.R. Channel, B.C. Sharits, N.M. Gargas, C.P. Gut (2015): *Evaluating*

the validity and applicable domain of the toxic load model: impact of concentration vs. time profile on inhalation lethality of hydrogen cyanide – Regulatory Toxicology and Pharmacology, **71**:571-584

Sykes I. (1980): *Concentration fluctuations in dispersing plumes*; in “Lectures on Air Pollution Modeling, ed. A. Venkatram, J.C. Wyngaard, American Meteorological Society, Boston, 390 pp.

Sykes R.I. (1984): *The variance in time-averaged samples from an intermittent plume* – Atmos. Environ., **18**, 121-123

Sykes R.I., W.S. Lewellen, S.F. Parker (1984): *A turbulent-transport model for concentration fluctuations and fluxes* – J. Fluid Mech., **139**:193-218

Sykes I. (1988): *Concentration fluctuations in dispersing plumes*; in “Lectures on Air Pollution Modeling, ed. A. Venkatram, J.C. Wyngaard, American Meteorological Society, Boston, 390 pp.

Sykes R.I., D. Henn (1992): *Large-eddy simulation of concentration fluctuations in a dispersing plume* – Atmos. Environ., **26A**:3127-3159

Sykes R.I., S.F. Parker, D.S. Henn, C.P. Cerasoli, L.P. Santos (1998): *PC-SCIPUFF Version 1.2PD. Technical documentation* – ARAP Report No. 718. Titan Corporation

Szilagyi J., G.G. Katul, M.B. Parlange, J.D. Albertson, A.T. Cahill (1996): *The local effect of intermittency on the inertial subrange energy spectrum of the atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor., **79**, 35-50

T

Taconet O., A. Weill (1982): *Vertical velocity field in the convective boundary layer as observed with an acoustic Doppler sodar* – Bound. Layer Meteor., **23**, 133-151

Tag P.M. (1979): *A comparison of several forms of eddy viscosity parameterization in a two-dimensional cloud model* – J. Appl. Meteor., **18**, 1429-1441

Tagliazucca M., T. Nanni, T. Tirabassi (1985): *An analytical dispersion model for sources in the surface layer* – Il Nuovo Cimento, **8**, 771-781

Tampieri F., D. Anfossi (2004): *Dalla Fisica teorica alla ricerca sul campo* – Galileo Giornale di scienza (www.galileonet.it/2004/03)

Tampieri F. (2017): *Turbulence and Dispersion in the Planetary Boundary Layer* – Springer, 241 pp

Tang M.J., R.A. Cox¹, M. Kalberer (2014): *Compilation and evaluation of gas phase diffusion coefficients of reactive trace gases in the atmosphere: volume 1. Inorganic compounds* -Atmos. Chem. Phys., **14**, 9233–9247,

Tanner B.D., E. Swiatek, J.P. Greene (1993): *Density fluctuations and use of the Krypton hygrometer in surface flux measurements* – Technical Note 4-93MP Campbell Scientific

Tarasova T.A., B.A. Fomin (2000): *Solar radiation absorption due to water vapor: advanced broadband parametrization* – J. Appl. Meteor., **39**, 1947-1951

Tatarski V.I. (1961): *Wave propagation in a turbulent medium* - McGraw-Hill, New York, 285 pp.

Taylor A.C., R.J. Beare, D.J. Thomson (2014): *Simulating Dispersion in the Evening-Transition Boundary Layer* – Bound. Layer Meteorol. **153**:389–407

- Tegen I., I. Fung (1994): *Modeling of mineral dust in atmosphere: sources, transport and optical thickness* – J. Geophys. Res., **99**:22987-22914
- Tennekes H. (1973): *A model for the dynamics of the inversion above a convective boundary layer* – J. Atmos. Sci, **30**, 558-581
- Tennekes H, A.G.M. Driedonks (1981): *Basic entrainment equations for the atmospheric boundary layer* – Bound. Layer Meteor, **20**, 515-531
- Tennekes H., J.L. Lumley (1972): *A first course in the turbulence* - MIT Press, Cambridge (MA) 300 pp.
- Tennekes H. (1982): *Similarity relations, scaling laws and spectral dynamics*– in: Atmospheric Turbulence and Air Pollution (F.T.M. Nieuwstadt e van Dop, ed.), Reidel Publishing Company, Dordrecht, Olanda, 358 pp.
- Terradellas E., M.R. Soler, E. Ferreres, M. Bravo (2005): *Analysis of oscillations in the stable atmospheric boundary layer using wavelet methods* – Bound. Layer Meteor. **114**, 489-518
- Thompson R.S., R.E. Eskridge (1987): *Turbulent diffusion behind vehicles: experimentally determined influence of vortex pair in vehicle wake* – Atmos. Environ., **21**:2091-2097
- Thomson D.J. (1987): *Criteria for selection of stochastic models of particle trajectories in turbulent flows.* – J. Fluid. Mech., **180**, 529-556
- Thomson D.J. (1990): *A stochastic model for the motion of particle pairs in isotropic high-Reynolds-number turbulence and its application to the problem of concentration variance* – J. Fluid Mechanics, **210**, 113-153
- Thomson D.J. (1995): *Discussion. The parametrization of the vertical dispersion of a scalar in the atmospheric boundary layer by Venkatram (1993)* – Atmos. Environ., **29**, 1343
- Thomson D.J., M.R. Montgomery (1994): *Reflection boundary conditions for random walk models of dispersion in non-Gaussian turbulence* - Atmos. Environ., **28**:1981-1987
- Thomson D.J., W.L. Physick, R.H. Maryon (1997): *Treatment of Interfaces in Random Walk Dispersion Models* – J. Appl. Meteor. **36**:1284-1295
- Thomson D.J., A.J. Manning (2001): *Along-wind dispersion in light wind conditions* – Bound. Layer Meteor., **98**:341-358
- Thomson D., J. Wilson, B. Sawford (Ottobre 2011): *History for the Lagrangian stochastic model for turbulent dispersion* – AGU Chapman Conference on Advances in Lagrangian Modeling in Atmosphere.
- Thunis P., R. Bornstein (1996): *Hierarchy of mesoscale flow assumptions and equations* – j. Atmos. Sci., **53**, 380-397
- Thyckier-Nielsen S., T. Mikkelsen, J. Moreno (1993): *Dispersion scenarios over complex terrain* - Radiation Protection Dosimetry **50**:249-255.
- Thyckier-Nielsen S., S. Deme, T. Mikkelsen (1999): *Description of the Atmospheric Dispersion Module RIMPUFF: RODOS(WG2)* -TN (98-02). Riso National Laboratory.
- Tichonov A.N., A.A. Samarskij(1981): *Equazioni della fisica matematica* - MIR ed.,Mosca,750 pp.
- Tiébaux H.J., M.A. Pedder (1987): *Spatial Objective Analysis: with applications in atmospheric science* – Academic Press, 299 pp.

- Tillman J.E. (1972): *The indirect determination of stability, heat, and momentum fluxes in the atmospheric boundary layer from simple scalar variables during dry unstable conditions* – J. Appl. Meteor., **11**, 783-792
- Tinarelli G., Anfossi D., Bider M., Ferrero E., Trini Castelli S. (2000): *A new high performance version of the Lagrangian Particle Dispersion Model SPRAY, some case studies*. Air Pollution Modelling and its Application XIII, edited by Gryning S. E. and Batchvarova E., Kluwer Academic plenum Publishers.
- Tirabassi T., M. Tagliazucca (1986): *KAPPA-G, a non-gaussian plume dispersion model: description and evaluation against tracer measurements* – JAPCA, **36**, 592-596
- Tirabassi T., P. Pasi, T. Georgiadis: *Evaluation of boundary layer parameters from elementary meteorological data near the ground in Antarctica*; Acta of 7th Workshop Italian Research on Antarctic Atmosphere, 22-24 October 1997 – Bologna Italy
- Todd R. W. Todd, N. A. Cole, L. A. Harper, T. K. Flesch, B. H. Baek, P. J. Nowak (2005): *Ammonia and gaseous nitrogen emissions from a commercial beef cattle feedyard estimated using the flux-gradient method and N:P ratio analysis* - Proceedings, State of the Science Conference: Animal manure and waste management 2005 Jan 5–7 San Antonio, TX National Center for Manure and Waste Management 2005.
- Todd R.W., Cole N.A., Rhoades M.B., Parker D.B., Casey K.D. (2011): *Daily, monthly, seasonal, and annual ammonia emissions from Southern High Plains cattle feedyards*. - J. Environ. Qual, **40**, 1–6
- Tong C.N. (1996): *Taylor's Hypothesis and tow point coherence measurements* – Bound. Layer Meteor., **81**, 399- 410
- Torrence C., G.P. Compo (1998): *A practical guide to wavelet analysis* – Bull. Amer. Met. Soc., **79**, 61-78
- Tost H., Jockel P., Kerkweg A., Sander R., Lelieveld J. (2006): Technical note: a new comprehensive SCA-Venging submodel for global atmospheric chemistry modelling – Atmos. Chemistry and Physics **6**: 565–574.
- Traci R.M., G.T. Phillips, P.C. Patnaik (1978): *Developing a Site Selection Methodology for Wind Energy Conversion Systems*, DOE/ET/20280-3, prepared for the U. S. Department of Energy by Science Applications Incorporated, La Jolla, CA
- Trenberth KE, J.T. Fasullo, J. Kiehl (2009): *Earth's annual global energy budget* – Bull. Amer. Meteor. Soc., **90**, 311-324
- Treviño G., E.L. Andreas (2000): *Averaging interval for spectral analysis of nonstationary turbulence* - Bound. Layer Meteor., **95**, 231-247
- Treviño G., E.L. Andreas (2006): *Dynamical implications of block averaging* – Bound. Layer Meteorol. **120**: 497–508
- Trini Castell S., D. Anfossi (1997): *Intercomparison of 3D turbulence parameterizations for dispersion models in complex terrain derived from a circulation model* - IL NUOVO CIMENTO C **20**, N. 287-313
- Troen I., L. Mahrt (1986): *A simple model of the atmospheric boundary layer: sensitivity to surface evaporation* – Bound. Layer Meteor., **37**, 129-148
- Trombetti F., M. Tagliazucca (1994): *Characteristics scales of atmospheric surface layer* – Tech. Report 4, FISBAT-TP-94/1 – CNR-FISBAT, Bologna 149 pp.
- Tsuang B-J, J-L Tsai, M-D Lin, C-L Chen (2003): *Determining aerodynamic roughness using tether sonde and heat flux measurements in an urban area over a complex terrain* – Atmos. Environ., **37**, 1993-2003

