

ALMA MATER STUDIORUM · UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

---

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

**Utilizzo e prestazioni di sensori low-cost  
per il monitoraggio di varie frazioni  
dimensionali di particolato atmosferico**

**Relatore:**  
**Prof.ssa Erika Brattich**

**Presentata da:**  
**Simone Cangiamila**

Anno Accademico 2018/2019



# Abstract

Negli ultimi anni, sono sempre più diffusi sensori low-cost per la misura di qualità dell'aria. La performance di questi sensori deve essere valutata correttamente tramite studi sistematici sia in laboratorio che in campo che confrontino i dati con quelli di strumentazione di riferimento. Questo lavoro di tesi ha avuto lo scopo di verificare la performance di sensori low-cost nel misurare la concentrazione in massa di particolato atmosferico  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_1$ . A questo scopo, una coppia di sensori Smart Citizen Kits è stata collocata con uno strumento di riferimento, il Met-One Profiler 212, sul tetto del Dipartimento di Fisica e Astronomia. Il periodo di acquisizione ha considerato sia il periodo caldo (giugno-luglio 2019) che freddo (ottobre-novembre 2019), e l'effetto di diverse condizioni meteorologiche. I dati acquisiti sono stati analizzati tramite appositi codici MatLab per lo studio degli andamenti temporali, dei grafici a dispersione, della correlazione e l'analisi del t-test. I risultati hanno mostrato una notevole correlazione tra i dati acquisiti dai due sensori low-cost, mentre il confronto di questi ultimi con il Met-One presenta maggiori discrepanze soprattutto nel periodo estivo. L'analisi dell'effetto delle condizioni meteorologiche ha mostrato una migliore correlazione in condizioni di cielo sereno, grandine e intrusioni di polveri sahariane; invece in condizioni di nebbia la correlazione risulta buona per le particelle grossolane ( $PM_{10}$ ), mentre in condizioni di pioggia la correlazione risulta più elevata per  $PM_1$  e  $PM_{2.5}$ .

In conclusione, i dati raccolti dai sensori di tipo low-cost scelti hanno mostrato andamenti piuttosto simili a quelli raccolti da un sensore di tipo tradizionale, ma tendenzialmente essi presentano maggiori fluttuazioni con picchi di valori massimi e minimi maggiormente evidenti specialmente su periodi di acquisizione di 1 minuto, mentre la mediazione su periodi più lunghi (oraria e giornaliera) tende a smussare le differenze.

# Indice

<b>1 Introduzione</b> .....	5
<b>1.1 Aerosol atmosferico</b> .....	5
<b>1.2 Classificazione dimensionale</b> .....	6
1.2.1 Distribuzione dimensionale dell'aerosol.....	9
1.2.2 Processi di formazione .....	11
<b>1.3 Sorgenti</b> .....	13
1.3.1 Sorgenti naturali .....	14
1.3.2 Sorgenti antropiche .....	15
<b>1.4 Destino ambientale</b> .....	16
1.4.1 Trasporto del particolato .....	16
1.4.2 Rimozione del particolato .....	17
<b>1.5 Effetti dell'aerosol</b> .....	19
1.5.1 Effetti sull'ambiente.....	19
1.5.2 Effetti sulla salute umana .....	21
<b>1.6 Fenomeno delle polveri desertiche</b> .....	22
<b>1.7 I sensori low cost e il monitoraggio dell'aerosol</b> .....	24
<b>2 Materiali e metodi</b> .....	26
<b>2.1 Metodi di campionamento della composizione atmosferica</b> .....	26
<b>2.2 Rilevatori ottici</b> .....	27
2.2.1 Principio fisico dello scattering.....	29
2.2.2 Contatori ottici di singole particelle .....	35
<b>2.3 Area di studio</b> .....	38
2.3.1 Clima.....	39
<b>2.4 Strumentazione</b> .....	40
2.4.1 Met-One Profiler 212.....	40
2.4.2 Sensore iSCAPE Citizen Kit.....	43
<b>2.5 Scopo della tesi</b> .....	45
<b>2.6 Algoritmo di conversione del numero di particelle in massa di particolato</b> .....	46
<b>2.7 Coefficiente di correlazione e t-test</b> .....	47

<b>3</b>	<b>Discussione dei risultati</b> .....	49
<b>3.1</b>	<b>Statistica descrittiva e andamento temporale</b> .....	49
<b>3.2</b>	<b>Identificazione e analisi degli eventi di interesse</b> .....	80
<b>3.3</b>	<b>Analisi di correlazione</b> .....	87
<b>3.4</b>	<b>T-test</b> .....	91
<b>4</b>	<b>Commenti e conclusioni</b> .....	95
	<b>Bibliografia</b> .....	97
	<b>Ringraziamenti</b> .....	101

# Capitolo 1

## 1 Introduzione

### 1.1 Aerosol atmosferico

L'aerosol atmosferico, o particolato atmosferico (abbreviato frequentemente in PM dall'inglese *particulate matter*), è definito come l'insieme di particelle solide e/o liquide presenti in sospensione nella miscela gassosa atmosferica, con dimensioni che variano in un range compreso tra qualche nanometro e un centinaio di micrometri circa, motivo per cui la maggior parte di esse non sono visibili ad occhio nudo [VanLoon *et al.*, 2000]. Il materiale particellare è costituito da una miscela estremamente complessa, variabile in termini di dimensione, origine, forma, densità e composizione chimica. In particolare, la dimensione delle particelle risulta essere la proprietà più importante poiché influenza sia i tempi di residenza in atmosfera che le loro proprietà fisiche e chimiche [Seinfeld and Pandis, 2006]. Le sorgenti dell'aerosol sono molteplici e possono essere tanto naturali quanto antropiche. Quest'eterogeneità delle sorgenti e i tempi relativamente bassi di residenza (da poche ore a qualche settimana) comportano concentrazioni molto variabili di aerosol in atmosfera. Il particolato è suddiviso in due categorie: quello immesso in atmosfera direttamente dalla sorgente prende il nome di aerosol primario, mentre il materiale formato a seguito di processi (per lo più ossidativi) di conversione gas-particella che coinvolgono precursori gassosi presenti e/o immessi nell'aria viene definito aerosol secondario. Il materiale particellare può quindi andare incontro ad una serie di trasformazioni in grado di alterarne struttura, dimensione e composizione; esempi di queste trasformazioni sono l'assorbimento o l'adsorbimento di altre sostanze esterne, nonché il desorbimento delle stesse o di altre sostanze formate alla superficie delle particelle stesse, reazioni chimiche, attivazione in presenza di acqua sovra satura e la coagulazione di diverse particelle in catene di processi che comportano la crescita nel tempo delle dimensioni medie delle particelle. [Seinfeld and Pandis, 2006]. Il particolato, sotto determinate condizioni e valori di diametro, può essere trasportato dai venti anche per lunghe distanze, favorendo così la varietà delle particelle, per poi essere rimosso tramite processi di deposizione che lo trasferiscono al suolo. Una volta depositato, il materiale interagisce in modo diretto o indiretto con i vari comparti della biosfera (idrosfera, litosfera, pedosfera) [Pöschl, 2005].

# ATMOSPHERIC AEROSOL

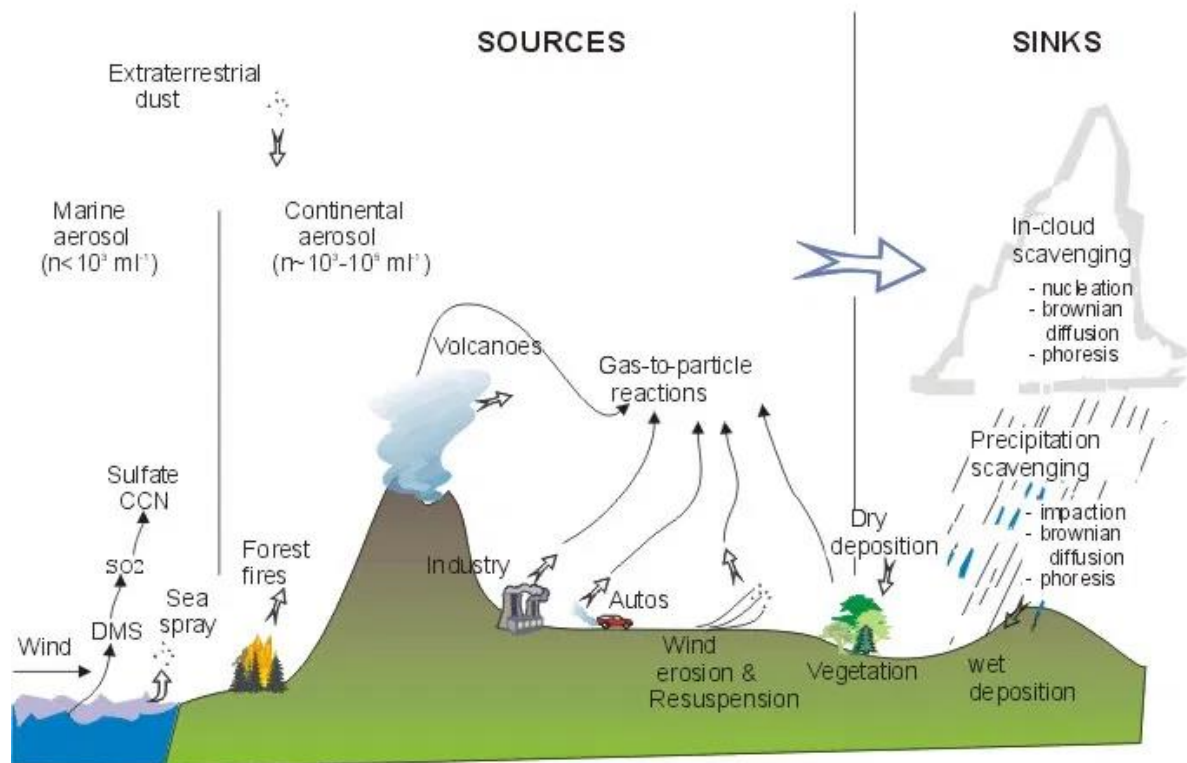


Figura 1.1: Ciclo di vita dell'aerosol atmosferico: [www.noaa.gov]

## 1.2 Classificazione dimensionale

Dato che, come precedentemente descritto, il particolato atmosferico è un sistema poli disperso composto da particelle di dimensioni variabili fino a quattro ordini di grandezza, caratterizzate da differenti densità e di forma irregolare solo raramente sferica, risulta necessario derivare una classificazione dimensionale efficace basata sulle proprietà fisiche della particella piuttosto che su quelle geometriche. È stato dunque definito un diametro aerodinamico  $d_a$  come il diametro di una particella di forma e densità qualunque che assuma la velocità terminale (di sedimentazione) uguale a quella di una sferetta di dimensioni e densità unitarie [Heyder *et al.*, 1974]:

$$d_a = \frac{d_g K \sqrt{\rho_p}}{\rho_0} \quad (1.1)$$

dove si indica con  $d_g$  il diametro geometrico,  $\rho_p$  la densità della particella,  $\rho_0$  la densità di riferimento ( $1\text{g/cm}^3$ ) e  $K$  il fattore spaziale (di valore 1 per una sfera).

L'espressione (1.1) mette in relazione il diametro della particella di interesse con quello di una sferetta avente densità unitaria e le medesime proprietà aerodinamiche. Per poter ricavare il diametro aerodinamico ci si può anche avvalere del fatto che il diametro aerodinamico dipenda dalla velocità terminale, perciò introduciamo questa grandezza attraverso la seguente espressione:

$$V_{TS} = \frac{\rho_p g C_c d_p^2}{18\eta} \quad (1.2)$$

dove si indica con  $\rho_p$  la densità della particella,  $d_p$  il diametro della particella assunta sferica,  $g$  l'accelerazione di gravità,  $C_c$  il fattore correttivo di Cunningham di scivolamento e  $\eta$  la viscosità dell'aria.

L'espressione (1.2) si ricava uguagliando la forza di trascinamento viscosa  $F_{drag}$  che agisce su una qualsiasi particella in moto con velocità relativa  $v$  in un fluido di viscosità  $\eta$ , alla forza di gravità  $F_{grav}$ :

$$F_{drag} = \frac{3\pi\eta v d_p}{C_c} \quad (1.3)$$

$$F_{grav} = mg = \rho \frac{\pi}{6} d_p^3 g \quad (1.4)$$



$$F_{grav} = mg = \rho_p \frac{\pi}{6} d_p^3 g = \frac{3\pi\eta v d_p}{C_c} = F_{drag} \quad (1.5)$$

Il fattore moltiplicativo  $C_c$  viene utilizzato in fluidodinamica per tenere conto degli effetti di non continuità quando si calcola la forza di trascinamento che agisce sulle piccole particelle in moto in un fluido. Per poter capire se il regime risulta molecolare, viscoso o di transizione ci si affida al numero di Knudsen definito come:

$$K_n = \frac{\lambda}{L} \quad (1.6)$$

dove  $\lambda$  è il libero cammino medio e  $L$  la scala di lunghezza rappresentativa. In base al valore di  $K_n$  otteniamo i tre differenti regimi:

- Flusso viscoso :  $K_n < 0.01$
- Regime molecolare :  $K_n > 1$
- Regime di transizione :  $0,01 < K_n < 1$

Nel caso che la particella non sia sferica bisogna aggiungere un ulteriore fattore  $F$  che tenga conto dell'influenza della forma sulla viscosità. Considerando questa correzione, le espressioni per la forza di trascinamento  $F_{drag}$  e la velocità di sedimentazione  $V_{TS}$  diventano:

$$V_{TS} = \frac{\rho_p g C_c d_p^2}{18\eta F} \quad (1.7)$$

$$F_{drag} = \frac{3F\pi\eta v d_e}{C_c} \quad (1.8)$$

Dove  $d_e$  è il diametro della particella non sferica ma con medesimo volume. Dalla relazione (1.5) tenendo conto del fattore  $F$ , prendendo  $V_{TS} = v$  e combinandola con:

$$F_{grav} = \frac{\rho_0 \pi d^3 g}{6} = \frac{3F\pi\eta v_{TS} d_a}{C_c(d_a)} \quad (1.9)$$

si ottiene così il diametro aerodinamico cercato:

$$d_a = d_e \sqrt{\frac{1}{F} \frac{\rho_{part}}{\rho_0} \frac{C_c(d_e)}{C_c(d_a)}} \quad (1.10)$$

Nel regime molecolare (del continuo)  $C_c(d_a) = C_c(d_e) = 1$ .

In termini di diametro aerodinamico il particolato si divide in tre classi dimensionali:

- Particelle grossolane (coarse) :  $(2,5 < d_a < 100) \mu\text{m}$
- Particelle fini :  $(0,1 < d_a < 2,5) \mu\text{m}$
- Particelle ultrafini :  $(d_a \leq 0,1) \mu\text{m}$

A volte la soglia tra particelle fini e grossolane viene posta ad  $1\mu\text{m}$  anziché  $2,5\mu\text{m}$  poiché i limiti degli intervalli del diametro aerodinamico non sono netti ma posti convenzionalmente. La dimensione delle particelle di particolato dipende da fattori come la loro origine e i processi che esse subiscono in atmosfera. Ognuna delle tre classi presenta differenze in termini di meccanismi di rimozione, composizione e dunque di metodi di misurazione. Per consentire una valutazione comparativa efficiente e obiettiva di concentrazioni ambientali dell'aerosol a scopi sanitari, climatici ed ambientali sono stati introdotti dei parametri riconosciuti a livello internazionale. Il particolato viene comunemente indicato come  $\text{PM}_x$ , dove  $x$  rappresenta il diametro aerodinamico massimo delle particelle considerate. Gli indicatori più utilizzati sono il  $\text{PM}_{10}$  e il  $\text{PM}_{2.5}$  con il quale si definiscono rispettivamente il materiale particolato con diametro aerodinamico inferiore o uguale a  $10\mu\text{m}$  e  $2,5\mu\text{m}$ .

### 1.2.1 Distribuzione dimensionale dell'aerosol

Come già evidenziato in precedenza, il materiale particolato copre un ampio range dimensionale, e l'impatto ambientale delle particelle atmosferiche dipende dalle loro proprietà

chimiche e fisiche, dal tempo di residenza e dalla loro abbondanza. Risulta quindi fondamentale trovare un sistema per classificare e caratterizzare quantitativamente l'aerosol. Per fare ciò viene utilizzata la distribuzione  $n_i$  di aerosol definita come il rapporto tra la concentrazione assoluta  $N_i$  e l'ampiezza  $\Delta D_p$  dell'intervallo  $i$ -esimo del diametro  $D_p$  della particella considerata. La distribuzione  $n_i$  è espressa da:

$$N_i = n_i \Delta D_p \quad (1.11)$$

Praticamente, per motivi legati all'ampio range da considerare, si preferisce esprimere le distribuzioni dimensionali in funzione di  $\log(D_p/1)$ , dove al denominatore troviamo il diametro di riferimento  $1\mu\text{m}$  così da ottenere una quantità adimensionale. Numerosi studi precedenti hanno mostrato come numero di particelle e massa siano inversamente proporzionali: le particelle grossolane che rappresentano quasi la totalità della massa totale sono in numero inferiore, per unità di volume atmosferico, rispetto alle polveri ultrafini che costituiscono l'80% circa del numero totale delle particelle contribuendo però solo l'1-2% della massa [Van Dingenen *et. Al.*, 2005]. Nei seguenti grafici viene mostrato questo andamento per le distribuzioni dimensionali, utilizzando una scala logaritmica per indicare il diametro delle particelle in modo da racchiudere i diversi ordini di grandezza in un intervallo ristretto:

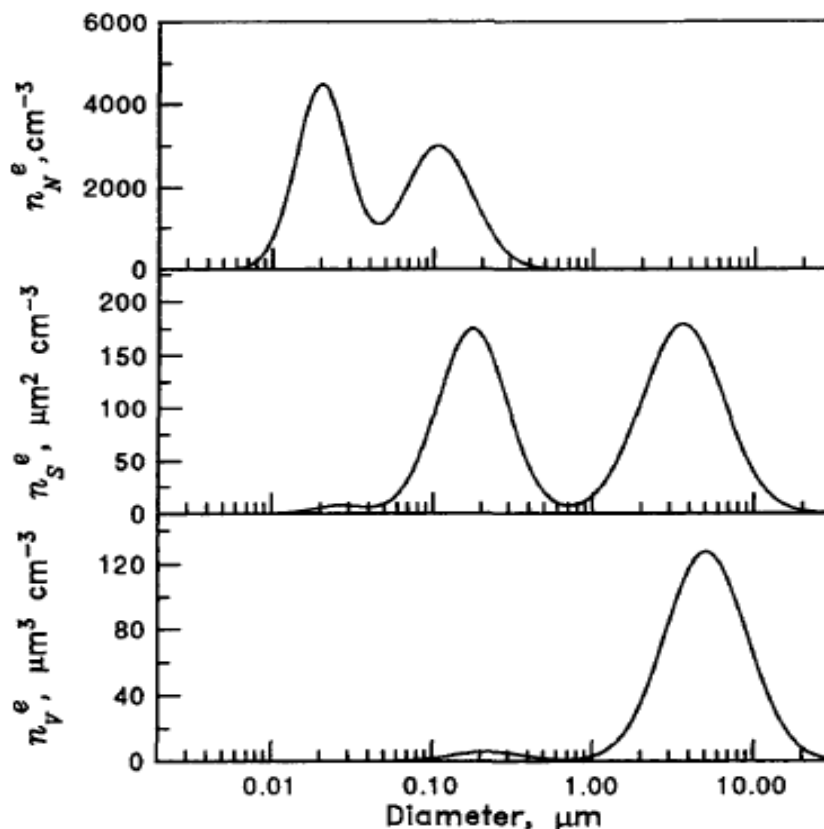


Figura 1.2: Distribuzione dimensionale di aerosol espresso in funzione di  $\log D_p$ , distribuzione di superficie e di volume. Le aree sottostanti rappresentano il numero totale di aerosol, di superficie e di volume [Seinfeld and Pandis, 2006].

### 1.2.2 Processi di formazione

I processi di formazione delle particelle sono legati alla loro dimensione e si distinguono quattro modi di formazione/distribuzione:

- **Nucleation mode:** costituito da particelle con picco numerico a diametri tra i 10-12nm; si formano a partire da vapori che a seguito di processi di reazione/condensazione, o per meglio dire di conversione *gas-to-particle*, passano dallo stato di molecola libera ad aggregati di particelle (*clusters*) ed infine a particelle con picco numerico coincidente col valore indicato precedentemente.
- **Aitken mode:** coincidente con la seconda famiglia di particelle con picco numerico per diametri di 70-80nm. Si formano per collisione/coagulazione delle precedenti e possono incrementare la propria dimensione per condensazione di gas e vapori chimicamente differenziati sulla loro superficie.

- **Accumulation mode:** modo di formazione di particelle aventi diametro aerodinamico compreso tra 0,2 e 1,0 $\mu\text{m}$ , con picco numerico tra 300 e 700nm, partendo dalle precedenti modalità di distribuzione attraverso processi sequenziali di collisione, coagulazione e coalescenza.
- **Coarse mode:** modo di formazione per particelle grossolane (*coarse*) con diametro aerodinamico superiore ad 1 $\mu\text{m}$ , attraverso processi di erosione e abrasione meccanica di rocce o di evaporazione di gocce di acqua marina.

La seguente figura mostra i processi di formazione descritti nel precedente elenco con, in aggiunta, submode come la *condensation submode* e la *droplet submode* in un intervallo di diametro tra l'*accumulation mode* e la *coarse mode*. La concentrazione delle particelle più fini viene espressa in funzione di  $\log D_p$  mentre quelle più grossolane sono espresse con una distribuzione volumetrica a prova del fatto che le particelle più fini contribuiscono al numero totale di particelle in maniera più rilevante rispetto alle *coarse particles* ma, a causa della loro piccola dimensione, esse hanno un basso contributo in termini di massa e volume.

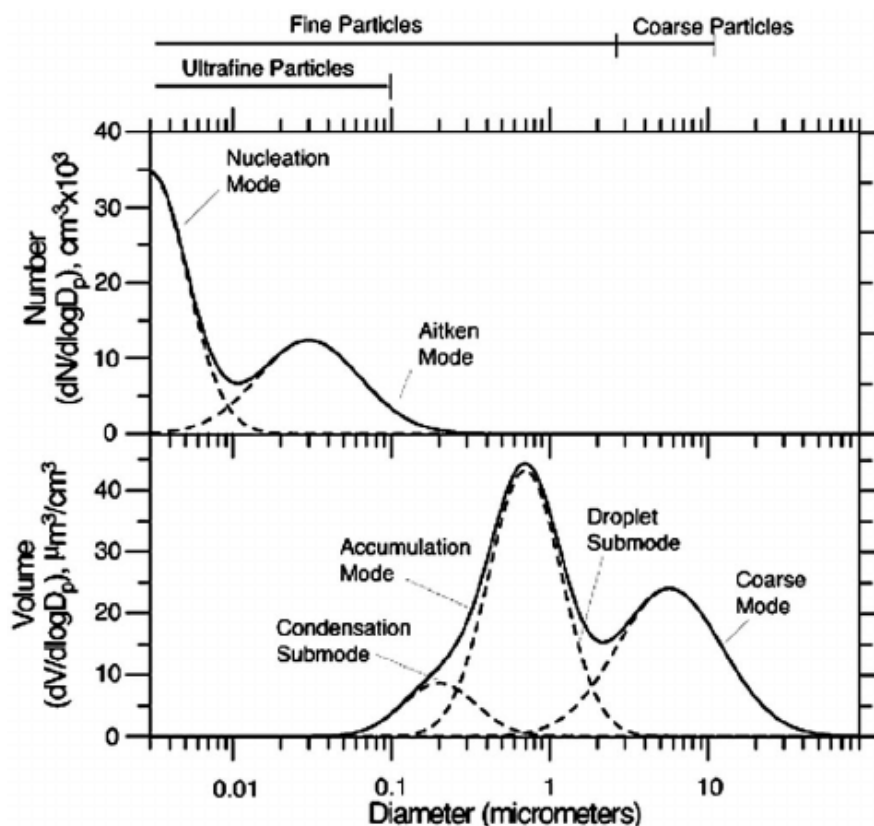


Figura 1.3: Processi e sotto processi di formazione per vari tipi di diametro particellare. [John *et al.* 1990].

Si hanno sostanzialmente tre modalità di accrescimento per le particelle piccole:

- **Nucleazione omogenea:** si ha quando una sostanza presenta pressione parziale in fase gassosa maggiore rispetto alla sua pressione di vapore (condizione di sovrasaturazione): avviene una condensazione del gas che porta alla formazione di nuclei liquidi o solidi.
- **Nucleazione eterogenea:** è una condensazione di molecole gassose che vanno a formare nuclei di particelle sulla superficie di altre particelle.
- **Coagulazione:** è il risultato di collisioni tra particelle solide creando un'aggregazione. Per grandi particelle causa una loro diminuzione della concentrazione numerica ma in corrispondenza induce un aumento delle loro dimensioni.

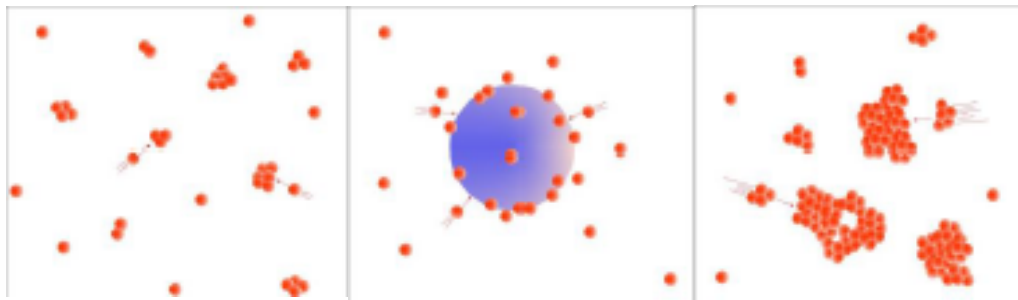


Figura 1.4: Da sinistra a destra, processi di nucleazione, condensazione ed accrescimento. [Lagzi *et. al.*, 2013].

## 1.3 Sorgenti

L'aerosol atmosferico è immesso in atmosfera da vari tipi di sorgenti classificate principalmente in naturali e antropiche. L'emissione di particolato viene quantificata dal flusso di particelle, espresso in Tg/yr (tonnellate annue). I vari tipi di processi, dipendenti dal tipo di sorgente, inducono una formazione diretta o indiretta di particelle ognuna con caratteristiche morfologiche, composizione chimica e proprietà ottiche ben definite [Tomasi and Lupi, 2016]. La seguente tabella fornisce le stime globali di aerosol atmosferico con le relative sorgenti, sia

naturali che antropiche. Dalla Figura 1.5 si evince che le emissioni di particolato da sorgenti naturali risultano superiori a quelle prodotte da sorgenti antropiche, in mega tonnellate annue:

**Table 4.1**  
*Global Sources of Atmospheric Aerosols (in megatonnes per year)*  
(Adapted by L. Barrie)

<i>Aerosol Sources</i>	<i>Total Emissions D &lt; 25 μm</i>	<i>Emissions D &lt; 1 μm</i>
<b><u>Manmade</u></b>		
<i>Primary:</i>		
Industrial dust	40-130	20-65
Soot	10-30	10-30
Biomass burning	50-190	50-190
Windblown dust	820	140
<i>Gas-Particle Conversion of:</i>		
SO <sub>2</sub> : Smelters/power plants	120-180	120-180
NO <sub>x</sub> : Autos/power plants	20-50	5-10
Anthropogenic VOCs	5-25	5-25
<b><u>Total Manmade Sources</u></b>	<b>1065-1325</b>	<b>565-640</b>
<b><u>Natural</u></b>		
<i>Primary:</i>		
Windblown dust	1000-3000	265
Forest fires	3-150	2-75
Sea salt	1000-10000	20-100
Volcanoes	4-10000	0.4-100
Organics	26-50	—
<i>Gas-Particle Conversion of:</i>		
DMS, H <sub>2</sub> S	60-110	60-110
Volcanic SO <sub>2</sub>	10-30	10-30
Biogenic NO <sub>x</sub>	10-40	10-40
Biogenic VOCs	40-200	40-200
NH <sub>3</sub> to NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> salts	80-270	80-270
<b><u>Total Natural Sources</u></b>	<b>1363-3550</b>	<b>397-1390</b>

Figura 1.5: Sorgenti globali di aerosol atmosferico con rispettive quantità di emissione e diametro particellare [www.ems.psu.edu].

### 1.3.1 Sorgenti naturali

Una gran parte dell'aerosol naturale primario è generato dall'erosione del suolo da parte del vento. Le polveri possono rimanere sospese per periodi significativi e percorrere lunghe distanze prima della deposizione. Le fonti principali di questo fenomeno si trovano nell'emisfero settentrionale e in particolare in Arabia Saudita, nel deserto del Gobi e nel deserto del Sahara [Tiwary and Colls, 2010]. Sebbene l'aerosol sia classificato come naturale la sua

produzione viene influenzata dalle attività dell'uomo. Un'altra importante fonte naturale di particelle è l'evaporazione di gocce d'acqua marina che, insieme al caso della rottura di un'onda o l'esplosione di una bolla, porta il sale in sospensione in atmosfera formando particelle di aerosol marino come, ad esempio, NaCl, KCl o CaSO<sub>4</sub>. Ulteriori fonti naturali primarie sono i vulcani (solo in casi rari danno un contributo non localizzato), gli incendi boschivi, le spore, il polline, detriti animali e vegetali o microrganismi del diametro inferiore a 2µm. L'aerosol secondario prodotto dalla conversione gas-particella permette ai gas di condensarsi su altre particelle già esistenti, incrementando la loro massa ma non il numero, o di creare particelle nuove. Le specie chimiche principali coinvolte nella conversione gas-particella sono zolfo, azoto, materiali organici e carboniosi. Le emissioni vulcaniche svolgono un ruolo importante nella chimica atmosferica poiché, oltre alle particelle più grossolane immesse direttamente in atmosfera citate in precedenza per l'aerosol primario, vengono prodotte anche particelle più piccole a causa della conversione gas-particella di SO<sub>2</sub> che, se raggiungono alte quote, possono essere trasportate a livello globale [Wallace and Hobbs, 2006]. La biosfera vegetale risulta responsabile del rilascio di piccoli quantitativi di carbonio elementare dovuto ad incendi boschivi e di notevoli quantità di VOC (*Volatile Organic Compound*), i quali vengono ossidati per dare composti organici con più bassa pressione di vapore, in modo tale da avere un'elevata probabilità che tali composti subiscano processi di nucleazione [Koch *et al.*, 2000]. Altre sorgenti naturali di aerosol secondario sono i nitrati provenienti dagli ossidi di azoto (NO<sub>x</sub>) prodotti dal ciclo dell'azoto [Roelle *et al.*, 2001] e dai fulmini [Price *et al.*, 1997]. Nitrati ed NaCl sono particelle fortemente igroscopiche grazie alle quali avviene la condensazione del vapore acqueo per la formazione delle nubi.

