

POLITECNICO DI TORINO

Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente, il Territorio e le Infrastrutture

Corso di Laurea in Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio



TESI DI LAUREA MAGISTRALE

Particolato Aerodisperso e CC-Green-Roof: Sviluppo di uno strumento di gestione ed elaborazione del database delle acquisizioni urbane presso il Politecnico di Torino

Relatrice

Prof.ssa Marina Clerico

Laureando

Domenico Mecca

Correlatori

Ing. Matteo Bo

Ing. Federica Pognant

Novembre 2020

Abstract

Il presente lavoro di tesi si colloca all'interno del progetto CC-Lab che il Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente, il Territorio e le Infrastrutture ha avviato nell'ambito del programma di finanziamento "Dipartimenti d'eccellenza 2018-2022". Si fa in particolare riferimento al CC-Moving-Lab ed al CC-Green-Roof-Lab. Il primo è un laboratorio mobile che, dotato dell'Air Quality Module, sarà in grado di monitorare i principali parametri di qualità dell'aria in diversi siti non raggiunti dalle reti di monitoraggio. Il secondo invece è un laboratorio a cielo aperto ove sarà possibile monitorare, oltre ad altri parametri, l'inquinamento atmosferico nel contesto urbano della città di Torino.

L'analisi della strumentazione più idonea per l'installazione sull'AQ-Module e della strumentazione situata presso il Green Roof Lab riguarda la prima parte dell'elaborato. Si analizzano le principali caratteristiche di funzionamento delle sonde per il monitoraggio di materiale particolato, ossidi di azoto ed ozono. Si identificano, a seguito dei rilievi effettuati, i principali dettagli della disposizione delle stesse sull'AQ-Module e dei collettamenti necessari per la loro connessione con la sonda di campionamento.

Tra gli scopi del presente lavoro vi è inoltre quello di creare, attraverso la programmazione in Python, uno strumento di elaborazione dei dati grezzi raccolti dai diversi sensori che sia efficiente nelle tempistiche di processing, smart nell'interpretazione della significatività del dato e nella verifica della corretta operatività dei sensori e versatile per la tipologia di dato da trattare e di risultato richiesto. Il prodotto del programma è un database sul quale sono archiviate le elaborazioni effettuate sui dati in input. Tale database è l'oggetto delle analisi e valutazioni svolte nella seconda parte della tesi.

Il programma realizzato si rende utile per una preliminare analisi dei dati di tre sonde ospitate presso il Green-Roof-Lab e operative già da ottobre 2018: una stazione meteo e due analizzatori ottici di particolato.

La presenza contemporanea di due analizzatori presso il medesimo punto di misurazione permette di effettuare non solo dei confronti sulla diversa sensibilità degli strumenti, ma

anche delle verifiche sul loro corretto funzionamento. Viene preso in analisi un caso specifico di anomalia nella convergenza tra le misurazioni effettuate dai due strumenti, valutando le principali differenze e le ipotetiche cause.

Due anni di rilevazione di dati con risoluzione temporale dell'ordine dei minuti permettono la realizzazione di uno studio approfondito dei trend delle concentrazioni di PM_{2.5} e PM₁₀. Vengono effettuate delle considerazioni in merito alla variazione della concentrazione su base stagionale, mensile, giornaliera e oraria, nonché sulla base dei diversi giorni della settimana con l'obiettivo di valutare l'influenza delle molteplici sorgenti caratteristiche dell'ambiente urbano. Viene inoltre analizzata l'influenza degli effetti che i diversi fenomeni meteorologici, tra cui il vento, la pioggia e le condizioni di stabilità atmosferica, producono sulla diluizione dei contaminanti.

Il lavoro di analisi, sebbene incentrato sullo studio della distribuzione delle concentrazioni su base temporale, si prefigura come un preambolo ai successivi studi condotti per mezzo dell'AQ-Module, ove verrà ampliato l'orizzonte anche della spazialità del dato.

Abstract (English Version)

This thesis work is part of the CC-Lab project of Environmental, Land and Infrastructure Department of Politecnico di Torino. This project was part of the MIUR "Departments of Excellence 2018-2022" funding programme. Reference is made to the CC-Moving-Lab and the CC-Green-Roof-Lab. The first is a mobile laboratory that, equipped with the Air Quality Module, will be able to monitor the main air quality parameters at different sites not reached by the public monitoring networks. The second one is an open-air laboratory where it will be possible to monitor air pollution in the urban context of the city of Turin.

The analysis of the most suitable instrumentation for installation on the AQ-Module and the instrumentation located at the Green Roof Lab concerns the first part of the work. The main operating characteristics of the probes for the monitoring of particulate matter, nitrogen oxides and ozone are analyzed. Following the surveys carried out, the main details of their arrangement on the AQ-Module and the collection necessary for their connection with the sampling probe are identified.

One of the purposes of this work is to create, through Python programming, a tool for processing the raw data collected by the different sensors. The tool has the advantage of being efficient in processing times, smart in interpreting the significance of the data and in verifying the correct operation of the sensors.

In addition, versatility is required for the type of data to be treated and the result. The product of the tool is a database that contains the historical archive of processing carried out on the input data. This database is the starting point of the analyses and evaluations carried out in the second part of thesis.

The Python program realized is useful for a preliminary analysis of the three probes data hosted at the Green-Roof-Lab. The probes are weather station and two particulate optical analyzers. The probes have been active since October 2018 until October 2020.

The simultaneous presence of two optical analyzers at the same measuring point allows checks to be carried out on their correct operation. A specific case of anomaly in the convergence between the measurements made by the two instruments is taken into

analysis. The assessments relate to the main differences and hypothetical causes of the difference in data.

Two years of data collection with time resolution on the minutes order allow the realization of an analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ concentrations trends. Consideration shall be given to the change in concentration on a seasonal, monthly, daily and hourly basis and based on the different days of the week. The aim is the assessment the influence of the urban environment multiple sources. It also analyzes the influence of the effects that different weather phenomena such as wind, rain and atmospheric stability conditions produce on contaminants dilution.

The analysis work, although focused on the study of the concentration's distribution on a temporal basis, is a preamble to subsequent studies conducted by means of the AQ-Module. In this case will be possible observe also the data spatial resolution.

INDICE

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | INTRODUZIONE | 1 |
| 2. | INQUADRAMENTO NORMATIVO | 8 |
| 2.1 | L.615/66 | 8 |
| 2.2 | DPR 203/88 | 9 |
| 2.3 | D.Lgs 351/99 | 9 |
| 2.4 | D.Lgs. 152/06 | 12 |
| 2.5 | D.Lgs. 155/10 | 13 |
| 3. | IL RUOLO DELL'ATMOSFERA NELLA DINAMICA DEGLI INQUINANTI | 18 |
| 3.1 | Scale spaziali e scale temporali di diffusione | 21 |
| 3.2 | Altezza di rimescolamento | 23 |
| 3.3 | Gradiente adiabatico di temperatura | 24 |
| 3.4 | Condizioni di stabilità atmosferica | 28 |
| 3.4.1 | Radianza | 30 |
| 3.4.2 | Subsidenza | 31 |
| 3.5 | Meccanismi di rimozione degli inquinanti | 32 |
| 3.5.1 | Deposizione secca | 33 |
| 3.5.2 | Deposizione umida | 36 |
| 4. | PARTICOLATO ATMOSFERICO | 41 |
| 4.1 | Sorgenti del materiale particolato | 42 |
| 4.2 | Distribuzione dimensionale del particolato | 44 |
| 4.2.1 | Aerosol Urbani | 47 |
| 4.3 | Meccanismi di formazione secondaria | 49 |
| 5. | OSSIDI DI AZOTO E OZONO TROPOSFERICO | 53 |
| 5.1 | Ossidi di Azoto | 53 |
| 5.2 | Ozono troposferico | 54 |
| 5.3 | Ruolo degli ossidi di azoto nella formazione di ozono troposferico | 55 |
| 6. | CC-LAB: STRUMENTAZIONI PER IL MONITORAGGIO DEGLI INQUINANTI | 59 |
| 6.1 | CC-Moving-Lab: Air Quality Module | 59 |
| 6.1.1 | Campionatore LVS 16 | 61 |
| 6.1.2 | Sonda di campionamento | 63 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 6.1.3 | SERINUS10 O ₃ Analyser | 65 |
| 6.1.4 | SERNIUS 40 NO _x Analyser..... | 68 |
| 6.2 | CC-Green-Roof-Lab | 72 |
| 6.2.1 | Stazione meteo Davis Vantage Pro 2..... | 73 |
| 6.2.2 | Analizzatore Comde Derenda APM2 | 76 |
| 6.2.3 | Analizzatore Palas Fidas 200S..... | 78 |
| 7. | PROGRAMMAZIONE IN PYTHON PER LA GESTIONE DATI | 82 |
| 7.1 | Elaborazione dati sonda meteo..... | 86 |
| 7.1.1 | Struttura dati in input sonda meteo | 88 |
| 7.1.2 | Commento al codice | 89 |
| 7.2 | Elaborazione dati APM2 e Fidas..... | 98 |
| 7.2.1 | Struttura dati in input APM2 | 100 |
| 7.2.2 | Commento al codice | 100 |
| 7.2.3 | Struttura dati in input Fidas | 111 |
| 7.2.4 | Commento al codice | 112 |
| 7.3 | Elaborazione Database | 120 |
| 7.3.1 | Commento al codice | 122 |
| 7.4 | Sviluppo dei grafici | 128 |
| 8. | ANALISI DEI DATI: Confronto tra le rilevazioni dei diversi analizzatori al Green-Roof. | 131 |
| 8.1 | Rinvenimento e studio delle anomalie nei dati | 132 |
| 8.1.1 | Confronto dati degli analizzatori APM2-A e Fidas..... | 133 |
| 8.1.2 | Confronto con i dati di un terzo analizzatore: APM2-B..... | 136 |
| 8.2 | Evoluzione della precisione dell'APM2 in funzione del tempo di utilizzo. .. | 139 |
| 8.2.1 | Influenza della sensibilità strumentale sul dato rilevato | 139 |
| 8.2.2 | Analisi della differenza di concentrazione gli analizzatori APM2 in relazione al Flush. | 141 |
| 9. | ANALISI DEI DATI: Serie storica delle misurazioni al Green-Roof..... | 145 |
| 9.1 | Analisi dei trend delle concentrazioni di particolato aerodisperso nel biennio ottobre 2018-ottobre 2020 | 146 |
| 9.1.1 | Trend mensile e settimanale delle concentrazioni | 148 |
| 9.1.2 | Trend orario medio delle concentrazioni nella giornata | 150 |
| 9.1.3 | Trend orario medio delle concentrazioni stagionali | 153 |
| 9.1.4 | Trend giornaliero medio delle concertazioni nei giorni della settimana | 155 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 9.1.5 | Trend orario medio delle concentrazioni dei giorni della settimana | 158 |
| 9.2 | Evidenze nelle relazioni tra condizioni metereologiche e concentrazioni di PM10 | 162 |
| 9.3 | Contributo dei fenomeni metereologici sulla rimozione del particolato aerodisperso | 164 |
| 9.3.1 | Contributo del vento | 165 |
| 9.3.2 | Contributo della pioggia | 166 |
| 10. | CONCLUSIONI | 169 |
| 11. | RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI..... | 174 |

1. INTRODUZIONE

Il miglioramento della qualità dell'aria e la riduzione dell'inquinamento atmosferico è una delle maggiori sfide dei prossimi anni. Gli effetti negativi che quest'ultimo comporta sono trasversali alla salute umana, al clima ed allo sviluppo di ecosistemi. Il miglioramento della qualità dell'aria è infatti alla base di alcuni degli obiettivi per sviluppo sostenibile (SDG) varati dalle Nazioni Unite nell'ambito dell'agenda 2030 che mirano ad assicurare la salute ed il benessere per tutti e per tutte le età, a rendere le città e gli insediamenti umani inclusivi, duraturi e sostenibili, a promuovere azioni per combattere i cambiamenti climatici e, non ultimo, a proteggere, ripristinare e favorire un uso sostenibile dell'ecosistema terrestre.



Figura 1.1: Principali SDG legati al miglioramento della qualità dell'aria

Lo stato salutare del pianeta Terra e la sua eventuale compromissione possono essere descritti dai *Limiti Planetari* (Rockström et al., 2009). Questi sono i limiti di sicurezza tollerabili per la stabilità della biosfera e si riferiscono ai diversi ambiti sui quali essa si struttura. Il superamento di uno o più di questi limiti causa enormi criticità per la stabilità dei sistemi naturali.

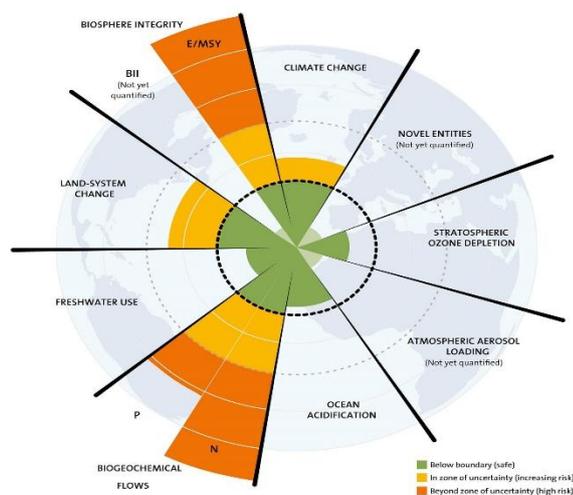


Figura 1.2: Limiti Planetari (Steffen et al., 2015)

La qualità dell'aria, valutata attraverso il carico di aerosol atmosferico, è uno dei limiti planetari. Il suo stato non è ancora quantificato. Tuttavia, i problemi da esso conseguenti sono stati a lungo oggetto di ricerca.

Secondo la World Health Organization l'inquinamento atmosferico è alla base di circa un decesso su dieci. In conformità alle stime del rischio, all'incirca sette milioni di persone all'anno perdono la vita per cause direttamente o indirettamente ad esso legate. Il bilancio europeo parla di 790.000 vittime. Invece, a livello nazionale si stimano 84400 decessi, prevalentemente collocati nell'area padana: novecento di questi nella sola città di Torino. (EEA 2020; WHO 2015). Il bilancio è destinato ad accrescere nei prossimi decenni, di concerto con la tendenza all'urbanizzazione: nel 2050 circa il 70% della popolazione mondiale vivrà presso grandi centri urbani (Wang et al., 2015).

In Italia l'aspettativa di vita viene ridotta di circa cinque mesi per i rischi connessi allo smog ed all'inquinamento atmosferico. Al contempo, la mortalità correlata al fenomeno dell'inquinamento atmosferico non è omogeneamente distribuita su tutte le fasce d'età. Come si apprende da recenti stime dell'Health Effect Institute sul rapporto State of Global Air 2020, l'età neonatale e la terza età sono le fasce più duramente colpite.

Sono molteplici le patologie direttamente o indirettamente generate dall'inquinamento atmosferico. Tra le principali si annoverano la malattia polmonare ostruttiva cronica, il cancro polmonare, le infezioni respiratorie, la cardiopatia ischemica, l'ictus ed il diabete. La maggior parte di queste sono legate alla capacità di diffusione del materiale particolato all'interno dei livelli più profondi dei polmoni e alla loro successiva introduzione all'interno del sistema cardiovascolare (HEI, 2020). È degna di nota l'esistenza di un dibattito scientifico che pone in relazione l'incidenza dei casi di infezione virale da COVID-19 con le concentrazioni di particolato atmosferico. Il SARS-CoV-2 condiziona patologie afferenti allo stesso organo obiettivo sul quale si ripercuotono quelle legate all'inquinamento atmosferico. Il materiale particolato costituirebbe inoltre un substrato che può permettere al virus di rimanere nell'aria in condizioni vitali per un tempo prolungato (CMCC 2020; SIMA, 2020).

Oltre agli ingenti impatti che produce sulla salute dell'uomo, il particolato atmosferico condiziona negativamente il clima e, di conseguenza, gli ecosistemi. Alcuni esempi possono essere la modifica dell'effetto albedo, nonché del bilancio radiativo terrestre

nelle zone maggiormente antropizzate. In aggiunta, in tale ambito viene ridotta la visibilità a lunga distanza. Le particelle di particolato fungono inoltre da nuclei di condensazione sulla base dei quali si struttura la formazione delle nebbie e delle nuvole.

Sebbene in Italia il trend delle concentrazioni di materiale particolato e degli altri inquinanti sia in diminuzione negli ultimi anni, gli sforzi non si dimostrano sufficienti a garantire il rispetto dei limiti posti dalla direttiva europea 2008/50/CE concernente disposizioni sulla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa. L'impegno messo in atto dalle amministrazioni locali per la riduzione delle fonti di emissioni, come il potenziamento della rete pubblica dei trasporti, l'ampliamento delle zone a traffico limitato o i blocchi del traffico nei periodi di maggiore accumulo non è stato tale da fronteggiare il numero massimo di sforamenti annui di PM10. Infatti, nel novembre 2020, la CURIA, Corte di Giustizia dell'Unione Europea, ha avviato un provvedimento di condanna per l'Italia prendendo atto del "superamento sistematico e continuato dei valori limite applicabili alle microparticelle (PM10) in determinati agglomerati urbani nel periodo compreso tra il 2008 e il 2017" (Curia, 2020).

Insieme ad altre tematiche, l'inquinamento atmosferico, oggetto del presente elaborato, e le relazioni che esso possiede con i cambiamenti climatici, sono alla base del progetto Climate Change Lab, di seguito CC-Lab. Tale progetto si incardina all'interno del programma di finanziamento "Dipartimenti d'eccellenza" bandito dal MIUR per il quinquennio 2018-2022, di cui il Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente, il Territorio e le Infrastrutture del Politecnico di Torino (DIATI) è risultato vincitore.

Il **CC-Lab** vede la convergenza delle energie di vari gruppi di ricerca per l'approfondimento delle tematiche riguardanti lo sviluppo di tecnologie per l'assorbimento dell'anidride carbonica e la mitigazione dell'effetto serra (quali i tetti e le pareti verdi) attraverso il **CC-Green-Roof-Lab**, la creazione di un laboratorio in grotta per lo studio del paleoclima con il **CC-Paleo-Lab**, lo studio dell'evoluzione delle masse glaciali con il **CC-Glacier-Lab**, ed il monitoraggio degli effetti del cambiamento climatico attraverso il **CC-Moving-Lab**. Il **CC-Core-Lab** sarà la centrale operativa per il controllo, l'elaborazione e la diffusione dei dati che confluiscono dagli altri laboratori (DIATI, Website 2020).

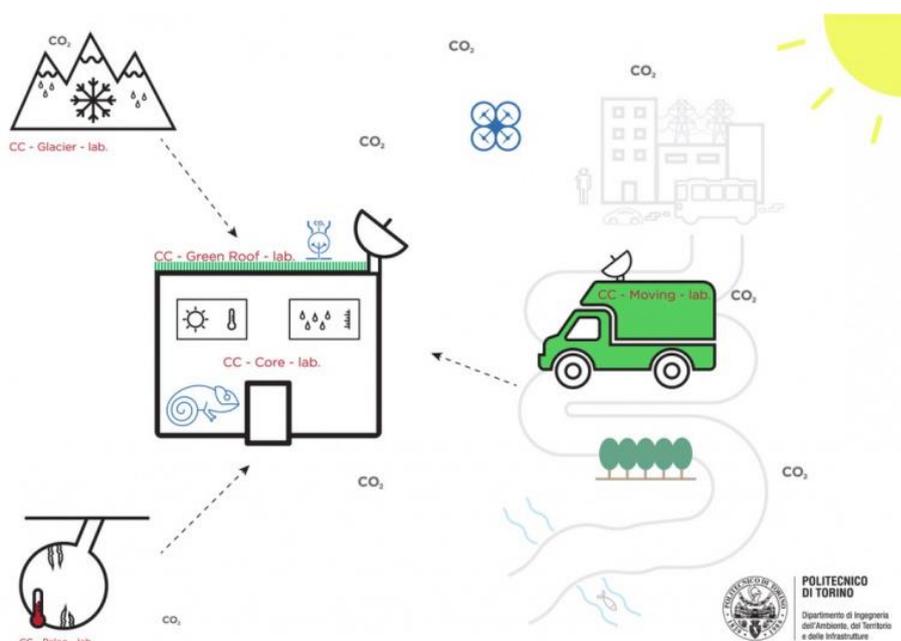


Figura 1.3: Componenti del cc-Lab del Politecnico di Torino (DIATI Website)

I laboratori che annoverano il monitoraggio della qualità dell'aria sono il CC-Green-Roof-Lab ed il CC-Moving-Lab. Il CC-Green-Roof-Lab, sito sul tetto del Politecnico di Torino, detiene delle strumentazioni volte a captare i dati delle concentrazioni di particolato aerodisperso con una elevata risoluzione temporale. Grazie a questi è possibile effettuare uno studio stocastico dell'influenza dei fenomeni meteorologici e delle sorgenti sui valori assunti dalla concentrazione. Il CC-Moving-Lab consiste invece in un laboratorio mobile per mezzo del quale, grazie alla strumentazione posta sull'Air Quality Module, sarà possibile operare il monitoraggio della qualità dell'aria in modo diffuso su tutto il territorio nazionale.

Le innovazioni sostenute dal Moving Lab risiedono nella possibilità di raggiungere punti ancora inesplorati dalla rete di monitoraggio degli enti pubblici, quindi approfondire la conoscenza nel merito della distribuzione spaziale delle concentrazioni dei composti inquinanti presenti nell'aria. Si sofferisce inoltre alla necessità di misurare valori di fondo, di valutare l'influenza delle sorgenti come traffico e riscaldamento domestico oppure di misurare le concentrazioni sotto diversi profili di ventilazione. Contestualmente, questo laboratorio diviene fondamentale per il monitoraggio degli impatti sull'aria durante eventi eccezionali come incendi o incidenti industriali. Lo studio deterministico dell'influenza che un evento adduce sulla variazione delle concentrazioni

di contaminanti necessita di una risoluzione temporale del dato molto elevata. Questo criterio, unitamente ad una precisione dei dati conforme alla direttiva 2008/50/CE, contraddistingue tutti gli analizzatori posti sull'Air Quality Module.

Il presente lavoro, istituito sulle tematiche sopra annunciate, si incardina sull'attività del Gruppo di ricerca '*Sicurezza Ambientale e Occupazionale*' e giunge a seguito della Tesi di Dottorato dell'Ing. Matteo Bo in parte volta alla progettazione preliminare del CC-Moving-Lab, all'analisi delle strumentazioni ivi installate e delle strumentazioni poste presso il CC-Green-Roof. Tra gli scopi del lavoro vi è quello di creare, attraverso la programmazione in Python, un innovativo strumento di gestione dei dati grezzi raccolti dai diversi sensori. Tale programma dovrà essere efficiente nelle tempistiche di processing, smart nell'interpretazione della significatività del dato e nella verifica della corretta operatività dei sensori e versatile per la tipologia di dato da trattare e di risultato richiesto dall'utente. Il prodotto del programma è un database recante i dati delle acquisizioni urbane presso il CC-Green-Roof-Lab. Il programma di calcolo si renderà inoltre utile per la gestione dei dati dagli analizzatori dell'Air Quality Module.

L'analisi dei dati della serie storica contenuti nel database, nonché le valutazioni da esse scaturite, sono inoltre oggetto del presente lavoro di tesi. In questa fase verrà posta attenzione allo studio della diversa sensibilità degli strumenti collocati sul Green-Roof e ad un metodo di confronto incrociato dei dati che permette l'individuazione di eventuali anomalie durante l'acquisizione. Successivamente verranno effettuate delle considerazioni in merito alla variazione della concentrazione a diverse scale temporali, nonché all'influenza che le sorgenti e le condizioni metereologiche hanno sui processi di accumulo e di rimozione dei contaminanti.

Il secondo capitolo dell'elaborato è dedicato alla descrizione del contesto normativo vigente a livello nazionale e comunitario in materia di qualità dell'aria e monitoraggio. Particolare attenzione viene posta all'analisi dell'evoluzione della normativa e dei processi che hanno condotto ad una sensibilità crescente nei confronti dell'inquinamento atmosferico. Il terzo capitolo è oggetto dell'approfondimento del ruolo dell'atmosfera nella dinamica degli inquinanti. Viene fatta luce sulle modalità di diffusione dei contaminanti, di accumulo nello strato più basso dell'atmosfera e dei principali fenomeni che ne determinano la rimozione.

Il quarto e il quinto capitolo offrono spazio alla caratterizzazione del particolato aerodisperso, degli ossidi di azoto e dell'ozono troposferico. Contestualmente vengono approfondite le relazioni esistenti tra questi composti ed il loro contributo al fenomeno dei cambiamenti climatici.

Il sesto capitolo riassume le caratteristiche tecniche e le modalità di funzionamento delle strumentazioni poste sul CC-Green-Roof-Lab e di quelle che verranno installate sul CC-Moving-Lab. Per queste ultime vengono evidenziate le considerazioni emerse dalle fasi di accensione e di precollaudo, nonché sul loro reciproco posizionamento all'interno dell'AQ-Module e dei collettamenti elettrici e pneumatici che devono essere predisposti per il loro corretto funzionamento. Tali osservazioni scaturiscono a seguito di sopralluoghi effettuati presso l'ente incaricato alla costituzione dell'AQ-Module e sono volte a evidenziare gli aspetti sopraggiunti a seguito della redazione del progetto definitivo, di concerto con le richieste del costruttore dell'AQ-Module e con le indicazioni del produttore delle apparecchiature. Le osservazioni sono mirate a rendere più agevoli le fasi di trasporto, utilizzo, e manutenzione delle apparecchiature nell'ambito del CC-Moving-Lab.

Il settimo capitolo si prefigge di illustrare il funzionamento dell'ecosistema di scripts Python realizzati per la creazione di uno strumento innovativo di gestione dei dati raccolti dagli analizzatori. Vengono descritte le caratteristiche dei dati in input e in output, ovvero le elaborazioni che vengono effettuate ed i meccanismi di prevalutazione e filtraggio del dato in funzione alla sua significatività ed all'operatività dell'analizzatore da cui deriva.

L'ottavo capitolo è strutturato sull'analisi dei dati contenuti nel database costituito in precedenza con lo scopo di evidenziare differenti sensibilità dei diversi strumenti nella misura della frazione grossolana di materiale particolato. Particolare attenzione viene posta ad un'analisi dell'evoluzione della precisione dello strumento in funzione del tempo di utilizzo, ascrivibile all'uso dell'impattatore. Infine, viene realizzata l'analisi incrociata tra dati dei diversi strumenti per valutare eventuali anomalie nei dati raccolti.

Infine, il nono capitolo contiene l'analisi dei dati della serie storica ottobre 2019 – ottobre 2020. Due anni di rilevazioni con una risoluzione temporale oraria permettono di monitorare i trend stagionali, mensili, settimanali e sulle diverse ore della giornata. Vengono eseguite le analisi delle tendenze su diverse scale temporali con lo scopo di

apprezzarne le principali differenze e le influenze che le sorgenti, i meccanismi di nuova formazione ed i fenomeni di accumulo e rimozione adducono ai valori di concentrazione di particolato aerodisperso.

2. INQUADRAMENTO NORMATIVO

Il comparto normativo in materia di inquinamento atmosferico e di emissioni in atmosfera si è sviluppato a partire dagli anni Sessanta ed è stato costantemente modificato ed aggiornato per tutta la seconda metà del Novecento, fino ai giorni nostri. Questo lo rende particolarmente vasto ed articolato. Una progressiva presa di coscienza sugli impatti delle attività industriali ha condotto all'approvazione di una serie di leggi che regolamentassero la tutela dell'ambiente e la prevenzione dall'inquinamento delle principali matrici ambientali. Di seguito vengono percorsi i diversi titoli normativi vigenti e l'iter storico-legislativo che ha permesso la loro realizzazione.

2.1 L.615/66

Il primo provvedimento giuridico in materia di inquinamento ambientale si sviluppò proprio sulla matrice atmosferica: Legge 13 luglio 1966, n. 615 - "Provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico". (G.U., 1966) La novità che tale legge introdusse fu il riconoscimento dell'aria, quindi di un *res communes omnium*, come un bene da preservare e proteggere da fonti di inquinamento sotto un profilo giuridico. Una piccola rivoluzione che fu precursore dell'esigenza di porre attenzione sulla tutela e sulla salvaguardia delle cose comuni di tutti, quindi dei principali costituenti dell'ambiente.

La Legge 615/66 si rivolge ad impianti termici, alimentati con combustibili minerali solidi o liquidi, a ciclo continuo o occasionale, nonché impianti industriali e mezzi motorizzati, che danno luogo ad emissione in atmosfera di fumi, polveri, gas e odori di qualsiasi tipo atti ad alterare le normali condizioni di salubrità dell'aria e costituiscono pertanto pregiudizio diretto o indiretto alla salute dei cittadini e danno ai beni pubblici o privati (Art. 1). Per lo studio ed il monitoraggio di eventuali impatti sull'atmosfera venne istituita una Commissione centrale contro l'inquinamento atmosferico con le funzioni di esaminare qualsiasi materia inerente all'inquinamento atmosferico, esprimere parere su tutte le questioni relative all'inquinamento atmosferico che siano sottoposte al suo esame da parte di enti pubblici e privati, promuovere studi e ricerche su problemi attinenti all'inquinamento atmosferico. In capo ad ogni Regione è poi designato un Comitato regionale contro l'inquinamento atmosferico, teso a coadiuvare la Commissione centrale per le pertinenze regionali. Sebbene la norma rimandasse a studi *iuxta casus* per le principali fonti di inquinamento, venivano identificate anche limitazioni nell'uso o nella

concentrazione di alcuni inquinanti chimici. La L. 615/66 fu successivamente abrogata e sostituita con DPR 203/88.

2.2 DPR 203/88

Il Decreto del Presidente della Repubblica n. 203 del 1988, ora abrogato dal D.Lgs 152 del 3 aprile 2006, deriva dall'attuazione delle direttive CEE n. 80/779, 82/884, 84/360 e 85/203 concernenti norme in materia di qualità dell'aria, relativamente a specifici agenti inquinanti e di inquinamento prodotto dagli impianti industriali. Il DPR 203/88 introduce inoltre nell'ambito normativo italiano i valori limite ed i valori guida per gli inquinanti dell'aria in ambiente esterno ed i relativi metodi di campionamento, analisi e di valutazione, nonché dei limiti di emissioni per gli inquinanti (Art.1). Tale decreto, per la prima volta in ambito giuridico, pone una definizione tuttora immutata al concetto di inquinamento atmosferico all'art. 2 c. 1. Oggi art. 268 comma 1 lettera a del D. Lgs 152/06. (G.U., 1988)

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

Lo scopo principale di questo decreto è la riduzione delle emissioni per evitare o limitare i conseguenti danni addotti alla salute umana. Viene identificato un inventario delle emissioni ed introdotto un piano di risanamento per specifici casi.

2.3 D.Lgs 351/99

Nel 1996 venne varata dalla Commissione Europea la direttiva 96/62/CE in materia di valutazione e gestione della qualità dell'aria volta a stabilire a livello comunitario degli standard di qualità dell'aria e ad attuare provvedimenti per la riduzione degli effetti nocivi dei principali inquinanti sull'ambiente, individuando azioni attuative per gli stati membri.

Seguiranno alla suddetta diverse direttive figlie rivolte ai molteplici aspetti dell'inquinamento ambientale quali limiti di emissione, limiti di concentrazione in aria e metodologie per la misura degli inquinanti.

In Italia la 96/62/CE venne recepita attraverso il D.lgs. 4 agosto 1999 n. 351 "*Attuazione della Direttiva 96/62/CE in materia di valutazione e di gestione della qualità dell'aria ambiente*". Il D.lgs. 351/99 si pone le finalità di stabilire gli obiettivi per la qualità dell'aria ambiente al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti dannosi per la salute umana e per l'ambiente nel suo complesso, valutare la qualità dell'aria ambiente sul territorio nazionale in base a criteri e metodi comuni, disporre di informazioni adeguate sulla qualità dell'aria ambiente e far sì che siano rese pubbliche e mantenere la qualità dell'aria ambiente, laddove è buona, e migliorarla negli altri casi (G.U., 1999).

Si evidenzia un duplice livello di azione nella gestione della qualità dell'aria. In particolare, lo Stato svolge la funzione di stabilire i valori limite ed i valori obiettivo di qualità che devono essere raggiunti, uniformando la pianificazione della gestione della qualità su tutto il suolo nazionale. Le regioni invece si occupano della valutazione della qualità dell'aria e dell'attuazione dei piani di gestione, quali: piani di azione per le zone con livelli di inquinamento a rischio superamento; piani di risanamento per zone con livelli di inquinamento più elevati dei valori limite e piani di mantenimento per tutte le zone con livelli di inquinamento inferiori ai valori limite.

Le direttive figlie della direttiva quadro 96/62/CE sono state recepite a livello nazionale dai tre decreti illustrati di seguito:

- D.M. n. 60 del 2 aprile 2002 del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare "*Recepimento della direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo e della direttiva 2000/69/CE relativa ai valori limite di qualità dell'aria ambiente per il benzene ed il monossido di carbonio.*" Il D.M. 60/02 stabilisce i valori limite e le soglie di allarme, i margini di tolleranza, i termini temporali entro i quali il valore deve essere raggiunto, le soglie di valutazione inferiore, superiore e i criteri di verifica della classificazione delle zone relativi a NO₂, NO_x, SO₂, Pb, PM₁₀, C₆H₆, CO (G.U., 2002).

- D.lgs. n. 183 del 21 maggio 2004 “*Attuazione della direttiva 2002/3/CE relativa all'ozono nell'aria*”. Il decreto stabilisce, esclusivamente per l'inquinante ozono i valori bersaglio, gli obiettivi a lungo termine, la soglia di allarme e la soglia di informazione, al fine di prevenire o ridurre gli effetti nocivi sulla salute umana e sull'ambiente; i metodi ed i criteri per la valutazione delle concentrazioni di ozono e per la valutazione delle concentrazioni dei precursori dell'ozono nell'aria; le misure volte a consentire l'informazione del pubblico in merito alle concentrazioni di ozono; le misure volte a mantenere la qualità dell'aria laddove la stessa risulta buona in relazione all'ozono, e le misure dirette a consentirne il miglioramento negli altri casi. Vengono inoltre stabilite le modalità di cooperazione con gli stati membri dell'unione europea ai fini della riduzione dei livelli di ozono (G.U., 2004).
- D.lgs. n. 152 del 3 agosto 2007 “*Attuazione della direttiva 2004/107/CE concernente l'arsenico, il cadmio, il mercurio, il nichel e gli idrocarburi policiclici aromatici nell'aria ambiente.*” Il decreto si propone l'obiettivo di migliorare, in relazione all'arsenico, al cadmio, al nichel ed agli idrocarburi policiclici aromatici, lo stato di qualità dell'aria ambiente e di mantenerlo tale laddove buono. Assicura inoltre la raccolta e la diffusione di informazioni esaurienti in merito alle concentrazioni nell'aria ambiente ed alla deposizione dell'arsenico, del cadmio, del nichel, degli idrocarburi policiclici aromatici e del mercurio. Vengono ivi stabiliti i valori obiettivo per la concentrazione nell'aria ambiente dell'arsenico, del cadmio, del nichel e del benzo(a)pirene; i metodi e criteri per la valutazione delle concentrazioni nell'aria ambiente dell'arsenico, del cadmio, del mercurio, del nichel e degli idrocarburi policiclici aromatici; i metodi e criteri per la valutazione della deposizione dell'arsenico, del cadmio, del mercurio, del nichel e degli idrocarburi policiclici aromatici (G.U., 2007).

Il D.lgs. 351/99 ed i successivi decreti attuativi di sopra elencati sono stati abrogati dal D. Lgs. 155/2010 che ne ha incorporato i contenuti. (G.U., 2006).

Oggi, i principali riferimenti normativi in materia di inquinamento atmosferico risiedono nel D. Lgs. 152/06, meglio noto come testo unico dell'ambiente, e nel D. Lgs. 155/2010. Mentre quest'ultimo disciplina i limiti di accettabilità ed i requisiti di qualità dell'aria, il testo unico ambientale regola le emissioni in atmosfera individuando dei parametri

di riferimento che devono essere fissati e rispettati per il singolo inquinante e per la specifica attività a cui sono ascritte le emissioni.

2.4 D.Lgs. 152/06

Il Decreto legislativo n. 152 del 3 aprile 2006 riporta alla parte V le “*Norme in materia di tutela dell’aria e riduzione delle emissioni in atmosfera*”. Si applica agli impianti, inclusi gli impianti termici civili, ed alle attività che producono emissioni in atmosfera. Vengono sanciti i valori limite di emissione, le prescrizioni da adottare, i metodi di campionamento e di analisi delle emissioni. Vengono stabiliti i criteri per la valutazione della conformità dei valori misurati in riferimento ai valori limite (G.U., 2006).

