

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea in Fisica

Monitoraggio di CO_2 e CH_4 presso il "Centro
Aeronautica Militare di Montagna" sulla vetta del
Monte Cimone.

Relatore:

Dott. Federico Porcù

Presentata da:

Cecilia Magnani

Correlatori:

T.Col. Antonio Vocino
Ten. Luigi Caracciolo di
Torchiarolo

Anno Accademico 2017/2018

A Maria Elisa, mia amata nonna

Abstract

Questo elaborato di tesi si concentra sull'analisi del complesso lavoro di monitoraggio e studio dei gas ad effetto serra, in particolare anidride carbonica (CO_2) e metano (CH_4), effettuato dal *CAMM* (*Centro Aeronautica Militare di Montagna*), stazione operativa del Servizio Meteorologico dell'Aeronautica Militare di Sestola (Mo).

Tramite un particolare *Greenhouse Gas Analyzer*, il *PICARRO G2301*, che sfrutta la tecnologia *CRDS* (*Cavity Ring Down Spectroscopy*), viene garantito il monitoraggio delle sole caratteristiche spettrali di interesse. La *CRDS* è una tecnica basata su un principio di misurazione della velocità di decadimento esponenziale dell'intensità luminosa di un laser all'interno di una cavità anulare. Gli studi effettuati a questo proposito risultano fondamentali in un contesto climatico, ma anche sociale e politico, attualmente critico. L'aumento delle concentrazioni di gas serra, influenzato dalle sorgenti di natura antropica, è un fattore determinante dell'aumento dell'effetto serra e quindi del conseguente incremento della temperatura media globale, che potrebbe condurre ad ingenti conseguenze climatiche.

Il *CAMM* è la seconda stazione al mondo ritenuta di rilevanza globale dall'Organizzazione Meteorologica Mondiale (*WMO*), all'interno del programma *GAW* (*Global Atmosphere Watch*); dal 1979 la stazione effettua misure a campionamento continuo delle concentrazioni di anidride carbonica, possiede quindi 40 anni di misure che compongono la più lunga serie storica d'Europa, da cui si può dedurre in maniera evidente il costante progressivo aumento della concentrazione di tale gas nell'atmosfera. Dagli ultimi risultati, in particolare, il tasso di crescita annuale per il Monte Cimone risulta superiore a 1.81 ppm/anno, andamento sovrapponibile ai relativi dati registrati dalle altre stazioni del *GAW*, conferma dell'estrema valenza e rappresentatività globale della stazione.

Indice

Introduzione	5
1 Trasferimento radiativo nel sistema Terra-Sole	7
1.1 Spettro di radiazione	7
1.2 Radiazione di corpo nero	9
1.2.1 <i>Legge di Planck</i>	9
1.2.2 <i>Legge di Stefan-Boltzmann</i>	10
1.2.3 <i>Legge di Wien</i>	10
1.2.4 <i>Proprietà radiative dei corpi reali</i>	11
1.3 Assorbimento e Scattering	12
1.3.1 <i>Assorbimento</i>	13
1.3.2 <i>Scattering</i>	13
1.3.3 <i>Estinzione</i>	14
1.4 Bilancio Energetico	15
1.4.1 <i>Radianza Solare</i>	15
1.4.2 <i>Assorbimento ed emissione terrestre</i>	15
1.4.3 <i>Equilibrio radiativo medio-globale atmosferico</i>	16
1.5 Effetto Serra	17
1.5.1 <i>Gas Serra</i>	19
1.5.2 <i>Riscaldamento globale</i>	20
1.6 Monitoraggio	21
1.6.1 <i>Strategie politiche per il controllo delle emissioni</i>	22
1.6.2 <i>Global Atmosphere Watch (GAW)</i>	23
1.6.3 <i>Strumenti di misura dei GHG</i>	24
2 C.A.M.M. - Centro Aeronautico Militare di Montagna-Monte Cimone	27
2.1 Misure di CO_2 e CH_4 del C.A.M.M.	28
2.2 PICARRO G2301	29
2.2.1 <i>CRDS - Cavity Ring Down Spectroscopy</i>	31
2.2.2 <i>Calibrazione</i>	34
2.2.3 <i>Test della goccia d'acqua</i>	38

3	Dati e Risultati	42
3.1	Dati	42
3.2	Risultati	44
3.2.1	<i>Risultati CAMM: Gennaio 2019</i>	45
	Conclusione	49
	Bibliografia	49
	<i>Ringraziamenti</i>	51

Introduzione

Il *Centro Aeronautica Militare di Montagna (CAMM)* del Monte Cimone è coinvolto in misurazioni ambientali che sono di estrema importanza nel campo della qualità dell'aria e del riscaldamento globale, oltre che svolgere le misurazioni necessarie per la meteorologia operativa. La stazione operativa sul Monte Cimone, in particolare, esegue misurazioni di: concentrazione di CO_2 e CH_4 nell'atmosfera, quantità di ozono totale, radiazione ultravioletta (UV), radiazione solare globale, durata della luce solare e campionamento delle precipitazioni. Le misurazioni delle concentrazioni dei gas ad effetto serra effettuate presso la stazione del *CAMM*, in particolare, forniscono un contributo fondamentale al monitoraggio della composizione chimica dell'atmosfera. Un'attività che mette a disposizione della comunità scientifica e pubblica informazioni fondamentali atte ad individuare le cause dei cambiamenti atmosferici e climatici, attribuendo le variazioni dei gas inquinanti ad attività naturali o antropiche e perciò fornendo le basi per i provvedimenti politici a tutela della salute dell'atmosfera.

Per la stesura di questo elaborato ho avuto l'opportunità di collaborare con il Comando della Stazione dell'Aeronautica Militare di Sestola, mio paese di origine, che mi ha permesso di visitare la stazione operativa sul Monte Cimone e di verificare in modo diretto il vasto lavoro di monitoraggio che viene svolto. Il Monte Cimone (2165 m s.l.m.) è la vetta più alta dell'Appennino settentrionale. Per accedere alla stazione operativa dalla base del monte è necessario percorrere un tunnel di 260 m, quasi orizzontale, che porta all'interno della montagna, dove, tramite una funicolare sotterranea, si sale da una quota di 1879 m s.l.m. a 2115 m s.l.m., con una pendenza del 60%. Successivamente, tramite altri due ascensori interni si giunge alla stazione sulla cima dove si colloca la sede operativa dell'Aeronautica Militare, assieme all'osservatorio climatico Ottavio Vittori dell'istituto *ISAC* del *Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR)*.

Durante la visita ho avuto l'opportunità di osservare il lavoro che viene effettuato in campo meteorologico per le previsioni e per la navigazione aerea, ma soprattutto di studiare il settore addetto al campionamento ed all'analisi dei gas ad effetto serra sopra indicati. In particolare, ho avuto l'opportunità di interagire con lo strumento oggetto dei miei studi, potendo comprendere al meglio il suo funzionamento.

Le conoscenze acquisite tramite questa esperienza mi hanno dunque permesso di po-

ter esporre, in questo elaborato, un percorso progressivo dai principi alla base dei processi atmosferici di interesse fino all'analisi specifica del lavoro svolto dal *CAMM* e dei suoi risultati.

Nel primo capitolo di questo elaborato, si è impostata un'introduzione sui principi basilari del trasferimento radiativo in atmosfera. Allo scopo di illustrare la situazione di equilibrio termico che caratterizza il sistema Terra - atmosfera e, in particolare, il funzionamento del noto effetto serra e le sue possibili implicazioni climatiche, in relazione alle concentrazioni dei gas ad effetto serra, rendendo chiaro il motivo della necessità di un loro accurato monitoraggio.

Nel secondo capitolo, si è posta l'attenzione sulle attività specifiche svolte dal *CAMM* nelle misurazioni ambientali dei componenti minori in atmosfera tramite l'analizzatore *PICARRO G2301*. Di quest'ultimo si è analizzata la tecnica *Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)*, alla base del suo funzionamento, e le modalità di calibrazione necessarie ad una corretta misurazione delle concentrazioni dei gas.

Nel terzo ed ultimo capitolo, si sono dettagliate le procedure standard di selezione dei dati ottenuti dallo strumento al fine di ottenere le corrette misure di fondo dei gas di interesse. Infine, sono stati riportati e commentati i risultati ottenuti recentemente dall'Aeronautica Militare, messi a disposizione nel loro sito ufficiale.

Capitolo 1

Trasferimento radiativo nel sistema Terra-Sole

Il trasferimento radiativo è il processo alla base del meccanismo di scambio energetico, sotto forma di radiazione elettromagnetica, tra atmosfera, superficie terrestre e spazio.

1.1 Spettro di radiazione

La radiazione elettromagnetica è costituita da onde elettromagnetiche che si propagano alla velocità della luce, ed è caratterizzata da una lunghezza d'onda ed una frequenza legate dalla seguente relazione:

$$\tilde{\nu} = \frac{c}{\lambda} \quad (1.1)$$

In tal modo la quantità di energia dell'onda elettromagnetica di radiazione risulta inversamente proporzionale alla lunghezza d'onda.

Specificatamente definiamo l'*intensità monocromatica* (o *radianza monocromatica*) l'energia trasportata dalla radiazione elettromagnetica in una specifica direzione, la quale attraversa una data unità di area nell'unità di tempo, ad una specifica lunghezza d'onda. Tale grandezza è nota con il simbolo: I_λ . L'intensità monocromatica integrata in un range definito dello spettro delle lunghezze d'onda è definita solamente *intensità* (o *radianza*):

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda d\lambda \quad (1.2)$$

Si definisce inoltre, la cosiddetta *densità di flusso monocromatico* (o *irradianza monocromatica*), espressa con il simbolo F_λ , la misura della velocità di trasferimento di energia per unità di superficie di una radiazione orientata con una determinata lunghezza d'onda. La densità di flusso si dice *incidente* se la radiazione incontra una superficie, ed in tal caso:

$$F_\lambda = \int_{2\pi} I_\lambda \cos \theta \, d\omega \quad (1.3)$$

dove l'integrale è esteso a tutto l'emisfero dell'angolo solido sul piano, $d\omega$ rappresenta un arco solido elementare e θ è l'angolo tra la radiazione incidente e la normale alla superficie. La quantità di irradianza trasportata dalla radiazione elettromagnetica, nello specifico, è descritta da una grandezza vettoriale denominata *Vettore di Poynting* indicato con \vec{S} . Tale viene definito come il prodotto vettoriale tra i vettori campo elettrico e campo magnetico nella materia:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{B} \quad (1.4)$$

il quale è, perciò, perpendicolare ai vettori dei due campi e concorde alla direzione di propagazione della radiazione.

La radiazione elettromagnetica si estende su tutto lo spettro elettromagnetico, ossia l'insieme continuo di tutte le lunghezze d'onda o frequenze che può assumere (Figura 1).

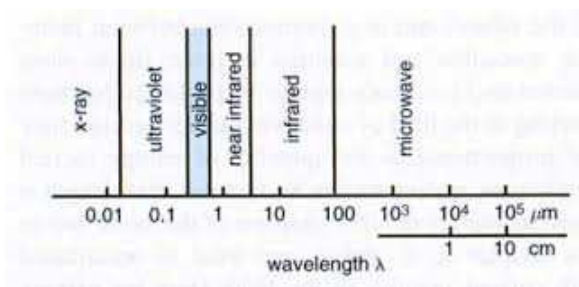


Figura 1: Spettro elettromagnetico [J.M. Wallace e P.V.Hobbs, *Atmospheric Science*, 2006, p. 114].

La parte più significativa dello spettro, dal punto di vista atmosferico, è compresa tra l'ultravioletto e il vicino infrarosso, ciò ci permette in particolare di spartire lo spettro elettromagnetico di interesse in due intervalli di lunghezze d'onda distinti:

- Radiazione ad onda corta (*short-wave radiation*) che si riferisce all'energia associata alla radiazione solare, corrispondente ad un intervallo di lunghezze d'onda tra 0.1 a 4 μm .
- Radiazione ad onda lunga (*long-wave radiation*) che si riferisce alla banda che comprende la maggior parte della radiazione emessa dalla superficie terrestre, corrispondente all'intervallo di lunghezze d'onda tra 4 e 100 μm .

1.2 Radiazione di corpo nero

Tutta la materia emette e assorbe energia sotto forma di radiazione elettromagnetica, il cui studio si basa sul comportamento di un corpo ideale, il *corpo nero*: superficie che assorbe completamente tutta la radiazione incidente a tutte le lunghezze d'onda, tale corpo è un emettitore perfetto che emette radiazione in ogni direzione. A fondamento della comprensione dei fenomeni radiativi atmosferici si pongono le leggi di radiazione di corpo nero, in particolare la *Legge di Planck*, la *Legge di Stefan-Boltzmann* e la *Legge di Wien*.

1.2.1 Legge di Planck

Nel 1900, M. Planck¹ introduce la visione quantistica dell'energia, che risulta dipendere dalla frequenza della radiazione in modo quantizzato secondo la formula:

$$E = h\nu \quad (1.5)$$

La Legge di Planck determina la radianza monocromatica $B_\lambda(T)$ emessa da un corpo nero alla temperatura T. Tale quantità è ottenuta sperimentalmente ed equivale a:

$$B_\lambda(T) = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{\pi(e^{c_2/\lambda T} - 1)} \quad (1.6)$$

ove $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{Js}$ è la costante di Planck, $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$ è la costante di Boltzmann e i due coefficienti valgono $c_1 = 2hc^2 = 3.74 \cdot 10^{-16} \text{Wm}^2$ e $c_2 = \frac{hc}{k} = 1.45 \cdot 10^{-2} \text{mK}$.

La peculiarità della radianza di corpo nero è di essere isotropa, ovvero emessa uniformemente in tutte le direzioni. Inoltre, tramite tale legge possiamo dedurre tutte le leggi fondamentali per lo studio del corpo nero, tra cui le seguenti.

¹**Max Planck** (1858-1947) fisico tedesco. Professore di fisica all'università di Kiel e all'università di Berlino. Giocò un ruolo fondamentale nello sviluppo della teoria quantistica. Ricevette il Premio Nobel nel 1918.

1.2.2 Legge di Stefan-Boltzmann

La Legge di Stefan-Boltzmann², scoperta sperimentalmente negli ultimi decenni del 1800, afferma la diretta proporzionalità dell'irradianza totale emessa da un corpo nero, ottenuta integrando la funzione di Planck su tutte le lunghezze d'onda, con la quarta potenza della temperatura di equilibrio del corpo, cioè:

$$F = \sigma T^4 \quad (1.7)$$

con σ costante di Stefan-Boltzmann, che equivale a $5.67 \cdot 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}$. La forte dipendenza della radianza emessa dalla temperatura spiega la grande differenza tra gli spettri di emissione solare e della superficie terrestre. Ciò è dovuto al fatto che il Sole irradia nello spazio in modo approssimabile ad un corpo nero con temperatura dell'ordine di 6000 K, mentre la temperatura di emissione della terra può essere assunta attorno ai 255 K (Figura 2).

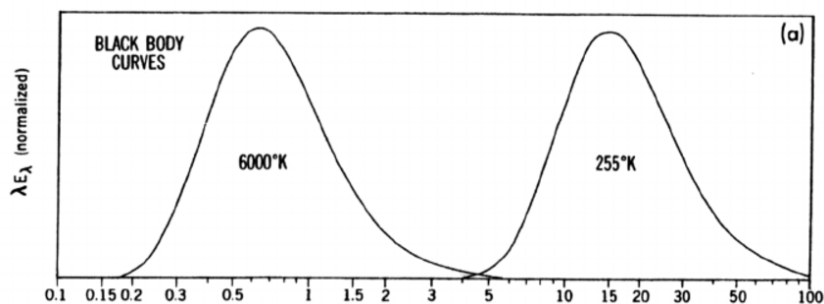


Figura 2: Rappresentazioni delle curve di corpo nero relative alla radiazione solare (onda corta) e alla radiazione terrestre (onda lunga) in scala logaritmica.