Turner D.B. (1970): *Workbook of atmospheric dispersion estimates* - EPA AP-26 (NTIS PB 191-482)

Turner D.B. (1985): *Proposed pragmatic methods for estimating plume rise and plume penetration through atmospheric Layers* - Atmos. Environ. **19**, 1215-1218

Turner D.B.(1986): *Comparison of three methods for calculating the standard deviation of the wind direction* - J. Clim. Appl. Meteor., **25**, 703-707

Turnipseed A.A., S.N. Pressley, T. Karl, B. Lamb, E. Nemitz, A. Allwine, W.A. Cooper, S. Shertz, A.B. Guenther (2009): *The use of disjunct eddy sampling methods for the determination of ecosystem level fluxes of trace gases* – Atmos. Chem. Phys., **9**, 981-994

U

Ulke A.G. (2000): *New turbulent parameterization for a dispersion model in the atmospheric boundary layer* – Atmos. Envir., **34**, 1029-1042

Uliasz M., Z. Sorbjan (1999): *Lagrangian statistics in atmospheric boundary layer derived from LES* – 13th Symposium on Boundary Layers and Turbulence, American Meteorological Society 10-15 gennaio 1999, Dallas Texas

Urbancic G., I. Suomi, T. Vihma (2020): *A general theory for the characterization of submeso-scale motions and turbulence in atmospheric surface layer* – Q.J.R. Meteor. Soc., **147**:660-6678

UNI CEI ENV 13005 (2000): *Guida all'espressione dell'incertezza di misura*

Urb G., E. Teinemaa, R.M. Kamens, U. Kirso, T. Tenno (2012): *Atmospheric chamber study of oil shale fly ash particles from circulating fluidized bed and pulverized firing processes* - Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 61, 4, 314–319

U.S. Environmental Protection Agency (1987): *On-Site Meteorological Program Guidance for Regulatory Modeling Applications*; EPA-450/4-87-013

U.S. Environmental Protection Agency (1992): *Global Ecosystem Database. Documentation manual* – US EPA Global Change Research Program – NOAA/NGDC Global Change Database Program, USDC, Boulder, Colorado

US Environmental Protection Agency (1995): *A user's guide for the CALMET meteorological model*; EPA-454/B-95-002

US Environmental Protection Agency (1995): *A user's guide for the CALPUFF dispersion model*; EPA-454/B-95-006

U.S. Environmental Protection Agency (1995): *User's Guide for the Industrial Source Complex (ISC3) Dispersion Models* – EPA-454/B-95-003b

U.S. Environmental Protection Agency (2000): *Meteorological monitoring guidance for regulatory modeling applications* -; EPA-454/R-99-005

U.S. Environmental Protection Agency (2008): *Quality Assurance Handbook for air pollution measurement systems. Vol. IV: Meteorological measurements* -; EPA-454/B-08-002

V

Valentini R., Greco S., Seufert G., Bertin N., Ciccioli P. and co-authors (1997): *Fluxes of biogenic VOC*

from Mediterranean vegetation by trap enrichment relaxed eddy accumulation - Atmos. Environ., 31, 229-238

Vallis G.K. (2005): *Atmospheric and Oceanic Fluid Dynamics* – Cambridge University Press

Valverde-Canossa J., Ganzevelda L., Rappengluckb B., Steinbrecher T., Klemmd O., Schuster G., Moortgat G.K. (2006): *First measurements of H₂O₂ and organic peroxides surface fluxes by the relaxed eddy-accumulation technique* - Atmos. Environ 40, S55–S67

Van Atta C.W. (1977): *Effect of coherent structures on structure functions of temperature in the atmospheric boundary layer* – Arch. Mech. **29**, 161-171

Van den Hurk B.J.J.M., H.A.R. De Bruin (1995): *Fluctuations of the horizontal wind under unstable conditions* – Bound. Layer Meteor., **74**, 341-352

Van de Wiel, S.A.F. Moene, G.J. Steneveld, O.K. Hartogensis, A.A.M. Holtslag (2011a): *Predicting the collapse of the turbulence in stably stratified boundary layers* – Flow Turb. Comb., **79**, 251-274

Van de Wiel, S. Basu, A.F. Moene, H.J.J. Jonker, G.J. Steneveld, A.A.M. Holtslag (2011b): *Comments on “An extremum solution of the Monin-Obukhov similarity equations”* – J. Atmos. Sci., **68**, 1405-1408

Van der Hover I. (1968): *Deposition of particles and gases* – in Meteorology and Atomic Energy (D. Slade ed.), pp 202-208, USAEC, TID-24190

Van Dijk (1999): *Aliasing in one-point turbulence measurements. Theory, DNS and hotwire measurements* – Tesi di Dottorato, Delft University of Technology

Van Dijk A, W. Koshiek, H.A.R. De Bruin (2003): *Oxygen sensitivity of krypton and Lynam-alpha hygrometers* – J. Atmos. Ocean. Techn., **20**, 143-151

Van Dijk A., A.F. Moene, H.A.R. de Bruin (2005): *The principles of surface flux physics: theory, practice and description of the ECPACK library* – Internal Report 2004/1, Meteorological and Air Quality Group, Wageningen University, Wageningen, Netherlands, 99 pp

Van Dop H (1992): *Buoyant plume rise in Lagrangian framework* – Atmos. Environ., **26A**: 1335-1346

Van Dop H. (1998): *Discussion. The parametrization of the vertical dispersion of a scalar in the atmospheric boundary layer by Venkatram (1993)* – Atmos. Environ., **32**, 257-258

Van Dyke M. (1982): *An Album of Fluid Motion* – The Parabolic Press, Stanford, CA, 175 pp.

Van Kampen (2007): *Stochastic processes in Physics and Chemistry. Third Edition* – Elsevier 463 pp.

Van Ulden A.P., A.A.M. Holtslag (1985): *Estimation of atmospheric boundary layer parameters for diffusion applications* – J. Clim. Appl. Meteor., **24**, 1196-1207

Van Wijk W.R., D.A. De Vries (1963): *Periodic temperature variations in a homogeneous soil*, in: Physics of Plant Environment, edited by: Van Wijk W.R., North-Holland Amsterdam, 103-143

VanZanten M.C., P.C. Duynkerke, J.W.M. Cuijpers (1999): *Entrainment parameterization in convective boundary layer* – J. Atmos. Sci., **56**, 813-828

Van Zoest V, F.B. Osei, A. Stein, G. Hoek (2019): *Calibration of low-cost NO₂ sensors in an urban air quality network* – Atmos. Environ. 210:66-75

VDI 3945 Part 3 (2000): *Environmental Meteorology. Atmospheric Dispersion Models. Particle Model* - Beuth Verlag GmbH, Berlin. Verein Deutscher Ingenieure.

- Velasco E., Pressley S., Grivicke R., Allwine E., Coons, T., Foster W., Jobson B.T., Westberg H., Ramos R., Hernandez F., Molina L.T., Lamb B. (2009): *Eddy covariance flux measurements of pollutant gases in urban Mexico City* - Atmos. Chem. Phys., **9**: 7325–7342
- Venkatram A. (1980): *Estimating the Monin-Obukhov length in the stable boundary layer for dispersion calculations* – Bound. Layer Meteor., **19**:481-485
- Venkatram A. (1983): *On dispersion in the convective boundary layer* – Atmos. Environ., **17**:529-533
- Venkatram A., D. Strimaitis, D. DiCristofaro (1984): *A semi-empirical model to estimate vertical dispersion of elevated releases in the stable boundary layer* - Atmos. Environ. **18**, 923-928.
- Venkatram A., J.C. Wyngaard (1988a): *Lectures on Air Pollution Modeling*, American Meteorological Society, Boston, 390 pp.
- Venkatram A. (1988b): *Topics in Applied Dispersion Modeling* – in Lectures on Air Pollution Modeling ed. A.Venkatram, J.C. Wyngaard, American Meteorological Society, Boston, 390 pp.
- Venkatram A. (1993): *The parametrization of the vertical dispersion of a scalar in the atmospheric boundary layer* – Atmos. Environ., **27A**, 1963-1966
- Venkatram A., P.Karamchandani, P. Pai, R. Goldstein (1994): *The development and application of a simplified ozone modeling system (SOMS)* -Atmos. Environ., **28**:3665-3678
- Venkatram A., R. Brode, A. Cimorelli, R. Lee, R. Paine, S. Perry, W. Peters, J. Weil, R. Wilson (2001): *A complex terrain dispersion model for regulatory applications* – Atmos. Environ. **35**: 4211–4221
- Venkatram A. (2002): *Accounting for averaging time in air pollution modeling* – Atmos. Environ. **36**:2165–2170
- Venkatram A., T.W. Horst (2006): *Approximating dispersion from a finite line source* – Atmos. Environ. **40** :2401–2408
- Venkatram A., V. Isakov, E. Thoma, R. Baldauf (2007): *Analysis of air quality data near roadways using a dispersion model* – Atmos. Environ. **41**:9481–9497
- Venkatram A., M. G. Snyder, D.K. Heist, S.G. Perry, W.B. Petersen, V. Isakov (2013a): *Re-formulation of plume spread for near-surface dispersion* – Atmos. Environ. **77**:846-855
- Venkatram A., M. Snyder, V. Isakov, S. Kimbrough (2013b): *Impact of wind direction on near-road pollutant concentrations* – Atmos. Environ. **80** (2013):248-258
- Verhoef A., H.A.R. De Bruin, B.J.M. Van den Hurk (1997): *Some practical notes on the parameter kB^{-1} for sparse vegetation* - J. Appl. Meteor., **36**, 560- 572
- Verma S.B., F.G. Ullman, D. Billesbach, R.J. Clement, J. Kim, E.S. Verry (1992): *Eddy-Correlation measurements of methane flux in a northern peatland eco system* – Bound. Layer Meteor., **58**, 289-304
- Verrall K.A., R.L. Williams (1982): *A method for estimating the standard deviation of wind directions* – J. Appl. Meteor., **21**, 1922-1925
- Verver G.H.L., F.A.A.M. De Leeuw (1992): *An operational puff dispersion model* – Atmos. Environ., **26A**:3179-3193
- Vesala T, N. Kljun, U. Rinne, A. Sogachev, T. Markkanen, K. Sabelfeld, T. Foken, M.Y. Leclerc (2008): *Flux and concentration footprint modelling: state of the art* – Environ. Pollution, **152**, 653-666

Vickers D., L. Mahrt (1997): *Quality Control and Flux Sampling Problems for tower and aircraft data* - J. of Atmos. And Ocean. Tech. **14**: 512-526

Vickers D., L. Mahrt (2003): *The cospectral gap and turbulent flux calculation* - J.Atmos.Oceanic Tech.,**20**, 660-672

Vickers D., L. Mahrt (2004): *Evaluating formulatios of stable boundary layer height* – J. Appl. Meteor., **43**, 1736-1749

Villermaux E., J. Duplant (2003): *Mixing as an aggregation process* – Phys. Rev. Lett **91** (184):501

Vitali L, F. Monforti, R. Bellasio, R. Bianconi, V. Sachero, S. Mosca, G. Zanini (2006): *Validation of a Lagrangian dispersion model implementing different kernel methods for density reconstruction* – Atms. c Environ. **40**: 8020–8033

Vogelezang D.H., A.A.M. Holtslag (1996): *evaluation and model impacts of alternative boundary-layer height formulations* – Bound. Layer Meteor., **81**, 245-269

Volden E.C., L.A. Barrie, A. Sirois (1986): *A literature review of dry deposition of oxides of sulphur and nitrogen with emphasis on long-range transport modelling in North America* – Atmos. Environ., **20**, 2101-2123

Von Storch H., F. Zwiers (1999): *Statistical Analysis in Climate reasearch* – Cambridge University Press, Cambrigde, 484 pp.