Ai sensi del codice dell’ambiente, ciascun impianto o attività che produca emissioni in atmosfera deve ricevere autorizzazione dall’Autorità competente. L’autorizzazione viene richiesta preventivamente alla messa in esercizio o alla realizzazione di modifiche sostanziali. L’autorizzazione contiene i limiti di emissione, le quantità di sostanza che possono essere emesse, le modalità di captazione e convogliamento delle emissioni, le prescrizioni per eventuali miglioramenti, i metodi di campionamento ed analisi. La regione, la provincia o l’autorità competente di pertinenza stabilisce, attraverso provvedimento esplicito, dei valori limite di emissione compresi tra i massimi ed i minimi di quelli fissati all’Allegato I parte V, tenute conto le migliori tecniche disponibili, nonché della loro applicabilità all’impianto o azienda preso in esame ed alla loro sostenibilità economica. Le autorizzazioni di cui agli artt. 269 (autorizzazione ordinaria) e 272 (autorizzazione in via generale) possono essere sostituite dall’acquisizione dell’AIA.

È prevista una comunicazione annuale da parte delle aziende che producono emissioni, nonché dai gestori dei grandi impianti di combustione, nel merito dei quantitativi di emissioni totali come da prescrizione. Gli inquinanti generalmente monitorati sono il biossido di zolfo, gli ossidi di azoto e le polveri (PM10, PM2.5 e PTS). La comunicazione deve pervenire presso l’agenzia per la protezione dell’ambiente e per i servizi tecnici (cd. APAT).

Il Titolo II Parte V del D.lgs. 152/06 regola i limiti emissivi e l’iter autorizzativo per impianti termici civili, il Titolo III invece attenziona il comparto dei combustibili, identificando per ciascuna forma di combustibile e stato fisico iniziale i limiti emissivi dei principali inquinanti che possono generarsi dalla loro combustione (G.U., 2006).

2.5 D.Lgs. 155/10

Il Decreto Legislativo n.155 del 13 agosto 2010 “Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa” rappresenta la norma quadro in materia di controllo dell'inquinamento atmosferico. I principali obiettivi del testo di legge, designati all'articolo 1 comma 1, si riferiscono all'individuazione degli obiettivi di qualità dell'aria ambiente volti a evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana e per l'ambiente nel suo complesso; alla valutazione della qualità dell'aria ambiente sulla base di metodi e criteri comuni su tutto il territorio nazionale; al recepimento di informazioni sulla qualità dell'aria ambiente come base per individuare le misure da adottare per contrastare l'inquinamento e gli effetti nocivi dell'inquinamento sulla salute umana e sull'ambiente e per monitorare le tendenze a lungo termine; al mantenimento della qualità dell'aria ambiente, laddove buona, e al suo miglioramento negli altri casi. Viene inoltre delineata la necessità di miglioramento nella cooperazione tra gli Stati dell'Unione europea in materia di inquinamento atmosferico (G.U., 2010).

Il suddetto decreto recepisce ed aggiorna alcune definizioni di utilizzo comune nel monitoraggio dei parametri di qualità dell'aria. Di seguito vengono riportate definizioni dei principali concetti di riferimento, come valore limite, livello critico, valore obiettivo, soglia di allarme, soglia di informazione ed obiettivo a lungo termine (ex. Art. 2 comma 1 lettere dalla h alla p).

h) valore limite: livello fissato in base alle conoscenze scientifiche, incluse quelle relative alle migliori tecnologie disponibili, al fine di evitare, prevenire o ridurre gli effetti nocivi per la salute umana o per l'ambiente nel suo complesso, che deve essere raggiunto entro un termine prestabilito e che non deve essere successivamente superato;

i) livello critico: livello fissato in base alle conoscenze scientifiche, oltre il quale possono sussistere effetti negativi diretti su recettori quali gli alberi, le altre piante o gli ecosistemi naturali, esclusi gli esseri umani;

m) valore obiettivo: livello fissato al fine di evitare, prevenire o ridurre effetti nocivi per la salute umana o per l'ambiente nel suo complesso, da conseguire, ove possibile, entro una data prestabilita;

n) soglia di allarme: livello oltre il quale sussiste un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per la popolazione nel suo complesso ed il cui raggiungimento impone di adottare provvedimenti immediati;

o) soglia di informazione: livello oltre il quale sussiste un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per alcuni gruppi particolarmente sensibili della popolazione nel suo complesso ed il cui raggiungimento impone di assicurare informazioni adeguate e tempestive;

p) obiettivo a lungo termine: livello da raggiungere nel lungo periodo mediante misure proporzionate, al fine di assicurare un'efficace protezione della salute umana e dell'ambiente;

Il decreto rende mandato alle regioni, coadiuvate dai propri enti per l'ambiente, per l'effettuazione della valutazione della qualità dell'aria, per la zonizzazione del territorio e la stesura dei piani di azione, di risanamento e di mantenimento. Nel D.lgs. 155/2010 sono inoltre individuati gli inquinanti per i quali viene reso obbligatorio il monitoraggio. Tra gli altri, vi sono NO₂, NO_x, SO₂, CO, O₃, PM₁₀, PM_{2.5}, Benzene, Benzo(a)pirene, Piombo, Arsenico, Nichel, Cadmio, Mercurio ed elementi precursori dell'ozono (G.U., 2010). Negli allegati sono riportati i valori limite, i livelli critici, gli obiettivi a lungo termine, i valori obiettivo per ciascuno degli inquinanti succitati.

Di seguito vengono rappresentati i valori limite dei principali inquinanti atmosferici, il periodo di mediazione della misura e l'eventuale frequenza di superamento consentita dalla legge.

Capitolo 2. Inquadramento normativo

Tabella 2.1: Valori limite degli inquinanti in base al periodo di mediazione [Tab.1 All. XI D.Lgs 155/10]

| INQUINANTE | PERIODO DI MEDIAZIONE | VALORE LIMITE | UM | SUPERAMENTO |
|-------------------------------|-----------------------|---------------|-------------------|--------------------|
| SO ₂ | Orario | 350 | µg/m ³ | max. 24 volte anno |
| | Giornaliero | 125 | µg/m ³ | max. 3 volte anno |
| NO ₂ | Orario | 200 | µg/m ³ | |
| | Annuo | 40 | µg/m ³ | |
| C ₆ H ₆ | Annuo | 5 | µg/m ³ | |
| CO | Annuo | 10 | mg/m ³ | max. 8 ore giorno |
| PM10 | Giornaliero | 50 | µg/m ³ | max. 35 volte anno |
| | Annuo | 40 | µg/m ³ | |
| PM2.5 | Annuo | 25 | µg/m ³ | |
| Pb | Annuo | 0.5 | µg/m ³ | |

Per l'ozono non vengono identificati i valori limite di concentrazione sulla base di differenti periodi di mediazione, bensì vengono individuate le soglie di informazione e di allarme ai valori espressi in Tabella 2.2.

Tabella 2.2: Soglie di informazione e di allarme per l'ozono [Tab. 1.5 All. XII]

| SOGLIA | PERIODO DI MEDIAZIONE | VALORE | UM |
|--------------|-----------------------|--------|-------------------|
| Informazione | Orario | 180 | µg/m ³ |
| Allarme | Orario | 240 | µg/m ³ |

Al contrario, per gli inquinanti come l'arsenico, nichel, cadmio e benzo(a)pirene viene identificato il valore obiettivo di riferimento.

Tabella 2.3: Valori obiettivo per l'arsenico, il cadmio, il nichel ed il benzo(a)pirene [Tab. 1.6 All. XIII]

| INQUINANTE | VALORE OBIETTIVO | UM |
|----------------|------------------|-------------------|
| As | 6 | ng/m ³ |
| Cd | 5 | ng/m ³ |
| Ni | 20 | ng/m ³ |
| Benzo(a)pirene | 1 | ng/m ³ |

All'Allegato I del D.Lgs 155/10, meramente recepito dalla Direttiva 2008/50/CE, viene rimandata la disciplina della qualità dei dati misurati presso le stazioni fisse di misura, delle misure indicative e delle modellizzazioni. In Figura 2.1 sono presenti i limiti di incertezza, di raccolta minima dei dati ed il periodo minimo di copertura di cui si deve disporre al fine di ritenere valida la misura effettuata.

| | Biossido di zolfo, biossido di azoto e ossidi di azoto, monossido di carbonio | Benzene | Particolato (PM10/PM2,5) e piombo | Ozono e relativi NO e NO ₂ |
|--|---|--------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Misurazioni in siti fissi ⁽¹⁾ | | | | |
| Incertezza | 15% | 25% | 25% | 15% |
| Raccolta minima dei dati | 90% | 90% | 90% | 90% in estate 75% in inverno |
| Periodo minimo di copertura | | | | |
| - stazioni di fondo in siti urbani e stazioni traffico | - | 35% ⁽²⁾ | - | - |
| - stazioni industriali | - | 90 % | - | - |
| Misurazioni indicative | | | | |
| Incertezza | 25% | 30% | 50% | 30% |
| Raccolta minima dei dati | 90% | 90% | 90% | 90% |
| Periodo minimo di copertura | 14% ⁽⁴⁾ | 14% ⁽³⁾ | 14% ⁽⁴⁾ | >10% in estate |
| Incertezza della modellizzazione | | | | |
| Medie orarie | 50% | - | - | 50% |
| Medie su otto ore | 50% | - | - | 50% |
| Medie giornaliere | 50% | - | da definire | - |
| Medie annuali | 30% | 50% | 50% | - |
| Stima obiettiva | | | | |
| Incertezza | 75% | 100% | 100% | 75% |

Figura 2.1: Obiettivi di qualità dei dati per la valutazione della qualità dell'aria [All.I D.Lgs 155/10].

Successivamente sono stati varati diversi decreti attuativi e modificazioni ed integrazioni al D.lgs. 155/10 che hanno rappresentato le vigenti disposizioni legislative in merito ai sistemi di misurazione, alla rete di monitoraggio, ai metodi di campionamento per il PM10 e PM2.5, nonché ai metodi di riferimento per la misurazione. Di seguito vengono brevemente riportati i principali riferimenti.

- D.M. MATTM 29 novembre 2012: individuazione delle stazioni speciali di misurazione della qualità dell'aria su tutto il territorio nazionale con riferimento agli inquinanti da monitorare per ciascuna stazione.
- D.lgs. 250/2012: introduzione nell'apparato normativo della metodologia di riferimento per la misurazione dei composti organici volatili.
- D.M. MATTM 13 marzo 2013: individuazione delle stazioni, su tutto il territorio nazionale, per le quali si rende necessario il calcolo dell'indice di esposizione media per il PM2.5.
- D.M. 5 maggio 2015: identificazione dei metodi di valutazione delle stazioni di misurazione della qualità dell'aria. All'allegato I viene stabilito il metodo di campionamento e di analisi da applicare in relazione alle concentrazioni di massa totale e per speciazione chimica del materiale particolato PM10 e PM2.5.

All'allegato II viene stabilito il metodo di campionamento e di analisi da applicare in relazione alle concentrazioni degli IPA diversi dal benzo(a)pirene.

- D.M. 26 gennaio 2017: modifiche ed integrazioni al D.lgs. 155/2010 in merito ai metodi di riferimento per la determinazione degli inquinanti, ai criteri di qualità delle reti di monitoraggio, alla comunicazione dei dati rilevati e, infine, alla scelta dei siti di monitoraggio.

Alla luce delle modifiche e delle integrazioni pervenute nel corso degli anni, si fa riferimento alle norme tecniche UNI EN per le modalità di misurazione dei parametri di qualità dell'aria e le concentrazioni dei principali inquinanti.

- UNI EN 14212:2012: “Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di **diossido di zolfo** mediante fluorescenza ultravioletta”
- UNI EN 14211:2012: “Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di **diossido di azoto e monossido di azoto** mediante chemiluminescenza”
- UNI EN 14626:2012: “Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di **monossido di carbonio** mediante spettroscopia a raggi infrarossi non dispersiva”
- UNI EN 14662:2015: “Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di **benzene**”
- UNI EN 14625:2012: “Metodo normalizzato per la misurazione della concentrazione di **ozono** mediante fotometria ultravioletta”

3. IL RUOLO DELL'ATMOSFERA NELLA DINAMICA DEGLI INQUINANTI

L'etimologia del termine 'Atmosfera' deriva dai due vocaboli di origine greca *atmòs*, ovvero vapore, e *sphaîra* che significa sfera. Con il termine atmosfera si identifica un involucro gassoso che, con uno spessore variabile, circonda una sfera celeste. Si parla di atmosfera terrestre come lo strato dei gas che circonda il pianeta Terra. La sua presenza nelle forme in cui la conosciamo rende possibile la vita sulla Terra grazie allo svolgimento di numerose funzioni. In particolare, il suo contributo è fondamentale per la regolazione della temperatura terrestre, attestata tra -89°C e $+57^{\circ}\text{C}$ (Seinfeld et al, 2006). È lo scenario di tutti i fenomeni meteorologici ed è capace di filtrare le radiazioni solari ad alta frequenza, incompatibili con lo sviluppo della vita sulla Terra. Inoltre, l'atmosfera contribuisce alla modellazione del suolo attraverso i meccanismi di erosione meccanica e di deposizione.

La composizione dell'atmosfera all'altezza del suolo è fatta dal 78% di azoto, dal 21% di ossigeno, dallo 0,9% di Argon, da vapore acqueo e CO_2 , quest'ultima nella misura di 410 ppm nel 2019 (NOAA, 2019). Inoltre, sono presenti tracce di altri composti chimici in forma liquida, solida o gassosa che, seppur nell'ordine dei ppm o ppb, presentano un'elevata pericolosità per la salute dell'uomo. I gas costituenti l'atmosfera sono trattenuti intorno al pianeta per mezzo della forza di gravità e questo fa in modo che circa il 98% della loro massa si collochi all'interno dei primi 50 km di altezza. In relazione a questa caratteristica, dal punto di vista prettamente fisico, l'atmosfera terrestre può essere suddivisa in *Omosfera* ed *Eterosfera*. La prima, anche detta bassa atmosfera, si estende dalla quota del suolo per circa 100 km. È caratterizzata da una composizione chimica grossomodo costante per via dei continui rimescolamenti termici e turbolenti cui l'aria è sottoposta. L'eterosfera, identificata anche come alta atmosfera, possiede una composizione chimica non uniforme. Per via dell'alto grado di rarefazione, i gas si presentano con una stratificazione in funzione della loro densità. L'alta atmosfera parte dalla quota di circa 100 km e si estende fino a 500 km. (Seinfeld et al, 2006)

L'atmosfera terrestre presenta delle variazioni di temperatura e pressione con l'altezza. Tali variazioni sono alla base della distinzione tra i diversi strati di cui l'atmosfera si compone. È infatti possibile distinguere cinque diversi strati dell'atmosfera:

- *Troposfera*: è la parte più vicina al suolo e si estende per un'altezza compresa tra 10 e 15 km, in funzione delle latitudini e delle variazioni pluriennali. Contiene circa l'80% della massa di tutta l'atmosfera ed è contenuta al suo interno la totalità delle molecole d'acqua. In questo layer si ha una repentina decrescita media della temperatura di circa $6.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$. In condizioni di aria secca tale valore arriva a $9.7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{km}$. I fenomeni che regolano la diffusione dei contaminanti nella troposfera sono vari, dall'advezione del vento alla turbolenza nella direzione orizzontale e verticale, fino ai moti convettivi dell'aria generati dal riscaldamento solare della superficie terrestre. Inoltre, di particolare interesse è la presenza del *Planetary boundary layer* che condiziona tutti i fenomeni che regolamentano la diffusione dei contaminanti a bassa quota. Si colloca infatti ad una quota di circa un chilometro dalla superficie terrestre. Al di sotto di tale soglia avvengono la maggior parte degli eventi di formazione, trasformazione e diffusione dei contaminanti. Infine, all'interno della troposfera si verifica anche per la formazione di nuvole.
- *Stratosfera*: si estende dalla troposfera fino alla stratopausa ad un'altezza di circa 50 km. Si ha un incremento di temperatura per via dell'assorbimento, da parte di molecole come l'ozono presenti, delle radiazioni ultraviolette derivanti dall'attività solare. In questo strato la turbolenza verticale è molto bassa poiché soppressa dal profilo di temperatura crescente. All'interfaccia tra la troposfera e la stratosfera, nella cosiddetta *Tropopausa* si ha una variazione del profilo di temperatura piuttosto marcata. La diminuzione di temperatura all'interno della troposfera lascia spazio ad un incremento di temperature all'interno della stratosfera. Pertanto, la regione della tropopausa sarà caratterizzata dalla presenza di un profilo di temperatura verticale: all'aumentare della quota la temperatura sarà pressoché costante.
- *Mesosfera*: Si estende dalla stratopausa alla mesopausa e si colloca da circa 50 km di altitudine e per una trentina di chilometri. Si ha nella mesosfera una nuova inversione di temperatura. In particolare, la temperatura decresce all'aumentare dell'altezza fino a raggiungere un minimo di circa -80°C nel punto più alto dello strato prima della mesopausa.
- *Termosfera*: Si colloca al di sopra della mesopausa e giunge fino ad un'altezza di 500 km. È caratterizzata da un forte incremento della temperatura dovuto ad un assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche a bassa frequenza per mezzo dell'azoto e dell'ossigeno

presenti. Proprio nella parte bassa di questo strato si ha un'elevata produzione di ioni dovuta al processo di fotoionizzazione. Questa viene chiamata *Ionosfera*.

- *Esosfera*: È l'ultimo layer dell'atmosfera e quello più lontano dalla superficie terrestre. Si trova al di sopra di 500 km di altitudine. In questo strato le molecole e gli ioni hanno sufficiente energia per vincere l'attrazione gravitazionale della Terra ed allontanarsi dalla stessa. (Seinfeld et al, 2006; Zheng et al., 2006).

La figura riportata di seguito mostra il profilo di temperatura dell'atmosfera, identificando le differenti pendenze per ciascuno degli strati sopra elencati. Viene inoltre rappresentata la scala della pressione, la quale diminuisce all'aumentare dell'altezza.

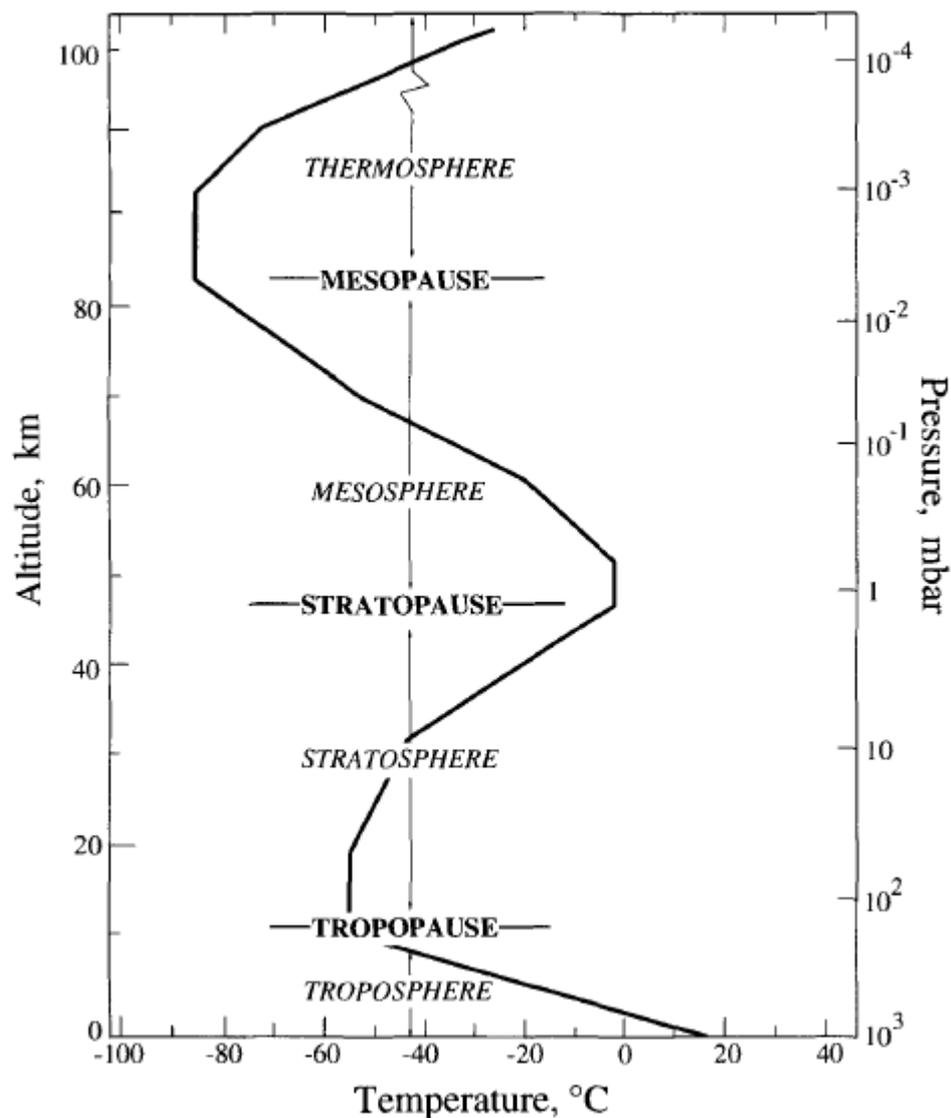


Figura 3.1: Configurazione degli strati atmosferici con dettaglio delle variazioni termiche e di pressione [H.Seinfeld, et al, 2006]

Le altezze e gli spessori di ciascuno strato variano al variare della latitudine. Ad esempio, all'equatore la tropopausa si colloca ad un'altezza di 18 km. La stessa, in corrispondenza dei poli si trova ad un'altezza è pari a 8 km, quindi la troposfera avrà rispettivamente uno spessore più piccolo di circa dieci chilometri. Convenzionalmente, secondo una descrizione della WMO, si definisce tropopausa la quota inferiore dell'atmosfera in cui il gradiente di temperatura osserva una diminuzione di $2^{\circ}\text{K}/\text{km}$ ed il gradiente medio tra tale quota ed ogni altra quota nel raggio di due chilometri non superiori a $2^{\circ}\text{K}/\text{km}$.

3.1 Scale spaziali e scale temporali di diffusione

L'atmosfera è un sistema dinamico che effettua costantemente degli scambi di composti gassosi con la vegetazione, gli oceani e gli organismi biologici secondo processi chimici e fisici. I gas che entrano in atmosfera derivano generalmente dall'attività biologica, da eruzioni vulcaniche e dalle attività antropiche. Invece, i gas vengono rimossi dall'atmosfera per mezzo di reazioni chimiche che avvengono nell'atmosfera stessa e di processi fisici di deposizione secca o umida. Il tempo medio di residenza di un gas in atmosfera varia tra pochi secondi e centinaia di anni, in base al processo di rimozione ed alla reattività dello stesso (Zheng et al., 2006).

Generalmente, le sostanze gassose presenti in aria possono essere rimosse chimicamente secondo due principi. Il primo riguarda le reazioni fotochimiche e si verifica quando l'energia solare è sufficiente a rompere i legami molecolari della particella. Il secondo principio è invece basato sulla presenza di reazioni chimiche tra due o più molecole che interagiscono tra di loro. La reazione può essere omogenea se avviene tra particelle aventi lo stesso stato fisico, oppure eterogenea se avviene all'interfaccia tra la fase gassosa e la fase liquida o solida. Le particelle risultanti a seguito di una reazione chimica possono avere proprietà fisiche e chimiche differenti da quelle dei reagenti. Differenti proprietà si ottengono inoltre anche dal punto di vista della tossicità e della persistenza in atmosfera. I meccanismi di rimozione delle particelle originate infatti possono essere differenti da quelli delle particelle reagenti. Di conseguenza, i tempi di permanenza possono aumentare se le particelle presentano una minore reattività oppure possono ridursi nel caso in cui le particelle sono maggiormente reattive (Zheng et al., 2006).

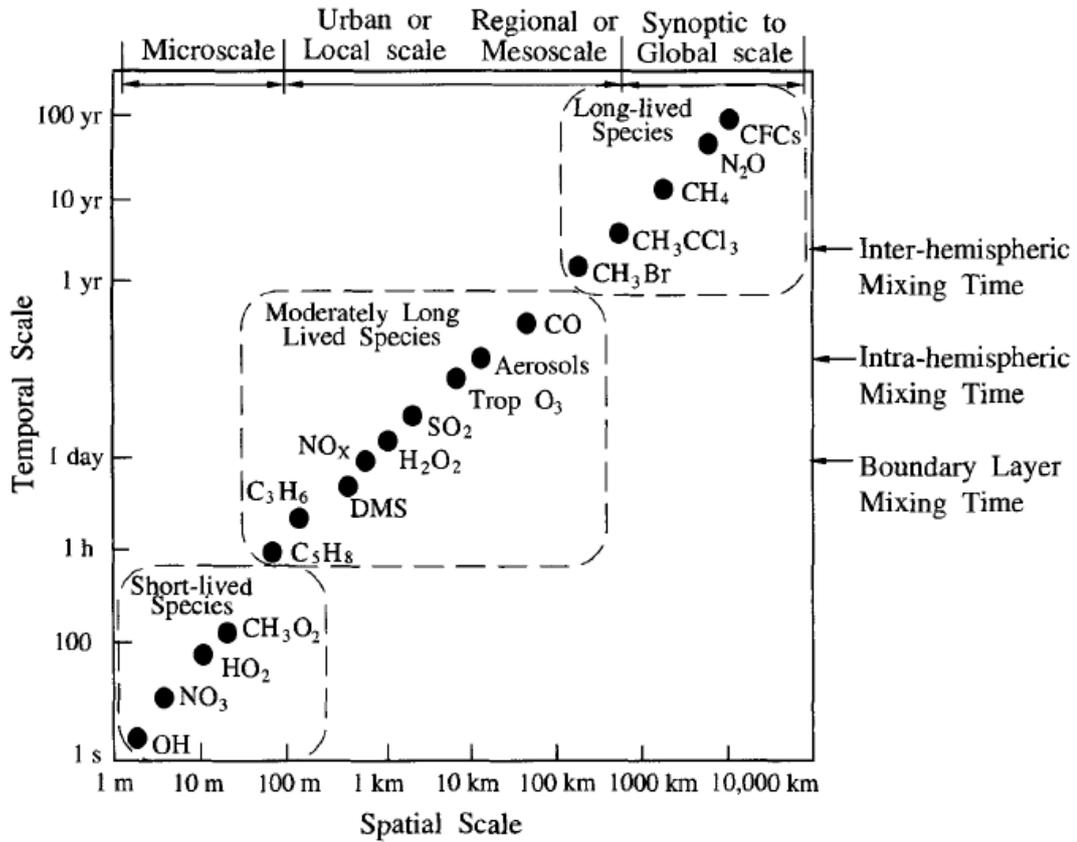


Figura 3.2: Scale spaziali e scale temporali di diffusione dei contaminanti in atmosfera [H.Seinfeld, et al, 2006]

La scala spaziale della diffusione di particelle in atmosfera varia tra vortici di pochi centimetri a grandi movimenti di masse di aria a scala continentale. Per lo studio delle scale spaziali si fa riferimento a quattro classi di seguito elencate.

- *Microscala*: ordine di grandezza compreso tra pochi centimetri e 100 metri. Avvengono nell'ambito di questa scala le diffusioni di plume gassosi che fuoriescono dai camini.
- *Mesoscala*: ordine di grandezza compreso tra 10 chilometri e centinaia di chilometri. È anche detta scala locale poiché influenzata dall'evoluzione topografica del suolo. Inoltre, a questa scala è ancora possibile apprezzare uniformità nelle condizioni meteorologiche, di alta e bassa pressione. Si osservano a questa scala le interazioni tra gli inquinanti mediamente persistenti e le condizioni meteorologiche regionali.
- *Scala sinottica*: arriva a migliaia di chilometri e si caratterizza per lo studio del sistema meteorologico nel suo complesso. È la scala tipica per lo studio dei gas ad effetto serra.

- *Scala globale*: si riferisce a distanze maggiori di 5000 km ed è propria degli studi di diffusione di contaminanti a livello continentale. È la scala tipica per lo studio dell'ozono stratosferico (Seinfeld et al, 2006).

Esiste una correlazione tra la scala temporale e la scala spaziale di permanenza in atmosfera. Più grande è la scala spaziale alla quale un contaminante si riferisce, più grande sarà la scala temporale. Ad esempio, il composto maggiormente reattivo, lo ione ossidrilico, avrà un'età media di residenza di pochi secondi. La scala temporale ad esso associata sarà quindi di pochi metri. Al contrario, il perossido di azoto necessita di un tempo dell'ordine di cento anni prima di degradarsi. La scala spaziale ad esso associata sarà quindi di diverse migliaia di chilometri, ovvero la scala globale (Zheng et al., 2006).

I principali contaminanti derivanti da attività antropiche come gli ossidi di azoto, gli ossidi di zolfo, il materiale particolato, hanno un tempo di residenza compreso tra l'ordine delle ore e quello dei giorni, in funzione delle condizioni climatiche locali che giocano un ruolo fondamentale nella circolazione atmosferica (Lonati et al., 2020). La scala a cui si farà riferimento nel presente elaborato sarà quindi la scala locale a livello urbano.

3.2 Altezza di rimescolamento

L'aria all'interno dell'atmosfera è continuamente in movimento secondo complicati campi di flusso che variano dall'ordine dei pochi metri, come per un canyon urbano, a molti chilometri. Inoltre, le proprietà fisiche dell'aria come temperatura e pressione e l'umidità relativa cambiano in continuazione, generando fenomeni piovosi e nevosi, di evaporazione e di formazione di nuvole. Tutti questi fenomeni sono strettamente connessi con la qualità dell'aria poiché influenzano le concentrazioni degli inquinanti presenti in troposfera, i processi di formazione di inquinanti secondari, il trasporto ed i meccanismi di rimozione.

Molte delle emissioni di gas, vapori e particelle derivanti da attività naturali ed antropiche avvengono all'interno del primissimo strato dell'atmosfera: il Planetary Boundary Layer. La più comune definizione usata per il Planetary Boundary Layer, di seguito PBL, è "La porzione di troposfera posta a diretto contatto con il suolo, l'uomo e la biosfera, influenzata dalla presenza della superficie terrestre e che risponde alle variazioni atmosferiche con una scala temporale di circa un'ora" (Seinfeld et al, 2006).

Il PLB rappresenta uno strato che non può essere penetrato da parte delle sostanze inquinanti immesse in atmosfera da sorgenti naturali o antropiche, nonché dal materiale particolato. Tali sostanze, salendo verso l'alto, trovano uno strato sul quale rimbalzano. Sono quindi costrette a permanere all'interno della parte di troposfera compresa tra il suolo e la quota del PLB. Questa quota, chiamata anche altezza dello strato di rimescolamento, è quindi rilevante sulla dinamica atmosferica e sulle concentrazioni delle polveri e degli inquinanti. Quando il PBL si trova ad altezze elevate le masse d'aria sono soggette a turbolenza ed i contaminanti a dispersione, mentre quando è basso si riduce la capacità diluente dell'atmosfera. Nello strato di rimescolamento i fenomeni di diffusione dipendono dal profilo verticale di temperatura e dalla velocità del vento. L'altezza dello strato di rimescolamento oscilla tra una quota minima di 50 m ed una massima di 2.5 km. Questa dipende dalle condizioni meteorologiche, dall'orografia del suolo, dalle condizioni di stabilità atmosferica giornaliera ed infragioraliera dovute al fenomeno della subsidenza. (E. Ferrero et al., 2018; Drach et al., 2018).

Di seguito verranno illustrati i fenomeni che influenzano l'altezza del PLB e le condizioni di stabilità atmosferica.

3.3 Gradiente adiabatico di temperatura

Il profilo verticale di temperatura nel primo strato della troposfera è uno dei principali fattori che concorrono alla possibilità di avere mescolamento verticale dei contaminati. (Yuval et al., 2020). Per comprendere il meccanismo di mescolamento verticale è possibile fare riferimento al concetto di 'pacchetto d'aria'. Un pacchetto d'aria è una massa d'aria racchiusa all'interno di un volume ipotetico che può muoversi e deformarsi in atmosfera senza scambiare calore con l'ambiente circostante. Un pacchetto d'aria subisce quindi delle trasformazioni adiabatiche. Supponendo che un pacchetto d'aria salga di quota all'interno dell'atmosfera, esso troverà una pressione circostante minore rispetto alla sua pressione interna. Inizierà quindi un processo di espansione adiabatica volto ad equilibrare il valore della pressione interna con quello della pressione circostante. Dato che l'espansione avviene senza scambio di calore con l'atmosfera esterna, l'energia consumata sarà quella posseduta dalle molecole che risiedono all'interno del pacchetto. Queste verificheranno un progressivo rallentamento durante il movimento del pacchetto ed una graduale riduzione della temperatura. Il risultato sarà un aumento del volume del pacchetto ed una riduzione della sua temperatura. Al contrario, se un pacchetto d'aria si

muove verso il basso, questo troverà una pressione atmosferica più elevata di quella interna. Subirà quindi un processo di compressione adiabatica, per mezzo della quale verificherà un incremento della temperatura interna (Seinfeld et al, 2006).

Il mescolamento verticale può essere quindi esemplificato come un grande numero di pacchetti d'aria che si muovono in atmosfera verso l'alto o verso il basso secondo i meccanismi illustrati.

È possibile immaginare ad un equilibrio atmosferico per cui un pacchetto d'aria che effettua dei movimenti in verticale risulti sempre in equilibrio con l'aria circostante. Si parla di questo equilibrio come una condizione di '*Atmosfera Neutra*'. Il profilo verticale di temperatura dell'atmosfera in condizioni di neutralità si può determinare partendo dall'applicazione della prima legge della termodinamica ad un pacchetto d'aria di massa m che effettua un movimento verticale infinitesimale in atmosfera.

$$dU = dQ + dW \quad (3.1)$$

L'energia interna al pacchetto dU sarà uguale alla somma tra il calore scambiato con l'esterno dQ ed il lavoro dW . In condizioni adiabatiche il calore scambiato risulta nullo. Invece, il lavoro infinitesimale è pari al prodotto tra la pressione del sistema e la variazione infinitesimale del suo volume. Considerando che l'energia interna dipende dalla massa del pacchetto, dalla sua capacità termica specifica e dalla variazione infinitesimale di temperatura, è possibile riscrivere la (3.1).

$$mc_v dT = -pdV \quad (3.2)$$

È possibile quindi rielaborare il termine dV in funzione della pressione e della temperatura, facendo riferimento alla legge ideale dei gas.

$$d(pV) = \frac{mR}{M_{air}} dT \quad (3.3)$$

Il primo termine dell'equazione (3.3) può essere derivato nella forma $pdV + Vdp$. Combinando queste variabili con la legge dei gas ideali è possibile riscrivere l'equazione precedente nella forma

$$p(dV) = \frac{mR}{M_{air}} dT - \frac{mRT}{pM_{air}} \frac{dp}{p} \quad (3.4)$$

Quindi, sostituendo l'equazione (3.4) all'interno della prima legge della termodinamica si ottiene

$$mc_v dT = \frac{mRT}{pM_{air}} \frac{dp}{p} - \frac{mR}{M_{air}} dT \quad (3.5)$$

È possibile dividere ambo i membri dell'equazione per il termine infinitesimale dz . Effettuando inoltre una riorganizzazione dei termini risulta.

$$\left(mc_v + \frac{mR}{M_{air}} \right) \frac{dT}{dz} = \frac{mRT}{pM_{air}} \frac{dp}{dz} \quad (3.6)$$

La variazione di pressione con la quota z può determinare effettuando la derivata dell'equazione (3.6) che sancisce il rapporto tra la pressione atmosferica e la quota z .

$$P = P_0 e^{-z \frac{g}{RT}} \quad (3.7)$$

Sostituendo la derivata della (7) all'interno della (6) ed effettuando alcune semplificazioni si ottiene il profilo verticale di temperatura dT/dz .

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{g}{c_v + \frac{R}{M_{air}}} \quad (3.8)$$

Considerando che la capacità termica specifica a pressione costante c_p è pari alla somma tra la capacità termica specifica a volume costante ed il termine $\frac{R}{M_{air}}$, il profilo verticale di temperatura viene definitivamente rappresentato dalla relazione seguente.

$$\frac{dT}{dz} = - \frac{g}{c_p} \quad (3.9)$$

Il termine $\frac{g}{c_p}$, anche indicato dalla lettera greca Γ , è il gradiente di temperatura in condizioni adiabatiche. Questo termine in condizioni di umidità nulla è pari a 9.76 °K/Km. In condizioni *dry* si ha quindi una riduzione della temperatura con l'aumento della quota di circa 1°C per chilometro. Invece, in condizioni *wet*, con umidità relativa pari al 100%, il gradiente atmosferico risulta pari a 5.8°K/Km (Seinfeld et al, 2006) (Zheng et al., 2006).