### 1.3.2 Sorgenti antropiche

Nonostante su scala globale l'aerosol primario e secondario di origine antropica risulti in minoranza rispetto a quello naturale, nelle aree urbane ed industriali l'aerosol di origine antropogenica è il più rilevante. Le principali fonti di aerosol antropico derivano da processi di combustione come le emissioni industriali, le fonti di riscaldamento e di energia elettrica, l'estrazione mineraria e l'utilizzo di combustibili fossili. L'aerosol derivato dai processi appena elencati è caratterizzato da un alto contenuto di carbonio. In secondo luogo, si hanno le emissioni dovute ai sistemi di trasporto a motore (traffico veicolare leggero e pesante, navi e aerei), i quali originano polveri primarie fini, costituite principalmente da *black carbon*



(carbonio elementare). Dalle attività antropiche vengono prodotte anche emissioni di precursori gassosi, che possono causare la formazione di aerosol secondario costituito prevalentemente da azoto, composti di zolfo e carbonio. Analogamente ai VOC di origine naturale, nei processi combustivi vengono rilasciati in atmosfera anche idrocarburi incombusti anch'essi precursori di aerosol secondario organico. Non tutte le sorgenti di aerosol sono legate a processi combustivi: ad esempio le attività edilizie ed estrattive e l'usura meccanica delle varie componenti dei veicoli e del manto stradale producono anche particolato, generalmente primario. Anche l'utilizzo di solventi organici volatili nelle industrie e nella vita quotidiana causa rilascio di idrocarburi ed altre sostanze organiche nell'atmosfera, le quali subiscono lo stesso destino dei VOC, ovvero ossidazione e nucleazione affinché si formino specie più polari che condensano o coagulano. La distribuzione dimensionale è abbastanza variabile in aree urbane con un'alta concentrazione di particelle fini ( $d_a < 0,1 \mu\text{m}$ ) nelle vicinanze di una sorgente per poi diminuire rapidamente all'aumentare della distanza da essa [Seinfeld and Pandis, 2006].

## **1.4 Destino ambientale**

### **1.4.1 Trasporto del particolato**

Dopo la sua emissione, il particolato atmosferico può venire trasportato per distanze relativamente lunghe. Il tempo di residenza in atmosfera è variabile e dipende dalla composizione chimica, dalla dimensione della particella, dai flussi di apporto/rimozione e dalle condizioni meteorologiche [Molinari and Masiol, 2006]. In generale, si osserva che le particelle con un diametro aerodinamico  $d_a > 10 \mu\text{m}$  presentano, salvo condizioni di forte vento o di intense correnti ascensionali che le sollevano ad altitudini elevate, tempi di residenza brevi dovuti al peso relativamente elevato, mentre il particolato più fine e meno pesante può risiedere in atmosfera per tempi maggiori (ordine dei 10 giorni). Gli aerosol prodotti dalla conversione gas-particella sono caratterizzati da un trasporto a lungo raggio e quindi da un lungo tempo di residenza in atmosfera dovuto al tempo richiesto da questo processo e alle dimensioni relativamente piccole delle particelle prodotte.

## 1.4.2 Rimozione del particolato

Anche la rimozione del particolato atmosferico, così come il loro trasporto, dipende dalla composizione chimica e dalla dimensione. I principali meccanismi di rimozione particellare sono la deposizione umida (*wet deposition*) e la deposizione secca (*dry deposition*) rispettivamente responsabili della rimozione dell'80% e del 20% di aerosol [Poulida *et. al.*, 1998].

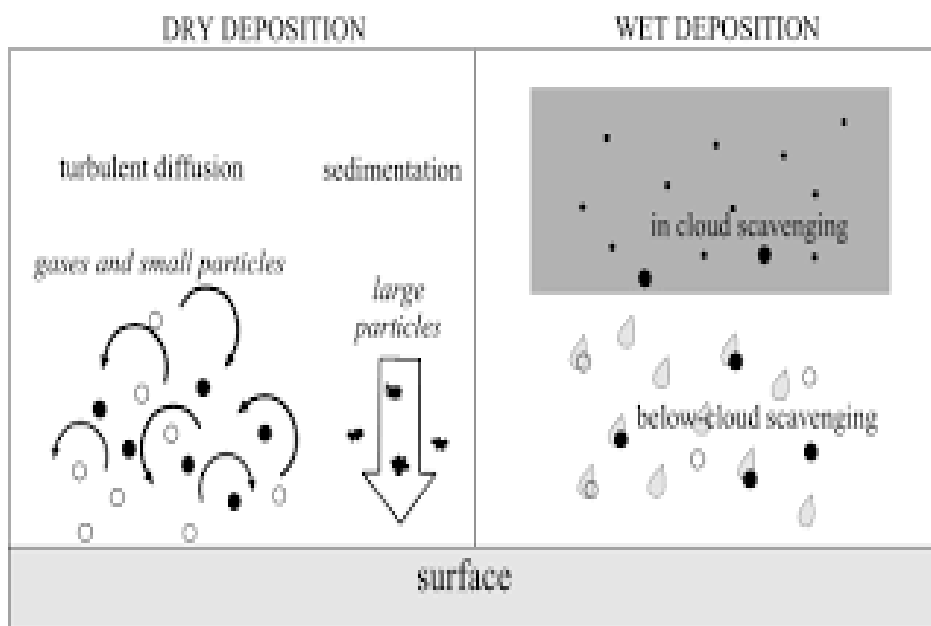


Figura 1.6: Rappresentazione di processi di deposizione umida e secca [Lagzi *et. al.*, 2013]

Per deposizione umida si intendono tutti i processi naturali in cui l'aerosol viene rimosso dall'atmosfera attraverso fenomeni di precipitazione [Tiwary and Colls, 2010]:

- **Precipitation scavenging:** rimozione tramite nubi di pioggia;
- **Cloud interception:** collisione delle gocce nelle nubi (soprattutto in zone montuose);
- **Fog deposition:** rimozione di materiale per sedimentazione di nebbia;
- **Snow deposition:** rimozione di materiale durante una nevicata.

Un'ulteriore distinzione si ha tra fenomeni di *rainout* e *washout*. Con il termine *rainout* si intende l'incorporazione delle particelle di aerosol atmosferico nelle gocce della stessa nuvola (*scavenging in-cloud*) le quali possono successivamente cadere come pioggia, mentre, con il fenomeno del *washout* si intende la rimozione del particolato attraverso l'impatto e incorporazione in idrometeore o neve all'interno o all'esterno della nuvola (*below-cloud*). Il primo meccanismo, più efficace, porta alla rimozione dei nuclei di condensazione, alla formazione stessa delle nubi e allo sviluppo di fenomeni precipitativi. Il secondo meccanismo è meno efficace soprattutto a causa della scarsa probabilità di collisione tra le gocce in caduta dalle nubi e le particelle di aerosol. Affinché la rimozione possa avvenire sono necessari tre passaggi: per prima cosa, la particella deve essere presente in concomitanza con acqua condensata, così da essere rimossa dalle idrometeore e raggiungere infine la superficie terrestre.

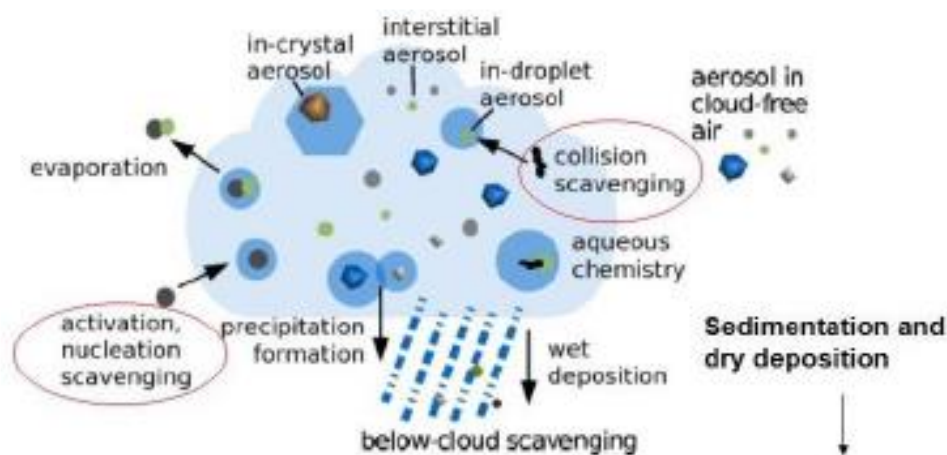


Figura 1.7: Processi di rimozione del particolato atmosferico. [Hoose *et. al.*, 2008]

Il meccanismo di deposizione secca, o *fall out*, è strettamente legato alla dimensione della particella e, a seconda del diametro aerodinamico, possiamo avere una rimozione di tipo diffusivo ( $d_a < 1 \mu\text{m}$ ) o di tipo gravitazionale ( $d_a > 1 \mu\text{m}$ ). La deposizione secca avviene attraverso vari processi:

- **Sedimentazione (deposizione gravitazionale):** maggiore è il diametro delle particelle, dunque la massa, più intenso sarà l'effetto che ha la forza di gravità su di esse causandone la caduta sulla superficie terrestre.
- **Diffusione turbolenta:** importante per particelle con  $d_a > 1 \mu\text{m}$ .

- **Impattazione:** la massa della particella e la sua inerzia sono direttamente proporzionali perciò le particelle massive non riescono a seguire le linee di flusso dell'aria attorno ad un ostacolo.
- **Intercettazione:** Un gas con particelle in moto al suo interno può intercettare e raccogliere oggetti se ci passa vicino.
- **Diffusione browniana:** questo processo consiste nell'urto tra piccole particelle in moto casuale (coagulazione termica) o tra queste particelle e ostacoli più grandi. Presenta un contributo dominante per particelle con  $d_a < 0,2 \mu\text{m}$  e aumenta al diminuire della dimensione. Fa eccezione il caso in cui la diffusione browniana avvenga su strati superficiali dell'ordine del millimetro, situazione in cui la diffusione diventa importante anche per particelle più grandi.

## 1.5 Effetti dell'aerosol

L'aerosol atmosferico svolge un ruolo centrale nei processi relativi ai cambiamenti climatici e sulla qualità dell'aria, con notevoli ricadute sulla salute umana e degli ecosistemi. Questi motivi spingono ad una conoscenza sempre più approfondita delle sorgenti poiché, a meno di successive reazioni in atmosfera, esse sono legate alle proprietà fisiche delle particelle. Nonostante i numerosi studi sul materiale particolato naturale ed antropico, abbiamo ancora conoscenze limitate sulla sua formazione, composizione e proprietà.

### 1.5.1 Effetti sull'ambiente

Su scala globale gli effetti del particolato possono essere rilevati sul bilancio radiativo del pianeta, definito come la differenza tra radiazione entrante, assorbita dalla Terra, e quella riemessa dalla stessa. Gli effetti dell'aerosol sull'ambiente possono essere classificati in tre differenti tipi, di cui in particolare due sul bilancio radiativo e uno sulla visibilità.

Il primo di questi è l'effetto diretto sul bilancio radiativo in cui le particelle di aerosol agiscono direttamente sul bilancio radiativo terrestre. L'effetto diretto dipende dalle proprietà chimiche e fisiche dell'aerosol come dimensione, igroscopicità e indice di rifrazione complesso. In

particolare, alcune particelle (solfati) riflettono parte della radiazione solare a lunghezza d'onda corta portando ad un raffreddamento dell'atmosfera terrestre. Al contrario, alcune particelle (principalmente *black carbon* o *soot*) sono in grado di assorbire la radiazione ad onda lunga emessa dalla superficie terrestre.

Il secondo è detto effetto indiretto sul bilancio radiativo, dovuto all'influenza dell'aerosol sulla formazione di gocce di nubi. La loro formazione in troposfera avviene quando l'umidità relativa supera il livello di saturazione ed avviene la condensazione del vapore acqueo sulle particelle di aerosol, che vengono quindi chiamate *Cloud Condensation Nuclei* (CCN). Un incremento della concentrazione del numero di aerosol senza modificare la massa dell'acqua della nuvola provoca goccioline e cristalli di ghiaccio più piccoli portando ad una maggiore riflessione e assorbimento della radiazione termica e solare [Sharma *et al.*, 2013].

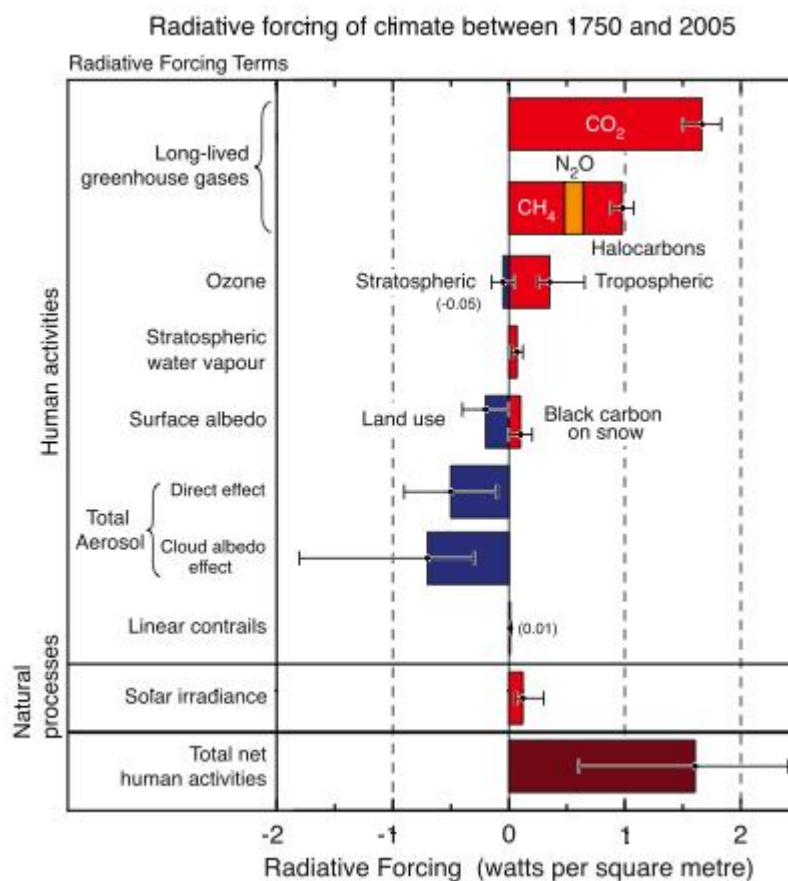


Figura 1.8: Principali componenti delle forze radioattive contribuenti al bilancio radioattivo globale tra il 1750 e il 2005. [IPCC, 2007]

Dal precedente grafico si evince che il contributo dell'aerosol atmosferico al bilancio energetico complessivo è per lo più negativo così da attenuare parzialmente il riscaldamento dovuto ai gas

serra. La riduzione della visibilità nei centri altamente inquinati è un altro effetto dovuto al particolato che viene comunemente chiamato caligine. Tale foschia è dovuta alla presenza di solfati e nitrati insieme a materiale organico in grado di ridurre la visibilità attraverso il fenomeno della diffusione.

### 1.5.2 Effetti sulla salute umana

L'esistenza di una correlazione tra esposizione prolungata al particolato atmosferico e l'insorgenza di alcune patologie, talvolta mortali, di tipo cardiovascolare e respiratorio è stata comprovata da numerosi studi a riguardo [Hoek *et al.*, 2013]. L'effetto sulla salute umana risulta determinato principalmente dalle dimensioni delle particelle e dalla loro composizione, con una proporzionalità inversa tra dimensione delle particelle e conseguente grado di tossicità attribuita alla profondità che il particolato fine e ultrafine riesce a raggiungere all'interno del nostro corpo per poi depositarsi con gli stessi meccanismi che lo caratterizzano quando è in atmosfera: impatto, sedimentazione e diffusione. Un'elevata tossicità è attribuita particolarmente alle particelle con  $d_a < 1\mu\text{m}$  e aumenta al crescere della concentrazione di particolato con piccoli diametri [Seaton *et al.*, 1995; Schwartz and Neas, 1996]. Donaldson *et al.* [2005] hanno dato una stima di circa 200 miliardi di particelle inalate in una giornata a basso inquinamento, la metà delle quali si depositano nei polmoni senza provocare, apparentemente, danni alla salute. Ad un'analisi più attenta, tuttavia, risulta che l'inalazione di particelle ultrafini dà origine a processi infiammatori indipendentemente dalla loro composizione. Il particolato induce una risposta infiammatoria attraverso la modifica della permeabilità delle vie respiratorie legata a fenomeni ossidativi. Parlando dei vari effetti negativi degli inquinanti Helmut Sies [1985] ha introdotto il termine di **stress ossidativo** e lo ha definito come "un'alterazione nell'equilibrio tra i meccanismi pro ossidante e quelli antiossidante a favore dei primi in grado di causare potenziali danni" [Tositti *et al.*, 2018; Tositti, 2018]. Al  $\text{PM}_{10}$  fanno riferimento alcune normative ma, come abbiamo visto, i  $\text{PM}_{2.5}$  e  $\text{PM}_1$  hanno effetti maggiori e nel 2006 l'Organizzazione mondiale della sanità (OMS) ha riconosciuto la correlazione esistente tra l'esposizione e le conseguenti malattie cardiovascolari e respiratorie indicando il  $\text{PM}_{2.5}$  come riferimento delle polveri sottili in aria.

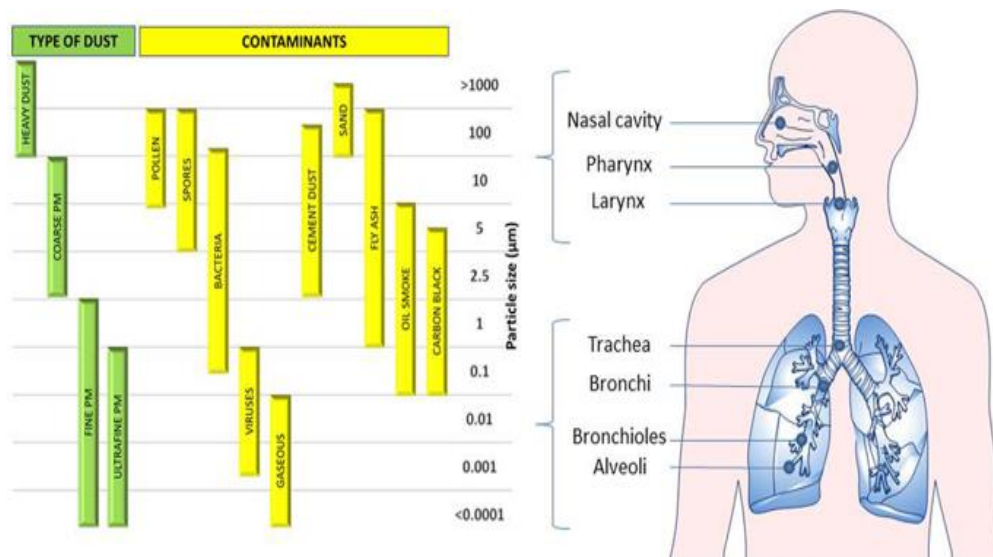


Figura 1.9: La deposizione regionale di particelle inalate nel tratto respiratorio in funzione della loro dimensione. [<https://clinicalegipgeneticsjournal.biomedcentral.com/>]

## 1.6 Fenomeno delle polveri desertiche

La formazione di polveri e minerali nelle zone aride del nostro pianeta è considerevolmente più elevata rispetto a quanto avviene nelle altre terre emerse. Questo fenomeno avviene a causa della scarsità delle piogge poiché in queste condizioni viene favorita l'erosione del suolo da parte del vento con il risultato di un'ingente quantità di materiale di diversa composizione e dimensione. Questo materiale è per lo più composto da polveri grossolane che, a causa della loro dimensione, non possono essere trasportate dal vento per lunghe distanze e costituendo dunque le dune desertiche [Schütz *et al.*, 1990]. Il trasporto della polvere per lunghe distanze è strettamente correlato alla variabilità climatica locale e su larga scala, deforestazione, distruzione della vegetazione, estinzione di specie ed effetto serra. L'aerosol di polvere minerale può influenzare l'effetto radiativo diretto e la biochimica marina, con conseguenze sulla salute umana e sulla visibilità. Inoltre, esso può svolgere un ruolo fondamentale nella neutralizzazione della pioggia acida [Guarnieri *et al.*, 2011]. Il trasporto avviene solo in presenza di condizioni meteorologiche adeguate, in particolare riguardo la velocità del vento: si ha mobilità eolica quando essa supera un determinato valore, chiamato punto critico, determinato tramite l'equazione di Bagnold:

$$v_{critica} = A \sqrt{\frac{(\rho_p - \rho_a)}{\rho_a} g D} \quad (1.12)$$

Dove  $A$  è il coefficiente empirico dipendente dalla viscosità cinematica e dalle caratteristiche granulometriche del substrato,  $\rho_p$  e  $\rho_a$  sono rispettivamente la densità delle particelle e dell'aria,  $g$  è l'accelerazione di gravità e  $D$  il diametro delle particelle.

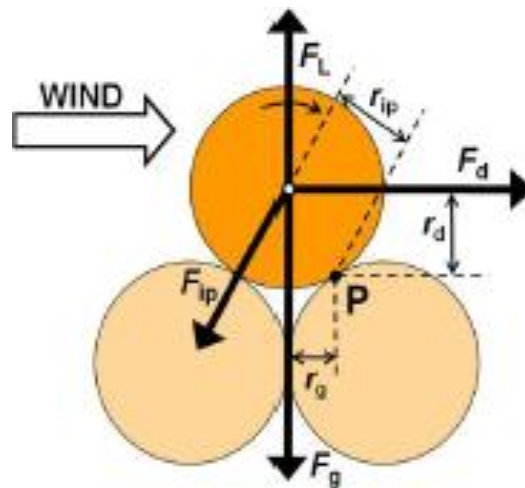


Figura 1.10: Schema delle forze agenti su una particella sferica sotto l'azione del vento. [Kok *et al.*, 2012].

Nella precedente figura  $F_L$  indica la forza di sollevamento aerodinamico,  $F_{ip}$  la forza di coesione tra le particelle,  $F_d$  la trazione,  $F_g$  la forza peso e  $P$  è il punto di rotazione. Viene richiesta un'elevata velocità del vento per contrastare le forze di coesione e, soprattutto, la forza di gravità che, essendo le particelle in questione grossolane, provocherebbe una ricaduta al suolo molto rapida se non immediata. Dopo essere state messe in moto dal vento, le particelle possono spostarsi per sospensione, saltazione o rotolamento. Solo le particelle con  $d_a < 20 \mu\text{m}$  possono essere trasportate per lunghe distanze [Molinari and Masiol, 2006]. La composizione del particolato di origine desertica varia in base alla sua area di origine; nonostante ciò sono presenti ovunque silicati come il quarzo, minerali argillosi, carbonati come la calcite e ossidi di ferro. Prima di depositarsi al suolo, con modalità differenti legate alla sua morfologia e composizione chimica, ogni particella durante il trasporto può subire varie modifiche alle



proprietà fisiche e chimiche. La sorgente di polveri desertiche più notevole a livello globale è il deserto del Sahara, le cui polveri possono essere trasportate per migliaia di chilometri fino a raggiungere le Americhe e il Medio-Oriente. A causa della vicinanza geografica all'area nord del deserto del Sahara e alla presenza di un sistema di forti venti nel bacino mediterraneo, come il Maestrale e lo Scirocco, le zone maggiormente influenzate da questo fenomeno sono l'area mediterranea e l'Europa.

## **1.7 I sensori low cost e il monitoraggio dell'aerosol**

Il particolato atmosferico, come già detto in precedenza, ha svariati effetti negativi sull'ambiente e sulla salute umana e risulta dunque indispensabile tenerne costantemente sotto controllo le concentrazioni attraverso una rete di monitoraggio per la qualità dell'aria. Si hanno a disposizione una varietà di strumenti per il campionamento del particolato in tutta la sua scala dimensionale, prestando più attenzione per il PM<sub>2.5</sub> e il PM<sub>1</sub> essendo questi più dannosi per la salute umana. La strumentazione delle stazioni di monitoraggio, ad esempio, soddisfa i requisiti normativi e garantisce precisione di misurazione, accuratezza e coerenza ma, allo stesso tempo, a causa dei costi elevati e dei requisiti di manutenzione e supervisione, queste stazioni risultano scarsamente distribuite sul territorio con risoluzione temporale limitata. Una conseguenza immediata di questa mancanza di strumenti di rilevazione porta a non catturare adeguatamente la distribuzione spaziale e le variazioni del PM all'interno delle aree urbane [Sayahi *et al.*, 2018]. A questo scopo allo stato attuale risulta necessario integrare le misure da stazioni di monitoraggio tradizionali con metodi alternativi; allo stato attuale, gli sviluppi tecnologici hanno consentito lo sviluppo di sensori a basso costo per la misura delle concentrazioni di particolato: le loro caratteristiche di estrema compattezza, portabilità, costo economico e consumo energetico contenuti li rendono molto utili per integrare le misure dalle reti tradizionali con osservazioni ad alta risoluzione spaziale e temporale. Inoltre, la loro facilità di utilizzo li può rendere adeguati al coinvolgimento dei cittadini nel monitoraggio ambientale attivo e dunque migliorare la valutazione dell'esposizione umana all'inquinamento atmosferico. Pur avendo una vastità di vantaggi, prima di un loro utilizzo estensivo, risulta necessario valutarne le prestazioni e garantire la riproducibilità delle misurazioni in maniera di valutare potenziali incertezze a loro associate. A questo scopo, il mio lavoro di tesi si è concentrato

sull'installazione di una coppia di sensori low cost collocati con uno strumento dello stesso tipo ma tradizionale, e sull'acquisizione di una serie di dati piuttosto lunga (oltre 4 mesi di dati raccolti), in maniera da valutare la performance dei sensori low cost nella quantificazione del materiale particolato di diverse dimensioni ( $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$ ,  $PM_1$ ) e sotto l'influenza di diverse condizioni meteorologiche. Il lavoro è organizzato come segue: dopo l'Introduzione, nel capitolo 2 vengono illustrati gli strumenti ed i metodi utilizzati nello studio, mentre il capitolo 3 presenta i principali risultati ottenuti. Infine, il capitolo 4 riassume le principali conclusioni del lavoro.

# Capitolo 2

## 2 Materiali e metodi

### 2.1 Metodi di campionamento della composizione atmosferica

Esistono molteplici ragioni differenti per cui si svolgono analisi su un campione d'aria. I metodi di misurazione e le tecniche utilizzate sono svariate, ciascuna con i propri vantaggi e svantaggi, e dipendono da ciò che si vuole misurare, dalle sue proprietà chimico/fisiche, dagli obiettivi della misurazione e dalle risorse disponibili. Ad esempio, a causa della loro bassa concentrazione in atmosfera descrivibile solamente come parti per milione (ppm) o parti per trilione (ppt), i gas traccia richiedono strumenti più sensibili e precisi rispetto a quelli utilizzati ordinariamente. Per la loro analisi sono richieste tecniche più raffinate rispetto alla filtrazione, usata per specie con maggiore concentrazione come il biossido di carbonio, o di quelle utilizzate per il vapore acqueo. La media temporale aritmetica è un primo modo per rappresentare i dati raccolti durante un lungo periodo; in base al periodo di mediazione scelto, le piccole fluttuazioni possono risultare più o meno evidenti e potranno essere messe in luce determinate differenze caratteristiche rispetto ad altre. Nella maggior parte dei casi gli inquinanti hanno concentrazioni molto variabili. Gli effetti sono detti acuti (aggravamento di sintomi respiratori e cardiaci in soggetti predisposti, infezioni respiratorie acute, crisi di asma bronchiale, disturbi circolatori ed ischemici, morte) se dovuti a variazioni di concentrazione a breve periodo, mentre sono di tipo cronico se si manifestano per un'esposizione a lungo periodo (diminuzione della capacità polmonare, bronchite cronica, tumore polmonare). [Forastiere.F., 2002]. Le ragioni per cui si effettuano campionamenti di aria ambientale sono molte, tra cui:

- Analizzare e controllare la qualità dell'aria in particolare per i suoi effetti sull'ambiente, sulla salute umana e sulla società.
- Comprendere l'influenza di una sorgente di emissioni sulla qualità dell'aria.
- Studiare i processi chimico-fisici che avvengono in atmosfera.

I metodi per il campionamento dell'aria possono essere suddivisi in tre categorie: sistemi a pompaggio, *pre-concentration* e *grab samplers*. Questi tre metodi sono accumulati dal fatto che l'aria contenente la specie d'interesse viene accumulata ed inviata allo strumento di analisi senza modifiche sulla concentrazione. Per ogni metodo utilizzato è di fondamentale importanza tenere conto della presenza di particelle che potrebbero produrre segnali spuri e che vanno rimossi prima di procedere all'analisi dei dati raccolti. Per quanto riguarda l'aerosol atmosferico, molti metodi di campionamento consistono nel deposito su un filtro o su un altro tipo di substrato. In particolare, questi metodi vengono usati per misure gravimetriche o per una successiva analisi chimica o chimico-fisica delle particelle raccolte. In molti casi si ha invece interesse ad ottenere misure in tempo reale. Esiste una varietà di opzioni fisiche per il riconoscimento e di particelle di aerosol a lettura diretta, basate sulla loro rilevazione come oggetti individuali o come *ensemble*, che sfruttano un trasduttore in grado di fornire un segnale elettrico rappresentativo che viene letto o registrato e riferito ad una calibrazione appropriata. La maggior parte di questo tipo di strumenti può essere classificata in cinque categorie: ottici, elettrici, meccanici, nucleari e molecolari. Nella sezione successiva verranno analizzati in maniera più approfondita e dettagliata gli strumenti basati su un principio ottico, ossia la categoria di strumenti utilizzata nel presente studio.

