

# STUDIO DEI TREND DI COMPOSTI CLIMALTERANTI PRESSO LA STAZIONE GLOBALE WMO-GAW DI MONTE CIMONE

Paolo Cristofanelli<sup>1\*</sup>, Michela Maione<sup>1,2</sup>, Angela Marinoni<sup>1</sup>, Jgor Arduini<sup>1,2</sup>, Paolo Bonasoni<sup>1</sup>, Francescopiero Calzolari<sup>1</sup>, Francesco Furlani<sup>2</sup>, Umberto Giostra<sup>2</sup>, Francesco Graziosi<sup>2</sup>, Tony Christian Landi<sup>1</sup>, Luca Naitza<sup>1</sup>, Douglas Orsini<sup>1</sup>, Davide Putero<sup>1</sup>, Fabrizio Roccatò<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Consiglio Nazionale delle Ricerche, Istituto di Scienze dell'Atmosfera e del Clima, Bologna.

<sup>2</sup>Università di Urbino "Carlo Bo", Dipartimento di Scienze Pure e Applicate, Urbino.

**Sommario** – L'osservatorio "O. Vittori", gestito dal Consiglio Nazionale delle Ricerche, è posto sulla vetta del Mt. Cimone (44°12' N, 10°42' E, 2165 m s.l.m.), il rilievo più alto dell'Appennino settentrionale, che separa due regioni climaticamente differenti: l'Europa continentale e il bacino del Mediterraneo. Grazie alla sua quota ed alla distanza da importanti fonti dirette di inquinamento, il sito risulta strategico per lo studio delle caratteristiche chimico-fisiche della libera troposfera nel Sud Europa e del bacino del Mediterraneo. Presso l'osservatorio sono attivi numerosi programmi di osservazione a lungo termine di specie chimiche climalteranti, in collaborazione con numerosi partner internazionali. In questo articolo saranno considerate: alocarburi dannosi per l'ozono stratosferico regolati dal Protocollo di Montreal, gas serra non-CO<sub>2</sub> inclusi nel paniere del Protocollo di Kyoto, ozono, composti organici volatili non-metanici, aerosol minerale e black carbon. Tali studi sono finalizzati all'analisi degli andamenti a lungo termine e alla quantificazione e localizzazione delle sorgenti. Gli andamenti osservati confermano il successo del Protocollo di Montreal ma al tempo stesso evidenziano la persistenza di emissioni non dichiarate dal dominio Europeo. Trend in significativo aumento sono osservati per i gas serra non-CO<sub>2</sub> inclusi nel protocollo di Kyoto, mentre tendenze in diminuzione sono osservate per alcuni composti normati dalle direttive Europee di qualità dell'aria. Queste attività rientrano pienamente negli scopi dell'iniziativa dell'IG<sup>3</sup>IS (Sistema Informativo Integrato Globale dei Gas Serra) dell'Organizzazione Mondiale Meteorologica (WMO), un'azione che mira a migliorare le capacità di quantificazione delle emissioni di gas serra per migliorare la qualità degli inventari di emissione attualmente in uso a sostegno dei Protocolli internazionali.

**Parole chiave:** gas serra, aerosol, SLCP, Protocollo di Montreal, Protocollo di Kyoto.

## LONG-TERM TRENDS OF CLIMATE-ALTERING SPECIES AT THE MT. CIMONE WMO/GAW GLOBAL STATION

**Abstract** – The "O. Vittori" observatory, is located at the summit of Mt. Cimone (44° 12' N, 10° 42' E, 2165 m a.s.l.), the highest peak in the Northern Apennine and located at the boundary of two climatic re-

gions: continental Europe and Mediterranean basin. Due to its altitude and distance from important direct sources of pollution, the site is strategic for the study of the physical and chemical characteristics of the free troposphere in southern Europe and the Mediterranean basin. The observatory hosts several programs for long-term observations of climate-altering chemical species, in collaboration with a number of international partners, including: stratospheric ozone-depleting halocarbons, regulated by the Montreal Protocol, non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases, included in Kyoto Protocol basket, ozone and non-methane volatile organic compounds (NM-VOC), mineral aerosol and black carbon. These activities are aimed at analysing long-term trends and to quantify and localize emission sources. The observed trends confirm the success of Montreal Protocol but at the same time point to the persistence of unaccounted emissions from European regions. Non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases included in Kyoto Protocol show significant increasing trends, while downward tendencies are observed for atmospheric compounds regulated by European air quality directives. These activities are within the scope of the World Meteorological Organization (WMO) Global Integrated GIS Information System (IG<sup>3</sup>IS) initiative, an action that aims to improve the ability to quantify greenhouse gas emissions to improve the quality of the existing inventories and to support the implementation of International Protocols for climate change mitigation.

**Keywords:** greenhouse gases, aerosol, SLCP, Montreal Protocol, Kyoto Protocol.

Ricevuto il 5-12-2017; Correzioni richieste il 17-1-2018; Accettazione finale il 4-5-2018.

## 1. INTRODUZIONE

Il bacino del Mediterraneo rappresenta una delle regioni più critiche a livello globale per quanto riguarda i cambiamenti climatici, la qualità dell'aria ed i relativi impatti antropici. Sin dall'inizio degli anni '90 dello scorso secolo, vengono eseguite osservazioni continuative di composti atmosferici clima-alternati ed inquinanti presso l'osservatorio atmosferico "O. Vittori", una stazione di ricerca gestita dal Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR). Essa fa parte della rete Global Atmosphere-

\* Per contatti: Via Gobetti 101, 40129 Bologna. Tel. 051.6399597; fax 051.6399652. p.cristofanelli@isac.cnr.it

re Watch dell'Organizzazione Mondiale per la Meteorologia ed è ospitata presso le strutture della base operativa dell'Aeronautica Militare Italiana posta sulla vetta del Monte Cimone (44°12' N, 10°42' E, 2165 m s.l.m.). Grazie all'orizzonte libero a 360°, alla sua quota ed alla distanza da importanti fonti dirette di inquinamento, Monte Cimone rappresenta una piattaforma strategica per studiare le caratteristiche chimico-fisiche della libera troposfera nel Sud Europa e nel bacino del Mediterraneo. Presso l'osservatorio, vengono svolte osservazioni continuative di composti climalteranti (gas in tracce ed aerosol atmosferico), radiazione solare e parametri meteorologici. Le osservazioni su lungo termine qui condotte nell'ambito di diversi programmi e progetti internazionali di riferimento (es. Global Atmosphere Watch, AGAGE – Advanced Global Atmospheric Gases Experiment, ACTRIS- Aerosols, Clouds, and Trace gases Research InfraStructure Network, ICOS – Integrated Carbon Observation Cycle) possono contribuire a definire la variabilità delle emissioni naturali ed antropiche di composti inquinanti e climalteranti, supportando agenzie nazionali e governative nelle attività di verifica degli inventari di emissioni o dell'efficacia delle azioni di mitigazione delle concentrazioni atmosferiche di tali specie, quindi rappresentando un potenziale supporto al raggiungimento degli obiettivi dell'Accordo di Parigi. Questo articolo presenta una sintesi dei principali risultati riguardanti lo studio di trend di composti climalteranti condotti dal CNR-ISAC e dall'Università di Urbino. In particolare, verranno descritti i risultati inerenti i gas serra “non-CO<sub>2</sub>” (regolati dai Protocolli di Montreal e Kyoto), i gas reattivi (ozono e composti organici volatili non metanici – NM-VOC) e due importanti componenti dell'aerosol atmosferico (l'aerosol minerale ed il black carbon). L'articolo è organizzato come segue. Nella sezione 2 si descrivono il sito di misura, le metodologie utilizzate per l'osservazione dei composti atmosferici studiati e le metodologie statistiche utilizzate nello studio dei trend. Nella sezione 3, per ogni composto atmosferico studiato, sono forniti i risultati relativi alla quantificazione della variabilità su lungo periodo (una descrizione generale dei composti studiati è fornita nel materiale supplementare). Infine, vengono discussi i risultati ottenuti alla luce delle azioni internazionali di regolamentazione delle emissioni di sostanze inquinanti e climalteranti (sezione 4) e tracciate le conclusioni derivanti dal lavoro svolto (sezione 5).