1.2.3 Legge di Wien

La Legge di Wien, anche conosciuta come legge dello spostamento, fu elaborata nel 1893 da W.Wien³, ed esprime la relazione tra la lunghezza d'onda a cui l'emissione è massima e la temperatura di corpo nero. In particolare differenziando e ponendo uguale a zero la legge di Planck, quindi la radianza di corpo nero, si ottiene la lunghezza d'onda alla quale risulta massima l'emissione di corpo nero. La funzione di Planck risulta infatti

²**Joseph Stefan** (1835-1893) fisico austriaco. Professore di fisica all'università di Vienna. Diede origine alla teoria della diffusione dei gas e svolse lavori fondamentali sulla teoria della radiazione.

³**Wilhelm Wien** (1864-1925) fisico tedesco. Ricevette il Premio Nobel nel 1911 per la scoperta (nel 1893) della legge di spostamento a cui successivamente fu attribuito il suo nome. Inoltre fece la prima determinazione approssimativa della lunghezza d'onda dei raggi X.

regolare e con un solo massimo, la cui posizione nello spettro dipende dalla temperatura:

$$\lambda_{max} = \frac{2897}{T} \quad (1.8)$$

Quindi il picco della funzione di Planck si sposta verso lunghezze d'onda minori all'aumentare della temperatura del corpo nero che emette. In tal modo la T di un corpo può essere stimata misurando la lunghezza d'onda corrispondente al massimo dello spettro di emissione. Allo stesso modo possiamo anche dedurre che, in base alla temperatura effettiva di emissione, la radiazione solare è concentrata nelle regioni del visibile e del vicino infrarosso dello spettro, mentre la radiazione emessa dalla Terra e dall'atmosfera è confinata largamente nell'infrarosso.

1.2.4 *Proprietà radiative dei corpi reali*

I corpi reali, diversamente dal corpo nero ideale, possono, oltre che assorbire, trasmettere o riflettere la radiazione elettromagnetica. Tuttavia, la comprensione del loro comportamento vede le basi sempre nelle leggi radiative di corpo nero.

La radiazione emessa da un corpo reale in particolare differisce da quella emessa da un corpo nero con eguale temperatura. Pertanto, si definisce la cosiddetta emissività monocromatica ε_λ , ossia la frazione di intensità monocromatica di radiazione emessa da un corpo reale rispetto alla radianza di corpo nero:

$$\varepsilon_\lambda = \frac{I_\lambda (emessa)}{B_\lambda(T)} \quad (1.9)$$

Tale relazione ci permette quindi di quantificare l'approssimazione dell'emissione della sorgente reale rispetto a quella di corpo nero alle differenti lunghezze d'onda.

Analogamente possiamo definire ulteriori proprietà dei corpi rispetto all'interazione tra materia e radiazione, quali l'assorbanza a_λ , la riflettanza R_λ e la trasmittanza T_λ , come le frazioni di radiazione elettromagnetica incidente che il corpo, rispettivamente, assorbe, riflette o trasmette. Tali quantità sono quindi espresse in relazione all'intensità di radiazione incidente:

$$a_\lambda = \frac{I_\lambda (assorbita)}{I_\lambda (incidente)} \quad (1.10)$$

$$R_\lambda = \frac{I_\lambda (riflessa)}{I_\lambda (incidente)} \quad (1.11)$$

$$T_\lambda = \frac{I_\lambda \text{ (assorbita)}}{I_\lambda \text{ (incidente)}} \quad (1.12)$$

Inoltre, il principio di conservazione dell'energia implica che nella radiazione di un materiale omogeneo varrà la seguente relazione:

$$a_\lambda + R_\lambda + T_\lambda = 1 \quad (1.13)$$

Nel 1859 Kirchhoff⁴, su considerazioni termodinamiche, stabilisce che alla stessa lunghezza d'onda, in ogni corpo reale all'equilibrio termico, l'emissività risulta uguale all'assorbanza:

$$\varepsilon_\lambda = a_\lambda \quad (1.14)$$

Perciò, in termini qualitativi i materiali che si comportano come forti assorbitori ad una data lunghezza d'onda, risultano essere anche ottimi emettitori, viceversa per i deboli assorbitori ed emettitori.

Inoltre, il principio di conservazione dell'energia, per corpi reali all'equilibrio termodinamico, può assumere la forma:

$$\varepsilon_\lambda + R_\lambda + T_\lambda = 1 \quad (1.15)$$

1.3 Assorbimento e Scattering

Nello studio degli effetti della radiazione elettromagnetica all'interno dell'atmosfera è necessario evidenziare il comportamento della radiazione nell'interazione tra fotoni (onde elettromagnetiche) e la materia radiativamente attiva (aerosol, gas, idrometeore, superficie) presente nel sistema Terra-atmosfera. In particolare, la propagazione della radiazione solare attraverso l'atmosfera è influenzata da due processi: l'assorbimento e lo scattering.

Nel passaggio della radiazione elettromagnetica attraverso uno strato di atmosfera una frazione dell'energia viene assorbita dai costituenti atmosferici, mentre un'altra frazione di energia subisce il cosiddetto processo di scattering, ossia viene diffusa in tutte le direzioni.

Di seguito verranno illustrati i processi nel dettaglio dal punto di vista qualitativo.

⁴**Gustav Kirchhoff** (1824-1887) fisico tedesco. Professore all'università di Breslan. In aggiunta al suo lavoro sulle radiazioni egli fece scoperte fondamentali nei campi riguardanti l'elettricità e la spettroscopia. Scoprì inoltre il Cesio e l'Iridio.

1.3.1 *Assorbimento*

Nel processo di assorbimento parte dell'energia del fascio di radiazione incidente viene trasformata in energia interna delle particelle, che potrà poi essere emessa dalla particella stessa, in seguito ad un decadimento. A seconda del tipo di spettro risultante, l'assorbimento si dice *continuo* o *selettivo*:

- L'assorbimento continuo avviene tramite fenomeni di fotodissociazione e fotoionizzazione e si presenta con continuità a partire da una frequenza di soglia caratteristica delle particelle coinvolte, corrispondente all'energia di legame. In tali processi è generalmente coinvolta la radiazione più energetica, ossia quella con lunghezza d'onda inferiore.
- Nell'assorbimento selettivo, invece, l'energia della radiazione non è abbastanza intensa da produrre i precedenti fenomeni, ma viene assorbita variando lo stato energetico della particella. Tali spettri si presentano sotto forma di linee spettrali di assorbimento, o bande energetiche, separate da gaps dove il materiale è trasparente alla radiazione incidente.

1.3.2 *Scattering*

Il processo di scattering descrive la diffusione della radiazione solare incidente attraverso l'atmosfera: una particella, nell'interazione con un'onda elettromagnetica le sottrae una frazione di energia che viene irradiata in ogni direzione, secondo una funzione dipendente dall'angolo. Il tipo di processo diffusivo dipende, in particolare, dal rapporto tra la lunghezza d'onda del fascio incidente e le dimensioni della particella. Il valore di tale rapporto, detto *parametro di Mie* e corrispondente all'espressione $\chi = \frac{2\pi r}{\lambda}$, permette di distinguere inoltre i vari tipi di scattering:

Scattering di Rayleigh ($\chi \ll 1$)

Quando le dimensioni delle molecole di gas sono molto inferiori alla lunghezza d'onda abbiamo lo *Scattering di Rayleigh*⁵, che ha quindi massima efficacia con le radiazioni ad onda corta (ultravioletta). Secondo questo modello, la predominanza di tali lunghezze d'onda minori nella radiazione diffusa è responsabile del colore blu del cielo diurno ($\lambda_{blu} = 0.47\mu\text{m}$) e rosso al tramonto.

Scattering di Mie ($0.1 \leq \chi \leq 50$)

Quando le dimensioni delle particelle diventano comparabili con la lunghezza d'onda del-

⁵**John William Strutt Rayleigh**(1842-1919) fisico britannico. Professore all'università di Cambridge. Ricevette il Premio Nobel nel 1904. Da lui prende il nome il cratere lunare Rayleigh.

la radiazione incidente, diviene predominante lo *Scattering di Mie*⁶, il quale tipicamente interessa l'interazione elettromagnetica nel visibile con aerosols, vapor acqueo e particelle di nebbia, fumo, smog e polvere.

Scattering Geometrico ($\chi \geq 50$)

Nel caso in cui le dimensioni delle particelle fossero ancora maggiori rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente, si entrerà nel regime dello *Scattering Geometrico*, descritto dalle leggi dell'ottica geometrica. In questo regime di scattering, che coinvolge particelle di grandi dimensioni, possono avere luogo fenomeni ottici.

1.3.3 *Estinzione*

L'effetto combinato di scattering e assorbimento delle radiazioni da parte delle molecole di gas, degli aerosol e degli elementi di nube presenti in atmosfera, contribuisce all'estinzione della radiazione solare e terrestre. Perciò la radiazione solare subisce un'attenuazione, in relazione all'intensità della radiazione stessa, alla concentrazione e all'efficacia di gas radiativamente attivi, che segue un andamento esponenziale decrescente, con la lunghezza della traiettoria percorsa dal fascio, dato dalla legge di *Bouguer*⁷-*Lambert*⁸-*Beer*⁹:

$$I_\lambda = I_\lambda^\infty e^{-\tau_\lambda \sec\theta} \quad (1.16)$$

dove I_λ^∞ è l'intensità di radiazione incidente al top dell'atmosfera e I_λ è l'intensità della radiazione trasmessa alla superficie e $\tau_\lambda = \int_z^\infty k_\lambda(ex) dz$ è lo *spessore ottico*. In particolare, $k_\lambda(ex)$ è il coefficiente di estinzione (m^{-1}), rappresenta l'effetto combinato di scattering ed assorbimento e corrisponde alla somma dei relativi due coefficienti di assorbimento e scattering:

$$k_\lambda(ex) = k_\lambda(scatt) + k_\lambda(ass) \quad (1.17)$$

I valori di tutti i coefficienti appena introdotti dipendono dalla lunghezza d'onda, quindi dal materiale attraversato dalla radiazione, e dalla densità del materiale stesso.

⁶**Gustav Mie**(1868-1957) fisico tedesco. Introdusse gli studi fondamentali dello scattering elettromagnetico e della teoria cinetica.

⁷**Pierre Bouguer**(1698-1758) fu premiato con il Gran Premio dell'Accademia delle scienze per i suoi studi sull'architettura navale e per le sue osservazioni delle stelle e sulla declinazione magnetica in mare. Fu il primo a misurare la densità della terra usando la deflessione di un filo di piombo dovuta all'attrazione di una montagna.

⁸**Johann Heinrich Lambert**Lambert (1728-1777) matematico, astronomo, fisico e filosofo svizzero-tedesco. Dimostrò l'irrazionalità del π e fece la prima indagine sistematica di una funzione iperbolica, oltre ad ulteriori studi sul calore e la luce.

⁹**August Beer**(1825-1863) fisico tedesco noto per il suo lavoro nel campo dell'ottica.

1.4 Bilancio Energetico

La radiazione solare assorbita dall'atmosfera e dalla superficie terrestre è l'unica fonte energetica che alimenta il sistema climatico del pianeta. In particolare, l'atmosfera, esposta al flusso di energia proveniente dal sole, ne assorbe la radiazione e, in seguito all'interazione con la superficie terrestre, emette una propria radiazione nello spazio in modo tale che il sistema Terra-Sole risulti in equilibrio radiativo.

In tempi lunghi rispetto ai tempi di controllo della redistribuzione dell'energia, il sistema può quindi considerarsi vicino all'equilibrio. Tale è il principio alla base della stima della temperatura media a lungo termine del pianeta.

1.4.1 *Radianza Solare*

Il sole emette un flusso pressochè costante di energia denominato luminosità (W_0) che corrisponde a $W_0 = 3.9 \cdot 10^{26}$ W. Assumendo che tale radiazione elettromagnetica sia isotropica e che non vi sia attenuazione tra il Sole e la Terra, possiamo, inoltre, ottenere la densità di flusso media, ossia l'irradianza dell'energia solare. Per la distanza media Sole-Terra, corrispondente a 1 u.a., otterremo quindi:

$$S = \frac{W_0}{4\pi d^2} = 1368 \text{ Wm}^{-2} \quad (1.18)$$

ove d è la distanza media Terra-Sole ed S è denominata *costante solare*. Definiamo così la *Irradianza Solare Totale* come l'irradianza solare S alla cima dell'atmosfera per unità di area perpendicolare ai raggi solari.

1.4.2 *Assorbimento ed emissione terrestre*

In generale un pianeta intercetta un flusso di radiazione ad onda corta, corrispondente all'irradianza solare S per una relativa area πr^2 (con r raggio del pianeta), posta perpendicolarmente al flusso. Nello specifico, non tutta la radiazione solare viene assorbita: una frazione di irradianza intercettata dal pianeta viene riflessa nello spazio dalla superficie e dalle componenti atmosferiche del pianeta, ed è denominata albedo planetaria α . Perciò la frazione assorbita dalla superficie corrisponderà all'espressione: $(1 - \alpha)S$, dove abbiamo sfruttato la conservazione dell'energia, ammettendo che il pianeta sia opaco alla radiazione. La radiazione emessa dalla superficie e dall'atmosfera del pianeta, invece, corrisponde ad una radiazione di onda lunga, la quale è considerata uniforme e può essere rappresentata tramite la Legge di Stefan-Boltzmann. Essa corrisponde infatti a, assumendo un emettitore perfetto a temperatura T : σT^4 .

Per mantenere l'equilibrio termico del sistema, la potenza di onda corta assorbita deve uguagliare la potenza di onda lunga riemessa nello spazio alla stessa velocità. Quindi eguagliando le espressioni relative alla radiazione assorbita ed emessa, otteniamo

l'equazione dell'equilibrio termico:

$$(1 - \alpha)S\pi r^2 = 4\pi r^2 \sigma T_e^4 \quad (1.19)$$

Naturalmente va notato che, mentre la radiazione solare viene intercettata solo da un disco di area πr^2 , l'emissione terrestre avviene su tutta la superficie sferica, ossia $4\pi r^2$. dove T_e rappresenta la *temperatura di corpo nero* del pianeta, la quale permette di stimare la sua effettiva temperatura di emissione.

1.4.3 *Equilibrio radiativo medio-globale atmosferico*

Attraverso un modello rappresentativo dei vari processi di trasferimento radiativo nel sistema Sole-Terra (Figura 3) nella loro totalità, si ha un'idea globale dei parametri da considerare per lo studio dell'equilibrio del sistema climatico e della distribuzione dell'energia solare lungo la superficie terrestre.