In conclusione, in funzione del tasso di umidità relativa, la condizione di atmosfera neutra si verifica quando il gradiente adiabatico di temperatura ha un valore che oscilla tra -9.76°K/Km e -5.8°K/Km .

Le condizioni di stabilità atmosferica si determinano confrontando il profilo adiabatico di temperatura con il profilo di temperatura reale. Per eseguire tale confronto è necessario introdurre il concetto di Temperatura potenziale θ . Si definisce temperatura potenziale la temperatura assunta da un pacchetto d'aria che, partendo da una condizione iniziale di temperatura T e pressione P , si muove adiabaticamente fino alla quota del suolo avente una pressione $P_0=1000$ mbar. (Seinfeld et al, 2006). La temperatura potenziale si può calcolare, partendo dai valori T e P , secondo la relazione seguente.

$$\theta = T \left(\frac{P_0}{p} \right)^{\frac{R}{C_p M a}} \quad (3.10)$$

Nel caso in cui la pressione P sia uguale alla pressione P_0 , la temperatura potenziale corrisponde con la temperatura T_0 .

Considerando un pacchetto d'aria in condizioni adiabatiche, se questo è costantemente in equilibrio con l'atmosfera circostante durante il suo movimento allora l'atmosfera è considerata Neutra. Indipendentemente dalla quota ove il pacchetto si trova, se portato alla quota superficiale, la sua temperatura corrisponderà sempre allo stesso termine. La temperatura potenziale del pacchetto d'aria risulterà quindi invariata durante il movimento. Il termine $d\theta/dz$ sarà nullo.

Quanto evidenziato si può riscontrare matematicamente derivando la (9) rispetto alla quota z . Si ottiene la relazione seguente.

$$\frac{d\theta}{dz} \frac{1}{\theta} = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dz} \right) - \frac{R}{C_p M a} \frac{dp}{dz} \frac{1}{p} \quad (3.11)$$

Inserendo all'interno il termine Γ ed effettuando la sostituzione di dp/dz si ottiene la formula

$$\frac{d\theta}{dz} \frac{1}{\theta} = \frac{1}{T} \left(\frac{dT}{dz} + \Gamma \right) \quad (3.12)$$

Dato che in un'atmosfera neutra il profilo verticale di temperatura dT/dz equivale a $-\Gamma$, risulterà che $d\theta/dz=0$. Per un'atmosfera neutra si otterrà dunque $\theta=T_0$. Combinando questa con l'integrale della (8) si ottiene che

$$\Theta=T+\Gamma z \quad (3.13)$$

Nei casi in cui il gradiente della temperatura potenziale sia non sullo, si rientra nelle condizioni di stabilità o di instabilità atmosferica. In particolare, si verifica la condizione di stabilità atmosferica quando $d\theta/dz >0$. Invece, se $d\theta/dz <0$ si è nelle condizioni di instabilità atmosferica.

3.4 Condizioni di stabilità atmosferica

In relazione a quanto premesso nei paragrafi precedenti, la definizione della stabilità atmosferica può avvenire confrontando il gradiente di temperatura reale Λ con il gradiente di temperatura adiabatica Γ . In particolare, se i due termini sono uguali, come visto in precedenza, l'atmosfera sarà neutra. Qualsiasi movimento del di un pacchetto d'aria porterà lo stesso ad essere in equilibrio con l'aria circostante. La condizione di neutralità si verifica spesso in giornate fortemente nuvolose o sufficientemente ventilate.

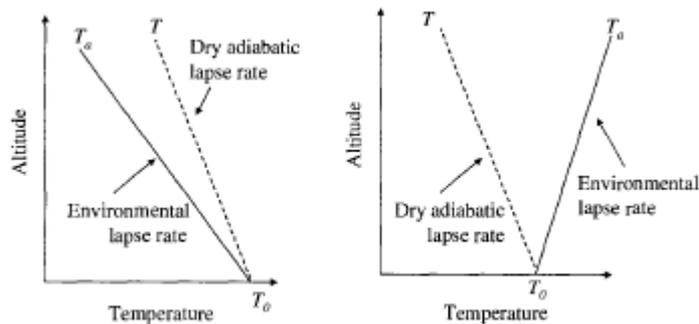


Figura 3.3:Stabilità termica, pendenze del gradiente adiabatico in condizioni secche e umide [H.Seinfeld,et al, 2006]

Se $\Lambda > \Gamma$ il gradiente è detto super adiabatico. L'atmosfera è instabile. Una particella che si sposta verso l'alto avrà una temperatura potenziale maggiore rispetto alle particelle circostanti. La pressione interna al pacchetto, maggiore rispetto a quella circostante porterà lo stesso ad espandersi per equilibrare la pressione circostante. Di conseguenza, l'espansione produce un abbassamento della temperatura, quindi una riduzione della densità: il pacchetto risentirà delle forze di galleggiamento e tenderà a spostarsi verso

l'alto ricominciando il ciclo delle trasformazioni. Quindi il movimento di un pacchetto in verticale sarà favorito dalle forze di galleggiamento che incentiveranno lo stesso nella prosecuzione del suo movimento. L'atmosfera instabile favorisce il mescolamento verticale.

Se $\Lambda > \Gamma$ l'atmosfera è stabile. Un pacchetto d'aria che si muove verso l'alto sarà caratterizzato da una temperatura potenziale minore rispetto a quella delle particelle circostanti. Il pacchetto, caratterizzato quindi da una pressione minore rispetto alla pressione circostante e subirà una compressione. Effetto della compressione sarà l'incremento della temperatura delle particelle interne al pacchetto, nonché della loro densità: le forze di galleggiamento tenderanno a spingere nuovamente verso il basso il pacchetto, consentendo il ritorno alla sua posizione originale. Una situazione di stabilità atmosferica inibisce qualsiasi forma di mixing verticale.

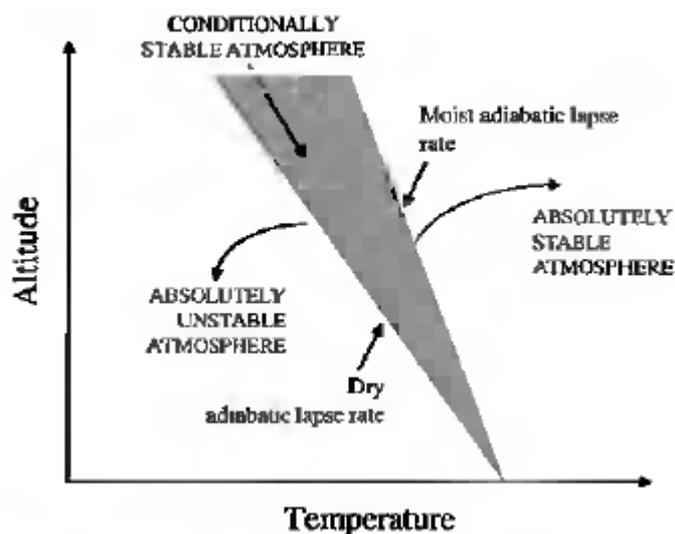


Figura 3.4: Condizioni di stabilità atmosferica [H.Seinfeld, et al, 2006]

In conclusione, confrontando il profilo verticale di temperatura con il profilo in condizioni adiabatiche con il tasso di RH presente è possibile verificare se l'atmosfera è in condizioni di neutralità, instabilità o stabilità. Nell'ultimo caso sarà favorito l'accumulo dei contaminanti (Yuval et al., 2018).

La verifica della classe di stabilità può essere effettuata attraverso diversi metodi tra cui la valutazione di Pasquill che si basa sui valori di velocità del vento, di copertura nuvolosa e di radiazione solare, oppure analizzando l'inverso della lunghezza di Monin-Obukhov.

L'altezza dello strato di rimescolamento dei contaminanti è funzione della presenza di stabilità atmosferica. Si analizzano di seguito le due principali casistiche in cui si ha inversione termica: la radianza e la subsidenza.

3.4.1 Radianza

È possibile osservare, anche a quote molto basse, la formazione di uno strato stabile nelle ore notturne. Questo avviene poiché la condizione di stabilità è influenzata, alle altezze adiacenti alla superficie terrestre, dall'irraggiamento solare. In presenza di irraggiamento solare, la superficie terrestre viene irradiata da radiazioni ad alta frequenza e rilascia radiazioni ad elevata ampiezza. Queste riscaldano gli strati più bassi dell'aria che tenderanno a generare dei cicli convettivi che favoriscono la dispersione dei contaminanti. Si sviluppa quindi un layer convettivo turbolento causato dal movimento dal basso verso l'alto dell'aria calda e dall'alto verso il basso dell'aria fredda. (Yuanjie Z. et al., 2019).

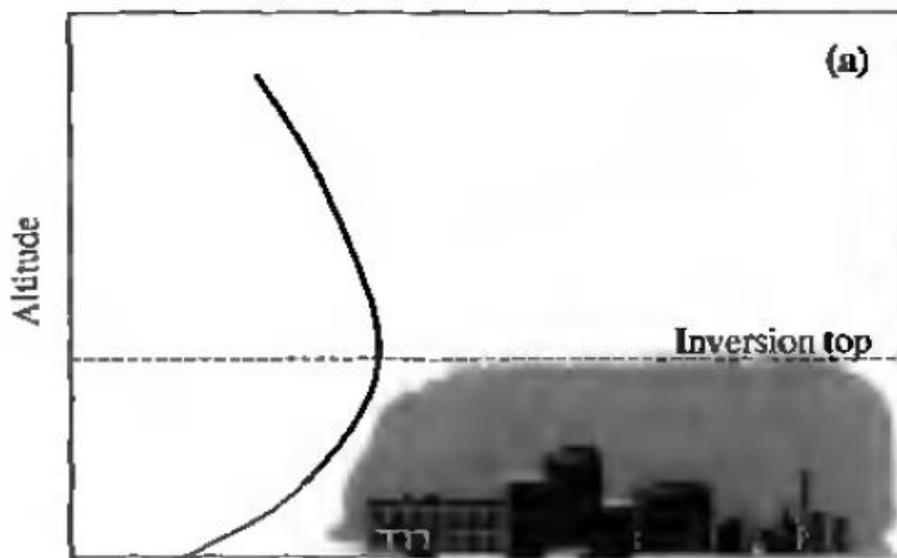


Figura 3.5: Altezza di rimescolamento in condizioni tipiche notturne [H.Seinfeld, et al, 2006]

Durante la notte la radiazione solare viene meno, quindi la temperatura della superficie si raffredda. Lo strato d'aria più vicino alla superficie inizierà a raffreddarsi innescando un graduale raffreddamento degli strati superiori. Si ha quindi la formazione di uno strato d'aria stabile il cui spessore aumenta con l'avanzare del periodo notturno. La diffusione dei contaminanti è inibita (Quan et al, 2013).

Alle prime luci dell'alba la superficie tende nuovamente a scaldarsi. I cicli convettivi che nella notte si erano arrestati tendono a rigenerarsi partendo da basso. Viene gradualmente soppressa la condizione di stabilità atmosferica per fare spazio ad una condizione di instabilità. Durante questo processo, prima del totale dissolvimento dello strato stabile, si può osservare, al di sopra dello strato instabile la presenza di uno strato stabile residuale che sarà completamente rimosso dopo qualche ora dall'alba.

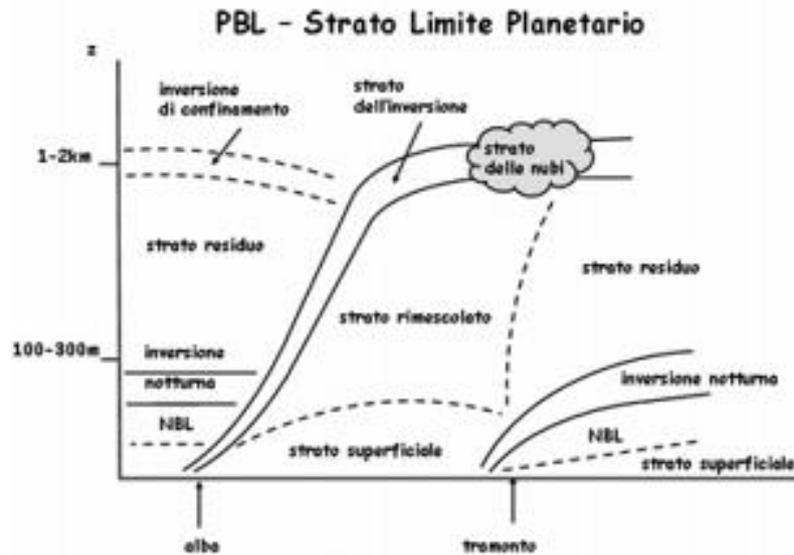


Figura 3.6: Variazione giornaliera dell'altezza dello strato limite planetario [ARPA Veneto]

I processi sopra descritti regolano l'altezza dello strato limite planetario nell'arco della giornata. Durante la notte la quota dello strato limite raggiunge il minimo, talvolta anche inferiore a 100 m per poi crescere gradualmente a partire dalle prime luci dell'alba.

L'altezza massima viene registrata nelle prime ore del pomeriggio ad una quota che supera il chilometro. Tanto più alta è la quota del PLB, tanto maggiore sarà la diluizione dei contaminanti. Perciò, l'oscillazione giornaliera delle concentrazioni è influenzata, oltre che dalle sorgenti di emissione, anche dal ristagno notturno (Quan et al, 2013).

3.4.2 Subsidenza

La subsidenza atmosferica è dovuta al progressivo abbassamento di uno strato di aria per via della sua maggiore densità. La compressione della massa d'aria provoca un aumento della sua temperatura, quindi la formazione di uno strato con elevata stabilità ed assenza

di nubi. Questo fenomeno si verifica spesso a scala regionale nelle zone anticicloniche, in condizioni di alta pressione.

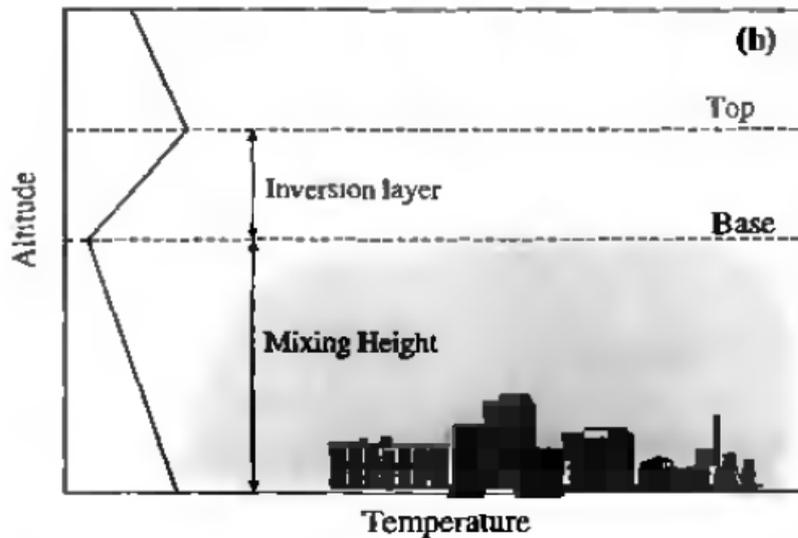


Figura 3.7: Altezza di rimescolamento in condizioni di subsidenza [H.Seinfeld, et al, 2006]

Come si può osservare nella figura, il risultato della subsidenza atmosferica è la produzione di uno strato stabile impenetrabile al di sopra di uno stato instabile. Questa configurazione permetterà il mixing verticale dei contaminanti esclusivamente al di sotto della quota di inversione, la quale varia in funzione della configurazione orografica del territorio e dalle condizioni meteorologiche. Generalmente può raggiungere anche quote relativamente basse, intorno ai 200 m di altezza (Sawyer et al., 2013).

3.5 Meccanismi di rimozione degli inquinanti

I meccanismi di rimozione riguardano tutti i processi che concorrono a rimuovere le particelle solide, liquide o gassose sospese in aria che costituiscono il particolato atmosferico. I principali processi sono la deposizione secca e la deposizione umida. La deposizione umida è il trasporto delle particelle gassose, liquide e solide costituenti il particolato dall'atmosfera presso la superficie terrestre in assenza di precipitazioni. La deposizione umida è il dilavamento delle particelle di aerosol atmosferico durante un fenomeno meteorico piovoso o nevoso. Si può inoltre verificare durante la formazione di rugiada o di nebbie (Seinfeld et al, 2006).

Il primo meccanismo può essere favorito rispetto al secondo in funzione della solubilità delle particelle in acqua, dello stato fisico caratteristico della particella e dalla presenza o

meno di fenomeni meteorici nella regione di interesse. Verranno di seguito rappresentati i principali fenomeni che governano i meccanismi di rimozione da deposizione secca e deposizione umida.

3.5.1 Deposizione secca

Sono diversi i fattori che governano la deposizione secca del particolato. Tra i principali troviamo la turbolenza atmosferica, le proprietà chimiche delle specie depositate e la natura della superficie ove queste si depositano. La turbolenza atmosferica dello strato maggiormente vicino al suolo regola la velocità con la quale una particella arriva alla superficie. Al contempo, la solubilità di una particella e la sua reattività chimica influenzano l'assorbimento da parte del suolo. È inoltre necessario che la superficie del suolo sia essa stessa reattiva: una superficie non reattiva non favorisce i fenomeni di adsorbimento o assorbimento di particelle gassose. Inoltre, una conformazione del suolo priva di rugosità inibisce il trattenimento al suolo delle particelle depositate (Sephard et al., 1989).

Il flusso di particelle che si depositano per deposizione secca può essere assunto come proporzionale alla velocità di deposizione ed alla concentrazione delle particelle secondo la relazione:

$$F = -v_d C \quad (3.14)$$

Dove F è il flusso di deposizione secca, nonché la quantità di particelle depositate sull'unità di superficie nell'unità di tempo, v_d è la velocità di deposizione mentre C è la concentrazione che viene considerata alla quota di partenza della particella.

Supponendo quest'ultima costante per una specifica quota, il flusso di deposizione varierà esclusivamente in funzione della velocità di deposizione, quindi dai processi chimici, fisici e meteorologici che la influenzano.

Il processo di deposizione secca delle particelle può essere sintetizzato in tre fasi differenti:

- Trasporto aerodinamico: riguarda il trasporto in prossimità della superficie ad opera di moti turbolenti e dipende dalla velocità del vento, dalla stabilità atmosferica, dalle caratteristiche dell'inquinante e dal tipo di terreno.

- Trasporto browniano: avviene nel layer più adiacente al suolo, detto *quasi-laminar sublayer*, e si caratterizza per un moto delle particelle prevalentemente browniano. Non varia significativamente al variare delle condizioni atmosferiche, ma in funzione della tipologia di suolo
- Assorbimento della superficie: dipende principalmente dalla natura fisica e chimica della superficie e delle particelle (Seinfeld et al, 2006).

Il processo di deposizione al suolo di una particella gassosa può essere schematizzato facendo riferimento ad un circuito elettrico. Nel caso della deposizione il circuito sarebbe caratterizzato da tre resistenze in serie: la resistenza aerodinamica r_a , la resistenza dello strato quasi laminare r_b ed infine la resistenza al suolo, detta anche resistenza di canopy, r_c . Essendo in serie, la resistenza totale r_t sarebbe data dalla somma delle tre componenti. Dalla sostituzione dei termini nelle equazioni che descrivono ciascuna resistenza, tenuto conto che il flusso di particelle è costante per i diversi fenomeni, la velocità di sedimentazione risulta uguale all'inverso della resistenza totale (Seinfeld et al, 2006).

$$v_d^{-1} = r_t = r_a + r_b + r_c \quad (3.15)$$

Per il processo di deposizione delle particelle solide, oltre a quanto sopra descritto è necessario considerare anche la velocità di sedimentazione. In particolare, in aggiunta ai fenomeni di trasporto aerodinamico e trasporto browniano vi sarà un ulteriore termine proporzionale alla velocità di sedimentazione v_s . In questo caso la resistenza di *canopy* viene considerata nulla poiché si assume che la particella aderisca alla superficie del suolo. Dalla realizzazione di alcuni passaggi matematici che per brevità non vengono riportati, la velocità di deposizione risulterebbe descritta dalla relazione seguente:

$$v_d = \frac{1}{r_t} = \frac{1}{(r_a + r_b + r_a r_b v_s)} + v_s \quad (3.16)$$

La velocità di deposizione risulta quindi proporzionale alla velocità di sedimentazione delle particelle e inversamente proporzionale a ciascuna delle resistenze presenti in serie.

Lo step successivo concerne la determinazione delle relazioni tra la velocità di deposizione ed il diametro equivalente delle particelle, quindi del tasso di deposizione. Tali relazioni sono articolate e descritte da fenomeni differenti in funzione del diametro, come rappresentato nella figura seguente.

Dalla Figura 3.8 è possibile vedere che per particelle grossolane (diametro maggiore di 2 μm) la velocità di deposizione è strettamente correlata alla velocità di sedimentazione. In tal caso, quest'ultima rappresenta il termine prevalente all'interno dell'equazione (3.16); sono quindi trascurabili le quote di trasporto relative allo strato turbolento ed allo strato quasi-laminare.

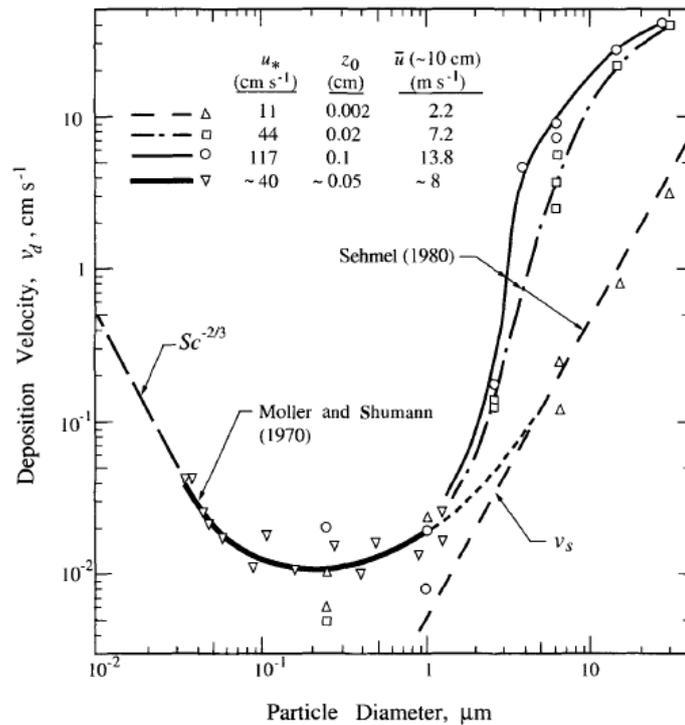


Figura 3.8: Variazione della velocità di deposizione umida delle particelle in funzione del diametro. [H.Seinfeld, et al, 2006]

Dall'altro lato, per particelle con diametro inferiore a 0.05 μm , la velocità di sedimentazione è funzione unicamente del moto browniano ed aumenta al diminuire del diametro. In questo caso sarà il termine legato alla resistenza quasi laminare ad essere predominante, a discapito del termine dovuto alla sedimentazione che sarà trascurabile. La velocità di sedimentazione decade all'aumentare della dimensione della particella con una pendenza proporzionale al numero di Schmidt.

Per le particelle di diametro compreso tra 0.05 e 2 μm si identifica il minimo della velocità di deposizione. Tali particelle sono caratterizzate da una dimensione per cui non si ha una sufficiente influenza della forza gravitazionale per la sedimentazione e, contemporaneamente, non si ha una predominanza del moto browniano che consentirebbe il superamento della resistenza dello strato quasi laminare. Tali particelle saranno

caratterizzate dalla più bassa efficienza di rimozione per mezzo del processo di deposizione secca (Seinfeld et al, 2006).

3.5.2 Deposizione umida

Come accennato in precedenza, la deposizione umida si riferisce alla rimozione di particelle o di gas che vengono intercettate da gocce idrometriche e può essere riassunta in quattro fenomeni:

- Rimozione durante precipitazioni piovose
- Rimozione durante precipitazioni nevose
- Sedimentazione su particelle di nebbia
- Intercettazione da particelle di nuvole in alta quota

In ciascuno di questi fenomeni può essere suddiviso a sua volta in tre steps. Inizialmente, le specie solide o gassose devono essere trasportate in presenza di acqua allo stato condensato. Successivamente le particelle devono essere rimosse da una particella d'acqua per assorbimento o intercettazione. Infine, la particella d'acqua deve fungere da vettore dell'aerosol fino alla superficie del suolo. È necessario evidenziare che ciascuno di questi steps è reversibile: concorre alla rimozione della particella dall'atmosfera ma al contempo può essere alla base della risospensione delle particelle dal suolo verso l'atmosfera (Seinfeld et al, 2006; Olszowski et al, 2014).

In funzione che le particelle siano solide o gassose si ha un diverso meccanismo alla base del processo di rimozione: le particelle gassose vengono catturate dalle gocce d'acqua per mezzo del processo di assorbimento o dissoluzione al loro interno; le particelle solide invece saranno rimosse per mezzo dell'intercettazione di una goccia d'acqua che cade al suolo. Sebbene nel primo caso si risenta dell'influenza che le proprietà chimiche del gas hanno sui fenomeni di dissoluzione ed assorbimento, nel caso di particelle solide il processo di rimozione può essere riassunto secondo una mera analisi statistica (Seinfeld et al, 2006).

Per l'analisi della deposizione umida nel suo complesso è quindi necessario considerare la totalità delle combinazioni che possono verificarsi tra le particelle da rimuovere (gas, liquide o solide) e le fasi in cui l'acqua può essere presente (neve, ghiaccio, pioggia,

nuvole, nebbia). Di seguito verranno brevemente approfonditi i processi di rimozione di particelle che risultano i più frequenti e significativi.

Per la valutazione della deposizione umida dei gas è necessario monitorare la distanza tra due gocce idrometriche consecutive, la distanza tra una goccia idrometrica e la particella ed infine la propensione della particella a collidere con essa e di sciogliersi al suo interno. Per definire il flusso di particelle che viene rimosso per mezzo della deposizione umida si rende necessario determinare il flusso di particelle che viene disciolto all'interno della particelle d'acqua. Questo sarà governato da una forza spingente assimilabile alla differenza tra la concentrazione di contaminante interna alla goccia e quella presente in condizioni di equilibrio (Seinfeld et al, 2006).

$$W(z, t) = K_c [c_g(z, t) + c_{eq}(z, t)] \quad (3.17)$$

Supponendo che lo scioglimento del gas all'interno della goccia sia irreversibile e che la solubilità del gas al suo interno sia molto più elevata rispetto alla concentrazione di equilibrio, il termine c_{eq} potrà essere trascurato.

$$W(z, t) = K_c [c_g(z, t)] \quad (3.18)$$

Considerando che la concentrazione del gas nella goccia aumenta man mano che la goccia cade verso il basso è possibile determinare, partendo da un bilancio di massa infinitesimale e successiva integrazione su tutto il profilo attraversato, la massa delle particelle che sono state assorbite durante la caduta della goccia. Partendo da quest'ultima e nota la precipitazione P_0 che si è verificata nell'evento sarà possibile determinare il flusso di gas che viene rimosso per mezzo della deposizione umida, indicato nella relazione (3.19).

$$F_{wet} = \frac{6 p_0 \cdot K_c C_g \cdot h}{U_t D_p} \quad (3.19)$$

Quindi, il coefficiente di rimozione risulterà

$$\Lambda = \frac{6 \cdot 10^{-3} p_0 \cdot K_c}{U_t D_p} \quad (3.20)$$

Dove U_t è la velocità terminale della particella in caduta e D_p è il suo diametro.

L'efficienza di deposizione è quindi strettamente correlata all'intensità del fenomeno meteorico ed al diametro delle particelle. In particolare, come intuibile, all'aumentare

della quantità di acqua caduta per unità di tempo si ha un aumento della rimozione di particelle. Tuttavia, all'aumentare della dimensione delle particelle di acqua si avrà una riduzione della quantità di gas rimosso dall'atmosfera. L'efficienza di rimozione viene determinata effettuando uno studio mirato su tali termini (Seinfeld et al, 2006).

La deposizione umida delle particelle solide viene invece affrontata considerando i parametri che influenzano la relazione tra una goccia d'acqua che cade verso il suolo ed una particella in sospensione in atmosfera. In particolare, lo studio è focalizzato sulla collisione tra la goccia d'acqua e la particella. Questa avverrà solo se la particella si troverà nel raggio di caduta della goccia. La goccia che cade colliderà sulla particella e la ingloberà al suo interno e continuerà con la caduta trascinando la particella al suolo. La goccia in caduta percorrerà, per unità di tempo, un volume cilindrico espresso dalla relazione seguente.

$$\frac{\pi}{4} D_p^2 U_t \quad (3.21)$$

Dove D_p è il diametro della goccia in caduta e U_t è la sua velocità di caduta al suolo. Supponendo che la particella sia caratterizzata da un diametro d_p , la collisione avverrà se il centro della particella si trova all'interno del volume cilindrico avente diametro $D_p + d_p$. Inoltre, ai fini della determinazione del volume di collisione bisogna considerare che la particella si muova in atmosfera con velocità $U_t(d_p)$. Sulla base dei parametri appena citati è possibile descrivere il volume di collisione dalla relazione seguente.

$$\frac{\pi}{4} (D_p + d_p)^2 [U_t(D_p) - U_t(d_p)] \quad (3.22)$$

Noto il volume che la goccia riveste muovendosi dalla sua posizione iniziale verso il suolo, per verificare l'interazione con la particella è necessario conoscere la traiettoria della particella stessa. Partendo da questi due valori si può determinare l'efficienza di collisione $E(D_p, d_p)$, che rappresenta la frazione di particelle di diametro d_p contenute all'interno del volume di collisione di una goccia avente diametro D_p . Quindi, nota anche la distribuzione di particelle, è possibile individuare il coefficiente di rimozione Λ delle particelle in funzione del diametro.

$$\Lambda(d_p) = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{4} D_p^2 U_t(D_p) E(D_p, d_p) N(D_p) dD_p \quad (3.23)$$

Dall'integrazione della relazione precedente e considerando inoltre l'intensità dell'evento meteorico p_0 è possibile stimare il coefficiente di rimozione per particelle mono disperse in funzione del loro diametro.

$$\Lambda(d_p) = \frac{3}{2} \frac{E(D_p, d_p) p_0}{D_p} \quad (3.24)$$

Il coefficiente di rimozione varia dunque in funzione dei diametri della particella e dell'altezza di pioggia caduta nell'unità di tempo. In Figura 3.9 viene rappresentata una semplificazione considerando un'intensità di pioggia pari a 1 mm/h ed un diametro della particella pari 0.2 mm e 2 mm. Viene quindi illustrata la variazione del coefficiente di rimozione in funzione dei diametri delle gocce d'acqua e delle particelle rimosse.

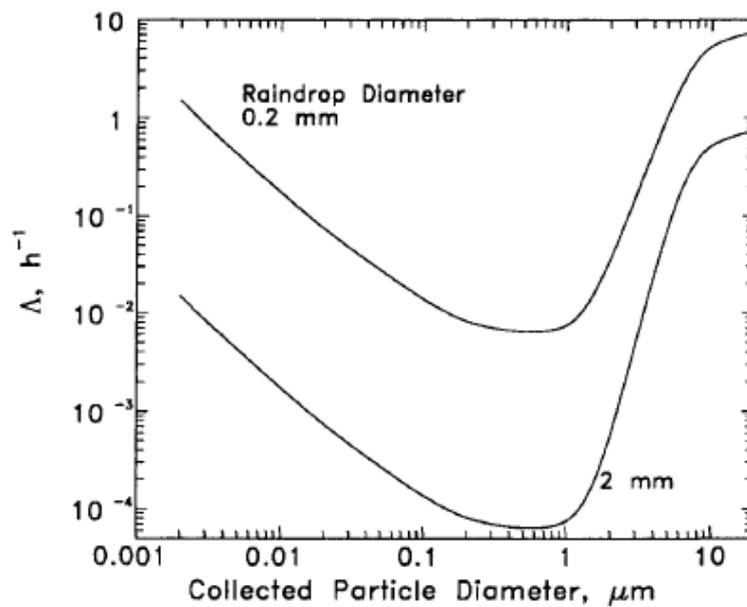


Figura 3.9: Efficienza di rimozione delle particelle di aerosol monodisperse per mezzo di particelle di acqua in caduta libera in funzione del diametro con altezza di pioggia pari a 1 mm/h. [H.Seinfeld, et al, 2006]

All'aumentare del diametro della goccia d'acqua in caduta si registra una riduzione del coefficiente di rimozione, quindi del numero o della massa di particelle rimosse per unità di tempo. Allo stesso tempo, indipendentemente dalla dimensione della goccia in caduta, si ha una maggiore efficienza di rimozione per la frazione grossolana delle particelle a differenza della frazione più sottile. Infatti, le particelle aventi un diametro dell'ordine del micrometro registreranno l'efficienza di rimozione più bassa poiché la probabilità di

collisione risulterà più bassa rispetto alle particelle aventi diametri più grandi. Questo comporta, a seguito di eventi meteorici, ad un avvicinamento dei valori delle concentrazioni di PM10 e PM2.5 (Seinfeld et al, 2006; Sakata et al, 2006; Blanco, 2015).

Per le particelle ultrafini, con diametri inferiori a $0.01 \mu m$, l'efficienza di rimozione ritorna gradualmente a crescere. Tale crescita è tuttavia dovuta non ad una facilità nell'intercettazione della particella per mezzo della goccia in caduta, ma si spiega con una tendenza delle particelle a diffondersi verso zone a minore concentrazione.

Al netto delle variazioni del coefficiente di rimozione in funzione del diametro della particella si può verificare come anche la grandezza della particella della goccia che cade influenza l'efficienza di rimozione. In particolare, all'incrementare della dimensione della goccia si ha una crescente efficienza di rimozione (Seinfeld et al, 2006).

La quantità complessiva di particolato rimosso dipenderà inoltre dall'intensità di pioggia che caratterizza il fenomeno meteorico. In questo caso la relazione è di tipo lineare. Più intenso sarà il fenomeno meteorico, a parità delle dimensioni caratteristiche delle gocce che lo costituiscono, maggiore sarà il quantitativo complessivo di particolato rimosso dall'atmosfera (Olszowski et al, 2014).

4. PARTICOLATO ATMOSFERICO

Il particolato atmosferico viene definito come una miscela complessa di sostanze allo stato liquido, solido o aeriforme sospese in aria. La concentrazione di particelle sospese in aria si attesta, in funzione del punto in cui vengono misurate, ad un valore di circa $10^7 - 10^8$ particelle/cm³. La dimensione delle particelle si distribuisce su diversi ordini di grandezza: da pochi nanometri a circa 100 μm (Da Tong et al., 1995). Proprio a causa di questo enorme range risulta difficile la corretta caratterizzazione dimensionale del particolato atmosferico: non vi sono strumenti in grado di descrivere in modo dettagliato la distribuzione di concentrazione su tutto l'intervallo dimensionale (Donato MC, 2019). In ragione di questo, l'Environmental Protection Agency definisce la ripartizione dell'aerosol in funzione di determinati parametri geometrici: i parametri che vengono generalmente monitorati, richiesti in ambito normativo come visto al Capitolo 2, sono il PTS, il PM2.5 ed il PM10.

-
- *PTS: Contenuto in massa delle particelle atmosferiche con diametro inferiore a 50 μm*
 - *PM2.5: Materiale particolato con diametro inferiore a 2.5 μm*
 - *PM10: Materiale particolato con diametro inferiore a 10 μm*
-

Esistono diverse classificazioni riguardanti il particolato aerodisperso, ciascuna di queste è riferita ad una specifica proprietà dello stesso. In particolare, le principali classificazioni fanno capo alla tipologia di sorgente, processi di formazione, dimensione, composizione chimica, tempo di residenza in atmosfera ed al processo di rimozione. Le differenti classificazioni trovano tuttavia delle correlazioni (Seinfeld et al, 2006). Ad esempio, in base alla sorgente si verifica una tendenza ad avere una determinata composizione così come, in funzione della dimensione, si potranno costatare differenti processi di rimozione.

All'interno del presente capitolo verranno approfonditi i principali aspetti relativi a ciascun criterio di classificazione del particolato atmosferico, partendo dall'emissione in atmosfera fino a giungere alla sua rimozione. Saranno analizzate nei prossimi paragrafi

le distribuzioni dimensionali dosimetriche ed in numero. Infine, verrà rappresentata una generica condizione tipica degli ambienti urbani.