## 2. MATERIALI E METODI

### 2.1. Il sito di misura

L'osservatorio “O. Vittori” si trova sulla vetta del Mt. Cimone, il rilievo più alto dell'Appennino settentrionale, posto sullo spartiacque di due regioni climaticamente differenti: l'Europa continentale (verso Nord) e il bacino del Mediterraneo (verso Sud), si veda la Figura 1. La pianura padana, una delle regioni più inquinate in Europa (Monks et al., 2009) si trova, invece, immediatamente a Nord. Mt. Cimone è caratterizzato da un orizzonte libero a 360° che consente alle masse d'aria di raggiungere il sito di misura senza forzature orografiche di rilievo. Come valutato nell'ambito del progetto GEOMON (Henne et al., 2010), Mt. Cimone è ben rappresentativo delle masse d'aria atmosferiche del bacino centrale del Mediterraneo (Figura 1). A distanza di diversi chilometri dal sito, non esistono attività agricole e l'attività umana è molto limitata. Come riportato da studi precedenti (si veda ad esempio Bonasoni et al., 2000; Henne et al., 2010), le osservazioni atmosferiche effettuate presso Mt. Cimone possono essere considerate rappresentative delle condizioni della libera troposfera del bacino del Mediterraneo/Sud Europa nei mesi freddi così

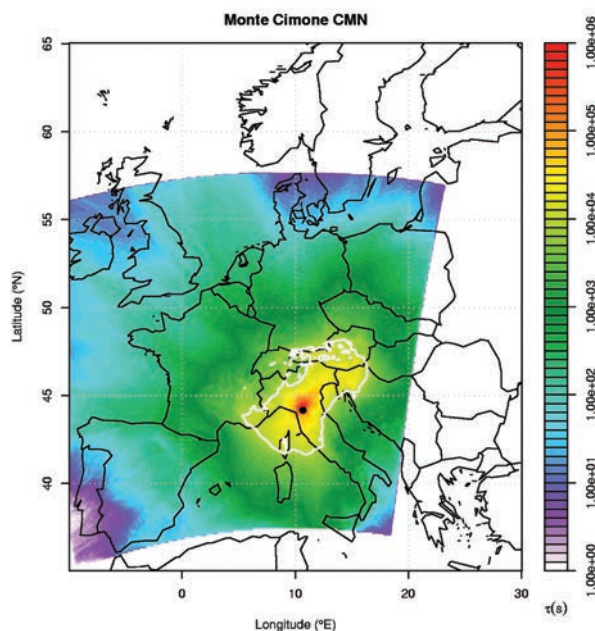


Figura 1 – Bacino di raccolta delle masse d'aria per Monte Cimone a 48 ore (contorno bianco). La scala esprime il tempo di residenza (s) delle masse d'aria nelle diverse aree del dominio geografico. Le elaborazioni sono state ottenute dal modello di dispersione FLEXPART (risoluzione orizzontale 0.5°x0.5°) (da [www.geomon.empa.ch](http://www.geomon.empa.ch))

come durante i periodi notturni della stagione calda. Da aprile a settembre, tuttavia, il sito di misura può essere influenzato da fenomeni di circolazione in regime di brezza e da processi di trasporto convettivo di masse d'aria che, assieme all'aumento della quota dello strato limite planetario atmosferico (planetary boundary layer, PBL), possono favorire il trasporto verticale di masse d'aria dal PBL regionale sino al sito di misura ed alla libera troposfera (Cristofanelli et al. al., 2009). Un'approfondita descrizione meteorologica di Mt. Cimone viene fornita da Colombo et al. (2000): in questo articolo è stato mostrato che Mt. Cimone è la stazione meteorologica più ventosa in Italia (occasionalmente sono osservate velocità del vento superiori a 200 km/h), con direzioni prevalenti da S-SW e N-NE. Ciò è evidente anche analizzando le osservazioni del vento svolte dal 1996 al 2015 presso l'osservatorio "O. Vittori" dal CNR (Figura 2).

## 2.2. Metodologie di misura

In questa sezione viene fornita una descrizione delle metodologie utilizzate presso l'osservatorio "O. Vittori" per la misura dei gas ad effetto serra "non-CO<sub>2</sub>", dei gas reattivi (composti organici volatili non-metanici ed ozono) e di alcune componenti dell'aerosol atmosferico (aerosol minerale e black carbon). Per facilitare il lettore, viene fornita una tabella riassuntiva delle tecniche e strumenti utilizzati (Tabella 1). In questo paragrafo, viene inoltre fornita la descrizione delle diverse metodologie statistiche utilizzate per la valutazione delle tendenze a lungo termine dei composti osservati e che saranno mostrate nella Sezione 2.2.5

### 2.2.1. Gas ad effetto serra

A Mt. Cimone i gas serra "non-CO<sub>2</sub>" sono misurati in modo continuativo (con frequenza tem-

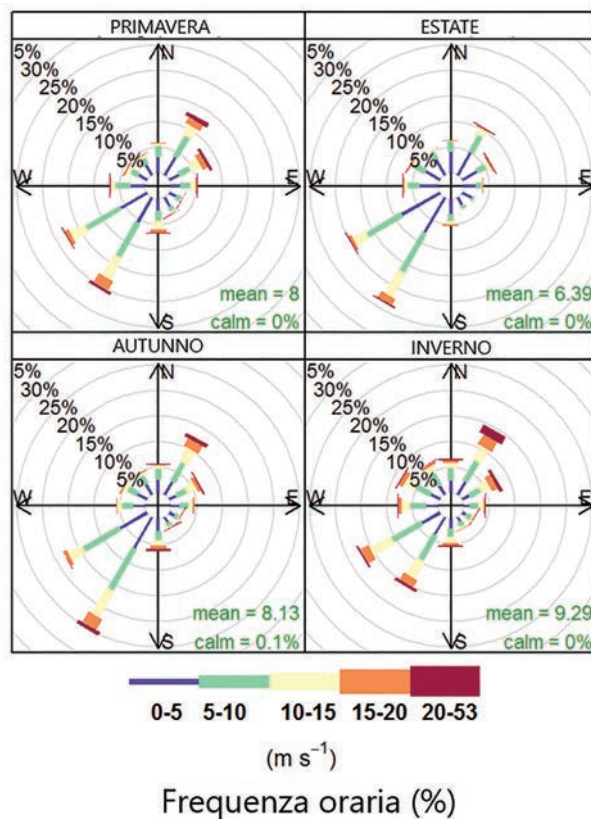


Figura 2 – Frequenze stagionali delle velocità/direzioni dei venti a Monte Cimone (1996-2015). Le velocità sono categorizzate in funzione negli intervalli riportati nella scala colorata. I cerchi grigi mostrano intervalli di frequenza del 5%

porale di 2 ore) in gascromatografia (GC), utilizzando due rivelatori differenti. Per l'analisi di gas alogenati si utilizza come rivelatore uno spettrometro di massa (MS) quadrupolare. L'analisi è preceduta dall'arricchimento del campione in linea utilizzando materiale adsorbente. A tale scopo, un GC-MS Agilent 6850-5975 è stato dotato di dispositivo di autocampionamen-

Tabella 1 – Metodologie, strumenti, risoluzione temporale e (ove applicabile) scala di taratura adottata presso l'Osservatorio "O. Vittori" di Monte Cimone per la misura dei composti oggetto del presente studio

Composto	Metodologia	Strumentazione	Risoluzione temporale	Scala di taratura adottata
Gas serra "non-CO <sub>2</sub> "	Gas-cromatografia e spettrometria di massa	Agilent 6850-5975	2 ore	AGAGE NOAA/CMDL
NM-VOC	Gas-cromatografia e spettrometria di massa	Agilent 6850-5975	2 ore	NPL
O <sub>3</sub>	Assorbimento UV	Dasibi 1108 / Thermo 49i	1 minuto	WMO SRP # 15
Aerosol minerale	Riflessione della radiazione luminosa	OPC Grimm 1108	1 minuto	Non applicabile
eqBC	Fotometria ad assorbimento multi-angolare	Thermo MAAP 5012	1 minuto	Non applicabile



to/preconcentrazione (Markes International, UNITY2-Air Server2). La pre-concentrazione viene raggiunta a bassa temperatura (-30 °C): per questo motivo il campione (sia per aria reale che per standard di lavoro) viene essiccato da una provetta Nafion®. Per l'analisi di CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O è utilizzato un multi-rilevatore FID-ECD. Ulteriori dettagli possono essere reperiti in Maione (2017).

#### 2.2.2. Gas "reattivi" (ozono e composti organici volatili non-metanici)

A Mt. Cimone, misure di ozono (O<sub>3</sub>) superficiale sono state effettuate dal 1996 utilizzando la tecnica dell'assorbimento UV. Dal 1996, l'analizzatore UV (Daisibi 1108 W/GEN) è stato regolarmente calibrato (circa ogni 3 mesi) con uno standard di trasferimento presente nel laboratorio (Dasibi 1008 PC fino al 2012, di seguito Thermo 49iPS). Nell'ottobre 2006, il Dasibi 1008PC è stato tarato con lo standard primario IMG-C-O3SRP presso l'Istituto Nazionale di Ricerca Metrologica (INRIM) di Torino (certificato di calibrazione INRIM N. 06-1009-01). A partire dal giugno 2008, ogni due anni, lo standard di laboratorio è stato quindi certificato tramite confronto con lo standard primario SRP # 15 ospitato presso il World Calibration Center del WMO/GAW presso i laboratori dell'EMPA (Zurigo). I dati sono ottenuti con una risoluzione temporale di 1 minuto e, tipicamente, aggregati come medie su 60 minuti per le successive elaborazioni.