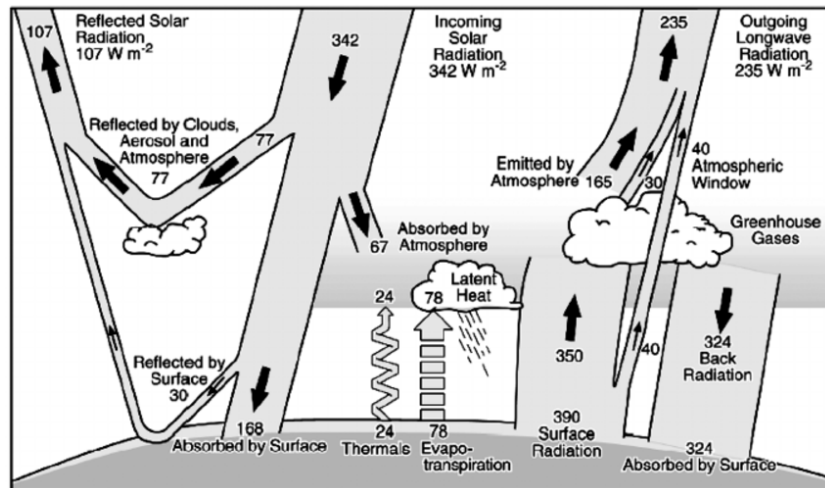


Figura 3: Schema rappresentativo del bilancio energetico medio-globale atmosferico [J. T. Kiehl e K. Trenberth, 1997]

Del flusso di radiazione incidente totale alla sommità dell'atmosfera, corrispondente a circa $342 W m^{-2}$, di questa quantità di energia $107 W m^{-2}$, approssimativamente il 30% è riflesso nello spazio a causa dell'albedo planetaria, mentre $235 W m^{-2}$ sono assorbiti dal sistema terra-atmosfera.

In particolare, circa il 20% ($67 W m^{-2}$) è assorbito dall'atmosfera:

- $47 W m^{-2}$ da vapore, nuvole e ozono;

- 20 Wm^{-2} dalle nuvole.

Mentre circa il 50 % (168 Wm^{-2}) è assorbito dalla superficie terrestre; un'uguale quantità di energia deve essere emessa dalla superficie stessa per mantenere l'equilibrio termico. Nello specifico vengono riemessi 390 Wm^{-2} di radiazione ad onda lunga, un valore molto inferiore rispetto alla radiazione di onda corta assorbita. A controbilanciare tale energia in eccesso vi sono 324 Wm^{-2} di radiazione ad onda lunga emessa dall'atmosfera ed assorbita dalla superficie terrestre (fenomeno comunemente conosciuto come *effetto serra*).

Nel bilancio finale risulterà perciò un'eccedenza di 102 Wm^{-2} , rappresentante il trasferimento netto di energia radiativa alla superficie, ossia il riscaldamento radiante della superficie. Tale quantità, per avere effettivo equilibrio radiativo, deve essere bilanciata attraverso il trasferimento di *calore sensibile* (24 Wm^{-2} per conduzione) e *calore latente* (78 Wm^{-2} per raffreddamento evaporativo degli oceani) dell'atmosfera.

Anche il bilancio radiativo intrinseco dell'atmosfera deve essere all'equilibrio termico, essa riceve 67 Wm^{-2} direttamente attraverso la radiazione solare ad onda corta. In aggiunta riceve la quantità di energia in onda lunga emessa dalla superficie terrestre (390 Wm^{-2}) della quale tuttavia, ne assorbe solo 350 Wm^{-2} attraverso nuvole, vapore acqueo, CO_2 , CH_4 e aerosol. I restanti 40 Wm^{-2} attraversano liberamente l'atmosfera e vengono riemessi nello spazio.

Ulteriormente l'atmosfera perde 324 Wm^{-2} attraverso l'emissione della radiazione ad onda lunga sulla superficie terrestre e 195 Wm^{-2} vengono emessi nello spazio (30 Wm^{-2}) dalle nuvole e (165 Wm^{-2}) da vapore acqueo, CO_2 e altri componenti minori.

Anche in questo caso otteniamo un flusso netto radiativo di energia dell'atmosfera corrispondente a 102 Wm^{-2} che rappresenta il raffreddamento radiativo dell'atmosfera bilanciato dal trasferimento di calore sensibile e latente dalla superficie terrestre.

1.5 Effetto Serra

Riprendendo il semplice modello introdotto precedentemente, assumendo un'irradianza di onda corta che corrisponde a $S = 1368 \text{ Wm}^{-2}$ e un'albedo del 30%, si ottiene una temperatura superficiale terrestre di equilibrio $T_e = 255 \text{ K}$, che però risulta di 30 K più fredda rispetto alla temperatura media globale osservata vicino alla superficie, $T_s = 288 \text{ K}$. In tal senso quindi, la temperatura della superficie terrestre non rispecchia quella di corpo nero in equilibrio con la radiazione solare incidente. Questa discrepanza si deve alla presenza dell'atmosfera terrestre e ai modi differenti con cui essa interagisce con la radiazione, che non sono stati esplicitati nel modello.

In particolare, l'atmosfera terrestre risulta essere trasparente alla radiazione solare di onda corta e alla radiazione riflessa dall'albedo, mentre non lo è rispetto alla radiazione di

onda lunga della superficie terrestre, la quale viene parzialmente assorbita dall'atmosfera e in parte riemessa isotropicamente. L'effetto netto, noto come effetto serra naturale, è l'immagazzinamento maggiore di energia vicino alla superficie al confronto di quella che sarebbe assorbita senza atmosfera. Per descrivere tale effetto si utilizza un semplice modello, in cui l'atmosfera è considerata trasparente alla radiazione solare ma tale da comportarsi come un corpo nero nei confronti della radiazione terrestre ad onda lunga. Dal bilancio della netta irradianza alla sommità dell'atmosfera si ottiene:

$$E(atm) = a\sigma T_A^4 + (1 - a)\sigma T_S^4 = (1 - \alpha)\frac{S}{4} \quad (1.20)$$

dove a è l'assorbanza dell'atmosfera ($a = 0.77$ per $T_s = 288$ K). Invece dal bilancio della irradianza netta alla superficie, considerata come corpo nero nei confronti della radiazione di onda lunga e come completamente assorbente per la radiazione di onda corta, risulterà:

$$E(sup) = \sigma T_S^4 = (1 - \alpha)\frac{S}{4} + (1 - a)\sigma T_A^4 \quad (1.21)$$

Uguagliando la radiazione assorbita dall'atmosfera e la radiazione emessa sia dall'atmosfera che dalla superficie terrestre otteniamo il bilancio per tale modello, che corrisponderà alla seguente espressione:

$$\sigma T_S^4 = 2\sigma T_A^4 \quad (1.22)$$

a dimostrazione del fatto che la temperatura della superficie è aumentata a causa del fatto che l'atmosfera non inibisce il flusso di radiazione solare verso il suolo, ma è in grado di incrementare l'emissione di radiazione ad onda lunga verso la superficie. In particolare, la temperatura di equilibrio si può ottenere in funzione dell'assorbanza tramite la seguente espressione:

$$T_e = \left(\frac{(1 - \alpha)S}{2\sigma(2 - a)} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (1.23)$$

Qualitativamente l'effetto serra atmosferico scherma la superficie scaldandola grazie alla relativa trasparenza dell'atmosfera alla radiazione solare ma, tuttavia, assorbe ed emette radiazione terrestre efficacemente.

1.5.1 *Gas Serra*

La bassa atmosfera, ossia la troposfera, è costituita principalmente da ossigeno, azoto ed altri gas in concentrazione minore. Tale frazione di componenti minori comprende il biossido di carbonio (CO_2 - 0.0403%), il metano (CH_4 - 0.0002%), l'ozono (O_3 - 0.000006%) e altri gas traccia.

Malgrado la loro scarsità, questi gas, detti gas serra (*GHG-GreenHouse Gases*) svolgono un ruolo fondamentale nella regolazione del bilancio energetico dell'atmosfera, in particolare nell'effetto serra poiché assorbono la radiazione emessa dalla superficie terrestre e ne rallentano l'ulteriore emissione nello spazio.

Dalla conclusione dell'ultima glaciazione fino alla metà del XVIII secolo, i livelli dei GHG nell'atmosfera sono rimasti essenzialmente costanti. Con l'avvento della rivoluzione industriale, tuttavia, le concentrazioni della maggior parte dei principali gas serra sono aumentate. Detto aumento ha provocato un naturale incremento dell'effetto serra: maggiori sono tali concentrazioni maggiore è la radiazione uscente assorbita dalla bassa atmosfera, con conseguente aumento della temperatura in superficie e quindi possibili ripercussioni sul clima.

Ciascun GHG, in particolare contribuisce al cambiamento climatico in misura diversa a seconda di diversi fattori:

- la concentrazione attuale e futura;
- la capacità di assorbire energia, ossia l'*efficienza radiativa*;
- il tempo di permanenza nell'atmosfera, noto come *vita*.

Per tenere in considerazione tutti questi effetti sono stati sviluppati due indici, che consentono il confronto degli impatti climatici di diversi gas:

RIRF

Il *Relative Instantaneous Radiative Forcing (RIRF)* è l'indice che misura l'aumento dell'assorbimento della radiazione infrarossa di un gas per incrementi di concentrazione unitari.

GWP

Il *Global Warming Potential (GWP)* è definito come la massa di biossido di carbonio (CO_2) che dovrebbe essere inserita istantaneamente nell'atmosfera per produrre un aumento incrementale dell'effetto serra equivalente a quello causato da una massa corrispondente di gas specifico, integrato in un intervallo di tempo specificato. Il GWP quindi indica il potenziale di riscaldamento globale ed è definito come:

$$GWP = \int_0^t \frac{a_i(t)C_i}{a_{CO_2}(t)C_{CO_2}} dt \quad (1.24)$$

dove a_i è l'efficacia radiativa per incremento unitario di concentrazione del gas i -esimo, C_i è la sua concentrazione al tempo t , a_{CO_2} è l'assorbimento analogo del biossido di carbonio e C_{CO_2} la concentrazione del biossido di carbonio al tempo t . Espresso in questo modo il GWP fornisce il contributo al riscaldamento di un qualunque gas in relazione al biossido di carbonio usato come riferimento. Il GWP fornisce una sorta di unità di misura comune che consente di analizzare e sommare le stime delle emissioni di diversi gas. Per i gas serra principali si sono effettuate stime del potenziale di riscaldamento globale, riportate nella Tabella 1.

Gas	Efficienza Radiativa (Wm^{-2})	Vita (anni)	GWP_{100}
CO_2	0.0155	-	1
CH_4	0.37	12	28-36
NO_2	3.1	114	265-298
$CFC - 12$	320	100	10600
$HCFC - 21$	170	2	210

Tabella 1: *Global Warming Potentials per una piccola selezione di gas serra per un intervallo di 100 anni. [EPA-United States Environmental Protection Agency:*

<https://www.epa.gov/ghgemissions/understanding-global-warming-potentialsLearn%20why>

Oltre al GWP diretto elencato nella Tabella 1, a ciascun gas può essere associato anche un GWP indiretto che esprime il forzante radiativo causato dalla variazione di concentrazione di altri gas serra, quindi l'aumento nell'atmosfera di un determinato gas può indurre un incremento nella formazione di un altro, aumentando ulteriormente il riscaldamento della superficie terrestre.

1.5.2 Riscaldamento globale

L'effetto serra è spesso identificato, nell'opinione comune, come causa scatenante del surriscaldamento globale. In verità, come già trattato, l'effetto serra è un fenomeno del tutto naturale che certamente incrementa la temperatura del pianeta, regolandola tuttavia su valori adatti alla vivibilità ed allo sviluppo di un ecosistema eterogeneo. Invece, è l'aumento innaturale di tale effetto ed il conseguente incremento della temperatura media della superficie terrestre che può determinare conseguenze allarmanti, alterando i fragili equilibri del clima e quindi della vita sul pianeta. L'aumento è quindi associato alla crescita esponenziale della produzione di gas serra imputato principalmente all'utilizzo di combustibili fossili (carbone, petrolio, gas e derivati) in attività antropiche, i quali producono un'ingente quantità di GHG. Nel tempo ciò ha iniziato ad alterare l'equilibrio del sistema biogeochimico globale.

Tale sistema è in uno stato di equilibrio dinamico, quindi i processi attraverso i quali

avviene la circolazione di elementi chimici ed energia, nell'interazione tra ambiente e organismi viventi, mantengono l'equilibrio introducendo meccanismi spontanei di rimozione dei GHG in eccesso. Nello specifico i GHG vengono emessi da numerosi fonti: la sorgente antropica più rilevante è associata alla produzione di energia ed all'impiego di combustibili fossili nei trasporti, nella attività industriali, agricole e edili e nel riscaldamento domestico.

Tali fattori, inoltre, sono ulteriormente aggravati dalla deforestazione, ossia la riduzione pianificata delle aree forestali, la quale riducendo la biomassa vegetale in grado di assorbire la CO_2 per lasciare spazio all'urbanizzazione, diminuisce la capacità della biosfera di assorbirla incrementandone dunque la concentrazione nell'atmosfera.

I modelli climatici valutati dall'*IPCC*¹⁰ (*Intergovernmental Panel on Climate Change*), gruppo intergovernativo sul cambiamento climatico, operano una stima degli effetti, che a causa del potenziale aumento di temperatura durante il XXI secolo, possono verificarsi. In generale, oltre allo scioglimento dei ghiacciai e delle calotte polari con conseguente innalzamento del livello dei mari e riduzione delle terre emerse, tale aumento comporterebbe una crescita dell'energia nell'atmosfera e quindi ad eventi meteorologici estremi e frequenti, nonché alla perdita della biodiversità.

1.6 Monitoraggio

La comprensione dei fenomeni meteorologici e dell'attuale critico aumento della temperatura globale ha portato la comunità scientifica a ritenere che fosse nell'interesse pubblico incaricare servizi meteorologici al raccoglimento di dati atmosferici che, assimilati in modelli, potessero fornire previsioni sulle mutevoli condizioni meteorologiche e diagnostiche sullo stato attuale dell'atmosfera, prevedendo la sua evoluzione fino ad un limite deterministico. Queste informazioni sono messe a disposizione di chiunque da un sistema di comunicazione distribuito che coinvolge sia l'industria pubblica che quella privata. Inoltre, a sostegno di queste attività, nel 1950 è stata istituita un'organizzazione meteorologica mondiale, la *World Meteorological Organization (WMO)*, per facilitare la cooperazione internazionale ed il mantenimento dei centri di previsione e controllo.

¹⁰**IPCC-Intergovernmental Panel on Climate:** Foro scientifico formato nel 1988 da due organismi delle Nazioni Unite, l'Organizzazione meteorologica mondiale (WMO) ed il Programma delle Nazioni Unite per l'Ambiente (UNEP) allo scopo di studiare il riscaldamento globale.

1.6.1 *Strategie politiche per il controllo delle emissioni*

La ricerca di soluzioni efficaci al problema del cambiamento climatico richiede una necessaria azione collettiva, che passi quindi per una mobilitazione politica, per ridurre le emissioni di anidride carbonica e di tutti i GHG. Dalla metà del XX secolo, con la crescente idea della responsabilità delle attività antropiche nell'incremento della temperatura globale, si sono tentate numerose azioni politiche. Si sono succeduti diversi congressi e conferenze a tematiche ambientali, di seguito si riportano alcuni dei più rilevanti.

La prima conferenza mondiale si tenne nel giugno del 1992 a Rio de Janeiro (Brasile), nota come il *Summit della Terra*¹¹, la quale riunì i capi di stato e di governo di quasi tutti i paesi del mondo per discutere delle problematiche ambientali. Un evento senza precedenti sia in termini di scelte politiche che di impatto mediatico, che si concluse con la firma di un trattato attestante l'impegno degli stati nella riduzione delle emissioni, ma senza obblighi vincolanti.

Successivamente nel settembre 1997, fu redatto a Kyoto (Giappone) il noto *Protocollo di Kyoto*, trattato internazionale che stabilì quote di riduzione delle emissioni obbligatorie per i paesi industrializzati, il quale entrò in vigore nel 2005. La durata del protocollo fu poi estesa fino al 2020 durante la conferenza sui cambiamenti climatici delle Nazioni Unite tenutasi a Doha (Qatar) nel 2012.