## 2.2 Rilevatori ottici

Al fine di ottenere maggiori informazioni sugli effetti del particolato è necessario avere più dettagli sulla massa delle particelle in determinati intervalli dimensionali. Di primario interesse sono le misure da  $0,001\mu\text{m}$  a  $100\mu\text{m}$ . Per far ciò si sfruttano i rilevatori ottici. Il grande vantaggio di questo tipo di strumentazione, rispetto a molti altri tipi di strumenti, sta nel fatto che le misure possono essere fatte a distanza, in tempo reale e senza dover raccogliere e quindi 'disturbare' l'aerosol. Si possono distinguere due tipi di rilevatori ottici in base al fatto che l'interazione tra il raggio luminoso avvenga con l'aerosol nel suo insieme o come singola particella. Le proprietà ottiche della particella dipendono dalla sua interazione con la radiazione elettromagnetica. Quando una particella presenta proprietà dielettriche differenti rispetto a quelle del mezzo circostante, come si può vedere dai loro indici di rifrazione, si è in presenza di disomogeneità dielettrica. Il problema può essere fisicamente affrontato in termini di un'onda piana elettromagnetica incidente su una particella, la cui superficie geometrica definisce la porzione di spazio con un indice di rifrazione diverso. Nel XIX secolo Maxwell per primo

derivò la formulazione matematica alla base di tali fenomeni descrivendoli in termini di riflessione, diffrazione e rifrazione che, combinati insieme opportunamente, portano anche all'assorbimento e alla diffusione (*scattering*). Rayleigh, a fine '800 pubblicò la prima teoria di diffusione luminosa su piccole particelle sospese in aria che fu estesa da Mie agli inizi del '900 alle grandi particelle. Lo scattering da parte di particolato venne successivamente studiato e descritto da Van de Hulst, Hodkinson e Kerker. Possono così essere descritti i due principi alla base delle misurazioni: 1) si basa sull'attenuazione luminosa (energia rimossa dal raggio incidente) che viene espressa in termini di trasmissione/estinzione; 2) è basato su considerazioni relative allo scattering stesso. Al fine di studiare quantitativamente il primo metodo è necessario introdurre le intensità  $I$  e  $I_0$  rispettivamente dell'onda trasmessa ed incidente,  $x$  la distanza percorsa dall'onda all'interno dell'aerosol e  $c_p$  la concentrazione di area superficiale perpendicolare alla direzione di trasmissione dell'onda. La seguente relazione descrive l'estinzione luminosa:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-c_p Q} \quad (2.1)$$

Nella relazione 2.1  $Q$  rappresenta il *coefficiente di estinzione* ed è funzione della lunghezza d'onda della luce e di diametro geometrico, forma e composizione della particella. Per poter utilizzare l'espressione 2.1, oltre al coefficiente  $Q$  è necessario conoscere la relazione esistente tra  $c_p$  e la metrica della concentrazione di aerosol [Vincent, 2007]. Per quanto riguarda invece il secondo approccio, ossia quello dello scattering, bisogna considerare la distribuzione angolare della luce diffusa di un fascio collimato. Gli strumenti che si basano sullo scattering sono più sensibili alle basse concentrazioni rispetto a quelli che sfruttano la trasmissione luminosa. Gebhart nel 1993 ricavò il coefficiente di scattering volumetrico  $S_V$  dopo aver fissato l'indice di rifrazione e l'angolo:

$$S_V = \frac{\text{flusso diffuso}}{\frac{\pi d^3}{6}} \quad (2.2)$$

Il denominatore rappresenta il volume di una singola particella. Sperimentalmente è stato osservato che il coefficiente di scattering  $S_V$  è approssimativamente costante nell'intervallo  $0,3\mu\text{m} \leq d \leq 3\mu\text{m}$ , per cui la luce diffusa è proporzionale al volume della singola particella, e quindi alla sua massa [Vincent, 2007].

### 2.2.1 Principio fisico dello scattering

Con il termine luce si intende la frazione dello spettro elettromagnetico visibile ad occhio nudo, con lunghezza d'onda tra 400 e 700 nm circa. Come tutte le onde elettromagnetiche la luce può indurre il fenomeno di diffusione o scattering interagendo con la materia. Lo scattering luminoso può essere immaginato come una deviazione della traiettoria iniziale del fascio di luce a causa di un ostacolo, o in generale una disomogeneità, che nel nostro caso è rappresentato dalla particella di aerosol. Durante l'interazione dell'onda con la particella, gli elettroni nelle molecole che la costituiscono vengono perturbati periodicamente, con la medesima frequenza dell'onda elettromagnetica  $\nu_0$ . L'oscillazione induce una separazione della carica nella molecola e quindi ad un dipolo indotto. Come è noto dalla teoria elettromagnetica classica, una carica oscillante produce di conseguenza un campo elettromagnetico rappresentato dalla luce diffusa risultante. Se la luce emessa dalla particella ha la stessa frequenza  $\nu_0$  dell'onda incidente allora lo scattering viene detto elastico.

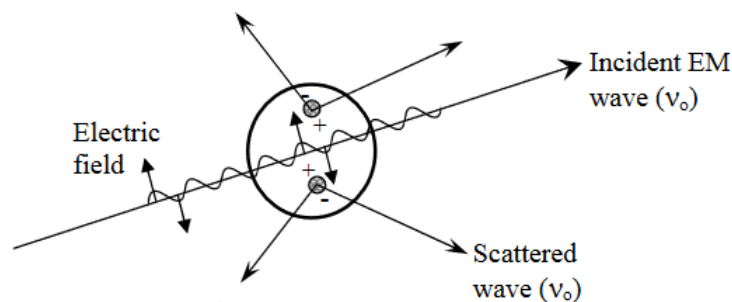


Figura 2.1: Scattering di un fascio luminoso dovuto al momento di dipolo indotto da un'onda elettromagnetica incidente. Si è indicata la frequenza dell'onda con  $\nu_0$ . [Hahn, 2009]

Una teoria sulla diffusione luminosa prevede una prima distinzione tra scattering di Rayleigh e scattering di Mie. La teoria di Rayleigh è una teoria molecolare approssimata e viene applicata

in presenza di particelle di piccole dimensioni, sferiche e di materiale dielettrico (non assorbente); in questo caso la dispersione di luce è detta isotropa. La teoria di Mie prevede invece una soluzione per particelle sferiche senza limite dimensionale e che converge al limite di ottica geometrica per grandi particelle. La teoria di Mie risulta dunque utilizzabile per la descrizione della maggior parte delle particelle sferiche, ma essendo molto complicata viene spesso preferita l'applicazione della teoria di Rayleigh.

### Scattering di Mie

Nel 1908 Mie sviluppò una teoria per poter mettere in relazione la dimensione di una particella sferica di diametro  $d_p$ , colpita da un fascio luminoso con lunghezza d'onda  $\lambda$  e l'intensità della luce diffusa, una volta fissato l'angolo di diffusione e  $\lambda$  sia confrontabile con  $d_p$ . In figura 2.1 viene riportato un esempio di scattering di Mie con lunghezza d'onda e angolo di diffusione fissati.

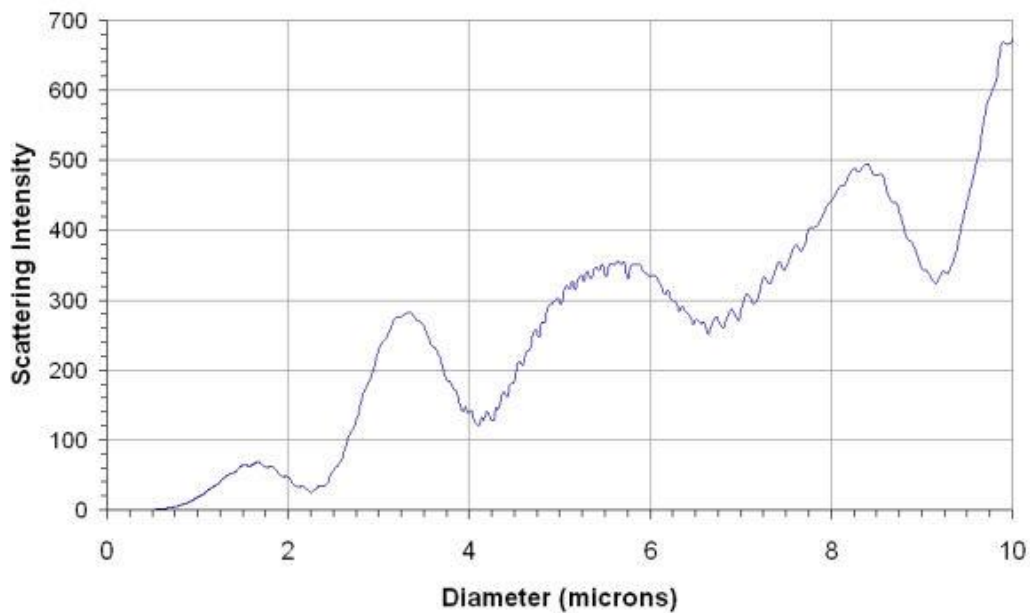


Figura 2.2: Rapporto tra diametro e intensità luminosa diffusa per gocce d'acqua con indice di rifrazione  $n = 1,33$ , lunghezza d'onda incidente,  $\lambda = 633\text{nm}$  e angolo di diffusione  $\theta = 4,12^\circ$ . [Werner *et. al.*, 1981]

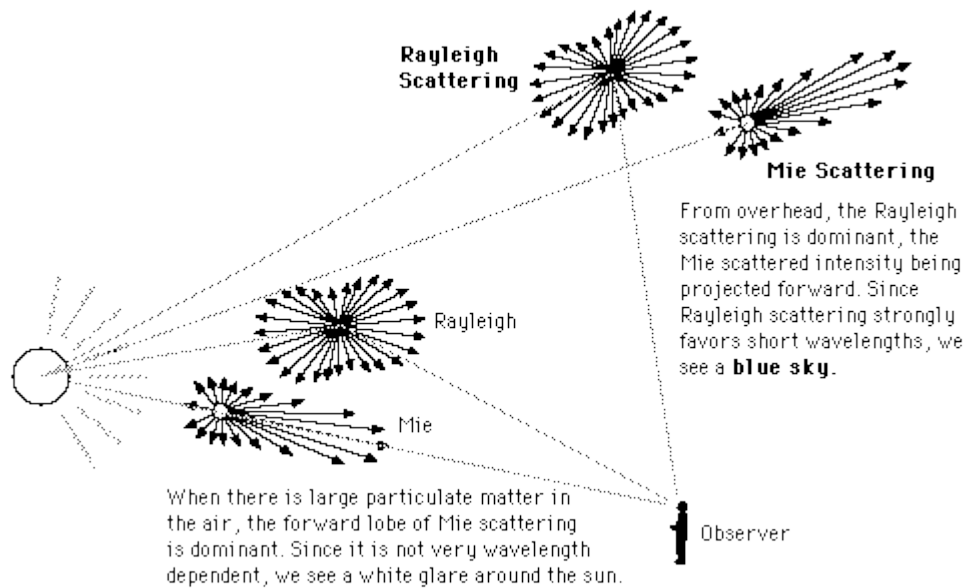


Figura 2.3: Interpretazione visiva delle differenze tra lo scattering di Rayleigh lo scattering di Mie. [<http://ummalqura-phy.com/>]

La relazione ricavata risulta essere più complicata rispetto ai casi in cui  $\alpha \ll \lambda$  (scattering di Rayleigh) o  $\alpha \gg \lambda$  (scattering geometrico semplificato) ed è trattabile analiticamente solo nel caso di particelle sferiche omogenee. Per dimensioni di particelle ridotte, un'analisi dello scattering geometrico è in grado di riprodurre approssimativamente i risultati della teoria di Mie. Per poter applicare la teoria di Mie bisogna essere nella condizione in cui la lunghezza d'onda della luce incidente e la dimensione della particella siano tra loro confrontabili. Introducendo il parametro  $\alpha$  per caratterizzare la dimensione, questa condizione si può tradurre nella seguente espressione:

$$\alpha \sim \lambda \qquad \alpha = \frac{\pi d_p}{\lambda} \qquad (2.3)$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda di scattering relativa, definita dal rapporto  $\lambda_0/m_0$  tra la lunghezza d'onda incidente rispetto al vuoto e l'indice di rifrazione del mezzo. L'indice di rifrazione della particella è generalmente un numero complesso, dove la parte reale  $n$  indica la rifrazione del



fascio luminoso e la parte complessa  $k$  è collegata all'assorbimento tramite la relazione che definisce il coefficiente di assorbimento:

$$\text{coefficiente di assorbimento} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.4)$$

L'intensità della radiazione diffusa con polarizzazione rispettivamente verticale ed orizzontale rispetto al piano di scattering, definito attraverso il raggio incidente e il raggio diffuso, si trova passando in coordinate polari così da ottenere:

$$I_{\phi} = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_1 \sin^2 \phi = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma_{VV} \quad (2.5)$$

$$I_{\theta} = I_0 \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_2 \cos^2 \theta = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma_{HH} \quad (2.6)$$

Dove  $i_1$  e  $i_2$  rappresentano i *parametri dell'intensità di Mie*. Riscrivendo l'intensità in termini della sezione d'urto differenziale, considerando i casi particolari in cui  $\phi = \pi/2$  e  $\theta = 0$  e indicando con i pedici VV e HH lo stato di polarizzazione verticale e orizzontale rispettivamente dell'onda incidente e di quella diffusa si ottiene:

$$I_{VV} = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma_{VV} \quad (2.7)$$

$$I_{HH} = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma_{HH} \quad (2.8)$$

Nel caso il fascio incidente non sia polarizzato, l'intensità non dipende dall'angolo  $\phi$ , mentre la dipendenza da  $\theta$  si ha attraverso la sezione d'urto ed è ottenuta con la media tra  $\sigma_{VV}$  e  $\sigma_{HH}$ :

$$I = I_0 \frac{1}{r^2} \sigma \quad (2.9)$$

$$\sigma = (\sigma_{VV} + \sigma_{HH})/2 = \left(\frac{\lambda^2}{8\pi^2}\right) (i_1 + i_2) \quad (2.10)$$

In questa formulazione i parametri dell'intensità di Mie  $i_1$  e  $i_2$  vengono calcolati come serie infinite dei parametri  $\pi_n$  e  $\tau_n$ , espressi in termini di polinomi di Legendre, e di  $a_n$  e  $b_n$ , espressi tramite le funzioni di Bessel del primo ordine semintero.

$$i_1 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta)] \right|^2 \quad (2.11)$$

$$i_2 = \left| \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} [a_n \tau_n(\cos \theta) + b_n \pi_n(\cos \theta)] \right|^2 \quad (2.12)$$

Lo scattering di Mie per la luce visibile presenta un picco di efficienza per un diametro della particella compreso nell'intervallo 0,3-0,7  $\mu\text{m}$ , ovvero le tipiche dimensioni per particelle di aerosol atmosferico. L'andamento dei parametri  $i_1$ ,  $i_2$  in funzione dell'angolo di scattering sono riportati in fig. 2.4 per valori di  $\alpha = 0,8$ ,  $2,0$ ,  $10,0$ . Spesso risulta utile trattare casi in cui si è in condizioni di risonanza (*risonanza di Mie*), ovvero in determinate dimensioni per cui la diffusione è molto intensa. Quest'effetto si verifica prevalentemente nei primi 4,5 km della troposfera, dove le particelle possono essere trattate come sferiche e quindi soddisfano le condizioni di applicabilità del modello dello scattering di Mie.

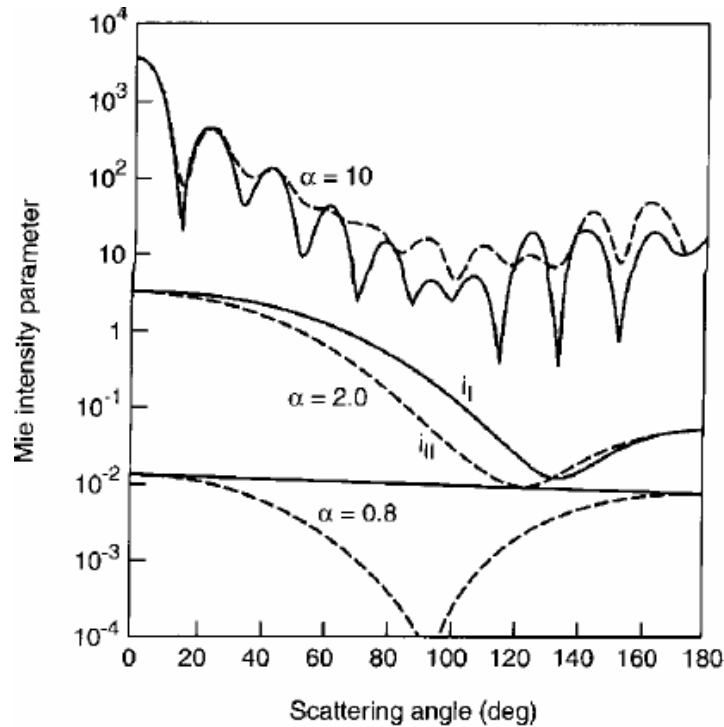


Figura 2.4: Intensità dei parametri  $i_1$  (curva continua) e  $i_2$  (curva tratteggiata) in funzione dell'angolo di scattering per gocce d'acqua ( $n=1.33$ ) con  $\alpha=0,8$  ,  $2,0$  ,  $10,0$ . [Hinds, 1999]

### Effetti dell'interazione tra aerosol e radiazione

La conoscenza delle informazioni sulle proprietà ottiche dell'aerosol atmosferico rende possibile valutare la sua interazione con la radiazione e quindi l'influenza dell'aerosol sul bilancio radiativo terrestre. Sempre su questa linea di principio è inoltre possibile riesaminare l'effetto che l'aerosol induce sulla visibilità, la quale dipende dalla concentrazione in atmosfera di aerosol in grado di assorbire e diffondere la luce visibile, in grado di causare un cambiamento del colore percepito di oggetti lontani. Lo scattering luminoso è dovuto prevalentemente alle particelle con diametro compreso tra  $0,1\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$ , cioè le particelle nell'*accumulation mode*. L'effetto complessivo dell'aerosol sulla radiazione è esprimibile tramite il coefficiente di estinzione:

$$Q = Q_A + Q_S \tag{2.13}$$

Il coefficiente di diffusione e di assorbimento si ricavano rispettivamente dalla parte reale ed immaginaria dell'indice di rifrazione. In particolare, per il coefficiente di assorbimento vale la relazione 2.4. Il coefficiente di estinzione di un determinato volume di materiale indica quanto facilmente esso possa essere penetrato da un raggio incidente di particelle o energia, ed è definito da:

$$Q = -\frac{1}{\phi_e} \frac{d\phi_e}{dz} \quad (2.14)$$

in cui  $\phi_e$  rappresenta il flusso di radiazione e  $z$  la lunghezza del cammino del raggio considerato.

### 2.2.2 Contatori ottici di singole particelle

Il principio fisico dello scattering luminoso esposto in precedenza permette di ottenere informazioni sulla concentrazione numerica totale di particelle per  $cm^{-3}$ , sulla loro forma e sulle dimensioni del centro diffusore. Il concetto di scattering angolare da parte di un insieme di particelle può essere associato a dei fotometri a dispersione luminosa, in cui il segnale risultante da una misura di questo tipo di strumento può essere correlato ad un appropriato indice di concentrazione. In questa sezione verrà fornita una descrizione ed una spiegazione del principio di funzionamento dei dispositivi per la rilevazione di singole particelle costruiti estendendo tali principi. In particolare, quando la luce diffusa da una singola particella viene acquisita e registrata elettronicamente, viene realizzato un conteggio delle particelle e a seconda dell'intensità dell'impulso elettrico ricevuto, si ha la possibilità di dedurre le dimensioni e quindi di collocarle in un preciso intervallo dimensionale. In figura 2.5 e 2.6 viene mostrato il principio di funzionamento di un contatore di particelle di aerosol atmosferico. In figura 2.6 si ha, in aggiunta, la presenza di uno specchio ellittico in grado di ampliare l'intervallo dell'angolo di scattering  $\theta$  del contatore da  $10^\circ < \theta < 30^\circ$  a  $15^\circ < \theta < 105^\circ$ . [ Vincent, 2007]

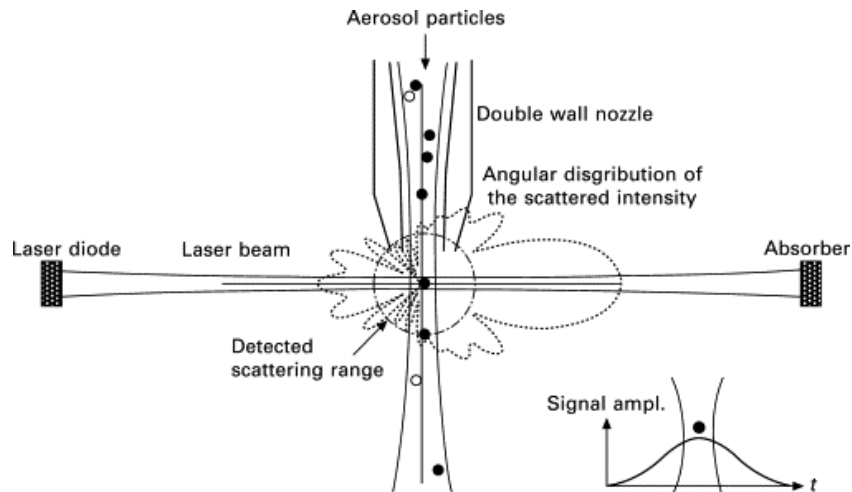


Figura 2.5: Il principio dei contatori di particelle di aerosol atmosferico. [A. Czitrovsky, 2013].

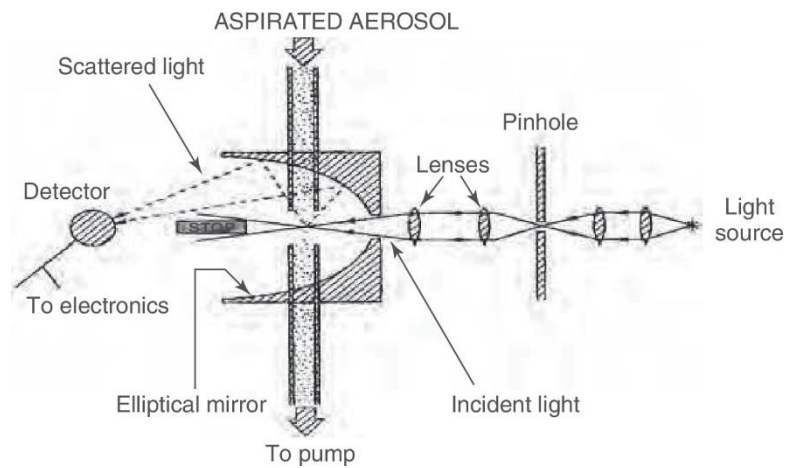


Figura 2.6: Il principio dei contatori di particelle di aerosol atmosferico con specchio ellittico. [Vincent, 2007]

Considerando il range dimensionale delle particelle di aerosol, una grande quantità di contatori ottici opera nell'infrarosso e nella luce visibile (tra 500 e 1100nm). Come fascio di luce monocromatica collimata viene di solito utilizzato un laser che illumina un piccolo volumetto d'aria ( $\sim mm^3$ ), provocando così una diffusione luminosa delle particelle contenute al suo interno e successivamente misurata ad un determinato angolo da un fotomoltiplicatore. Qualora

nel volume d'aria non vi fosse alcuna particella, il fotomoltiplicatore non originerà alcun raggio diffuso e di conseguenza non ci sarà alcun segnale. La pompa dello strumento aspira un volume d'aria tale da avere nella maggior parte dei casi una sola particella al suo interno. La particella, una volta illuminata dal fascio laser, darà luogo alla diffusione della luce con intensità proporzionale alla sua dimensione. Il processo viene ripetuto finché non sono state campionate un numero sufficiente di particelle in modo da ottenere dei dati statistici. Particelle più piccole possono essere rilevate con l'utilizzo di laser più potenti, in cui tuttavia sorgono problemi legati al riscaldamento della strumentazione. Il limite inferiore di concentrazione di aerosol rilevabile attraverso questo procedimento dipende dal tempo impiegato per la costruzione di una descrizione statistica della distribuzione di concentrazione, mentre il limite superiore è definito dalla probabilità crescente di avere più di una particella all'interno del volume d'aria considerato. La presenza di più particelle nel volumetto illuminato darà luogo ad un segnale distorto in termini di conteggio e dimensione. Per evitare questa circostanza, nei casi di alta concentrazione di particelle, è possibile diluire l'aerosol prima del monitoraggio, come ad esempio avviene nei sistemi di combustione. La luce diffusa da una particella di aerosol contiene informazioni sulla sua concentrazione, dimensione, forma e composizione. Reid [1992] propose un metodo per ricavare la forma oltre che le dimensioni della particella, considerando il pattern ottenuto in seguito alla diffusione del fascio laser che attraversa una particella. In tale metodo, la forma veniva determinata tramite misurazioni del grado di simmetria dopo aver posizionato tre rilevatori fotoelettrici attorno all'asse ottico. Inizialmente quest'apparato era in grado di differenziare particelle con forma semplice e dimensione compresa tra 1 e 10 $\mu$ m. In seguito, i miglioramenti di questa metodologia hanno portato ad un ampliamento del range dimensionale (0,5-20 $\mu$ m) e all'introduzione di un fattore di asimmetria. Quest'ultimo è definito come una quantità adimensionale che ha valore zero per particelle perfettamente sferiche e 100 per particelle longilinee.

## 2.3 Area di studio

Il campionamento oggetto di questo lavoro di tesi è stato effettuato in un sito localizzato a Bologna, capoluogo della regione Emilia-Romagna, nell'Italia centro-settentrionale (fig. 2.7).



Figura 2.7: Mappa geografica della regione Emilia-Romagna [www.EsteriCult.it]

Il comune di Bologna è situato nella parte meridionale della Pianura Padana, a ridosso dei primi rilievi collinari dell'Appennino tosco-emiliano. Bologna è il settimo comune più popolato d'Italia e conta all'incirca 392.027 abitanti su una superficie di  $140,86 \text{ km}^2$ . Data la sua collocazione geografica, Bologna risulta uno dei nodi più importanti del nord Italia per la comunicazione stradale e ferroviaria, in cui risiedono un gran numero di industrie alimentari, elettriche e meccaniche. Il comune di Bologna durante l'anno 2018 ha presentato un notevole livello di inquinamento atmosferico (ozono, biossido d'azoto, biossido di zolfo, benzene e monossido di carbonio), con un numero di superamenti annuali dei limiti consentiti di  $\text{PM}_{10,0}$  che variano tra i 20-35, ma con un miglioramento rispetto al 2017 grazie anche alle condizioni meteo climatiche favorevoli alla dispersione degli inquinanti e dunque alla diminuzione della percentuale di giorni favorevoli all'accumulo di  $\text{PM}_{10}$  [Arpae, 2019]. La media annuale delle concentrazioni di polveri del 2018 di  $\text{PM}_{2,5}$  è risultata inferiore a  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , valore fissato come limite sulla media annuale, mentre quella di  $\text{PM}_{10}$  nello stesso anno è risultata inferiore a  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$  [Arpae, 2019]. Il sito in cui sono stati raccolti i dati è collocato in Via Imerio, 46 presso

il Dipartimento di Fisica e Astronomia “Augusto Righi” dell’Università di Bologna. Questa strada ha un’orientazione est-ovest e, anche se collocata nel centro storico della città, vanta la presenza di alcuni alberi e vegetazione (Orto Botanico ed Erbario e il Giardino della Montagnola) lungo la sua percorrenza. Essendo una delle vie di collegamento principali, essa risulta molto trafficata da mezzi di trasporto durante tutte le ore del giorno.

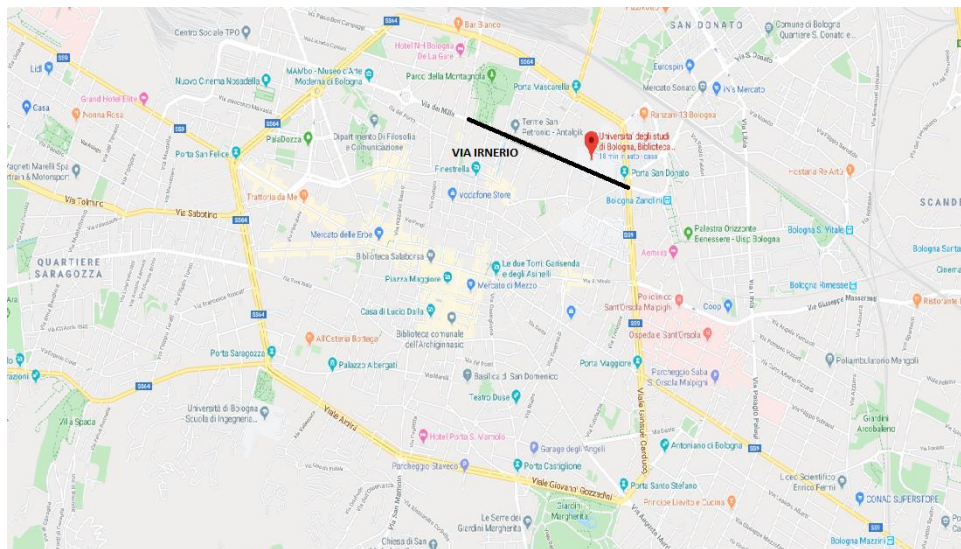


Figura 2.8: Via Irnerio indicata in nero in una mappa di Bologna [<https://www.google.it/maps>].