Dal 2010, le osservazioni di 12 diversi composti organici volatili non-metanici (NM-VOC) sono effettuate dall'Università di Urbino mediante la strumentazione GC-MS utilizzata per i gas serra alogenati.

#### 2.2.3. Black carbon equivalente (BC)

A partire da marzo 2007 sono eseguite misure continue del coefficiente di assorbimento dell'aerosol, da cui si ricava la concentrazione di black carbon equivalente (di seguito "BC"). Esse sono ottenute attraverso un fotometro ad assorbimento multi-angolare (MAAP 5012, Thermo Electron Corporation). La misura si basa sulla quantificazione della riduzione della trasmissione di un fascio di radiazione luminosa a 670 nm a causa dell'assorbimento delle particelle di aerosol depositate su un filtro, tenendo conto degli effetti di riflessione del segnale luminoso (maggiori dettagli in Petzold et al., 2002). I dati, ottenuti come valori medi su 1 minuto, sono successivamente aggre-

gati come medie su 60 minuti ai fini delle elaborazioni climatologiche.

#### 2.2.4. Distribuzione dimensionale dell'aerosol (aerosol minerale)

A partire da agosto 2002, a Mt. Cimone viene osservata in modo continuativo (risoluzione temporale: 1 minuto) la concentrazione del numero di particelle di aerosol nella frazione "accumulaton" ( $0.3 \mu\text{m} \leq D_p < 1 \mu\text{m}$ ) e "coarse" ( $D_p \geq 1 \mu\text{m}$ ) e la loro distribuzione dimensionale (0.3-10  $\mu\text{m}$  in 15 classi dimensionali) attraverso un contatore ottico di particelle (OPC 1.108 GRIMM). Secondo Puthaud et al. (2004), l'identificazione dell'intervallo dimensionale delle particelle durante eventi di avvezione di sabbie Sahariane presenta un'incertezza pari al  $\pm 20\%$ .

#### 2.2.5. Metodologie statistiche

Al fine di analizzare le variazioni su lungo periodo dei gas serra "non-CO<sub>2</sub>" e degli NM-VOC misurati a Mt. Cimone, è stata applicata una metodologia per identificare le osservazioni rappresentative delle condizioni di fondo della troposfera (da qui in poi definiti come "fondo"). Esse sono definite come l'insieme di osservazioni che non sono influenzate in modo significativo da emissioni locali o regionali. Ciò è stato fatto implementando un approccio statistico, presentato da Giostra et al. (2011) e Lo Vullo et al. (2016a), per separare i contributi ascrivibili ad emissioni recenti da quelli appartenenti al fondo atmosferico. I valori di fondo così ottenuti sono utilizzati per calcolare le medie mensili che compongono le serie a lungo termine da analizzare. Al fine della quantificazione dei trend, viene utilizzata un'interpolazione polinomiale in accordo con quanto proposto da Simmonds et al. (2004). Per quanto riguarda lo studio delle tendenze dell'O<sub>3</sub>, è stato applicato il metodo "Theil-Sen" alle medie mensili destagionalizzate: questo metodo è noto per essere una metrica robusta rispetto alla presenza di "outliers" nella serie di dati (Carlsaw e Ropkins, 2012).

Al fine di identificare gli eventi di trasporto di polveri desertiche verso Mt. Cimone, sono stati selezionati i giorni caratterizzati da un aumento statisticamente significativo del valore medio giornaliero della frazione "coarse" dell'aerosol, in associazione con masse d'aria provenienti dalla regione del Nord Africa, come dedotto dall'analisi di retro-traiettorie 3D calcolate attraverso il modello FLEXTRA (Stohl et al., 1995). La frazione gros-

solana, o “coarse”, dell’aerosol atmosferico può infatti essere considerata un efficiente tracciante della presenza di aerosol di origine minerale nell’atmosfera in siti di alta quota. Ulteriori dettagli circa questa metodologia possono essere reperiti in Duchi et al. (2016).

### 3. RISULTATI

In questa sezione, per ogni classe di composto analizzata, viene fornita la stima dei trend sul lungo periodo. Essi sono riassunti nella Tabella 3. Le serie temporali, in condizioni di fondo, dei gas serra inclusi nei Protocolli di Montreal e Kyoto, sono riportate nelle Figure 3 e 4, rispettivamente.

#### 3.1. Specie regolate dal protocollo di Montreal

##### 3.1.1. CFC

Sono quattro i CFC monitorati a Mt. Cimone: CFC-12, CFC-11, CFC-114 e CFC-115. Gli effetti della loro messa al bando (a partire dal 1996) sono evidenti nel declino delle loro concentrazioni osservate a Monte Cimone:  $-0.9$ ,  $-0.5$ ,  $-0.3\%$  anno<sup>-1</sup>, per il CFC-11, CFC-12 e CFC-114 (cfr. Tabella 2). Per il CFC-115, caratterizzato da un tempo di vita particolarmente lungo in atmosfera (1020 anni), si osserva ancora un trend positivo ( $+0.2\%$  anno<sup>-1</sup>) ma senza accelerazione (ossia in fase di “levelling-off”).

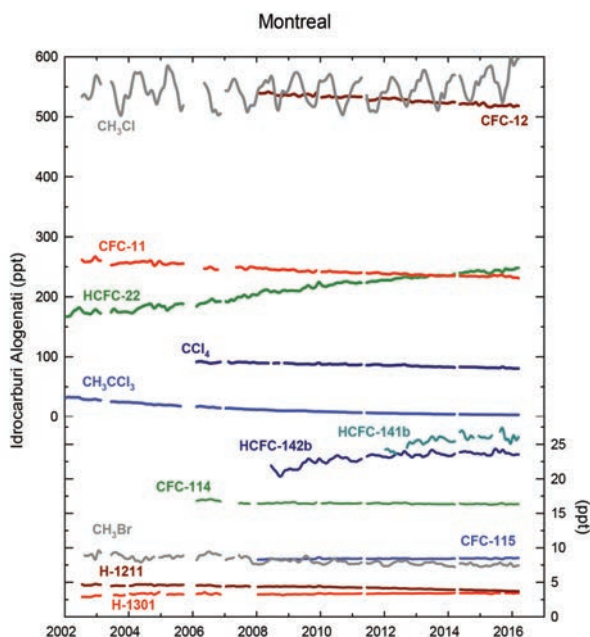


Figura 3 – Serie temporale di fondo dei composti inclusi nel Protocollo di Montreal e misurati a Mt. Cimone (modificato da Maione, 2017)

Tabella 2 – Valori dei trend valutati a Mt. Cimone per i diversi composti analizzati. I valori indicati da “\*” sono significativi al 95% ( $p < 0.05$ ). Per ogni composto è indicato anche il periodo di osservazioni su cui il trend è stato calcolato

Composto	Trend% yr <sup>-1</sup>	Periodo di osservazione
CFC-11	-0.90*	2002-2016
CFC-12	-0.50*	2008-2016
CFC-114	-0.30*	2006-2016
CFC-115	0.20*	2008-2016
HCFC-22	2.8*	2002-2016
HCFC-141b	8.4*	2012-2016
HCFC-142b	1.5*	2008-2016
H-1211	-1.50*	2002-2016
H-1301	0.70*	2002-2016
CCl <sub>4</sub>	-1.20*	2006-2016
CH <sub>3</sub> Cl	0.10	2002-2016
CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	-15.8*	2002-2016
CH <sub>3</sub> Br	-1.5*	2002-2016
HFC-32	+17*	2008-2016
HFC-125	+13.6*	2002-2016
HFC-134a	+7.6*	2002-2016
HFC-143a	+9.5*	2006-2016
HFC-152a	+6.3*	2002-2016
HFC-227ea	+10*	2010-2016
HFC-236fa	+13.3*	2012-2016
HFC-245fa	+9.3*	2012-2016
HFC-365mfc	+6.6*	2008-2016
PCF218	+2.6*	2008-2016
SO <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	+5.3*	2012-2016
CH <sub>4</sub>	+0.5*	2008-2016
N <sub>2</sub> O	+0.3*	2008-2016
Ethyne	-2.7*	2010-2014
Propane	+0.6	2010-2014
Benzene	-1.2	2010-2014
i-butane	-1.3	2010-2014
n-butane	-2.4	2010-2014
i-pentane	+1.2	2010-2014
n-pentane	-5.7*	2010-2014
Toluene	-3.3	2010-2014
Ethyl-benzene	-8.7*	2010-2014
o-xylene	-3.0	2010-2014
m,p-xylene	-3.7	2010-2014
O <sub>3</sub>	-0.3*	1996-2015
eqBC	-0.13	2005-2015

### 3.1.2. Halon

I valori medi di H-1211 e H-1301 misurati a Mt. Cimone nel periodo 2002-2016 sono rispettivamente di 4.3 ppt e 3.3 ppt. In accordo con le concentrazioni medie globali, lo H-1211 sembra aver iniziato un declino costante a partire dal 2005 ed attualmente il suo trend atmosferico è  $-1.5\%$  anno<sup>-1</sup>. Lo H-1301 mostra una tendenza pari a  $+0.7\%$  anno<sup>-1</sup>, ma senza accelerazione a partire dal 2010, suggerendo che il picco di concentrazione a scala globale sia stato probabilmente raggiunto. Sebbene i composti alogenati siano stati banditi in Europa dal 1994, a Mt. Cimone, l'occorrenza di eventi caratterizzati da concentrazioni al di sopra della linea di base suggerisce la presenza di emissioni a scala regionale, anche se gli episodi di inquinamento sono diminuiti in frequenza nel corso degli ultimi anni.