Infine, nel novembre del 2015, durante la 21^a sessione annuale della conferenza delle parti della *United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC)*¹², si negoziò l'accordo di Parigi, un patto globale sulla riduzione dei cambiamenti climatici. Per la prima volta si raggiunse un accordo climatico vincolante e universale, con l'obiettivo di limitare l'incremento del riscaldamento globale a meno di 2°C rispetto ai livelli pre-industriali. Le parti si impegneranno dunque a raggiungere un'emissione antropica pari a zero entro la seconda metà del XXI secolo per limitare l'aumento della temperatura globale a 1.5°C.

¹¹Conferenza chiamata anche ufficialmente *United Nations Conference on Environment and Development (UNCED)*. Tradotto: Conferenza sull'ambiente e lo sviluppo delle Nazioni Unite.

¹²Tradotto: Convenzione Quadro delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici.

1.6.2 *Global Atmosphere Watch (GAW)*

Il *Global Atmosphere Watch (GAW)* è un programma del *WMO* nato nel 1989 con lo scopo di contribuire al monitoraggio dell'atmosfera mettendo a disposizione della comunità scientifica e pubblica osservazioni sistematiche, continue ed affidabili della composizione chimica, associata alle proprietà fisiche dell'atmosfera. Fornisce informazioni fondamentali atte ad individuare le cause dei cambiamenti atmosferici e climatici, attribuendo le variazioni dei GHG ad attività naturali o a specifiche attività antropiche. Alla base delle informazioni che permettono di fornire futuri scenari di interesse (sia pubblico che politico) per ridurre i rischi ambientali, vi sono la distribuzione delle stazioni osservative del *GAW* e la continuità nel tempo caratteristica delle misure effettuate. A tali stazioni si sono successivamente aggiunti anche programmi satellitari, i quali, forniscono misure che, seppur meno precise, offrono un'estensione del monitoraggio fino alla quasi totalità del pianeta.

La rete di stazioni osservative del *GAW* si suddivide in tre categorie:

- *stazioni regionali*: 400 stazioni che assicurano misure di concentrazione dei parametri d'interesse, caratterizzanti solo una specifica regione;
- *stazioni globali*: 31 stazioni dette "*di fondo*" in quanto rappresentative a livello globale;
- *stazioni associate*: 100 stazioni non organiche del *GAW*, ma che appartengono ad altri programmi o associazioni, le quali contribuiscono fornendo dati d'interesse sia regionale che globale.

La divisione è effettuata, in particolare, sulla base di caratteristiche standard che una stazione del *GAW* deve possedere per far parte del programma. Questi determinanti standard si orientano sulla posizione geografica adatta, sui metodi di misure e sulla strumentazione adeguata. Per quanto riguarda le stazioni qualificate come globali, esse devono inoltre occuparsi delle misurazioni di almeno tre tra le sei aree focali del programma: aerosol, gas ad effetto serra, gas reattivi, ozono, radiazioni ultraviolette e precipitazione chimica (o deposizione chimica).

Il programma *GAW* possiede inoltre dei centri e delle stazioni, denominati *World Data Centers (WDCS)*, addetti all'accertamento e all'archiviazione di uno o più parametri di misura o tipi di misurazione ricevuti annualmente dalle stazioni operative del programma. I *WDCS* curano inoltre la trasmissione di tutte le misure e delle relative informazioni (risultati calibrazioni e condizioni di misura) mettendole a disposizione della comunità scientifica internazionale, senza limitazioni.

1.6.3 Strumenti di misura dei GHG

Il monitoraggio del clima, occupandosi di anomalie climatiche relativamente deboli e lentamente in evoluzione, necessita di strumentazione adeguata con requisiti stringenti sulla calibrazione e sulla stabilità a lungo termine della previsione numerica. A tal scopo vi è una vasta varietà di strumenti atti all'analisi delle concentrazioni di GHG nell'atmosfera, solitamente denominati *Greenhouse Gas Analyzer*¹³. La strumentazione generalmente effettua misure da terra, stazionarie oppure mobili, anche se molte delle osservazioni atmosferiche e di superficie necessarie possono ottenere una copertura globale completa mediante telerilevamento dai satelliti.

Di seguito sono forniti esempi di analizzatori di gas ad effetto serra di tre diverse tipologie:

Ultraportable Greenhouse Gas Analyzer (UGGA)

Si tratta di un rivoluzionario analizzatore di gas serra portatile della *LGR (Los Gatos Research)* il quale offre la possibilità di misurare GHG gestendo lo strumento da dispositivi collegati, tramite reti wireless, anche da remoto. L'*UGGA* misura simultaneamente le concentrazioni di anidride carbonica, metano e vapore acqueo riportandone e memorizzandone tutti gli spettri di assorbimento, permettendo così l'accurata correzione degli effetti della diluizione del vapore acqueo. In questo modo lo strumento riferisce i valori delle concentrazioni sia in aria secca (*dry concentration*) che in aria umida (*wet concentration*) direttamente, senza dover rimuovere il vapore acqueo. Queste misure sono ottenute dall'assorbimento di un laser all'interno di una cavit $\sqrt{\dagger}$.

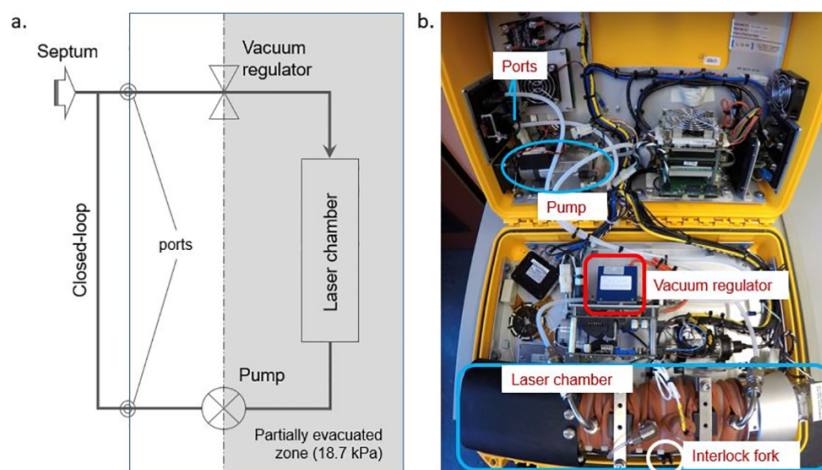


Figura 4: Sistema UGGA: a. schematizzazione dell'UGGA, dove l'area più scura è la zona di ciclo parzialmente evacuata e b. l'interno della custodia dello strumento.

¹³Tradotto: Analizzatori di gas ad effetto serra

Non-Dispersive Infrared Sensor (NDIR sensor)

L'*NDIR sensor* è un analizzatore infrarosso che opera campionamenti di aria ambientale, da cui rimuove il vapore acqueo tramite una *trappola criogenica* a circa -40°C , misurandone la concentrazione di anidride carbonica attraverso la valutazione dell'assorbimento ottico da parte delle molecole di CO_2 in un intervallo corrispondente all'infrarosso. La rimozione del vapore acqueo è molto importante in quanto esso può assorbire le radiazioni. Tali concentrazioni sono inoltre messe a confronto con concentrazioni note di anidride carbonica di gas di riferimento per poter effettuare una calibrazione dell'analizzatore.

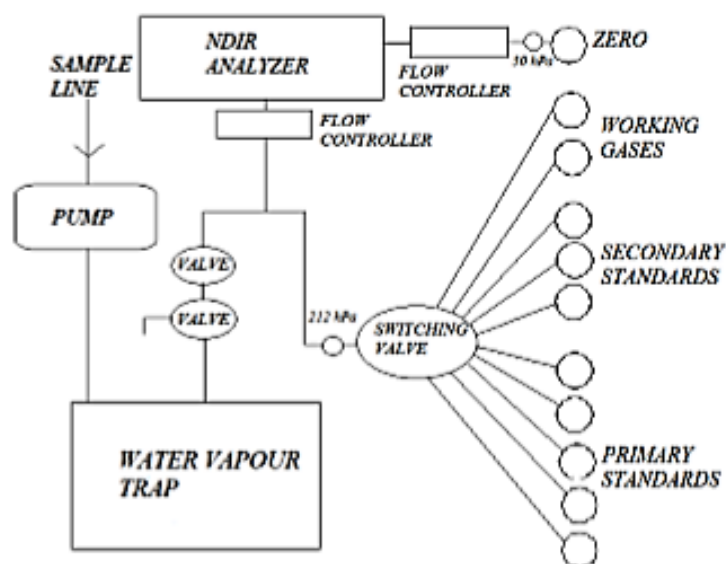


Figura 5: Diagramma schematic dell'apparato del NDIR analyzer per misure continue di CO_2 atmosferico. [Environmental measurements at Monte Cimone GAW station di M.Alemanno, A.D.Diodato, L.Lauria e N.Santobuono]

Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Chartography (SCHAMACY)

Lo *SCHAMACY* è uno spettrometro di telerilevamento passivo, ossia misurante la firma spettrale¹⁴ della radiazione elettromagnetica, il quale fu lanciato a bordo del satellite *Envisat*. Tale spettrometro osserva dunque la radiazione che viene retro-diffusa, ovvero riflessa, trasmessa o emessa dall'atmosfera e dalla superficie terrestre in un intervallo di lunghezze d'onda compreso tra 240 nm e 1700 nm. L'obiettivo primario di questo strumento è la misurazione globale di vari gas traccia nella troposfera e nella stratosfera ricavati dall'irraggiamento solare e dagli spettri di radiazione terrestre.

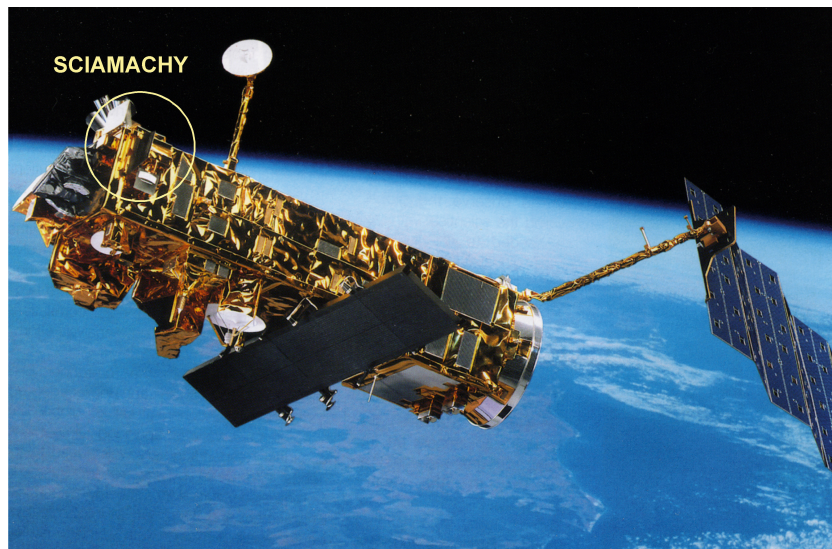


Figura 6: Rappresentazione artistica del satellite Envisat in orbita. Lo SCHAMACY è localizzato nell'angolo in alto a destra del pannello frontale (ESA).

¹⁴La firma spettrale è una caratteristica che ogni materiale possiede, specifica di combinazione di riflessi e assorbimenti delle radiazioni elettromagnetiche a diverse lunghezze d'onda. Conoscendo la firma spettrale di un oggetto, è possibile identificarlo univocamente. [https://it.wikipedia.org/wiki/Firma_spettrale]

Capitolo 2

C.A.M.M. - Centro Aeronautico Militare di Montagna-Monte Cimone

In Italia sono presenti numerose stazioni delle tipologie appartenenti al *GAW*, amministrate da diversi Enti tra cui il Servizio Meteorologico Nazionale, perciò gestite dall'Aeronautica Militare. In particolare, all'Aeronautica Militare appartiene l'unica stazione globale italiana: il *Centro Aeronautica Militare di Montagna (CAMM)*, che svolge attività sia nel settore della meteorologia che delle osservazioni speciali ed è stata qualificata "stazione globale" nel 2011, in rigore delle sue numerose attività e delle sue caratteristiche che risultano adeguate alla partecipazione al programma con una valenza di tale portata.

Il *CAMM* ha sede nell'Appennino emiliano, con base operativa sulla vetta del Monte Cimone (2165 m s.l.m.), dove si trova la stazione globale del *GAW*, e base logistica a Sestola, in provincia di Modena (1020 m s.l.m.), dove invece si trova una seconda stazione del *GAW*, ma regionale.

La principale caratteristica e rappresentatività nei campi della meteorologia e della climatologia della sede operativa consiste nella sua altitudine, nella latitudine e nella sua particolare posizione geografica. Essa infatti è geolocalizzata all'incirca al centro dell'emisfero nord del pianeta, tra mari e terre emerse, e sovrastante la Pianura Padana, che forma quasi una conca chiusa tra Alpi e Appennini. Il Monte Cimone inoltre è una cima isolata scoperta a 360°, il che consente di avere una visione dell'orizzonte completa che va dall'arco alpino a nord, al monte Terminillo a sud per poi passare ai mari, Tirreno ed Adriatico, ad ovest e ad est. Questa sua peculiarità geografica influenza soprattutto la possibilità di effettuare il monitoraggio delle concentrazioni dei gas ad effetto serra. Il Monte Cimone infatti non è soggetto all'influenza delle sorgenti locali ed alle attività antropiche inquinanti grazie alla distanza dai centri urbani e industriali. Si posiziona per di più al di sopra del così detto *Strato Limite Atmosferico*, detto anche *strato di rimiscolamento*, in cui rimangono intrappolate la maggior parte delle sostanze inquinanti, rendendo l'*atmosfera libera* (al di sopra di detto strato) e quindi maggiormente rappre-

sentativa per le caratteristiche chimico-fisiche.

Il Monte Cimone per queste ragioni è sede di ricerche scientifiche sin dal 1671¹; l'Aeronautica militare si è insediata nel 1937 installando la stazione meteorologica. Nel 1979 la stazione ha intrapreso i primi studi sulla problematica relativa all'inquinamento atmosferico e all'influenza dei GHG sull'effetto serra; a fianco delle tradizionali osservazioni meteorologiche per gli aspetti sinottico - previsionistici e per la navigazione aerea, si cominciarono ad effettuare in vetta misurazioni delle concentrazioni di CO_2 di fondo. Nel corso degli anni si avviarono misurazioni di ulteriori parametri speciali come il soleggiamento, la radiazione solare, la torbidità atmosferica, la misurazione ultravioletta; nel 2015, in particolare, ebbe inizio il monitoraggio continuo delle concentrazioni di CH_4 . Tutte queste attività del CAMM vengono svolte dal personale in vetta 365 giorni l'anno, 24 ore al giorno, in un contesto climatico caratterizzato da neve, ghiaccio, temperature fino a $-20^\circ C$ e venti di elevata intensità². Per poter garantire il servizio anche nelle condizioni più critiche, il CAMM utilizza mezzi di trasporto speciali, come motoslitte e gatti delle nevi.

2.1 Misure di CO_2 e CH_4 del C.A.M.M.

Le misure delle concentrazioni di CO_2 presso la stazione del Monte Cimone costituiscono la serie storica con campionamento continuo più lunga d'Europa e la seconda al mondo, dopo quella della Stazione di Mauna Loa (3.397 m s.l.m.) nelle isole Hawaii. Per quanto riguarda invece le concentrazioni di metano, esse non costituiscono una serie storica vera e propria in quanto le misurazioni sono iniziate in maniera continuativa solo nel 2015.