### 2.3.1 Clima

Bologna presenta un clima temperato umido con estati calde e umide e inverni freddi e rigidi. Il mare Adriatico, a causa della sua distanza ed estensione, non influisce in maniera significativa sulle condizioni termiche della città di Bologna. In città le precipitazioni medie oscillano tra 600 e 900mm e si concentrano solitamente in primavera e in autunno. In inverno c’è la possibilità del verificarsi di nevicate, a volte piuttosto abbondanti e con frequenti gelate notturne. La modesta ventilazione contribuisce alla formazione di nebbie e foschie e alla permanenza di un elevato inquinamento atmosferico. I dati per il presente studio sono stati raccolti nei mesi di Giugno e Luglio 2019, più precisamente dal 11/06/2019 al 11/07/2019 e successivamente nei mesi di Ottobre e Novembre 2019, dal 03/10/2019 al 29/11/2019. Il periodo di campionamento piuttosto lungo durante la stagione calda e fredda ha consentito di



raccogliere dati in condizioni meteorologiche variabili con episodi di pioggia, nebbia, grandine, intrusioni di polveri sahariane e cielo sereno come si vedrà in seguito

## 2.4 Strumentazione

Nel periodo di studio, l'aerosol atmosferico è stato campionato tramite due diversi tipi di strumentazione, entrambi di tipo ottico, ossia un Met-One Profiler 212, un contatore di particelle ad otto canali, e due sensori low-cost iSCAPE Citizen Kit.

### 2.4.1 Met-One Profiler 212

Il modello Profiler 212 della *Met-One Instruments, Inc.* misura e conta le particelle in otto bin digitali configurabili sul campo in base alle proprie esigenze. I vantaggi principali dell'utilizzo di tale strumento sono: gli otto intervalli dimensionali in base ai quali le particelle di particolato atmosferico possono essere contate e suddivise in tempo reale, la bassa potenza da esso dissipata, il basso costo e la generale resistenza alle intemperie. Questo contatore consente di ottenere simultaneamente dati sulle dimensioni delle particelle, sui conteggi, concentrazione o massa di particolato. Lo strumento ha una sensibilità minima di  $0,3\mu\text{m}$  e la dimensione massima misurabile risulta pari a  $10\mu\text{m}$ : le particelle più grandi vengono comunque conteggiate ma considerate aventi tale dimensione. Le principali applicazioni del Met-One Profiler 212 includono: sondaggi sulla qualità dell'aria, campionamento delle emissioni, monitoraggio del luogo di lavoro, monitoraggio ambientale e remoto.

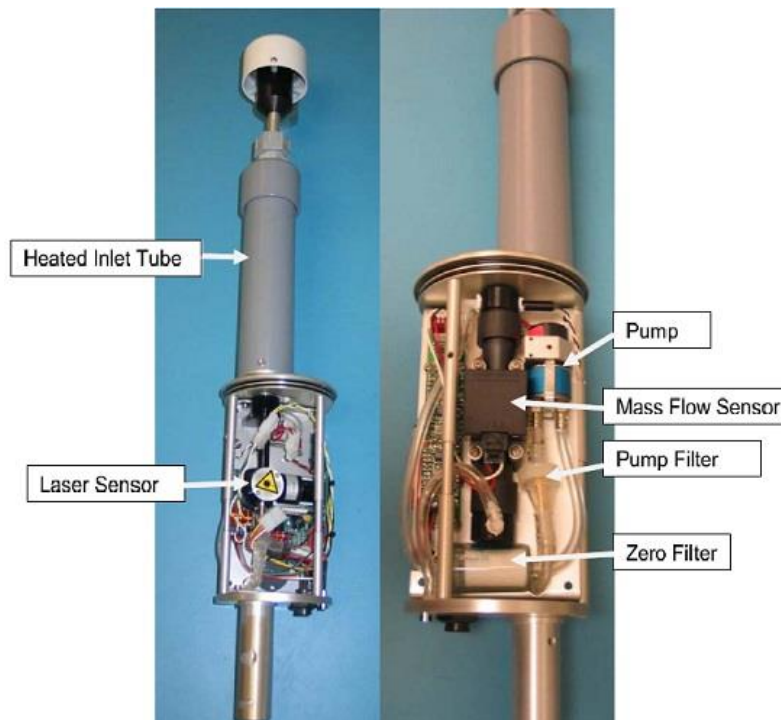


Figura 2.9: Met-One 212-2 a 8 canali senza copertura [<https://www.greentechtools.com/>]

## Funzionamento

Il funzionamento del contatore ottico ad otto canali si basa sul principio dello scattering luminoso sulle particelle da parte di un diodo laser, la cui vita media risulta pari a tre volte quella dei laser standard. Il campione d'aria viene investito dalla radiazione elettromagnetica collimata nel vicino infrarosso prodotta da parte del diodo laser interno. Successivamente, il campione d'aria viene trasportato all'interno del dispositivo tramite una pompa rotante. Il flusso viene monitorato da un sensore e un sistema di impulsi con feedback modulati. Quando una particella incontra il raggio laser diffonde la luce in maniera proporzionale alla sua sezione d'urto. La luce diffusa di un certo angolo raggiunge un fotodiodo che la converte in un segnale digitale di tensione. Tramite l'analisi di questo segnale di uscita è possibile ricavare il numero di particelle che diffondono la luce e, attraverso l'angolo di diffusione, le loro dimensioni.

## Installazione

L'installazione del contatore ottico è semplice e veloce e può essere montato su un treppiede, su un muro, un palo, etc. Grazie alla sua robusta custodia resistente alle intemperie può essere installato nella maggior parte degli ambienti esterni. I dati vengono raccolti ad ogni intervallo di campionamento definito dall'utente (compreso tra 0,5 $\mu$ m e 10 $\mu$ m per il modello 212-1 e 0,3 $\mu$ m e 10 $\mu$ m per il modello 212-2 ), possono essere registrati tramite qualsiasi dispositivo seriale in formato.csv, analizzabile anche con programmi standard come Excel. La Tabella 2.1 mostra le specifiche del contatore ottico ad otto canali Profiler-212. Dei due modelli previsti, 212-1 e 212-2, in questo studio è stato utilizzato il secondo.

principio di misurazione	ottico, diffusione della luce mediante un diodo laser
Portata	1,0 LPM
Intervalli di misura:	
212-1	Da 0,5 $\mu$ m a 10 $\mu$ m (otto intervalli dimensionali selezionabili)
212-2	Da 0,3 $\mu$ m a 10 $\mu$ m (otto intervalli dimensionali selezionabili)
Concentrazione	Da 0 a 9.000.000 particelle per $m^3$
Portata del campione	1,0 LPM

Intervallo di campionamento	1 ogni 60 secondi
Precisione	± 10% della calibrazione dell'aerosol
Comunicazione	RS232 Output
Potenza	12 VDC 240mA riscaldatore d'ingresso massimo, 750mA addizionali
Temperatura	212-1 da 0 a 70°C 212-2 da 0 a 40°C
Peso	1,2 Kg (3 libbre)
Dimensioni	Diametro 10cm (4 pollici), lunghezza 19cm (7,5 pollici), 30,5cm per il tubo di aspirazione

Tabella 2.1: Specifiche del contatore ottico di particelle 'Eight Channel Particle Counter Model 212'. [<http://mail.metone.com/particulate-Aero212.htm>].

#### 2.4.2 Sensore iSCAPE Citizen Kit

Lo Smart Citizen kit, è un sensore a basso costo completo composto da due schede: la Smart Citizen Data Board e la Smart Citizen Urban Sensor. La prima scheda gestisce l'acquisizione dati, la gestione dell'alimentazione e l'unità di comunicazione; la seconda contiene invece una serie di sensori rivolti all'ambiente esterno tra cui: temperatura dell'aria, umidità relativa, luce ambientale, livello di rumore e pressione barometrica. Quest'ultima scheda presenta anche una sezione dedicata alla qualità dell'aria, tra cui un rilevatore di particelle d'aria che fornisce misurazioni in massa di particolato per unità di volume ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Lo strumento ha una sensibilità

minima di  $0,3\mu\text{m}$  , al di sotto della quale lo strumento non è in grado di rilevare le particelle. L'utilizzo dello *Smart Citizen kit* presenta innumerevoli vantaggi quali: il basso costo dello strumento, il basso consumo energetico, la possibilità di ottenere dati in tempo reale tramite i sensori elencati in precedenza e la versatilità dello strumento dovuta alle sue dimensioni ridotte.



Figura 2.10: Dispositivo Smart Citizen per misurazioni di massa di particolato. <https://docs.iscape.smartcitizen.me/>

### **Funzionamento**

Il principio di funzionamento per le misurazioni di massa di particolato atmosferico si basa sul principio di scattering luminoso attraverso un fascio di luce che investe il particolato sospeso e di un rilevatore di luce, posto di solito su di un lato a  $90^\circ$  rispetto al fascio. La densità delle particelle è dunque funzione della luce riflessa nel rilevatore e la massa viene calcolata attraverso questa densità, supponendo alcune loro proprietà come forma, colore e riflettanza. Il sensore analizza le letture del rilevatore e conta il numero di particelle presenti in alcuni range dimensionali. A questo scopo, il sensore raggruppa e conta separatamente le particelle che hanno diametro  $d_p < 1\mu\text{m}$ , quelle con  $d_p < 2,5\mu\text{m}$  e infine quelle con  $d_p < 10\mu\text{m}$ . Dopo aver contato tutte le particelle in tutti e tre i range dimensionali, lo strumento ne stima la massa fornendo tre diversi valori:  $\text{PM}_{1.0}$  ( $d_p < 1\mu\text{m}$ ),  $\text{PM}_{2.5}$  ( $d_p < 2,5\mu\text{m}$ ) e  $\text{PM}_{10.0}$  ( $d_p < 10\mu\text{m}$ ). Queste stime si basano sulla forma delle particelle (di solito sferiche, ma con alcuni fattori di forma), sul loro colore con conseguente indice di riflessione e sulla loro composizione, che in ultima analisi ne determina la densità.

## **Installazione**

La procedura d'installazione dello Smart Citizen kit risulta particolarmente semplice e veloce in quanto esso necessita solamente di un cavo dell'alimentazione e, nel caso lo si voglia utilizzare in ambiente esterno, di un apposito *case* di protezione. In questa campagna di misura, il case è stato fissato ad una ringhiera con delle staffe e lo strumento è stato fissato all'interno del case protettivo attraverso un supporto montato sulla base. La modalità standard di acquisizione dati avviene tramite connessione Wi-Fi che consente all'utente di monitorare i dati raccolti dallo strumento in tempo reale tramite una piattaforma online (smartcitizen.me). Nel presente studio, si è optato invece per l'acquisizione dei dati su una memoria micro SD; in seguito alla loro esportazione su pc, si è proceduto all'elaborazione dei dati e dei grafici attraverso software quali Excel e sviluppando appositi codici in linguaggio Matlab.

## **2.5 Scopo della tesi**

I dati oggetto della presente tesi sono stati raccolti durante una campagna sperimentale all'interno del progetto H2020 iSCAPE (“Improving the Smart Control of Air Pollution in Europe”) [<https://www.iscapeproject.eu/>]. Questo progetto, conclusosi a dicembre 2019, ha avuto come obiettivo quello di integrare e migliorare il controllo sulla qualità dell'aria e sulle emissioni di biossido di carbonio nelle città europee nel contesto del cambiamento climatico attraverso lo sviluppo di strategie innovative di controllo, interventi politici e iniziative di cambiamento comportamentale. Il lavoro svolto nel corso della presente tesi ha previsto lo studio della correlazione tra i dati di particolato atmosferico acquisiti dai due strumenti low cost Smart Citizen (4E59 e 60BC) e dal Met-One Profiler-212, tutti posti sul tetto del Dipartimento di Fisica e Astronomia descritto in precedenza. L'analisi della correlazione tra questi strumenti ha lo scopo principale di valutare le performance dei sensori di tipo low cost rispetto a un sensore di tipo tradizionale. I dati dei due strumenti Smart Citizen sono stati raccolti con una frequenza temporale di 30 secondi mentre il rivelatore Met-One Profiler-212 ha acquisito i dati con una frequenza temporale di un minuto. Il campionamento dei dati è stato svolto in due distinti periodi di campionamento, uno durante l'estate 2019 dal 11/06/2019 al 11/07/2019 e

uno durante l'autunno 2019 dal 03/10/2019 al 29/11/2019. L'acquisizione su un periodo di tempo piuttosto lungo e durante la stagione calda e fredda ha avuto lo scopo di ottenere una statistica consistente per analizzare la performance degli strumenti, nonché di valutare l'influenza di varie condizioni meteorologiche sui dati acquisiti e sulle performance strumentali durante il periodo di campionamento. Come descritto precedentemente, il sensore Met-One fornisce il conteggio di particelle di aerosol suddivise in otto intervalli dimensionali di diametro (aerodinamico)  $d$ :  $0,3 < d < 0,5$ ,  $0,5 < d < 0,7$   $\mu\text{m}$ ,  $0,7 < d < 1,0$   $\mu\text{m}$ ,  $1,0 < d < 2,0$   $\mu\text{m}$ ,  $2,0 < d < 3,0$   $\mu\text{m}$ ,  $3,0 < d < 5,0$   $\mu\text{m}$ ,  $5,0 < d < 10,0$   $\mu\text{m}$  e  $d > 10,0$   $\mu\text{m}$ . Per poter confrontare direttamente i dati acquisiti dal rivelatore Met-One con le misurazioni della massa di particolato ottenuta dai due sensori low cost è stato necessario stimare la massa di particolato PM<sub>10,0</sub>, PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>1,0</sub>, a partire dal numero di conteggi in ciascun canale. La procedura per ottenere i valori di massa di particolato per unità di volume dal numero di conteggi di particelle per unità di volume verrà trattata nello specifico nel successivo paragrafo. In seguito, è stato utilizzato il software Matlab per mediare temporalmente i dati degli Smart Citizen ad un minuto così da poterli confrontare direttamente con quelli raccolti dal sensore Met-One. I dati sono stati anche mediati su periodi di tempo più lunghi (media oraria e giornaliera) allo scopo di individuare alcuni eventi di interesse come intrusioni sahariane, eventi di precipitazione, accumuli di inquinamento durante la stagione fredda, etc.

## 2.6 Algoritmo di conversione del numero di particelle in massa di particolato

L'algoritmo utilizzato per la conversione del numero di particelle ( $\frac{N}{m^3}$ ) in massa di particolato ( $\frac{\mu\text{g}}{m^3}$ ) assume particelle di forma sferica [Wittmaack, 2002] e aventi una densità di  $1,65 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ , valore suggerito da [Tuch et al., 2000] e [Weijers et al., 2004]. Al fine di ottenere i valori di massa di particolato, per ciascuno degli otto canali del Met-One Profiler 212 è stato usato un diametro medio delle particelle, calcolato tramite una media aritmetica tra gli estremi del canale considerato. Considerando che come visto in precedenza il numero delle particelle diminuisce in modo esponenziale con l'aumentare delle loro dimensioni la media aritmetica tra gli estremi dell'intervallo considerato è stata applicata fino al sesto canale ( $3,0 < d < 5,0$   $\mu\text{m}$ ), mentre per il settimo canale ( $5,0 < d < 10,0$   $\mu\text{m}$ ) è stato utilizzato un valore più vicino all'estremo inferiore stimato empiricamente a  $6,5$   $\mu\text{m}$ . Per l'ultimo degli otto canali ( $d > 10,0$   $\mu\text{m}$ ) è stato utilizzato il

valore stesso dell'estremo inferiore, ovvero 10,0 $\mu$ m. Successivamente i valori medi dei diametri di ciascun canale sono stati utilizzati per calcolare il volume di una singola particella attraverso la formula:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad (2.15)$$

La massa di particolato è stata quindi ottenuta moltiplicando il volume ottenuto per una singola particella di ciascun canale per la densità stimata e per i conteggi di particelle nel medesimo canale ottenuti dal Met-One 212 con cadenza al minuto. Il valore di PM<sub>1.0</sub> è stato infine ottenuto come somma delle masse dei primi tre canali. Allo stesso modo il PM<sub>2.5</sub> è stato calcolato come somma delle masse dei primi cinque canali e il PM<sub>10.0</sub> come somma delle masse di tutti gli otto canali.

## 2.7 Coefficiente di correlazione e t-test

Il coefficiente di correlazione è un valore adimensionale, dato dalla formula:

$$r(X, Y) = \frac{\sigma_{XY}}{\sigma_X \sigma_Y} \quad (2.16)$$

Dove  $\sigma_{XY}$  indica la covarianza tra le variabili X,Y e  $\sigma_X$  e  $\sigma_Y$  sono rispettivamente la deviazione standard della variabile X e della variabile Y. Il coefficiente di correlazione è un indice statistico, compreso tra -1 e +1, in grado di quantificare la correlazione tra le due variabili. Tanto più  $r$  si avvicina a +1 tanto più le variabili sono correlate direttamente, se  $r = 0$  le variabili non sono correlate e tanto più  $r$  si avvicina a -1 tanto più le variabili sono correlate inversamente.



Il T-test è un test statistico di tipo parametrico e inferenziale avente lo scopo di analizzare le differenze tra le medie delle osservazioni di più variabili. Quando si esegue un test inferenziale occorre formulare un'ipotesi iniziale e l'ipotesi più semplice è l'ipotesi zero, ovvero che le due medie ottenute dai due gruppi di dati, siano statisticamente uguali in quanto rappresentano la stima di un'unica popolazione,  $H_0: x_1 = x_2 = \mu_0$ . L'aggettivo "statisticamente" sta ad indicare che le medie non saranno mai matematicamente uguali a causa di un "errore" statistico dovuto alla variabilità intrinseca dei componenti dei due gruppi. Pertanto, quello che dobbiamo verificare è se questa differenza sia dovuta solo alla componente stocastica (casuale) (ipotesi nulla) oppure alla variabile di raggruppamento, cioè al fatto che le medie sono state ottenute a partire da due categorie distinte e quindi sono stime di due popolazioni differenti (ipotesi alternativa). Il valore del t-test  $t$  è accompagnato dalla relativa significatività (1: significativo; 0: non significativo) e dalla relativa probabilità di significatività  $p$ . Se il t-test non è significativo viene accettata l'ipotesi nulla e si conclude che la differenza tra le medie sia dovuta al caso, mentre se il t-test è significativo viene rifiutata l'ipotesi nulla e si accetta l'ipotesi alternativa. Più il valore di  $p$  è piccolo più si mette in dubbio la validità che la differenza sia dovuta al caso.

# Capitolo 3

## 3 Discussione dei risultati

### 3.1 Statistica descrittiva e andamento temporale

I dati analizzati in questo studio si riferiscono ai due periodi di acquisizione, quello estivo dal 05/06/2019 al 11/07/2019 e quello autunnale dal 03/10/2019 al 29/11/2019. Nelle seguenti tabelle 3.1 e 3.2 viene presentata la statistica descrittiva dei dati ottenuti: per ciascuna delle tre frazioni (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub>) e per ciascuno strumento (Smart Citizen 4E59, Smart Citizen 60BC e Met-One Profiler 212) viene riportato il numero totale di campionamenti effettuati (N), la media e la deviazione standard, rispettivamente durante il periodo estivo (tabella 3.1) e durante il periodo autunnale (tabella 3.2).

Massa particolato	Smart Citizen 4E59			Smart Citizen 60BC			Met-One 212		
	N	Media	Dev.std	N	Media	Dev.std	N	Media	Dev.std
PM1	43279	13,1	7,1	43279	12,1	7,1	5762	4,2	4,1
PM2.5	43279	18,3	10,2	43279	16,2	10,1	5762	10,1	6,9
PM10	43279	19,6	10,9	43279	16,8	10,4	5762	16,7	7,9

Tabella 3.1: Statistica descrittiva dei dati raccolti dai tre sensori nel periodo estivo 05/06-11/07/2019. Per ogni strumento viene riportato il numero N di campionamenti al minuto validi, il valore medio e la deviazione standard (Dev.std) della massa di particolato PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

	Smart Citizen 4E59			Smart Citizen 60BC			Met-One 212		
Massa particolato	N	Media	Dev.std	N	Media	Dev.std	N	Media	Dev.std
<b>PM1</b>	57780	24,2	17,8	83340	20,9	14,2	81493	10,4	9,8
<b>PM2.5</b>	57780	42,3	34,2	83340	38,1	29,5	81493	16,9	14,8
<b>PM10</b>	57780	49,4	42,0	83340	41,4	33,1	81493	22,8	29,0

Tabella 3.2: Statistica descrittiva dei dati raccolti dai tre sensori nel periodo autunnale 03/10-29/11/2019. Per ogni strumento viene riportato il numero N di campionamenti al minuto validi, il valore medio e la deviazione standard (Dev.std) della massa di particolato PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Questo confronto preliminare mette fin da subito in evidenza che i due sensori low-cost hanno registrato tendenzialmente concentrazioni medie di particolato maggiore rispetto al sensore Met-One in entrambe le stagioni, sebbene in tutti i casi i dati siano caratterizzati da un'ampia dispersione attorno al valore medio. Inoltre, il confronto diretto è solo parzialmente possibile dato che in entrambi i periodi e specialmente durante la stagione estiva il numero di dati raccolti dai tre sensori differisce sensibilmente.

### **Periodo estivo**

In figura 3.1 è riportato l'andamento temporale della media giornaliera della concentrazione di massa di particolato atmosferico degli SmartCitizen (4E59 e 60BC) per PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> nel periodo estivo (11/06/2019-11/07/2019). A causa dell'inizio tardivo del campionamento da parte del Met-One 212 nel periodo estivo non sono stati raccolti sufficienti dati per poter confrontare l'andamento della media giornaliera di questo strumento con quella dei SmartCitizen. Oltre all'andamento temporale della concentrazione in massa di particolato come misurata dai due sensori low-cost, i grafici riportano anche l'andamento della differenza. Per quanto riguarda il sensore 60BC, alcuni dati risultano mancanti a causa di un problema tecnico di acquisizione dello strumento. L'andamento temporale riportato in figura 3.1 mostra un

incremento di concentrazione abbastanza marcato ad inizio giugno, registrato da entrambi gli strumenti. In particolare, il 13/06 si osservano valori molto bassi di concentrazione, pari al minimo registrato durante l'intero periodo estivo per poi raggiungere, tra il 14/06 e il 15/06, un picco di concentrazione in corrispondenza di un'intrusione di polveri desertiche, evento che verrà analizzato con maggior dettaglio nel prossimo paragrafo. In generale, ad eccezione di un picco isolato, gli strumenti presentano andamenti molto simili, specialmente per le particelle fini ( $PM_{1}$ ). Per quanto riguarda le particelle grossolane ( $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ ), invece, le differenze tra le concentrazioni registrate dai due strumenti risultano più marcate, anche se ricadono all'interno dell'errore di misura ed hanno media pari a circa  $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

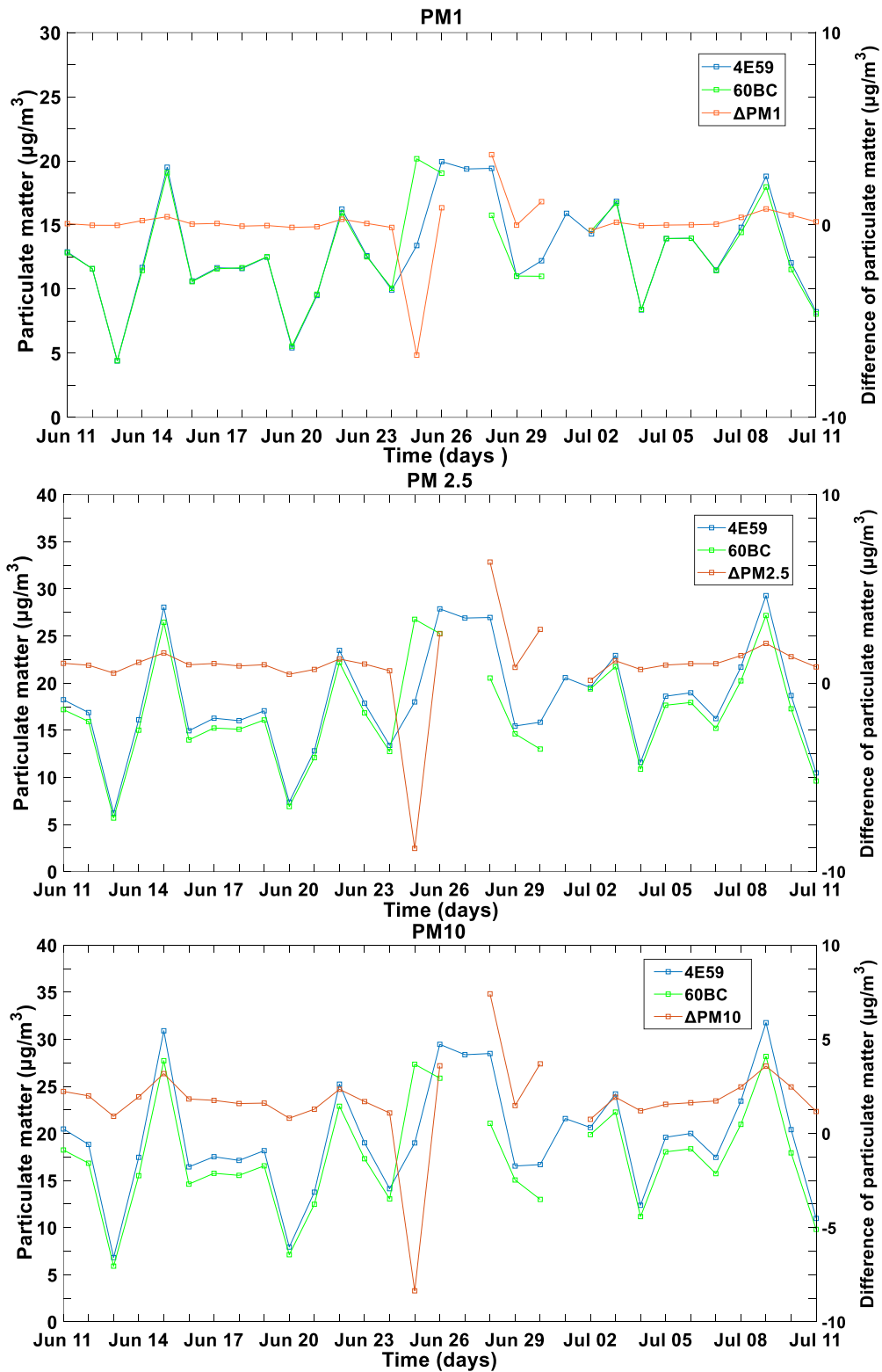


Figura 3.1: Andamento della media giornaliera della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $\text{PM}_1$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  e  $\text{PM}_{10}$  rilevate dagli SmartCitizen (4E59 e 60BC), nel periodo 11/06/2019-11/07/2019.

In figura 3.2 vengono riportati i grafici di dispersione tra la massa di particolato  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$  registrata dai due sensori low-cost durante il periodo estivo. I grafici mostrano efficacemente come i dati misurati dai due sensori mostrino elevata correlazione in tutti e tre i casi, ad eccezione di qualche isolato picco registrato da uno solo dei sensori.

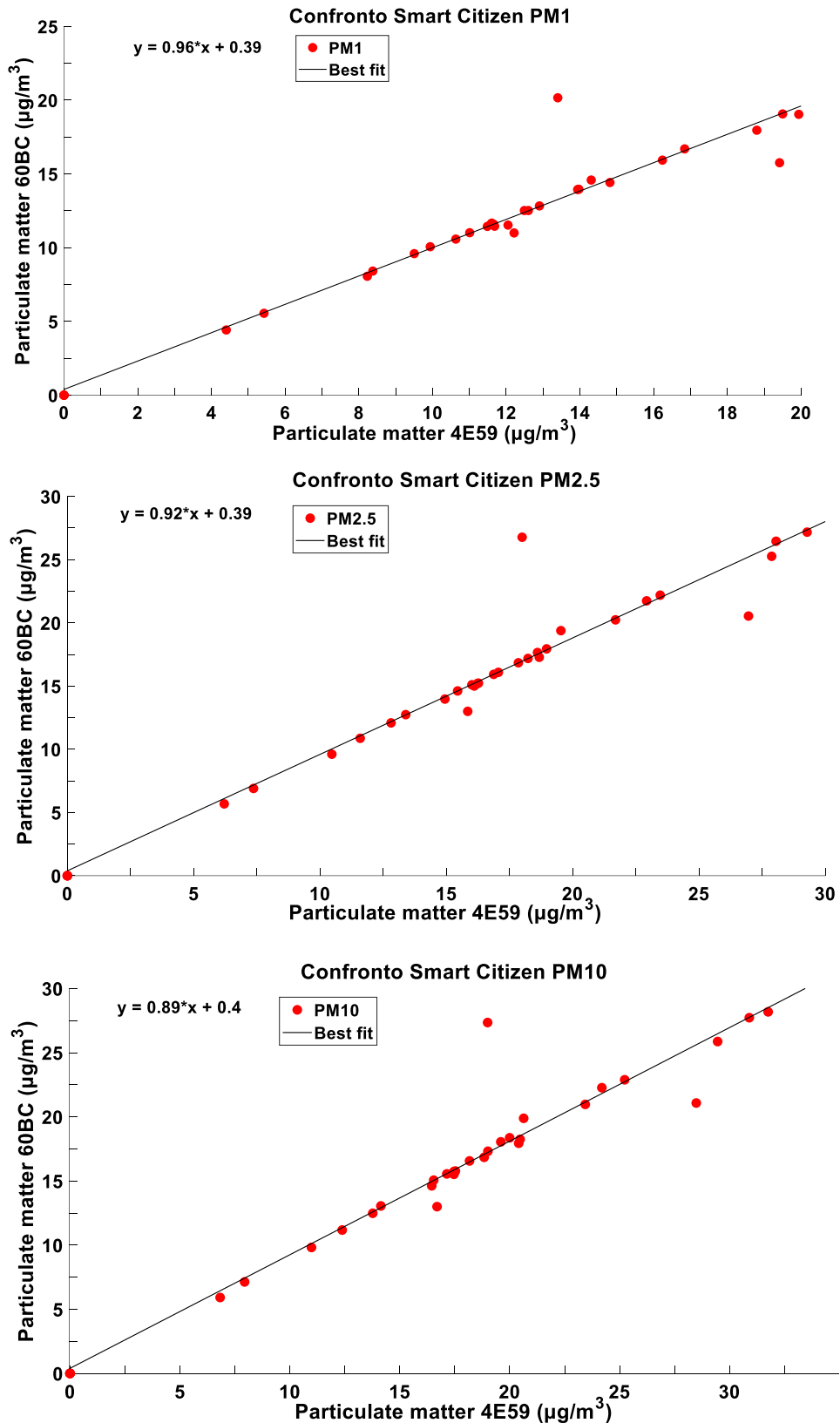


Figura 3.2: Grafico scatter della media giornaliera della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> rilevate dagli SmartCitizen (4E59 e 60BC) nel periodo 11/06/2019-11/07/2019.