4.1 Sorgenti del materiale particolato

Le sorgenti del particolato atmosferico si suddividono in naturali ed antropiche. Le principali sorgenti naturali sono la deflazione dei suoli, il vento, le eruzioni vulcaniche e lo spray marino. Generalmente queste danno origine alla frazione più grossolana del particolato. Si ascrivono alla sezione delle sorgenti naturali anche le particelle appartenenti al particolato secondario, prodotto in atmosfera a seguito di reazioni chimiche omogenee o eterogenee tra particelle di particolato primario. Le sorgenti antropiche si suddividono a loro volta in base alla stazionarietà o alla mobilità. Le sorgenti antropiche stazionarie sono il riscaldamento domestico, l'incenerimento dei rifiuti, i processi di costruzione e demolizione, industria, agricoltura e zootecnia. Le sorgenti antropiche mobili sono invece riferite al trasporto su strada ed al traffico navale ed aereo. Le sorgenti antropiche sono responsabili dell'emissione in atmosfera della frazione più sottile del particolato atmosferico (Minutolo et al, 2018; ISPRA, 2019).

La realizzazione di un inventario delle emissioni di particolato atmosferico è particolarmente ardua per via dell'elevato numero di variabili derivanti dalle condizioni meteorologiche, dai differenti contesti di emissione e dai meccanismi di trasporto degli inquinanti. È possibile fare riferimento alla metodologia EMEP-CORINAIR (dal 2009 EMEP/EEA) che descrive i metodi di stima per quantificare le emissioni associate a ciascuna attività antropica o naturale secondo la nomenclatura SNAP-97.

Secondo la metodologia CORINAIR, i principali contributi al PM_{2.5} sono dovuti alla combustione non industriale (M2) con il 50% e al trasporto su strada (M7) con il 27%. Per quanto riguarda invece il settore energia (M1), risulta alla terza posizione ed è stato calcolato un contributo del 56% associato all'utilizzo di legna, un contributo del 17% dovuto all'utilizzo di combustibile fossile come il diesel e un 26% associato ad altre fonti energetiche (ISPRA, 2001).

Dal rapporto annuale di ISPRA 2018 sulla qualità dell'aria possiamo invece osservare la variazione del trend delle diverse sorgenti del PM₁₀. All'anno 2017 si registra che circa 50% del contributo deriva dalle combustioni non industriali (M2); attività principale in questo settore è il riscaldamento domestico. La seconda voce è relativa al trasporto su

strada. Seguono quindi le altre attività come i processi produttivi, l'agricoltura e la zootecnia con pesi minori (ISPRA, 2018).

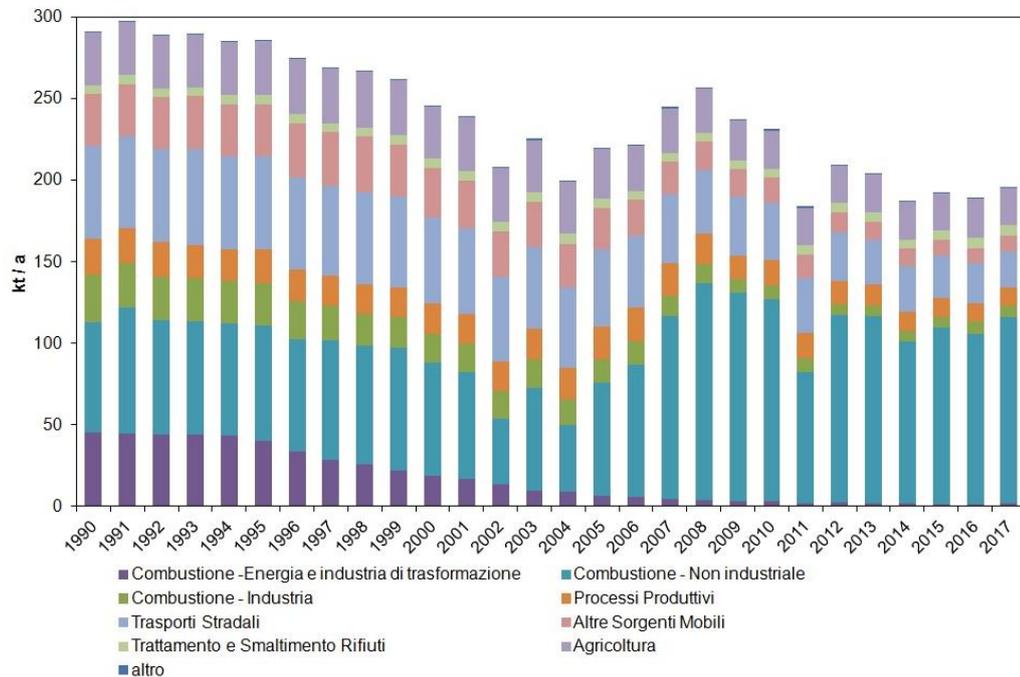


Figura 4.1: Principali sorgenti di emissione di materiale particolato in atmosfera [Rapporto Ambiente SNPA, 2019]

Il grafico riporta il trend a livello nazionale. Tuttavia, come anticipato, i contributi sono particolarmente affetti dalla natura del luogo: in ambienti rurali le quote di contribuzione relative a ciascun settore sono differenti rispetto a quelle stimate per gli ambienti urbani. Di particolare interesse è lo studio condotto da Chow et al (1992) in diversi siti in California. È stato osservato che circa il 60% della massa di particolato è di origine antropica e deriva dalla formazione secondaria omogenea ed eterogenea. Le particelle grossolane sono invece di origine diffusa, trasversalmente ai diversi settori. Inoltre, si evidenzia come una sorgente di rilievo per le particelle grossolane sia la risospensione delle particelle precedentemente depositatesi al suolo, riportate in atmosfera per mezzo del vento o del traffico veicolare.

La composizione chimica delle particelle è subordinata alla tipologia di sorgente che ne ha dato origine. È quindi affetta da un'elevata variabilità spaziale e temporale. In zone urbane si avrà una differente ripartizione oraria delle concentrazioni dei composti chimici dovuta alle variazioni del traffico (Lonati et al., 2020). Allo stesso tempo, la composizione chimica del particolato atmosferico sarà differente nei diversi ambiti (es. ambito urbano

e marino) per via della diversificazione tra le sorgenti predominanti. La composizione chimica viene stimata per mezzo di appositi modelli statistici. In via generale possiamo affermare che le maggiori fonti di carbonio organico sono la combustione del legno dovuta ai riscaldamenti a biomassa ed i motori diesel. Il sodio è l'elemento predominante del particolato atmosferico in ambito costiero, poiché direttamente emesso dallo spray marino. Questo tende ad aggregarsi in strutture di varia forma e dimensione. Gli ossidi di azoto e di zolfo derivano principalmente da sorgenti primarie, naturali e antropiche. Sono caratteristici degli esausti delle autovetture, perciò sono vastamente presenti in ambiente urbano o stradale. In funzione della presenza di determinati composti primari, la composizione chimica del particolato sarà ulteriormente influenzata dalla formazione delle particelle di origine secondaria (Bacco et al, 2018; Molinaroli et al, 2006).

4.2 Distribuzione dimensionale del particolato

La dimensione delle particelle del particolato aerodisperso varia in funzione delle diverse tipologie di sorgenti che ne danno origine. Il range dimensionale complessivo, come accennato in precedenza, spazia da pochi nanometri a circa 100 μm . Solitamente, le sorgenti naturali primarie producono particelle grossolane mentre le sorgenti antropiche possono produrre particelle di dimensione molto fine. Nello specifico, l'erosione del vento, lo spray marino e pollini naturali producono particelle con una dimensione maggiore del micrometro. Invece, i fenomeni di combustione legati al riscaldamento ed ai trasporti producono particelle con dimensioni inferiori al micrometro. (Seinfeld et al, 2006). Secondo la WHO circa i due terzi della quantità complessiva di particelle fini è riconducibile a sorgenti antropiche. Al contrario, il contributo delle sorgenti naturali non è di semplice determinazione poiché varia, tra gli altri, anche in funzione della realtà geografica.

Lo studio della distribuzione dimensionale delle particelle deve necessariamente fare riferimento alle diverse proprietà fisiche delle particelle stesse. In particolare, si rende necessario lo studio della distribuzione dimensionale legata al numero di particelle, al volume ed alla superficie. Ciascuna di queste distribuzioni reca delle informazioni di tipo differente e che possono essere impiegate per evidenziare i diversi aspetti del particolato atmosferico. Dalla distribuzione in numero si stima la presenza di una moda di particelle aventi diametro equivalente dell'ordine del nanometro. Comunemente non è possibile

monitorare questa frazione dal punto di vista strumentale, tuttavia rappresenta una parte fondamentale per i processi chimici che avvengono in atmosfera. Sebbene dal punto di vista volumetrico il contributo di queste particelle è irrilevante, le stesse presentano un enorme contenuto in termini di superficie. È proprio la superficie lo scenario dove si manifestano le principali reazioni chimiche. La parte più fina del particolato, a differenza di quella più grossolana, sarà dunque irrilevante ai fini del volume, ma estremamente importante ai fini della reattività (Donato MC, 2019). Nella figura seguente viene rappresentata la distribuzione dimensionale di un campione di aerosol atmosferico in funzione del numero di particelle, del volume e della superficie.

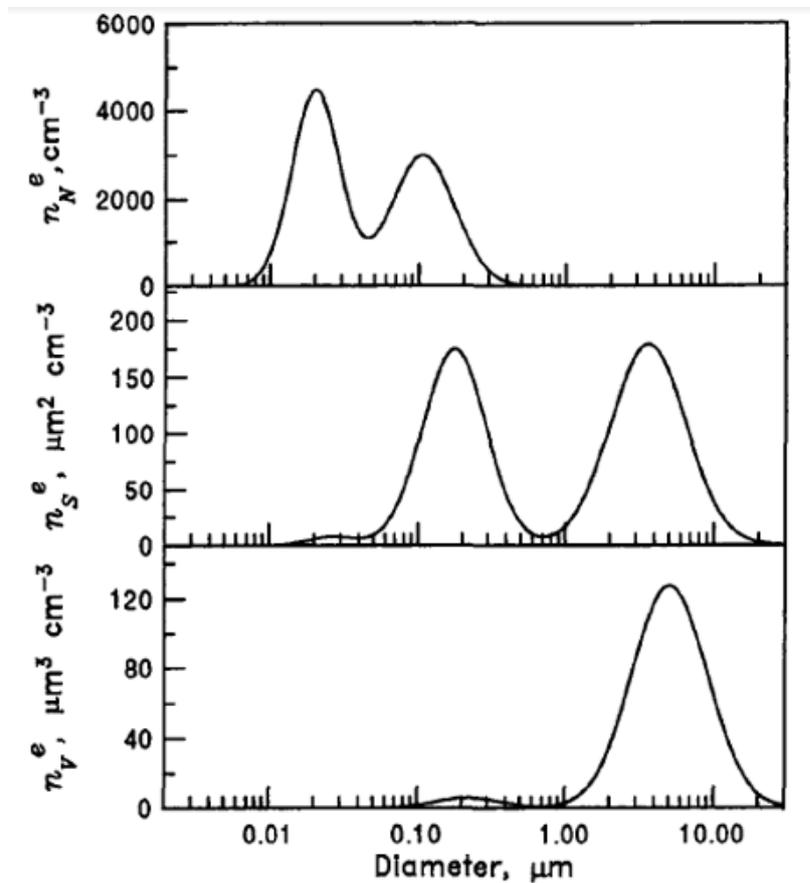


Figura 4.2: Distribuzione dimensionale del particolato atmosferico sulla base del numero di particelle, del volume e della superficie. (H.Seinfeld, et al, 2006)

Tale premessa è fondamentale per comprendere le tipiche distribuzioni del particolato atmosferico e le mode che lo caratterizzano. In particolare, è necessario fare riferimento alla distribuzione dimensionale del numero di particelle e del volume ad esse associato. Tenuto conto delle emissioni primarie, dei processi di formazione e dei meccanismi di rimozione, le distribuzioni dimensionali del particolato sono caratterizzate da quattro

mode principali. Se si considera la distribuzione di volume è possibile identificare due mode:

- Moda di accumulazione: ha un range dimensionale che varia tra 0.1 e 2 μm . Tale moda risulta a seguito delle emissioni primarie di particolato, delle condensazioni secondarie di nitrati, solfati e composti organici, oltre che dei processi di coagulazione. Solitamente la moda di accumulazione è dovuta alla sovrapposizione di due mode secondarie: la moda di condensazione che deriva dai processi di condensazione e coagulazione delle particelle di emissione primaria; e la moda droplet che deriva dai processi di formazione di nuvole.
- Moda grossolana (coarse): relativa ai processi meccanici di erosione del vento. Generalmente è costituita da materiale primario, tuttavia vi fanno parte anche composti secondari di nitrati e solfati. La moda corrisponde ad un diametro equivalente di circa 10 μm (Seinfeld et al, 2006).

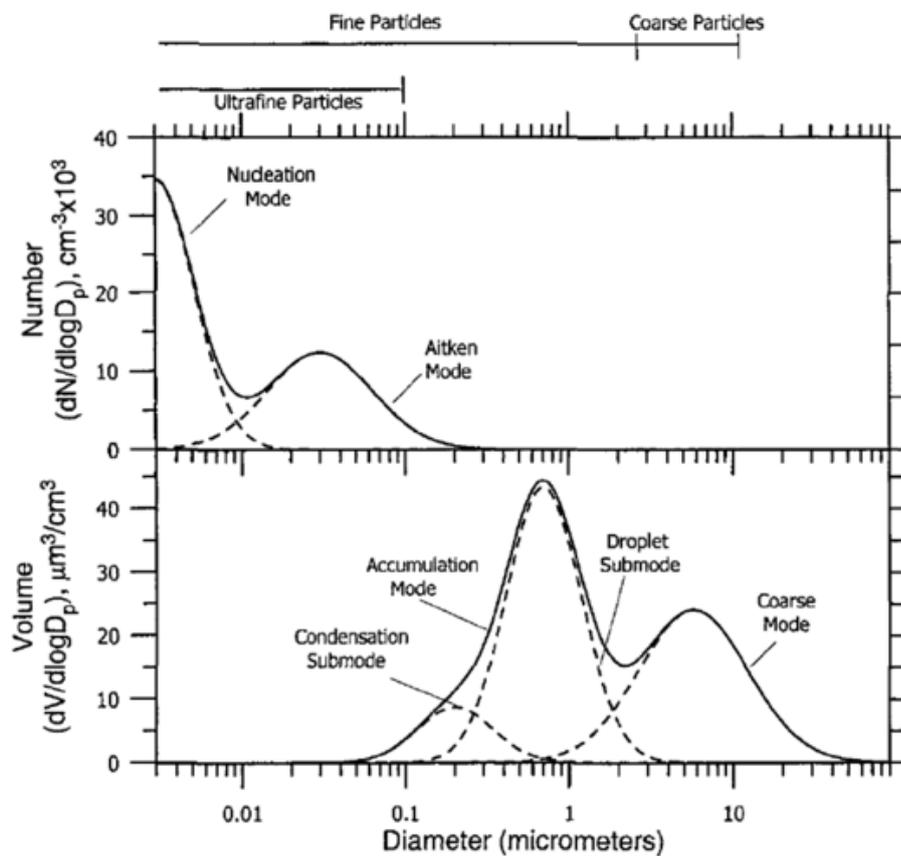


Figura 4.3: Distribuzione tipica di particolato in numero di particelle e superficie. Focus sulle quattro mode principali (H.Seinfeld, et al, 2006)

Invece, se si prende in considerazione la distribuzione numerica delle particelle in funzione del diametro si evidenziano due ulteriori mode:

- **Moda di Nucleazione:** viene generata principalmente dalla formazione di particolato secondario derivante dalla nascita di clusters in atmosfera. La sua presenza è fortemente affetta dalle condizioni meteorologiche (Sacco et al, 2015). Dal punto di vista nella massa, la moda di nucleazione è trascurabile al contrario della moda di Aitken.
- **Moda di Aitken:** è composta da particolato primario e particolato secondario da condensazione.

Di seguito saranno approfondite le conformazioni assunte dalle distribuzioni di particelle in ambiente urbano, ove sono state effettuate le misurazioni di cui ai capitoli successivi.

4.2.1 Aerosol Urbani

Gli aerosol urbani si compongono di tutte le particelle primarie che vengono immesse dalle sorgenti ricadenti in ambito urbano quali attività industriali, produzione di energia, trasporto e riscaldamento domestico. Fanno parte dell'aerosol urbano anche le particelle di origine secondaria dovute a fenomeni di conversione o di reazioni chimiche.

Gli aerosol urbani si differenziano dagli aerosol presenti in altri ambiti per via della loro composizione chimica, variabile dipendente dalle sorgenti e dalla distribuzione dimensionale. Facendo riferimento alle distribuzioni dimensionali del numero di particelle, del volume e della superficie da essa posseduta è possibile analizzare il numero di mode presenti e il diametro ad esse corrispondente.

La distribuzione numerica delle particelle sulla base del diametro equivalente è affetta da una sola moda, istituita al un diametro di 0.1 μm . La distribuzione di superficie del diametro delle particelle è costituita anch'essa da un'unica moda che è presente orientativamente per diametri compresi tra 0.1 e 0.5 μm . All'interno di questo range dimensionale è sita la maggior parte della superficie presente complessivamente in tutto il particolato. Le particelle di tali dimensioni risulteranno al contempo le più reattive. Al contrario, la distribuzione di massa dell'aerosol è costituita da due mode principali: la prima è la moda di accumulazione ed è collocata nel regime sub-micrometrico; la seconda è la coarse mode ed è collocata sull'ordine dei 10 μm (Da Tong et al, 1995).

Le evidenze di quanto simulato a livello analitico possono essere riscontrate nella figura riportata di seguito. Vengono rappresentate le distribuzioni numeriche, di massa e di superficie in due città cinesi caratterizzate da un contesto urbano particolarmente ricco. In entrambe le città è possibile distinguere una sola moda per le distribuzioni numeriche e di superficie (Zhong et al, 1995). Per la distribuzione in massa si evidenzia la presenza di una moda relativa per la frazione fine ed una assoluta per quella più grossolana.

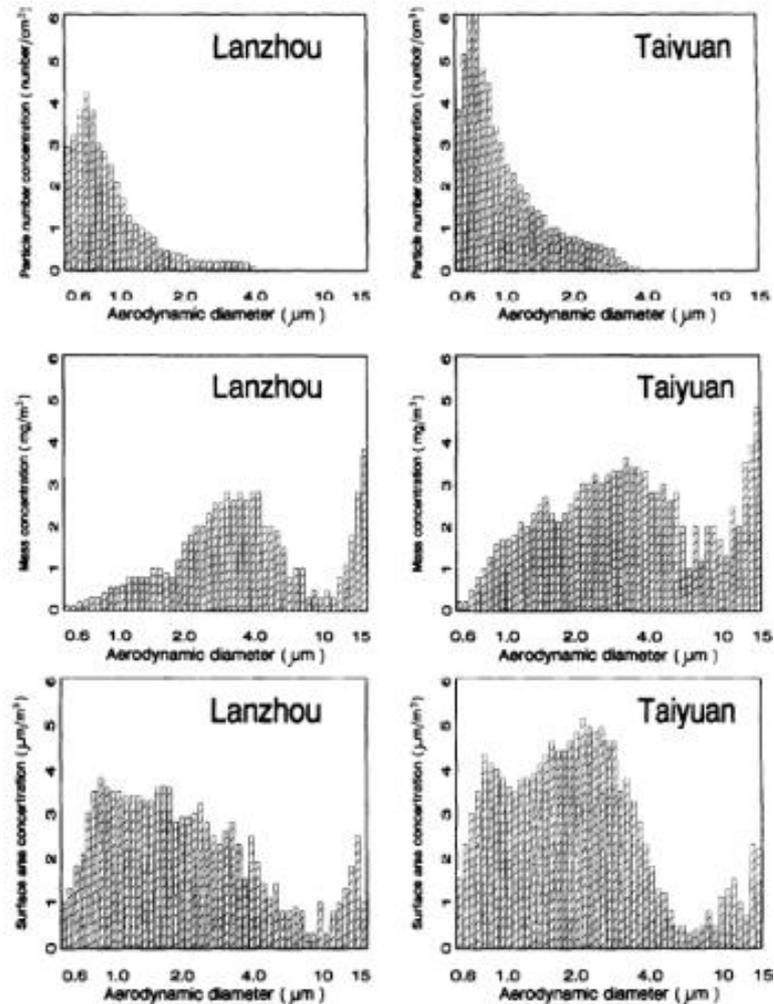


Figura 4.4: Distribuzione dimensionale di particolati in numero, volume e superficie in ambito urbano nelle città di Lanzhou e Taiyuan [Zhong et al., 1995]

Se invece si analizza ciò che accade a scala sub-urbana si verificherà la presenza di ulteriori variazioni nelle distribuzioni. Nello specifico, le caratteristiche dimensionali in adiacenza a sorgenti come autostrade o aree industriali sono differenti dalle distribuzioni di fondo. In genere si stima una riduzione di circa un ordine di grandezza della concentrazione di particolato sottile ad una distanza di 100 m dalla sorgente autostradale dovuta alla diluizione dei contaminanti (Zhu et al 2002). Inoltre, nei pressi delle

autostrade si rileva un incremento nella concentrazione di particolato compresa tra il 10 ed il 20% rispetto al fondo urbano. Gran parte della crescita si registra sulla moda di accumulazione per via delle particelle dovute alla combustione prodotta dalle autovetture. È censita inoltre una crescita ancora più accentuata sulla coarse mode, dovuta alla risospensione delle particelle originate dal traffico (Karar et al, 2006). Viene di seguito illustrata la distribuzione volumetrica delle particelle per il fondo urbano e la distribuzione in corrispondenza di un'autostrada in ambito urbano.

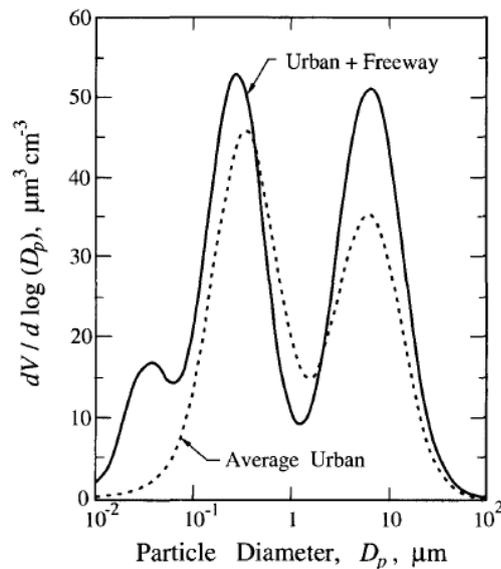


Figura 4.5: Mode tipiche della distribuzione dimensionale in ambito urbano. (H.Seinfeld, et al, 2006)

4.3 Meccanismi di formazione secondaria

Se i meccanismi di emissione sono riferiti alle modalità che portano un contaminante atmosferico ad essere emesso e disperso in aria, i meccanismi di formazione si riferiscono principalmente alla formazione di nuove molecole in atmosfera per mezzo di reazioni chimico-fisiche, omogenee o eterogenee, che avvengono tra molecole di particolato primario. I meccanismi di formazione riguardano principalmente la parte più sottile del particolato. Generalmente le molecole prodotte per mezzo di tali meccanismi possono essere ascritte alla frazione compresa tra $\text{PM}_{0.1}$ e $\text{PM}_{2.5}$ (Di Matteo et al, 2016). Un altro filone di studio riguarda invece le particelle ultrafini ($< 0.1 \mu\text{m}$) la cui misurazione risulta ancora strumentalmente problematica e che non verrà approfondita nel presente elaborato. Condizione necessaria per la formazione di particolato secondario è la presenza in atmosfera di particelle, dette precursori, che danno inizio alla reazione chimica. I principali precursori sono di origine antropica e sono rappresentati dagli ossidi di azoto

e di zolfo e dai composti organici volatili (Wang et al, 2015). I processi più frequenti che danno origine alla formazione di particolato sono:

- Nucleazione
- Condensazione
- Coagulazione

La nucleazione si differenzia in omogenea o eterogenea in funzione che le particelle di partenza siano dello stesso tipo oppure abbiano natura differente. Il processo di nucleazione si differenzia in due fasi successive. La prima è la formazione di clusters e consiste nel raggruppamento di poche particelle in una struttura la cui forma è funzione della natura stessa delle particelle. Il processo avviene nell'arco di poche ore e può essere dovuto a diversi fenomeni fisici legati alla presenza di radiazione solare e di composti precursori in atmosfera. Le condizioni predisponenti per la comparsa dei nuclei sono la supersaturazione, spesso derivante da un abbassamento della temperatura atmosferica ed un incremento della concentrazione della specie condensabile. La seconda fase riguarda l'accrescimento e consiste nella condensazione di altre particelle sulla superficie dei clusters precedentemente creati. Il tasso di accrescimento è funzione della natura delle particelle e della dimensione della struttura: all'aumentare della dimensione si riduce il tasso di crescita. L'accrescimento ha una durata nettamente superiore a quella della formazione dei clusters e dipende principalmente dalle condizioni climatiche (Bartolini N., 2019).

Alcuni studi dimostrano come una grande quantità di radiazione solare e la presenza in alte concentrazioni di molecole aventi alto potere ossidante, come ad esempio l'ozono, favoriscano nettamente il fenomeno della nucleazione. Ragion per cui nella stagione estiva si ha un maggiore contributo delle particelle secondarie al particolato atmosferico rispetto al periodo invernale (Grundstrom et al, 2015).

Il fenomeno della condensazione avviene solamente in presenza di condizioni termobariche predisponenti. Una particella gassosa condensa quando la sua tensione di vapore è maggiore della pressione di vapore di equilibrio della sostanza con la miscela atmosferica. Risultando quindi poco volatile, la particella viene trasformata nella sua fase liquida. La condensazione può avvenire nell'ambito della trasformazione di una particella in fase gassosa nella sua componente liquida. In questo caso è detta omogenea. In altri

casi invece oppure può essere lo scenario dell'accrescimento di nuclei preesistenti non necessariamente della stessa natura della particella condensata. In tale caso si parla di condensazione eterogenea.

La coagulazione è un processo prettamente fisico. Le particelle che ne danno origine appartengono spesso alla frazione fine e sono soggette a moti di tipo Browniano. Il meccanismo principale alla base di tale fenomeno è la collisione delle particelle. Il risultato consisterà nella la formazione di coaguli di dimensione gradualmente crescente che saranno sempre meno affetti dal moto Browniano e sempre più influenzati dalla forza gravitazionale. La coagulazione, oltre ad essere un meccanismo di formazione, è anche alla base dei meccanismi di rimozione.

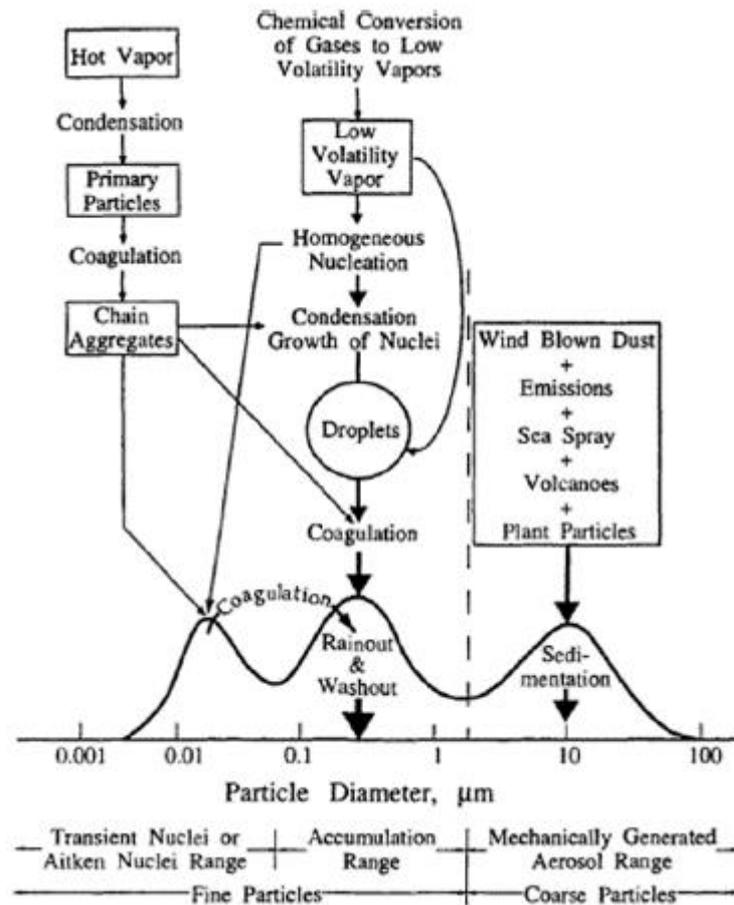


Figura 4.6: Influenza dei fenomeni di formazione e di rimozione di particolato atmosferico sulla distribuzione dimensionale. [H.Seinfeld, et al, 2006]

Le particelle che vengono originate dalla fase di nucleazione hanno dimensioni inferiori a 0.1 μm . Fanno parte della frazione detta 'Ultrafine' e concorrono nell'accrescimento

della moda di nucleazione. I fenomeni di accrescimento dei nuclei, nonché di condensazione e coagulazione generano particelle con diametro dell'ordine del micrometro. Concorrono quindi all'accrescimento della moda di accumulazione. L'immagine posta in seguito riassume i principali fenomeni che contribuiscono alle mode di accumulazione, nucleazione e coarse (Wang et al, 2015). Vengono inoltre illustrati i contributi dei differenti meccanismi di rimozione, illustrati nel paragrafo successivo.

Come anticipato, i meccanismi di formazione sono influenzati dalle condizioni meteorologiche. In particolare, la radiazione solare, la concentrazione di ozono troposferico e di molecole precursori favorisce il fenomeno della nucleazione. Si apprezza infatti un'alta frequenza nei mesi primaverili ed estivi (Bodor et al, 2020). Inoltre, si può constatare come siano presenti anche delle variazioni settimanali dovute alla riduzione di precursori nel fine settimana. Il fenomeno della condensazione e dell'accrescimento dei nuclei sono invece influenzati da una riduzione della temperatura. Sono perciò favoriti nei periodi mediamene più freddi.

5. OSSIDI DI AZOTO E OZONO TROPOSFERICO

Gli ossidi di azoto e l'ozono rappresentano, insieme al materiale particolato, i principali contaminanti atmosferici riguardo gli effetti sulla salute dell'uomo e degli ecosistemi. Inoltre, rivestono un duplice ruolo poiché sono anche alla base dei processi di formazione di smog fotochimico (Seinfeld et al, 2006). Proprio insieme al particolato, tali inquinanti saranno monitorati dall'AQ-Module del Moving Lab: un laboratorio mobile di monitoraggio degli inquinanti atmosferici di cui si parlerà approfonditamente nel Capitolo 6. All'interno di questo capitolo verranno trattati i principali aspetti dei due inquinanti in relazione alla loro natura ed alle relazioni che li condizionano.

5.1 Ossidi di Azoto

Gli ossidi di azoto, NO ed NO₂ sono tra le più importanti molecole presenti in atmosfera per capacità di influenzarne i processi chimici. Le sorgenti antropiche predominanti di NO_x sono la combustione di combustibili fossili, la combustione di biomassa ed il comparto dell'agricoltura. Invece, le sorgenti che immettono naturalmente ossidi di azoto in atmosfera sono l'azione biologica dei microrganismi, le attività vulcaniche ed i fenomeni temporaleschi con presenza di fulmini. (SNPA, 2020)

Gli ossidi di azoto immessi in atmosfera subiscono delle trasformazioni ed interagiscono con altre molecole attraverso diversi cicli, ciascuno composto da diverse reazioni chimiche. Alcune di queste sono riassunte nella Figura 5.1. L'azoto viene rimosso dall'atmosfera attraverso la deposizione umida o la deposizione secca delle particelle. Uno dei principali processi di rimozione degli ossidi di azoto è la deposizione acida, la quale avviene ad opera della deposizione di acido nitrico, formato dalla reazione tra il diossido di azoto e lo ione ossidrilico (Anderson et al, 2015; UniPr, 2017).

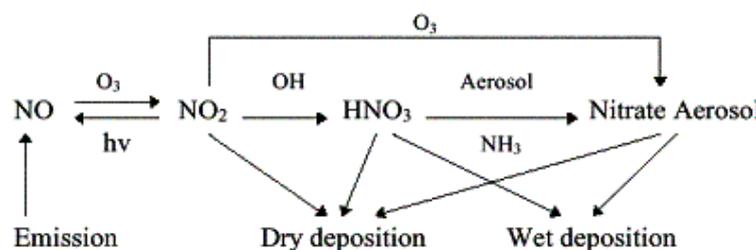


Figura 5.1: Dinamiche di trasformazione e rimozione dell'azoto atmosferico (UniPr, 2017)

Gli ossidi di azoto, così come l'ammoniaca, sono responsabili di molti fenomeni di deterioramento degli ecosistemi terrestri ed acquatici. Questi sono infatti alla base del processo di eutrofizzazione, dovuto all'arricchimento delle concentrazioni di azoto e fosforo in acqua; e di acidificazione, dovuto alla formazione di acido nitrico in atmosfera e dalla sua deposizione al suolo.

Le concentrazioni tipiche di NO_x oscillano tra 5 e 20 ppb in zone urbane e corrispondono circa a 1 ppb in aree rurali (Grundstrom et al. 2015) Come si vedrà nel §5.3, la presenza di ossidi di azoto in atmosfera influenza fortemente i processi di formazione di ozono troposferico.

5.2 Ozono troposferico

L'ozono è un gas ossidante, estremamente reattivo, che viene naturalmente prodotto dai processi chimici atmosferici. L'ozono si rende essenziale, alle quote della stratosfera, per la schermatura delle radiazioni solari dannose per l'uomo e per la vita sulla terra. Allo stesso tempo, l'ozono presente all'interno della troposfera è dannoso alla salute umana, essendo all'origine di patologie dell'apparato respiratorio.

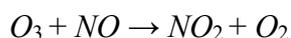
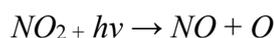
Come il black carbon, l'ozono produce un gravoso impatto sul clima e sul riscaldamento globale nel breve periodo. In particolare, il GWP_{100} dell'ozono si attesta a valori compresi tra 918 e 2022. L'effetto a cento anni è tuttavia remoto, vista l'elevata reattività dello stesso. Stime maggiormente attendibili invece indicano GWP_{20} compreso nell'intervallo 62-69 (Veldres et al, 2013). Gli effetti dell'ozono sui cambiamenti climatici non si limitano al suo elevato potenziale ad effetto serra. L'ozono troposferico riduce la capacità di assorbimento della CO_2 a parte della vegetazione, andando a pregiudicarne anche l'assetto della composizione della stessa nelle fasi di fioritura e produzione di semi. Inoltre, il problema viene amplificato dalle variazioni delle condizioni climatiche e dall'aumento delle concentrazioni di CO_2 che modificano la stessa risposta della vegetazione all'ozono. (EEA)

La produzione di ozono troposferico avviene per mezzo di una reazione fotochimica alla quale prendono parte diversi inquinanti presenti nella troposfera stessa, di natura antropica o naturale. In particolare, condizione necessaria per la formazione di ozono è la presenza di tre componenti:

- Radiazione solare: permette la formazione di radicali in atmosfera con elevato potere reattivo, derivanti dalla disgregazione di molecole ivi presenti;
- NO_x: Emessi sotto forma di NO e successivamente ossidati a NO₂ per mezzo di reazioni estremamente veloci;
- Idrocarburi: emessi prevalentemente da sorgenti antropiche di combustione, i composti maggiormente presenti sono il CH₄ e CO.