Le misure di entrambe le concentrazioni sono effettuate con l'ausilio dello stesso apparato strumentale: l'analizzatore *PICARRO G2301*; esse vengono eseguite in maniera continuativa con frequenza di 5 secondi a misura.

I dati misurati vengono raccolti, rielaborati e, in particolare, subiscono processi di selezione per riportare solo i valori medi di fondo, ossia non influenzati da possibili sorgenti locali, scartando quindi quelli non rappresentativi. Annualmente le misure delle concentrazioni effettuate ed elaborate vengono inviate al *WDCS* relativo ai GHG ossia il *World Data Centre for Greenhouse Gases (WDCGG)* di Tokyo (Giappone), dove, dopo essere state validate, sono rese disponibili a tutta la comunità scientifica internazionale³.

¹1671: Germano Montanari utilizzò per la prima volta il Monte Cimone per scopi scientifici impiegando un barometro a mercurio per misurare l'altezza del monte e dimostrare la relazione tra la quota e la pressione atmosferica.

²La massima velocità registrata corrisponde a 216 km/h.

³Tutti i dati messi a disposizione dal *WDCGG* sono reperibili presso il sito: [<https://gaw.kishou.go.jp/>]

2.2 PICARRO G2301

L'analizzatore *PICARRO G2301* (Figura 4.a), appartenente alla categoria *Greenhouse Gas Analyzer*, fornisce misure simultanee ed estremamente precise delle concentrazioni di CO_2 , CH_4 e vapore acqueo a livelli ambientali con una sensibilità alle parti per miliardo (ppb⁴) e deriva eccezionalmente bassa e trascurabile per mesi di raccolta continua di dati ad alta qualità (Figura 4.b). Il *Picarro* è attualmente lo strumento di misurazione di GHG tecnologicamente più avanzato al mondo, conforme ai requisiti prestazionali delle reti internazionali di monitoraggio atmosferico globale, come l'Organizzazione Meteorologica Mondiale (WMO), grazie alla sua garantita riproducibilità e precisione.



Figura 7.a: PICARRO G2301 [immagine scattata il 15/02/2019 presso la base operativa del Monte Cimone del CAMM].

⁴*Parts Per Billion (ppb)*: unità di misura corrispondente al rapporto di 1 miliardo a 1. Il valore delle ppb è equivalente alla quantità assoluta moltiplicata per un miliardo (10⁹).

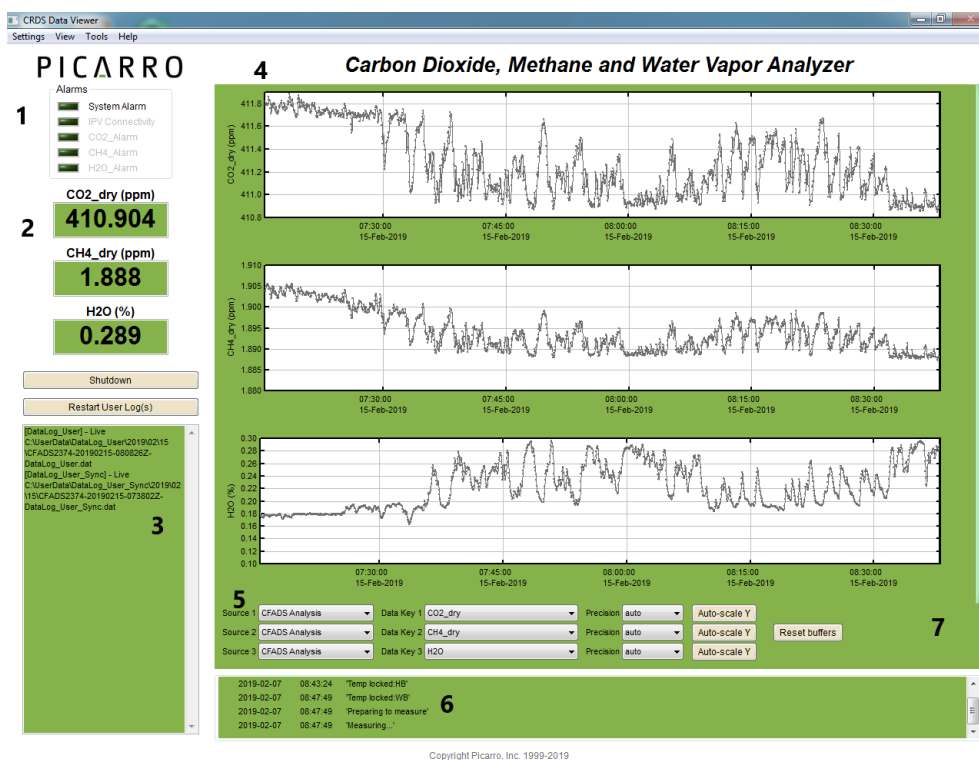


Figura 7.b: Layout della Graphical User Interface (Interfaccia utente) dell'analizzatore Picarro. 1: Pannello di Allarme; 2: Letture digitali; 3: Percorso file e registro dati; 4: Finestre dati; 5: Menù per la selezione del flusso di dati da visualizzare; 6: Finestra che visualizza i messaggi di stato dello strumento; 7: Livello di memoria dati (non influenza i dati memorizzati). [immagine scattata il 15/02/2019 presso la base operativa del Monte Cimone del C.A.M.M.].

Alla base dell'analizzatore vi è un sofisticato sistema di misurazione basato sull'attenuazione che subisce un fascio laser che attraversa un gas campione in una cavità ottica. Il sistema sfrutta la tecnologia brevettata *CRDS* (*Cavity Ring Down Spectroscopy*) del *Picarro*, la quale offre significativi vantaggi in termini di prestazioni rispetto ad altre tecnologie e garantisce il monitoraggio delle sole caratteristiche spettrali di interesse, riducendo la sensibilità dell'analizzatore alle specie che interferiscono. In particolare, il *Picarro* offre un rivoluzionario pacchetto software per la correzione del vapore acqueo, eliminando la necessità di rimuovere tale concentrazioni nel gas campione, riportando così le frazioni molari di tutte le specie misurate sia in aria umida (*wet mole*) che in aria secca (*dry mole*), utilizzando tali correzioni.

2.2.1 CRDS - Cavity Ring Down Spectroscopy

Le molecole in fase gassosa generalmente hanno uno spettro di assorbimento del vicino infrarosso unico. A pressione sub - atmosferica, questo consiste in una serie di linee strette, ben risolte, nitide, ciascuna con una lunghezza d'onda caratteristica. Poiché queste linee sono ben distanziate e la loro lunghezza d'onda è ben nota, la concentrazione di qualsiasi specie può essere determinata misurando la forza di questo assorbimento, cioè l'altezza di uno specifico picco di assorbimento. Tuttavia, nei convenzionali spettrometri a infrarossi, i GHG forniscono un assorbimento insufficiente da misurare, tipicamente limitando al massimo la sensibilità alle parti per milione. La *Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS)* evita questa limitazione sulla sensibilità utilizzando una lunghezza del cammino effettiva di molti chilometri, consentendo di monitorare i gas in pochi secondi o meno a livello di parti per miliardo e per alcuni gas a livello di parti per trilione. La *Cavity Ring Down Spectroscopy* è una tecnica di assorbimento laser sviluppata nel 1988; tecnica che si basa sulla misurazione della velocità di decadimento esponenziale dell'intensità luminosa all'interno di un risonatore ottico stabile, chiamato *cavità ad anello*. Quando la luce, con lunghezza d'onda caratteristica, viene immessa nella cavità ad anello da un sorgente laser, essa viene parzialmente assorbita dalle molecole del gas campione, mentre il resto della luce viene trasmessa fuori dalla cavità. La frazione molare del campione viene ricavata dallo spettro di assorbimento tramite il calcolo della differenza tra i tassi di decadimento di una cavità vuota e della cavità con il campione.

Nello specifico, nella tecnica *CRDS* del *Picarro*, il raggio di un diodo laser a frequenza singola entra in una cavità composta da tre specchi ad alta riflettività per supportare un'onda luminosa in continuo movimento. Quando il laser è acceso, la cavità si riempie rapidamente con la luce laser che entra in circolazione. Un foto - rivelatore veloce rileva la piccola quantità di luce che fuoriesce attraverso uno degli specchi per produrre un segnale direttamente proporzionale all'intensità nella cavità. Quando il segnale del foto-rivelatore raggiunge un livello di soglia (in un tempo dell'ordine di pochi microsecondi), il laser viene istantaneamente disattivato. La luce già all'interno della cavità continua a rimbalzare tra gli specchi (circa 100.000 volte), ma poiché gli specchi hanno una riflettività non completamente al 100%, l'intensità della luce all'interno della cavità diminuisce e decade esponenzialmente a zero (Figura 4). Questo decadimento, o *ring down*, viene misurato dal foto-rivelatore. Il tempo di decadimento, in particolare, è determinato unicamente dalla riflettività degli specchi. Per il *Picarro*, da una cavità di soli 25 cm di lunghezza, si avrà una lunghezza effettiva del percorso al suo interno anche superiore a 20 km.

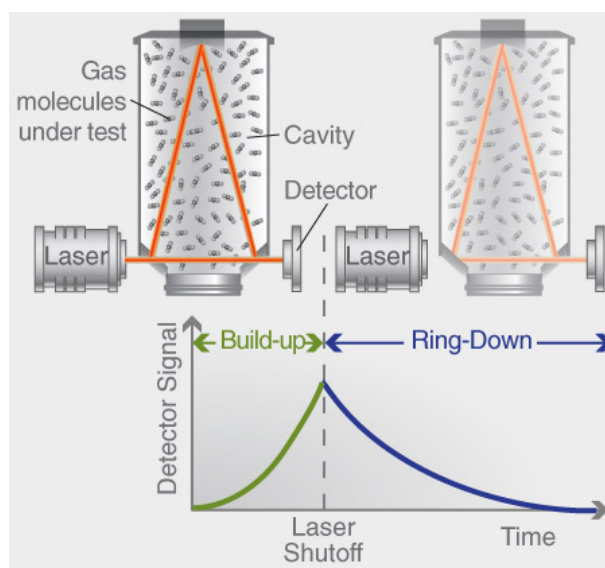


Figura 8: Diagramma schematico della cavità ottica e del segnale del rivelatore nell'accumulo del laser e nella fase di ring down in cui il laser è spento. In alto a sinistra vi è la cavità con il gas campione e tre specchi in fase di accumulo. In alto a destra abbiamo lo stesso apparato ma nella fase di ring down in cui la luce è in decadimento, il cui tasso viene misurato dal rivelatore. Sul fondo vi è invece il segnale del rivelatore, ossia l'intensità della luce, in funzione del tempo sia nella fase di accumulo (verde) sia nella fase di ring down (blu).
 [http://www.picarro.com/technology/cavity-ring-down-spectroscopy].

Se all'interno della cavità viene introdotta una specie di gas bersaglio in grado di assorbire la luce laser, il tempo di decadimento accelera rispetto a una cavità vuota, quindi senza assorbimento. Il *Picarro* calcola e confronta in modo automatico e continuo il tempo di decadimento della cavità con e senza assorbimento del gas campione. Questo produce misurazioni precise e quantitative che rappresentano qualsiasi perdita nella cavità che può cambiare nel tempo e consente la discriminazione della perdita dovuta all'assorbimento. In particolare, i dati di concentrazione finale derivano dalla differenza tra i tempi di decadimento e perciò sono indipendenti dalle fluttuazioni di intensità del laser o dalla potenza del laser. Lo schema di comparazione del tempo di decadimento (Figura 5) della cavità vuota e quello della cavità con il gas assorbente viene ottenuto utilizzando un laser la cui lunghezza d'onda viene dapprima regolata alla corrispondente in cui il gas assorbe la luce e successivamente a quella in cui il gas invece non assorbe. Tramite questo paragone tra tempi di decadimento della cavità si può ricavare l'andamento della linea spettrale e calcolare dunque la concentrazione del gas.

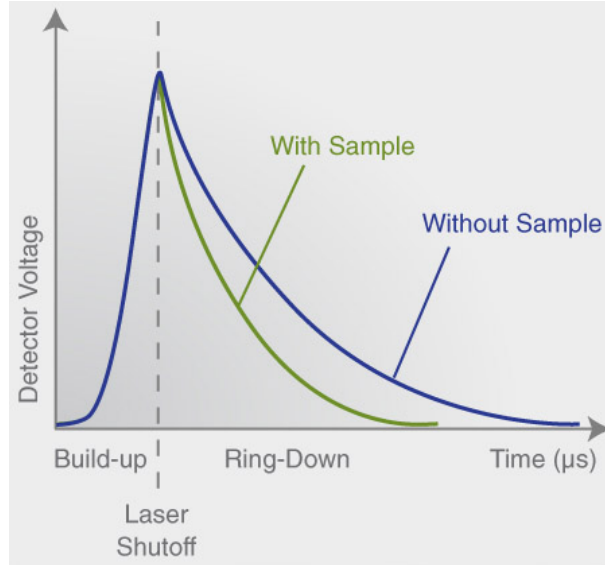


Figura 9: Intensità luminosa in funzione del tempo in un sistema CRDS proveniente da una cavità vuota (blu) e una cavità con un gas campione (verde).
 [http://www.picarro.com/technology/cavity-ring-down-spectroscopy)].

La conversione dei tempi di decadimento in intensità di assorbimento viene effettuata automaticamente dall'analizzatore del Picarro con tecnica CRDS. Le formule chiave di questa conversione vengono riassunte di seguito:

Il segnale luminoso individuato dal foto-rilevatore è dato da:

$$I(t, \lambda) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau(\lambda)}} \quad (2.1)$$

dove I_0 è l'intensità della luce trasmessa nel momento in cui il laser è spento e $\tau(\lambda)$ è la costante di ring down. Per una data lunghezza d'onda λ , il tasso di decadimento risulterà proporzionale alle perdite ottiche all'interno della cavità e pari alla velocità di decadimento della cavità vuota più un fattore dipendente dall'assorbimento del campione:

$$R(\lambda, C) = \frac{1}{\tau(\lambda)} = R(\lambda, O) + c\varepsilon(\lambda)C \quad (2.2)$$

dove $R(\lambda) = \frac{1}{\tau_0(\lambda)}$ è il tasso di decadimento della cavità vuota.

La lunghezza effettiva del percorso della misura all'interno della cavità è data da:

$$L_{eff} = c\tau_0(\lambda) \quad (2.3)$$

dove c è la velocità della luce. Per specchi tipici con una riflettività di circa il 100% e

perdite di dispersione inferiore al 0.0005%, la lunghezza effettiva può superare i 10 km, che per la lunghezza della cella di 25 cm è un fattore di miglioramento di oltre 20.000.

L'assorbimento del campione può essere scritto come:

$$a(\lambda) = \varepsilon(\lambda) C \quad (2.4)$$

dove ε è il coefficiente di estinzione e C è la concentrazione. Questo può essere ricavato prendendo la differenza tra i tassi di decadimento di una cavità vuota ($C = 0$) e una cavità contenente un gas campione:

$$a(\lambda) = \frac{1}{c[R(\lambda, c) - R(\lambda, 0)]} \quad (2.5)$$

2.2.2 Calibrazione

Qualsiasi tipologia di strumento, al quale viene richiesta un'elevata accuratezza nella misura, deve essere sottoposto a periodiche calibrazioni. Le calibrazioni vengono effettuate affinché i dati misurati dallo strumento restituiscano valori che siano affetti da errori inferiori rispetto a delle soglie prestabilite. Nella fattispecie, la tolleranza stabilita dal *WMO* è di 0.1 ppm per l'anidride carbonica e di 2 ppb per il metano.