In figura 3.3 viene quindi mostrato l'andamento temporale della media oraria registrata dai due SmartCitizen (4E59 e 60BC) nei tre intervalli dimensionali nel corso di una giornata estiva (10/07/2019), abbastanza tipica salvo per un fenomeno di precipitazione verificatosi durante le prime ore del giorno. Anche in questo caso viene riportato l'andamento della differenza tra i valori registrati dai due strumenti. I grafici mostrano un picco di concentrazione abbastanza marcato nelle prime ore della giornata, ed anche in questo caso l'andamento temporale delle concentrazioni registrate dai due strumenti risulta simile, soprattutto per le particelle più piccole.



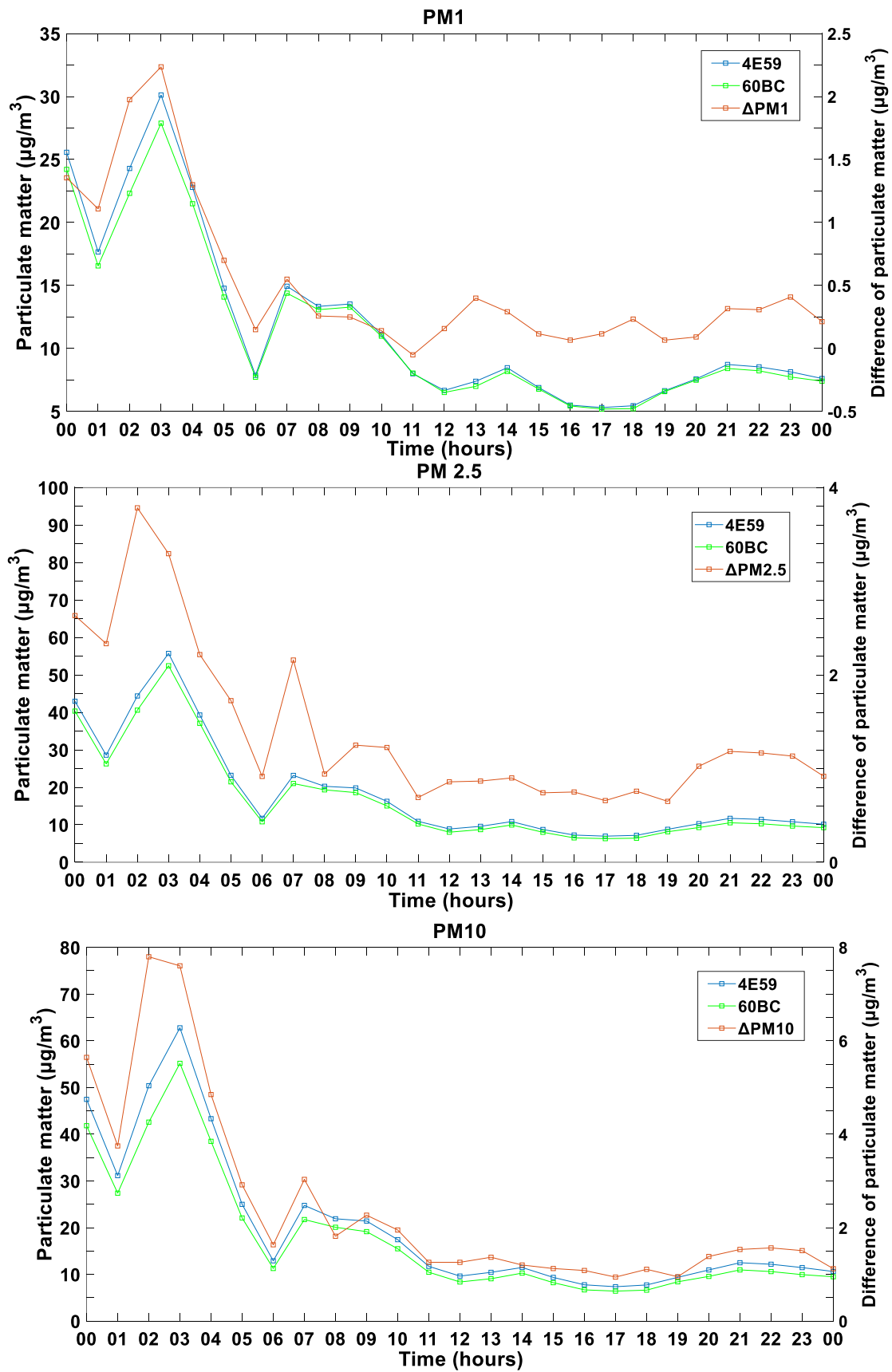


Figura 3.3: Andamento della media oraria della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $\text{PM}_1$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  e  $\text{PM}_{10}$  rilevate dagli SmartCitizen (4E59 e 60BC), il giorno 10/07/2019.

Gli scatter plots riportati in figura 3.4 confermano la somiglianza e la notevole correlazione degli andamenti temporali dei valori di  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$  registrati dai due strumenti.

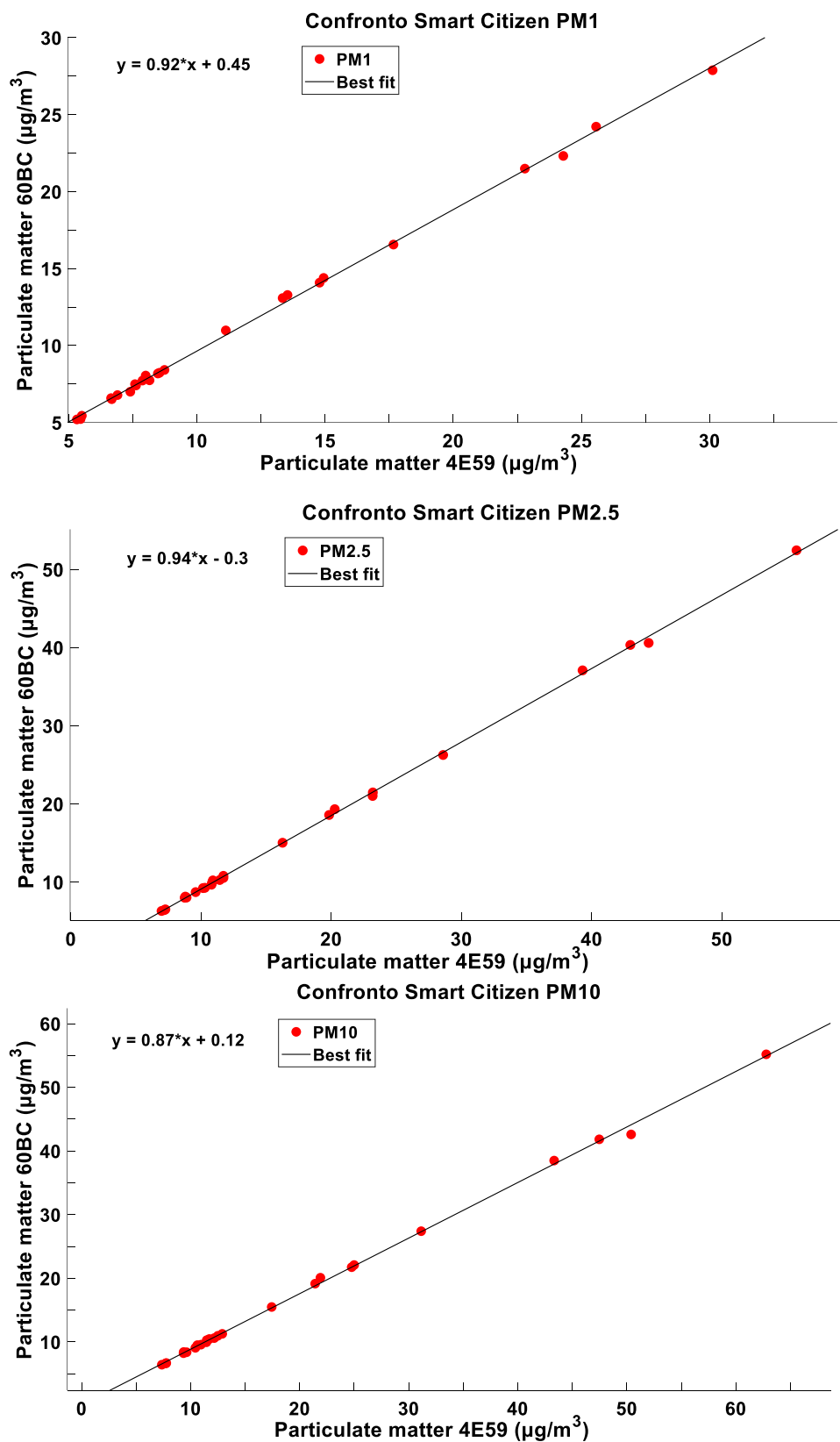


Figura 3.4: Grafico scatter della media oraria della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$  rilevate dagli SmartCitizen (4E59 e 60BC) il giorno 10/07/2019.

Alla luce di questi confronti è stato possibile scegliere uno solo tra i due SmartCitizen (nello specifico, il sensore 4E59) per il confronto dell'andamento della media oraria con quella registrata dal Met-One 212 riportato in figura 3.5 per i tre range dimensionali. La figura mostra una minore somiglianza tra gli andamenti temporali registrati dai due strumenti rispetto a quanto osservato in precedenza, con i valori di massa di particolato registrati dal contatore ottico ad otto canali, in generale, più bassi rispetto ai valori registrati dallo SmartCitizen, specialmente per le particelle con diametro più piccolo ( $PM_{10}$  e  $PM_{2.5}$ ).

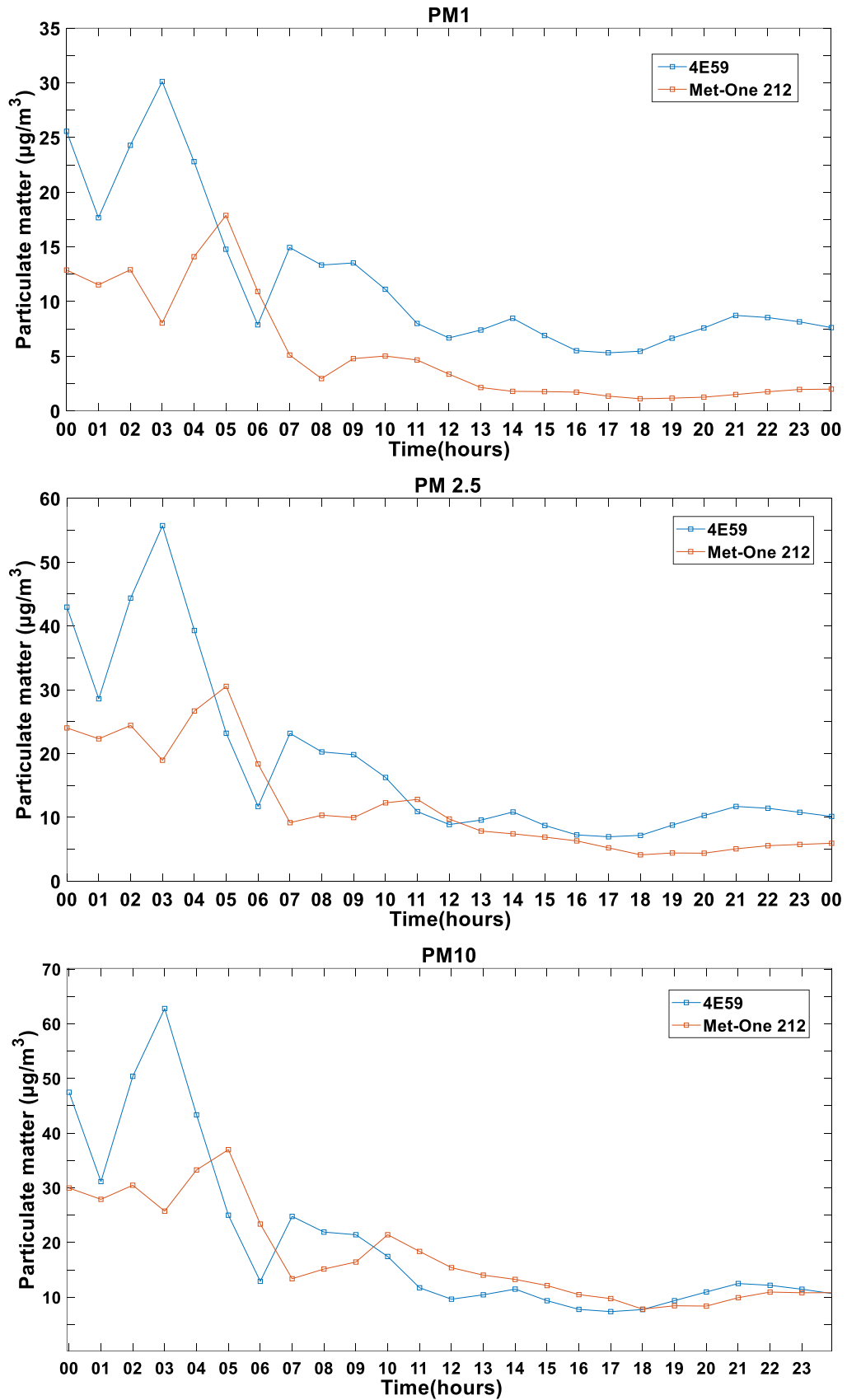


Figura 3.5: Andamento della media oraria della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> rilevate dallo strumento SmartCitizen (4E59) e dal Met-One 212 il giorno 10/07/2019.

Analogamente, i grafici di dispersione riportati in figura 3.6 mostrano come nel confronto tra Smart Citizen e Met-One 212 le concentrazioni misurate risultino maggiormente differenti e meno correlate.

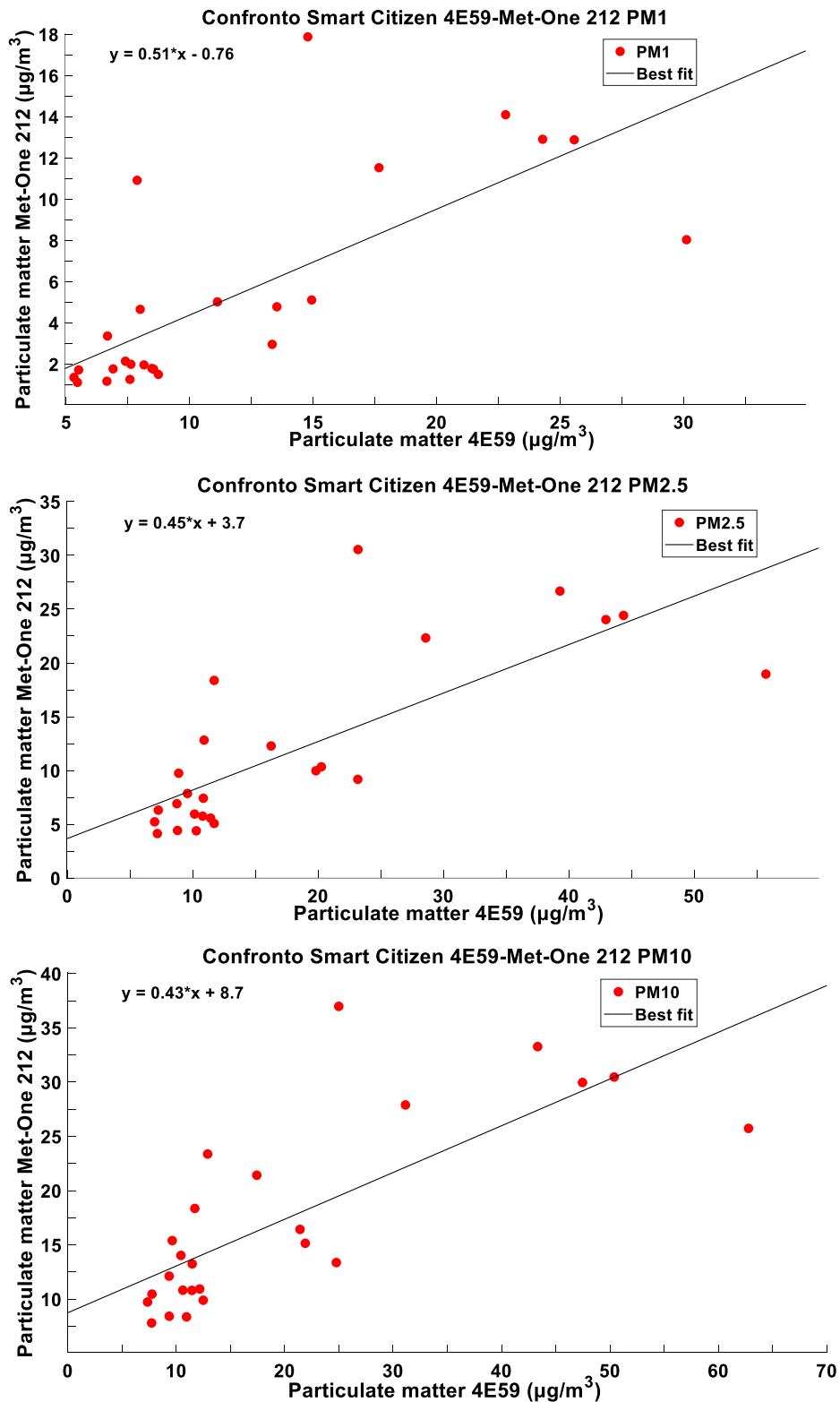


Figura 3.6: Grafico scatter della media oraria della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  e  $\text{PM}_1$  rilevate dallo SmartCitizen (4E59) e dal Met-One 212 nel giorno 10/07/2019.

Per analizzare ulteriormente le differenze tra i due strumenti, in figura 3.7 e 3.8 vengono confrontati gli andamenti temporali della media oraria dei valori di concentrazione di PM registrati dal Met-One 212 e dallo SmartCitizen 4E59 durante la giornata del 10/07/2019. Entrambi i grafici mostrano notevoli fluttuazioni nell'arco della giornata e una diminuzione della concentrazione durante le ore serali causata presumibilmente dalla riduzione delle sorgenti locali come, ad esempio, il traffico e lo spegnimento degli impianti di aria condizionata. L'andamento dei valori di concentrazioni di massa di particolato in tutti gli intervalli dimensionali registrati dal Met-One 212 mostra un aumento tra le 07:00 e le 10:00 in corrispondenza dell'ora di punta del traffico veicolare (*rush hours*), possibilmente legata alle emissioni di particolato fine di origine secondaria formatosi a partire dai gas precursori emessi nei gas di scarico e grossolano originato dall'abrasione delle componenti meccaniche dei veicoli e del manto stradale. In particolare, il sensore Met-One 212 mostra un incremento sensibile delle particelle grossolane, mentre l'incremento delle particelle fini risulta più limitato. Al contrario, il sensore SmartCitizen 4E59 presenta un andamento temporale maggiormente simile per le particelle grossolane e fini, e l'incremento nella fascia 7:00-10:00 risulta in questo caso meno evidente.

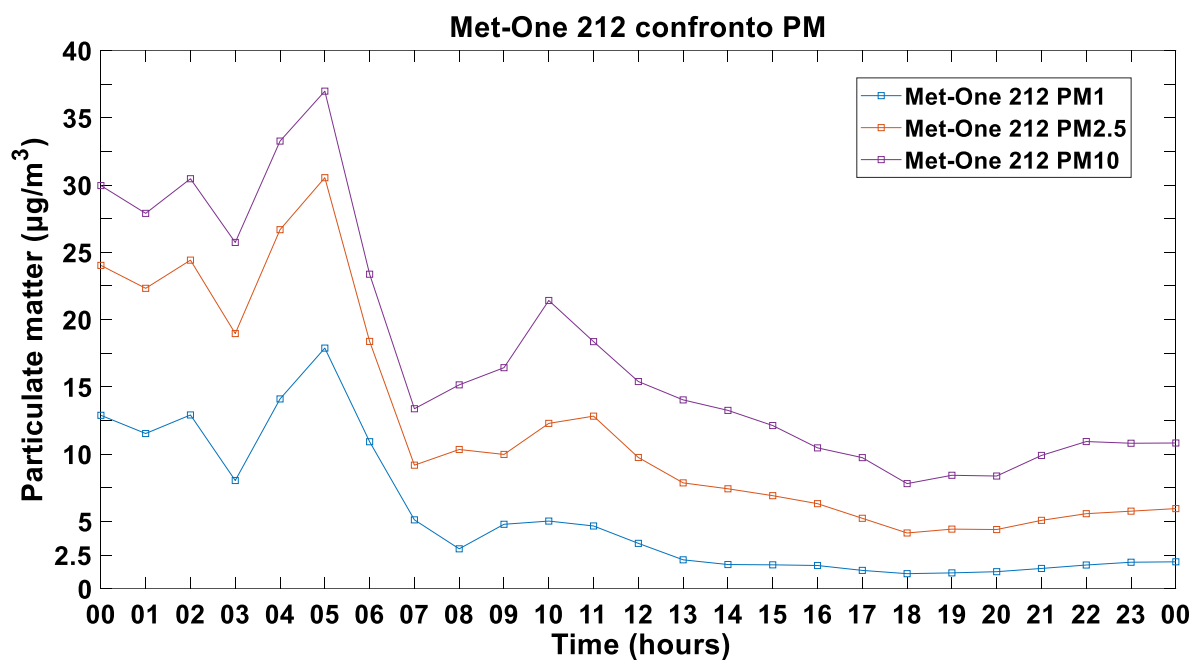


Figura 3.7: Andamento temporale dei valori di PM per tutti e tre i range dimensionali in media oraria per il giorno 10/07/2019 relativo al Met-One 212.

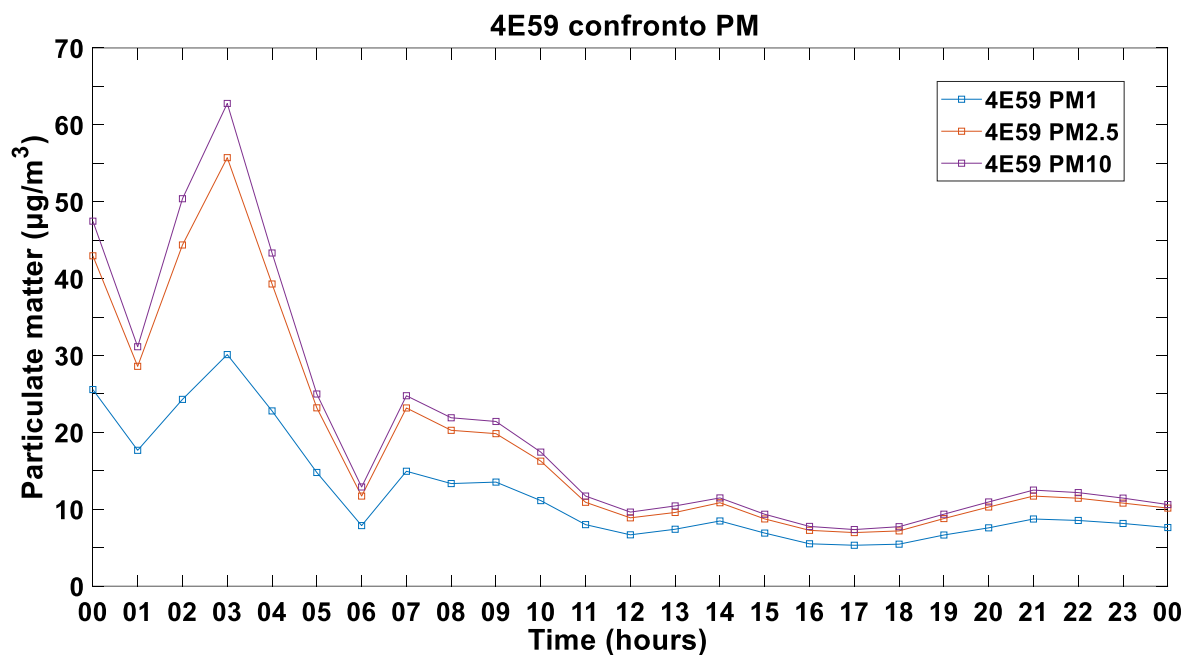


Figura 3.8 : Andamento temporale dei valori di PM (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> ) in media oraria registrati dallo SmartCitizen 4E59 il giorno 10/07/2019 .

Infine, per rendere più evidenti le fluttuazioni, in figura 3.9 e 3.10 si riporta il confronto tra l'andamento temporale della media al minuto tra i due strumenti SmartCitizen e tra il Met-One 212 e lo strumento SmartCitizen4E59, rispettivamente, per il giorno 10/07/2019. Anche in questo caso risulta particolarmente evidente la notevole correlazione nei dati registrati dai due sensori low-cost, sebbene siano presenti alcune differenze specialmente nelle condizioni di concentrazione più elevata.

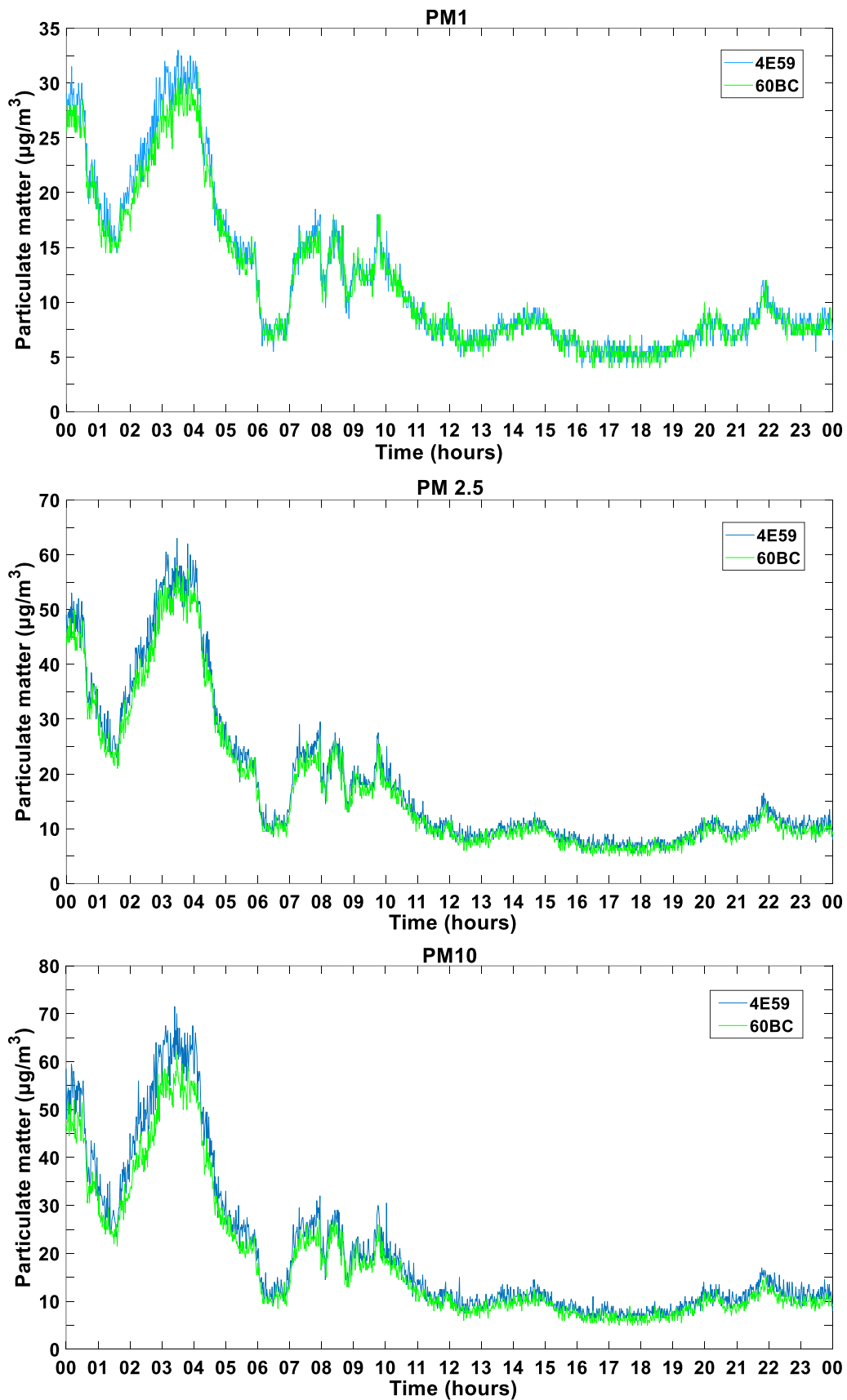


Figura 3.9: Andamento della media al minuto della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> rilevate dagli SmartCitizen (4E59 e 60BC), nel giorno 10/07/2019.