5.3 Ruolo degli ossidi di azoto nella formazione di ozono troposferico

Sulla base dei tre componenti sopra citati si verifica la realizzazione e la regolazione del ciclo fotostazionario dell'ozono e degli ossidi di azoto. Tale ciclo è alla base dei rapporti reciproci che ci sono tra questi inquinanti e del processo di formazione di ozono troposferico. Si compone delle tre reazioni di seguito esposte:



Queste reazioni riassumono la formazione e la distruzione di una molecola di NO₂ con la produzione di una di ozono. Nello specifico, quando una molecola di NO₂ viene colpita da una radiazione elettromagnetica avente contenuto energetico sufficientemente elevato, si scinde in una molecola di NO ed un atomo di ossigeno. Quest'ultimo accoppia il suo elettrone solitario con una molecola di ossigeno, formando una molecola di ozono (seconda reazione). Infine, l'ozono prodotto reagirà con le molecole di NO prodotte nella prima reazione chiudendo il ciclo e formando nuovamente una molecola di NO₂. Le tre reazioni avvengono a velocità differenti: la seconda possiede una velocità più elevata delle altre. Risulterà quindi che la concentrazione di ozono è funzione delle concentrazioni di NO ed NO₂. La concentrazione di ozono sarà direttamente proporzionale alla concentrazione di NO₂ ed inversamente proporzionale alla concentrazione di NO, come espresso nella relazione seguente. I coefficienti *j* e *k* rappresentano la cinetica di reazione rispettivamente della prima e della terza reazione del ciclo fotostazionario (Seinfeld et al, 2006; Han et al, 2011).

$$[O_3] = \frac{j_2[NO_2]}{k_3NO} \quad (4.1)$$

In assenza di NO_2 sarà inibita la formazione di ossigeno atomico, quindi la produzione di ozono. Al contrario, per alte concentrazioni di NO_2 in atmosfera sarà possibile apprezzare alte concentrazioni di ozono. Generalmente, le concentrazioni di NO in atmosfera sono maggiori delle concentrazioni di NO_2 . Tuttavia, il loro rapporto, quindi la concentrazione di ozono in troposfera, viene fortemente influenzato dalla presenza di radiazione solare.

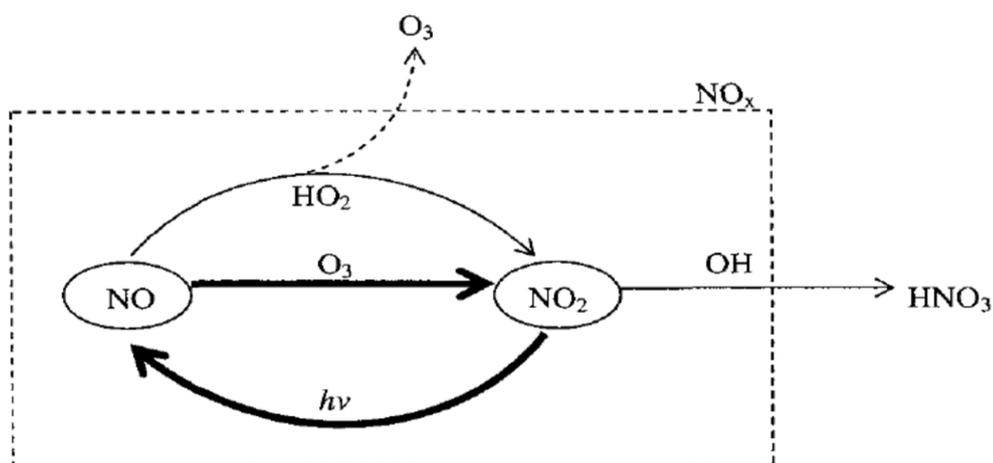


Figura 5.2: Ciclo fotostazionario di ozono e ossidi di azoto (Seinfeld et al., 2006)

La notte, in assenza di radiazione solare, non avviene la fotolisi. Le molecole di NO reagiranno velocemente e fino all'esaurimento con le molecole di ozono per la formazione di NO_2 che permarrà in atmosfera fino al giorno successivo senza subire ulteriori reazioni di fotochimiche. Sebbene il rapporto NO_2/NO sia elevato, la concentrazione di ozono viene ridotta per la conversione di NO in NO_2 . Al contrario, durante le ore solari si manifestano le reazioni fotochimiche ed avviene l'inverso di quanto accaduto durante la notte: si attiva il ciclo che ha come risultato la rottura delle molecole di NO_2 a favore dell' NO e la formazione di ozono. (Seinfeld et al., 2006)

Il rapporto NO_2/NO varia con la temperatura. In particolare, si ha una riduzione del rapporto con la riduzione della temperatura. Alla quota del suolo si avrà dunque una concentrazione di ozono maggiore rispetto alla quota limite del livello troposferico. Dato che gli ossidi di azoto sono fondamentali per la produzione di ozono, essi possono essere visti come un catalizzatore per la sua produzione. L'efficienza di produzione di ozono si misura con il parametro *OPE*, *Ozone Production Efficiency*, che è funzione della concentrazione di NO_x . (Veldres et al, 2014).

$$OPE = \frac{P_{O_3}}{R_{NO_x}} = \frac{O_3 \text{ production}}{NO_x \text{ removal}} \quad (4.2)$$

L'*OPE* assume valori molto elevati per basse concentrazioni di NO_x . Al crescere di quest'ultime l'*OPE* man mano decresce fino ad avere valore nullo. Questo si verifica poiché all'aumentare della concentrazione di ossidi di azoto si ha una rimozione maggiormente efficiente dell'ozono, dovuta alla reazione che il diossido di azoto ha con lo ione ossidrilico per la formazione dell'acido nitrico. Con la trasformazione in acido, l' NO_2 esce dal ciclo foto stazionario e non contribuisce alla produzione di ozono.

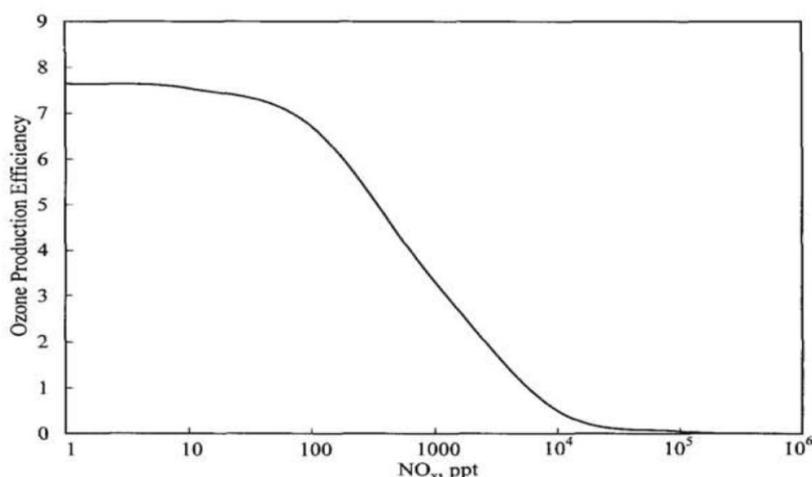


Figura 5.3: Variazione dell'efficienza di produzione di ozono in funzione della concentrazione di NO_x (Seinfeld et al., 2006)

L'*Ozone Isoleth Diagram* rappresenta la variazione di produzione di ozono in funzione delle quantità iniziali di VOC ed NO_x . Le curve interne al diagramma rappresentano le linee isoconcentrazione di ozono, in funzione delle concentrazioni di composti organici volatili e ossidi di azoto. Le curve sono state ottenute a seguito di diverse simulazioni misurando l'influenza del rapporto VOC/ NO_x sulla concentrazione di ozono come risultato della competizione tra i composti organici volatili e gli ossidi di azoto a reagire con gli ioni ossidrilici. (Seinfeld et al., 2006)

La linea orizzontale raffigurata in Figura 5.4 separa le due principali regioni del diagramma: la parte in basso è la zona a NO_x limitante mentre la parte al di sopra della linea è la zona a NO_x saturo. Nella regione bassa del grafico si ha una sostanziale invariabilità della concentrazione di ozono in funzione della concentrazione di VOC. Al contrario, nella regione alta del grafico si ha una grossa influenza della concentrazione di

VOC sulla concentrazione di ozono. Inoltre, sempre in tale zona, si ha, a parità di VOC, una riduzione della concentrazione di ozono all'aumentare della concentrazione di NO_x e dovuta alla deposizione acida di questi ultimi.

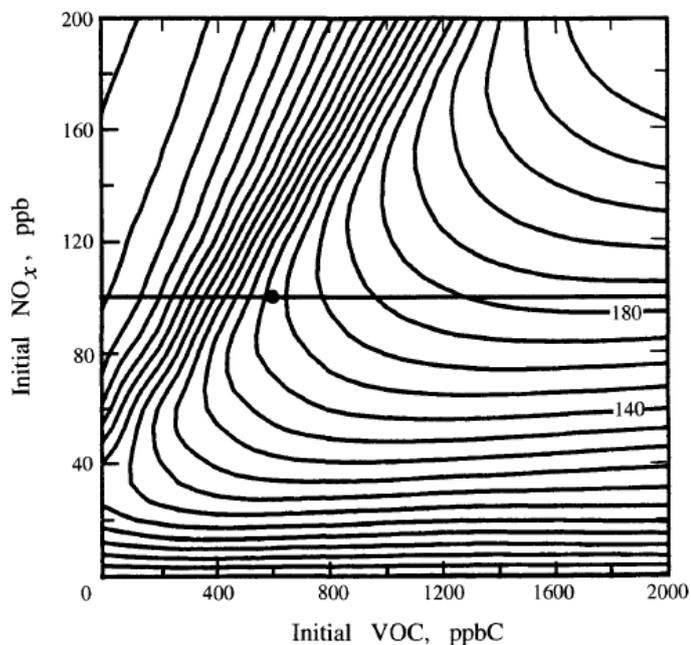


Figura 5.4: Ozone isopleth dyagram (Seinfeld et al., 2006).

Attraverso tale grafico è possibile affermare che la produzione di ozono è influenzata in misura maggiore dalla concentrazione di NO_x in atmosfera rispetto che alla concentrazione dei VOC, ragion per cui i primi vengono considerati i principali agenti precursori dell'ozono troposferico.

6. CC-LAB: STRUMENTAZIONI PER IL MONITORAGGIO DEGLI INQUINANTI

Il progetto Climate Change Lab, di seguito CC-Lab, ha l'obiettivo di attivare un polo di ricerca nell'ambito dei cambiamenti climatici. Si incardina all'interno del programma di finanziamento "Dipartimenti d'eccellenza" bandito dal MIUR per il quinquennio 2018-2022, di cui il Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente, il Territorio e le Infrastrutture del Politecnico di Torino (DIATI) è risultato vincitore. Il **CC-Lab** vede la convergenza delle energie di vari gruppi di ricerca per l'approfondimento delle tematiche riguardanti lo sviluppo di tecnologie per l'assorbimento dell'anidride carbonica e la mitigazione dell'effetto serra come tetti e pareti verdi attraverso il **CC-Green-Roof-Lab**, la creazione di un laboratorio in grotta per lo studio del paleoclima con il **CC-Paleo-Lab**, lo studio dell'evoluzione delle masse glaciali con il **CC-Glacier-Lab**, ed infine il controllo e il monitoraggio degli effetti del cambiamento climatico attraverso il **CC-Moving-Lab**. Il **CC-Core-Lab** sarà la centrale operativa per il controllo, l'elaborazione e la diffusione dei dati che confluiscono dagli alti laboratori (Diati, Website 2020).

Verranno illustrati nel paragrafo successivo i principali obiettivi del CC Moving Lab, la sua strutturazione e la strumentazione adibita al monitoraggio della qualità dell'aria sull'Air Quality Module. Inoltre, verranno anche illustrate le principali caratteristiche degli strumenti di monitoraggio della qualità dell'aria siti presso il CC Green Roof Lab.

6.1 CC-Moving-Lab: Air Quality Module

Il CC Moving Lab si compone da un VAN e da un carrello volto al monitoraggio della qualità dell'aria, detto AQ Module. Il Van è un laboratorio da campo sul quale installare la sensoristica per l'acquisizione in movimento e per la realizzazione di campagne topografiche e idrauliche, con la prospettiva di intervenire prontamente sui luoghi ove si verificano calamità naturali attraverso la misurazione dei parametri delle principali matrici ambientali.

Il VAN è tuttavia anche un mezzo di trasporto dell'AQ Module, ovvero di un rimorchio dotato di opportuna strumentazione e non motorizzato, che si pone l'obiettivo di valutare l'inquinamento atmosferico e le condizioni ambientali. Lo scopo dell'AQ Module è quello di effettuare delle campagne di misura a lungo termine in luoghi non coperti dalla rete di

monitoraggio di ARPA oppure delle campagne brevi e mirate al monitoraggio di situazioni emergenziali quali incendi o incidenti industriali.

Punto di forza dell'AQ Module è la possibilità di monitorare anche punti non serviti dalla rete elettrica poiché è caratterizzato da autonomia di alimentazione grazie ad un sistema di pannelli fotovoltaici ed accumulatori (Bo, 2020).



Figura 6.1: Configurazione esterna CC Moving Lab nelle parti VAN e AQ-Module [Diati Website]

I principali inquinanti atmosferici che saranno monitorati dalle strumentazioni installate sull'AQ Module sono il materiale particolato nelle frazioni PM_{2.5}, PM₁₀, PTS, gli ossidi di azoto nelle frazioni NO_x, ed NO, ed infine O₃. Future possibili implementazioni della strumentazione verteranno sul monitoraggio di CO, SO₂ ed NH₃.

La scelta della strumentazione installata sull'AQ Module per la misurazione dei parametri sopra indicati è stata oggetto di precedenti lavori del gruppo di ricerca 'Sicurezza Ambientale' e nell'ambito della tesi di dottorato dell'Ing. Matteo Bo. Gli strumenti installati sono:

- Davis Vantage Pro2 per la misurazione dei principali parametri meteorologici
- Comde Derenda APM-2: analizzatore per la misurazione di PM_{2.5} e PM₁₀;
- Serinus40 NO_x: analizzatore per la misurazione delle concentrazioni di NO_x;
- Serinus10 O₃: analizzatore per la misurazione delle concentrazioni di ozono;
- Sonda di campionamento per il prelievo del flusso d'aria da inviare ai due analizzatori precedenti;
- MicroPNS LV16: campionatore per le polveri totali sospese e le frazioni PM 2.5 e PM₁₀;

Oggetto dei prossimi paragrafi è illustrare le principali caratteristiche di ciascuno strumento, nonché le prerogative di campionamento e misurazione. Si vuole inoltre far luce sui principali aspetti tecnici emersi in fase di accensione degli strumenti in merito al funzionamento ed alla corretta allocazione all'interno dell'AQ-Module.

La scelta della stazione meteo Davis Vantage Pro2 e dell'analizzatore Comde Derenda APM-2 è stata effettuata sulla base di una conoscenza approfondita degli strumenti. (Formisano, 2018). Infatti, tali strumenti sono situati dalla fine del 2018 presso il CC-Green-Roof-Lab, laboratorio fisso dedicato alla misurazioni delle concentrazioni di materiale particolato presso il Politecnico di Torino. Le caratteristiche di tali strumenti saranno pertanto approfondite all'interno del §6.2 CC-Green-Roof-Lab.

6.1.1 Campionatore LVS 16

Il MicroPNS LVS16 è un campionatore di particelle solide disperse in aria. È costituito da una pompa attraverso la quale viene prelevato il campione di aria. La portata è variabile fino ad un massimo di 2.3 m³/h per mezzo di un regolatore di flusso controllato dal microcomputer. La raccolta del particolato avviene grazie ad una membrana standard avente diametro pari a 47 mm. La raccolta è di tipo sequenziale e consente di separare le particelle in base alle loro dimensioni in funzione della testa di campionamento utilizzata. I dati rilevati si riferiscono al PM10, PM2.5 e TSP (MCZ, Instruction Manual).

Il campionatore LVS16 è dotato di un set di sensori volti a misurare la temperatura e pressione esterna, utili alla normalizzazione del dato in fase di campionamento. I sensori sono schermati e vengono applicati solamente in fase di operatività dello strumento. È necessaria la loro rimozione durante la movimentazione del carrello.

Il tubo di campionamento è installato nella parte sommitale del campionatore. Viene fatto passare attraverso il foro presente nel rack e giunge sino alla sede della membrana ove si depositano le polveri. Il tubo di campionamento non necessita di uno strato coibentante poiché è dotato di una camicia che si applica al tubo stesso attraverso degli o-ring. Al di sopra del tubo di campionamento viene inserita la testa di campionamento, selettiva per la frazione di materiale che si vuole misurare. Viene inoltre operato un riscaldamento del flusso d'aria in ingresso per eliminare la presenza o la formazione di condensa nel campione che potrebbe generare interferenze con lo strumento e falsare i risultati dell'analisi.



Figura 6.2: Sequenzial Particulate sampler LVS16 MCZ Umwelttechnik

La parte interna superiore, illustrata in Figura 6.3 è dedicata allo stoccaggio dei filtri puliti e di quelli utilizzati per il campionamento. Sulla parte destra è presente un vano termoisolante che accoglie questi ultimi. Tale vano sarà tenuto ad una temperatura costante come richiesto dalla normativa vigente. Sulla parte sinistra sarà invece presente il portafiltri contenente i filtri che verranno progressivamente utilizzati per le operazioni di campionamento.



Figura 6.3: Dettaglio dell'LVS16. Sulla destra è posizionata la camera di stoccaggio dei filtri usati; sulla sinistra sono posti nel portafiltri i filtri vergini che verranno prelevati per il campionamento

Il portafiltri può ospitare fino a 16 filtri (MCZ, Instruction Manual). Effettuando un campionamento al giorno sarà possibile avere un'autonomia di 16 giorni. Successivamente sarà necessario inserire i nuovi filtri per garantire il corretto funzionamento dello strumento e la prosecuzione delle analisi.

Il trasferimento dei dati avviene attraverso chiavetta USB oppure attraverso porta RS232. La lettura dei dati avviene per mezzo di apposito software. Lo strumento sarà collegato al datalogger che riceverà anche i dati di tutti gli altri campionatori ed analizzatori.

Il campionatore sarà posto al di fuori dell'AQ Module su un pianale appositamente costituito e rialzato da terra di circa un metro. Il camino e la testa di campionamento seppure estesi fino ad una quota maggiore di quella dei pannelli solari posti al di sopra del tetto, non interferiscono con essi.

6.1.2 Sonda di campionamento

La sonda di campionamento per inquinanti gassosi è volta a campionare un prefissato volume di aria e a distribuirlo ai diversi analizzatori ad essa collegati. Consiste in un sistema di campionamento integrato per tutti gli analizzatori Serinus10 e Serinus40, permettendo il prelievo di un campione in un punto fisso ed univoco per tutti gli analizzatori. La sonda verrà posizionata esternamente al carrello, sul passaruota sinistro posteriore (Bo, 2020). Sarà protetta dalle intemperie atmosferiche e da eventi meteorici attraverso la creazione di una cabina nel medesimo posto.



Figura 6.4: Sonda di campionamento, dettaglio sul manifold e sul preriscaldatore del flusso d'aria [SARTEC]

La sonda si compone di una testa di aspirazione, un sistema di riscaldamento, un tubo di campionamento, un sistema di aspirazione ed un sistema di distribuzione.

La testa di aspirazione è posta all'estremità del tubo di campionamento ed è fissata ad esso mediante due crociere. È posizionata esternamente cabina di protezione ed è dotata di sistema di copertura per la protezione da eventi meteorici ed eventuali interferenze esterne.

Il tubo di campionamento è la tubazione attraverso la quale passa il flusso d'aria campionata per giungere al sistema di distribuzione manifold. È necessario evitare l'interazione tra il materiale di cui si costituisce la tubazione con il flusso d'aria, inibendo l'eventuale assorbimento di inquinanti sulla sua superficie. Per questo motivo la tubazione è interamente costituita in PTFE. Il tubo sarà collegato sull'estremità superiore alla testa di campionamento, mentre nella parte inferiore sarà collegato ad una ventola di aspirazione. Sul tubo stesso, nella parte inferiore, è inoltre installato il manifold per il collegamento con gli analizzatori ed il sistema di riscaldamento del flusso d'aria. Attraverso una doppia flangia la tubazione fuoriesce dalla cabina di protezione e si collega alla testa di aspirazione.

Il sistema di riscaldamento della sonda ha l'obiettivo di scaldare il flusso di aria campionata in ingresso in modo tale che la sua temperatura giunga agli analizzatori con un valore maggiore della temperatura di rugiada. Lo scopo è quello di eliminare la condensa presente in aria ed evitare la formazione di nuova condensa che potrebbe danneggiare gli analizzatori con i quali interferisce. La temperatura di riscaldamento varia in funzione della temperatura esterna e dell'umidità esterna. A pari condizioni di umidità, all'aumentare della temperatura esterna aumenta il punto di rugiada, quindi la temperatura di riscaldamento.

Il sistema di distribuzione del campione segue il tubo di campionamento ed è costituito da un manifold avente dodici canali. Il manifold è posto nella parte bassa della sonda. Viene applicato tra la ventola di aspirazione (posizionata all'estremità della sonda) e il pezzo di tubazione alla quale viene effettuato il preriscaldamento del flusso d'aria.

La ventola di aspirazione è posta sull'estremità inferiore del tubo di campionamento, al di fuori della cabina di protezione. Grazie alla sua attività permette l'ingresso di aria nella

testa di aspirazione. È dotata di un rivestimento e, nei periodi di non operatività o di movimentazione dell'AQ Module verrà isolata attraverso l'applicazione di un tappo di protezione.



Figura 6.5: Attività di prova del posizionamento della sonda di campionamento sul passaruota sinistro del carrello.

L'altezza complessiva della sonda, comprendendo anche la lunghezza del manifold e della ventola di aspirazione, è pari a 2.40 m. Il passaruota è sito ad una quota dal piano campagna pari a 0.5m. Questo permette di raggiungere complessivamente un'altezza inferiore a 3 m dal piano campagna, rientrando all'interno dei requisiti di cui al codice della strada.

6.1.3 SERINUS10 O₃ Analyser

Il Seinus 10 ozono analyser monitora la concentrazione di ozono troposferico valutando l'assorbimento dei raggi UV per mezzo dell'ozono all'interno di un tubo di assorbimento.

L'Ozono è capace di assorbire la radiazione UV. In particolare, assorbe in modo maggiormente efficiente quella avente lunghezza d'onda pari a 254 nm. Un campione di aria prelevato dalla bocca di campionamento passa nella cella di misurazione, nonché tubo di assorbimento. Il campione viene preliminarmente fatto passare all'interno di un filtro in teflon di diametro 47 mm, volto ad eliminare le particelle solide aventi diametro maggiore di 5 micron che potrebbero interferire con la misurazione. All'interno della

cella di misurazione passa un singolo raggio di radiazione ultravioletta prodotto da una lampada a vapori di mercurio. L'ozono tenderà ad assorbire la radiazione evitando che essa raggiunga il fotodiodo che è volto alla registrazione delle radiazioni UV non assorbite dall'ozono (Ecotech, Serinus10). L'intensità del segnale UV che viene registrato è quindi proporzionale alla quantità di radiazione UV che viene assorbita dall'ozono. Perciò, facendo riferimento alla legge di Lambert-Beer, è possibile risalire alla concentrazione di ozono.

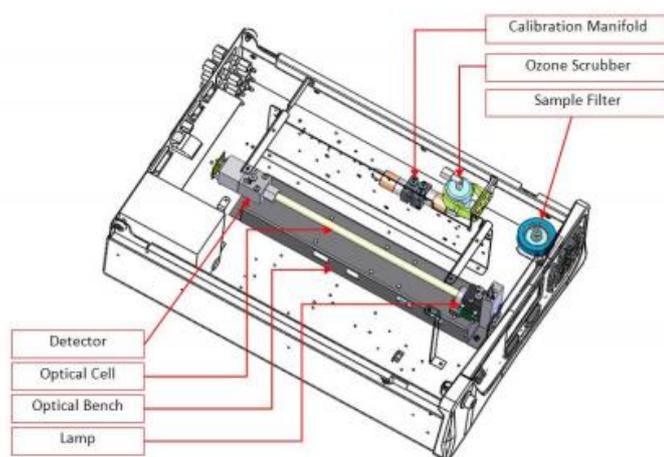


Figura 6.6: Schematizzazione della struttura interna del Serinus10 ozone analyser con dettaglio della componentistica. [Ecotech]

Per quanto la tecnica possa sembrare semplice e lineare, vi sono importati problematiche da considerare per giungere ad un dato corretto e realmente riferito alla concentrazione di ozono. In particolare, vi sono altre sostanze comunemente presenti in atmosfera che assorbono radiazione ultravioletta con lunghezza d'onda 254nm. Tra le altre, possiamo trovare SO₂ ed i composti aromatici. Per eliminare la loro interferenza viene realizzato un secondo ciclo di misurazione. L'aria prelevata viene fatta passare attraverso uno scrubber a ozono, nel quale viene eliminato l'ozono e viene consentita la progressione delle altre particelle all'interno dell'aria atmosferica. Lo scrubber usa diossido di manganese MnO₂ che distrugge selettivamente le molecole di ozono lasciando illese le molecole degli agenti interferenti. Viene quindi misurato l'indice di assorbimento di queste particelle ed il segnale ad esso correlato, il quale sarà sottratto dal segnale di misurazione del campione complessivo rendendo possibile l'eliminazione dell'effetto dei gas interferenti.



Figura 6.7: Vista dall'alto della struttura interna del Serinus10 ozone analyser.

Lo strumento possiede due filtri di protezione dal particolato atmosferico che, oltre ad interferire con la misurazione dell'ozono, potrebbe danneggiarlo. I filtri sono posti in parallelo e vengono utilizzati con alternanza. Hanno una durata di circa due settimane ciascuno. La verifica della loro integrità, nonché la loro sostituzione sarà oggetto della manutenzione ordinaria dello strumento.

Il range di misurazione della concentrazione di O_3 va da 0 a 20 ppm. La concentrazione viene processata in mg/m^3 , $\mu g/m^3$, ppm, ppb. La risoluzione del dato è di 0.5 ppb, mentre l'accuratezza è pari a 0.5 ppb. Il range di temperatura ottimale di operatività oscilla da 0 a 40°C. Il trasferimento dei dati raccolti ed elaborati avviene mediante porta RS232, chiavetta USB, connessione Ethernet TCP/IP oppure via Bluetooth. (Ecotech, Serinus10).



Figura 6.8: Vista frontale e vista posteriore del Serinus10 ozone analyser

Sul retro dello strumento sono presenti diverse porte predisposte per i collegamenti pneumatici. In particolare, si ha la porta Sample adibita al prelievo del campione,

Calibration per la calibrazione, Exhaust dalla quale escono i gas esausti, background air per il prelievo di aria circostante.

Seppur dotato di una pompa interna, lo strumento sarà collegato ad una pompa esterna per il prelievo del campione d'aria. Pertanto, saranno necessarie delle modifiche hardware e software ad opera del costruttore per la disabilitazione della pompa interna e l'installazione della pompa esterna.

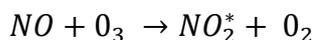
Il Serinus10 ozone analyser sarà montato sull'AQ Module all'interno di un apposito rack che conterrà anche il serinus40 nitrogen oxides analyser. Per evitare interferenze tra i due strumenti, nonché tra i flussi di aria campionata in ingresso e gli esausti in uscita, il Serinus10 sarà posto al di sopra del Serinus40. Entrambi gli strumenti installati su guide che permetteranno una loro agevole estrazione. Grazie a quest'ultima sarà possibile eseguire la manutenzione ordinaria dello strumento senza la completa rimozione dal rack.

6.1.4 SERNIUS 40 NO_x Analyser

Serinus 40 è uno strumento utilizzato per la misurazione della concentrazione degli ossidi di azoto in atmosfera. La misurazione avviene grazie al metodo della chemiluminescenza in fase gassosa (Ecotech, Serinus40).

L'aria, preliminarmente filtrata attraverso filtri in teflon di diametro pari a 47 mm per l'eliminazione di particelle di grandi dimensioni, entra nella cella di reazione attraverso due percorsi alternati che sanciscono i canali dei NO ed NO_x.

Nel primo percorso, l'NO atmosferico reagisce con ozono secondo la reazione rappresentata di seguito.



Nel secondo percorso il flusso passa attraverso due elementi: un delay loop ed un convertitore da NO₂ a NO. Il delay loop è un circuito di ritardo del flusso costituito da una bobina. Il ritardo si mostra fondamentale nella suddivisione dei due flussi e nella misurazione sequenziale di NO ed NO_x. Nel dettaglio, il campione di gas contenente NO_x viene prelevato contemporaneamente a quello contenente NO, ma viene misurato successivamente ad esso nella medesima cella di reazione. Il convertitore da NO₂ a NO esercita la conversione del gas facendo avvenire una reazione di catalizzazione a temperature non inferiori a 325°C. Tale flusso quindi raggiunge il precedente nella cella

di reazione, dove viene calcolata la concentrazione degli NO_x , nonché il valore combinato di concentrazione di NO e NO_2 . La concentrazione di NO_2 viene calcolata sottraendo la concentrazione di NO a quella degli NO_x misurata.

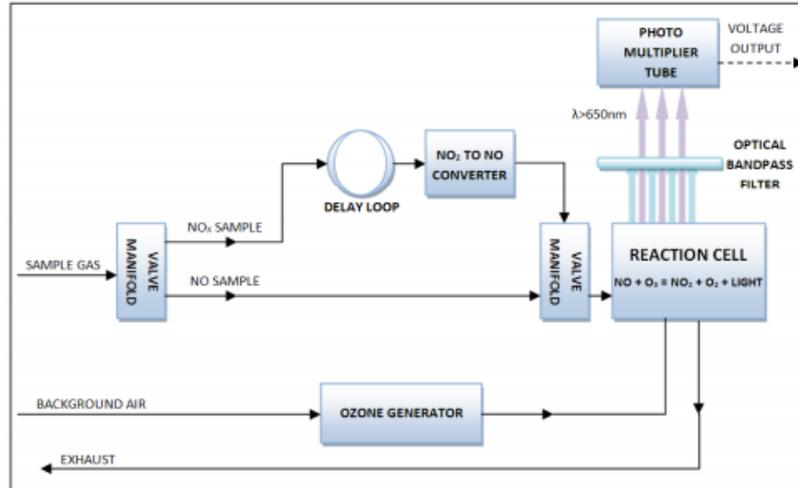


Figura 6.9: Diagramma di flusso del processo di reazione e misura di NO ed NOx. [Ecotech]

L'ozono introdotto nella cella di reazione viene generato per mezzo di un generatore di ozono interno al macchinario. Nel generatore di ozono viene aspirata aria secca e lasciata passare in un tubo di scarica ove viene ionizzata da un elettrodo ad alta tensione. La ionizzazione produce la trasformazione di tre molecole di ossigeno in due molecole di ozono. La portata di ozono è proporzionale all'energia inviata al tubo di scarica. La concentrazione può arrivare ad un massimo di 8000 ppm (Ecotech, Serinus40).

La misurazione della concentrazione di NO ed NO_x avviene grazie al rilascio di energia durante la reazione che tali molecole hanno con l'ozono. L'energia è rilasciata sotto forma di radiazione chemiluminescente che viene filtrata da un filtro passabanda (costruito per lasciar passare solamente lunghezze d'onda maggiori di 665 nm), quindi rilevata al tubo fotomoltiplicatore. La radiazione chemiluminescente rilevata è direttamente proporzionale al contenuto di NO nel campione. Per ridurre il quantitativo di rumore al fotomoltiplicatore è necessario che la temperatura interna sia tenuta costante ad un valore di 13°C , per mezzo di un apposito refrigeratore. Il filtro digitale è capace di fornire la risposta in tempo reale e di ridurre il rumore per la tipologia di segnale che viene rilevato agli analizzatori, depurando il risultato della misurazione.

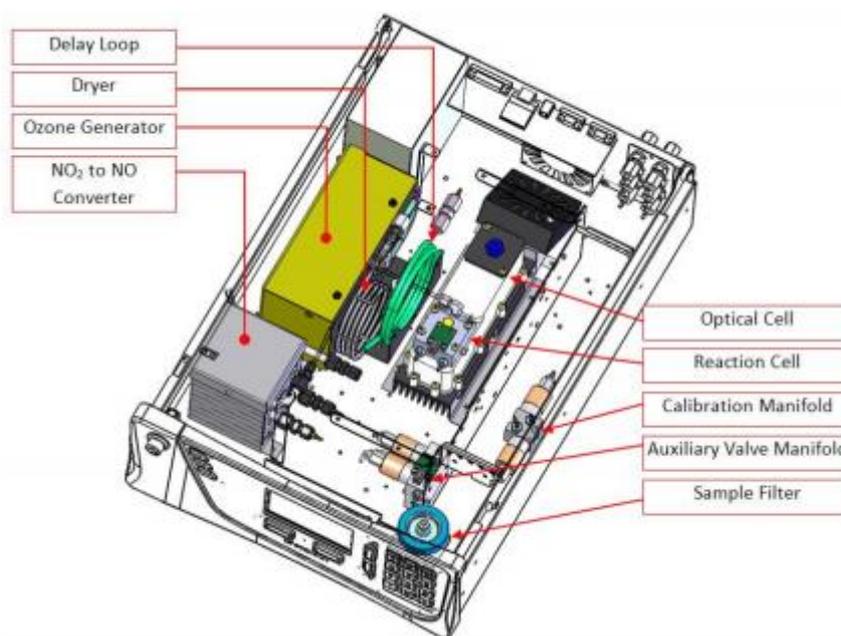


Figura 6.10: Schematizzazione della struttura interna del Serinus40 NOx analyser con dettaglio della componentistica. [Ecotech]

Lo strumento possiede due filtri di protezione dal particolato atmosferico che, oltre ad interferire con la misurazione degli ossidi di azoto, potrebbero danneggiare lo strumento. I filtri sono posti in parallelo e vengono utilizzati con alternanza. Hanno una durata di circa due settimane ciascuno. La verifica della loro integrità, nonché la loro sostituzione sarà oggetto della manutenzione ordinaria dello strumento.

Il range di misurazione della concentrazione di NO ed NO_x va da 0 a 20 ppm. La concentrazione viene processata in mg/m³, µg/m³, ppm, ppb. La risoluzione del dato è di 0.2 ppb, mentre l'accuratezza è pari a 0.4 ppb. Il range di temperatura ottimale di operatività oscilla da 0 a 40°C. Il trasferimento dei dati raccolti ed elaborati avviene mediante porta RS232, chiavetta USB, connessione Ethernet TCP/IP oppure via Bluetooth (Ecotech, Serinus40).

Sul retro dello strumento sono presenti diverse porte predisposte per i collegamenti pneumatici. In particolare, si ha la porta *Sample* adibita al prelievo del campione, *Calibration* per la calibrazione, *Exhaust* dalla quale escono i gas esausti, *Background Air* per il prelievo di aria circostante.

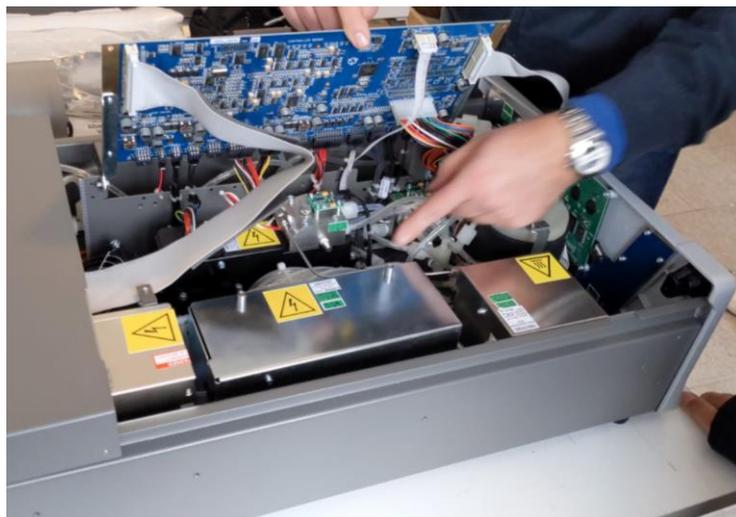


Figura 6.11: Struttura interna del serinus40 NOx analyser

La porta *Sample* sarà collegata direttamente al manifold della tubazione di campionamento mediante una tubazione in teflon, mentre la porta *Exhaust* sarà collegata all'*inlet* pompa esterna, come mostrato in Figura 6.12. Lo scarico della pompa viene smaltito presso l'esterno dell'AQ Module.

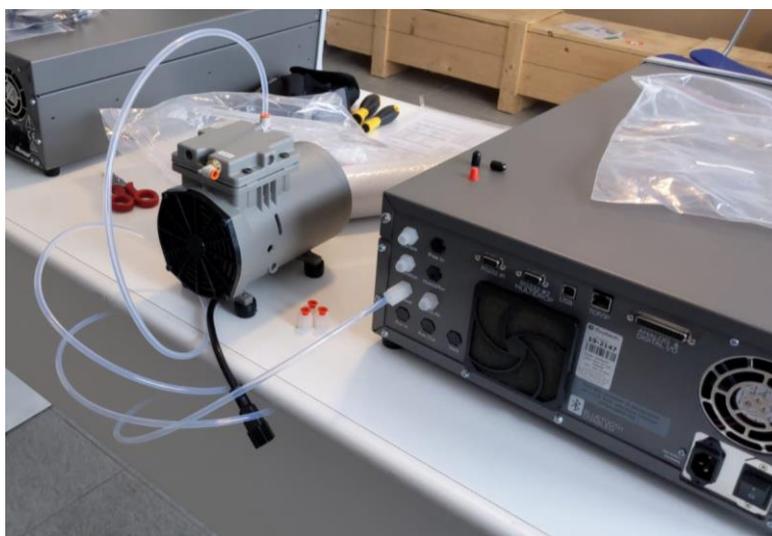


Figura 6.12: Collegamento della porta degli esausti alla pompa di campionamento esterna.