Voronovich V., G. Kiely (2007): *On the gap in the spectra of surface-layer atmospheric turbulence* – Bound. Layer Meteor, **122**, 67-83

Vukovich F.M., J.W. Dunn III, B.W. Crissman (1976): *A theoretical study of the St. Louis heat island: the wind and temperature distribution* – J. Appl. Meteor., **15**, 417-440

W

Waclawczyk M., Y-F. Ma, J. M. Kopéc, S. P. Malinowski (2017): *Novel approaches to estimating the turbulent kinetic energy dissipation rate from low- and moderate-resolution velocity fluctuation time series* - Atmos. Meas. Tech., **10**, 4573–4585

Walcek C.J., N. Aleksic (1998): *A simple but accurate mass conservative, peak-preserving, mixing ratio bounded advection algorhtn with FORTRAN code* –Atmos. Envir., **32**, 3863-3880

Walcek C.J., G. Stensland, L. Zhang, H. Huang, J. Hales, C. Sweet, W. Massman, A. Williams, J. Dicke (2001): *Scientific peer-review of the report “Deposition parameterization for Industrial Source Complex (ISC3) model* – The KEVRIC Company, Durham, North Carolina

Walko R.L., W.R. Cotton, R.A. Pielke (1992): *Large-Eddy Simulation of the effects of hilly terrain on the convective boundary layer* – Bound. Layer Meteor. **58**, 133-150

Wallace J.M., P.V. Hobbs (1977): *Atmospheric Science* Academic Press, Orlando., 467 pp

Walmsley J.L., J.R. Salmon, P.A. Taylor (1982): *On the application of a model of boundary-layer flow over low hills to real terrain* – Boundary Layer Meteor., **23**, 17-46

Walmsley J.L., P.A. Taylor, T. Keith (1986): *A simple model of neutrally stratified boundary-layer flow over complex terrain with surface roughness modulations (MS3DJH/2R)* – Boundary Layer Meteor., **36**, 157-186

- Walmsley J.L., I. Troen, D. Lalas, P.J. Mason (1990): *Surface layer flow in complex terrain: comparison of models and full-scale observations* – Boundary Layer Meteor., **52**, 259-281
- Wamser C., G. Peters, V.N. Lykossov (1997): *The frequency response of sonic anemometers* – Bound. Layer Meteor., **84**, 231-246
- Wandel C.F., O. Kofoed-Hansen (1962): *On the Eulerian-Lagrangian transform in statistical theory of turbulence* – J. Geophys. Rev., **76**, 3089-3093
- Wang L.P., D.E. Stock, B.K. Lamb (1988): *On the relationship between Lagrangian and Eulerian scales for Kraichnan's gaussian random velocity field* - in Proceeding Eighth Symposium on Turbulence and Diffusion, American Meteorological Society, 25-29 Aprile 1988, San Diego, CA.
- Wang, L.-P., D.E. Stock (1992): *Stochastic trajectory models for turbulent diffusion: Monte-Carlo process versus Markov chains* – Atmos. Environ. **9**:1599–1607.
- Wang K., P. Wang, J. Liu, M. Parrow, S. Haginoya, X. Zhou (2005): *Variation of surface albedo and soil thermal parameters with soil moisture content at semi-desert site on the western Tibetan plateau* – Bound. Layer Meteor., **116**, 117-129
- Wang Q., J. Tenhunen, M. Schidt, O. Kolcun, M. Droesler (2006): *A model to estimate global radiation in complex terrain* – Bound. Layer Meteor., **119**, 409-429
- Wang Q., K.D. Squires, X. Wu (1995): *Lagrangian statistics in turbulent channel flow* – Atmos. Environ., **29**, 2417-2427
- Wang J., R.L. Bras (1999): *Ground heat flux estimated from surface soil temperature* – J. of Hydrology **216**, 214-226
- Wang J., R.L. Bras (2010): *An extremum solution of the Monin-Obukhov similarity equations* – J. Atmos. Sci., **67**, 485-499
- Wang Y, C. Williamson, D. Garvey, S. Chang, J. Cogan (2005): *Application of a Multigrid Method to a mass-consistent diagnostic wind model* – J. Appl. Meteor., **444**, 1078-2005
- Wang W., K.J. Davis (2008): *A Numerical Study of the Influence of a Clear cut on Eddy-Covariance Fluxes of CO₂ Measured Above a Forest* - Agr. Forest Meteorol., **148**, 1488–1500
- Wang Z-H (2012): *Reconstruction of soil thermal field from a single depth measurement* – J. of Hydrology, **464-465**, 541-549
- Wang Z-H, E. Bou-Zeid (2012): *A novel approach for the estimation of soil ground heat flux* – Agric. Forest Meteor., **154-155**, 214-221
- Wang X.Y., K.C. Wang (2014): *Estimation of atmospheric mixing layer from radiosonde data* – Atmos. Measur. Tech., **7**, 1701-1709
- Watanabe T., K. Yamanoi, Y. Yasuda (2000): *Testing of the bandpass eddy covariance method for a long-term measurement of water vapour flux over a forest* – Bound. Layer meteor., **96**, 473-491
- Watt S.A., C.Wagner-Riddle, G. Edwards, R.J. Vet (2004): *Evaluating a flux-gradient approach for flux and deposition velocity of nitrogen dioxide over short-grass surfaces* – Atmos. Environ., **38**, 2619-2626
- Weaver H.L. (1990): *Temperature and humidity flux-variance relations determinated by one-dimensional eddy correlation* - Bound. Layer. Meteor., **53**, 77-91

- Webb E.K., G.I. Pearman, R. Leuning (1980): *Correction of flux measurements for density effects due to heat and water vapour transfer* – Quart. J. Roy. Meteor. Soc. **106**, 85-100
- Weber R. (1997): *Estimators for the standard deviation of horizontal wind direction* – J. Appl. Meteor., **36**, 1403-1415
- Weber R. (1999): *Remarks on the definition and estimation of friction velocity* - Bound. Layer Meteor. **93**: 197-209.
- Webster H.N., D.J. Thomson (2002): *Validation of a Lagrangian model plume rise scheme using the Kincaid data set* – Atmos. Environ. **36**: 5031–5042
- Webster H.N., D.J. Thomson (2011): *Dry deposition modelling in a Lagrangian dispersion Model* - Int. J. Environment and Pollution, **47**:1-9
- Weekley R.A. R.K. Goodrich, L.B. Cornman (2010): *An algorithm for classification and outlier detection of time-series data* – J. Atm. Ocean. Tech., **27**, 94-107
- Weil J.C., R.B. Brower (1982): *The Maryland PPSP Dispersion Model for Tall Stacks* -Report PPSP-MP-36 Environmental Center Martin Marietta corp. Baltimore, MD
- Weil J.C., L.A. Corio, R.P. Brower (1986): *Dispersion of buoyant plumes in the convective boundary layer* – 5th Joint Conference on Application of Air Pollution meteorology, Amer. Meteor. Soc., Boston, 335-338
- Weil J.C. (1988): *Dispersion in the convective boundary layer* – Lectures on Air Pollution Modeling (A. Venkatram e JC Wyngaard ed). American Meteorological Society
- Weil J.C. (1988b): *Plume Rise* – Lectures on Air Pollution Modeling (A. Venkatram e JC Wyngaard ed). American Meteorological Society
- Weil J.C. (1990): *A diagnosis of the asymmetry in top-down and bottom-up diffusion using a Lagrangian stochastic model* - J. Atmos. Sci., **47**, 501-515
- Weil J.C. (1992): *Dispersion in rapidly evolving convective boundary layer* – Tehth Symposium on Turbulence and Diffusion, 20 Sept.-2 Oct., Portland, Oregon
- Weil J.C. (1994): *A hybrid Lagrangian dispersion model for elevated sources in the convective boundary layer* – Atmos. Environ., **28**, 3433-3448
- Weil J.C , L. A. Corio, and R. P. Brower (1997): *A PDF dispersion model for buoyant plumes in the convective boundary layer* - J. Appl. Meteor., **36**: 982–1003.
- Weil J.C., W.H. Snyder, R.E. Lawson, M.S. Shipman (2002): *Experimental buoyant plume dispersion in a laboratory concentration tank* – Bound. Layer Meteor., **102**, 367-414
- Weil J.C. (2008): *Linking a Lagrangian Particle Dispersion Model with Three-Dimensional Eulerian Wind Field Models* – J. Appl. Meteor. And Clim., **47**:2463-2467
- Weill A., C. Klapisz, B. Strauss, F. Baudin, C. Jaupart, P. Van Grunderbeeck, J.P. Goutorbe (1980): *Measuring heat flux and structure functions of temperature fluctuations with an acoustic doppler SODAR* - J. Appl. Meteor., **19**, 199-205
- Weitkamp, C. (2005): *Range-resolved optical remote sensing of the Atmosphere*. Springer-Verlag New York, 102, 241-303.
- Werle O., D'Amato F., Viciani S. (2008): Tunable diode-laser spectroscopy: principles, performance, perspective. In: Lackner M (ed), *Laser in Chemistry – probing matter*. Wiley-VCH, 255-275