### 3.1.3. HCFCs

Le concentrazioni medie a Mt. Cimone sono 209.1, 25.6 e 23.0 ppt per lo HCFC-22 (periodo 2002-2016), lo HCFC-141b (2012-2016) e lo HCFC-142b (2008-2016) con tendenze di  $+2.8$ ,  $+8.4$  e  $+1.5\%$  anno<sup>-1</sup>.

### 3.1.4. Metil-cloroformio ( $CH_3CCl_3$ )

Il valore medio di concentrazione in atmosfera a Mt. Cimone è pari a 12.6 ppt, con una tendenza decrescente dal 2002 pari a  $-15.8\%$  anno<sup>-1</sup>. La presenza di eventi di incremento delle concentrazioni di  $CH_3CCl_3$  osservate a Mt. Cimone ed in altri siti Europei, tuttavia, suggerisce la presenza di emissioni non dichiarate in Europa.

### 3.1.5. Tetracloruro di carbonio ( $CCl_4$ ), metil-cloruro ( $CH_3Cl$ ) e metil-bromuro ( $CH_3Br$ )

Il  $CCl_4$  viene misurato a Mt. Cimone dal 2006: la concentrazione media di fondo è 86.7 ppt con una tendenza pari a  $-1.2\%$  anno<sup>-1</sup>. Attualmente, il Protocollo di Montreal vieta l'emissione di  $CCl_4$  ma la produzione e l'uso sono ancora consentiti per specifici processi. Ciò può dar luogo a rilasci involontari che assieme alle emissioni che possono avvenire in vecchie discariche, rappresentano le principali emissioni antropiche oggi esistenti. Il  $CH_3Cl$  è misurato a CMN dal 2002 e mostra una concentrazione media di fondo pari a 546.2 ppt, con un trend non significativo di  $0.1\%$  anno<sup>-1</sup>. Le osservazioni di  $CH_3Br$  a Mt. Cimone hanno avuto inizio nel 2002: la concentrazione media di fondo è pari a 8.2 ppt ed il trend è pari a  $-1.5\%$  anno<sup>-1</sup>. Come conseguenza dell'applicazione del MP, a Mt. Cimone è stata evi-

denziata una diminuzione degli episodi di picco nel periodo 2008-2009, mentre un aumento di tali episodi è avvenuto nel 2010-2011, cioè dopo la completa (teorica) eliminazione degli usi consentiti (Maione et al., 2013): ciò farebbe supporre un utilizzo massiccio e non dichiarato delle scorte ancora esistenti nella regione Mediterranea.

## 3.2. Specie regolate dal protocollo di Kyoto

### 3.2.1. HFC-134a

La concentrazione media dello HFC-134a a Mt. Cimone è pari a 61.5 ppt dal 2002, con un trend in aumento pari al  $7.6\%$  anno<sup>-1</sup>.

### 3.2.2. HFC-32, HFC-125, HFC-143a

I valori di fondo osservati a Mt. Cimone sono pari a 8.6 ppt, 10.2 ppt e 13.6 ppt per lo HFC-32, lo HFC-125 e lo HFC-143a. Ben riflettendo l'andamento a livello globale, questi tre HFC mostrano una chiara tendenza crescente ( $17\%$ ,  $13.6\%$  e  $9.5\%$ , rispettivamente). Secondo Graziosi et al. (2017), le loro emissioni rappresentano (in massa) più di un terzo del totale degli HFC emessi in Europa ed, a causa dell'elevato potenziale di riscaldamento globale (Global Warming Potential – GWP: misura di quanta energia 1 ton di gas assorbe in un certo periodo temporale rispetto ad 1 ton di  $CO_2$ ) dello HFC-143a, quasi due terzi del potere "serra" (espresso come  $CO_2$  equivalente) di tutti gli HFC nel periodo 2008-2014.

### 3.2.3. HFC-152a

La sua concentrazione media di fondo a Mt. Cimone è pari a 8.5 ppt con una tendenza in aumento pari al  $6.3\%$  dal 2002 al 2016. A causa del basso GWP, il contributo medio percentuale in termini di  $CO_2$  equivalente dello HFC-152a alle emissioni complessive di HFC Europee è pari allo  $0.6\%$  nel periodo 2008-2014 (Graziosi et al., 2017).

### 3.2.4. HFC-245fa e HFC-365mfc

Lo HFC-245a è misurato a Mt. Cimone dal 2011 con una concentrazione media di 2.3 ppt ed un trend crescente del  $9.3\%$  anno<sup>-1</sup> (Graziosi et al. 2017). Lo HFC-365mfc viene misurato dal 2007: la sua concentrazione media è pari a 0.9 ppt, con un trend pari a  $6.6\%$  anno<sup>-1</sup>.

### 3.2.5. HFC-227ea e HFC-236fa

Le osservazioni di HFC-227ea sono iniziate nel 2010 a Mt. Cimone; la concentrazione media è pari ad 1 ppt, con un trend del  $10\%$  anno<sup>-1</sup>.

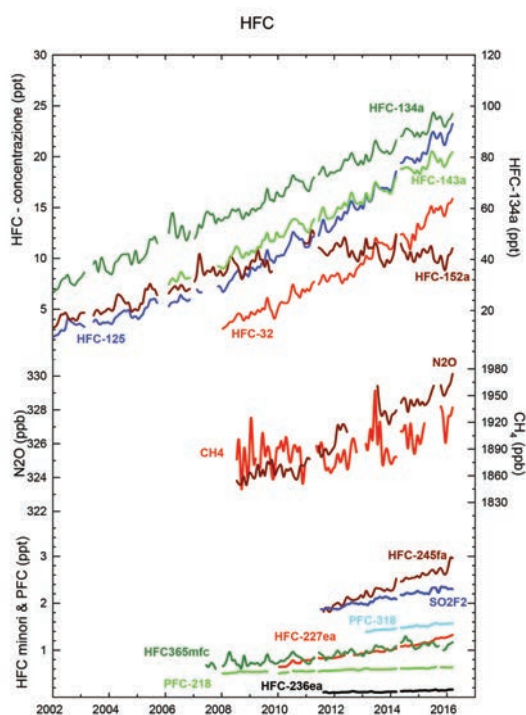


Figura 4 – Serie temporale di fondo dei composti inclusi nel Protocollo di Kyoto e misurati a Mt. Cimone (modificato da Maione, 2017)

Lo HFC-236fa è invece osservato a Mt. Cimone dal 2011. Le concentrazioni medie sono pari a 0.2 ppt, con un reateo di crescita di 13.3% anno<sup>-1</sup>. Altri gas serra fluorurati monitorati a Mt. Cimone includono il PFC-218, il PFC-318 e lo SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, le cui serie temporali e le tendenze sono riportate in Figura 4.

### 3.2.6. Metano e protossido di azoto

Le misure di CH<sub>4</sub>, il gas serra più importante dopo la CO<sub>2</sub>, sono iniziate nel 2008, con una concentrazione media nel periodo 2008-2016 di 1881.5 ppb ed un trend crescente di 9.3 ppb anno<sup>-1</sup>. Nello stesso periodo, le concentrazioni medie di N<sub>2</sub>O sono state pari a 326.5 ppb, con una tendenza crescente di 0.8 ppb anno<sup>-1</sup>, che è il medesimo tasso di crescita registrato a scala globale da Carpenter e Reimann (2014).