Come per il Serinus10, anche il Serinus40 sarà installato all'interno dell'AQ Module custodito da un rack. Lo strumento verrà posto su delle guide che ne consentono lo scorrimento verso l'esterno. Tale configurazione facilita le operazioni di manutenzione ordinaria evitando l'estrazione dello strumento.

6.2 CC-Green-Roof-Lab

Il CC Green-Roof Lab è un laboratorio a cielo aperto sito all'interno del Politecnico di Torino. Mira, tra le altre cose, allo studio di tecnologie basate su tetti, pareti e superfici verdi, e sulla loro capacità di assorbire CO₂ e sulle potenzialità di essere uno strumento di adattamento ai cambiamenti climatici. Il Green-Roof Lab viene anche utilizzato come base per il monitoraggio dei principali inquinanti atmosferici.

A partire dall'ottobre 2018 sono stati installati sul tetto del Politecnico, in adiacenza all'ingresso di c.so Castelfidardo, un analizzatore per la rilevazione delle concentrazioni di materiale particolato nelle frazioni di PM_{2.5}, PM₁₀ e PTS, il **Comde Derenda APM2**, ed una sonda meteo per il rilevamento dei principali parametri meteorologici, **Davis Vantage Pro 2**. A decorrere da dicembre 2019 è stato installato un secondo analizzatore, il **Palas Fidas 200S**, che oltre alla misura delle concentrazioni di PM_{2.5}, PM₁₀ e PTS, restituisce anche il dato di concentrazione di PM₄ e PM₁. Quest'ultimo desta particolare interesse per gli studi nell'ambito delle particelle ultrafini.

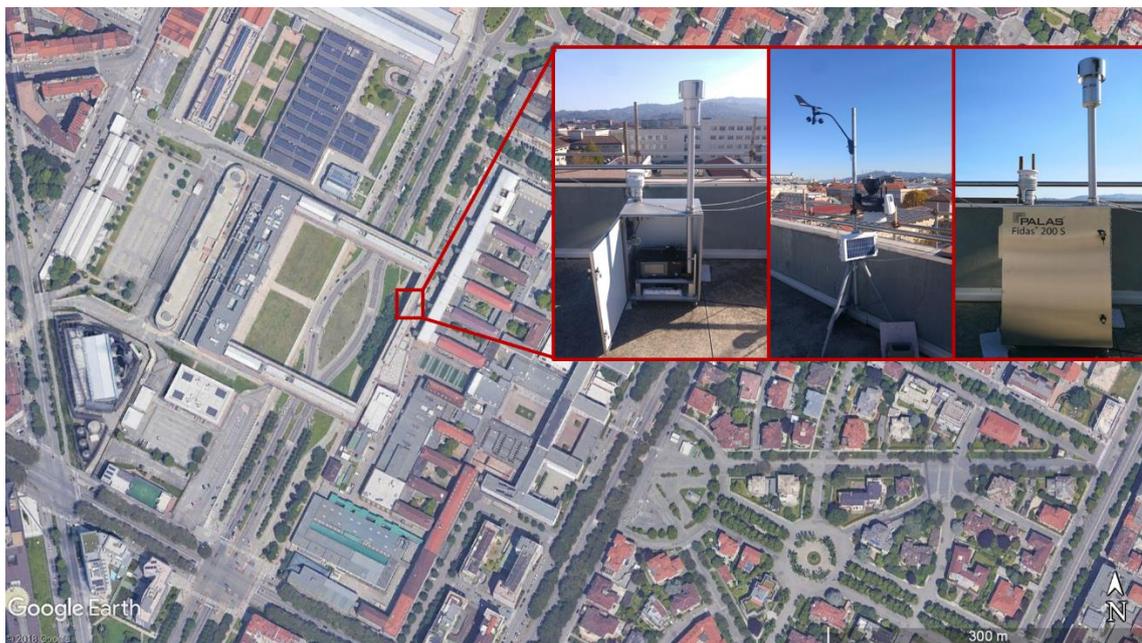


Figura 6.13: Posizionamento degli strumenti per il monitoraggio delle concentrazioni di particolato presso il Politecnico di Torino

La scelta di avere due analizzatori che, seppur diversi, si riferiscono alle stesse analisi nello stesso posto è giustificata da varie motivazioni. La ragione principale è relativa al riferimento incrociato dei dati dei due analizzatori, il quale permette di verificarne il corretto funzionamento di entrambi. Come si vedrà nel Capitolo 8, attraverso il confronto

dei dati è stato possibile identificare una inesatta rilevazione dei valori di concentrazione di PM10 da parte dell'analizzatore APM2.

Gli analizzatori sfruttano entrambi il principio di misurazione ottica e, a differenza dei campionatori gravimetrici, hanno un'elevatissima risoluzione temporale del dato. In particolare, il Fidas ha una risoluzione del minuto mentre l'APM2 ha una risoluzione di due minuti. Sebbene tali valori siano affetti da un numero di variabili elevato, quindi non rappresentativi della reale condizione di inquinamento, assumono significatività quando mediati su un periodo temporale maggiore di quindici minuti. Questi dati aprono quindi le porte allo studio di trend con dettaglio temporale orario o sub-orario, difficilmente reperibili dagli studi effettuati dagli enti pubblici. I principali trend monitorati su diverse scale temporali sono illustrati nel §9.1.

Il sito che ospita gli strumenti sopra menzionati è stato selezionato in modo da poter essere assimilato ad una condizione di fondo urbano. Seppur in adiacenza ad un grande corso, la rilevante distanza tra il suddetto, considerando la presenza di un controviale e di un tratto alberato, nonché l'ingente differenza di quota tra la strada ed il tetto della struttura, fanno sì che le rilevazioni non siano subordinate esclusivamente ai flussi di traffico, ma risentano anche delle condizioni ambientali a scala di quartiere. Questo posizionamento fa sì che i dati possano risultare rappresentativi non solo del punto di misurazione ma della situazione urbana di fondo a scala locale.

Nei paragrafi seguenti verranno illustrate le principali caratteristiche tecniche e di funzionamento della sonda meteo e degli analizzatori APM2 e Fidas.

6.2.1 Stazione meteo Davis Vantage Pro 2

La stazione meteo Davis Vantage Pro 2 ha lo scopo di monitorare e registrare dati che descrivono le condizioni meteorologiche del sito in cui è installata con frequenza oraria. Vengono monitorati molteplici parametri. I principali sono la temperatura, la pressione, l'umidità, la velocità e la direzione del vento, il contenuto radiativo solare, il tasso di pioggia e di radiazioni ultraviolette. I parametri maggiormente significativi vengono misurati e registrati in termini di valor medio, valore massimo e minimo. Inoltre, partendo da tali parametri, la stazione meteo calcola una serie di indici come l'indice di calore, l'indice di umidità e l'indice di temperatura (Davis, Instruction Manual).

La stazione meteo si compone di un anemometro, un collettore di pioggia, sensori di pressione, temperatura e umidità dell'aria installati internamente ad un dispositivo di protezione dalle radiazioni solari, sensori per le radiazioni solari e i raggi UV, pannello solare per ricarica delle batterie ed alimentazione energetica.



Figura 6.14: Stazione meteo Davis Vantage Pro 2 posta sul sito di misurazione presso il Green Roof Lab

L'anemometro registra i valori di velocità del vento e direzione del vento. Esso non viene installato necessariamente presso la centrale, ma ha la possibilità di essere installato ad una distanza massima di 12 metri, per mezzo dell'utilizzo di un cavo che lo pone in connessione alla centrale. Si compone di un timone per la misurazione della direzione del vento e di un sistema a coppette che, posto in rotazione, ne misura la velocità.

Il collettore di pioggia di cui è dotata la stazione meteo è conforme ai requisiti dell'organizzazione meteorologica mondiale. Ha la capacità di collettare la pioggia durante un evento meteorologico, su scala oraria o giornaliera, monitorando i millimetri che vengono accumulati e riportandoli all'unità di superficie. È predisposto di dissuasori per uccelli, in modo da evitare il contatto con gli stessi possa falsare le rilevazioni.

Il dispositivo possiede uno scudo passivo contro le radiazioni. La funzione ad esso spettante è la protezione dei sensori di temperatura e umidità dalle radiazioni solari e dal calore riflesso, garantendo in tal modo una corretta rilevazione dei dati. È dotato anche di

un ventilatore volto a trasferire un flusso d'aria dall'esterno verso il suo interno, ove sono posti i sensori di umidità e temperatura. Il ventilatore ha un funzionamento costante nelle 24 ore giornaliere. Il motore viene alimentato nelle ore diurne per mezzo della presenza di un pannello solare. Durante le ore notturne o nelle giornate nuvolose, l'alimentazione viene garantita da un condensatore che viene caricato durante il giorno dal pannello stesso. La centrale è dotata inoltre di sensori per il tracciamento delle radiazioni solari, per l'indice UV, la bagnatura fogliare e l'evapotraspirazione.

Tabella 6.1: Caratteristiche di misurazione dei parametri rilevati dalla stazione meteo Davis Vantage Pro2.

| | UM | Range | Risoluzione | Accuratezza |
|------------------------------|------------------|------------|-------------|-------------|
| Pressione Atmosferica | hPa | 540 ÷ 1100 | 0.1 | ±1 |
| | mmHg | 410 ÷ 820 | 0.1 | ±0.8 |
| Temperatura Esterna | °C | -45 ÷ 60 | 0.1 | ±0.5 |
| Temperatura Interna | °C | 0 ÷ 60 | 0.1 | ±0.5 |
| Temperatura Terreno | °C | -45 ÷ 65 | 0.5 | ±0.5 |
| Umidità Esterna | % | 0 ÷ 100 | 0.1 | ±5% |
| Umidità Interna | % | 0 ÷ 100 | 0.1 | ±5% |
| Umidità Terreno | cb | 0 ÷ 200 | 1 | ±4% |
| Direzione Vento | ° | 0 ÷ 359 | 1 | ±2 |
| Velocità Vento | Km/h | 0 ÷ 241 | 1 | ±3 |
| | m/s | 0 ÷ 67 | 0.5 | ±1 |
| | kt | 0 ÷ 130 | 1 | ±2 |
| Pluviometro | mm/h | 0 ÷ 999 | 0.2 | ±5% |
| | mm/d | 0 ÷ 999.8 | 0.2 | ±5% |
| | mm/y | 0 ÷ 9999 | 0.2 | ±5% |
| Radiazione Solare | W/m ² | 0 ÷ 1800 | 1 | ±5% |
| Radiazione UV | - | 0 ÷ 16 | 0.1 | ±5% |
| Bagnatura fogliare | - | 0 ÷ 15 | 1 | ±0.5 |
| Evapotraspirazione | mm | 0 ÷ 1999 | 0.1 | ±0.25 |

Nella Tabella 6.1 sono rappresentati i range di rilevamento per ciascun indice, la risoluzione e l'accuratezza del rilevatore.

I dati vengono scaricati manualmente con una periodicità mensile. Lo scarico avviene per mezzo di una porta USB su apposito computer dotato di software per la lettura. Nel §7.1 viene illustrata la struttura dei dati che la stazione produce e la struttura del codice Python realizzato per il processing dei dati.

6.2.2 Analizzatore Comde Derenda APM2

L'APM, Air Pollution Monitor, misura la concentrazione di particelle solide sospese (PM2.5 e PM10) avvalendosi dell'utilizzo di tecniche di misurazione fotometriche basate sullo scattering della luce che interagisce con le particelle. La misurazione avviene direttamente ed in continuo su campioni di aria esterna grazie all'impiego di un fotometro che emette radiazioni luminose. Queste, colpendo le particelle di materiale solido sospese, vengono diffuse (fenomeno dello scattering) e rilevate per mezzo di un foto detector. Il segnale registrato, con le opportune amplificazioni, restituisce il valore di concentrazione delle particelle in aria.



Figura 6.15: Analizzatore Comde Derenda APM2 2 posto sul sito di misurazione presso il Green Roof Lab

L'aria esterna viene aspirata per mezzo di una testa di campionamento con una portata di 3.3 l/min. La testa di campionamento è dotata di una selettività alle particelle con diametro inferiore a 10 μm . L'aria aspirata viene successivamente frazionata in due flussi per mezzo di un impattatore: un flusso principale ed un flusso ausiliario. Attraverso un blocco ad elettrovalvole viene consentito il passaggio di uno dei due flussi nel rilevatore di luce riflessa. La concentrazione di PM10 viene determinata al passaggio del flusso ausiliario, mentre la concentrazione di PM2.5 viene determinata al passaggio del flusso principale. Lo switch tra i due flussi avviene con una data periodicità. Inoltre, con una

data frequenza, nell'unità di rilevazione della luce riflessa viene immessa una portata d'aria filtrata per consentire il riassetto dello strumento (Comde Derenda).

La necessità di produrre due flussi differenti risiede nella diversa sensibilità delle particelle di diametro differente al flusso luminoso che le investe. In particolare, Dal punto di vista fisico, le particelle con diametro avente lo stesso ordine di grandezza della lunghezza d'onda del raggio riflettono maggiormente la luce incidente. Per questo motivo la frazione di particelle con grandezza analoga alla lunghezza d'onda influirà maggiormente nel segnale prodotto.

Nell'APM2 viene utilizzato un fascio di luce avente lunghezza d'onda 680 nm che causa una maggiore sensibilità alle particelle di dimensioni inferiore al micrometro ed una ridotta sensibilità alle particelle di dimensione maggiore. Quindi, il segnale sarebbe principalmente dominato dal PM2.5. Al contrario la frazione con diametro compreso tra 2.5 e 10 μm contribuirebbe in modo minore alla sua generazione. Tale fenomeno produrrebbe una sottostima del contenuto atmosferico di PM10. Per ovviare tale problema viene arricchita la concentrazione della frazione compresa tra 2.5 μm e 10 μm grazie ad un impattatore virtuale posto a monte del fotometro (Comde Derenda). Nell'immagine seguente è possibile apprezzare la differenza tra la distribuzione di concentrazione di particelle misurata su flusso unico e misurata a seguito dell'arricchimento del flusso all'interno dell'impattatore.

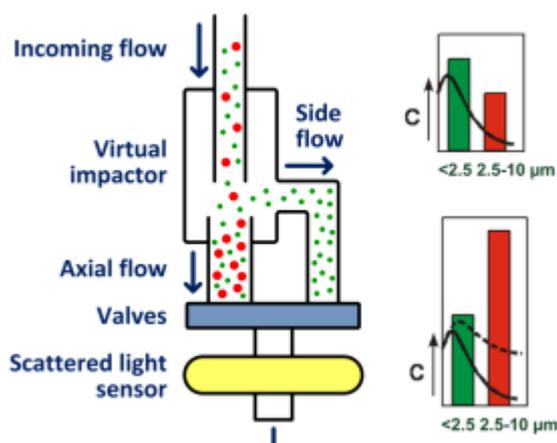


Figura 6.16: Schematizzazione del processo di campionamento e di suddivisione del campione analizzato in flussi dimensionali differenti

Il *Virtual Impactor* è uno dei componenti di maggiore sensibilità ed importanza all'interno dello strumento. Un'anomalia del suo funzionamento comporta l'elaborazione di dati errati. In particolare, come si vedrà anche nel Capitolo 8, si ha la tendenza alla sottostima dei valori di PM10 nelle casistiche di malfunzionamento. Lo strumento invia preventivamente dei messaggi di errore richiedendone la manutenzione.

Il fotometro è tenuto in un ambiente protetto ed a temperatura costante di 40°C, in modo da evitare effetti di variazioni termiche sul segnale rilevato. I dati raccolti vengono memorizzati su scheda SD e trasmessi wireless ad un computer.

La luce viene emessa con un valore di intensità stabile nel tempo per mezzo di un diodo. Viene illuminato uno spazio di misurazione definito dal percorso del raggio. La luce diffusa dalle particelle in questo spazio viene rilevata con un angolazione di 90° per mezzo di un foto rilevatore a semiconduttore.

Il range di rilevazione dell'APM2 va da 0 a 1000 $\mu\text{m}/\text{m}^3$. La frequenza di misurazione è pari a due minuti. In particolare, l'analizzatore effettua con alternanza regolare misura del PM2.5 e del PM10 con intervalli di due minuti. Pertanto, nel momento in cui lo strumento misura il PM2.5, il valore di PM10 corrisponderà a quello realizzato nell'ultima rilevazione, ovvero quella del minuto precedente. Analogamente, quando lo strumento misura il PM10, il valore riscontrato per il PM2.5 sarà il medesimo dell'ultimo realizzato. Sebbene nel file di output la frequenza di registrazione dei dati è di due minuti, per il PM2.5 ed il PM10 si registra un nuovo dato con frequenza di quattro minuti.

La conoscenza approfondita di questo strumento ha condotto a ritenerlo necessario per le analisi dell'AQ Module del Moving Lab. Una versione analoga di tale strumento sarà infatti posta sull'AQ Module ed affiancherà il campionatore LVS 16 nell'analisi delle concentrazioni di particolato atmosferico. Nel §7.2.1 viene illustrata la struttura dei dati che la stazione produce e la struttura del codice Python realizzato per il processing dei dati.

6.2.3 Analizzatore Palas Fidas 200S

L'analizzatore Palas Fidas 200S, di seguito Fidas, è uno strumento volto a controllare l'inquinamento atmosferico derivante da particelle solide. Monitora infatti le particelle solide sospese in area in un range dimensionale compreso tra 180 nm e 18 μm . I parametri

che vengono calcolati dallo strumento sono il PM1, PM2.5, PM4, PM10, PTS. Viene calcolata la concentrazione in numero di particelle e la distribuzione dimensionale. I dispositivi di monitoraggio sono contenuti in un armadio in acciaio inossidabile, visibile nella Figura 6.17, volto a proteggerli dagli agenti esterni ed a garantire un intervallo di temperatura per il quale è massima l'efficienza di lavorazione del macchinario.



Figura 6.17: Analizzatore Palas Fidas 200S posto sul sito di misurazione presso il Green Roof Lab

Il principio di misurazione si basa sulla diffusione della luce per mezzo di una sorgente luminosa a LED. L'emissione luminosa è caratterizzata da alta intensità ed alta stabilità. Il sensore è uno spettrometro ottico di aerosol che permette la determinazione del numero di particelle e della loro dimensione sfruttando il fenomeno dello scattering. Le particelle si muovono in un volume di misura differenziato illuminato omogeneamente con luce bianca. Attraverso lo scattering, ciascuna particella genererà un impulso luminoso che viene captato con un angolo di 90° rispetto alla direzione di immissione della luce. Il numero di impulsi luminosi sarà proporzionale al numero di particelle. L'intensità degli impulsi è proporzionale al diametro della particella. Attraverso l'elaborazione del segnale è possibile risalire al numero di particelle presenti nel campione d'aria prelevato ed alla distribuzione dimensionale (Palas, Instruction Manual).

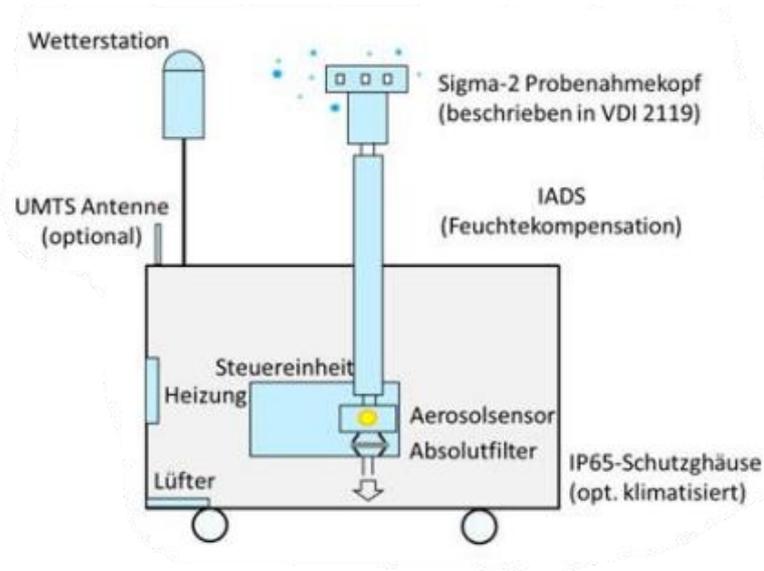


Figura 6.18: Schematizzazione del processo di prelievo e di analisi del campione.

Il flusso campionato ammonta a 0.3 m³/h e la testa di campionamento rende possibile il campionamento anche in condizioni di vento forte. La testa di campionamento comprende anche una linea di essiccazione che garantisce l'eliminazione dell'umidità presente nel flusso d'aria evitando che questa possa falsare la misura. La temperatura presente nella linea di essiccazione viene autoregolata in funzione della temperatura esterna, della pressione e dell'umidità relativa, in modo tale che risulti maggiore della temperatura di rugiada. Tali dati sono forniti per mezzo della stazione meteorologica ivi installata che determina inoltre anche la velocità del vento, la direzione del vento e i dati in merito alle precipitazioni.

Per il calcolo della massa o di una frazione di particolato i dati relativi alla distribuzione dimensionale vengono processati usando dei fattori di conversione. Una data frazione di massa può essere dunque calcolata applicando la curva di separazione associata alla distribuzione dimensionale delle particelle. Lo strumento esegue tali operazioni in modo automatizzato ed in relazione ai parametri meteorologici e di concentrazione misurati, restituendo il dato finale opportunamente depurato.

I dati registrati possono essere rilasciati online oppure esportati su laptop personale. I dati registrati sono caratterizzati da una risoluzione temporale di un minuto. Tuttavia, il dato risultante è composto dalla media mobile operata sui quindici minuti antecedenti al minuto processato.

Tabella 6.2: Caratteristiche di misurazione dei parametri rilevati dall'analizzatore Fidas.

| PARAMETER | RANGE | UM |
|--------------------|------------|----------------------|
| MEASUREMENT - MASS | 0 ÷ 10000 | µg/m ³ |
| MEASUREMENT - SIZE | 0.18 ÷ 100 | µm |
| MEASUREMENT - CN | 0 ÷ 2000 | part/cm ³ |
| TEMPERATURE | -20 ÷ 50 | °C |
| VOLUME FLOW | 4.8 | l/min |
| ACCURACY PM2.5 | ±9.7% | |
| ACCURACY PM10 | ±7.5% | |

Tale tecnica di misurazione, tipica dello strumento e settata nelle impostazioni di fabbrica dal produttore, permette di attenuare i picchi di concentrazione istantanei relativi massimi o minimi. La media mobile viene operata per rendere il dato maggiormente rappresentativo della misura effettuata. Dati con risoluzione temporale particolarmente elevata sono affetti da un numero enorme di variabili e diventano perciò rappresentativi del solo punto di captazione. La media mobile su quindici valori permette dunque di omogeneizzare il dato attenuando eventuali valori poco rappresentativi della condizione reale circostante allo strumento.

Nel § 7.2.3 viene illustrata la struttura dei dati che la stazione produce e la struttura del codice Python realizzato per il processing degli stessi.

7. PROGRAMMAZIONE IN PYTHON PER LA GESTIONE DATI

La parte di programmazione, illustrata all'interno del presente capitolo, ha come scopo quello di realizzare un ecosistema di scripts atto a trattare i dati grezzi derivanti dalle centraline di misurazione degli inquinanti e delle condizioni meteorologiche, con l'obiettivo di produrre dati raffinati adoperabili per i successivi studi sulla dinamica di formazione e diffusione del materiale particolato in atmosfera. Oltre la produzione di un database contenente le medie giornaliere, orarie e i dati al minuto di ciascuna centralina, l'insieme degli script è valido alla realizzazione di grafici recanti informazioni in merito alle correlazioni tra concentrazioni di inquinanti ed alla distribuzione temporale delle stesse.

La programmazione è stata effettuata per il trattamento dei dati degli strumenti posizionati presso il CC Green Roof Lab: Stazione Meteo, APM2 e Fidas con lo scopo di creare uno strumento efficiente nelle tempistiche di elaborazione, intelligente per l'interpretazione della significatività di un dato e per la corretta operatività dello strumento, versatile per la tipologia di dati da trattare ed infine di semplice utilizzo, anche per utenti non in possesso di solide basi di programmazione. Gli scripts realizzati saranno in futuro utilizzati per il trattamento dei dati degli strumenti posti sull'AQ Module del Moving Lab. I dati prodotti da tali strumenti presenteranno infatti la stessa strutturazione di quelli posti sul Green Roof Lab.

Il linguaggio di programmazione utilizzato è Python. Tale linguaggio di programmazione assicura una elevata fruibilità, garantendo funzionalità su molteplici sistemi operativi tra cui Windows, Linux/UNIX, Mac. Python consente lo sviluppo di diverse tipologie di software, da piccole applicazioni a grandi prototipi, elevando sempre al massimo l'efficienza di lavorazione. Anche grazie al software di utilizzo Spyder, rilasciato nell'ambito del pacchetto Anaconda, l'interfaccia utente presenta una grafica semplice e facile da usare. In particolare, presenta un editor del programma per mezzo del quale viene scritto e rettificato il programma; una finestra '*Variable explorer*' ove sono mostrate le variabili risultanti dalla elaborazione del programma, le loro dimensioni, il loro formato ed il loro contenuto ed infine è presente una Console dove vengono mostrate le fasi di processo ed i print del programma. La strutturazione del programma si basa su

diverse librerie fruibili gratuitamente. Ultimo vantaggio, la fruizione di Python e dei software per la sua interfaccia utente sono Open Source.

La fase di conversione del programma in formato .doc per la redazione del presente elaborato e dei suoi allegati è stata realizzata per mezzo del software Jupyter, distribuito sempre all'interno del pacchetto Anaconda. Il presente software permette di curare la grafica del formato in conformità agli stili e alle formattazione dei documenti .doc. L'inserimento di commenti e il sezionamento degli script nei diversi quadri che li costituiscono è stato realizzato sempre per mezzo di Jupyter.

La fase di acquisizione, di processing e di stampa dei dati è basata quasi esclusivamente sull'utilizzo della libreria Pandas. Il vantaggio di tale libreria è la possibilità di lavorare con Dataframe, nonché matrici avvalorate da una riga di identificazione delle colonne e da una colonna di identificazione per le righe. In questo modo, viene aggiunto al programma un elevato elemento di versatilità dovuto alla decadenza della necessità di lavorare con indici. In particolare, le elaborazioni sullo specifico parametro o sul periodo di riferimento non saranno più vincolate ad un indicizzazione meccanica, bensì esclusivamente alla denominazione del campo oggetto del trattamento. In tal modo, pur variando la struttura iniziale del dato, il processing non richiederà alcuna variazione organica degli indici. Altro vantaggio dell'utilizzo della libreria Pandas e dei Dataframe è la riduzione del numero di cicli: molte delle operazioni di valutazione del dato e di processing possono essere poste in opera senza la necessità di realizzare un ciclo. Sebbene presenti un'elevata comodità e versatilità nel trattamento dei dati, la libreria Pandas presenta uno svantaggio nella fase di stampa dei dati. In particolare, per grandi matrici di dati che superano le 50000 righe, si verifica un rallentamento nell'esportazione dei dati in formato Excel. Tale difetto, tuttavia, non ha precluso il suo utilizzo.

Altre librerie usate per aspetti ed elaborazioni minori sono Numpy, specificatamente per la definizione di array relativi ai commenti ed ai warning, Seaborn per lo studio delle correlazioni e per la produzione di grafici recanti le linee di tendenza, Matplotlib per la redazione dei grafici di distribuzione temporale del dato processato.

Il processo di programmazione, propedeutico al trattamento dati, ha condotto alla realizzazione di cinque script che complessivamente partono dal dato in input, pervenuto direttamente mediante il download dalle centraline, per giungere alla realizzazione di un

database di dati complessivo di tutte le centraline e dei grafici illustrativi degli andamenti e delle correlazioni dei diversi parametri monitorati. La parte preliminare prevede il trattamento, in parallelo su tre script differenti, dei dati derivanti da ciascuna centralina. Vi sono quindi tre programmi dediti alla raffinazione dei dati in input dalla sonda Meteo, dalla sonda APM2 e dal Fidas. Partendo da dati captati con frequenza rispettivamente una captazione all'ora, una captazione ogni due minuti ed una captazione al minuto, con i primi programmi si realizza un primo filtraggio manuale e automatizzato sulla qualità e significatività del dato, si processano dunque le medie orarie e giornaliere dei dati. Queste ultime saranno stampate in appositi file di output in formato Excel e ripartite su fogli differenti.

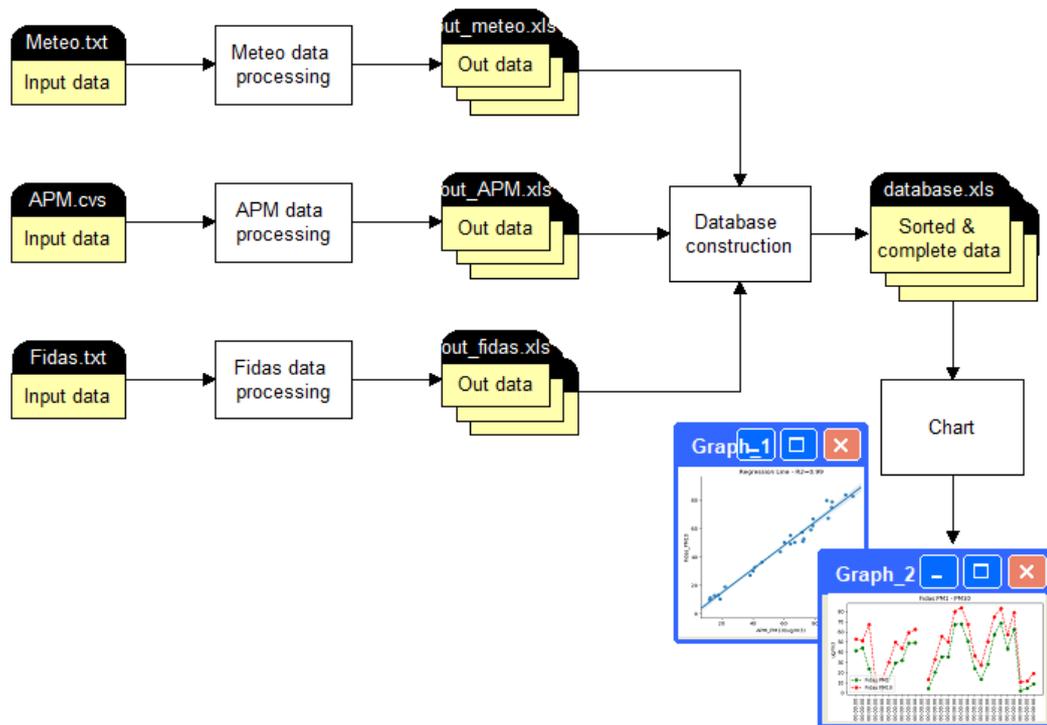


Figura 7.1: Diagramma di flusso dei cinque script per l'elaborazione dei dati, dai file grezzi alla produzione dei grafici.

I files prodotti in parallelo nella prima fase entrano dunque nel quarto script. La sua funzione è quella di produrre un database che contenga i dati raffinati e processati delle tre centraline su una griglia temporale condivisa. Il database sarà costruito in modo da avere un orizzonte temporale definito. Ad ogni data presente all'interno del database saranno assegnate i corrispondenti dati dei file di output Meteo, APM2 e Fidas. Verrà inoltre notificata la presenza di eventuali date in cui si abbia un'assenza strutturale dei

dati, e di eventuali errori. La struttura prevede di replicare quanto sopra scritto per le medie giornaliere, medie orarie e per i dati al minuto, ove presenti. La loro stampa avverrà su un file di output in formato Excel.

Tale file entrerà quindi nell'ultimo programma, nonché quello deputato alla realizzazione dei grafici. Attraverso quest'ultimo sarà possibile plottare le variabili desiderate, nelle forme e nei modi che si ritengono maggiormente opportuni e seguendo una formattazione predefinita a monte. Per mezzo dello stesso è possibile selezionare un intervallo temporale sul quale operare la produzione dei grafici, nonché selezionare i giorni della settimana sui quali si desidera lavorare.

Di seguito verranno illustrati nel dettaglio le parti fondamentali degli scripts per ciascuno dei processi che essi svolgono e per ciascuna delle centraline per le quali sono al servizio.

7.1 Elaborazione dati sonda meteo

I dati meteorologici vengono monitorati grazie alla Sonda Meteo Davis Vantage Pro 2. La sonda monitora i diversi parametri con intervalli di aggiornamento distinti, variabili secondo le impostazioni di default della sonda stessa. Tuttavia, in output lo strumento rilascia i risultati delle medie orarie effettuate sui dati che ha captato nell'intervallo selezionato al momento del download. La reportistica delle rilevazioni dello strumento viene salvata in formato txt. Tale documento rappresenta il file di input per il programma di elaborazione dei dati descritto di seguito.

L'obiettivo del programma è la computazione delle medie giornaliere sui dati che riceve in input, effettuando preliminarmente una valutazione della qualità degli stessi. Inoltre, sempre nell'ambito del medesimo programma, vengono raffinati i dati rispondenti ai valori orari ai fini delle elaborazioni eseguite nei programmi successivi.

Il programma è strutturato seguendo un filo conduttore che percorre quattro diversi Quadri, raffigurati con colorazioni di fondo differenti nella figura successiva. Ciascun Quadro si riferisce ad un insieme di operazioni elementari che vengono eseguite sui dati con lo scopo della lettura dei files in ingresso, del preprocessing del dato, della realizzazione delle medie giornaliere e della stampa di dati processati su un file di output in formato Excel.

Come si può osservare dal Flow Chart riportato di seguito, i dati in input nel programma vengono importati nei formati desiderati all'interno del *'Quadro 0. Input Files'*. In questo punto del programma, così come nelle ultime righe di codice, viene richiesto un eventuale intervento dell'operatore per l'inserimento dei files che si desiderano processare e delle altre componenti necessarie per l'operatività del programma.

La fase di preparazione del dato alle operazioni di calcolo avviene nel *"Quadro 1A. Preprocessing"*. Viene effettuato uno screening iniziale sulla consistenza dei dati verificandone consecutività temporale degli stessi. Nel caso in cui vi sia un salto temporale a ritroso nelle date il programma si arresta e produce un file di report dell'errore. Al contrario, se le date seguono l'ordine cronologico, si procederà con le operazioni successive. Sempre in tale Quadro è possibile eliminare dalla fase di processing i dati che appartengono ad un intervallo temporale selezionato e preventivamente comunicato per mezzo di un file di input.

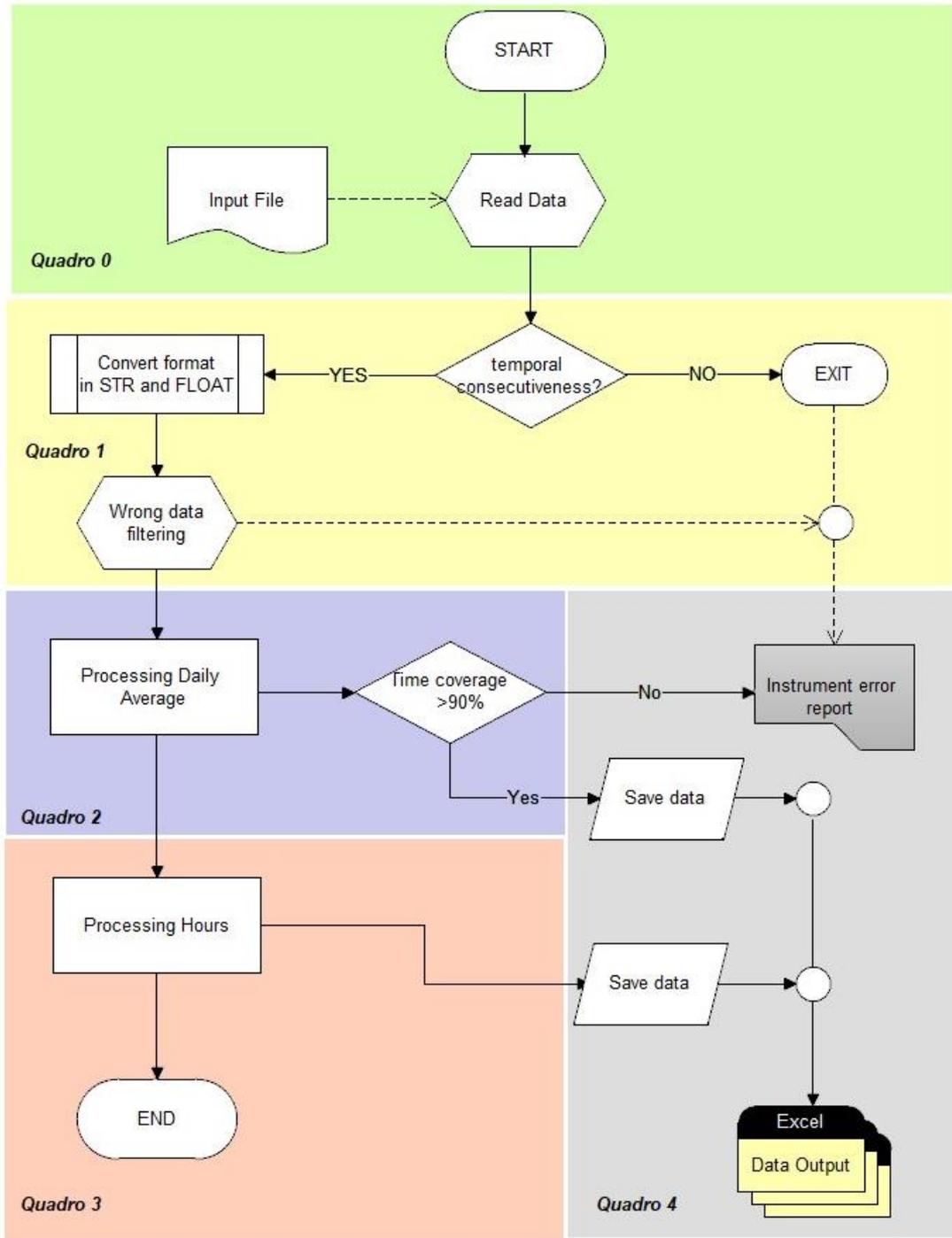


Figura 7.2 : Diagramma di flusso dello Script 'Elaborazione Meteo', per il processing dei dati della sonda Meteo VANTAGE PRO 2.