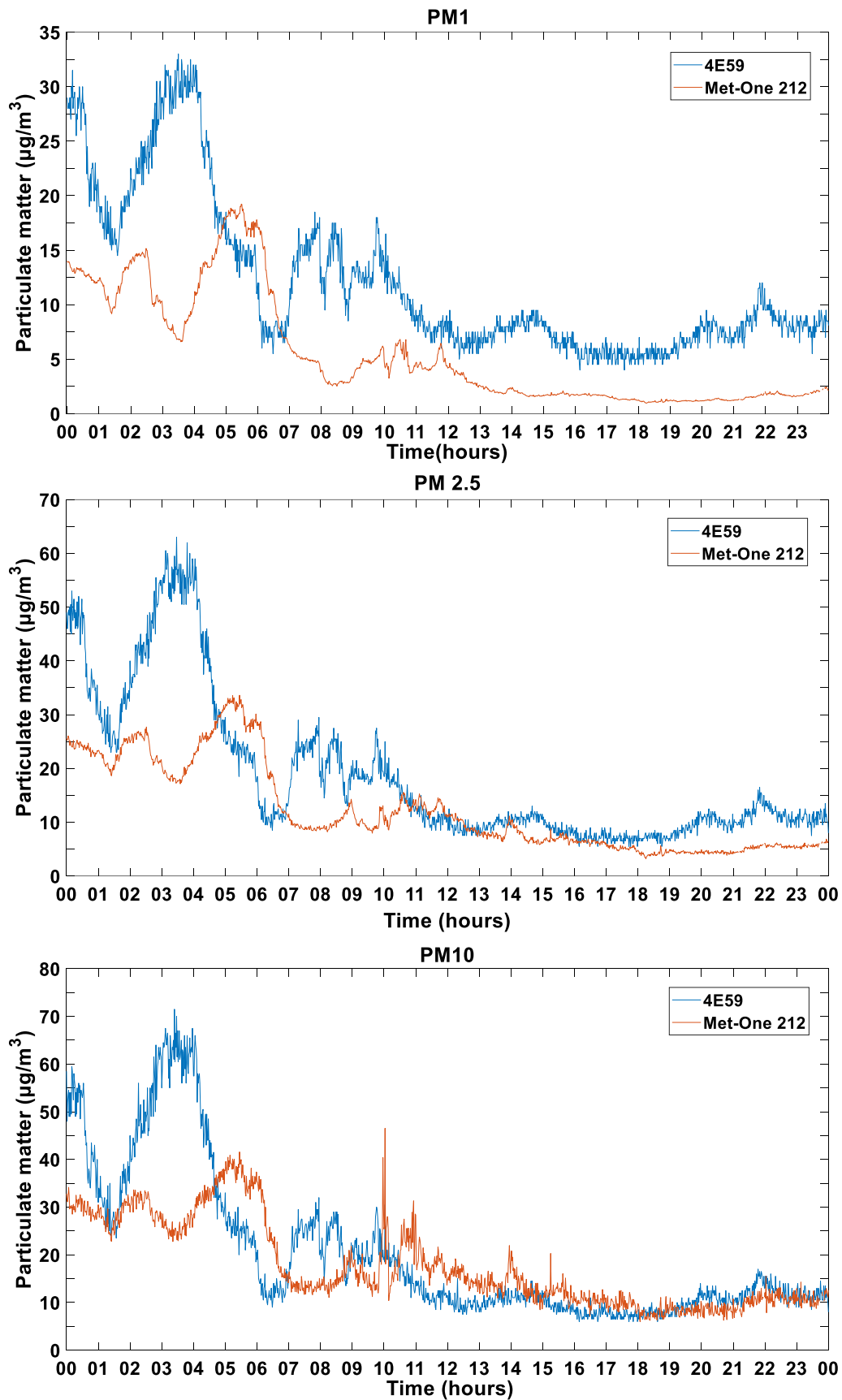


Figura 3.10: Andamento della media al minuto della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> rilevate dallo strumento SmartCitizen (4E59) e dal Met-One 212 nel giorno 10/07/2019.

## **Periodo autunnale**

I grafici in figura 3.11 mostrano l'andamento temporale della media giornaliera dei valori di massa di particolato registrati dai due strumenti SmartCitizen nel periodo 03/10/2019-14/11/2019. La mancanza di alcuni dati dello SmartCitizen 4E59 in questo caso è legata ad un problema tecnico nell'acquisizione di questo strumento. L'andamento della differenza della concentrazione misurata mostra dei picchi specialmente in corrispondenza a picchi di concentrazione.; In generale, come si evince anche dai grafici di dispersione di figura 3.12, comunque gli andamenti temporali presentano un andamento simile con una maggiore correlazione osservata per  $PM_{2.5}$ . Rispetto a quanto osservato per il periodo estivo, nel periodo autunnale si notano numerosi picchi massimi e minimi di concentrazione di massa di particolato atmosferico dovuti a fenomeni di accumulo ed eventuale formazione di nebbia seguiti da processi di rimozione caratteristici della stagione fredda come pioggia, neve e grandine.

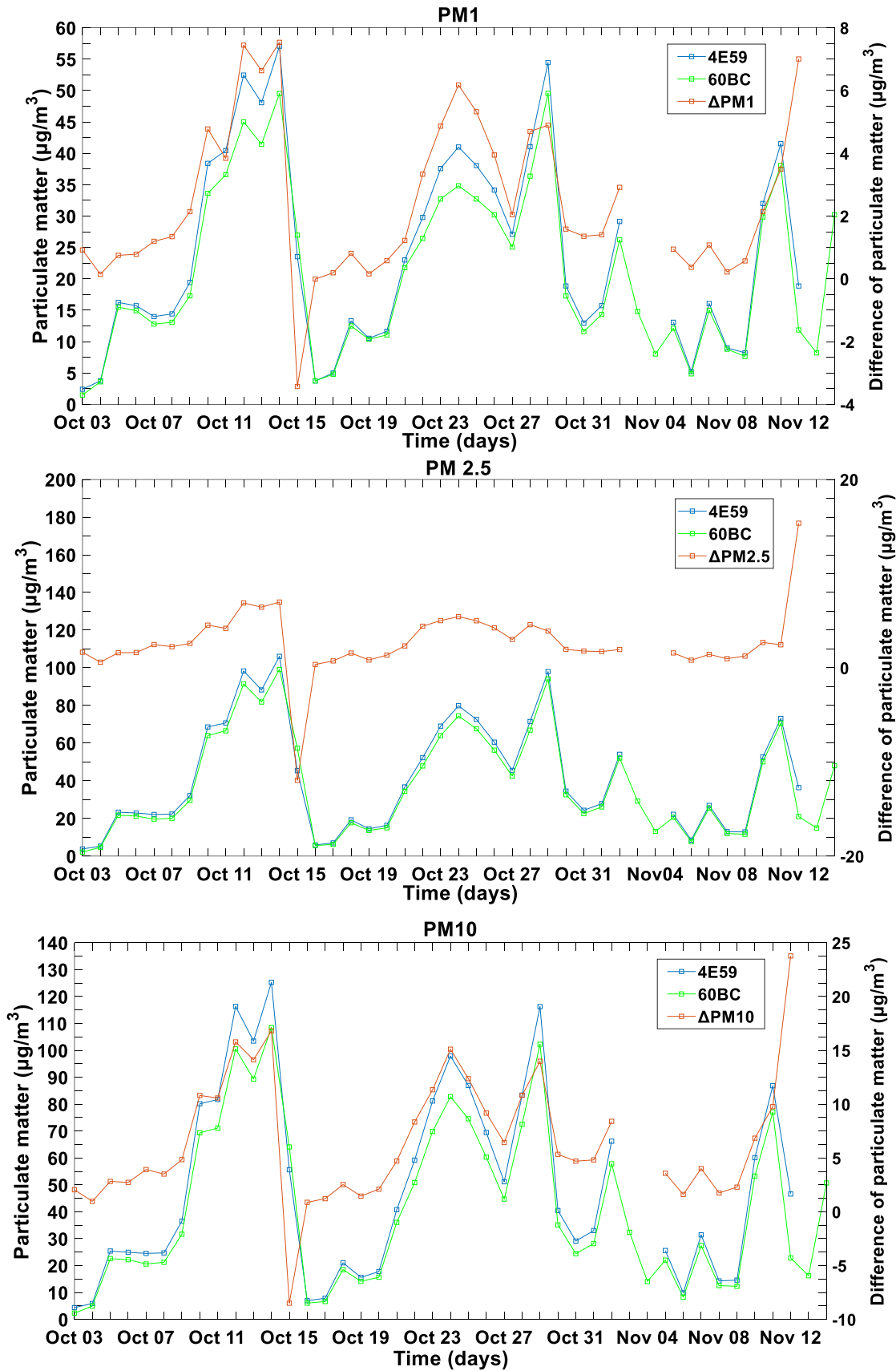


Figura 3.11: Andamento della media giornaliera della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> rilevate dagli SmartCitizen (4E59 e 60BC), nel periodo 03/10/2019-14/11/2019.

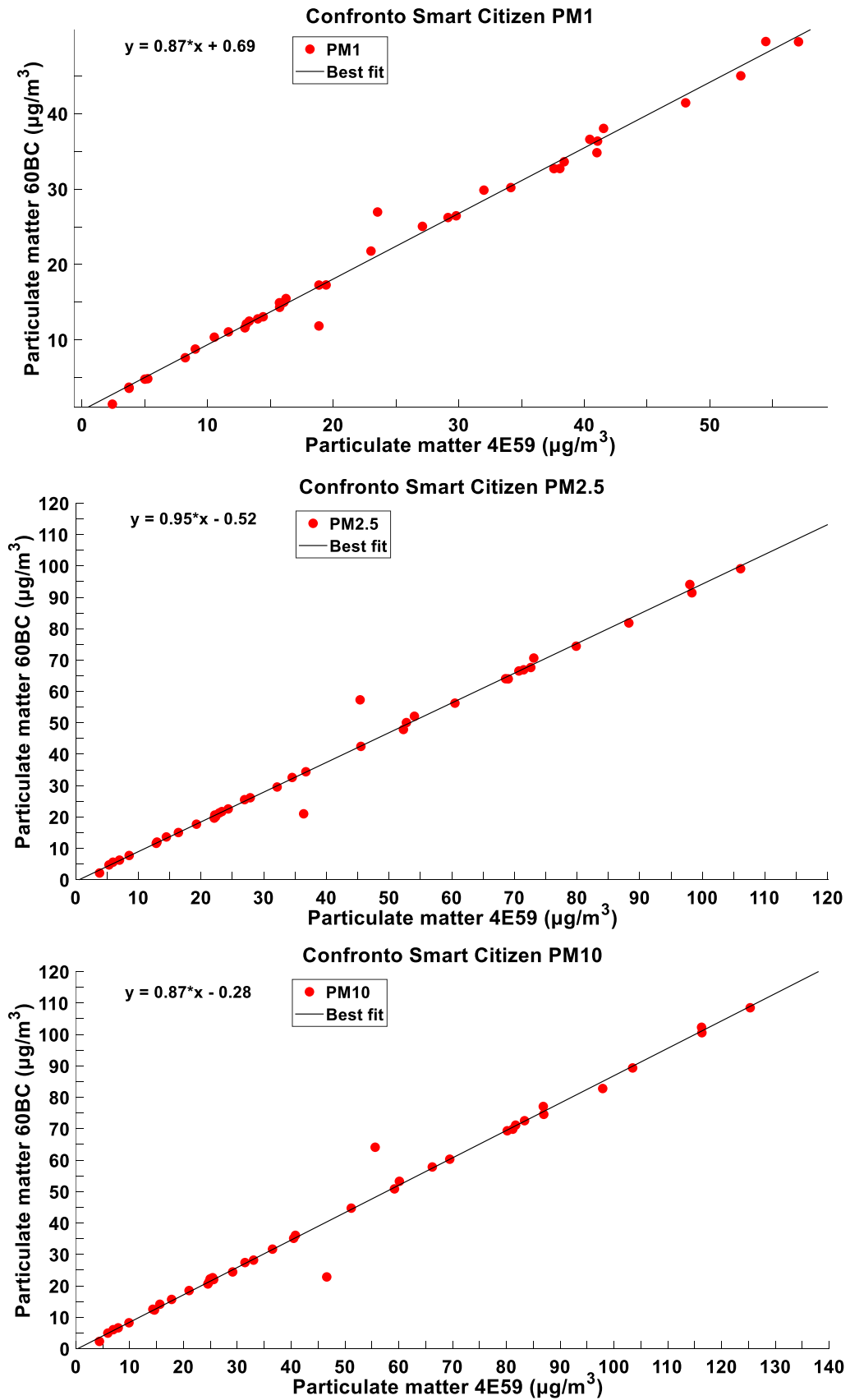


Figura 3.12: Grafico scatter della media giornaliera della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> rilevate dagli SmartCitizen (4E59 e 60BC) nel periodo 03/10/2019-14/11/2019.

Come già effettuato durante il periodo estivo, data la somiglianza tra gli andamenti temporali dei due sensori low-cost, anche in questo caso ne è stato scelto soltanto uno (nello specifico, il sensore 60BC) per procedere al confronto con l'andamento temporale del Met-One 212 nel periodo 03/10/2019-28/11/2019 riportato in figura 3.13. Da questi grafici si nota nuovamente come la minore somiglianza degli andamenti temporali rispetto al confronto tra i due SmartCitizen durante tutto il periodo, con valori di concentrazione registrati tendenzialmente più bassi per quanto riguarda il Met-One 212 rispetto allo SmartCitizen 60BC.

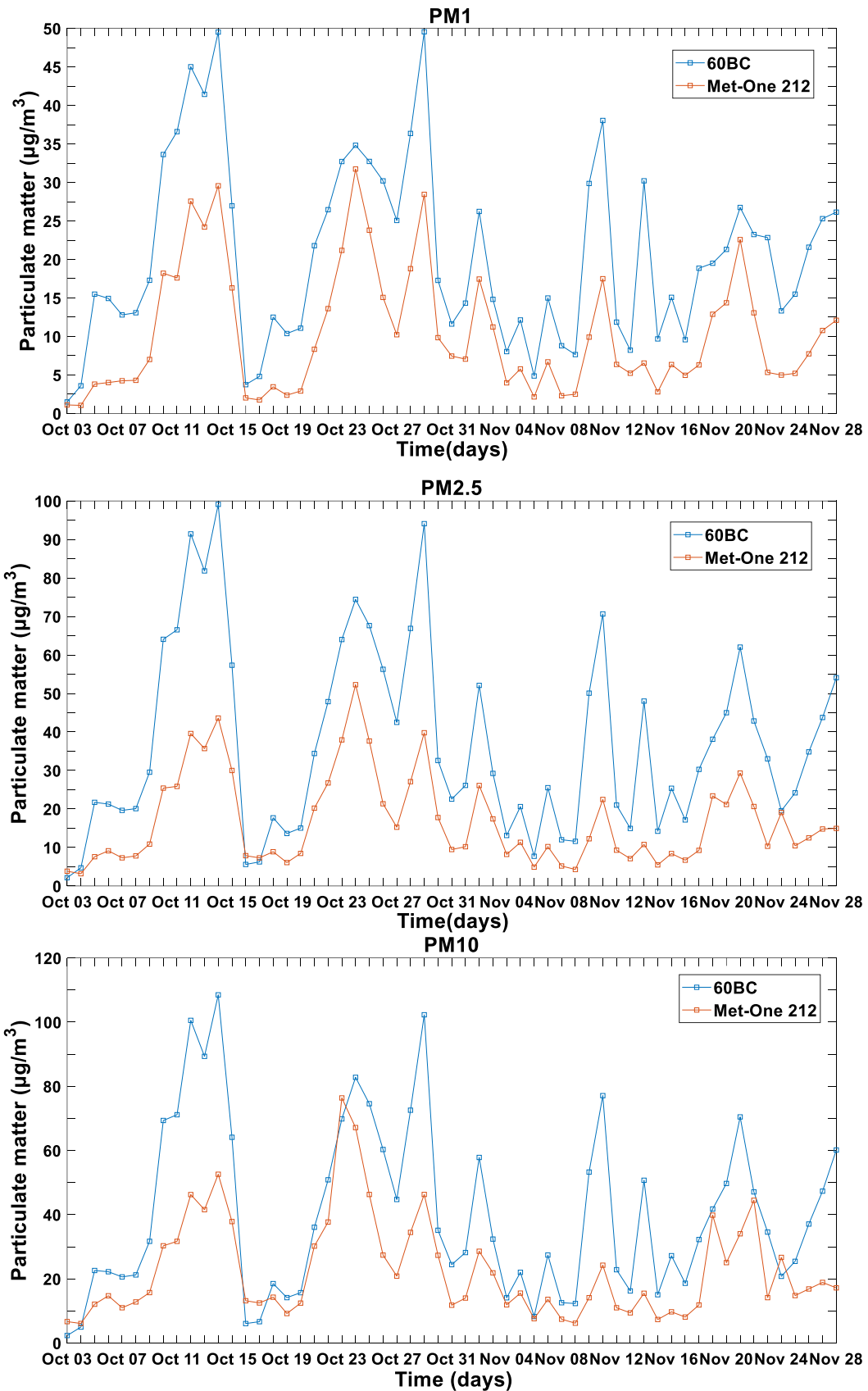


Figura 3.13: Andamento della media giornaliera della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> rilevate dallo strumento SmartCitizen (60BC) e dal Met-One 212 nel periodo 03/10/2019-28/11/2019.

I grafici scatter di figura 3.14 confermano questa differenza tra i valori, che però evidenziano una correlazione più elevata rispetto alla stagione estiva.

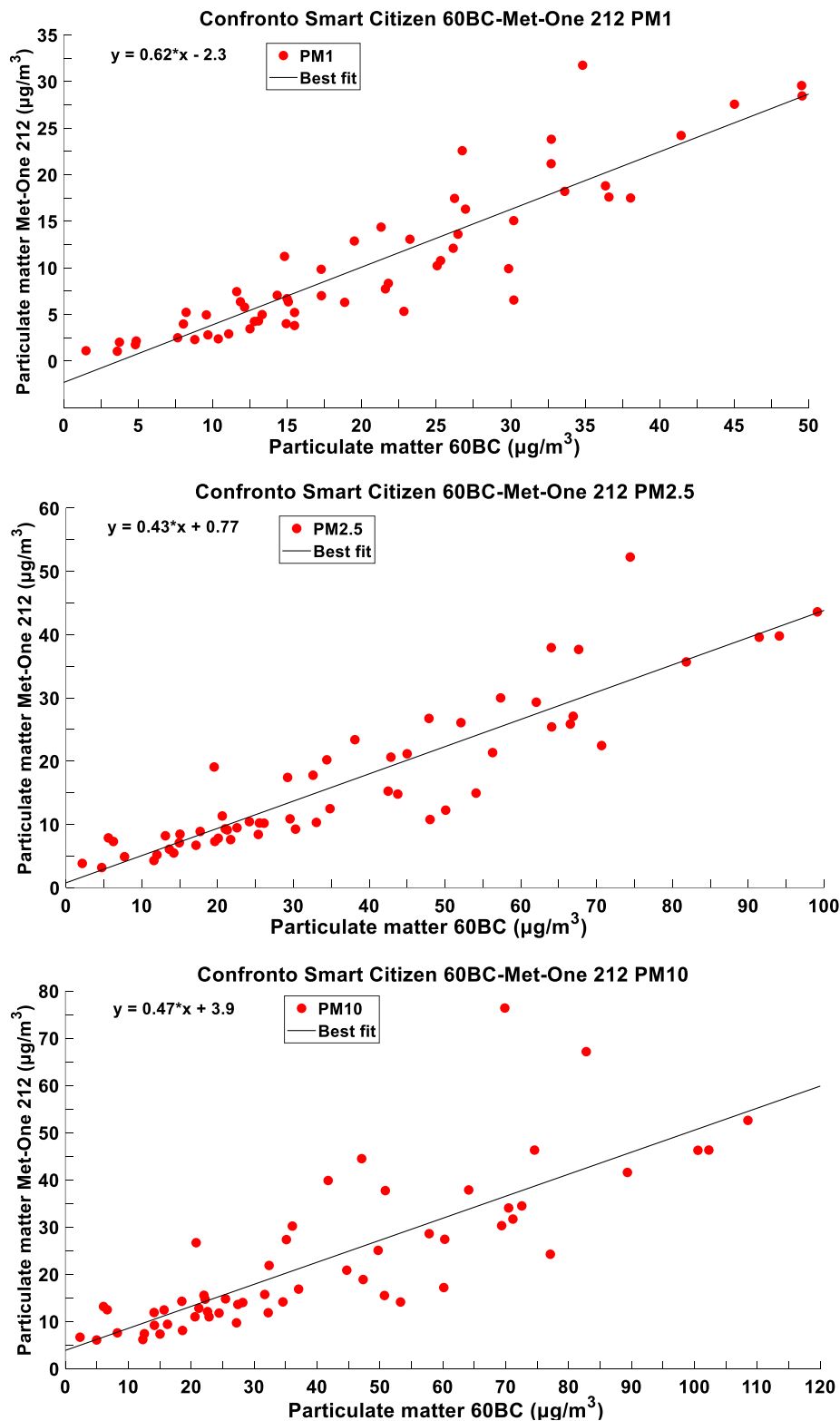


Figura 3.14: Grafici scatter della media giornaliera della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  e  $\text{PM}_1$  rilevate dallo SmartCitizen (60BC) e dal Met-One 212 nel periodo 03/10/2019-28/11/2019.

Dopo aver analizzato gli andamenti temporali e i grafici di dispersione relativi ai dati mediati giornalmente di seguito vengono mostrati i grafici riguardanti la media oraria per una giornata considerata tipica autunnale (20/10/2019). In figura 3.15 si osserva l'andamento temporale della media oraria per entrambi gli strumenti SmartCitizen. Anche in questo caso gli andamenti temporali tra i dati registrati dai due strumenti risultano molto simili tra loro con differenze molto limitate all'interno dell'incertezza di misura, specialmente per le particelle fini.



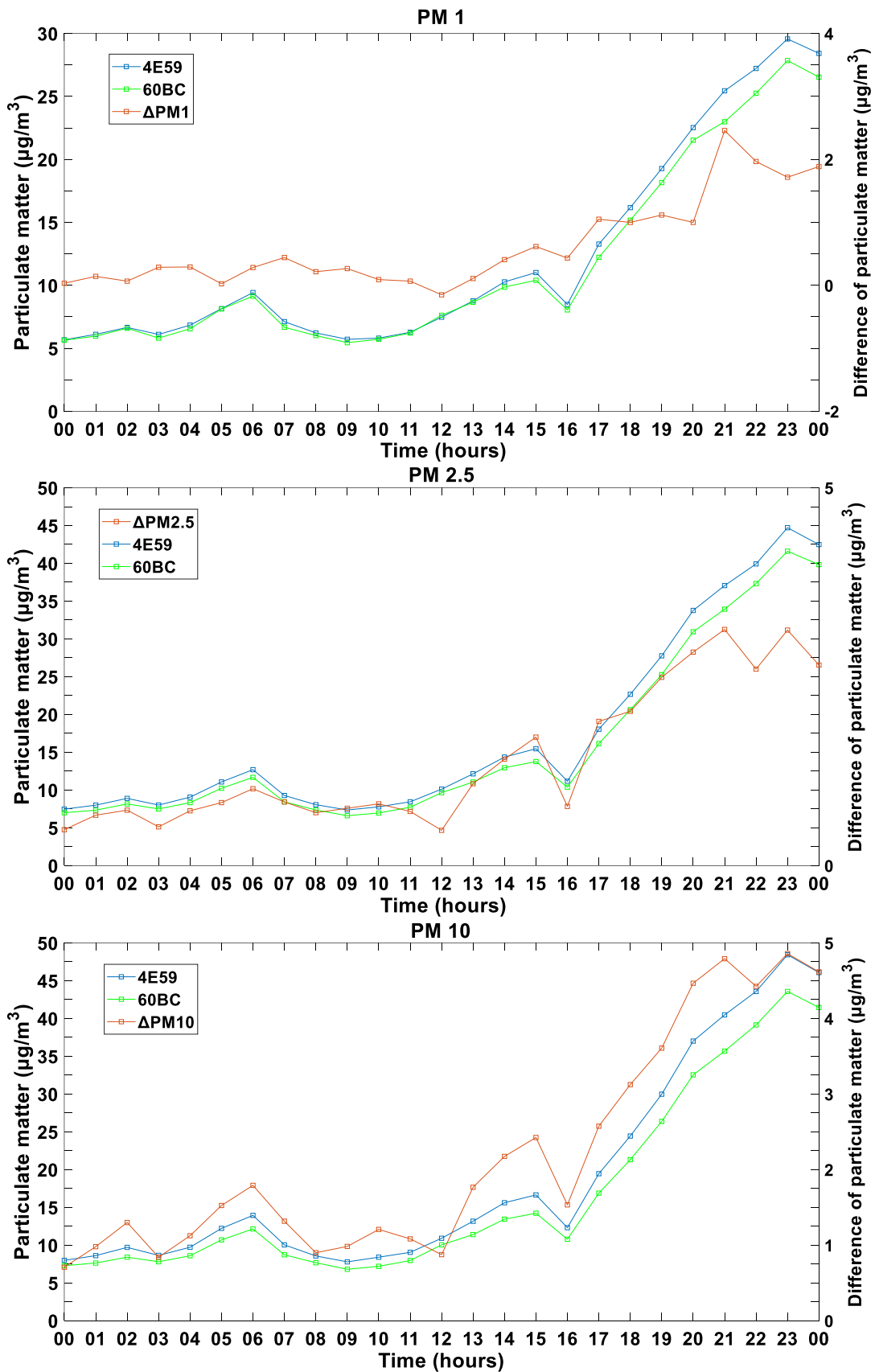


Figura 3.15: Andamento della media oraria della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> rilevate dagli SmartCitizen (4E59 e 60BC) il giorno 20/10/2019.

A conferma di tale somiglianza si possono osservare i grafici di dispersione di figura 3.16 con le rispettive equazioni di regressione lineare. Anche in questo caso si nota la notevole correlazione tra i due sensori SmartCitizen per tutti e tre i range dimensionali.

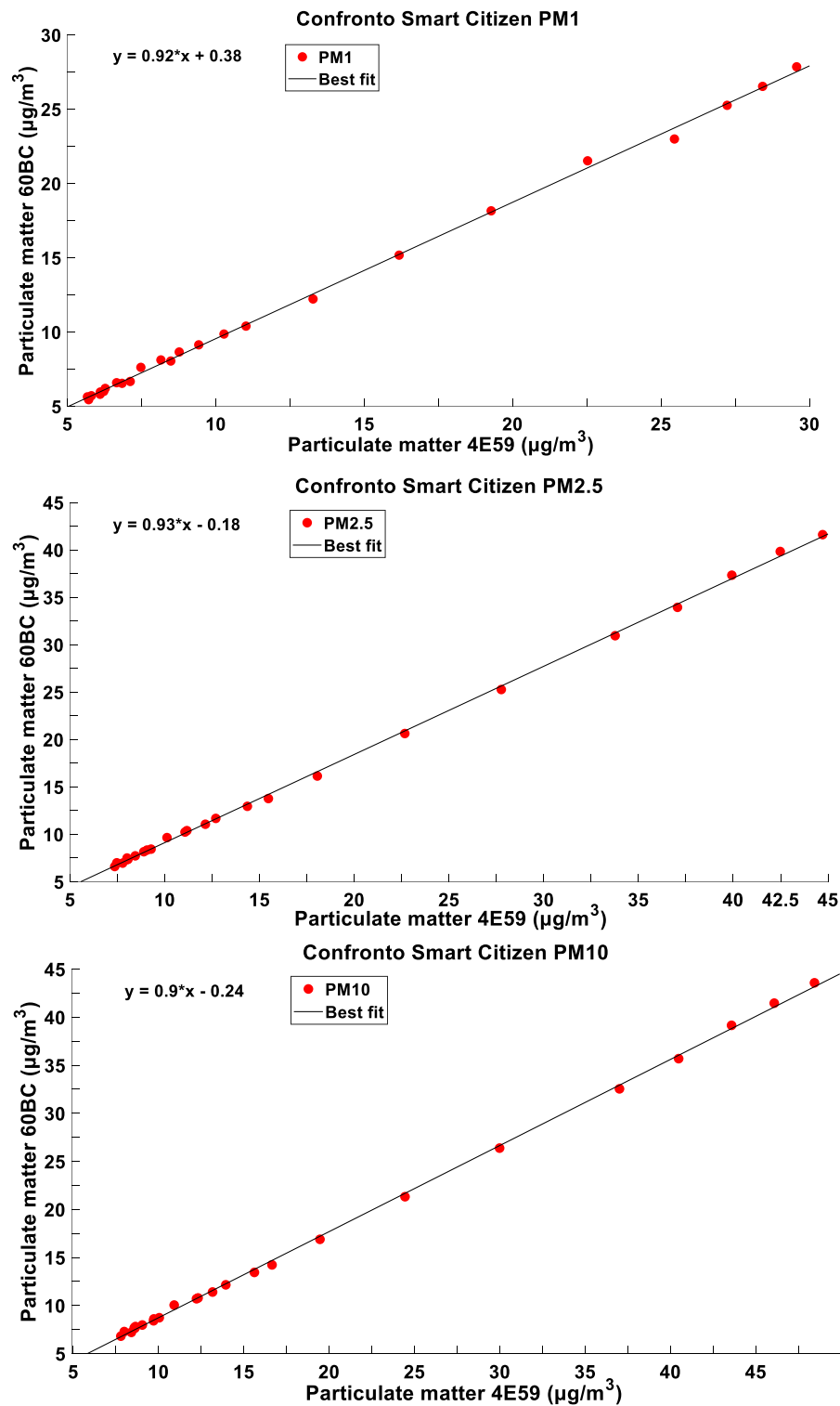


Figura 3.16: Grafico scatter della media oraria della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> rilevate dagli SmartCitizen (4E59 e 60BC) il giorno 20/10/2019.

In analogia a quanto fatto in precedenza per la media giornaliera, si procede al confronto della media oraria con il sensore MetOne212 scegliendo il sensore SmartCitizen 60BC (figura 3.17). Dai grafici si evince che gli andamenti temporali presentano una buona somiglianza durante l'intero periodo ma con valori di concentrazione più bassi registrati dal Met-One 212 rispetto allo SmartCitizen, specialmente per le particelle con diametro più piccolo ( $PM_{1}$ ,  $PM_{2.5}$ ).