Per rientrare in questo range di valori significativi è necessario, per la calibrazione del *Picarro*, l'utilizzo di tre standard di calibrazione per ogni specie di gas, ossia bombole di aria comune, generalmente secca, il cui contenuto abbia delle concentrazioni note con estrema accuratezza. Tali concentrazioni vengono misurate da enti certificatori riconosciuti dalla *WMO*, ad esempio il *Laboratorio Centrale di Calibrazione (LCC⁵)* delle misure di CO_2 , CH_4 e altri gas serra, della *NOAA*, fornisce gli standard di gas compresso al *CAMM*.

L'analizzatore *Picarro* è estremamente lineare, perciò attraverso i tre standard di calibrazione avremo tre valori di concentrazione del rispettivo gas differenti, due ne definiscono la linea di calibrazione mentre il terzo, intermedio ai due, è da ulteriore verifica. Il valore esatto di ogni standard di calibrazione non è di particolare importanza, a condizione che comprenda un intervallo rappresentativo di valori su cui tipicamente l'analizzatore opera.

La procedura di calibrazione adottata dal *CAMM* è di seguito dettagliatamente descritta:

⁵*LCC: Central Calibration Laboratory.*

Per prima cosa vengono ripristinati i coefficienti di calibrazioni di fabbrica del *Picarro*, modificati in occasione dell'ultima calibrazione. Successivamente viene caricata la sequenza di calibrazione nella finestra "*External Valve Sequencer*" (Figura 10) che consente di impostare l'ordine delle bombole contenenti le concentrazioni note. Ad ogni bombola viene associato un canale, in corrispondenza della colonna "*Rot. Valve Code*". In questo modo è possibile riconoscere facilmente a quale bombola appartiene una data misurazione. Nel caso riportato in esame sono utilizzati sei canali: tre per l'anidride carbonica e tre per il metano.

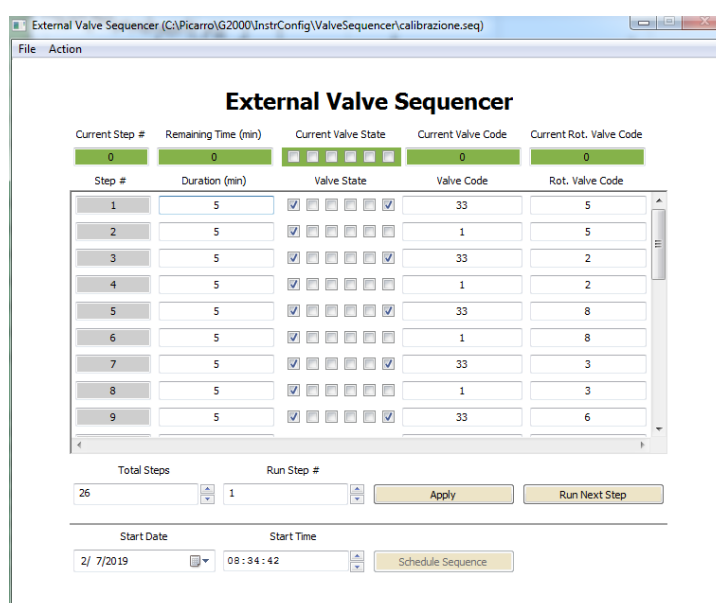


Figura 10: Finestra *External Valve Sequencer* per la calibrazione del *Picarro*.

Facendo partire la sequenza caricata si dà l'avvio alla fase di calibrazione. Vengono fatti fluire nello strumento attraverso la "*Calibration Unit*" (Figura 11) prima i gas delle bombole calibrate per l'anidride carbonica e successivamente quelle per il metano, inizialmente nel senso delle concentrazioni crescenti e poi in senso decrescente. Ad ogni passo (Step #), l'aria della bombola associata al canale fluisce per 10 minuti, i primi 5 minuti vengono però scartati per dare la possibilità all'aria della bombola di raggiungere la cavità di misura e in modo tale da ottenere una misura non influenzata dall'aria della bombola antecedente e perciò stabile, precisa e con deviazione standard ridotta.

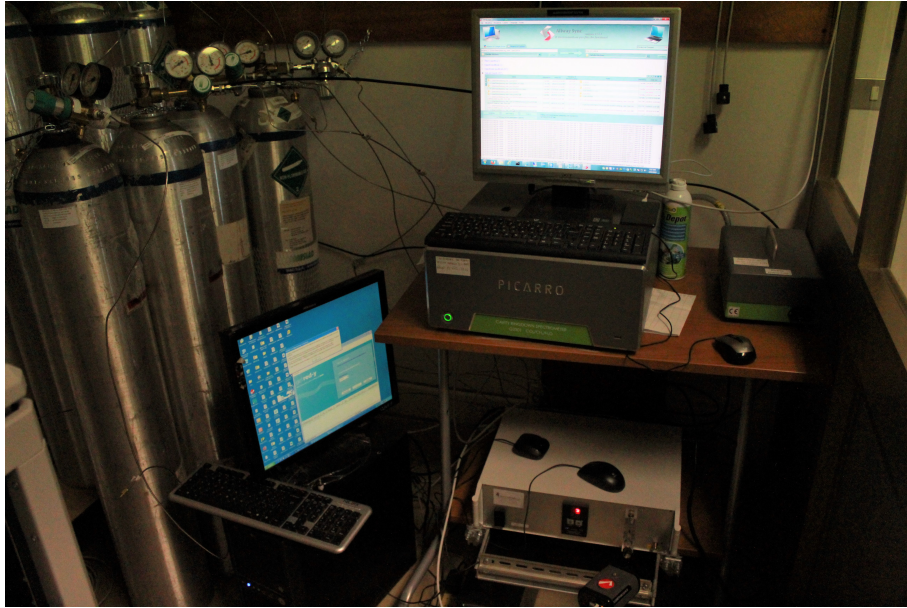


Figura 11: Apparato strumentale per la calibrazione del Picarro. A sinistra vi sono gli standard di gas compresso (bombole) di CO_2 e CH_4 , in alto a destra il Picarro ed in basso a destra la Calibration Unit.

Terminata la fase di misura, i dati memorizzati (Figura 12) vengono elaborati per ottenere i coefficienti di calibrazione aggiornati. Attualmente, al CAMM, i coefficienti di calibrazione vengono progressivamente inseriti nell'apposita finestra del software. In altri laboratori invece la correzione viene applicata in fase di elaborazione, lasciando intatta la configurazione del software di misura.

DATE	TIME	MPVPosition	solenoid_valves	CO2_sync	CH4_sync	H2O_sync
20/02/2019	10:20:20.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	672437954.52
20/02/2019	10:20:25.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	679740964.62
20/02/2019	10:20:30.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	685458287.59
20/02/2019	10:20:35.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	675724018.43
20/02/2019	10:20:40.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	672741178.24
20/02/2019	10:20:45.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	670947801.32
20/02/2019	10:20:50.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	677600657.47
20/02/2019	10:20:55.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	678678547.04
20/02/2019	10:21:00.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	680097202.63
20/02/2019	10:21:05.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	691155500.24
20/02/2019	10:21:10.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	683077791.03
20/02/2019	10:21:15.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	686448387.53
20/02/2019	10:21:20.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	682545158.64
20/02/2019	10:21:25.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	685375677.12
20/02/2019	10:21:30.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	676612321.81
20/02/2019	10:21:35.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	676410633.97
20/02/2019	10:21:40.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	684403221.55
20/02/2019	10:21:45.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	672544812.67
20/02/2019	10:21:50.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	672812658.65
20/02/2019	10:21:55.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	664889520.81
20/02/2019	10:22:00.000	0.0000000000E+00	0.0000000000E+00	4,12E+12	1,92E+10	654902455.89

Figura 12: Estratto del file di output contenente le misure di concentrazione e dei dati relativi alla calibrazione del Picarro. Da sinistra "Data", "Time", "MPVPosition" relativa al canale della bombola, "solenoid_valve", che indica se nella cavità fluisce aria dall'esterno (associata al numero 0) o dalle bombole (associata al numero 1), "CO2_sync", "CH4_sync" e "H2O_sync" che sono le concentrazioni rilevate.

Per ottenere i coefficienti di calibrazione è necessario calcolare le medie delle concentrazioni relative ad ogni canale misurato, tali dati vengono rappresentati su di un grafico al fine di determinare la dipendenza lineare tra i valori delle concentrazioni note e i valori riportati dall'analizzatore. In particolare, per ogni canale vengono riportate le medie delle concentrazioni misurate dallo strumento in ascissa e in ordinata le concentrazioni note della bombola associata. Tali punti rappresentati permettono di ricavare la formula di best fit, la quale consente di trasformare i dati misurati in dati calibrati. In particolare, il coefficiente angolare a (slope) e l'intercetta all'origine b (offset) della retta di best fit di questi punti (Figura 13) corrispondono ai valori utilizzati come fattori di correzione dell'analizzatore.

Nello specifico, la formula in questione è:

$$\text{Data}_{corrected} = a \cdot \text{Data}_{raw} + b \quad (2.6)$$

dove $\text{Data}_{corrected}$ è il valore calibrato associato ad una qualsiasi misura, Data_{raw} , fornita dallo strumento.

	Value given by analyzer	Value of calibration standard
Calibration point #1	200.1	202.7
Calibration point #2	600.3	597.6
Calibration point #3	400.0	400.0

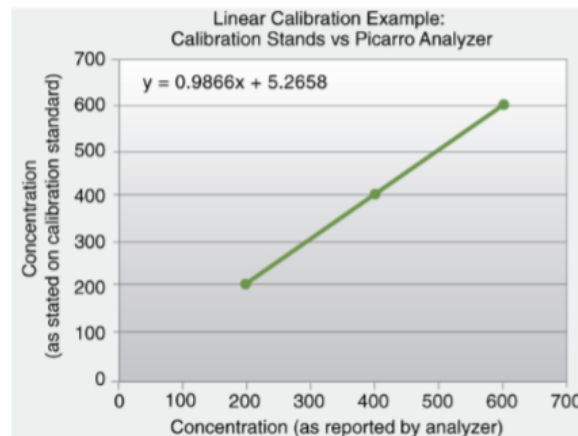


Figura 13: Esempio di dipendenza lineare tra le concentrazioni standard delle bombole e i dati forniti dall'analisi del Picarro. [Appendice E-Calibration, Picarro G2301 Analyzer User's Guide].

Infine, se i coefficienti a e b vengono inseriti nell'apposita finestra del Picarro per ogni specie, i valori che il software di misura restituirà nel file di output saranno preventivamente corretti dal software, in altre parole verrà scritto direttamente y . Se invece non vengono inseriti i coefficienti nella finestra, è necessario apportare tale correzione in fase di elaborazione.

2.2.3 Test della goccia d'acqua

Le misurazioni dei GHG, per essere significative, tipicamente devono essere eseguite su campioni aria secca. L'elevata variabilità del vapore acqueo nell'atmosfera maschera, attraverso l'*effetto di diluizione*, le concentrazioni delle specie di interesse. Tale effetto infatti è la più grande fonte di errore nelle misurazioni di gas ad effetto serra: quando l'umidità dell'aria è alta, le frazioni molari di altri gas si diluiscono, il che significa che la relativa frazione molare misurata diminuisce in modo non trascurabile.

Il *Picarro* è in grado di effettuare misure precise e stabili dei GHG, compreso il vapore acqueo, che consentono la correzione postuma delle frazioni molari dei gas di interesse

misurate sui flussi di gas umidi basati su una formula specifica di correzione. La correzione dell'acqua è ricavabile sperimentalmente tramite una procedura denominata *Test della goccia d'acqua*, la quale consiste fondamentalmente nell'umidificare un flusso di gas secco aggiungendo una goccia d'acqua ultrapura nella linea del campione. Il setup dell'apparato strumentale finalizzato al test è composto da un cilindro ad alta pressione di aria secca, regolata da un regolatore di pressione ed ovviamente l'analizzatore *Picarro* (Figura 14).

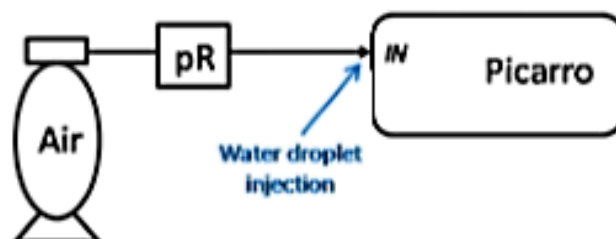


Figura 14: Schematizzazione del setup dell'apparato sperimentale finalizzato al test della goccia d'acqua. Da sinistra si presentano il cilindro ad alta pressione (*Air*), il regolatore di pressione (*pR*) e il *Picarro*, dove "*IN*" indica l'ingresso dove verrà iniettata la goccia d'acqua ultrapura. [*Water correction assessment test procedure-ICOS (Atmosphere Thematic Centre)*].

La procedura prevede un'impostazione preliminare dell'apparato, collegando il cilindro ad alta pressione all'ingresso del *Picarro*, di seguito viene impostato il regolatore di pressione in modo tale che la pressione erogata abbia un valore inferiore a 0.2 bar, così da fornire un flusso sufficiente allo strumento (tipicamente 200 ml/min). Con questa impostazione dell'apparato si effettua una prima misurazione (di circa 1 h) al fine di garantire la stabilizzazione del flusso. L'operazione successiva è l'iniezione di una goccia d'acqua ultrapura: attraverso una siringa si misurano 0.2 ml di acqua Milli-Q (*Millipore Corporation*⁶), ossia pura, filtrata e deionizzata. Si scollega dunque il cilindro dal *Picarro* e si inietta l'acqua all'interno dell'ingresso dell'analizzatore, ripristinando poi il collegamento con il cilindro il più rapidamente possibile. A questo punto si attende l'evaporazione totale della goccia (circa 1 h e 30 min).

Il procedimento viene ripetuto tre volte, lasciando una decina di minuti di flusso dopo la completa evaporazione dell'acqua per garantire periodi di misurazione "asciutti" stabili tra ogni iniezione.

Per determinare le funzioni empiriche di correzione del vapore acqueo per le concentrazioni di CO_2 e CH_4 , la misurazione delle frazioni molari del vapor d'acqua deve essere

⁶Millipore Corporation: [<http://www.merckmillipore.com/IT/it>]

estremamente precisa, per mantenere un'elevata precisione nelle concentrazioni in aria secca dei gas misurati. In generale le concentrazioni in aria secca ed umida di un gas sono correlate con la frazione molare del vapore acqueo come segue:

$$\frac{c_{dilution}}{c_{dry}} = 1 - 0.01H_{act} \quad (2.7)$$

dove c è la concentrazione della specie del gas diluita e secca e H_{act} è la frazione molare effettiva del vapore acqueo (%). Il termine -0.01 deriva dall'effetto di diluizione previsto. L'utilizzo di questa formula, però, richiede misurazioni con un alto grado di precisione ed accuratezza di H_{act} e $c_{dilution}$, perciò risulta più conveniente determinare le funzioni empiriche che mettono in relazione risultati altamente precisi ma umidi di CO_2 e CH_4 e di vapore acqueo H_{rep} riportate dallo strumento con le frazioni molari secche di CO_2 e CH_4 . Quindi, utilizzando il metodo sperimentale della goccia d'acqua è possibile determinare le frazioni molare secche del gas senza la necessità di effettuare la calibrazione assoluta del vapore acqueo. In particolare, i valori delle concentrazioni ottenuti durante la procedura di iniezioni di tre gocce d'acqua (Figura 15) evidenziano picchi di CO_2 e CH_4 nelle caratteristiche di assorbimento, i quali corrispondono al momento in cui vi è l'ingresso della goccia d'acqua. L'effetto del vapore acqueo sulle altezze dei picchi può essere espresso da un'espansione in serie di Taylor nella concentrazione del vapore acqueo (%), e tale effetto è proporzionale al picco del gas analizzato, ma tuttavia può non essere lineare a causa dei termini di ordine superiore nella serie di Taylor. Tale effetto può essere espresso in questo modo:

$$\frac{c_{wet}}{c_{dilution}} = 1 + x_1H_{act} + x_2H_{act}^2 \quad (2.8)$$

dove c_{wet} è la frazione molare umida del gas e x_1 e x_2 sono i coefficienti di correzione, rispettivamente del primo e del secondo ordine. Infine, è necessario collegare l'effettiva concentrazione di vapore acqueo H_{act} alla concentrazione del vapore acqueo misurata H_{rep} correlate dalla seguente espressione, che deriva dall'altezza del picco della linea spettrale del vapore acqueo, mantenendo tutti i termini dello sviluppo in serie di Taylor fino al secondo ordine:

$$H_{act} = 1 + y_1H_{rep} + y_2H_{rep}^2 \quad (2.9)$$

dove y_1 e y_2 sono i coefficienti di correzione per il vapor d'acqua, rispettivamente del primo e del secondo ordine.