- Wesely M.L. (1988): *Use of variance techniques to measure dry air-surface exchange rates* – Bound. Layer Meteor., **44**, 13-31
- Wesely M.L. (1989): *Parameterization of surface resistances to gaseous dry deposition in regional-scale numerical model* – Atmos. Environ. **23**, 1293-1304
- Wesely M.L., B.B. Hicks (2000): *A review of the current status of knowledge on dry deposition* – Atmos. Environ. **34**, 2261-2282
- Wesely M.L., P.V. Doskey, J.D. Shannon (2001): *Deposition parameterization for the Industrial Source Complex (ISC3) model* – Draft ANL report, Argonne National Laboratory
- Wesely M.L., P.V. Doskey, J.D. Shannon (2002): *Deposition parameterizations for the Industrial Source Complex (ISC3) Model* – Environmental Research Division, Argonne National Laboratory, ANL/TR-01/003
- Wetzel P.J. (1982): *Toward parameterization of the stable boundary layer* - J. Atmos. Sci., **21**, 7-13
- Whitby E. R., P. H. McMurry, U. Shankar, F.S. Binkowsk (1991): *Modal Aerosol Dynamics Modeling* - Rep. 600/3-91/020 Atmos. Res. And Exposure Assess Lab., U.S. Environ. Prot. Agency, Research Triangle Park,
- Whitten G.Z., H. Hogo, J.P. Killus (1980): *The Carbon-Bond Mechanism: a condensed kinetic mechanism for photochemical smog* – Environ. Sci. Technol., **14**:690-700
- WHO (2005): *WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment* – World Health Organization
- WHO (2021). *WHO global air quality guidelines: particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide* - World Health Organization.
- Wicker L.J., W. Skamarock (2002): *Time-Splitting Methods for Elastic Models Using Forward Time Schemes* - Mon. Wea. Rev., **130**:2088-2097
- Wienhold F.G., Frahm H., Harris G.W. (1994): *Measurements of N₂O fluxes from fertilized grassland using a fast response tunable diode laser spectrometer.* - J. Geophys. Res. Atmos. **99**.
- Wieringa J. (1967): *Evaluation and design of wind vane* – J. Appl. Meteor., **6**, 114-1122
- Wieringa J. (1980): *A revaluation of the Kansas mast influence on measurements of stress and cup anemometer overspeeding* – Bound. Layer Meteor., **18**, 411-430
- Wieringa J. (1993): *Representative roughness parameters for homogeneous terrain* – Bound. Layer Meteor., **63**, 323-363
- Wilczac J.M., S.P. Oncley, S.A. Stage (2001): *Sonic anemometer tilt correction algorithms* – Bound. Layer Meteor., **99**, 127-150
- Wilczak J., A.J. Bedard (2004): *A new turbulence microbarometer and its evaluation using the budget of horizontal heat flux* - J. Of Atmosf. And Oceanic Tech. **21**, 1170-1181
- Wilks D.S. (2011): *Statistical Methods in the Atmospheric Sciences. Third Edition* – Academic Press, 659 pp
- Willis G.E., J.W. Deardorff (1974): *A laboratory model of the unstable planetary boundary layer* – J. Atmos. Sci., **31**, 1297-1307

- Willis G.E., J.W. Deardorff (1976a): *A laboratory study of dispersion from an elevated source in a convective mixed layer* – Atmos. Envir. **12**, 1305-1313
- Willis G.E., J.W. Deardorff (1976b): *A laboratory model of dispersion into the convective boundary layer* – Q. J. R. Meteorol. Soc., **102**, 427-447
- Willis G.E., J.W. Deardorff (1976c): *On the use of Taylor's translation hypothesis for diffusion in the mixed layer* – Q.J.R. Meteorol. Soc., **102**, 817-822
- Willis G.E., J.W. Deardorff (1978): *A laboratory study of diffusion into a convective planetary boundary layer* – Q. J. R. Meteorol. Soc., **105**, 109-117
- Willis G.E., J.W. Deardorff (1981): *A laboratory study of dispersion from a source in the middle of the convective planetary boundary layer* – Atmos. Envir., **15**, 109-117
- Willis G.E., J.W. Deardorff (1983): *On plume rise within the convective boundary layer* – Atmos. Envir., **17**, 2435-2447
- Willis G.E., J.W. Deardorff (1987): *Buoyant plume dispersion and inversion entrapment in and above a laboratory mixed layer* – Atmos. Envir., **21**, 1725-1735
- Willmott C.J., K. Matsuura, S.M. Robeson (2009): *Ambiguities inherent in sums-of-squared-based error statistics* – Atmos. Envir., **43**, 749-752
- Wilson J.D., B.J. Legg, D.J. Thonson (1983): *Calculation of particle trajectories in presence of a gradient in turbulent-velocity variance* – Bound. Layer Meteor., **27**, 163-169
- Wilson J.D., Y. Zhuang (1989): *Restriction on the timestep to be used in stochastic Lagrangian models of turbulent dispersion* – Bound. Layer Meteor., **49**:309-316
- Wilson D.J., A.G. Robins, J.E. Fackrell (1982a): *Predicting the spatial distribution of concentration fluctuations from a ground-level source* – Atmos. Environ., **16**, 497-504
- Wilson D.J., J.E. Fackrell, A.G. Robins (1982b): *Concentration fluctuations in an elevated plume: a diffusion-dissipation approach* – Atmos. Environ., **16**, 2581-2589
- Wilson D.J., A.G. Robins, J.E. Fackrell (1985): *Intermittency and conditionally-averaged concentration fluctuation statistics in plumes* – Atmos. Environ., **19**, 1053-1064
- Wilson J.D., F.J. Ferrandino, G.W. Thurtell (1989): *A relationship between deposition velocity and trajectory reflection probability for use in stochastic Lagrangian dispersion models* – Agric. Forest. Meteor., **47**:139-154
- Wilson J.D., S. Swaters (1991): *The source area influencing a measurement in the planetary boundary layer: the "footprint" and the "distribution of contact distance"* – Bound. Layer Meteor., **55**, 25-46
- Wilson J.D., T. K. Flesch (1993): *Flow boundaries in random-flight dispersion models. Enforcing the Well-Mixed Condition* – J. Appl. Meteor., **32**:1695-1707
- Wilson J.D., B.L. Sawford (1996): *Review of Lagrangian Stochastic Models for trajectories in the turbulent atmosphere* – Bound. Layer Meteor., **78**, 191-210
- Wilson J.D., T. K. Flesch (1997): *Trajectory curvature as a selection criterion for valid Lagrangian Stochastic Dispersion Models* – Bound. Layer Meteorol., **84**: 411-425
- Wilson J.D. (2000): *Trajectory Models for Heavy Particles in Atmospheric Turbulence: Comparison with*

Observations – J. Appl. Meteor., **39**:1894-1912

Wilson J.D. (2008): *Monin-Obukhov functions for standard deviations of velocity* – Bound. Layer Meteor., **129**, 353-369

Wilson J.D. (2012): *“Rogue Velocities” in a Lagrangian Stochastic Model for Idealized Inhomogeneous Turbulence* - In: “Lagrangian Modeling of the Atmosphere” J.Lin, D. Brunner, C. Gerbin, A. Stohl, A. Luhar, P. Webley ed., goepress American Geophysical Union, Geophysical Monograph 200, Washington, DC

Wilson K., (2001): *An alternative function for wind and temperature gradients in unstable surface layer* – Bound. Layer Meteor., **99**, 151-158

Wippermann F.(1973): *The Planetary Boundary Layer* – Deutscher Wetterdienst, Offenbach

WMO (2003): *Manual on the global observing systems. Vol1: Global aspects* – WMO-No.544

WMO (2008): *Guide to meteorological instruments and methods of observation* – WMO-No.8

WMO (2010): *Manual on global Data-Processing and Forecasting Systems. Vol. 1: Global aspects* – WMO-No.485

WMO (2018): *Guide to instruments and methods of observation. Vol. I – Measurement of meteorological variables* – Word Meteorological Organization, N. 8

Wollenweber G.C., H.A. Panofsky (1989): *Dependence of velocity variance on sampling time* – Bound. Layer Meteor., **47**, 205-215

Wong H., R. Elleman, E. Wolvovsky, K. Richmond, J. Paumier (2016): *AERCOARE: an overwater meteorological preprocessor for AERMOD* – J. Air&Waste Man. Ass., **66**, 1121-1140

Vrieling A.J., T.T.M. Nieuwstadt (2003): *Turbulent dispersion from nearby point sources – interference of the concentration statistics* - Atmos. Environ., **37**, 4493-4506

Wu Z. Y. , L. Zhang, X. M. Wang, J. W. Munger (2015): *A modified micrometeorological gradient method for estimating O3 dry depositions over a forest canopy* - Atmos. Chem. Phys., **15**:7487–7496

Wyngaard J.C. (1973): *On surface-layer turbulence* - Workshop on Micrometeorology D.A. Haugen, Ed, Amererican Meteorological Society 101-149

Wyngaard J.C. (1981a): *Cup, propeller, vane, and sonic anemometers in turbulence research* – Ann. Rev. Fluid Mech., **13**, 399-423

Wyngaard J.C.(1981b): *The effects of probe-induced flow distorsion on atmospheric turbulent measurements* - J. Atmos. Sci., **20**, 784-794

Wyngaard J.C.(1982): *Boundary Layer Modeling*– in: Atmospheric Turbulence and Air Pollution (F.T.M. Nieuwstadt e van Dop, ed.), Reidel Publishing Company, Dordrecht, Olanda, 358 pp.

Wyngaard J.C.(1987): *A physical mechanism for the asymmetry in top-down and bottom-up diffusion* – J. Atmos. Sci., **44**, 1083-1087

Wyngaard J.C. (1988): *Structure of the PBL* – In: “Lectures on Air Pollution Modeling, A. Venkatram e J.C. Wyngaard editors, American Meteorological Society, Boston, 390 pp.