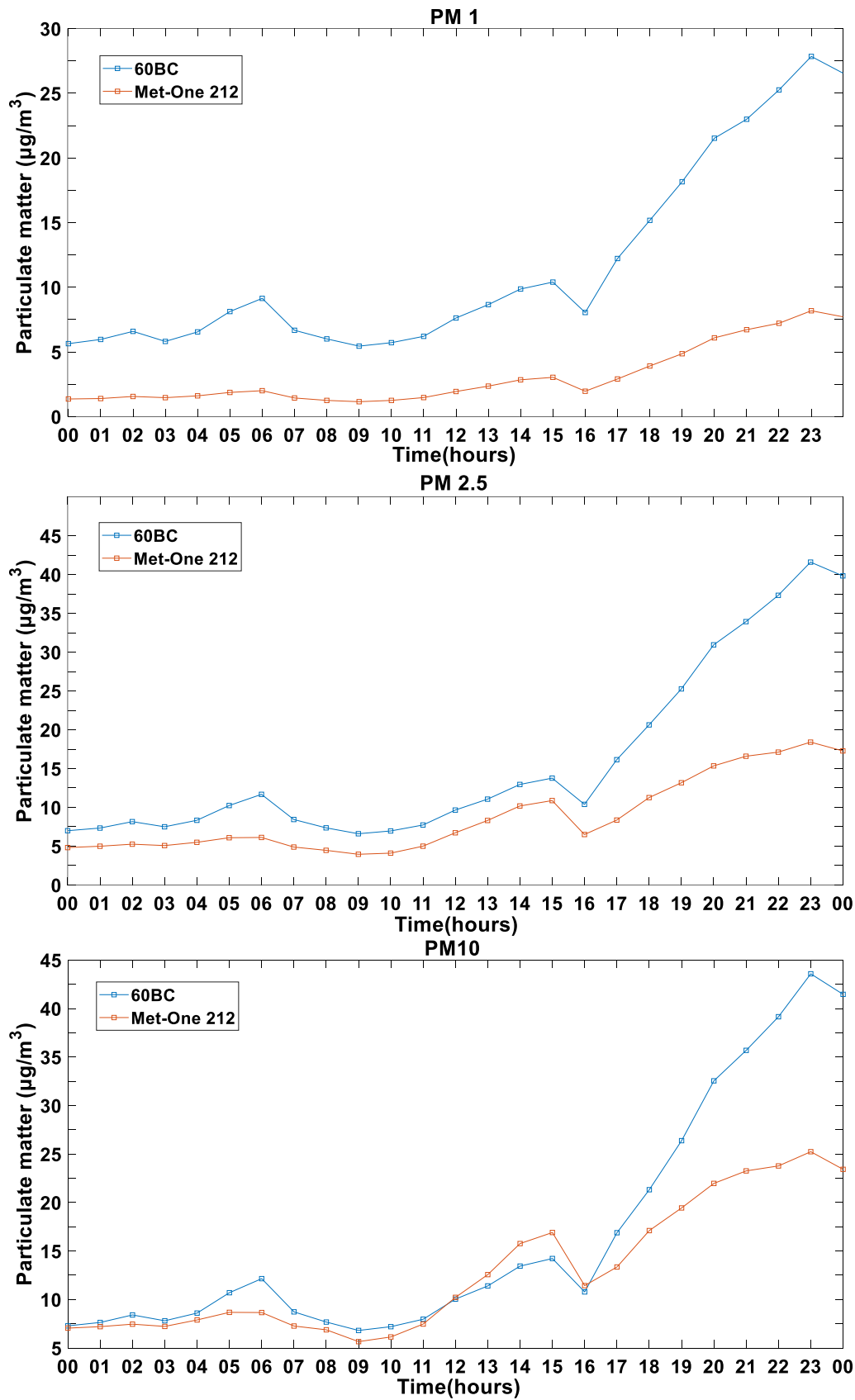


Figura 3.17: Andamento della media oraria della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  e  $\text{PM}_1$  rilevate dallo strumento SmartCitizen (60BC) e dal Met-One 212 il giorno 20/10/2019.

A supporto di queste osservazioni, in figura 3.18 si riportano anche i grafici di dispersione, che mostrano chiaramente le differenze tra i valori registrati tra i due strumenti, sebbene più limitate rispetto a quanto osservato nella stagione estiva.

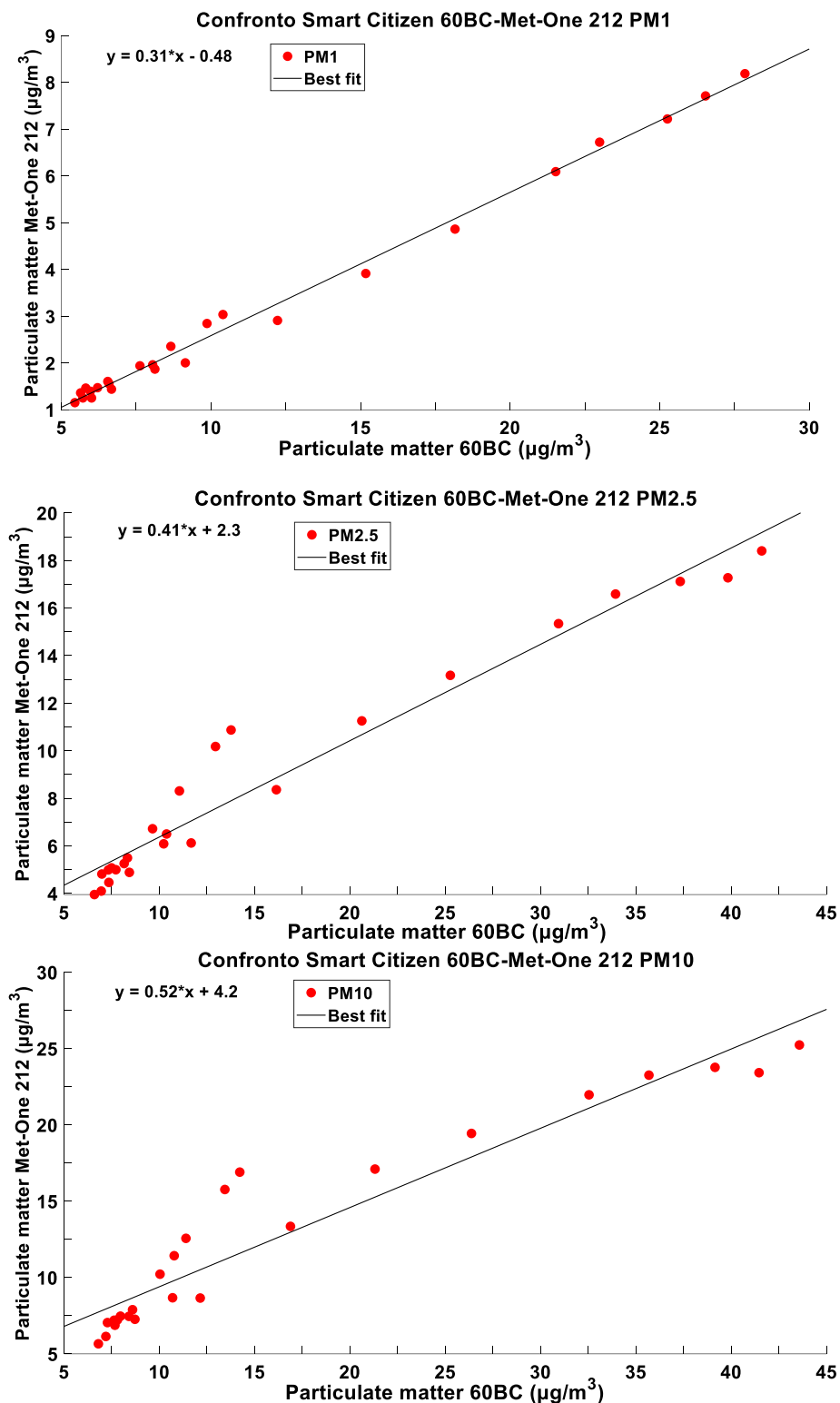


Figura 3.18: Grafico scatter della media oraria della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  e  $\text{PM}_1$  rilevate dallo SmartCitizen (60BC) e dal Met-One 212 il giorno 20/10/2019.

Infine, per poter analizzare le fluttuazioni dei valori di PM durante l'arco della giornata del 20/10/2019, si riportano i confronti della media al minuto registrata dai due strumenti SmartCitizen e dallo SmartCitizen (60BC) e dal Met-One 212, rispettivamente in figura 3.19 e 3.20. I grafici mostrano ancora una volta notevoli somiglianze degli andamenti registrati dai due sensori SmartCitizen, mentre il confronto tra il sensore 60BC con il Met-One-212 evidenzia differenze più marcate specie per le particelle più fini e in corrispondenza a picchi di concentrazione registrati in maniera più limitata dal sensore Met-One.

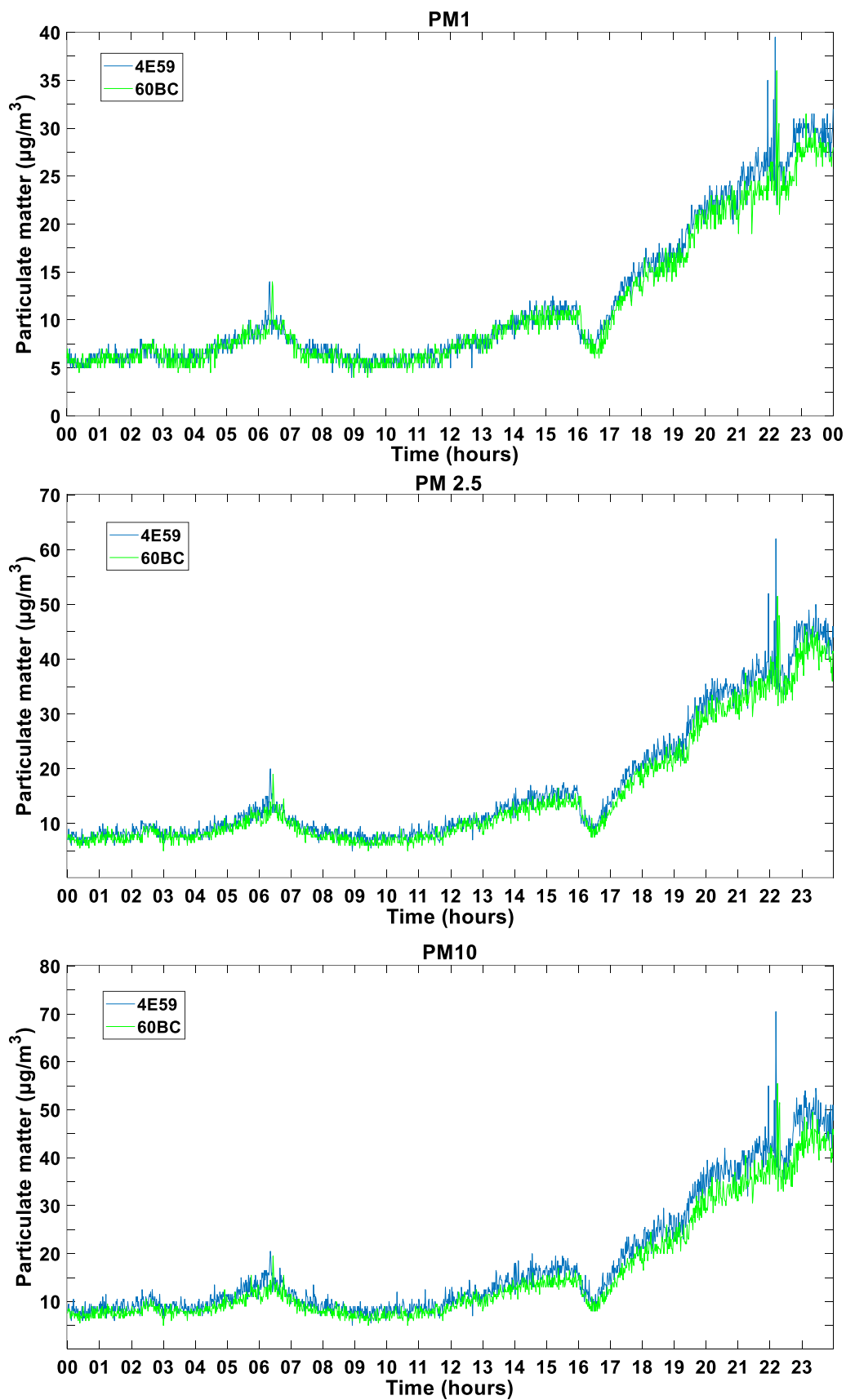


Figura 3.19: Andamento della media al minuto della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> rilevate dagli SmartCitizen (4E59 e 60BC), il giorno 20/10/2019.

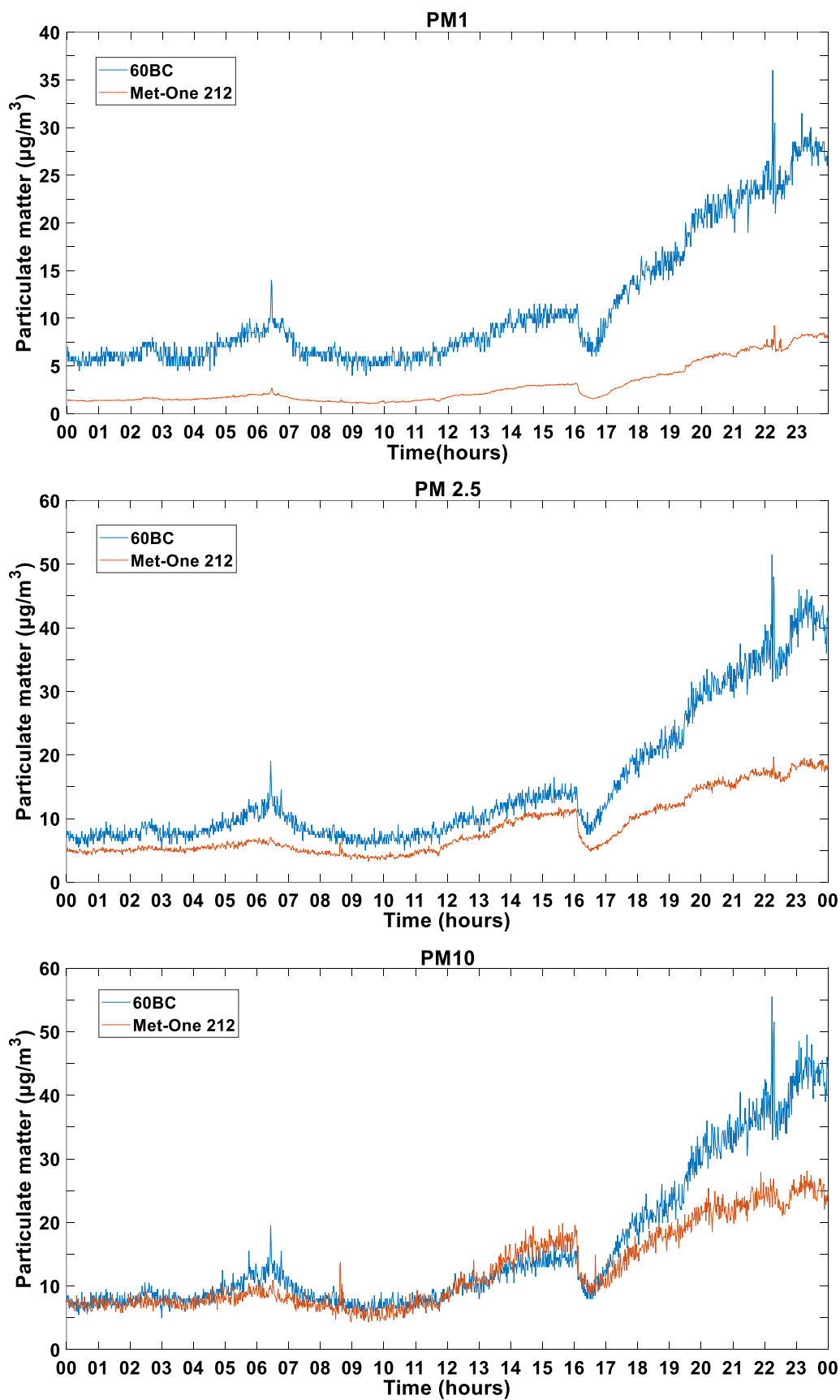


Figura 3.20: Andamento della media al minuto della concentrazione di massa di particolato (in  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  $\text{PM}_{10}$ ,  $\text{PM}_{2.5}$  e  $\text{PM}_1$  rilevate dallo strumento SmartCitizen (60BC) e dal Met-One 212 il giorno 20/10/2019.



## 3.2 Identificazione e analisi degli eventi di interesse

Nelle figure 3.21, 3.22, 3.23, 3.24, 3.25 sono rappresentati gli andamenti temporali della media oraria delle concentrazioni dei valori di massa di particolato atmosferico per differenti condizioni meteorologiche avvenute nel corso della campagna di misura quali: cielo sereno, intrusione di polveri sahariane, nebbia, temporale con grandine e pioggia. Analogamente a quanto fatto in precedenza per presentare le osservazioni relative all'intero periodo in tabella 3.1 e 3.2, le tabelle 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 mostrano le statistiche descrittive dei dati al minuto registrati in ciascuna di queste giornate.

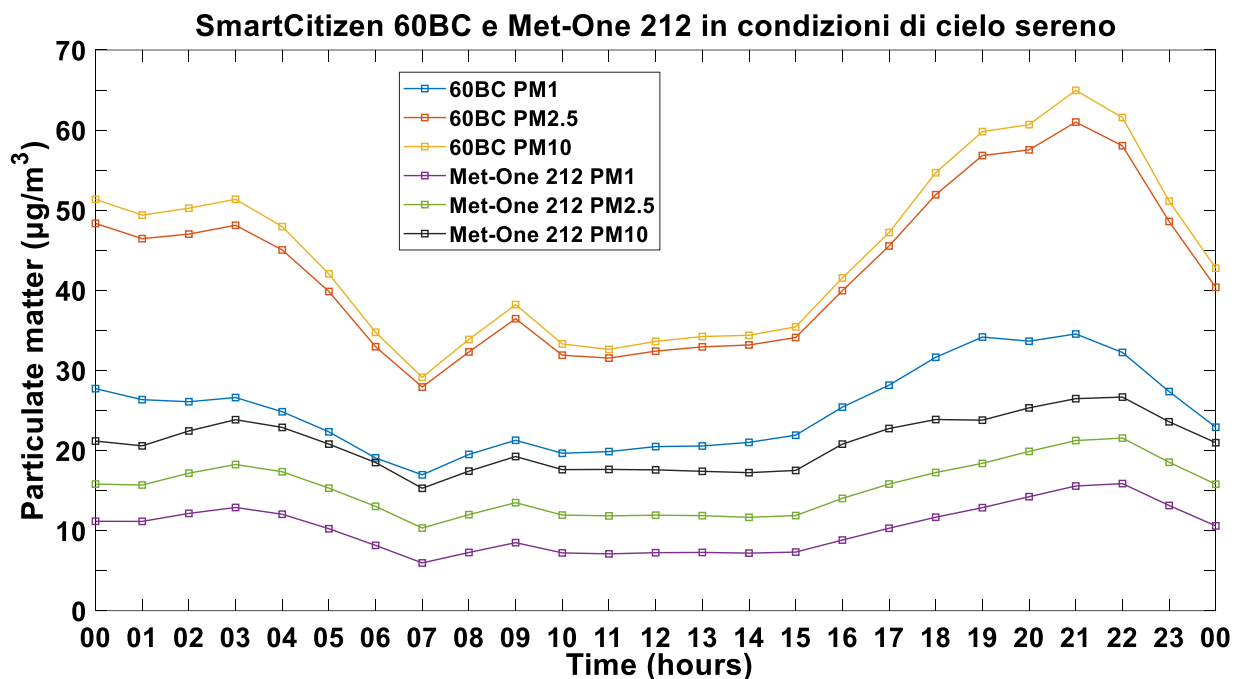


Figura 3.21: Andamento temporale di concentrazione di massa di particolato in media oraria PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> misurato da Met-One 212 e da SmartCitizen 60BC in una giornata con condizioni di cielo sereno (27/10/2019).

	Met-One 212			Smart Citizen 60BC		
Massa particolato	N	Media	Dev.std	N	Media	Dev.std
PM1	1440	10,2	3,0	1440	25,1	5,4
PM2.5	1440	15,3	3,4	1440	42,5	10,2
PM10	1440	20,9	3,5	1440	44,7	11,1

Tabella 3.3: Statistica descrittiva dei dati raccolti durante una giornata con condizioni di cielo sereno (27/10/2019). Per ogni strumento viene riportato il numero N di campionamenti al minuto validi, il valore medio e la deviazione standard (Dev.std) della massa di particolato ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

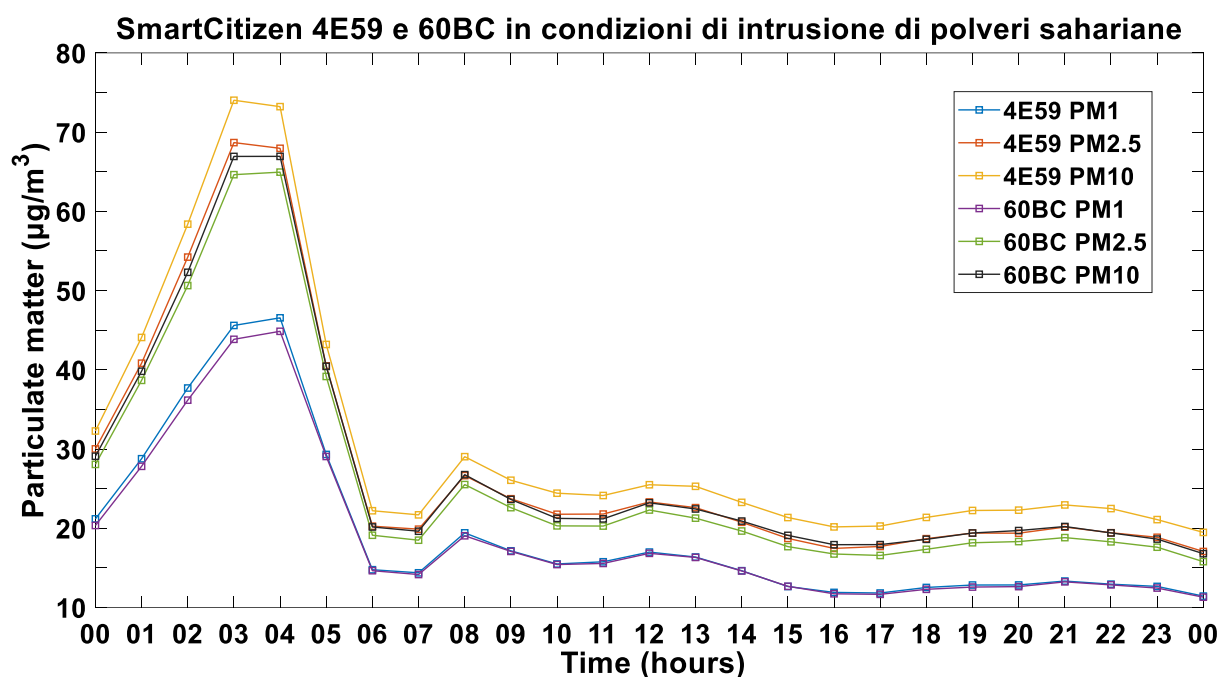


Figura 3.22: Andamento temporale della media oraria della massa di particolato PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> misurato dai due strumenti 4E59 e 60BC in una giornata in cui si è verificata l'intrusione di polveri sahariane (15/06/2019).

	Smart Citizen 4E59			Smart Citizen 60BC		
Massa particolato	N	Media	Dev.std	N	Media	Dev.std
PM1	1440	19,5	10,5	1440	19,1	9,9
PM2.5	1440	28,0	15,4	1440	26,5	14,6
PM10	1440	30,9	16,3	1440	27,7	14,9

Tabella 3.4: Statistica descrittiva dei dati raccolti nella giornata del 15/06/2019, durante la quale si è osservata l'intrusione di polvere sahariana a Bologna. Per ogni strumento viene riportato il numero N di campionamenti al minuto validi, il valore medio e la deviazione standard (Dev.std) della massa di particolato ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

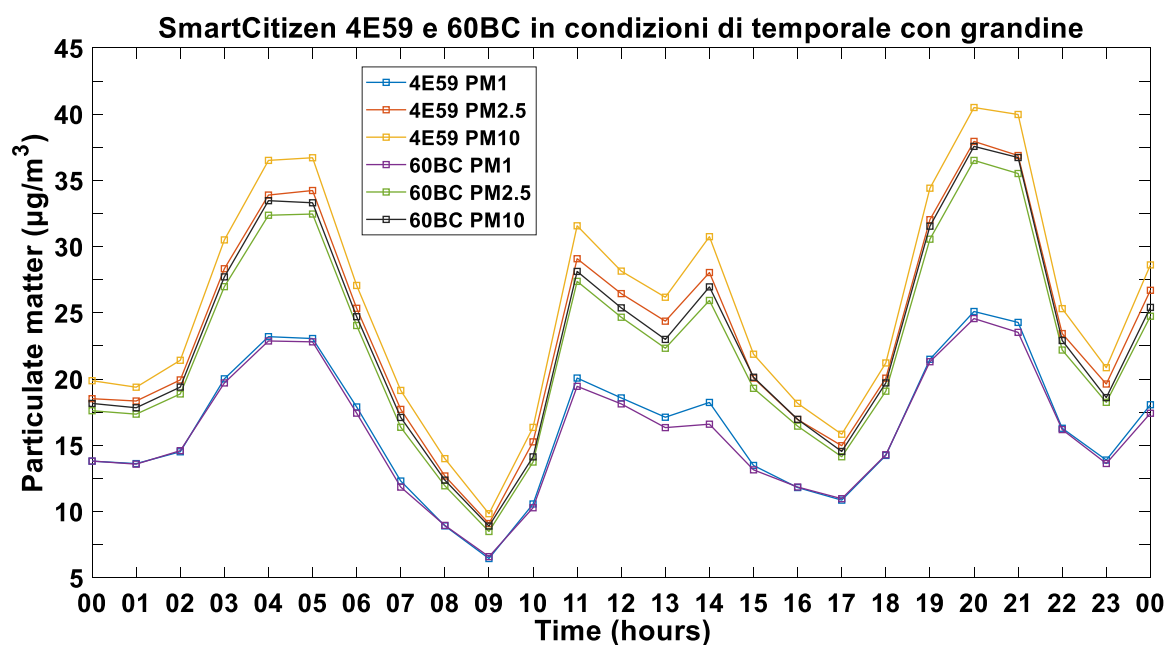


Figura 3.23: Andamento temporale della media oraria della concentrazione di particolato in media oraria PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> misurato dai due strumenti 4E59 e 60BC in una giornata caratterizzata da temporale con grandine (22/06/2019).

	Smart Citizen 4E59			Smart Citizen 60BC		
Massa particolato	N	Media	Dev.std	N	Media	Dev.std
PM1	1440	16,2	5,6	1440	15,9	5,3
PM2.5	1440	23,5	8,7	1440	22,2	8,3
PM10	1440	25,2	9,5	1440	22,9	8,5

Tabella 3.5: Statistica descrittiva dei dati raccolti nella giornata del 22/06/2019 durante la quale si sono verificate condizioni di temporale con grandine. Per ogni strumento viene riportato il numero N di campionamenti al minuto validi, il valore medio e la deviazione standard (Dev.std) della massa di particolato ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

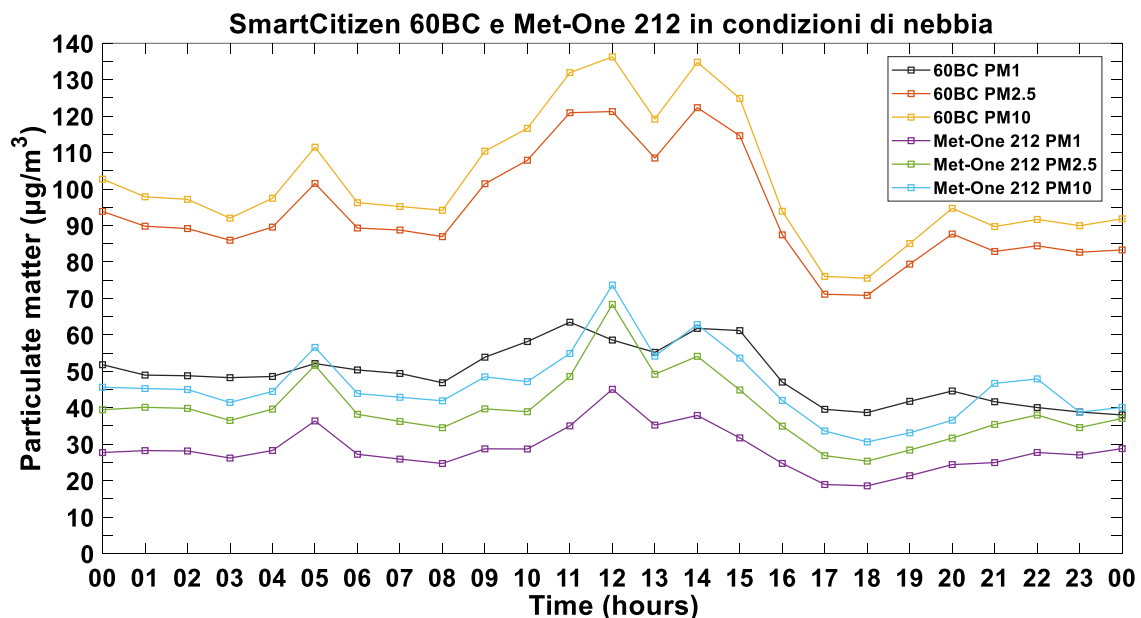


Figura 3.24: Andamento temporale della media oraria della massa di particolato PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> misurato dai due strumenti 4E59 e 60BC in una giornata caratterizzata da nebbia (29/10/2019).