## 3.3 Gas reattivi

### 3.3.1 Ozono

Prendendo in considerazione anche misure effettuate dal 1991 al 1993, presso l'Osservatorio dell'Aeronautica Militare, Cristofanelli et al. (2015) hanno valutato il trend su lungo termine dell'O<sub>3</sub> dal 1991 al 2011. Su questo intervallo temporale

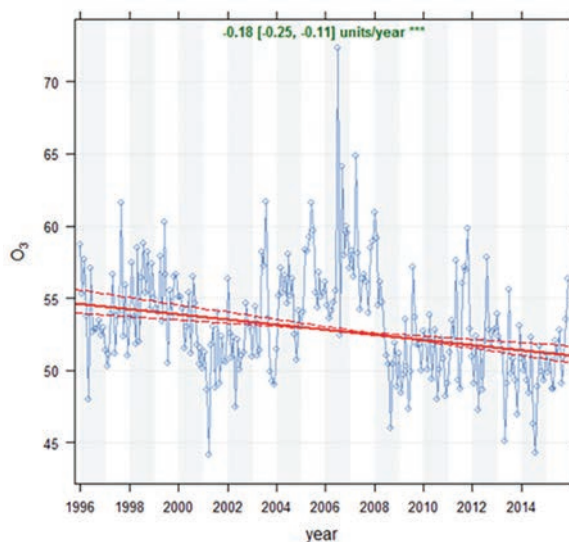


Figura 5 – Serie temporale dei valori medi mensili destagionalizzati dell'O<sub>3</sub> a Mt. Cimone. L'analisi del trend è riportata dalla linea rossa con l'intervallo di confidenza al 95% rappresentato dalle linee tratteggiate. In alto è riportato il valore del trend con l'intervallo di confidenza al 95%

sono state messe in evidenza tendenze lineari positive (livello di confidenza del 95%) per i valori medi mensili, come per il 25° e per il 75° percentile. Considerando il periodo per cui si hanno osservazioni continuative presso l'Osservatorio CNR "O. Vittori" (1996 -2011), invece, non sono stati rilevati trend significativi, in accordo con simili osservazioni in altre stazioni di alta montagna in Europa (ad esempio Gilge et al., 2010; Parrish et al., 2012) e nel bacino del Mediterraneo (Kleanthous et al., 2014; Saliba et al., 2008). Tuttavia, considerando il periodo 1991-2011, è stato messo in luce un rallentamento dell'incremento di O<sub>3</sub> in tutte le stagioni. Per il solo periodo estivo, una significativa decelerazione del trend è rilevabile anche per il periodo 1996-2011. Ciò potrebbe riflettere la diminuzione delle emissioni di precursori di O<sub>3</sub> in Europa (si veda i risultati per gli NM-VOC, di seguito riportati), considerando in particolare che, specialmente durante l'estate, l'Appennino settentrionale può essere esposto al trasporto di masse d'aria dal PBL regionale e continentale (si vedano Cristofanelli et al., 2007; 2013).

Al fine di estendere i risultati sopra descritti, con l'obiettivo di studiare la tendenza dell'O<sub>3</sub> a Mt. Cimone nel periodo 1996-2013. Il metodo Theil-Sen è stato applicato ai valori mensili destagionalizzati di O<sub>3</sub> a Mt. Cimone (Figura 5): ciò ha permesso di mettere in luce, per l'intero periodo di osservazioni, una tendenza negativa (significativa al li-



vello di confidenza del 99%) pari a  $-0.18 \pm 0.7$  ppb anno<sup>-1</sup>.

### 3.3.2. NM-VOC antropici

I valori medi dei dodici NM-VOC (Non-Methane Volatile Organic Compounds) monitorati a Mt. Cimone sono riportati nella Tabella 3. La media è stata effettuata sia per l'intero set di dati che per la selezione dei dati di "fondo" (si veda Sezione 2.2.5). Come riportato da Lo Vullo et al. (2016a,b), i valori medi di NM-VOC sono in buon accordo con quelli riportati in altri siti remoti in Europa. Nel periodo 2010-2014, i valori massimi osservati sono quelli del propano, mentre per l'etil-benzene e per gli xileni (altamente reattivi) sono state osservate le concentrazioni più basse. Tra i composti aromatici, il benzene è il più abbondante, seguito da toluene, etil-benzene e xileni.

Le tendenze sui 5 anni di osservazioni degli NM-VOC (Tabella 2) sono state valutate da Lo Vullo et al. (2016a) nel periodo 2010-2014, utilizzando il test non parametrico di Mann-Kendall sull'intero set di dati e sulla selezione dei dati per le condizioni di "fondo" (vedere la Sezione 2.5). Nel periodo 2010-2014, l'acetilene ha mostrato una diminuzione del  $-2.7\%$  anno<sup>-1</sup>, che è coerente con l'applicazione delle misure di riduzione delle emissioni dei veicoli a motore applicate dalla UE. Non si osservano, invece, tendenze significative per il propano ed il benzene in condizioni "di fondo". Il propano viene emesso principalmente da perdite

nella distribuzione di gas naturale, mentre il benzene è un sottoprodotto della combustione incompleta di altri idrocarburi presenti nei combustibili fossili. I paesi europei hanno adottato normative severe sull'uso del benzene. L'assenza di tendenze statisticamente significative a Mt. Cimone è in accordo con osservazioni simili condotte da Grant et al. (2011) presso la stazione remota di Mace Head (Irlanda).

Per i dati rappresentativi delle condizioni di "fondo", invece, non sono state segnalate diminuzioni significative per i butani e per l'i-pentano, mentre l'n-pentano è diminuito del  $-5.7\%$  per anno. Ciò indicherebbe che l'n-pentano è influenzato anche da fonti di emissione diverse rispetto a quelle degli altri composti (principalmente l'evaporazione della benzina per autoveicoli). Per il toluene, usato come solvente industriale, si evince una tendenza negativa, ma non statisticamente significativa. Essa potrebbe comunque riflettere l'effetto della direttiva sulle emissioni di VOC (direttiva europea 1999/13/CE) sulla limitazione dell'utilizzo di NM-VOC nei solventi organici. In condizioni di "fondo", l'etil-benzene, utilizzato come solvente nelle vernici e nei rivestimenti ma anche emesso dal traffico veicolare, ha mostrato un calo significativo dell' $8.7\%$  per anno. Nessuna variazione significativa è stata osservata per gli xileni nel periodo investigato.

### 3.4. Aerosol atmosferici (aerosol minerale e black carbon)

In atmosfera anche gli aerosol giocano un ruolo importante nell'influenzare il clima. Lo fanno in modi diversi, essendo responsabili sia del riscaldamento che del raffreddamento del pianeta, in funzione della composizione chimica che li caratterizza, come esplicitato di seguito.

#### 3.4.1 Studio degli eventi di trasporto di aerosol minerale

Con l'obiettivo di indagare le variazioni a lungo termine dell'occorrenza di eventi di trasporto di aerosol minerale dal Nord Africa a Mt. Cimone, sono stati calcolati i valori stagionali medi annuali del numero di giorni interessati da tali eventi e della concentrazione delle particelle grossolane (Figura 6). In generale, non è stato possibile osservare tendenze sistematiche su lungo periodo, né riguardo alla frequenza o distribuzione stagionale di tali eventi, né alla loro intensità, anche se per tali parametri è presente un'evidente variabilità inter-annuale.

*Tabella 3 – Valori medi degli NM-VOC a Mt. Cimone per l'intero set di dati ("All-data") e per la selezione in condizioni di fondo ("Fondo") per il periodo 2010-2014. (modificato da Lo Vullo et al., 2016a)*

Composto	2010-2014 "Fondo" (ppt)	2010-2014 "All-data" (ppt)
Acetilene	115	185
Propano	291	406
Benzene	57	89
i-Butano	49	73
n-Butano	90	139
i-Pentano	49	84
n-Pentano	23	42
Toluene	33	109
Etil-benzene	7	15
o-Xylene	5	19
m+p- Xylene	12	38