Wyngaard J.C. (1990): *Scalar fluxes in the planetary boundary layer* - Bound. Layer Meteor. **50**, 49-79

- Wyngaard J.C. (2010): *Turbulence in the Atmosphere* – Cambridge University Press, New York, 393 pp.
- Wyngaard J.C., O.R. Cotè (1971): *The budget of turbulent kinetic energy and temperature variance in Atmospheric Surface Layer* – J. Atmos. Sci, **28**, 190-201
- Wyngaard J.C., O.R. Cotè, Y. Izumi (1971): *Local free convection, similarity and the budgets of shear stress and heat flux* – J. Atmos. Sci, **28**, 1171-1182
- Wyngaard J.C., O.R. Cotè (1972): *Cospectral similarity in the atmospheric surface layer* – Quart. J. Roy. Meteor. Soc., **98**, 590-603
- Wyngaard J.C., S.F. Clifford (1977): *Taylor's hypothesis and high-frequency turbulence spectra* – J. Atmos. Sci, **34**, 922- 928
- Wyngaard J.C., W.T. Pennell, D.H. Lenschow, M.A. LeMone (1978): *The temperature-humidity covariance budget in the convective boundary layer* - J. Atmos. Sci., **35**, 47-58
- Wyngaard J.C., R.A. Brost (1984): *Top-down and bottom-up diffusion of a scalar in the convective boundary layer* – J. Atmos. Sci, **41**, 101-112
- Wyngaard J.C., B. Kosovic (1994): *Similarity of structure-function parameters in the stably stratified boundary layer* - Bound. Layer Meteor., **71**, 277-296

X

- Xiao W., S. Liu, H. Li, Q. Xiao, W. Wang, Z. Hu, C. Hu, Y. Gao, J. Shen, X. Zhao, M. Zhang, X. Lee (2014): *A Flux-Gradient System for Simultaneous Measurement of the CH₄, CO₂, and H₂O Fluxes at a Lake–Air Interface* - Environ. Sci. Technol. **48**:14490–14498
- Xu Q., C-J. Qiu (1997): *A variational method for computing surface heat fluxes from ARM surface Energy and radiation balance systems* – J. Appl. Meteor., **36**, 3-11
- Xu Q., B. Zhou, S.D. Burk, E.H. Barker (1999): *An air-soil layer coupled scheme for computing surface heat fluxes* – J. Appl. Meteor., **38**, 211-223
- Xue M., K.K. Droegemeier, V. Wong, A. Shapiro, K. Brewster (1995): *ARPS (Advanced regional prediction system): User's guide* – CAPS Center for Analysis and prediction of storms

Y

- Yadav A.K., S. Raman, M. Sharan (1996): *Surface layer turbulence spectra and dissipation rates during low wind in tropics*- Bound. Layer Meteor., **79**:205-223
- Yamada T., G.L. Mellor (1975): *A simulation of the Wangara atmospheric boundary layer data* - J. Atmos. Sci., **32**, 2309-2329
- Yamada T. (1975): *The critical Richardson Number and ratio of the eddy transport coefficients obtained from a turbulence closure model* – J. Atmos. Sci, **32**, 926-933
- Yamada T.(1976): *On similarity functions A, B and C of the planetary boundary layer*. Journal of Atmospheric. Science, **33**:781-793
- Yamada T. (1977): *A numerical experiment on pollutant dispersion in a horizontally homogeneous atmospheric boundary layer* – Atmos. Environ., **11**, 1015-1024

- Yamada T. (1979): *Prediction of the nocturnal surface inversion height* – J. Appl. Meteor, **18**, 526-531
- Yamada T. (1983): *Simulation of nocturnal drainage flows by a q2l turbulence closure model* – J. Atmos. Sci., **40**, 91-106
- Yamada T., S. Bunker (1988): *Development of a nested grid, second moment turbulence closure model and application to the 1982 ASCOT Brush Creel data simulation* – J. Appl. Meteor, **27**, 562- 578
- Yamada T., S. Bunker (1989): *A numerical model study of nocturnal drainage flows with strong wind and temperature gradients* – J. Appl. Meteor, **28**, 545- 554
- Yamada T (2000): *Lagrangian Dispersion Model for Nonneutrally Buoyant Plumes* – J. Appl. Meteor., **39**:427-436
- Yamartino R.J. (1977): *A new method for computing pollutant concentrations in the presence of limited vertical mixing* - APCA Note-Book, 27(5):467
- Yamartino R.J. (1984): *A comparison of several single-pass estimators of the standard deviation of wind direction* – J. Clim. Appl. Meteor., **23**, 1362-1366
- Yamartino R.J., G. Wiegard (1986): *Development and evaluation of simple models for the flow, turbulence and pollution concentration fields within an urban street canyon* – Atmos. Environ., **20**, 2137-2156
- Yamartino R.J., S.R. Scire, G.R. Carmichael, Y.S. Chang (1992a): *The CALGRID mesoscale photochemical grid model*. Sigma Corporation Report A049-1. Prepared for the California Air Resources Board, Sacramento, California
- Yamartino R.J., S.R. Scire, S.R. Hanna, G.R. Carmichael, Y.S. Chang (1992b): *The CALGRID mesoscale photochemical grid model. 1: model formulation* – Atmos. Environ., **26A**:1493-1512
- Yamazawa H. (1989): *Development of a three-dimensional local scale atmospheric model with turbulence closure model* – JAERI – M 89-062 Japan Atomic Energy Research Institute
- Yanenko, N.N. (1971): *The Method of Fractional Steps*, Springer, New York
- Yasuda J., T. Watanabe (2001): *Comparative measurements of CO₂ flux over a forest using closed-path and open-path CO₂ analysers* – Bound Layer Meteor., **100**, 191-208
- Yee E., P.R. Kosteniuk, G.M. Chandler, C.A. Biltoft, J.F. Bowers (1993a): *Recurrence statistics of concentration fluctuations in plumes within a near-neutral atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor. **66**:127-153
- Yee E., P.R. Kosteniuk, G.M. Chandler, C.A. Biltoft, J.F. Bowers (1994a): *Statistical characteristics of concentration fluctuations in dispersing plumes in the atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor., **65**, 69-109
- Yee E., R. Chan, P.R. Kosteniuk, G.M. Chandler, C.A. Biltoft, J.F. Bowers (1994b): *Experimental measurements of concentration fluctuations and scales in a dispersing plume in the atmospheric surface layer obtained using a very fast response concentration detector* – J. Appl. Meteor., **33**, 996-1016
- Yee E., R. Chan, P.R. Kosteniuk, G.M. Chandler, C.A. Biltoft, J.F. Bowers (1994c): *Incorporation of internal fluctuations in a meandering plume model of concentration fluctuations* – Bound. Layer Meteor., **67**, 11-39
- Yee E., R. Chan, P.R. Kosteniuk, G.M. Chandler, C.A. Biltoft, J.F. Bowers (1995): *The vertical structure of concentration fluctuation statistics in plumes dispersing in the atmospheric surface layer* – Bound. Layer Meteor., **76**, 41-67

Yee E. (1999): *An impact-effect mathematical model incorporating the influence of exposures to fluctuating concentrations in a dispersing plume of pollutant in atmosphere* – J. Exposure Analysis and Environ. Epidemiology **9**:300-311

Yee E. (2000): *An analytical model for threshold crossing rates of concentration fluctuations in dispersing plumes* – Bound. Layer Meteorol. **98**: 517–527.

Yee E., D.J. Wilson (2000): *A comparison of the detailed structure in dispersing tracer plumes measured in grid-generated turbulence with a meandering plume model incorporating internal fluctuations* – Bound. Layer Meteor., **94**, 253-296

Yee E., R.M. Gailis, D.J. Wilson (2003): *The interference of higher-order statistics of the concentration field produced by two point sources according to a generalized fluctuating plume model* – Bound. Layer Meteor. **116**:297-348

Yee E., Biltoft C.A. (2004): *Concentration fluctuation measurements in a plume dispersing through a regular array of obstacles* – Bound. Layer Meteorol. **111**:363–415.

Yee E., J. D. Wilson (2007): *Instability in Lagrangian stochastic trajectory models, and a method for its cure* – Bound. Layer Meteorol. **122**:243–261

Yee E., A. Skvortsov (2011): *Scalar fluctuations from a point source in a turbulent boundary layer* – Phys. Rev E **84** (036):306

Yee E. (2012): *Toxic load modeling for naturally fluctuating concentration exposures* – Defence R&D Canada Technical Report DRDC Suffield TR 2012-052

Yeh G.T., C.H. Huang (1975): *Three-dimensional air pollutant modeling in the lower atmosphere* – Bound. Layer Meteor., **9**, 381

Yeung P.K., S.B. Pope (1989): *Lagrangian statistics from direct numerical simulations of isotropic turbulence* – J. Fluid. Mech., **207**, 531-589

Yeung P.K. (2002): *Lagrangian investigations in turbulence* – Ann.. Rev. Fluid Mech., **34**, 115-142

Yeung P.K., M.S. Borgas (2004): *Relative dispersion in isotropic turbulence. Part 1. Direct numerical simulations and Reynolds-number dependence* - J. Fluid Mech. (2004), vol. 503, pp. 93–124

Yelland M.J., P.K. Taylor, I.E. Consterdine, M.H. Smith (1994): *The use of the inertial dissipation technique for shipboard wind stress determination*- J. Atmos. Ocean. Tech., **11**:1093-1108

Young G.S. (1988): *Turbulence structure of the Convective Boundary Layer. Part. I: Variability of normalized turbulence statistics* – J. Atmos. Scie., **45**: 719-726

Yu Z. (2010): *Development of a Livestock Odour Dispersion Model* – PHD Thesis, Saskatoon, Saskatchewan, Canada

Z

Zahn E., Bou-Zeid E., Dias, N. L. (2023): *Relaxed eddy accumulation outperforms Monin-Obukhov flux models under non-Ideal conditions* – Geophysical Research Letters, 50, e2023GL103099

Zannetti P. (1982): *An improved puff algorithm for plume dispersion simulation* – J. Appl. Meteor. **20**:1203-1211