Con Figura 7.2 il “Quadro 2. Processing medie giornaliere” si entra nel vivo dell’elaborazione, giungendo al calcolo delle medie giornaliere ed alla verifica dell’idoneità del risultato in base alla propria copertura temporale. Nella fattispecie viene esaminato il risultato, controllando che abbia una validità in funzione della copertura

percentuale dell’arco temporale alla quale la media processata si riferisce. In caso di copertura temporale inferiore al 95% il codice segnala tale errore all’interno di un report stampato successivamente come file di output. Allo stesso tempo viene invalidata la riga corrispondente dei valori mediati. Il “*Quadro 3. Processing dei dati orari*” è dedicato al processing dei dati orari, che nel caso della sonda meteo si minimizza a riportare i dati presenti in input, con le esclusive modifiche attuate nella fase di preprocessing.

Infine, i dati processati vengono stampati, nell’ambito del “*Quadro 5. Print Excel ed Error_report*”, su un file Excel ove sono ripartiti su fogli differenti. Inoltre, si ha in output il report di errori riscontrati durante l’elaborazione.

7.1.1 Struttura dati in input sonda meteo

I files in input vengono direttamente scaricati dalla strumentazione e si presentano in formato TXT. I files sono strutturati in trentacinque colonne recanti informazioni in merito alla data di captazione del dato, ai parametri che vengono monitorati e ad alcuni indici appositamente calcolati. Nella fattispecie, le colonne presenti sono riassunte nella tabella riportata di seguito.

Tabella 7.1: Parametri presenti nel file di output della sonda meteo

| Column | Name | Unit |
|---------------|---------------------|----------------------|
| A | Date | [dd/mm/yyyy] |
| B | Time | [hh:mm:ss AM/PM] |
| C | Outside Temperature | [°C] |
| D | Highs Temperature | [°C] |
| E | Lows Temperature | [°C] |
| F | Outside Humidity | [%] |
| G | Dewpoint | [°C] |
| H | Wind Speed | [m/s] |
| I | Wind Direction | [Compass rose angle] |
| J | Wind Run | [m/s] |
| K | Hi Speed | [m/s] |
| L | Hi Dir | [m/s] |
| M | Wind Chill | [°C] |
| N | Heat Index | [°C] |
| O | THW Index | [°C] |
| P | THSW Index | [°C] |
| Q | Barometric pressure | [mm Hg] |
| R | Rain | [mm] |
| S | Rain Rate | [mm/h] |
| T | Solar Radiance | [W/m ²] |
| U | Solar Energy | [J] |
| V | Hi Rad | [W/m ²] |
| W | Heat DD | N.D. |
| X | Cool DD | N.D. |
| Y | Inside Temperature | [°C] |
| Z | Inside Humidity | [%] |

| | | |
|----|-------------------|----------------------|
| AA | Inside Dewpoint | [°C] |
| AB | Inside Heat | N.D. |
| AC | In EMC | N.D. |
| AD | Air Density | [kg/m ³] |
| AE | Evapotraspiration | [mm] |
| AF | Wind Samp | [m/s] |
| AG | Wind Tx | [m/s] |
| AH | ISS Receptor | [°C] |

L'elaborazione dei dati per la realizzazione delle medie giornaliere verrà effettuata per ciascuno dei parametri indicati nella tabella.

7.1.2 Commento al codice

Il programma per l'elaborazione dei dati meteo, così come i programmi per l'elaborazione dei dati relativi agli altri analizzatori, è stato ideato in modo da minimizzare l'intervento dell'operatore, automatizzando al massimo la fase di processing dei dati. La sua architettura richiede l'intervento da parte dell'utente esclusivamente ai fini della selezione dei files di input che devono essere processati e dei files di output.

7.1.2.1 *Quadro 0. Input Files*

Il "*Quadro 0. Input Files*" rappresenta la prima parte del programma e svolge le funzioni di leggere i files indicati dall'operatore ed importarli nei formati numerici desiderati. All'interno di questo quadro viene richiesto da parte dell'operatore l'inserimento delle directory dei files che si desiderano processare e la directory del file di filtraggio manuale. Il programma è adibito al processing di due files. Tuttavia, sarà possibile incrementare o ridurre il numero di files da importare in funzione alle esigenze correnti replicando le righe di lettura con le nuove directory per aggiungere files, oppure commentando quelle eccessive presenti per ridurre il numero di files. I files che vengono importati saranno concatenati all'interno di un'unica matrice che sarà alla base delle operazioni successive.

7.1.2.2 *Quadro 1A. Preprocessing*

Il "*Quadro 1A. Preprocessing*" si riferisce a tutti i passaggi che vengono effettuati preliminarmente per preparare il dato al futuro processing. Nello specifico vengono inizialmente creati dei vettori indice '*in_day*' e '*in_hour*' per le successive elaborazioni. Questi vettori detengono i valori delle date e delle ore presenti nel file originario con i formati desiderati. Si ha quindi una conversione del formato dei giorni da "*DD/MM/YY*" a "*DD/MM/YYYY*" ed una conversione del formato delle ore da "*HH:mm:ss AM/PM*" a "*HH:mm:ss*". Un terzo vettore indice '*datetime_index*' viene costruito partendo dai primi

due. Questo conterrà la data e l'orario nei formati sopra descritti per ciascuna rilevazione registrata.

Un'altra conversione viene effettuata a proposito del formato della direzione del vento. I valori direzionali vengono illustrati nel file in input in formato letterale. Sono quindi importati come stringa. La conversione consiste nella sostituzione della direzione indicata secondo la compass rose angle con il rispettivo valore angolare, inserito come formato float. Tale passaggio è fondamentale anche per la realizzazione delle medie giornaliere che produrranno un valore numerico riassuntivo della direzione media durante tutto l'arco della giornata.

Nell'ambito di questo quadro viene effettuata anche una verifica sulla consecutività cronologica dei dati temporali e sulla presenza di salti temporali. Tali verifiche si rendono necessarie perché, per ragioni relative all'architettura dello strumento ed alla sua modalità di lavoro, i dati in input possono presentare dei salti temporali in avanti o a ritroso a seguito di interruzioni nel funzionamento dell'alimentazione e dei sensori. Nella verifica della consecutività temporale dei dati il programma si prefigge di controllare, per ciascuna data, la sequenzialità con quella precedente segnalando eventuali anomalie e, in tal caso, arrestando il programma.

```
#Verifica consecutività cronologica dei dati
to_delete=np.ndarray(shape=(len(in_data),1), dtype=int)
l=0; j=0;
for i in range (1, len(datetime_index)):
    if datetime_index[i]<=datetime_index[i-1]:
        to_delete[l]=i
        l=l+1
if l!=0:
    to_delete=np.concatenate(to_delete[0:l], axis=0)
    df_ce=pd.DataFrame(datetime_index.iloc[to_delete],
        columns=['Datatime'])
    report=open(r"C:\Users\Domenico\Desktop\Dati_tesi\Output\Meteo\Meteo_err
ror_report.txt", "w")
    report.write("----PROCESSED FILES----\n%s\n" % (name_file))
    report.write("\n----CHRONOLOGICAL ERROR----\n")
    report.close()
    df_ce.to_csv(r"C:\Users\Domenico\Desktop\Dati_tesi\Output\Meteo\Meteo_e
rror_report.txt", header=True, index=False, sep='\t', mode='a')
    print('Chronological_error\n')
    print(df_ce.Datatime)
    sys.exit()
```

Com'è possibile osservare nel quadro sopra riportato, la struttura di tale ciclo è basata sul confronto tra due celle consecutive dell'indice delle date `'datetime_index'` e sulla consecutività temporale delle date contenute al suo interno. Qualora risultasse un salto a ritroso, il programma si arresterebbe rilasciando il messaggio di errore e salvando su report le date che non seguono ordine cronologico. Sarà cura dell'operatore eliminare manualmente queste date dal file di input, verificando anche l'eventuale integrità del dato e dei dati successivi, nonché la loro validità fisica.

La verifica della presenza di un salto temporale in avanti è atta a valutare eventuali assenze all'interno dei dati. A tal proposito il ciclo rappresentato di seguito effettua il calcolo della differenza temporale tra ogni valore del vettore `'datetime_index'` ed il valore ad esso precedente: se maggiore di un'ora (intervallo di download dallo strumento dei dati) viene registrato il warning all'interno del Dataframe `'df_tw'` che verrà successivamente stampato all'interno del report finale degli errori. Il warning è costruito in modo da segnalare la data d'inizio del vuoto temporale, la data di fine e la durata complessiva. Un messaggio di errore verrà stampato anche nella colonna `'Notice'` del file contenente i dati trattati, in corrispondenza della riga antecedente a quella ove si verifica il salto.

```
df_tw=pd.DataFrame(index=[i for i in range (0, len(in_data))],
columns=['Start_Datotime', 'End_Datotime', 'Time_warp_error', 'Time_delta'])

l=0
for i in range (0, len(in_data)):
    if i>0 and int((datetime_index[i] - datetime_index[i-1]).sec/3600)>1:
        commenti_h[l]='time_warp; '
        df_tw.Start_Datotime.iloc[l]=datetime_index[i-1]
        df_tw.End_Datotime.iloc[l]=datetime_index[i]
        df_tw.Time_warp_error.iloc[l]='Time_warp:'
        df_tw.Time_delta.iloc[l]=datetime_index[i] - datetime_index[i-1]
        l=l+1
df_tw=df_tw.dropna(axis=0)
```

7.1.2.3 Quadro 1.B. Filtraggio manuale dei dati

Il “*Quadro 1.B. Filtraggio manuale dei dati*” ha lo scopo di eliminare dal file destinato ai quadri successivi di processing i dati che appartengono a determinati intervalli temporali. In input viene fornito un file chiamato `'Filtraggio_manuale'` che è strutturato in cinque colonne mostrate nella figura riportata di seguito. Su ogni riga sarà

rappresentato un intervallo temporale contraddistinto da data e orario di inizio e data e orario di fine.

| | A | B | C | D | E |
|---|------------|-----------|------------|----------|---------------------------|
| 1 | Data_from | Time_from | Data_to | Time_to | Problem |
| 2 | 21/01/2020 | 15:00:00 | 21/01/2020 | 18:30:00 | Alimentazione |
| 3 | 27/03/2020 | 08:00:00 | 30/03/2020 | 10:00:00 | Manutenzione |
| 4 | 07/10/2020 | 11:00:00 | 07/10/2020 | 15:00:00 | Esposizione CC Moving lab |
| 5 | | | | | |

Figura 7.3: Estrazione del file di filtraggio manuale con dettaglio sulle informazioni riportate nelle colonne

Nel caso in cui il numero di intervalli contrassegnati non sia zero, per ciascun intervallo viene creato un vettore completo di tutte le date comprese tra la data di start e quella di stop con frequenza oraria. In un ciclo for, per ciascun intervallo menzionato vengono lette la data e l'orario di inizio dell'intervallo 'Data_from' e 'Time_from', e la data e l'orario di conclusione dell'intervallo 'Data_to' e 'Time_to'. Viene quindi creato il vettore 'date_to_delete' contenente tutte le date con frequenza del minuto comprese tra la data di inizio e quella di conclusione. A questo livello, in un successivo ciclo for annidato al ciclo precedente si determinerà, per ciascuna delle celle di 'date_to_delete', l'indice della riga corrispondente alla data stessa all'interno della matrice 'in_data'. Tale riga sarà quindi invalidata attraverso la sostituzione dei valori presenti con la dicitura 'nan'. Nella corrispondente cella del vettore 'commenti' verrà indicata l'invalidazione dei dati riportando l'espressione di errore inserita nel file di filtraggio manuale.

```

row_filtr=len(filtr_manual)

if row_filtr!=0:
    start_data=filtr_manual.Data_from.astype(np.str) + ' ' +
        filtr_manual.Time_from.astype(np.str)
    start_data=pd.to_datetime(start_data, format= "%Y-%m-%d %H:%M:%S")
    end_data=filtr_manual.Data_to.astype(np.str) + ' ' +
        filtr_manual.Time_to.astype(np.str)
    end_data=pd.to_datetime(end_data, format= "%Y-%m-%d %H:%M:%S")

    for i in range (0,row_filtr):
        date_to_delete=pd.date_range(start=start_data.iloc[i],
            end=end_data.iloc[i], freq='H')
        for j in range(0,len(date_to_delete)):
            index=np.where(datetime_index==date_to_delete[j])
            commenti_h[index]=commenti_h[index] +
                str(filtr_manual.Problem.loc[i])+ ' '
            in_data[index]=np.nan
    
```

7.1.2.4 *Quadro 2. Processing medie giornaliere*

Nel “*Quadro 2. Processing medie giornaliere*” si ha l’elaborazione dei dati ai fini della produzione delle medie giornaliere.

Inizialmente, per della definizione dei vettori e delle matrici utili all’elaborazione si determina il numero di giorni totali presenti. La dimensione dei vettori e delle matrici sulle quali si baseranno le elaborazioni successive deve essere tale per cui possano essere accolti e processati tutti i dati presenti in input. Il numero di giorni da processare si determina attraverso il comando `set`. Tale comando, applicato al vettore `‘in_day’`, restituisce i dati depurati da ogni forma di ripetizione. Il vettore risultante conterrà quindi la lista di tutti i giorni presenti all’interno del file. La sua lunghezza corrisponderà al numero di giorni che intercorrono tra la prima e l’ultima rilevazione per i quali si ha la presenza di uno o più dati.

La realizzazione delle medie avviene attraverso un ciclo `for` che esegue un numero di iterazioni pari al numero di righe presenti in input. Il ciclo salva le righe della matrice in input `‘in_data’` all’interno di una matrice temporanea fintanto che la data di riferimento non varia. All’iterazione per la quale si verifica un aggiornamento della data viene operata la media sui valori presenti nella matrice temporanea. Il risultato sarà costituito da un vettore numerico di lunghezza pari al numero di colonne presenti nella matrice `in_data` al momento del processing. Il vettore verrà salvato all’interno di una matrice `‘mat_avg’` che, alla fine del ciclo, conterrà tutte le medie processate.

Alla stessa iterazione verrà salvata la data alla quale sono ascritti i valori mediati all’interno del vettore `‘out_day’`. Verrà quindi salvato all’interno del vettore `‘verifica’` il numero di righe copiate in `‘temporaneo’` prima della realizzazione della media. In particolare, lo scopo del vettore `‘verifica’` è quello di archiviare il numero di dati utilizzati per la realizzazione di ciascuna media. Partendo da questo sarà successivamente possibile definire la copertura temporale del dato, nonché la sua validità. È doveroso sottolineare come vengano salvati nella matrice `‘temporaneo’` esclusivamente i dati non nulli. Ovvero, prima del salvataggio all’interno della matrice si verifica che il dato non sia nullo o non sia stato precedentemente invalidato. Questa verifica è necessaria non ai fini della media, che è non viene influenzata da valori nulli, bensì ai fini della valutazione della copertura temporale. Inoltre, nel caso in cui il dato sia nullo o sia stato precedentemente invalidato,

viene salvato all'interno del vettore 'warning' il relativo commento contenuto nella colonna *Notice*.

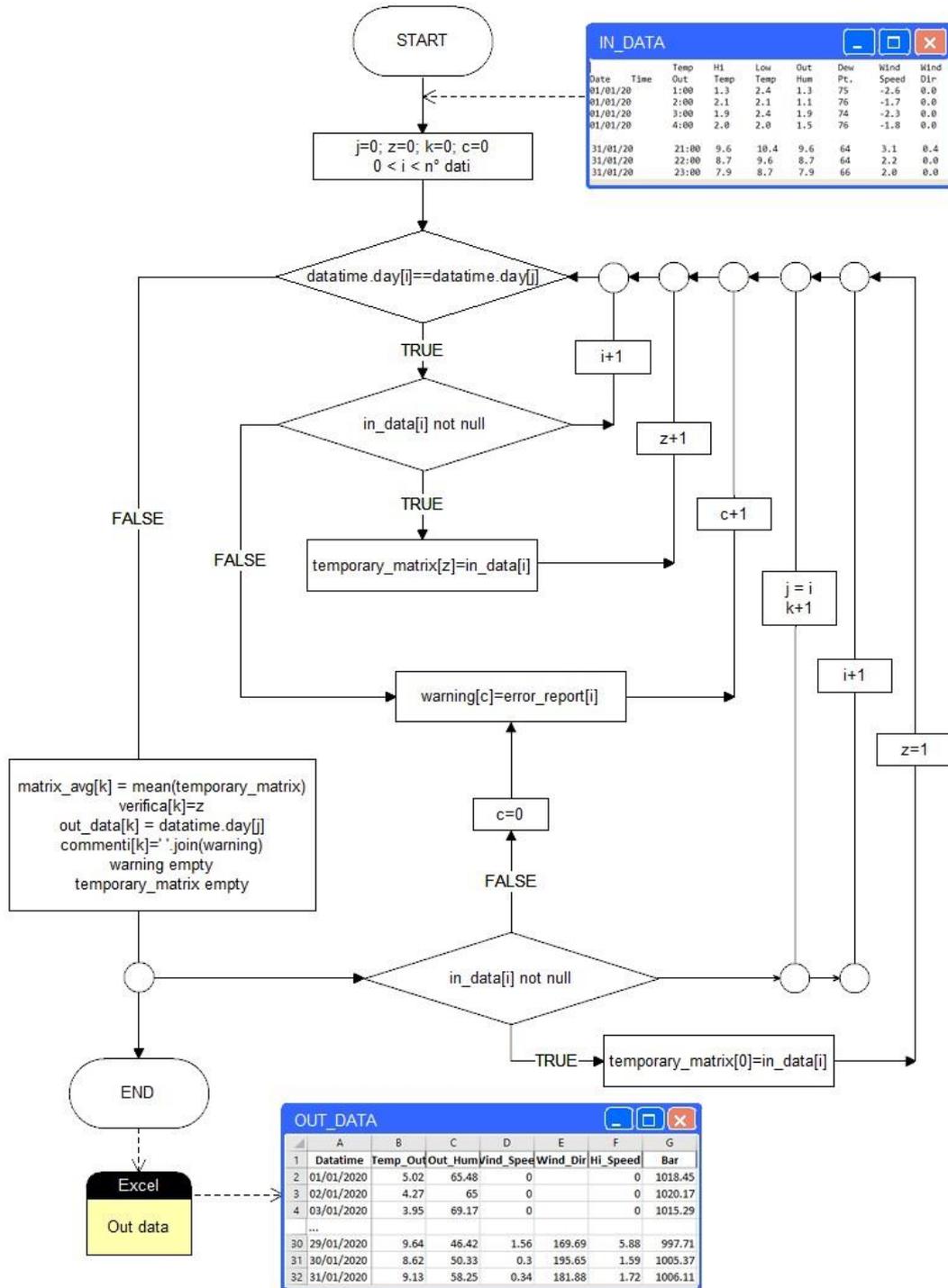


Figura 7.4: Diagramma di flusso per la realizzazione delle medie giornaliere ed orarie e per i filtraggi dei dati in input

Nel flow chart sopra riportato vengono illustrati nel dettaglio i vari step che complessivamente compongono il ciclo della realizzazione delle medie. Sono inoltre raffigurati gli indici e le modalità secondo le quali essi si aggiornano. Di seguito viene invece illustrato l'estratto del codice schematizzato nel flow chart.

```

for i in range (j,len(in_day)):
    if in_day[j]==in_day[i]:
        if str(in_data[i][0])!='nan':
            temporaneo[z][0:]=in_data[i][0:]
            z=z+1
        else:
            warning[c]=commenti_h[i]
            c=c+1
    else:
        verifica[k]=z
        out_day[k]=str(in_day[j])
        mat_avg[k][0:]= np.nanmean(temporaneo, axis=0)
        to_ins=list(set((pd.DataFrame(warning))[0]))
        commenti[k]=''.join(to_ins)
        temporaneo.fill(np.nan)
        warning.fill('')
        if str(in_data[i][0])!='nan':
            temporaneo[0][0:]=in_data[i][0:]
            z=1
        else:
            z=0;c=0;
            warning[c]=commenti_h[i]
            c=c+1
        j=i
        k=k+1

verifica[k]=z
out_day[k]=str(in_day[j])
out_day=np.concatenate(out_day, axis=0 )
mat_avg[k][0:]= np.nanmean(temporaneo,axis=0)

```

Successivamente alla realizzazione del ciclo vengono eseguiti alcuni passaggi di riscontro della qualità del dato e di raffinazione dei commenti. Viene preliminarmente effettuata una verifica a riguardo della copertura temporale del dato. La sonda meteo riporta le medie orarie in fase di download dei dati. Per ciascuna giornata si hanno quindi 24 righe di dati rilevati. Lo scopo del controllo è quello di attestare l'eventuale presenza di valori inferiori al 95% del numero di captazioni giornaliere all'interno del vettore 'verifica'. In questo caso 24. In tale circostanza si procede con l'invalidazione della riga corrispondente di 'mat_avg' e si aggiunge ai warning la dicitura 'time_coverage_error'.

Nella parte di codice riportata di seguito si ha un ciclo che, partendo dai codici di errore presenti in *warning*, valuta ed elimina eventuali sovrapposizioni e salva in *commenti* le restanti stringhe. Questo processo si rende utile per riportare al rispettivo giorno tutti gli errori relativi a ciascuno dei minuti di cui esso è costituito, evitando eventuali sovrapposizioni.

```

to_ins=list(set((pd.DataFrame(warning))[0]))
commenti[k]=' '.join(to_ins)

for i in range (0, n_day):
    to_ins=str(' '.join(commenti[i])).split(' ')
    to_ins=list(set(to_ins))
    to_ins.remove('')
    commenti[i]=' '.join(to_ins)

index=np.where(verifica<22)[0]
mat_avg[index]=np.nan
commenti[index]=commenti[index] + ' ' + 'time_coverage_error; '
cop_temp=(verifica*100/24).astype(np.int)

df_d=pd.DataFrame(mat_avg, columns=in_data_title)
df_d.insert(0, 'Datetime', out_day)
df_d.insert(col+1, 'Time_Coverage', cop_temp)
df_d['Notice']=commenti

df_rep_d=pd.DataFrame(df_d['Datetime'].loc[index])
df_rep_d.insert(1, 'Error', 'Temporal_coverage (%)')
df_rep_d.insert(2, 'Time_coverage', cop_temp[index])
    
```

Al termine del Quadro 2 vengono creati i Dataframe di output *df_d* e *df_rep_d*. Il primo riceve le date processate come indice e i valori processati come corpo. Vengono inoltre aggiunte le colonne relative alla copertura temporale *Time_coverage* ed alle notifiche degli errori *Notice*. Il secondo invece riporta esclusivamente eventuali errori di copertura temporale riscontrati.

7.1.2.5 Quadro 3. Processing Dati Orati

Il “*Quadro 3. Processing Dati Orati*” si pone l’obiettivo di realizzare un Dataframe contenente i dati presenti nel file di input, al netto delle fasi di preprocessing che sono avvenute all’interno dei Quadri 1A e 1B. Il Dataframe risultante, *df_h*, conterrà i dati orari dei parametri giornalieri preprocessati e, all’interno della colonna *Notice*, gli eventuali messaggi d’errore.

7.1.2.6 *Quadro 4. Print Excel ed Error_report*

Infine, nel “*Quadro 4. Print Excel ed Error_report*” vengono mandati in stampa i Dataframe di output delle medie giornaliere e dei dati orari. La stampa avviene su un unico file Excel distribuendo i dati su due fogli differenti, rispettivamente: *Daily_Average* e *Hourly_Averag*. In tale Quadro è richiesto l’intervento dell’utente per la definizione del nome del files di output e della sua eventuale directory.

Contemporaneamente viene stampato il *Meteo_Error_report* in formato txt. Il report riassume le informazioni nel merito dei files processati, della strumentazione utilizzata, dei salti temporali, dei dati rimossi per il filtraggio manuale. Infine, vengono riportati eventuali warning relativi ad una copertura temporale insufficiente all’interno di medie orarie e giornaliere.

7.2 Elaborazione dati APM2 e Fidas

I codici di calcolo per il processing dei dati derivanti dagli analizzatori APM2 e Fidas si prefiggono, presi i dati grezzi in input dello strumento, di computare le medie giornaliere ed orarie e di raffinare i dati al minuto per le successive elaborazioni.

I codici assumono un'architettura analoga per via della similitudine tra i dati in input. Sebbene la ratio dei codici sia la medesima, il diverso formato dei dati, nonché le differenti dimensioni e strutturazioni impongono la necessità di trattare i files con due programmi differenti. Ciascuno dei due programmi è diviso in cinque quadri, ognuno relativo ad uno specifico processo.

Come si può osservare dal Flow Chart riportato di seguito, i dati in input nel programma vengono importati nei formati desiderati all'interno del *'Quadro 0. Input Files'*. In questo punto, così come nelle ultime righe di codice, viene richiesto un eventuale intervento dell'operatore per l'inserimento dei files che si desidera processare e delle altre componenti necessarie all'operatività del programma. Viene effettuato uno screening iniziale sulla consistenza del dato in ambito di consecutività temporale degli stessi. Nel caso in cui vi sia un salto temporale a ritroso nelle date, il programma si arresta e produce un file di report dell'errore. Al contrario, se le date seguono l'ordine cronologico, i dati verranno elaborati nei quadri successivi. Nel *"Quadro 1A. Preprocessing"* si effettua una verifica in merito alla correttezza ed alla validità del dato, nonché allo status di operatività dello strumento. Sempre in tale ambito è possibile eliminare dalla fase di processing i dati che appartengono ad un certo intervallo temporale preventivamente comunicato per mezzo di un file di input. Con il *"Quadro 2. Processing medie giornaliere"* si entra nel vivo dell'elaborazione con la produzione delle medie giornaliere e la verifica dell'idoneità del risultato in base alla propria copertura temporale. Analogamente, all'interno del *"Quadro 3. Processing medie orarie"* si producono le medie orarie dei dati, verificando che il risultato abbia una validità in funzione della copertura percentuale dell'arco temporale che la media processata rappresenta. In caso di copertura temporale inferiore al 95%, il codice segnala tale errore all'interno di un report stampato successivamente come file di output ed invalida la riga corrispondente dei valori mediati. Il *"Quadro 4. Processing dei Minuti"* è dedicato al processing dei minuti, che nel caso del Fidas si minimizza a riportare i dati presenti in input, modificati unicamente nella fase

di preprocessing. Infine, i dati processati vengono stampati, nell'ambito del "Quadro 5. Print Excel ed Error_report", su un file Excel ove sono ripartiti su fogli differenti. Inoltre, si ha in output il report di errori riscontrati durante l'elaborazione.

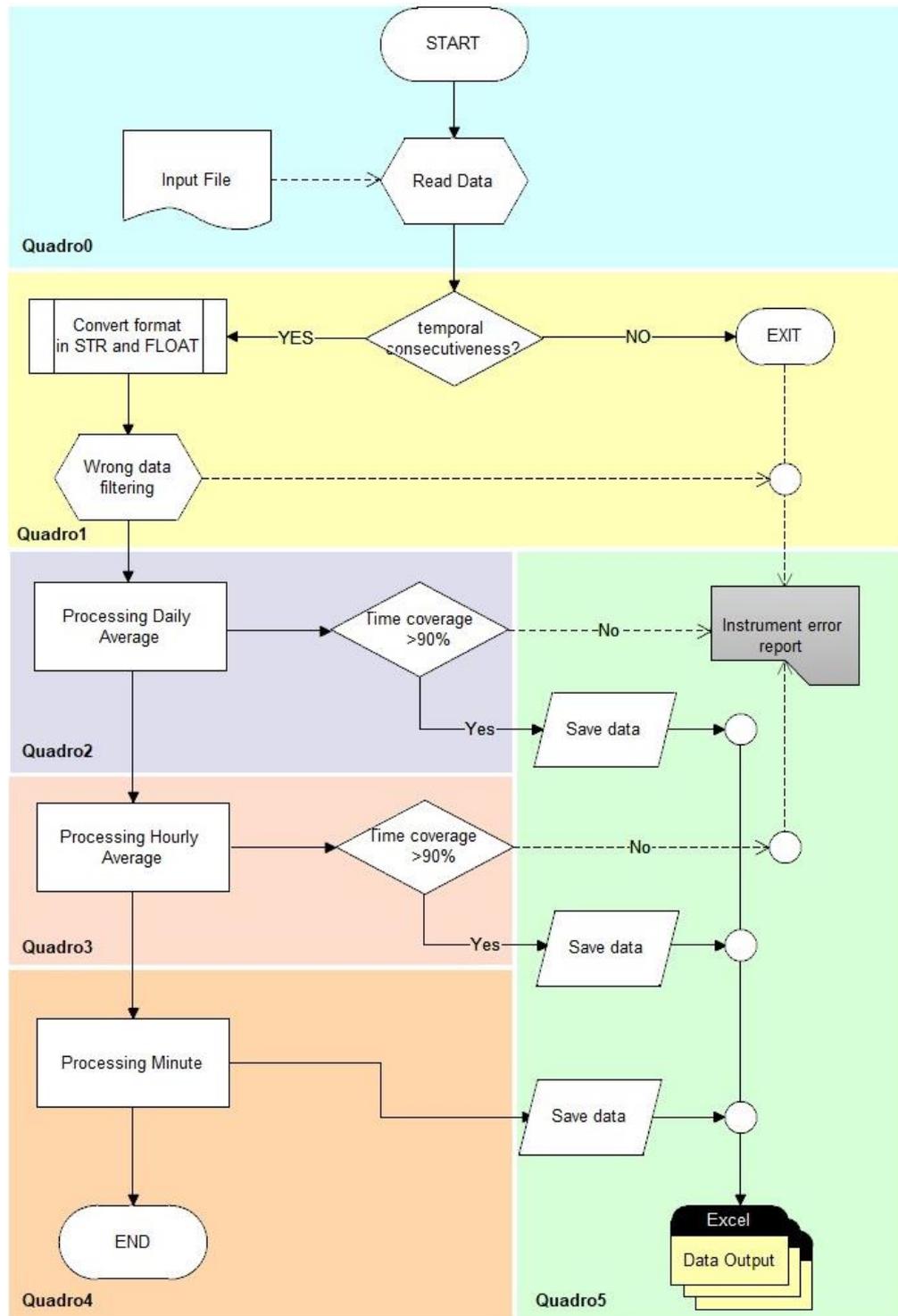


Figura 7.5: : Diagramma di flusso dello Script 'Elaborazione Meteo', per il processing dei dati degli analizzatori APM2 e Fidas

7.2.1 Struttura dati in input APM2

Il codice di calcolo si prefigge, presi i dati grezzi in input dello strumento, di computare le medie giornaliere ed orarie e di raffinare i dati al minuto per le successive elaborazioni.

I files in input vengono direttamente scaricati dalla strumentazione e si presentano in formato CSV. I files sono strutturati in quindici colonne, ciascuna riferita alla data di captazione del dato e ai parametri che vengono monitorati. Nella fattispecie, le colonne presenti sono:

- Date: Data di inizio della misurazione in formato “GG.MM.YYYY”
- Time: Ora di misura della misurazione in formato “HH:mm:ss”
- Type: Unità di modello dello strumento utilizzato per la misurazione
- DN: Numero di serie dello strumento
- Flush: Età dello strumento, misurata come differenza di potenziale di un circuito interno ed espressa in mV.
- PM2.5: Concentrazione in massa di materiale particolato misurata in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- PM10: Concentrazione in massa di materiale particolato misurata in $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- Motorspeed: Percentuale della massima velocità del motore della pompa
- Volume Flow: portata di volume della pompa in l/min
- Photometer Temp: Temperatura del fotometro in °C
- Outdoor Temp: Temperatura esterna in °C
- Air Pressure: Pressione esterna dell'aria in hPa
- Rel Humidity: Umidità relativa
- Event: Tipologia di parametro rilevato. (Start, Flush1, Flush2, PM2.5, PM10)

L'elaborazione dei dati per la realizzazione delle medie giornaliere ed orarie verrà effettuata per ciascuno dei parametri significativi di sopra elencati.

7.2.2 Commento al codice

Il programma è basato su un'architettura che rende possibile la fruibilità da parte dell'utente nella scelta dei files di input che devono essere processati e dei files di output.

Lo script è diviso in cinque quadri, ciascuno relativo ad una specifica fase del programma. Tra le altre, input data, preprocessing e processing delle medie giornaliere e orarie e stampa dei dati processati su file Excel. Di seguito verranno riassunti i principali aspetti ed i meccanismi di funzionamento alla base di ogni quadro.

7.2.2.1 Quadro 0. Input Files

Il 'Quadro 0. Input Files' del programma figura l'inserimento delle directory dei files che devono essere processati, della directory del file di filtraggio manuale e dei parametri che si desiderano avere in output.

Il numero di files in input è variabile. L'impostazione di default prevede l'inserimento di due files. Tuttavia, per ogni files che si necessita aggiungere è possibile replicare quanto scritto per l'inserimento del secondo file, curando di inserire la directory relativa al file in oggetto, di inserire il nuovo nome file, e di aggiungere il nominativo del file alla riga relativa al concatenamento. Al contrario, se si desidera inserire un solo file è possibile commentare le righe relative all'inserimento dei files successivi.

```
#Indice colonne da printare. Per rimuovere o aggiungere colonne al file in
output inserire rispettivo indice come in corrispondenza da CSV input
col_to_print_D_H=[0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11]
col_to_print_M=[0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12]

#IMPORTAZIONE FILE 1 e 2.
in_data=pd.read_csv(r"C:\Users\Domenico\Desktop\Dati_tesi\Input\APM\20138_
dal_2020_01_14_al_2020_01_21_APM2C_temporaneamente.CSV", dtype=object,
delimiter=';')
in_file2=pd.read_csv(r"C:\Users\Domenico\Desktop\Dati_tesi\Input\APM\20103_
dal_2020_01_21_al_2020_02_29.CSV", dtype=object, delimiter=';')

name_file1='20138_dal_2020_01_14_al_2020_01_21_APM2C_temporaneamente.CSV'
name_file2='20103_dal_2020_01_21_al_2020_02_29.CSV'

#IMPORTAZIONE FILE FILTRAGGIO MANUALE
filtr_manual=pd.read_excel(r"C:\Users\Domenico\Desktop\Dati_tesi\Input\APM
\Filtraggio_manuale.xlsx", dtype=object)
```

Successivamente all'importazione, i files vengono concatenati con lo specifico comando Pandas 'concatenate', in modo da costruire il lavoro successivo su un'unica matrice di dati avente sulle colonne i parametri di default dello strumento sopra elencati, mentre sulle righe la data di captazione della misura ed i valori captati dei rispettivi parametri.

7.2.2.2 Quadro 1A. Preprocessing

Il “*Quadro 1A. Preprocessing*” ha lo scopo di preparare i dati alla fase successiva di processing. Il preprocessing comprende la conversione del formato dei vettori acquisiti da ‘stringa’ a ‘float’, garantendo allo stesso tempo la sostituzione dei separatori decimali da ‘,’ tipici dei files di input CSV a ‘.’.