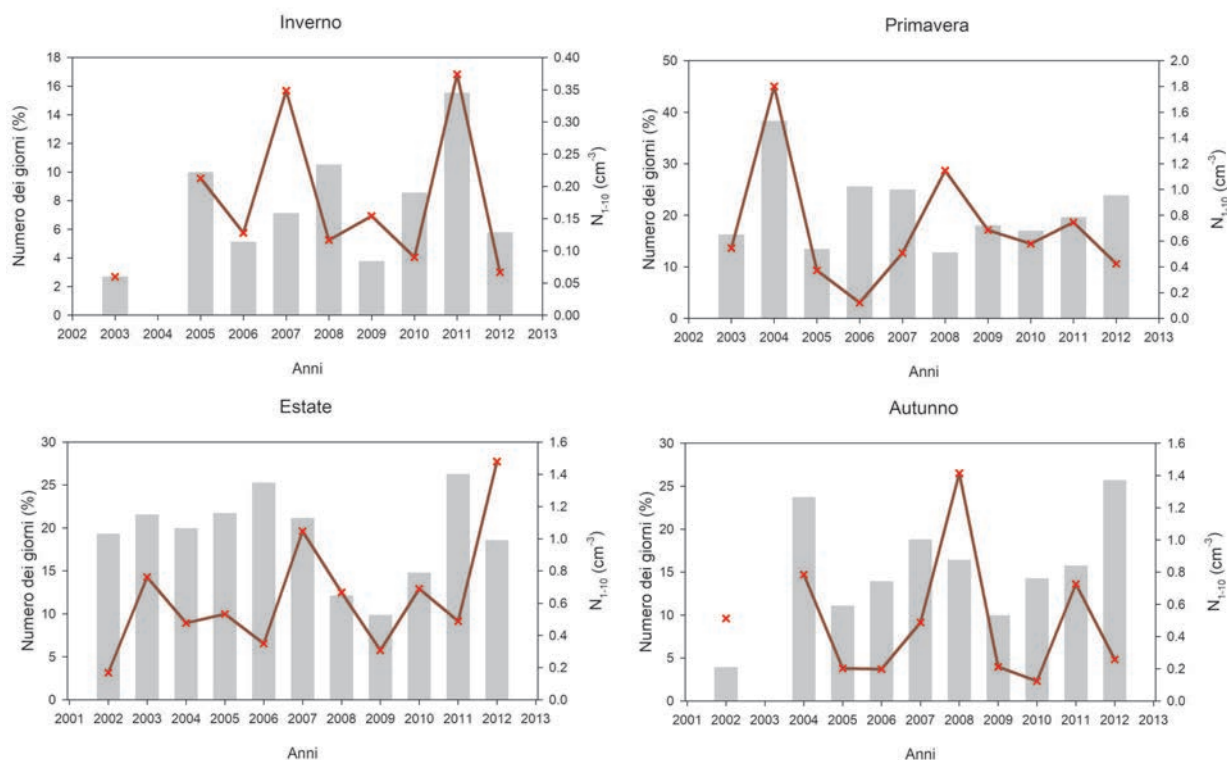


Figura 6 – Serie temporale dei valori medi stagionali della concentrazione di particelle grossolane (linea rossa) e della frequenza stagionale di giorni con eventi di trasporto di aerosol minerale del Nord Africa (barre) a Mt. Cimone (modificato da Duchi et al., 2016)

Con l'obiettivo di attribuire parte di questa variabilità inter-annuale, sono state analizzate le correlazioni esistenti fra l'indice NAO (*North Atlantic Oscillation*), il numero di giorni interessati da eventi di trasporto e la concentrazione del numero delle particelle grossolane durante gli eventi identificati a Mt. Cimone. L'indice NAO stagionale è stato calcolato sulla base dei valori mensili disponibili presso il centro dati della NOAA – *National Oceanic and Atmospheric Administration* (<http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/precip/CWlink/pna/nao.shtml>): un valore positivo (negativo) indica la presenza di un gradiente di pressione più intenso (più debole) tra la bassa pressione islandese e l'anticiclone subtropicale sull'Atlantico settentrionale. Questa analisi ha permesso di mettere in evidenza una debole correlazione positiva (significativa al 90%) tra l'indice NAO e la frequenza di eventi in primavera ( $R^2$ : 0.32), mentre una debolissima tendenza positiva (non statisticamente significativa,  $p < 0.26$ ) è stata messa in luce per l'estate ( $R^2$ : 0.13). Per quanto riguarda la correlazione tra l'indice NAO e le concentrazioni delle particelle grossolane, una debole tendenza positiva esiste per l'autunno (non statisticamente significativa:  $p < 0.13$ ,  $R^2$ : 0.26). La correlazione positiva messa in luce in primavera fra

l'indice NAO e l'occorrenza di eventi di trasporto di aerosol minerale dal Nord Africa, potrebbe essere legata all'espansione dell'anticiclone delle Azzorre verso l'Africa occidentale ed il bacino del Mediterraneo durante le fasi positive della NAO, che favorirebbe il trasporto di masse d'aria del Nord Africa verso l'Italia settentrionale.

#### 3.4.2. Black carbon

Al fine di studiare la variabilità su lungo periodo del BC (periodo 2005-2013), è stata applicata alla serie storica dei dati medi mensili la medesima metodologia adottata per lo studio dei trend dell' $O_3$  (metodo "Theil-Sen"): nonostante un'evidente variabilità interannuale, Putero e Landi (2017), hanno messo in evidenza una tendenza negativa statisticamente significativa di  $-0.17 \mu g m^{-3} anno^{-1}$  (Fig. 7).

## 4. DISCUSSIONE

### 4.1. Specie regolate dal Protocollo di Montreal (MP)

Le osservazioni condotte a Mt. Cimone mostrano chiaramente l'efficacia avuta dal MP nel ridurre le concentrazioni atmosferiche di sostanze in grado di distruggere la molecola di ozono in stratosfera.

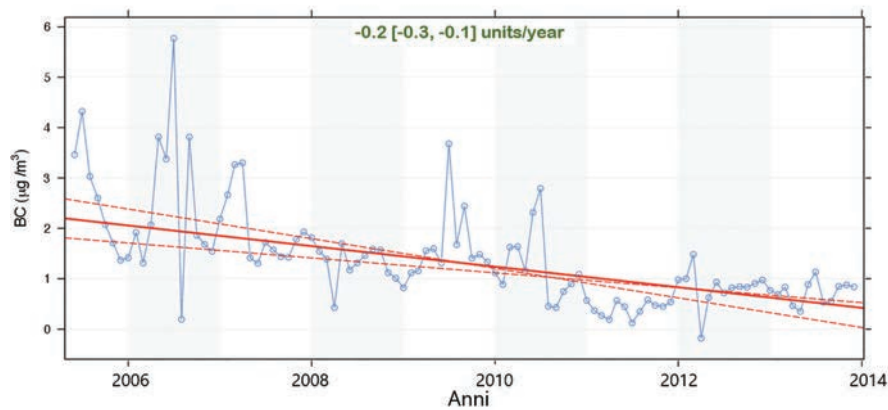


Figura 7 – Serie temporale dei valori medi mensili de-stagionalizzati del black carbon a Mt. Cimone. L'analisi del trend è riportata dalla linea rossa con l'intervallo di confidenza al 95% rappresentato dalle linee tratteggiate. In alto è riportato il valore del trend con l'intervallo di confidenza al 95% (modificato da Putero e Landi, 2017)

Tuttavia, la presenza di eventi di incremento dei valori di alcuni di questi composti (es. CFC-115, CFC-11, CFC-12, H-1211, H-1301, CH<sub>3</sub>Br, MCF) suggerisce la persistenza di emissioni nella regione Europea.

Gli HCFC, la prima generazione di composti sostituiti dei CFC, mostrano ancora tendenze in aumento a Mt. Cimone come conseguenza delle emissioni globali, soprattutto nell'Asia orientale. Usando i dati di Mt. Cimone e della stazione di Mace Head (Irlanda), Graziosi et al. (2015) hanno valutato che il massimo delle emissioni in Europa è stato raggiunto nel 2003 per il più abbondante degli HCFC (HCFC-22). La frazione più importante delle emissioni Europee è stata attribuita a due regioni: la Francia ed una vasta area nell'Europa dell'Est. E' stato inoltre messo in evidenza un ciclo stagionale nelle emissioni Europee con un massimo negli Stati mediterranei del Sud Europa, probabilmente ascrivibile ad un uso intensivo di impianti di refrigerazione e condizionamento nelle stagioni calde. Un recente studio che ha anche utilizzato le osservazioni di Mt. Cimone (Maione et al., 2014) ha messo in luce (nel periodo 2002-2012) la presenza di emissioni significative di MCF nella Francia sudorientale, dove sono presenti discariche, impianti di smaltimento dei rifiuti ed impianti industriali per la produzione di composti alogenati. Per quanto riguarda il CCl<sub>4</sub>, Graziosi et al. (2016) hanno valutato che le emissioni medie europee per il periodo 2006-2014 sono state pari a 2.2 ( $\pm$  0.8) Gg anno<sup>-1</sup>, con un trend medio decrescente del 6.9% all'anno. Questo studio ha identificato la Francia come la principale fonte di emissioni europee, con un contributo medio alle emissioni totali europee di

circa il 26%. L'inversione è stata anche in grado di consentire la localizzazione di importanti emissioni puntuali nel Sud della Francia, nell'Inghilterra centrale (UK) e nel BE-NE-LUX (Belgio, Paesi Bassi, Lussemburgo), probabilmente come conseguenza della produzione industriale di prodotti chimici di base.