Combinando l'equazione (2.7) e l'equazione (2.8) risulterà:

$$\frac{c_{wet}}{c_{dry}} = 1 + aH_{rep} + bH_{rep}^2 \quad (2.10)$$

dove sia c_{wet} che c_{dry} e H_{rep} sono ricavati sperimentalmente dal test della goccia d'acqua; ciò ci permette quindi di ricavare i coefficienti di correzione del vapore acqueo ed avere la possibilità, tramite la funzione quadratica (2.10), di ricavare analiticamente le concentrazioni dei gas serra d'interesse in aria secca, ovviando sia alla trappola criogenica presente in altri strumenti (vedi NDIR par. 1.6.1.) sia alla calibrazione assoluta del vapor d'acqua.

Chiaramente, la precisione della frazione molare secca dell'anidride carbonica e del metano viene in qualche modo influenzata dalla precisione finita della misurazione del vapore acqueo seguendo l'equazione ricavata (2.10). Il rumore associato alla misura del vapore acqueo aggiunge ulteriore rumore casuale alla frazione molare corretta rispetto alla frazione molare non corretta. Attraverso la semplice propagazione dell'errore della formula quadratica (2.10) questo può essere mostrato come:

$$\sigma_{corr} = \sqrt{\left(\frac{-c_{wet}(a + 2bH_{rep})}{(1 - aH_{rep} - bH_{rep}^2)^2}\right)^2} \sigma H_{rep} \quad (2.11)$$

Tale rumore, però, risulta non influire in modo significativo sulle prestazioni dello strumento rispetto ai target del GAW o sulle misurazioni corrette.

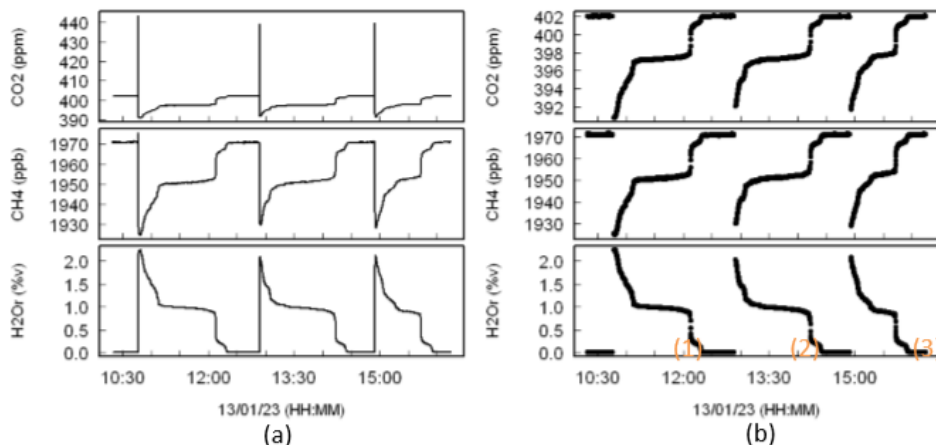


Figura 15: (a) concentrazioni di CO₂, CH₄ e H₂O dallo strumento durante il test della goccia d'acqua, quando 3 gocce vengono iniettate ((1), (2) e (3)). (b) Rappresentazione analoga alla (a) ma con i punti di transizione rimossi, quindi considerante solo le concentrazioni una volta raggiunta la stabilità. [Water correction assessment test procedure-ICOS (Atmosphere Thematic Centre)]

Capitolo 3

Dati e Risultati

3.1 Dati

Tutti i dati delle concentrazioni rilevate dall'analizzatore *PICARRO G2301* vengono raccolti sotto forma di medie di 10 minuti, le quali subiscono un processo preliminare di selezione manuale. In questa fase di selezione le medie sui 10 minuti vengono riportate in un grafico ed analizzate al fine di riconoscere le eventuali misure da escludere nel calcolo delle medie successive. Tra le misure che vengono escluse vi sono: quelle relative alle calibrazioni; quelle che, per qualche motivo, hanno riportato concentrazioni troppo basse o elevate; le misure che riportano picchi di concentrazione di breve durata compatibili con qualche forma di inquinamento locale; etc.

Alcuni di questi controlli sono stati automatizzati, ad esempio le misure relative alle calibrazioni, dal momento che, con il Picarro, nei file di output si può facilmente evincere se è in atto una calibrazione tramite la voce `solenoid_valve` (Vedi Figura 12). Ulteriori controlli automatici sono in fase di realizzazione, come ad esempio l'esclusione di valori estremi. Inoltre, dato che attualmente i dati ritenuti non validi vengono eliminati, nonostante sia sempre possibile ricostruirli rielaborando i dati grezzi, è in fase di realizzazione una procedura che consente di assegnare un flag opportuno alle misure ritenute non valide invece di eliminarle. Tale soluzione è adottata anche da altri laboratori nel mondo e consente la realizzazione di elaborazioni più sofisticate.

I dati selezionati vengono quindi utilizzati per generare medie orarie che subiscono un ulteriore processo di selezione automatizzato, prima di essere utilizzate nel calcolo delle medie giornaliere da cui poi scaturiscono le medie mensili. Quest'ultima selezione è finalizzata ad ottenere solo i valori medi di fondo, ossia non influenzati da possibili sorgenti locali, e segue una particolare procedura composta di 7 passaggi:

1. Rifiuto delle medie orarie con deviazione standard superiore a 0.3 ppm;

2. Rifiuto di ogni media oraria con una differenza superiore a 0.3 ppm rispetto alla precedente;
3. Rifiuto temporaneo dei dati dalle 9 alle 21, in quanto questi dati sono fortemente influenzati dalla vegetazione locale (solo in estate).
4. Applicazione di una *spline cubica*¹ per adattare le medie giornaliere calcolate dai valori orari non rifiutati.
5. Rifiuto temporaneo, per ciascun giorno, delle concentrazioni orarie che differiscono dalla curva di più del doppio della deviazione standard per quel giorno.
6. Riammissione di ciascun valore orario rifiutato nei passaggi 1, 2 e 3 lontano dalla curva inferiore a 0.3 ppm.
7. Ripetizione dei passaggi 4, 5 e 6 finché non vengono rimossi o aggiunti dati.

Le medie orarie, come detto, sono utilizzate per calcolare le medie giornaliere definitive. Una volta calcolate queste ultime medie, è necessario applicare un ulteriore filtraggio. A questo proposito premettiamo che le serie temporali della stazione del CAMM sono caratterizzate da una combinazione di tre segnali: tendenza a lungo termine, risultato delle combinazioni di diversi fattori come i flussi di CO_2 da/verso gli oceani o i suoli, i fenomeni su scala globale e la combustione di combustibili fossili; ciclo annuale, dovuto al consumo netto di CO_2 da biomassa in estate (per l'abbondanza di luce e calore) e dalla respirazione netta in inverno; variazioni a breve termine, dovute a sorgenti locali. Al fine di trascurare le variazioni a breve termine, le medie giornaliere sono dunque filtrate con la seguente modalità:

1. I dati vengono convertiti in un dominio di frequenza da un algoritmo *Fast Fourier Transform (FFT)*² dopo essere state preventivamente riempite le lacune mediante interpolazione lineare³ e "azzerati" i dati rimuovendo da essi la media ed una tendenza lineare passante per il primo e l'ultimo punto⁴;

¹Una spline è una funzione, costituita da un insieme di polinomi raccordati tra loro, il cui scopo è interpolare in un intervallo un insieme di punti (detti nodi della spline), in modo tale che la funzione sia continua almeno fino ad un dato ordine di derivate in ogni punto dell'intervallo.

²La trasformata di Fourier di una sequenza finita può essere calcolata utilizzando algoritmi, computazionalmente efficienti, quali gli algoritmi Fast Fourier Transform (FFT), ossia trasformata di Fourier veloce.

³Poiché l'algoritmo richiede che i dati debbano essere equispaziati e senza gaps.

⁴Poiché l'algoritmo richiede che il numero di punti utilizzati sia un potenza integrale di 2 e il "zero padding" è richiesto per ottenere il numero giusto di punti.

2. Viene applicato un filtro passa-basso⁵ per selezionare le frequenze di interesse. Tale filtro corrisponde ad un esponenziale decrescente $H(f)$ dove f e f_c rappresentano rispettivamente la frequenza generica e la frequenza di taglio e c è un coefficiente di normalizzazione impostato al valore di $\ln(2)$ in modo tale che $H(f) = 0.5$ per $f = f_c$.
3. I dati vengono infine convertiti in un dominio di tempo mediante l'applicazione dell'algoritmo FFT inverso, aggiungendo la tendenza lineare che nel punto 1 era stata rimossa.

Questa procedura di filtraggio viene applicata due volte con due diverse frequenze di taglio: il primo taglio è di 2.43 cicli all'anno, corrispondente a un periodo di 150 giorni, al fine di eliminare le variazioni a breve termine dalle serie temporali di CO_2 e di preservare solo il ciclo annuale e l'andamento a lungo termine; il secondo taglio è invece di 0.55 cicli all'anno e corrisponde ad un periodo di 667 giorni, esso è utilizzato al fine di eliminare gli effetti del ciclo stagionale. Da quest'ultima operazione di filtraggio otteniamo, infine, l'andamento delle medie giornaliere della CO_2 . Il risultato finale della rielaborazione dei dati perciò consiste nella serie storica (Cap. 3.2.1, Figura 20).

3.2 Risultati

Il complesso impegno che il CAMM svolge nell'ambito delle osservazioni e delle misure a tutela dell'ambiente ha un riscontro immediato e visibile. Annualmente il CAMM invia i dati delle concentrazioni misurate e rielaborate al relativo WDCS, ossia il *World Data Centre for Greenhouse Gases (WDCGG)*, che effettua un'operazione di valutazione dei dati che, successivamente, vengono messi a disposizione della comunità scientifica e non. In particolare, il *WMO* pubblica ogni anno i risultati di questi articolati lavori di monitoraggio effettuati da tutta la catena delle stazioni globali e regionali appartenenti al GAW, attraverso i cosiddetti *WMO Bulletins* (Figura 16 - sinistra).

In particolare, il CAMM offre un ulteriore servizio di informazione pubblica: le medie giornaliere ed i report mensili di tutti i dati relativi alle misure speciali effettuate nella stazione vengono, regolarmente, messi a disposizione degli utenti senza restrizioni, su una pagina dedicata del sito web del servizio meteorologico dell'Aeronautica Militare (Figura 16 - destra).

⁵Un filtro passa basso è un sistema che permette il passaggio di frequenze al di sotto di una data soglia, detta frequenza di taglio, bloccando le alte frequenze. [https://it.wikipedia.org/wiki/Filtro_passa_basso].

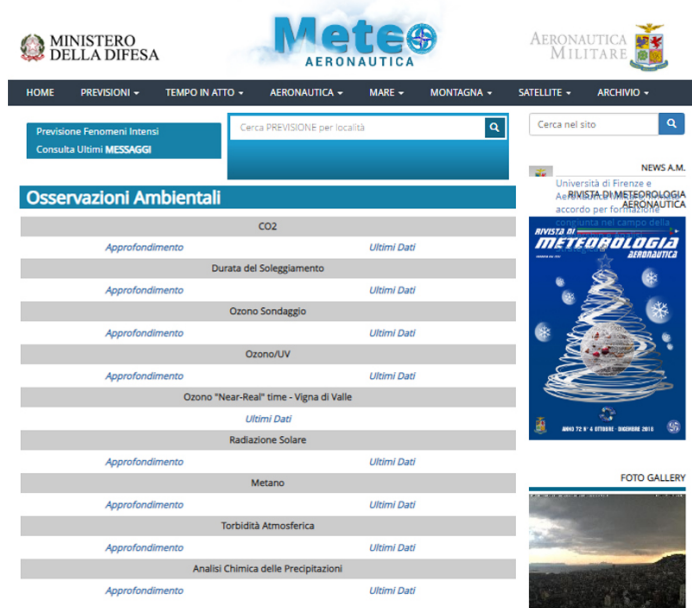
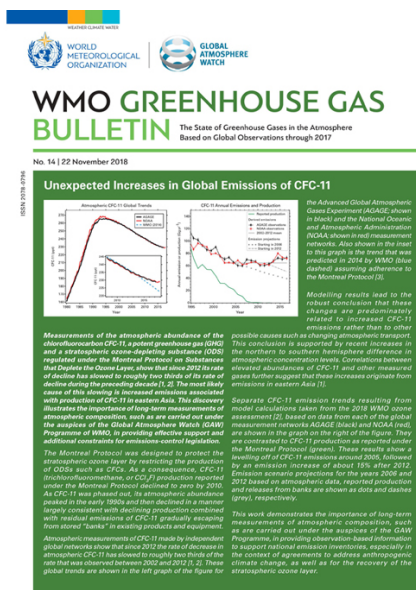


Figura 16: A sinistra il WMO Bulletin con i risultati delle analisi dei dati relativi ai gas serra e lo stato dell'atmosfera, pubblicato il 22 novembre 2018. A destra Pagina web dedicata alle Osservazioni Ambientali sul sito del Servizio Meteorologico dell'Aeronautica Militare [<http://www.meteoam.it/page/osservazioni-ambientali>].

è quindi grazie a tutti questi dati che la comunità scientifica e politica mondiale è in grado di operare un lavoro di valutazione e decisionale mirato a contenere al massimo i rischi sull'ambiente provocati dalle attività dell'uomo.

3.2.1 Risultati CAMM: Gennaio 2019

Durante il mese di Gennaio 2019, le misure di CH_4 ottenute presso la base operativa del Monte Cimone dell'Aeronautica Militare sono state effettuate in 27 giorni su 31. Dall'andamento delle medie mensili delle concentrazioni di CH_4 (Figura 18), possiamo individuare il massimo delle medie giornaliere, misurato venerdì 11, pari a 1.9826 ppm e il minimo, misurato martedì 1, pari a 1.9158 ppm. Nello stesso mese la media mensile della concentrazione di metano CH_4 risulta essere corrispondente a 1.9481 ppm, superiore di 0.0353 ppm rispetto alla concentrazione media rilevata nello stesso mese del 2016 (Tabella 2).