- Zannetti P., N. Al-Madani (1984): *Simulation of transformation, buoyancy and removal processes by Lagrangian particle methods* – Proceeding of 14th International Technical Meeting on Air Pollution and its Application (edited by de Wispelaere Ch), pp. 733-744, Plenum Press, New York
- Zannetti P.(1990): *Air Pollution Modeling - Theories, computational methods and available software* - Van Nostrand Reinhold, New York, 444 pp
- Zeman D, H. Tennekes (1977): *Parametrization of the turbulent energy budget at the top of the daytime atmospheric boundary layer* – J. Atmos. Sci., **34**, 111-123
- Zemmelink H.J., Gieskes W.W.C., Klaassen W., de Groot H.W., de Baar H.J.W. and co-authors. (2002): *Simultaneous use of relaxed eddy accumulation and gradient flux techniques for measurement of sea-to-air exchange of dimethyl sulfide* - Atmos. Environ., **36**, 5709-5717
- Zeri M., L.D.A. Sà (2011): *Horizontal and vertical turbulence fluxes forced by a gravity wave event in the nocturnal atmospheric surface layer over Amazon forest* – Bound. Layer Meteor., **138**, 413-431
- Zhang X, A.F. Ghoniem (1993): *A computational model for the rise and dispersion of wind-blown, buoyancy-driven plumes. I. Neutrally stratified atmosphere* – Atmos. Environ., **27A**:2295-2311
- Zhang X, A.F. Ghoniem (1994a): *A computational model for the rise and dispersion of wind-blown, buoyancy-driven plumes. II. Linearly stratified atmosphere* – Atmos. Environ., **28**:3005-3018
- Zhang X, A.F. Ghoniem (1994b): *A computational model for the rise and dispersion of wind-blown, buoyancy-driven plumes. III. Penetration of atmospheric inversion* – Atmos. Environ., **28**:3019-3032
- Zhang D., R.A. Anthes (1982): *A high-resolution model for planetary boundary layer: sensitivity, tests, and comparisons with SESAME-79 data* – J. Appl. Meteor., **21**, 1594-1609
- Zhang L., M.D. Moran, P.A. Makar, J.R. Brook, S. Gong (2002): *Modelling gaseous dry deposition in AURAMS: a unified regional air-quality modelling system* – Atmos. Environ., **36**, 537-560
- Zhang L., Y. Shao (2014): *A new parameterization of particle dry deposition over rough surfaces* - Atmos. Chem. Phys., **14**, 12429-12440
- Zhang Q., R. Stull (1992): *Alternative nonlocal descriptions of boundary layer evolution* – J. Atmos. Sci., **49**, 2267-2281
- Zhang JJ., X. Lee, G. Song, S. Han (2011): *Pressure correction to the long-term measurement of carbon dioxide flux* - Agric. Forest Meteorol., **151**, 70-77
- Zhang H-S, S-U Park (1999): *Comment on 'A new method to determine the zero-plane displacement'* - Bound. Layer Meteor., **91**, 135-139
- Zhao, T., Yang, D., Liu, Y., Cai, Z., Yao, L., Che, K., Ren, X.; Bi, Y., Yi, Y., Wang, J (2022): *Development of an Integrated Lightweight Multi-Rotor UAV Payload for Atmospheric Carbon Dioxide Mole Fraction Measurements* - Atmosphere 2022, **13**,855.
- Zhong S., H. In, C. Clements (2007): *Impact of turbulence, land surface, and radiation parameterizations on simulated boundary layer properties in a coastal environment* – J. Geophys. Res., **112**, D13110
- Zhou M.Y., D.H. Lenschow, B.B. Stankov, J.C. Kaimal, J.E. Gaynor (1985): *Wave and turbulence structure in a shallow baroclinic convective boundary layer and overlying inversion* – J. Atmos. Sci., **42**, 47-57
- Zhou ., Q. Xu (1999): *Computing surface fluxes from mesonet data* – J. Appl. Meteor., **38**, 1370-1383
- Zhilin Zhu Z., X. Tang, F. Zhao (2020): *Comparison of Ozone Fluxes over a Maize Field Measured with*

Gradient Methods and the Eddy Covariance Technique – Ad. Atmospheric Sciences, 37: 586–596

Zhu T., Pattey E., Desjardins R.L. (2000): *Relaxed eddy-accumulation techniques for measuring ammonia volatilization* - Environ. Sci. Technol., 34, 199-203

Zilitinkevich, S. S (1975): *Comments on a Paper by H. Tennekes* - J. Atmos. Sci., **32**, 991-992.

Zilitinkevich S.S. (1989): *Velocity profiles, the resistance law and the dissipation rate of mean flow kinetic energy in neutrally and stably boundary layer* – Bound. Layer Meteor. **46**, 367-378

Zilitinkevich S.S. (2002): *Third-order transport due to internal waves and non-local turbulence in stably stratified surface layer* – Q.J.R. Meteor. Soc., **128**, 913-925

Zilitinkevich S, D.V. Mironov (1996): *A multi-limit formulation for the equilibrium depth of a stably stratified boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **81**, 325-351

Zilitinkevich S. e A. Baklanov (2002): *Calculation of the height of the stable boundary layer in practical applications* – Bound. Layer Meteor., **105**, 389-409

Zilitinkevich S. e I.N. Esau (2002): *On integral measures of the neutral barotropic planetary boundary layer* - Bound. Layer Meteor., **104**, 371-379

Zilitinkevich S. e I.N. Esau (2003): *The effect of baroclinicity on the equilibrium depth of neutral and stable planetary boundary layers* – Q.J.T. Meteorol. Soc, **129**, 3339–3356

Zilitinkevich S., A. Baklanov, J. Rost, A. Smedman, V. Lykosov, P. Calanca (2002): *Diagnostic and prognostic equations for the depth of the stably stratified Ekman boundary layer* – Q.J.R. Meteorol. Soc., **128G**, 25-46

Zilitinkevich S. e I.N. Esau (2007): *Similarity theory and calculation of turbulent fluxes at the surface for the stably stratified atmospheric boundary layer* – Bound. Layer Meteor., **125**, 193-205

Zilitinkevich S.S., T. Elperin, K. Kleerorin, I. Rogachevskii (2007): *Energy and flux budget (EFB) turbulence closure model for stably stratified flows. Part I: steady-state, homogenous regimes* – Bound. Layer Meteor., **125**, 167-191

Zilitinkevich S., T. Elperin, N. Kleerorin, I. Rogachevskii, I.N. Esau, T. Mauritsen, M.W. Miles (2008): *Turbulence energetics in stably stratified geophysical flows: strong and weak mixing regimes* – Q. J. R. Meteorol. Soc., **134**, 793-799

Zilitinkevich SS, Elperin T, Kleerorin N, L'vov V, Rogachevskii I (2009) *Energy- and flux-budget (EFB) turbulence closure model for stably stratified flows. Part II: The role of internal gravity waves*. Boundary-Layer Meteorol **133**:139–164

Zilitinkevich S., I. Esau, N. Kleerorin, I. Rogachevskii, R.D. Kouznetsov (2010): *On the velocity gradient in stable stratified sheared flow. Part I: asymptotic analysis and applications* – Bound Layer Meteor., **135**, 505-511

Zilitinkevich S.S., T. Elperin, K. Kleerorin, I. Rogachevskii, I. Esau (2013): *A hierarchy of Energy-and Flux-Budget (EFB) turbulence closure models for stably-stratified geophysical flows* – Bound. Layer Meteor., **146**, 431-373

Zilitinkevich S.S., O. Druzhinin, A. Glazunov, E. Kadantsev, E. Mortikov, I. Repina, Y. Troitskaya (2019): *Dissipation rate of turbulent kinetic energy in stably stratified sheared flows*. Atmos. Chem. Phys., 19, 2489–2496, <https://doi.org/10.5194/acp-19-2489-2019>

Zuo J, J. Wang, J. Huang, W. Li, G. Wang, H. Ren (2011): *Estimation of ground heat flux and its impact*

BIBLIOGRAFIA

on the surface energy budget for a semi-arid grassland – Sciences in Cold and Arid Regions, **3**: 41-50

Zoumakis N.M. (1993): *Estimating the zero-plane displacement and roughness length for tall vegetation and forest canopies using semi-empirical wind profiles* – J. Appl. Meteor., **32**, 574-579

INDICE ANALITICO – Volume 3

A

accelerazione di gravità ridotta; 535
 accumulazione; 109
 AERMOD; 332
 aerosol atmosferico; 107
 alcani; 51
 alcheni; 51
 alchini; 51
 aldeidi; 52
 algoritmo predictor-corrector; 410
 alternating unit tensor; 740
 altezza di rimescolamento; 273; 218
 altezza di scala; 338
 altezza efficace de plume; 224
 approssimazione di Boussinesq; 231
 approccio Euleriano; 153
 altre soluzioni analitiche; 184
 formulazione Gaussiana Plume; 180
 formulazione Gaussiana Puff; 178
 formulazione istantanea; 166
 formulazione per una sorgente continua
 lineare; 183
 equazione Euleriana per la concentrazione
 media; 173
 limitazioni della chiusura K; 199
 approccio Lagrangiano; 153
 approccio campionario; 189; 191
 approccio di campo; 197
 approssimazione centrale; 156; 160
 approssimazione forward; 156; 160
 approssimazione slender plume; 181
 approssimazione up-wind; 160
 AQM (Air Quality Model); 356
 autocorrelazione Lagrangiana; 162

B

banda spettrale di Chappuis; 67
 banda spettrale di Hartley; 68
 baricentro del plume; 214
 baricentro di un puff; 406
 bent-over plume; 233
 benzene; 28, 51
 bordo del plume; 226
 Box Counting Method; 512
 brezza di mare; 342
 brezza di terra; 342
 buco dell'Ozono; 67
 building downwash; 265
 buoyancy. Vedi forza di galleggiamento
 buoyancy flux; 231; 521
 buoyancy flux; 521