#### 4.2. Specie regolate dal Protocollo di Kyoto

Le osservazioni condotte a Mt. Cimone, sono state utilizzate da diversi studi per quantificare le emissioni dello HFC-134a a scala globale e continentale (es. Stohl et al., 2009; Keller et al., 2012; Lunt et al., 2015). Un recente studio (Graziosi et al., 2017) suggerisce che, complessivamente, nel periodo 2003-2014 le emissioni europee siano inferiori del 25% rispetto agli inventari UNFCCC, suggerendo che le emissioni riportate dai paesi europei all'UNFCCC siano influenzate da una sovrastima dei fattori di emissione. Ciò è particolarmente evidente per la regione scandinava, il Regno Unito e la Germania. L'unica eccezione è l'Italia che ha riportato emissioni pari a due terzi delle stime ottenute a partire dai dati atmosferici. Ciò è probabilmente dovuto a diversi fattori di emissione utilizzati dall'Agenzia italiana (ISPRA) incaricata della compilazione dell'inventario. A differenza degli inventari UNFCCC, tuttavia, le emissioni annuali derivate dall'inversione dei dati atmosferici, non mostrano una tendenza statisticamente significativa sul lungo periodo. In base a questo studio, le emissioni di HFC-134a rappresentano il 47.1% delle emissioni totali (in massa) di HFC in Europa ed il 30.3% della forzatura radiativa (espressa come CO<sub>2</sub> equivalente), nel pe-

riodo 2008-2014. Lo stesso studio ha mostrato che, nel complesso, HFC-32, HFC-125, HFC-143a, rappresentano oltre 1/3 (in massa) delle emissioni di HFC e, a causa dell'elevato GWP dello HFC-143a, circa 2/3 del loro potere radiativo espresso nel periodo 2008-2014. La stima delle loro emissioni a partire dalle osservazioni atmosferiche Europee appare in linea con gli inventari sottomessi alla UNFCCC. Un buon accordo con gli inventari si ha anche per lo HFC-245fa e lo HFC-227ea. Un evidente disaccordo si evince invece per lo HFC-365mfc e lo HFC-236fa per i quali gli inventari UNFCCC sono di 3 volte e del 50% inferiori rispetto alle stime ottenute tramite inversione di dati osservativi.

#### 4.3. Gas reattivi

Per quanto riguarda l'O<sub>3</sub>, le analisi continuative portate avanti a Mt. Cimone hanno messo in evidenza come la significatività e le tendenze dei trend siano fortemente dipendente dal periodo di studio preso in considerazione. Ciò non è sorprendente considerando la forte variabilità inter-annuale che caratterizza questo composto atmosferico. Mentre nel periodo 1991-2012 si evidenzia una crescita dei livelli di ozono in tutte le stagioni a Mt. Cimone, se si considera il periodo 1996-2013, si osservano trend in diminuzione (sia sulle medie annuali che stagionali) per l'O<sub>3</sub>. Ciò sembra essere in buon accordo con le osservazioni di NM-VOC condotte a Mt. Cimone dal 2010. In generale, per tali composti, si assiste a tendenze in diminuzione delle concentrazioni nel periodo 2010-2015, con significatività statistiche che variano a seconda della modalità di selezione dei dati ("tutti i dati" vs "condizioni di fondo") e del composto considerato.

#### 4.4. Aerosol atmosferico

In questo articolo abbiamo mostrato i risultati per due tipologie di aerosol atmosferico osservate a Mt. Cimone: l'aerosol minerale ed il black carbon equivalente. Per il primo, sulla base degli studi condotti (es. Duchi et al., 2016), non è stato possibile mettere in evidenza chiare tendenze a lungo termine né in termini del quantitativo di particelle, né sulla frequenza di eventi di trasporto associati alla mobilitazione di aerosol desertico dal Nord Africa. Tuttavia, è stato possibile mettere in evidenza una possibile relazione fra la variabilità della North Atlantic Oscillation (NAO) e la frequen-

za di questa tipologia di eventi nella sola stagione primaverile. Seppure in parziale contraddizione con studi precedenti che suggerivano una correlazione più robusta fra la variabilità della NAO e l'occorrenza di eventi di trasporto di aerosol minerale nel bacino centrale del Mediterraneo (es. Pey et al., 2013), considerando il ruolo dell'aerosol minerale sulla qualità dell'aria (es. Zauli-Sajani et al., 2011), sulla chimica della troposfera (Bonasoni et al., 2004; Duchi et al., 2016) e sul bilancio radiativo atmosferico (IPCC, 2013), questo risultato appare di sicuro interesse, soprattutto alla luce dei cambiamenti climatici e della variazione dei regimi meteorologici a larga scala che riguardano l'area del Mediterraneo.

Per quanto riguarda le concentrazioni medie di black carbon, importante inquinante e clima-alterante, in accordo con altri parametri che possono essere considerati "traccianti" dell'inquinamento antropico (es. O<sub>3</sub>, NM-VOC), a Mt. Cimone si osservano tendenze verso una diminuzione. Questo risultato appare in accordo con studi indipendenti condotti nella regione della Pianura Padana (es. Biggi e Ghermandi, 2016; Putaud et al., 2014) e che mostrano tendenze negative per la concentrazione delle particelle fini e dell'aerosol che assorbe la luce solare (di cui il black carbon rappresenta una frazione), probabilmente legate alle politiche europee per il contenimento delle concentrazioni di PM10.

### 5. CONCLUSIONI

L'osservatorio "O. Vittori" è un'infrastruttura di ricerca gestita dall'Istituto CNR-ISAC ed ospitata presso le strutture della base operativa del CAMM dell'Aeronautica Militare Italiana, presso la vetta di Mt. Cimone (2165 m slm). Esso rappresenta una piattaforma strategica ed è ideale per lo studio della variabilità della composizione dell'atmosfera nel Sud Europa e nel bacino del Mediterraneo, rappresentando l'unica *stazione globale* del programma GAW dell'Organizzazione Mondiale Meteorologica (WMO) attualmente attiva in queste regioni. L'esecuzione di osservazioni continuative di un vasto numero di variabili climatiche essenziali (ECV) riguardanti la composizione dell'atmosfera nell'ambito di progetti e programmi internazionali di ricerca forniscono informazioni cruciali per rivelare la crescita dei livelli atmosferici di queste specie e l'efficacia delle azioni di mitigazione messe in atto a livello nazionale ed internazionale. L'attività di ricerca sui



gas serra non-CO<sub>2</sub>, comprende l'osservazione di un'ampia gamma di composti osservati in modo continuativo, nella maggior parte dei casi, da più di un decennio. L'analisi di questi dati utilizzando anche tecniche di modellistica inversa ha permesso di fornire stime di emissione a livello regionale (Europeo e nazionale) di tali composti. Questa ricerca costituirebbe, se adeguatamente considerata e supportata a livello decisionale, un importante supporto per migliorare i dati sulle emissioni (ottenute tramite approcci "bottom-up") che ogni paese è tenuto a presentare ogni anno nell'ambito della UNFCCC (Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui Cambiamenti Climatici). Tale attività rientra pienamente nell'ambito dell'IG<sup>3</sup>IS (Sistema Informativo Integrato Globale dei Gas Serra) della WMO, un'azione che mira a migliorare le capacità di quantificazione delle emissioni di gas serra per migliorare la qualità degli inventari di emissione attualmente in uso. Le osservazioni condotte a Mt. Cimone rivelano la chiara efficacia del Protocollo di Montreal nella mitigazione delle emissioni di sostanze attive dal punto di vista radiativo e dannose per l'O<sub>3</sub> stratosferico, mettendo nel contempo in evidenza alcune significative deviazioni dal completo rispetto del protocollo. La recente inclusione degli HFC fra le specie regolate dal Protocollo di Montreal rappresenta una concreta possibilità di ridurre le emissioni di questi potenti gas serra entro il 2040.

Misure di elevata qualità di O<sub>3</sub> e NM-VOC hanno permesso di mettere in evidenza tendenze in diminuzione per questi composti, in buon accordo con osservazioni simili condotte in siti remoti/di fondo Europei. Assieme alla diminuzione osservata per i valori medi del black carbon, questo sembrerebbe riflettere l'effetto delle misure messe in atto a livello regionale per la mitigazione di composti dannosi per la qualità dell'aria.