Gennaio 2019	1.9481 ppm
Gennaio 2018	1.9194 ppm
Gennaio 2017	1.9377 ppm
Gennaio 2016	1.9128 ppm
Gennaio 2015	N.D.
Gennaio 2014	N.D.

Tabella 2: : Valori medi mensili degli ultimi 5 anni relativi al mese di Gennaio rilevati dalla base operativa del CAMM sul Monte Cimone. Nota: I valori corrispondenti al periodo precedente al 2015 non sono riportati (N.D.) in quanto le misure delle concentrazioni di metano hanno preso luogo nella stazione del CAMM solo dal 2015.

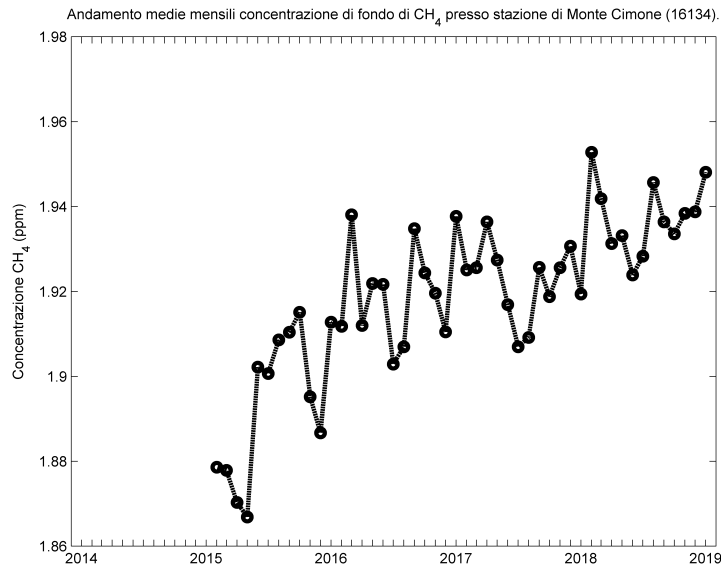


Figura 18: Andamento delle medie mensili di CH₄ degli ultimi 5 anni, presso il Monte Cimone. Nota: I valori corrispondenti al periodo precedente al 2015 non sono riportati in quanto le misure delle concentrazioni di metano hanno preso luogo nella stazione del CAMM solo dal 2015. [<http://www.meteoam.it/pubpage/3/21>].

Per quanto riguarda invece le misure di CO₂ relative allo stesso mese, sappiamo che esse sono state effettuate in 25 giorni su 31 e, analogamente al metano, è possibile individuare un valore di concentrazione massimo e minimo dall'andamento delle medie mensili delle concentrazioni (Figura 19). Tali valori corrispondono rispettivamente a 419.42 ppm, misurato il giorno martedì 29, ed a 411.36 ppm, misurato il giorno mercoledì 2. La media mensile di CO₂ relativa al mese di Gennaio è risultata corrispondente a 414.18 ppm, quindi superiore alla rispettiva media mensile del Gennaio di 5 anni fa (Tabella 3), di un valore pari a circa 10.01 ppm.

Gennaio 2019	414.18 ppm
Gennaio 2018	410.06 ppm
Gennaio 2017	410.14 ppm
Gennaio 2016	405.63 ppm
Gennaio 2015	402.69 ppm
Gennaio 2014	404.07 ppm

Tabella 3: : Valori medi mensili degli ultimi 5 anni relativi al mese di Gennaio rilevati dalla base operativa del CAMM sul Monte Cimone.

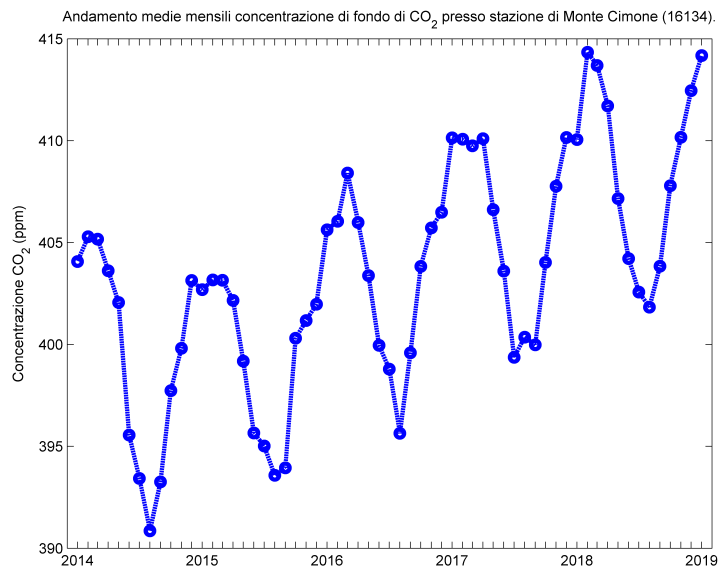


Figura 19: Andamento delle medie mensili della CO₂ degli ultimi 5 anni presso il Monte Cimone.

Dai dati relativi alle medie orarie, giornaliere e mensili viene ricavato l'andamento delle medie giornaliere di CO₂ nel periodo tra Marzo 1979 e Gennaio 2019, 40 anni di misurazione che permettono di rappresentare la serie storica e il trend di misura delle concentrazioni misurate (Figura 20).

Serie storica concentrazione di fondo di CO_2 in atmosfera presso stazione di Monte Cimone (16134).

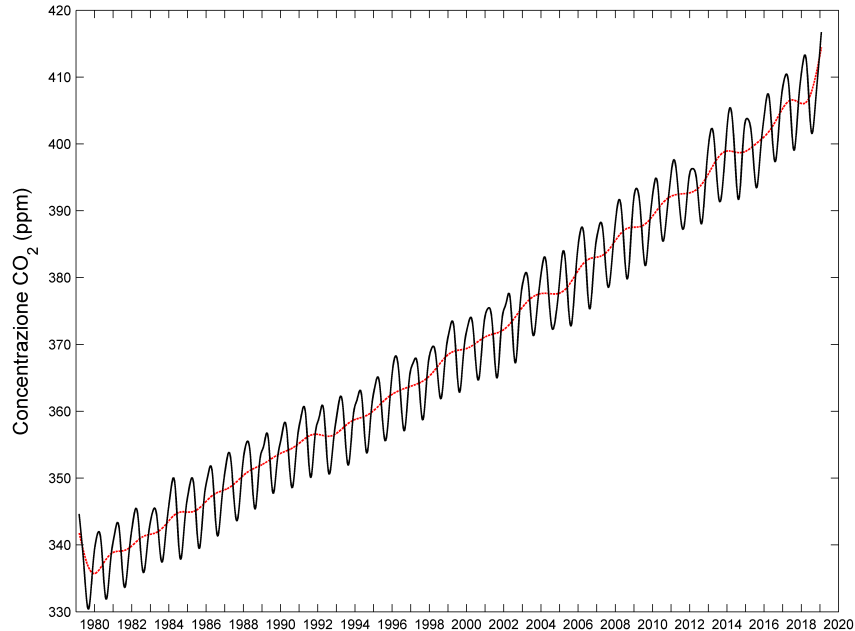


Figura 20: Serie storica della concentrazione della CO_2 in atmosfera presso la stazione del Monte Cimone dal 1979 al 2019. La linea nera indica le oscillazioni stagionali, quindi l'andamento delle medie giornaliere, mentre la linea rossa indica il trend annuale senza tali oscillazioni [<http://www.meteoam.it/pubpage/3/9>].

La serie storica ottenuta mette in evidenza le oscillazioni stagionali che sul Monte Cimone corrispondono ai valori con le concentrazioni più basse nei mesi estivi, generalmente luglio o agosto, e, viceversa, nei mesi invernali, con prevalenza per i mesi di dicembre e marzo, per i valori di concentrazioni più elevati. Tali variazioni stagionali sono dovute all'interazione della CO_2 con la vegetazione, nel noto processo di fotosintesi. Gli organismi vegetali assorbono CO_2 dall'atmosfera per poi rilasciare ossigeno; questo processo è definito "*il respiro di Gaia*" ed è un fenomeno tipico delle latitudini medio - alte, perciò è più evidente nell'emisfero nord, a causa della presenza maggiore di terre emerse e quindi di vegetazione. Di estrema importanza è il trend ricavato dalle misurazioni rilevate in questi 40 anni di campionamenti continui effettuati dal Centro. Il trend, corrispondente alla linea rossa del grafico in Figura 17, mostra una crescita evidente e costante: partendo da una media di circa 335 ppm fino ad oggi in cui i 400 ppm sono stati ampiamente superati. Dall'inizio della serie storica, il tasso di crescita annuale per il Monte Cimone risulta superiore a 1.81 ppm/anno, andamento sovrapponibile ai corrispondenti dati registrati dalle altre stazioni del GAW, a conferma dell'estrema valenza e rappresentatività globale della stazione.

Conclusione

*Gli uomini parlano. La natura agisce.
(Voltaire)*

La presa di coscienza riguardo la necessità di assumere decisioni a tutela della salute dell'atmosfera, maturata grazie all'apporto decisivo del programma *GAW*, e dunque in parte significativa anche del *CAMM*, ha portato a risultati concreti. Tra questi sono stati menzionati i trattati o le convenzioni relativi ai temi dello stato di salute dell'atmosfera e ogni successiva valutazione sugli effetti delle misure intraprese mediante tali accordi, i quali fanno affidamento su gran parte delle informazioni del programma *GAW*. In questo contesto l'Italia, che partecipa attivamente al programma con diverse stazioni di ogni tipologia, è rappresentata in quest'ambito dal *CAMM*; dai risultati specifici ottenuti nel mese di Gennaio 2019 sulle concentrazioni di metano e di anidride carbonica risulta evidente il progressivo aumento della presenza di tali gas in atmosfera. Il tasso di crescita annuale della CO_2 per il Monte Cimone, nel corso degli anni ha subito un costante aumento e non prevede, a meno di interventi consistenti sulle produzioni antropiche di gas inquinanti, alcun decremento o rallentamento.

Il segretario generale del *WMO*, Michel Jarraud, nel 2014, ebbe a dire "*Le attività umane continueranno a cambiare la composizione dell'atmosfera. Pertanto, il programma Global Atmosphere Watch della WMO continuerà la sua attività essenziale di monitoraggio, ricerca e valutazione per fornire i dati scientifici necessari per comprendere e, infine, prevedere i cambiamenti ambientali, come fatto per i 25 anni passati*".

Resta quindi auspicabile che la volontà politica di affrontare i cambiamenti climatici, espressa negli accordi internazionali, considerati i dati inoppugnabili rilevati in tutto il mondo, si trasformi al più presto in progetti e piano d'azione concreti.

Bibliografia

- [1] J.M. Wallace e P.V. Hobbs, *Atmospheric Science, An Introductory Survey*, Second Edition, Academic Press, 2006, Cap. 4 pag. 113 - 145, Cap. 10 pag. 419 - 471.
- [2] I. Allegrini e P. Buttini, *Enciclopedia degli idrocarburi, volume III, Nuovi sviluppi: energia, trasporti, sostenibilità*, 2007, Treccani, Cap.10.2, *Emissioni e controllo dei gas serra*, pag. 937 - 954.
- [3] M. Alemanno, A.D. Diodato, L. Lauria e N. Santobuono, *Environmental measurements at Monte Cimone GAW station*, *Int. J. Global Warming*, Volume 6, No. 4, 2014.
- [4] R. Rizzi, *Foundations of atmospheric physics and meteorology*, Università di Bologna, 2017/2018.
- [5] O. Laurent et al., ICOS (Atmospheric thematic centre), *A water correction assessment test procedure*, 2016.
- [6] Mika Korkiakoski, *Water vapor correction functions for CO₂ and CH₄ in cavity ring - down spectroscopy*, University of Helsinki department of physics, 2014.
- [7] C. W. Rella et al., *High accuracy measurements of dry mole fractions of carbon dioxide and methane in humid air*, *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013.
- [8] Picarro: *Measure carbon monoxide CO, carbon dioxide CO₂, methane CH₄ and water H₂O*: [https://www.picarro.com/products/g2401_gas_concentration_analyzer].
- [9] Picarro: *G2301 analyzer for CO₂, CH₄ and H₂O user's guide*:
<https://www.picarro.com/>
- [10] Picarro: *Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)*:
<https://www.picarro.com/company/technology/crds>

Ringraziamenti

In primo luogo, ci tengo a ringraziare il Ten. Col. Antonio Vocino per aver accolto con entusiasmo la mia proposta di tesi ed essersi prodigato con la massima disponibilità affinché potessi collaborare con l'Aeronautica Militare.

Ringrazio anche il Ten. Luigi Caracciolo di Torchiarolo per avermi sostenuta nel mio percorso e per l'estrema competenza dimostratami.

Ringrazio inoltre il mio relatore, il professor Porcù, che mi ha assistita in questo lavoro, ma soprattutto per la fiducia riposta in me.

Ringrazio la mia famiglia, che ne ha passate tante ma non ha mai perso la voce per urlarmi in faccia che se lo voglio, posso fare qualsiasi cosa. Grazie per aver creduto in me.

Ringrazio tutti i coinquilini che ho avuto in questi anni a Bologna: dai quattro Bonazzi e le nostre pazzie; alla Fede e il nostro amore condiviso per il parmigiano; fino ad Elisa e Silvia per avermi lavato i piatti prima di ogni esame e perché mi hanno fatto capire che, in via Gianni Palmieri, posso vantarmi di avere una seconda famiglia. Grazie perché con voi mi sono sempre sentita a casa.

Ringrazio tutti i miei colleghi fisici, sono stati una meravigliosa scoperta che mi ha accompagnata tra studio, esami e ansia, ma anche tra risate, pause caffè e pause pranzo (ovviamente il mercoledì, ovviamente da Montaditos). Mi avete reso questo percorso indimenticabile, vi potrò sempre con me.

Tra questi ringrazio soprattutto Simone, abbiamo affrontato tutto insieme e abbiamo superato anche questo traguardo, sempre insieme! Grazie per le pause al telefono e grazie alla tua famiglia, a cui sono immensamente grata, per ogni cosa.

Ringrazio poi Mattia, compagno di corso, studio notturno, dieta e condominio. Ma soprattutto, il più grande amico che abbia mai avuto. Grazie per tutto!

Ringrazio tutti (e con tutti, intendo proprio TUTTI) i miei amici, lontani e vicini, per ogni serata, ogni risata e per avermi fatto sentire la loro voce anche quando avevo preso la residenza in biblioteca e non avevo nemmeno il tempo di respirare. Grazie.

Ringrazio i "piasemo", volente o nolente, se sono quel che sono è grazie a voi.

Ringrazio l'onesta brigata ovviamente, anche se non posso dire altro senza generare scandalo. Grazie per l'onestà.

Non potrò mai smettere di ringraziare Elisa, l'unica che, nonostante tutte le difficoltà e i dolori che ha vissuto, ha avuto sempre la forza di starmi accanto e non mollarmi mai. Di questo, non riuscirò mai ad avere le parole per ringraziarti a dovere, ma spero, in qualche modo, di riuscire a dimostrartelo. Grazie per ogni singola parola per me, che tu, invece, riesci a esprimere sempre nel modo giusto e al momento giusto. Grazie perché sei tu e nessun altro, la mia persona.

Ringrazio Antonio per tutte le piccole cose che, per me, sono in realtà infinitamente grandi. Grazie per essere semplicemente tu, non hai idea di quanto mi basti.

Ringrazio infine mia nonna Maria Elisa, a cui è dedicata questa mia tesi. Quando ero sulla cima del Cimone ho pensato a te e alla tua voce che cantava: "*Lasciala andare, per le tue montagne*". Mi manchi.