C

CALGRID; 353
 CALMET; 421; 426
 CALPUFF; 403; 421
 CAMx; 354
 campionamento; 154
 campo lontano; 585; 588; 590
 campo scalare; 727
 campo vettoriale; 727
 campo vicino; 590
 canopy vegetale; 127
 Carbon Bond IV; 92
 catena di Markov; 155
 catene di reazioni chimiche; 63
 centroide di un plume; 181
 centroide di un puff. Vedi baricentro di un puff
 chetoni; 52
 chimica dell'Atmosfera in fase acquosa; 99
 chimica in fase acquosa
 ossidazione di S(IV) da ossigeno; 106
 ossidazione di S(IV) da ozono; 106
 ossidazione di S(IV) da perossido di idrogeno;
 106
 trasformazione da S(IV) a S(VI) e chimica
 dello zolfo; 105
 ossidi di azoto; 107
 chimica notturna composti dell'Azoto; 86
 chimica semplificata nei modelli Plume; 286
 metodo Discrete Parcel Method; 293
 metodo Ozone Limited; 288
 metodo Plume Volume Molar Ratio
 (PVMMR); 295
 metodo semplificato di Janssen; 289
 metodo semplificato SAPPHO; 292
 metodo sperimentale; 289
 metodo Total Conversion; 288
 chimica troposferica composti dello Zolfo; 88
 chiusura quindi di tipo K; 176
 ciclo catalitico; 71
 cinetica chimica; 55
 coarse mode; 108
 coefficiente di *correlazione di Pearson*; 765
 coefficiente di determinazione; 780
 coefficiente di diffusività molecolare; 574
 coefficiente di diffusività molecolare del gas in
 fase liquida; 148
 coefficienti di diffusività turbolenta; 377
 coefficiente di drag; 121
 coefficiente di penetrazione; 244
 coefficiente di riflessione; 281
 coefficiente di scavenging; 140; 423; 545

coefficiente di sticking; 117
 coefficiente washout; 146
 complementary error function; 746
 composizione chimica del particolato; 113
 Composti Organici Volatili VOC; 52
 concentrazione Integrata Trasversalmente *Vedi*
 crosswind Integrated Concentration.
 convective break-up; 243
 coordinate *terrain-following*; 362; 427
 cross-product. *Vedi* Prodotto vettoriale
 crossing; 617
 crosswind Integrated Concentration; 221
 concentrazione di picco; 572; 592
 concentrazione media campionaria; 189
 coning; 172
 condensazione; 116
 congettura Persistenza Densità di Probabilità;
 637
 costante
 cinetica; 55
 di equilibrio; 100
 di fotodissociazione; 58
 costante di Richardson-Obukhov; 662; 670;
 695
 di von Karman; 135
 CTDMPLUS; 332

D

data assimilation; 43
 debolezza concetto di diffusività turbolenta; 200
 delta di Dirac; 746
 delta di Kronecker; 740
 densità dell'aria; 573
 densità di Up-Crossing; 618
 densità di probabilità di transizione; 198
 densità spettrale (*one-sided*); 710
 deposizione secca; 74; 539
 deposizione umida; 74, 137; 543
 derivata sostanziale; 441
 descrizione statistica della dispersione:
 introduzione problema tow-particle; 163
 visione semplificata one-particle; 154
 determinante Jacobiano; 737
 detrainment; 226
 DIAL; 213
 diametro aerodinamico; 107, 108, 122
 differenziale esatto; 735
 diffusiofores; 130
 diffusività Browniana; 132
 diffusione molecolare; 441
 diffusione turbolenta; 171; 175; 350
 DNS; 190; 761
 diossine; 34
 Disjunct Eddy Covariance; 137
 dispersione interna al plume. *Vedi* dispersione
 relativa del plume

dispersione relativa; 653
 displacement height; 127; 135
 dissociazione; 56
 dissoluzione; 116
 distribuzione
 di Marshall-Palmer; 138
 dimensionale continua; 110
 dimensionale discreta; 112
 distribuzione Clipped-Normal; 584
 distribuzione di Weibull; 584; 597
 distribuzione Esponenziale; 582; 583
 distribuzione Gamma; 584; 599; 660
 distribuzione Log-Normale; 582; 594
 distribuzione *t* di Student; 774
 distruzione catalitica di Ozono; 70
 divergenza di un campo vettoriale; 731
 dividing streamline; 334
 dividing streamline height per un ricettore; 338
 dominio di calcolo; 223; 360
 dose; 8
 dot product. *Vedi* prodotto scalare
 downdraft; 321; 472
 drag force; 120
 drunkard's walk; 155; *Vedi* Random Walk

E

Eddy-Covariance; 135
 eddy turnover time; 577
 efficienza di collisione; 147
 elettroforesi; 130
 energia Libera di Gibbs; 116
 equazione Stechiometrica; 52
 equazioni stechiometriche; 52
 equilibri chimici in fase acquosa; 101
 Acqua pura; 102
 Acido Nitrico – Acqua; 104
 Ammoniaca – Acqua; 104
 CO₂ – Acqua; 102
 SO₂ – Acqua; 103
 emission rate; 216
 emission rate apparante; 277
 entrainment; 226
 emissione istantanea puntiforme; 178
 emissione lineare; 169
 emissione puntuale; 169
 emissions factors; 16
 entrainment; 171
 equazione:
 di bilancio per la *number concentration*; 185
 di conservazione istantanea; 168
 Euleriana concentr. media particolato; 185
 equazione di Chapman-Kolmogorov; 459
 equazione di Fokker-Planck; 457; 461; 462
 equazione di Kramers-Moyar; 461
 equazione di Langevin; 195; 319; 450
 coefficiente di drift

correzioni per la variabilità della densità dell'aria; 482
 turbolenza Gaussiana; 467
 turbolenza non Gaussiana non stazionaria; 481
 turbolenza non Gaussiana stazionaria; 472
 termine di diffusione; 453; 465
 termine di drift; 453; 466
 determinazione coefficiente di drift; 466
 semiempirica Euleriana dispersione; 177
 equilibrio termodinamico; 116
 error function; 746
 esperimento concettuale; 154
 esposizione; 8
 età di un puff; 417

F

fanning; 173
 FARM; 354
 FLEXPART; 538
 funzione sorgente; 154
 fine mode; 108
 fluorescenza; 54
 flushing time; 395
 flusso di deposizione umida per washout; 140
 flusso turbolento di calore sensibile; 242; 273
 footprint; 136; 137
 forecast; 355
 formula di Ito; 457
 formulazione:
 base Gaussiana Plume geometria infinita; 181
 Gaussiana Puff; 180
 Gaussiana puff di base; 178
 fotodissociazione; 67
 frazione inalabile; 108
 frazione respirabile; 108
 frazione toracica; 108
 free convention; 238
 frequenza di Brunt-Vaisala; 232; 239; 338; 521
 friction velocity; 132; 273
 fumigazione del plume; 343
 funzione
 di Heaviside; 749
 di verosimiglianza; 796
 Signum; 749

G

gallerie del vento; 584
 gas-side diffusion-enhancement factor; 148
 generatore di numeri casuali; 448
 gradiente di un campo scalare; 731
 grado di confidenza; 776

H

HPDM; 332
 HYSPLIT; 551

I

idrocarburi alifatici; 51
 idrocarburi aromatici; 51
 Idrocarburi Policiclici Aromatici IPA; 33
 idrometeore; 99; 107
 impulso rettangolare; 749
 incidente LOCA; 401
 inertial subrange; 165; 445; 465; 619
inner product. Vedi Prodotto scalare
 INPUFF; 403
 inquinanti secondari; 168
 inquinamento atmosferico; 2, 3, 5, 18
 inquinamento transfrontaliero; 9
 inquinanti fotochimici secondari; 73
 inquinanti primari; 20
 inquinanti secondari; 20, 48
 integrale
 di Riemann; 745
 di Riemann-Stieltjes; 745
 integrali di linea; 733
 integrali di superficie; 737
 integrali doppi e multipli; 736
 intensità della pioggia; 138
 intensità di concentrazione; 578
 intermittenza; 621
 intervalli di confidenza per i coefficienti di regressione; 774
 intervalli di confidenza per il valore della variabile dipendente; 776
 ioni; 99; 101
 ionizzazione; 54
 ipotesi:
 di chiusura; 176
 di Kolmogorov; 192
 di Reynolds; 175; 189
 slender plume; 309
 ISC3; 208

J

jet; 236

L

laplaciano; 732
 LES; 190; 761
 legge:
 azione di massa; 56
 Arrhenius; 62
 del parallelogramma; 724
 Fick; 156
 Henry; 101

Ohm; 125
 Richardson; 165; 695
 sovrapposizione degli effetti; 223
 Stokes; 121, 122
 Linear Congruential Method; 448
 livellamento; 225
 lunghezza di Monin-Obukhov; 273
 libero cammino medio; 119
 LIDAR; 213
 liquid-side diffusion-enhancement factor; 148
 looping; 172
 lunghezza caratteristica di Kolmogorov; 187
 lunghezza di Monin-Obukhov; 135
 lunghezza di rugosità; 124

M

Markov State Density Function; 458
 Master Chemical Mechanism; 91
 meandering; 530; 533
 meccanismo di Chapman; 67
 MESOPUFF; 403
 metodo dei gradienti e dei profili; 135
 metodo dei Profili; 135
 metodo del Gradiente; 135
 metodo Eddy-Covariance; 135, 137
 metodo di Gauss-Newton; 802
 metodo di Levenberg-Marquardt; 802
 metodo di Horst correzione varianza; 713
 metodo di Moore correzione varianza; 712
 mezzi mobili; 38
 micromixing time scale; 700
 microscala di Kolmogorov; 192
 missing oxidant; 78
 misura velocità di deposizione secca; 135
 modalità Aitken; 108
 modalità di nucleazione; 108
 modalità grossolana; 109
 modello Autoregressivo AR(1); 193
 modello Euleriano
 metodo di Eulero Backward; 382
 metodo di Galerkin agli elementi finiti; 376
 metodo Operator-Splitting; 367
 modello Euleriano a Box; 394
 Quasi-Steady_State Approximation (QSSA); 383
 schema di Crank-Nicolson; 375
 schema di Eulero Forward; 373
 schema di Runge-Kutta del quarto ordine; 376
 modello Gaussiano:
 metodo ATDL; 307
 modello Base; 206; 208; 210
 modello completo; 218
 perturbazione indotta dagli edifici; 265
 stack tip downwash; 246
 riflessioni multiple; 218
 modello Gaussiano deposizione secca i; 275

modello “*tilted plume*”; 281
 modello K-Theory; 281
 modello Partial reflection; 280
 modello Source Depletion; 276
 modello Surface Depletion; 279
 modello tilted plume; 278
 modello Gaussiano deposizione umida; 284
 Modello Lagrangiano a Particelle; 446
 componenti stocastiche della velocità della
 particella; 444
 equazioni del moto di una particella; 444
 Metodi Ibridi Lagrangiani-Euleriani per la
 chimica; 549
 Metodi totalmente euristici per reazioni
 chimiche; 547
 moto tridimensionale particella
 particelle pesanti; 536
 Particle-Puff Model; 515
 physical kernel method; 512; 515
 Probability Current; 466; 485; 487
 reazioni chimiche; 547
 Statistical Kernel Method; 513
 soluzione di Thomson; 486
 modelli Micromixing; 692
 modelli PDF; 692
 modelli Peak-to-Mean; 638
 modello Random Walk; 155
 modello Stazionario Ibrido; 208
 fattore di penetrazione; 327
 flusso galleggiamento adimensionale; 241;
 323
 formulazione definitiva e completa; 325
 plume diretto; 324
 plume galleggianti; 236
 plume indiretto; 324
 plume penetrato; 324
 modo accumulation; 384
 modo *coarse*; 384
 modo nuclei o Aitken; 384
 molecolarità; 54
 monossido di Carbonio; 20
 moti *submeso*; 530