## 6. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Bigi A. e Ghermandi G. (2014) Long-term trend and variability of atmospheric PM10 concentration in the Po Valley, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, 4895-4907.
- Bonasoni P., Stohl A., Cristofanelli P. et al. (2000) Background ozone variations at Mt. Cimone Station. *Atmospheric Environment*, vol. 34, 5183-5189.
- Bonasoni P., Cristofanelli P., Calzolari F., et al. (2004) Aerosol-ozone correlations during dust transport episodes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4, 1201-1215.
- Carslaw D.C. e Ropkins K. (2012). Openair – an R package for air quality data analysis. *Environmental Modelling & Software*, vol. 27-28, 52-61.
- Carpenter L.J. e Reimann S. (Lead Authors) et al. (2014) Ozone-Depleting Substances (ODSs) and Other Gases of Interest to the Montreal Protocol, Chapter 1 in Scientific Assessment of Ozone Depletion, Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 55. Geneva: World Meteorological Organization.
- Colombo T., Santaguida R., Capasso A. et al. (2000) Biospheric influence on carbon dioxide measurements in Italy. *Atmospheric Environment*, vol. 34, 4963-4969.
- Cristofanelli P., Bonasoni P., Carboni G. et al. (2007) Anomalous high ozone concentrations recorded at a high mountain station in Italy in summer 2003. *Atmospheric Environment*, vol. 41, 1383-1394.
- Cristofanelli P., Marinoni A., Arduini J. et al. (2009) Significant variations of trace gas composition and aerosol properties at Mt. Cimone during air mass transport from North Africa – contributions from wildfire emissions and mineral dust. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, 4603-4619.
- Cristofanelli P., Fierli F., Marinoni A. et al. (2013) Influence of biomass burning and anthropogenic emissions on ozone, carbon monoxide and black carbon at the Mt. Cimone GAW-WMO global station (Italy, 2165 m a.s.l.). *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, 15-30.
- Cristofanelli P., Scheel H.-E., Steinbacher M. et al. (2015) Long-term surface ozone variability at Mt. Cimone WMO/GAW global station (2165 m a.s.l., Italy). *Atmospheric Environment*, vol. 101, 23-33.
- Duchi R., Cristofanelli P., Landi T.C. et al. (2016) Long-term (2002-2012) investigation of Saharan dust transport events at Mt. Cimone GAW global station, Italy (2165 m a.s.l.). *Elementa – Science of Anthropocene*, doi: 10.12952/journal.elementa.000085.
- Gilge S., Plass-Duelmer C., Fricke W., et al. (2010) Ozone, carbon monoxide and nitrogen oxides time series at four alpine GAW mountain stations in central Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, 12295-12316.
- Giostra U., Furlani F., Arduini J. et al. (2011) The determination of a regional atmospheric background mixing ratio for anthropogenic greenhouse gases: a comparison of two independent methods. *Atmospheric Environment*, vol. 45, 7396-7405.
- Grant A., Yates E.L., Simmonds P.G. et al. (2011) A five year record of high-frequency in situ measurements of non-methane hydrocarbons at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Measurement Techniques – Discussion*, vol. 4, 913-937.
- Graziosi F., Arduini J., Furlani F. et al. (2015) European emissions of HCFC-22 based on eleven years of high frequency atmospheric measurements and a Bayesian inversion method. *Atmospheric Environment*, vol. 112, 196-207.
- Graziosi F., Arduini J., Bonasoni P. et al. (2016) Emissions of carbon tetrachloride from Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, 12849-12859.
- Graziosi F., Arduini J., Furlani F. et al. (2017) European emissions of the powerful greenhouse gases hydrofluorocarbons inferred from atmospheric measurements and their com-

- parison with annual national reports to UNFCCC. *Atmospheric Environment*, vol. 158, 85-97.
- Henne S., Brunner D., Folini D. (2010) Assessment of parameters describing representativeness of air quality in-situ measurement sites. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, 3561-3581.
- Keller C.A., Hill M., Vollmer M.K. et al. (2012) European Emissions of Halogenated Greenhouse Gases Inferred from Atmospheric Measurements. *Environmental Science & Technology*, vol. 46, 217-225.
- Kleanthous S., Vrekoussis M., Mihalopoulos N. et al. (2014) On the temporal and spatial variation of ozone in Cyprus. *Science of the Total Environment*, vol. 476-477, 677-687.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (2013) Summary for Policymakers. In: Stocker T.F., Qin D., Plattner G.-K. et al. (eds) *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge and New York: Cambridge University Press.
- Lo Vullo E.L., Furlani F., Arduini J. et al. (2016a) Non-Methane Volatile Organic Compounds in the background atmospheres of a southern European mountain site (Mt. Cimone, Italy): annual and seasonal variability. *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 16, 581-592.
- Lo Vullo E., Furlani F., Arduini J. et al. (2016b) Anthropogenic non-methane volatile hydrocarbons at Mt. Cimone (2165 m a.s.l., Italy): Impact of sources and transport on atmospheric composition. *Atmospheric Environment*, vol. 140, 395-403.
- Lunt M.F., Rigby M., Ganesan A.L. (2015) Reconciling reported and unreported HFC emissions with atmospheric observations. *Proceedings of National Academy of Sciences USA*, vol. 112, 5927-593.
- Maione M., Giostra U., Arduini J. et al. (2013) Ten years of continuous observations of stratospheric ozone depleting gases at Monte Cimone (Italy) – Comments on the effectiveness of the Montreal Protocol from a regional perspective. *Science of the Total Environment*, vol. 445-446, 155-164.
- Maione M., Graziosi F., Arduini J. et al. (2014) Estimates of European emissions of methyl chloroform using a Bayesian inversion method. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, 9755-9770.
- Maione M. (2017) Non-CO<sub>2</sub> greenhouse gases. In: *High-Mountain Atmospheric Research – The Italian Mt. Cimone WMO/GAW Global Station (2165 m a.s.l.)*. Amsterdam: Springer.
- Monks P.S., Granier C., Fuzzi S. et al. (2009) Atmospheric composition change – global and regional air quality. *Atmospheric Environment*, vol. 43, 5268-5350.
- Parrish D.D., Law K.S., Staehelin J. et al. (2012) Long-term changes in lower tropospheric baseline ozone concentrations at northern mid-latitudes. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, 11485-11504.
- Petzold A., Kramer H., Schonlinner M., et al. (2002) Continuous measurement of atmospheric black carbon using a multi-angle absorption photometer. *Environmental Sciences and Pollution Research*, vol. 4, 78-82.
- Pey J., Querol X., Alastuey A. et al. (2013). African dust outbreaks over the Mediterranean Basin during 2001-2011: PM10 concentrations, phenomenology and trends, and its relation with synoptic and mesoscale meteorology. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, 1395-1410.
- Putaud J.P., Van Dingenen R., Dell'Acqua A., et al. (2004) Size-segregated aerosol mass closure and chemical composition in Monte Cimone (I) during MINATROC. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 4, 889-902.
- Putaud J.P., Cavalli F., Martins dos Santos S. et al. (2014) Long-term trends in aerosol optical characteristics in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, 9129-9136.
- Putero D. and Landi T. (2017) Statistical Analysis of Essential Climate Variables (ECVs) at Mt. Cimone. In: *High-Mountain Atmospheric Research – The Italian Mt. Cimone WMO/GAW Global Station (2165 m a.s.l.)*. Amsterdam: Springer.
- Saliba M., Ellul R., Camilleri L. et al. (2008) A 10-year study of background surface ozone concentrations on the island of Gozo in the Central Mediterranean. *Journal Atmospheric Chemistry*, vol. 60, 117-135.
- Zauli -Sajani S., Miglio R., Bonasoni P. et al. (2011) Saharan dust and daily mortality in Emilia-Romagna (Italy). *Occupational and Environmental Medicine*, vol. 68, 446-451.
- Simmonds P.G., O'Doherty S., Derwent R.G. et al. (2004) AGAGE observations of methyl bromide and methyl chloride at the Mace Head, Ireland and Cape Grim, Tasmania, 1998-2001. *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 47 (3), 243-69.
- Stohl A., Wotawa G., Seibert P., et al. (1995) Interpolation errors in wind fields as a function of spatial and temporal resolution and their impact on different types of kinematic trajectories. *Journal of Applied Meteorology*, vol. 34, 2149-2165.
- Stohl A., Seibert P., Arduini J. et al. (2009) An analytical inversion method for determining regional and global emissions of greenhouse gases: Sensitivity studies and application to halocarbons. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, 1597-1620.

## RINGRAZIAMENTI

Il CNR-ISAC sentitamente ringrazia l'Aeronautica Militare Italiana ed il CAMM di Monte Cimone-Sestola per l'indispensabile supporto logistico che rende possibile l'attività di ricerca scientifica svolta presso l'Osservatorio "O. Vittori" di Monte Cimone. Le attività di osservazione dei composti inquinanti e climalteranti svolte dal CNR-ISAC e dall'Università di Urbino a Monte Cimone sono in parte finanziate dal progetto di Interesse Nazionale NextDATA (MIUR) e dal progetto H2020 AC-TRIS-2. Gli assegni di ricerca di Davide Putero, Luca Naitza e Douglas Orsini sono finanziati dal progetto di Interesse Nazionale NextDATA.



# INGEGNERIA DELL'AMBIENTE

per il 2018 è sostenuta da:



Veolia Water Technologies Italia S.p.A.



INGEGNERIA  
DELL'AMBIENTE



N. 1/2018



**UNICALCE**

*Innoviamo la tradizione*



**RICREA**

CONSORZIO NAZIONALE RICICLO  
E RECUPERO IMBALLAGGI ACCIAIO



**ecopneus**

il futuro dei pneumatici fuori uso, oggi



**EchOsid**

Ingegneria e Impianti srl

**STADLER®**

STADLER ITALIA S.r.l.



**ALLEGRI**  
ecologia  
trattamento acque



**comieco**

Consorzio Nazionale Recupero e Riciclo  
degli Imballaggi a base Cellulosica



**PASSAVANT**  
IMPIANTI

progettazione e costruzione impianti trattamento acque, fanghi e rifiuti



**SEAM**  
engineering

l'acqua e l'ambiente

www.ingegneria  
dellambiente.net