	Met-One 212			Smart Citizen 60BC		
Massa particolato	N	Media	Dev.std	N	Media	Dev.std
PM1	1440	28,4	6,2	1440	49,6	7,8
PM2.5	1440	39,8	9,7	1440	94,1	15,5
PM10	1440	46,3	10,2	1440	102,3	17,9

Tabella 3.6: Statistica descrittiva dei dati raccolti durante una giornata caratterizzata da nebbia (29/10/2019). Per ogni strumento viene riportato il numero N di campionamenti al minuto validi, il valore medio e la deviazione standard (Dev.std) della massa di particolato ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

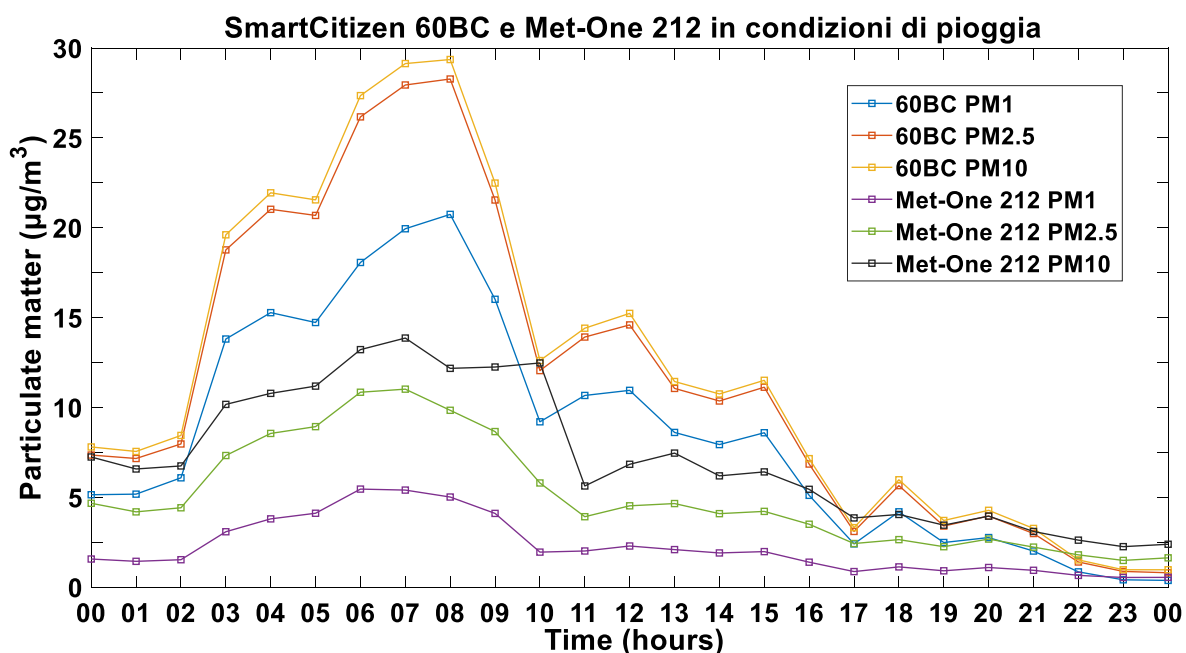


Figura 3.25: Andamento temporale della media oraria della massa di particolato PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> misurato dai due strumenti 4E59 e 60BC in una giornata caratterizzata da pioggia (08/11/2019).

	Met-One 212			Smart Citizen 60BC		
Massa particolato	N	Media	Dev.std	N	Media	Dev.std
<b>PM1</b>	1440	2,29	1,53	1440	8,79	6,28
<b>PM2.5</b>	1440	5,18	3,02	1440	11,99	8,70
<b>PM2.5</b>	1440	7,40	4,46	1440	12,54	9,04

Tabella 3.7: Statistica descrittiva dei dati raccolti nella giornata del 08/11/2019 caratterizzata da pioggia. Per ogni strumento viene riportato il numero N di campionamenti al minuto validi, il valore medio e la deviazione standard (Dev.std) della massa di particolato ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

In generale il confronto tra gli andamenti temporali è stato effettuato tra i dati misurati dal sensore SmartCitizen 60BC e dal Met-One 212, ad eccezione delle giornate in cui si sono verificate l'intrusione sahariana (15/06/2019) e il temporale con grandine (22/06/2019), avvenuti entrambi nel mese di giugno 2019 per cui erano a disposizione i soli dati dei sensori low-cost. Per quanto riguarda l'identificazione dell'intrusione sahariana, il fenomeno è stato analizzato utilizzando i risultati modellistici del modello BSC-DREAM8b ([www.bsc.es](http://www.bsc.es)).

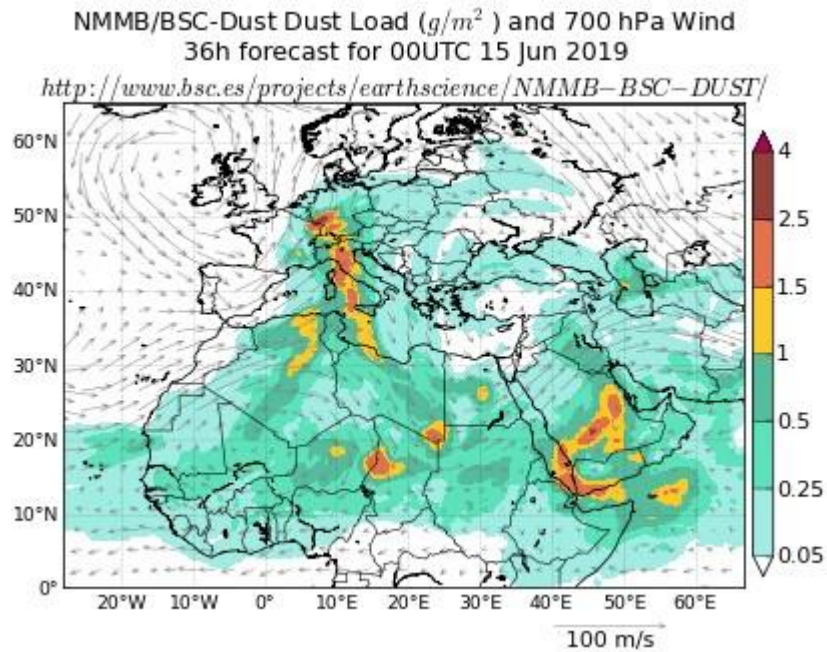


Figura 3.26: Evento di trasporto di polveri sahariane il giorno 15 giugno 2019: carico di polvere ( $g/m^2$ ) sahariana verso l'Europa meridionale (scala colorata a destra) e venti a 700 hPa (freccie). [Immagine da modello BSC-DREAM8b, operato da Barcelona Supercomputing Center; [www.bsc.es](http://www.bsc.es)].

L'intrusione si è verificata tra le ultime ore del giorno 14/06/2019 e le prime ore del 15/06/2019; per questa ragione, le medie dei valori di massa di particolato in tabella 3.4, riferendosi a tutti i dati mediati al minuto dell'intera giornata, non esprimono i reali valori relativi all'evento in esame. Osservando il grafico in figura 3.22 è possibile notare gli elevati valori di concentrazione raggiunti, specialmente dalle particelle più grossolane nelle frazioni 2.5 e 10  $\mu m$ , in accordo con la tipologia di evento che determina trasporti di polveri tipicamente grossolane. Nelle precedenti figure si può osservare che gli andamenti delle concentrazioni di massa di particolato registrati dai due strumenti SmartCitizen in giornate con condizioni di temporale con grandine e intrusione di polveri sahariane risultano simili per tutti i range dimensionali, specialmente per le particelle con diametro minore ( $PM_{10}$ ). Dai grafici è anche possibile notare come per le particelle con diametro maggiore ( $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ ) i valori registrati dal sensore 4E59 sono tendenzialmente più elevati rispetto al 60BC in entrambe le condizioni meteorologiche. Il confronto degli andamenti temporali tra i dati raccolti dal sensore low-cost 60BC e dal contatore Met-One 212 durante un giorno caratterizzato da condizioni di cielo sereno ha mostrato una buona somiglianza per i vari intervalli dimensionali, in particolare per le particelle con diametro aerodinamico inferiore a 2.5  $\mu m$ . Il confronto degli andamenti temporali del sensore low-cost 60BC e del Met-One 212 mostra due situazioni opposte nelle

giornate con condizioni di nebbia e pioggia: infatti, in condizioni di nebbia gli andamenti temporali delle concentrazioni di massa di particolato per particelle grossolane (PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub>) presentano una somiglianza migliore rispetto al PM<sub>1</sub>, che invece mostra incrementi registrati dal Met-One 212 e non dal 60BC. Al contrario, in condizioni di pioggia si riscontra una buona somiglianza tra gli andamenti temporali per PM<sub>1</sub> e PM<sub>2.5</sub> con picchi relativi minimi e massimi registrati dal sensore SmartCitizen 60BC e non dal contatore Met-One 212.

### **3.3 Analisi di correlazione**

Allo scopo di ottenere un'analisi quantitativa della correlazione tra i valori delle concentrazioni di massa di particolato registrati dai due strumenti SmartCitizen (4E59 e 60BC) e dal Met-One 212 si riportano in tabella 3.8, 3.9 e 3.10 i coefficienti di correlazione ( $r$ ) rispettivamente dei confronti tra gli andamenti dei PM nei tre range dimensionali delle medie giornaliere, orarie e al minuto nel periodo estivo, invernale e nei giorni con condizioni meteorologiche di interesse trattate nel precedente paragrafo. In tutti i casi di confronto tra i valori dei dati raccolti dai due strumenti SmartCitizen il coefficiente di correlazione risulta superiore a 0,92, per cui si può concludere che i due sensori risultano significativamente correlati, come ampiamente atteso trattandosi di sensori dello stesso tipo. Per quanto riguarda il confronto tra i sensori low-cost con i valori registrati dal Met-One 212 si può notare che la correlazione varia tra un minimo di 0,67 per la media al minuto del giorno 10/07/2019 fino ad un massimo di 0,99 nel confronto della media oraria del giorno 20/10/2019, in entrambi i casi per le particelle con dimensioni più piccole. In generale, si può comunque concludere che i dati dei sensori low-cost risultano correlati positivamente con quelli del MetOne-212.



<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media giornaliera (11/06-11/07/2019)</b>	<i>r</i>
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,92
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,92
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,92
<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media oraria nel giorno 10/07/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,99
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,99
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,99
<b>Confronto tra 4E59 e Met-One 212</b>	<b>Media oraria nel giorno 10/07/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,72
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,76
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,76
<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media al minuto nel giorno 10/07/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,98
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,99
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,99
<b>Confronto tra 4E59 e Met-One 212</b>	<b>Media al minuto nel giorno 10/07/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,67
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,71
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,70

Tabella 3.8: Coefficienti di correlazione  $r$  dei valori dei valori PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> in media giornaliera, oraria e al minuto registrati dagli SmartCitizen e dal Met-One 212 durante il periodo estivo. Tutti i valori risultano statisticamente significativi al 95%.

<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media giornaliera (03/10-12/11/2019)</b>	<i>r</i>
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,99
	<b>PM<sub>2,5</sub></b>	0,99
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,99
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media giornaliera (03/10-28/11/2019)</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,90
	<b>PM<sub>2,5</sub></b>	0,91
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,81
<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media oraria nel giorno 20/10/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,99
	<b>PM<sub>2,5</sub></b>	0,99
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,99
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media oraria nel giorno 20/10/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,99
	<b>PM<sub>2,5</sub></b>	0,97
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,95
<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media al minuto nel giorno 20/10/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,98
	<b>PM<sub>2,5</sub></b>	0,98
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,98
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media al minuto nel giorno 20/10/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,98
	<b>PM<sub>2,5</sub></b>	0,96
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,93

Tabella 3.9: Coefficienti di correlazione  $r$  dei valori PM<sub>1</sub>, PM<sub>2,5</sub> e PM<sub>10</sub> in media giornaliera, oraria e al minuto registrati dagli SmartCitizen e dal Met-One 212 nei tre intervalli dimensionali durante il periodo invernale. Tutti i valori risultano statisticamente significativi al 95%.

<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media al minuto con intrusione sahariana</b>	<i>r</i>
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,99
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,99
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,99
<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media al minuto con grandine</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,97
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,97
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,96
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media al minuto con cielo sereno</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,89
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,95
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,89
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media al minuto con nebbia</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,74
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,84
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,84
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media al minuto con pioggia</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,95
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,91
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,70

Tabella 3.10: Coefficienti di correlazione  $r$  dei valori in media al minuto di dei valori PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> registrati dagli SmartCitizen e dal Met-One 212 nei tre intervalli dimensionali durante le giornate con condizioni meteorologiche di interesse. Tutti i valori risultano statisticamente significativi al 95%.

## 3.4 T-test

In questa sezione verranno mostrati i risultati dei t-test sui valori delle concentrazioni di massa di particolato atmosferico in media giornaliera, oraria e al minuto, registrati dai due strumenti SmartCitizen (4E59 e 60BC) e dal Met-One 212 per i vari intervalli dimensionali. In tabella 3.11, 3.12 e 3.13 sono mostrati rispettivamente i risultati del t-test effettuato sui dati raccolti durante la stagione calda, durante la stagione fredda e nelle giornate con condizioni meteorologiche di interesse. I casi in cui il t-test è risultato significativo sono stati contrassegnati da un asterisco. Dai risultati dei t-test sulle concentrazioni di massa di particolato registrate dai due strumenti SmartCitizen (4E59 e 60BC) si nota che i dati in media giornaliera e oraria mostrano una differenza tra le loro medie dovuta al caso, ovvero non statisticamente significativa, mentre i dati mediati al minuto, mostrano una differenza statisticamente significativa soprattutto per particelle con diametro maggiore ( $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ ) dovuta probabilmente alla grande quantità di fluttuazioni presenti in un campione di dati raccolti in una giornata con media al minuto ed al fatto che lo strumento SmartCitizen 4E59 ha sempre registrato valori in generale più elevati rispetto al 60BC. I risultati dei t-test tra gli SmartCitizen e il contatore ottico ad otto canali Met-One 212 mostrano, come già più volte ripetuto, valori di concentrazioni relative alle particelle più fini ( $PM_1$  e  $PM_{2.5}$ ) più bassi registrati dal Met-One 212, e che questa differenza risulta statisticamente significativa.

<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media giornaliera (11/06-11/07/2019)</b>	<b><i>t</i></b>
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,37
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,92
	<b>PM<sub>10</sub></b>	1,38
<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media oraria nel giorno 10/07/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,27
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,37
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,59
<b>Confronto tra 4E59 e Met-One 212</b>	<b>Media oraria nel giorno 10/07/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	3,78 *
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	2,03 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,75
<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media al minuto nel giorno 10/07/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	2,03 *
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	2,80 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	4,51 *
<b>Confronto tra 4E59 e Met-One 212</b>	<b>Media al minuto nel giorno 10/07/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	28,21 *
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	15,23 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	5,74 *

Tabella 3.11: Valori del t-test *t* seguiti da un asterisco\* nel caso di t-test significativo al 95% per i valori di PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> registrati dagli SmartCitizen e dal Met-One 212 in media giornaliera, oraria e al minuto nel periodo estivo.

<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media giornaliera (03/10-12/11/2019)</b>	<b>t</b>
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,91
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,57
	<b>PM<sub>10</sub></b>	1,03
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media giornaliera (03/10-28/11/2019)</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	5,32 *
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	5,68 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	4,27
<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media oraria nel giorno 20/10/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	0,29
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	0,41
	<b>PM<sub>10</sub></b>	0,60
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media oraria nel giorno 20/10/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	5,52 *
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	2,88 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	1,38
<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media al minuto nel giorno 20/10/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	2,17 *
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	3,29 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	4,76 *
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media al minuto nel giorno 20/10/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	43,26 *
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	21,70 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	9,61 *

Tabella 3.12 Valori del t-test  $t$  seguiti da un asterisco\* nel caso di t-test significativo al 95% per i valori  $PM_1$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$  registrati dagli SmartCitizen e dal Met-One 212 in media giornaliera, oraria e al minuto durante il periodo autunnale.

<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media al minuto con condizioni di polveri sahariane nel giorno 15/06/2019</b>	<b>t</b>
	<b>PM<sub>1</sub></b>	1,09
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	2,82 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	5,41 *
<b>Confronto tra 4E59 e 60BC</b>	<b>Media al minuto con condizioni di temporale con grandine nel giorno 22/06/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	1,50
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	4,04 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	6,99 *
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media al minuto con condizioni di cielo sereno nel giorno 27/10/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	91,42 *
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	96,46 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	78,08 *
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media al minuto con condizioni di nebbia nel giorno 29/10/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	80,37 *
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	112,61 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	102,99 *
<b>Confronto tra 60BC e Met-One 212</b>	<b>Media al minuto con condizioni di pioggia nel giorno 08/11/2019</b>	
	<b>PM<sub>1</sub></b>	38,10 *
	<b>PM<sub>2.5</sub></b>	28,04 *
	<b>PM<sub>10</sub></b>	19,36 *

Tabella 3.13: Valori del t-test  $t$  seguiti da un asterisco\* nel caso di t-test significativo al 95% per i valori di PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub> e PM<sub>10</sub> registrati dagli SmartCitizen e dal Met-One 212 in media al minuto relativi alle giornate con condizioni meteorologiche di interesse.

# Capitolo 4

## 4 Commenti e conclusioni

Questo lavoro di tesi ha avuto come scopo principale l'analisi dei dati delle concentrazioni di massa di particolato atmosferico (PM) raccolti tramite due sensori low-cost Smart Citizen kit e uno strumento di riferimento, il contatore Met-One 212, tutti contatori ottici di tipo laser scattering, durante il periodo estivo (11/06/2019-11/07/2019) e successivamente durante il periodo autunnale-invernale (03/10/2019-28/11/2019). La raccolta dati è avvenuta in un sito collocato nella città di Bologna, nello specifico sul tetto del Dipartimento di Fisica e Astronomia dell'Università di Bologna. Lo scopo di questo studio è stato quello di verificare la performance di una coppia sensori di tipo low-cost nel misurare la concentrazione di particolato atmosferico influenzato da diverse condizioni meteorologiche in una campagna di acquisizione lunga. Attualmente, infatti, l'utilizzo di strumenti di questo tipo risulta molto richiesto e interessante per integrare le misure delle reti di monitoraggio tradizionali, date le loro caratteristiche di economicità e portabilità. Per poter valutare la performance dei sensori low-cost, lo studio ha riguardato l'analisi degli andamenti temporali e il confronto statistico delle concentrazioni registrate tramite analisi di correlazione, grafici di dispersione ed analisi del test t di Student. Il confronto tra i dati ottenuti dai tre strumenti in media giornaliera, oraria e al minuto ha mostrato che le concentrazioni registrate dai due strumenti SmartCitizen (4E59 e 60BC) hanno andamenti simili per  $PM_{10}$ ,  $PM_{2.5}$  e  $PM_1$  ma con valori di uno dei due sensori (il 4E59) tendenzialmente più elevati rispetto all'altro (il 60BC), specialmente per particelle con diametro maggiore ( $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ ). Il confronto tra gli andamenti dei due sensori low-cost in condizioni di temporale con grandine e intrusione di polveri sahariane mostra andamenti simili per i tre intervalli dimensionali, soprattutto per le particelle fini. Nel periodo estivo, il confronto tra il sensore di riferimento con i sensori low-cost ha mostrato una migliore somiglianza per le particelle più grossolane ( $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ ), mentre nel periodo autunnale l'andamento è risultato più simile soprattutto per il  $PM_1$ . Gli andamenti temporali relativi a condizioni di cielo sereno presentano una migliore somiglianza per particelle con diametro inferiore a  $2.5\mu m$ , mentre in condizioni di nebbia e pioggia i confronti mostrano situazioni contrapposte: in condizioni di nebbia risulta una migliore somiglianza per  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ , mentre in condizioni di pioggia si evince una buona somiglianza per le particelle fini. In entrambe le stagioni, i valori delle concentrazioni registrati



dal Met-One 212 sono risultati più bassi rispetto ai valori degli SmartCitizen, una differenza che risulta più marcata per le frazioni più piccole di aerosol atmosferico ( $PM_1$  e  $PM_{2.5}$ ). Infine, l'analisi della correlazione e del t-test ha confermato l'assenza di differenze significative e la notevole correlazione tra le concentrazioni misurate dai due sensori low-cost per tutti i range dimensionali, ad eccezione dei dati misurati in media al minuto e specialmente per  $PM_{10}$ . In condizioni di temporale con grandine e intrusione di polveri sahariane presentano una buona correlazione e il t-test è risultato significativo per  $PM_{2.5}$  e  $PM_{10}$ . Questo risultato potrebbe essere causato dai valori tendenzialmente più alti registrati da uno dei due sensori (il 4E59) rispetto all'altro (il 60BC); questa osservazione risulta senz'altro più evidente considerando le medie al minuto in cui si registrano notevoli fluttuazioni anche possibilmente causate da rumore statistico. Il confronto tra i dati misurati dai sensori low-cost e dal Met-One 212 ha mostrato una maggiore correlazione durante il periodo autunnale e nella giornata in condizioni di pioggia, specialmente per le particelle più piccole, mentre nel periodo estivo e in condizioni di nebbia è l'andamento della concentrazione delle particelle grossolane a risultare più correlato. In condizioni di cielo sereno si ha una buona correlazione per i vari intervalli dimensionali, specialmente per il  $PM_{2.5}$ . I risultati del t-test indicano che la differenza tra le medie misurate dai sensori low-cost e il Met-One 212 è significativa in tutti i casi salvo che per  $PM_{10}$  in media oraria. Ciò deriva dal fatto che i sensori low-cost hanno registrato mediamente valori più alti rispetto al sensore Met-One 212.

In generale, dunque, questo studio ha mostrato che i dati di concentrazione di massa di particolato raccolti da sensori di tipo low-cost mostrano andamenti piuttosto simili a quelli raccolti da un sensore di tipo tradizionale, ma che tendenzialmente mostrano maggiori fluttuazioni con picchi di valori massimi e minimi maggiormente evidenti specialmente nei dati raccolti con periodo 1 minuto e non mediati su periodi più lunghi.

# Bibliografia

1. A.Czitrovsky, 2013. "Environmental applications of solid-state lasers". In: Handbook of Solid-State Lasers. B Denker E Shklovsky (ed), Woodhead Publishing Limited.
2. Donaldson K., Tran L., Jimenez A., Duffin R., Newby D.E., Mills N., Macnee W., Stone V., 2005. "Combustion-derived nanoparticles: a review of their toxicology following inhalation exposure". *Particle Fibre Toxicol.*, 2:10.
3. Forastiere F., 2002. "Gli effetti dell'inquinamento atmosferico sulla salute". Dipartimento di Epidemiologia ASL Roma.
4. Guarnieri, Francesca & Calastrini, F. & Busillo, C. & Pasqui, Massimiliano & Becagli, Silvia & Lucarelli, F. & Calzolari, Giulia & Nava, Silvia & Udisti, Roberto, 2011. "Mineral dust aerosol from Saharan desert by means of atmospheric, emission, dispersion modelling". *Biogeosciences Discussions*. 8. 10.5194/bgd-8-7313-2011.
5. Hahn David W., 2009. "Light scattering theory". Department of Mechanical and Aerospace Engineering, University of Florida.
6. Helmut Sies, 1985. "Oxidative Stress". Academic Press. University of Düsseldorf.
7. Heyder, J., and J. Porstendorfer, 1974. "Comparison of optical and centrifugal aerosol spectrometry: liquid and non-spherical particles". *Journal of Aerosol Science*. 5 (4): 387-400.
8. Hinds, William C., 1999. "Aerosol technology properties, behavior, and measurement of airborne particles". New York: J. Wiley & Sons.
9. Hoek, Gerard, Krishnan, Ranjini M, Beelen, Rob, Peters, Annette, Ostro, Bart, Brunekreef, Bert, and Kaufman, Joel D., 2013. "Long-term air pollution exposure and cardio- respiratory mortality: a review". BioMed Central Ltd.
10. Hoose, Corinna; Lohmann, Ulrike; Bennartz, Ralf; Croft, Betty; Lesins, Glen, 2008. "Global simulations of aerosol processing in clouds". *Atmospheric Chemistry and Physics* 8(23), 6939–6963.
11. István Lagzi, Róbert Mészáros, Györgyi Gelybó, Ádám Leelössy, 2013. "Atmospheric Chemistry". Hungary: Eötvös Loránd University, pp. 89-95.
12. John, W., M Wall, S., L Ondo, J., Winklmayr, W., 1990. "Modes in the size distribution of atmospheric inorganic aerosol". In: *Atmosphere Environment. Part A. General Topics*. 24(9), 2349-2359.

13. Koch S., Wintehalter R., Uherek E., Kolloff A., Neeb P., Moortgat G.K., 2000. "Formation of new particles in the gas-phase ozonolysis of monoterpenes". *Atmospheric* 34, 4031-4042.
14. Kok J.F., Parteli E.J.R., Michaels T.I., Bou Karam D., 2012. "The physics of wind-blown sand and dust". *Rep. Prog. Phys.*, pp. 106901.
15. Laura Tositti, Erika Brattich, Silvia Parmeggiani, Luca Bolelli, Elida Ferri, Stefano Girotti, Airborne particulate matter biotoxicity estimated by chemometric analysis on bacterial luminescence data, 2018. "SCIENCE OF THE TOTAL ENVIRONMENT", 640-641, pp. 1512 – 1520.
16. Molinaroli E., Masiol M., 2006. "Particolato atmosferico e ambiente mediterraneo - Il caso delle polveri sahariane". Ed. Aracne, pp 35-48.
17. Pöschl U., 2005. "Atmospheric aerosol: composition, transformation, climate and health effects" *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 7520-7540.
18. Poulida O., Schwikowski M., Baltensperger U., Gäggeler H. W., 1998. "Scavenging of Atmospheric constituent in mixed phase clouds at high-alpine site Jungfraujoeh part III: quantification of the removal of chemical species by precipitating snow". *Atmospheric* 32(23), pp. 4001 – 4010.
19. Price C., Penner J., Prather M, 1997. NO<sub>x</sub> from lightning: 1. Global distribution based on lightning physics. *Journal of Geophysical Research* 102, pp. 5929 – 5941.
20. Roelle, P.A., Baek B.H., Aneja S., Aneja V.P., 2001. "Nitric oxide emissions from biosolid amended soils". *Hydrological Science and Technology Journal*, 17, pp. 306 – 316.
21. Sayahi, T., Butterfield A., Kelly K.E., 2018. "Long-term field evaluation of the Plantower PMS low-cost particulate matter sensors". University of Utah, Department of Chemical Engineering. In: *Environmental Pollution*, 2019, 245, 932-940.
22. Schütz L., Baut-Ménard P., Carvalho R.A.C., Cruzado A., Prospero J.M., Harriss R., Heidam N.Z., Jaenicke R., 1990. The long-range transport of mineral aerosols: group report. In: *Long Range Atmospheric Transport of Natural, Contaminant Substances*. Kaiser M.S., Knap A.H. (ed.), Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, pp. 197 – 229.
23. Schwartz, J.; Dockery, D. W.; Neas, L. M. J. *Air Waste Manage. Assoc.* 1996,45,927-939.
24. Seaton, A., D. Godden, W. MacNee, and K. Donaldson, 1995. "Particulate air pollution and acute health effects". *The Lancet*. 345 (8943): 176-178.

25. Seinfeld, J. N., and S. N. Pandis. 2006. *Atmospheric chemistry and physics: From air pollution to climate change*. New York: John Wiley and Sons.
26. Sharma, Amit & D, Maind & Tushar, Kelkar & Knox, Jai & Satish, Bhalerao & Munshi, Marg, (2013). "INFLUENCE OF ATMOSPHERIC AEROSOLS ON HEALTH AND ENVIRONMENT-CLIMATE CHANGE". *International Journal of Life Sciences*. Sp.I-1. 115-120.
27. Tiwary, A. and Colls, J., 2010. "Air pollution measurement modelling and mitigation (3rd ed.)". London, New York: Routledge.
28. Tomasi, C. and Lupi, A., 2016. "Primary and Secondary Sources of Atmospheric Aerosol". In: *Atmospheric Aerosols* (eds C. Tomasi, S. Fuzzi and A. Kokhanovsky). doi:10.1002/9783527336449.ch1.
29. Tositti, Laura, 2018. Chapter 3. "THE RELATIONSHIP BETWEEN HEALTH EFFECTS AND AIRBORNE PARTICULATE CONSTITUENTS", in: *Clinical Handbook of Air Pollution-Related Diseases*, Berlino, Springer International Publishing, pp. 33 – 54.
30. Tuch, T., Mirme, A., Tamm, E., Heinrich, J., Heyder, J., Brand, P., Roth, C., Wichmann, H.E., Pekkanen, J., Kreyling, W.G., 2000. "Comparison of two particle size spectrometers from ambient aerosol measurements in environmental epidemiology". *Atmospheric Environment*, 34, pp. 139-149.
31. Van Dingenen R., Putaud J.-P., Martins-Dos Santos S., Raes F., 2005. "Physical aerosol properties and their relation to air mass origin at Monte Cimone (Italy) during the first MINANTROC campaign". *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5, pp. 2203 – 2226.
32. VanLoon G.W., Duffy S.J., 2000. "Environmental chemistry". A global perspective. Ed. Oxford.
33. Vincent, James H., 2007. "Aerosol sampling: science, standards, instrumentation and applications". Oxford: John Wiley and Sons.
34. Wallace J.M., Hoobs P.V., 2006. "Atmospheric Science: an introductory survey". Academic Press. University of Washington. pp. 159.
35. Weijers E.P., Khlystov A.Y., Kos G.P.A., Erisman J.W., 2004. "Variability of particulate matter concentrations along roads and motorways determined by a moving measurement unit". *Atmospheric Environment*, 38, pp. 2993-3002.
36. Werner J., Glantschnig, and Sow-Hsin Chen, 1981. "Light scattering from water droplets in the geometrical optics approximation". *Applied Optics*. 20 (14): 2499.

37. Wittmaack K., 2002. "Advanced evaluation of size-differential distributions of aerosol particles". Journal of Aerosol Science, 33, pp. 1009-1025.
38. <https://www.noaa.gov/>
39. <https://www.ems.psu.edu/>
40. <https://www.ipcc.ch/>, 2007
41. <https://clinicalepigeneticsjournal.biomedcentral.com/>
42. <http://ummalqura-phy.com/>
43. <https://www.esticult.it/>
44. <https://www.arpae.it/>, 2019
45. <https://www.google.com/maps/>
46. <https://www.greentechtools.com/>
47. <http://mail.metone.com/particulate-Aero212.htm>
48. <https://docs.iscape.smartcitizen.me/>
49. <https://www.iscapeproject.eu/>
50. <https://www.bsc.es/>

# Ringraziamenti

Si ringrazia il progetto H2020 iSCAPE (GA n. 689954) e la professoressa Laura Tositti del Dipartimento di chimica G. Ciamician per aver fornito gli strumenti grazie ai quali è stato possibile progettare e portare a termine la campagna sperimentale di misura dei dati raccolti ed analizzati durante questo studio di tesi.

Un grande e sincero ringraziamento va alla professoressa Erika Brattich, per la completa disponibilità e professionalità durante questi mesi di lavoro che mi hanno permesso di crescere professionalmente, ma soprattutto personalmente.

Per concludere ringrazio doverosamente i miei genitori che mi hanno costantemente supportato e anche sopportato durante l'intero percorso universitario senza mai smettere di credere in me nei momenti più difficili.