N

NAME; 538
 NCAR Master Mechanism; 91
 near-realttime; 355; 401
 nitrati organici; 79
 no-slip condition; 180; 409; 463
 notazione tensoriale; 740
 nucleazione; 115
 nucleazione eterogenea; 118
 nucleazione eteromolecolare; 118
 nucleazione omogenea; 118
 nucleazione omomolecolare; 118
 nuclei di condensazione; 99

number concentration; 185; 360
 numero critico di Schmidt; 144
 numero
 di Froude; 246; 335
 di Knudsen; 116; 120
 di Reynolds goccia di pioggia; 144, 147
 di Schmidt della particella; 144
 di Stokes; 132, 144, 147
 numero gradi di libertà del sistema; 791

O

Odd Oxygen; 69
 OML; 208
 one-particle model; 440
 operator splitting; 393
 ordine della reazione; 61
 orografia; 332
 ossiacidi di azoto; 78
 ossidi di Azoto; 24
 ossidi di Zolfo; 22
 ottimizzazione a molti obiettivi; 39
 outlier; 784
 ozono; 26
 ozono buono; 67
 ozono cattivo; 73

P

parametri di dispersione plume; 178; 250
 relazioni di Briggs; 261
 relazioni di Pasquill Gifford; 259
 per le emissioni al suolo; 257
 metodologia avanzata; 254
 metodologia i semi-empirica; 258
 metodologia su parametri di turbolenza; 251
 metodologia della Similarità; 251
 metodologia spettrale; 258
 parametrizzazione profili
 momenti di ordine superiore; 504
 stress turbolento; 503
 tasso medio di dissipazione di energia cinetica
 turbolenta; 505
 varianza componente verticale moto; 500
 varianza delle componenti orizzontali del
 moto; 502
 particelle di massa; 687
 particelle di varianza; 687
 particelle Lagrangiane; 154
 particle relaxation time; 535
 particolato atmosferico; 29, 107
 particolato fine; 108
 particolato grossolano (coarse); 108
 particolato primario; 115
 particolato secondario; 115
 particolato ultrafine; 108
 passeggiata a caso. *Vedi* Random Walk

PCB; 34
 peak-to-mean; 582; 604
 percentile; 592
 perossinitrati organici; 79
 pH; 102
 piano di risanamento; 7; 17
 picco di concentrazione; 5; 603
 planetary boundary layer; 5; 17
 plume; 161; 172; 181
 plume-in-grid; 371
 plume rise; 212; 224
 final plume rise; 238
 flusso verticale di quantità di moto; 231
 forza di galleggiamento; 231
 modello integrale di *plume rise*; 228
 neutral break-up; 241
 parametro di *entrainment*; 237
 unstable break-up; 242
 postazione fissa monitoraggio QA; 38
 potere calorifico inferiore; 15
 Prev'Air/CHIMERE; 354
 principio della sovrapposizione degli effetti; 182;
 279
 principio di conservazione della massa; 216
 principio di Le Chatelier; 101
 processi stocastici autoregressivi; 193
 processo Autoregressivo AR(1); 447; 782
 processo diffusivo; 156; 179
 processo di coagulazione; 117
 processo di condensazione; 116
 processo di Ito; 456
 processo di nucleazione; 118
 processo incrementale di Wiener; 453
 processo Markoviano; 194; 446;
 processo Markoviano continuo; 445; 621
 processo di Ornstein-Uhlenbeck; 470
 processo stocastico; 439; 446; 447; 591
 rodoto di un vettore per uno scalare; 725
 prodotto scalare di due vettori; 725
 prodotto vettoriale di due vettori; 726
 propagatore del processo Markoviano; 450
 prodotti di reazione; 52
 profili di emissioni; 364
 pseudo-costante di reazione; 60
 puff; 161; 171; 404; 427
 buoyancy flux; 411; 427
 entità astratta puff; 427
 momentum flux iniziale; 411; 427
 movimento del baricentro; 409
 plume-rise e la velocità ascensionale; 411
 soluzione base puff; 401; 414
 stack-tip downwash; 411

Q

quadro emissivo; 351
 qualità dell'aria; 3

quasi-laminar sublayer; 123

R

radicali liberi; 49; 81
 rainout; 137; 544; 545
 random walk; 155; 455
 rapporto di dilavamento; 284
 rapporto di mescolanza; 168
 rapporto di scavenging; 423
 rapporto di washout; 285
 reagenti; 52
 reazione di pseudo-primo ordine; 60
 reazione forward; 100
 reazione reverse; 100
 reazioni
 bimolecolari; 59
 fotochimiche; 54, 58
 irreversibili in fase acquosa; 105
 propagazione radicalica: Aree povere di NO_x; 84
 propagazione radicalica: Aree ricche di NO_x; 83
 reversibili: chimica dell'equilibrio; 100
 termiche; 53
 termolecolari; 60
 unimolecolari; 59
 regola della mano destra; 726
 regola di Leibniz; 739
 regressione ai minimi quadrati; 770
 regressione lineare; 765
 regressione lineare Multipla; 790
 relaxation time; 121
 Relaxed Eddy Accumulation; 137
 relazione del trasporto e della diffusione; 159
 relazioni Gaussiane *plume*; 182
 remote sensing; 213
 resistenza aerodinamica; 124
 resistenza dello strato di deposizione; 124
 resistenza superficiale; 124
 rete di monitoraggio della qualità dell'aria; 38
 reticolo; 223
 reticolo orografico; 338
 riflessione completa prodotta dal suolo; 210
 riflessioni multiple; 182
 riflessione parziale del *plume*; 275
 RIMPUFF; 403
 risanamento; 12
 ROG. *Vedi* Composti Organici Volatili
 rotore di un campo vettoriale; 732
 rugosità superficiale; 273; 339

S

S(IV),; 103
 saltation; 389
 scalare passivo; 167

scavenging; 544
 scavenging coefficient; 137; 385
scavenging ratio. *Vedi* rapporto di dilavamento
 scenario; 12
 scenario emissivo; 14
 schemi chimici condensati:
 EKMA; 91
 Generic Reaction Set (GRS); 95; 360
 GRS esteso; 96; 360
 lumped structure; 92
 lumped species; 94
 SAPRC-93; 95
 SAPRC-99; 95
 SCIPUFF; 403
 seconda ipotesi di Kolmogorov; 465
 sedimentazione gravitazionale; 119; 122
 segnale sintetico; 621
 segregation; 551
 segregation coefficient; 551
 seno cardinale; 749
 serie di Fourier per segnale continuo e periodico; 758
 sistema differenziale stocastico; 463
 sistema di riferimento geografico; 223
 sistemi di monitoraggio continuo emissioni; 15
 sistema *Stiff*; 380
 skewness; 320; 322
 slender plume; 183
 slip correction factor; 121; 132
 smog chamber; 96
 smog chamber; 90
 smog di Londra; 73
 smog di Los Angeles. *Vedi* smog fotochimico
 smog fotochimico; 73
 sorgente immagine; 182
 sorgente reale; 182
 sorgenti di emissione; 4
 sorgente immagine; 216
 sorgenti areali; 307
 sorgenti lineari; 301
 sostanze tossiche; 3
 sostenibilità ambientale; 6
 Standard di Qualità dell'Aria; 3
 standard di Qualità dell'Aria; 3
 sovrapposizione degli effetti; 273, 628
 spazio delle fasi; 443
 spectral gap; 531
 statistica dei Valori Estremi; 603
 stato di Qualità dell'aria; 18
 stato foto-stazionario; 76
 sticking coefficient; 148
 stima parametrica non lineare; 794
 strategia top-hat; 229

T

TAPM; 559

tassi di reazione; 58
 tasso di precipitazione; 146
 tasso istantaneo dissipazione energia cinetica
 turbolenta; 485
 tasso di *Up-Crossing*; 614
 tempo caratteristico analizzatore; 711
 tempo caratteristico di *micromixing*; 695
 teorema del Cambio di Variabile; 595
 teorema del Limite Centrale; 449
 termine avvevivo; 175
 termoforesi; 130
 tempo di scala caratteristico di Kolmogorov; 447
 tempi Lagrangiani di scala; 253; 469; 554
 tempo di decorrelazione; 557
 tempo caratteristico di Kolmogorov; 191; 444
 tempo di scala Lagrangiano; 162
 tempo di volo; 162; 181; 252
 tensore di diffusività turbolenta; 176
 teorema
 della Chain-Rule; 730
 della Convoluzione; 755
 della Correlazione; 755
 della divergenza; 738
 dell'Unicità di un processo $AR(p)$; 194
 di Green; 737
 di Parseval; 755
 di Stokes; 738
 Random Variable Transformation; 318
 teoria dei Processi Autoregressivi; 193
 teoria di Rice; 616
 teoria statistica di Taylor; 161
 test di Durbin-Watson; 783
 test di Kolmogorov-Smirnov; 781
 thermal Internal Boundary Layer; 342
 trasformata di Fourier; 210; 751
 di un segnale analogico; 751
 di un segnale discreto non periodico; 759
 trasformata di Laplace; 210
 turbulent time scale; 618
 Two-Particle Models; 440

U

UAM; 354
 unità Dobson; 67
 updraft; 321; 472

V

Valutazione della Qualità dell'Aria; 43
 velocità convettiva di scala; 132; 472
 velocità di deposizione efficace; 422
 velocità di deposizione secca; 124; 125; 126
 velocità di deposizione secca per il particolato;
 129
 velocità di deposizione secca per un gas; 124

velocità di sedimentazione gravitazionale; 12;
 276
 velocità terminale; 535
 velocità di deposizione secca; 276; 539
 velocità efficace del plume; 222
 versori; 723
 vertical plume; 229
 vettore; 723
 viscosità cinematica; 573
 viscosità dinamica; 573
 viscosità dell'acqua; 147
 vita media; 56
 Vita media di una specie; 62
 volume-ratio size distribution; 113
 Volumetric Particle Approach (VPA); 699

W

washout; 137; 544; 546
 water tank; 584
 well mixed condition; 464; 485
 WRF-CHEM; 354

Z

zona di entrainment; 218
 zona di ricircolazione; 267
 zona di ricircolazione sottovento; 267
 zona di stagnazione; 266
 zona di turbolenza intensificata; 267



ISBN 979-12-81184-35-0



9 791281 184350