Nel medesimo quadro si ha una conversione del formato della data e dell’orario in input. In particolare, oltre alla formazione di appositi indici relativi alla data e all’orario necessari per la fase di processing, viene creato un vettore ‘*datetime_index*’ contenente il riferimento giornaliero ed orario in formato “GG/MM/YYYY HH:MM:SS”.

Segue quindi una parte concernente la verifica della consecutività temporale dei dati, per la verifica della presenza di salti temporali in avanti o a ritroso nelle rilevazioni degli strumenti.

```

to_delete=np.ndarray(shape=(len(in_data),1), dtype=int)
l=0; j=0;
for i in range (1, len(datetime_index)):
    if datetime_index[i]<=datetime_index[i-1]:
        to_delete[l]=i
        l=l+1
if l!=0:
    to_delete=np.concatenate(to_delete[0:l], axis=0)
    df_ce=pd.DataFrame(datetime_index.iloc[to_delete],
        columns=['Datetime'])
    report=open(r"C:\Users\Domenico\Desktop\Dati_tesi\Output\Fidas\APM_err
    or_report.txt", "w")
    report.write("----PROCESSED FILES----\n%s\n" % (name_file))
    report.write("\n----CHRONOLOGICAL ERROR----\n")
    report.close()
    df_ce.to_csv(r"C:\Users\Domenico\Desktop\Dati_tesi\Output\Meteo\APM_err
    or_report.txt", header=True, index=False, sep='\t', mode='a')
    print('Chronological_error\n')
    print(df_ce.Datetime)
    sys.exit()
    
```

La struttura di tale ciclo è basata sul confronto tra due celle consecutive dell’indice delle date ‘*datetime_index*’, in analogia a quanto illustrato nel §7.2.4.2.

7.2.2.3 Quadro 1B. Filtraggio manuale dei dati

Il “*Quadro 1B. Filtraggio manuale dei dati*” ha lo scopo di eliminare dal file destinato ai quadri successivi di processing i dati che appartengono a determinati intervalli temporali. Per l’elaborazione dei filtri viene definito il Dataframe ‘*filtr_auto*’,

deputato alla raccolta degli errori del presente quadro e di quello successivo. *'filtr_auto'* è costituito da un numero di righe pari al numero di righe del file da processare e da due colonne. La prima, *'error'*, ha lo scopo di accogliere dei valori numerici corrispondenti al codice degli errori. La seconda, *'APM_error_report'*, accoglie i commenti relativi agli errori. La raccolta di tutti gli errori all'interno di un Dataframe consente di effettuare le modifiche e le eventuali invalidazioni dei dati corrispondenti in un'unica soluzione. Inoltre, grazie alla compattezza di tale struttura, sarà possibile inviare in stampa su apposito report tutti gli errori richiamando una sola volta il comando apposito.

In input viene fornito un file chiamato *'Filtraggio_manuale'* la cui struttura è analoga a quella illustrata nel §4.1.2.3. Tutti i dati che appartengono ad un intervallo di quelli menzionati nel file saranno invalidati. Nella corrispondente colonna dei commenti verrà indicata l'invalidazione dei dati, riportando la dicitura di errore inserita nel file di filtraggio manuale alla colonna *'Problem'*.

```
row_filtr=len(filtr_manual)

if row_filtr!=0:
    start_data=filtr_manual.Data_from.astype(np.str) + ' ' +
                filtr_manual.Time_from.astype(np.str)
    start_data=pd.to_datetime(start_data, format= "%Y-%m-%d %H:%M:%S")
    end_data=filtr_manual.Data_to.astype(np.str) + ' ' +
                filtr_manual.Time_to.astype(np.str)
    end_data=pd.to_datetime(end_data, format= "%Y-%m-%d %H:%M:%S")

    for i in range (0,row_filtr):
        date_to_delete=pd.date_range(start=start_data.iloc[i],
                                     end=end_data.iloc[i], freq='min')
        date_to_delete=pd.Series(date_to_delete).dt.strftime('%d/%m/%Y
                                                             %H:%M:00')
        date_to_delete=pd.Series(list(set(datetime_index).intersection(set(
            date_to_delete))))

        for j in range(0,len(date_to_delete)):
            index=datetime_index[datetime_index==date_to_delete[j]].
                index.values
            filtr_auto.Error.loc[index]=0
            filtr_auto.APM_error_report.loc[index]=filtr_auto.APM_error_rep
                ort.loc[index] + str(filtr_manual.Problem.loc[i])+ ' '
```

Il corpo dello script rende automatizzato il processo di invalidazione dei dati leggendo dal file di filtraggio manuale, importato come Dataframe nella variabile *'filtr_manual'*, il numero di righe presenti. In analogia a quanto riportato nel §7.1.2.3, il numero di righe corrisponderà al numero di intervalli presenti. Se il file non è vuoto si rimanda al processo di filtraggio.

In un ciclo for, per ciascun intervallo vengono lette la data e l'orario di inizio dell'intervallo *'Data_from'* e *'Time_from'*, e la data e l'orario di conclusione dell'intervallo *'Data_to'* e *'Time_to'*. Viene quindi creato il vettore *'date_to_delete'* contenente tutte le date con frequenza del minuto, comprese tra la data di inizio e quella di conclusione. È possibile quindi determinare l'intersezione tra la il vettore di date da eliminare poiché comprese nell'intervallo indicato ed il vettore di riferimento delle date presenti nei files in input *'datetime_index'*. Il vettore risultante conterrà tutte le date presenti nel file in input che appartengono all'intervallo che si desidera invalidare. Questa operazione consente di ridurre il numero di iterazioni del ciclo successivo permettendo una riduzione dei tempi di elaborazione.

A questo livello, in un successivo ciclo for annidato al ciclo precedente si determinerà l'indice corrispondente delle date da eliminare. Al rispettivo indice del Dataframe *'filtr_auto'* verrà riportato nella colonna degli errori il valore 1; nella colonna dei commenti il rispettivo commento presente nel Dataframe *'filtr_manual'* alla colonna *'Problem'*.

7.2.2.4 *Quadro 1C. Filtraggio automatico degli errori*

Il “*Quadro 1.C. Filtraggio automatico errori*” ha lo scopo di eliminare alcuni errori organici presenti nei dati in ingresso, valutando la validità fisica degli stessi secondo il monitoraggio di alcuni parametri stabiliti a monte. In particolare, vengono segnalati gli errori, quindi invalidati i corrispondenti dati nei casi elencati di seguito.

- Il valore di D/N varia rispetto al precedente: *new_serial_number*
- Il valore di PM2.5 sia negativo: *PM2.5_negative_value*
- Il valore di PM10 sia negativo: *PM10_negative_value*
- Il valore relativo al Flush abbia un incremento o decremento del 10% rispetto al valore precedente: *flush_error*
- Il valore relativo alla Photometer Temperature risulti maggiore o minore del 10% rispetto alla temperatura di settaggio pari a 40°C: *photometer_temp_error*
- Il valore corrispondente al Volume Flow sia maggiore o minore del 10% rispetto alla portata di settaggio pari a 3.3 l/min: *volume_flow_error*

In tale elaborazione, qualora si rientrasse in uno dei casi di sopra elencato, si darebbe luogo ad una modifica della corrispondente riga del Dataframe *'filtr_auto'*. In particolare,

nella colonna degli errori viene riportato il valore 1, mentre nella colonna dei commenti viene riportato il nominativo dell'errore prestabilito a monte e citato nelle righe precedenti.

Un ulteriore parametro che viene monitorato è la presenza di eventuali salti temporali. In particolare, è possibile che all'interno dei dati siano presenti delle lacune dovute ad interruzione dell'alimentazione dello strumento o ad eventuali altri errori. In tali casi il programma segnala la presenza del salto temporale intestando il commento alla riga precedente al salto. Dal momento in cui lo strumento capta il dato con frequenza di due minuti, viene considerato salto temporale qualunque dato che presenti una corrispondente differenza temporale maggiore di due minuti rispetto al dato precedente. L'errore che viene riportato ha la dicitura "Time_Warp" e si aggiungerà a possibili altri errori che sono contenuti nella medesima cella.

L'ultima sezione del Quadro 1C è deputata all'invalidazione delle righe appartenenti alla matrice di lavoro *'in_data'* ove sia stato determinato almeno uno degli errori già menzionati. L'invalidazione non viene effettuata per gli errori relativi alla presenza di una salto temporale ed al cambio numero seriale del macchinario. In tali casi verrà notificato esclusivamente l'errore su report finale e nella colonna apposita dei commenti. Per l'annullamento di tali dati si fa seguito ad un processo automatizzato che parte dalla valutazione della matrice *'filtr_auto'*. In particolare, si determina l'indice di tutte le celle che non presentano alcun valore all'interno della colonna *'Error'* di *'filtr_auto'*. In questa colonna sono stati precedentemente allocati i codici di ciascun errore. Noto tale indice, vengono invalidati i dati corrispondenti dalla matrice *'in_data'* che sarà oggetto dei successivi step di elaborazione. Contemporaneamente, in corrispondenza dello stesso indice, viene assegnato alla colonna *'Notice'* il contenuto della colonna *'APM_error_report'*, recante i commenti ad eventuali errori presenti.

```

index=filtr_auto.Error[filtr_auto.Error.astype(np.str)!='nan'].index
in_data.iloc[index, 1:10]=np.nan
in_data.Notice=filtr_auto.APM_error_report
in_data=np.in_data[in_data.columns[1:10]].to_numpy()
index=filtr_auto.Error[filtr_auto.Error==1].index
id_interr=filtr_auto.APM_error_report[filtr_auto.APM_error_report=='time_wa
rp; '].index
index=index.append(id_interr)
index=index.sort_values(ascending=True)
df_rep=pd.DataFrame(filtr_auto.APM_error_report.loc[index])
df_rep.insert(0, 'Datatime', datettime_index.loc[index])

```

Infine, viene creato il Dataframe *'df_rep'*, utile alla stampa degli errori sul report in output dal programma. Tale Dataframe contiene un vettore delle date per le quali si sono registrati errori e, per ciascuna data, gli identificativi di ciascun errore registrato.

7.2.2.5 *Quadro 2. Processing medie giornaliere*

Nel *"Quadro 2. Processing medie giornaliere"* si ha l'elaborazione dei dati ai fini della produzione delle medie giornaliere.

Inizialmente, per la definizione dei vettori e delle matrici utili all'elaborazione si determina, per mezzo di un primo ciclo, il numero di giorni che devono essere processati. Il ciclo esegue un numero di iterazioni pari al numero di date presenti nel file di input. Aggiorna un contatore solamente nel caso in cui si registra una data differente da quella precedente, non considerando le variazioni orarie. Il valore finale corrisponderà al numero di giorni che intercorrono tra la prima e l'ultima rilevazione e che ricorrono nel file di input almeno una volta. La determinazione di tale numero, sebbene richieda la realizzazione di un ciclo, efficientia la parte di processing. I vettori e le matrici infatti se sovradimensionati comporterebbero un aumento dei tempi di elaborazione.

La realizzazione delle medie avviene attraverso un ciclo for che esegue un numero di iterazioni pari al numero di righe presenti in input. Il ciclo salva le righe della matrice in input *'in_data'* all'interno di una matrice temporanea fintanto che la data non varia. All'iterazione per la quale si verifica un aggiornamento della data viene operata la media sui valori presenti nella matrice temporanea. Il risultato sarà costituito da un vettore numerico di lunghezza pari al numero di colonne presenti nella matrice *'in_data'* al momento del processing. Il vettore verrà salvato all'interno della matrice *'mat_avg'* che, alla fine del ciclo, conterrà tutte le medie processate. Alla stessa iterazione verrà salvata la data ai quali sono ascritti i valori mediati all'interno del vettore *'out_day'*. Verrà quindi salvato, all'interno del vettore *'verifica'*, il numero di righe salvate in temporaneo prima della realizzazione della media.

In particolare, lo scopo del vettore *'verifica'* è quello di archiviare il numero di dati valevoli per la realizzazione di ciascuna media giornaliera. Partendo da questo sarà successivamente possibile definire la copertura temporale della media, nonché la sua rappresentatività.

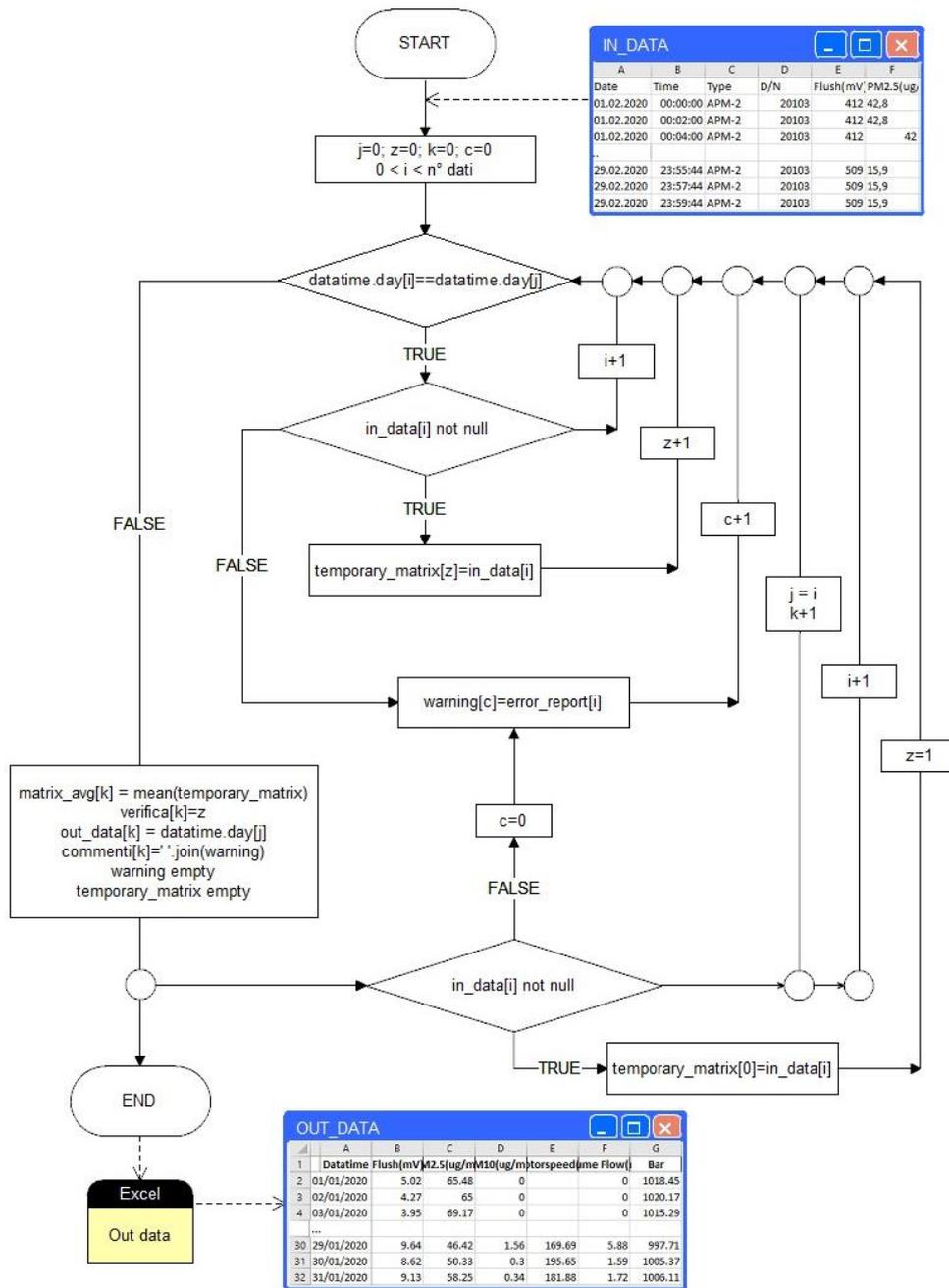


Figura 7.6: Diagramma di flusso della parte di codice atta ad elaborare le medie orarie e giornaliere dei dati in input

È doveroso sottolineare che vengono archiviati nella matrice *'temporaneo'* esclusivamente i dati non nulli. Ovvero, prima del salvataggio all'interno della matrice si verifica che il dato non sia nullo o non sia stato precedentemente invalidato. Questa verifica è necessaria non ai fini della media, che non viene influenzata da valori nulli, bensì ai fini della verifica della copertura temporale. Inoltre, nel caso in cui il dato sia

nullo o sia stato precedentemente invalidato, viene salvato all'interno del vettore 'warning' il relativo commento contenuto nella colonna *Notice*.

```

for i in range (j,len(in_day)):
    if in_day.iloc[j]==in_day.iloc[i]:
        if str(in_datanp[i][0])!='nan':
            temporaneo[z][0:]=in_datanp[i][0:]
            z=z+1
        else:
            warning[c]=in_data.Notice.loc[i]
            c=c+1
    else:
        verifica[k]=z
        out_day[k]=datetime.datetime.strftime(in_day.iloc[j], "%d/%m/%Y")
        mat_avg[k][0:]= np.nanmean(temporaneo, axis=0)
        to_ins=list(set((pd.DataFrame(warning))[0]))
        commenti[k]=''.join(to_ins)
        temporaneo.fill(np.nan)
        warning.fill('')
        if str(in_datanp[i][0])!='nan':
            temporaneo[0][0:]=in_datanp[i][0:]
            z=1
        else:
            z=0;c=0;
            warning[c]=in_data.Notice.loc[i]
            c=c+1
        j=i
        k=k+1

verifica[k]=z
out_day[k]=datetime.datetime.strftime(in_day.iloc[j], "%d/%m/%Y")
mat_avg[k][0:]= np.nanmean(temporaneo,axis=0)

```

Successivamente alla realizzazione del ciclo vengono eseguiti alcuni passaggi di verifica della qualità del dato sopra anticipati ed avviene una raffinazione dei commenti.

Viene preliminarmente effettuata una verifica a riguardo della copertura temporale del dato. L'APM effettua una captazione ogni due minuti ed una captazione aggiuntiva ogni ora. Il numero di volte in cui si ha una ricezione di dati in un ora è pari a 31. In una giornata si hanno quindi 744 captazioni. Lo scopo del controllo è quello di attestare l'eventuale presenza di valori inferiori al 95% del numero di captazioni giornaliere all'interno del vettore 'verifica'. In tale circostanza si procede con l'invalidazione della riga corrispondente di 'mat_avg' e si aggiunge ai warning la dicitura 'time_coverage_error'.

La parte di codice successiva, partendo dalle stringhe presenti in `warning` verifica ed elimina eventuali sovrapposizioni e salva in `'commenti'` le restanti stringhe. Questo processo si rende utile per riportare al rispettivo giorno tutti gli errori relativi a ciascuno dei minuti di cui esso è costituito, evitando eventuali ripetizioni.

Al termine del Quadro 2 vengono creati i Dataframe di output `df_d` e `df_rep_d`. Il primo riceve le date processate come indice e i valori processati come corpo. Vengono inoltre aggiunte in successione le colonne relative alla copertura temporale `'Time_coverage'` ed alle notifiche degli errori `'Notice'`. Il secondo invece riporta esclusivamente eventuali errori di copertura temporale riscontrati.

7.2.2.6 Quadro 3. Processing medie orarie

Il “*Quadro 3. Processing medie orarie*” riporta la parte di codice relativa all’elaborazione dei dati ai fini della produzione delle medie orarie. Inizialmente viene determinato il numero di ore che saranno complessivamente processate, utile per la definizione delle dimensioni dei vettori e delle matrici utilizzati ai fini dell’elaborazione.

Il ciclo principale, cuore del processo di realizzazione delle medie orarie, si replica ugualmente al ciclo di realizzazione delle medie giornaliere illustrato in precedenza. La principale differenza consta nel parametro identificato come indice. In questo caso si fa riferimento alla componente oraria vettore `'in_hour'`.

Viene salvato il contenuto della matrice `in_data` all’interno di una matrice temporanea fintanto che non si verifica un aggiornamento dell’ora. In questo caso si ha il salvataggio della data e dell’orario di riferimento e la realizzazione della media dei dati salvati. Al termine del ciclo si esegue la verifica della copertura temporale seguendo le stesse modalità descritte nel §4.2.2.5. Il numero di captazioni in un’ora è pari a 31. Pertanto, saranno invalidati tutti i dati aventi una copertura pari o inferiore al 95% di 31. Inoltre, in analogia alla sezione precedente viene eseguita una raccolta ed una selezione degli errori che si verificano per ciascuna captazione che appartiene all’ora esaminata. Gli stessi verranno selezionati in modo da evitare ripetizioni e saranno riportati nella cella dei commenti.

In output al Quadro 3 vengono creati i Dataframe `df_h` e `df_rep_h`. Il primo riceve le date processate come indice ed i valori processati come corpo. Vengono inoltre aggiunte le colonne relative alla copertura temporale `'Time_coverage'` ed alle notifiche degli errori

'Notice'. Il secondo invece riporta esclusivamente eventuali errori di copertura temporale riscontrati.

7.2.2.7 Quadro 4. Processing dei minuti

Come ribadito in precedenza, l'APM2 riporta i dati in uscita con un periodo di due minuti. Con il "Quadro 4. Processing dei Minuti" si vuole amplificare il dato, costruendo una matrice di output che abbia periodo pari ad un minuto. Ai fini della copertura dei minuti non presenti all'interno dei dati di partenza viene attribuito il valore corrispondente al minuto precedente, senza alcuna elaborazione. Nell'estratto di codice riportato di sotto si illustra la modalità di verifica della presenza di un intervallo tra due dati consecutivi e l'attribuzione al minuto intermedio dei valori corrispondenti alla riga precedente.

```

for i in range(0, len(in_data)-1):
    if datetime_M.iloc[i+1]-datetime_M.iloc[i]==deltat:
        out_datetime_M[k]=datetime_M.iloc[i]
        out_datetime_M[k+1]=datetime_M.iloc[i]+datetime.timedelta(min=1)
        out_data[k][0:]=in_datanp[i]
        out_data[k+1][0:]=in_datanp[i]
        k=k+2
    else:
        out_datetime_M[k]=datetime_M.loc[i]
        out_data[k][0:]=in_datanp[i]
        k=k+1

out_datetime_M[k]=datetime_M.loc[i+1]
out_data[k][0:]=in_datanp[i+1]
out_datetime_M=pd.to_datetime(out_datetime_M[0:k+1]).strftime('%d/%m/%Y
%H:%M:00')

df_m=pd.DataFrame(out_data[0:k+1], columns=in_data.columns)
df_m.insert(0, 'Datetime', out_datetime_M)

```

Sebbene il contenuto di questa elaborazione sia priva di senso fisico, è un processo fondamentale per la realizzazione di un database continuo contenente i dati relativi alle diverse strumentazioni con frequenza del minuto. Come nei Quadri precedenti, anche in questo viene prodotto un Dataframe di output, chiamato *df_m*, che riporta i dati processati.

7.2.2.8 Quadro 5. Print Excel ed Error Report

Infine, nel "Quadro 5. Print Excel ed Error_report" vengono mandati in stampa i Dataframe di output delle medie giornaliere, orarie, e dei minuti. La stampa avviene su un unico file Excel distribuendo i dati su tre fogli differenti, rispettivamente:

Daily_Average, Hourly_Average e Minute. In tale Quadro è richiesto l'intervento dell'utente per la definizione del nome del files di output e della sua eventuale directory.

Contemporaneamente viene stampato l'APM_Error_report in formato txt. Il report riassume le informazioni nel merito dei files processati, della strumentazione utilizzata, dei salti temporali, degli errori determinati nella fase di filtraggio automatico e del filtraggio manuale. Infine, vengono riportati eventuali warning relativi ad una copertura temporale insufficiente all'interno di medie orarie e giornaliere.

7.2.3 Struttura dati in input Fidas

Il codice di calcolo si prefigge, presi i dati grezzi in input dello strumento, di computare le medie giornaliere ed orarie e di raffinare i dati al minuto per le successive elaborazioni.

I files in input vengono direttamente scaricati dalla strumentazione e si presentano in formato TXT. I files sono strutturati in quarantaquattro colonne, recanti informazioni in merito alla data di captazione del dato, ai parametri che vengono monitorati ed allo stato operativo della centralina. Le colonne presenti sono riassunte nella tabella riportata di seguito.

Tabella 7.2: Parametri presenti nel file di output dell'analizzatore Fidas

| Column | Name | Unit |
|---------------|--------------------------|------------------------------|
| A | Date | [mm/dd/yyyy] |
| B | Time | [hh:mm:ss] |
| C | Comment | [-] |
| D | PM1 | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| E | PM2.5 | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| F | PM4 | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| G | PM10 | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| H | PMtot | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| I | Cn | [P/cm ³] |
| J | Rel. H weather station | [%] |
| K | T weather station | [°C] |
| L | p weather station | [mbar] |
| M | Status flow | [0/1] (0=no error) |
| N | Status coincidence | [0/1] (0=no error) |
| O | Status pump | [0/1] (0=no error) |
| P | Status weather station | [0/1] (0=no error) |
| Q | Status IADS | [0/1] (0=no error) |
| R | Status channel deviation | [0/1] (0=no error) |
| S | Status T(LED) | [0/1] (0=no error) |
| T | Status operation mode | [0/1] (0=no error=auto) |

| | | |
|----|-------------------|---|
| U | Operation mode | [0=scope; 1=auto; 2>manual; 3=idle; 4=calib; 5=offset] |
| V | PM1-ambient | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| W | PM2.5-ambient | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| X | PM4-ambient | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| Y | PM10-ambient | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| Z | PMtot-ambient | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| AA | PM1-classic | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| AB | PM2.5-classic | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| AC | PM4-classic | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| AD | PM10-classic | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| AE | PMtot-classic | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| AF | PM thoracic | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| AG | PM alveo | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| AH | PM respirable | [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] |
| AI | Flowrate | [l/min] |
| AJ | Velocity | [m/s] |
| AK | Coincidence | [%] |
| AL | Pump output | [%] |
| AM | T(IADS) | [$^{\circ}\text{C}$] |
| AN | Channel deviation | [raw channels] |
| AO | T(LED) | [$^{\circ}\text{C}$] |
| AP | External sensor T | [$^{\circ}\text{C}$] |
| AQ | External sensor H | [%] |
| AR | External sensor p | [mbar] |

7.2.4 Commento al codice

Il programma è stato strutturato in modo da automatizzare al massimo il processing dei dati, minimizzando l'intervento dell'operatore. La sua architettura rende possibile l'intervento da parte dell'utente esclusivamente nel merito dei files di input che devono essere processati e dei files di output. Lo script è diviso in cinque quadri, ciascuno relativo ad una specifica fase del programma. Di seguito verranno riassunti i principali aspetti ed i meccanismi di funzionamento alla base di ogni quadro.

7.2.4.1 Quadro 0. Input Files

Nel 'Quadro 0. Input Files' del programma si configura l'inserimento delle directory dei files che devono essere processati, della directory del file di filtraggio manuale e dei parametri che si desiderano avere in output tra quelli presenti all'interno dei files in input.

In analogia a quanto riportato per il programma di processing per i files dell'APM, il numero di files in input è variabile. L'impostazione di default è analoga a quanto illustrato al §7.2.4.1.

```
#Indice colonne da printare. Per rimuovere o aggiungere colonne al file in
output inserire rispettivo indice come in corrispondenza da CSV input
col_to_print_D_H=[0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11]
col_to_print_M=[0,1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12]
#IMPORTAZIONE FILE 1 e 2.
in_data=pd.read_csv(r"C:\Users\Domenico\Desktop\Dati_tesi\Input\Fidas\Dust
monitor_dal_2020_01_14_al_2020_01_21.txt", dtype=object, delimiter=';')
in_file2=pd.read_csv(r"C:\Users\Domenico\Desktop\Dati_tesi\Input\APM\Dustm
onitor_dal_2020_01_21_al_2020_02_29.txt ", dtype=object, delimiter=';')

name_file1= 'Dustmonitor_dal_2020_01_14_al_2020_01_21.txt'
name_file2= 'Dustmonitor_dal_2020_01_21_al_2020_02_29.txt'
#IMPORTAZIONE FILE FILTRAGGIO MANUALE
filtr_manual=pd.read_excel(r"C:\Users\Domenico\Desktop\Dati_tesi\Input\APM
\Filtraggio_manuale.xlsx", dtype=object)
```

I files introdotti vengono concatenati con lo specifico comando Pandas *'concatenate'*. In questo modo le elaborazioni successive si baseranno su un'unica matrice di dati avente sulle colonne i parametri in ingresso in ciascun file mentre sulle righe i dati captati per ciascuna rilevazione effettuata, riferiti alla data ed all'orario.

7.2.4.2 *Quadro 1A. Preprocessing*

Il "Quadro 1A. Preprocessing" ha lo scopo di preparare i dati alla fase successiva di processing. Inizialmente si configura la conversione del formato della data e dell'orario in input. In particolare, oltre alla formazione di appositi indici relativi alla data e all'orario necessari per la fase di processing, viene creato un vettore *'Datetime'* contenente il riferimento giornaliero in formato "GG/MM/YYYY HH:MM:SS".

Segue quindi una parte concernente la verifica della consecutività temporale dei dati, per la verifica della presenza di salti temporali in avanti o a ritroso nelle rilevazioni degli strumenti. L'estratto dello script che esegue tale processo, nonché il suo meccanismo di funzionamento è del tutto analogo a quello illustrato per l'APM2 nel §7.2.4.2.

7.2.4.3 *Quadro 1B. Filtraggio manuale dei dati*

Il "Quadro 1.B. Filtraggio manuale dei dati" ha lo scopo di eliminare dal file destinato ai quadri successivi di processing i dati che appartengono a determinati intervalli temporali preventivamente indicati all'interno del file *'Filtraggio_manuale'* richiamato in input. Tale file ha una struttura analoga a quella riportata in Figura 7.3.

L'elaborazione dei filtri avviene in modo analogo con quanto illustrato nel §7.2.2.3, per lo script del trattamento dati dell'APM2.

Viene definito il Dataframe *'filtr_auto'* deputato alla raccolta degli errori rinvenuti, effettuando la loro classificazione e riportando i commenti relativi agli errori riportati nel file di filtraggio manuale.

Tutti i dati che appartengono ad un intervallo tra quelli menzionati nel file di filtraggio manuale saranno invalidati attraverso la sostituzione dei rispettivi valori con la dicitura *'nan'*. Nella corrispondente colonna dei commenti verrà indicata l'invalidazione dei dati, riportando l'espressione errore inserita nel file di filtraggio manuale.

Il corpo dello script rende automatizzato il processo di invalidazione dei dati: in un ciclo for, per ciascun intervallo riportato nel file di filtraggio manuale vengono letti gli estremi temporali di inizio e fine dell'intervallo. Viene quindi creato il vettore *'date_to_delete'* contenente tutte le date con frequenza del minuto, comprese tra la data di inizio e quella di conclusione.

```

if row_filtr!=0:
    start_data=filtr_manual.Data_from.astype(np.str) + ' ' +
                filtr_manual.Time_from.astype(np.str)
    start_data=pd.to_datetime(start_data, format= "%Y-%m-%d %H:%M:%S")
    end_data=filtr_manual.Data_to.astype(np.str) + ' ' +
                filtr_manual.Time_to.astype(np.str)
    end_data=pd.to_datetime(end_data, format= "%Y-%m-%d %H:%M:%S")

    for i in range (0,row_filtr):
        date_to_delete=pd.date_range(start=start_data.iloc[i],
                                     end=end_data.iloc[i], freq='min')
        for j in range(0,len(date_to_delete)):
            index=datetime_index[datetime_index==date_to_delete[j]].
                index.values
            filtr_auto.Error.loc[index]=0

filtr_auto.fidas_error_report.loc[index]=filtr_auto.fidas_error_report.loc[
index] + str(filtr_manual.Problem.loc[i])+ ' '

```

A differenza di quanto accade per il filtraggio manuale dei dati dell'APM2, in questo caso non è necessario effettuare l'intersezione tra il vettore *'date_to_delete'* ed il vettore delle date presenti. La frequenza temporale dei due vettori infatti è la stessa. Si passa quindi direttamente al successivo ciclo for annidato al ciclo precedente, utile per la definizione dell'indice delle righe da eliminare. Al rispettivo indice del Dataframe *'filtr_auto'* verrà riportato nella colonna degli errori il valore 1; nella colonna dei commenti il rispettivo commento presente nel Dataframe *'filtr_manual'* alla colonna *'Problem'*.

7.2.4.4 *Quadro 1C. Filtraggio automatico errori*

Il “*Quadro 1C. Filtraggio automatico errori*” ha lo scopo di eliminare alcuni errori organici presenti nei dati in ingresso valutando la validità fisica degli stessi secondo il monitoraggio di alcuni parametri stabiliti a monte. In particolare, vengono segnalati gli errori, quindi invalidati i corrispondenti dati nei casi in cui si rientra nella casistica elencata di seguito.

- Il valore di PM1 sia negativo: `PM1_negative_value`
- Il valore di PM2.5 sia negativo: `PM2.5_negative_value`
- Il valore di PM4 sia negativo: `PM4_negative_value`
- Il valore di PM10 sia negativo: `PM10_negative_value`
- Il valore di PTS sia negativo: `PTS_negative_value`
- Il valore di Cn sia negativo: `Cn_negative_value`
- Il valore nella colonna Status Flow sia pari a 1: `flow_error`
- Il valore nella colonna Status coincidence sia pari a 1: `coincidence_error`
- Il valore nella colonna Status pump sia pari a 1: `pump_error`
- Il valore nella colonna Status weather station sia pari ad 1: `weather_station_error`
- Il valore nella colonna Status IADS sia pari ad 1: `IADS_error`
- Il valore nella colonna Channel deviation sia pari ad 1: `channel_deviation_error`
- Il valore nella colonna Status T(LED) sia pari ad 1: `T_Led_error`
- Il valore nella colonna operation modus sia pari ad 1: `operation_modus_error`
- Il valore relativo al Volume flow risulti maggiore o minore al 10% rispetto al valore di settaggio pari a 4.8 l/min: `volume_flow_error`

In tale elaborazione, qualora si rientrasse in uno dei casi di sopra elencato, si darebbe luogo ad una modifica della corrispondente riga del Dataframe *'filtr_auto'*. In particolare, nella colonna degli errori viene riportato il valore 1, mentre nella colonna dei commenti viene riportato il nominativo dell'errore prestabilito a monte e citato nelle righe precedenti.

Un errore aggiuntivo che viene monitorato è la presenza di un salto temporale. Nello specifico, è possibile che all'interno dei dati siano presenti delle lacune dovute ad interruzione dell'alimentazione dello strumento o ad eventuali errori specifici. In tali casi, il programma segnala la presenza del salto temporale intestando il commento alla riga

precedente al salto. Dal momento in cui strumento capta il dato con la frequenza del minuto, viene considerato salto temporale qualunque dato che presenti una corrispondente differenza temporale maggiore di un minuto rispetto al dato precedente. L'errore che viene riportato ha l'espressione *'Time_Warp'* e si aggiungerà ad eventuali altri errori che vengono ascritti alla medesima cella. A differenza dei casi precedenti, per questo errore non viene riportato alcun codice all'interno della colonna *'Error'* del Dataframe *filtr_auto* poiché si desidera non invalidare il dato ad esso corrispondente.

Per l'annullamento di tali dati si fa seguito ad un processo automatizzato che parte dalla valutazione della matrice *filtr_auto*, in analogia a quello illustrato nel §7.2.4.4.

Infine, viene creato il Dataframe *'df_rep'*, utile alla stampa degli errori sul report in output dal programma. Tale Dataframe contiene un vettore delle date per le quali si sono registrati uno o più errori e, per ciascuna di essa, gli identificativi di ciascun errore. Invece, il Dataframe *'df_tw'*, ivi prodotto, contiene per ciascun salto temporale registrato la data di inizio e di fine del salto e la sua durata. Anche questo Dataframe verrà stampato nel file di report degli errori.

7.2.4.5 *Quadro 2. Processing medie giornaliere*

Nel "*Quadro 2. Processing medie giornaliere*" si ha l'elaborazione dei dati ai fini della produzione delle medie giornaliere. Inizialmente, ai fini della definizione dei vettori e delle matrici utili all'elaborazione si determina, per mezzo di un primo ciclo, il numero di giorni che devono essere processati. Il ciclo esegue un numero di iterazioni pari al numero di date presenti nel file di input. Aggiorna un contatore solamente nel caso in cui si registra una data differente da quella precedente. Il valore finale del contatore corrisponderà al numero di giorni che intercorrono tra la prima e l'ultima rilevazione per i quali si registri almeno una rilevazione nel file di input.

Al netto delle differenze tra i files posti in input, la realizzazione delle medie avviene in analogia con quanto espresso nel §7.1.2.4. Nella figura seguente viene rappresentato il diagramma di flusso del pezzo di codice deputato alla realizzazione delle medie.

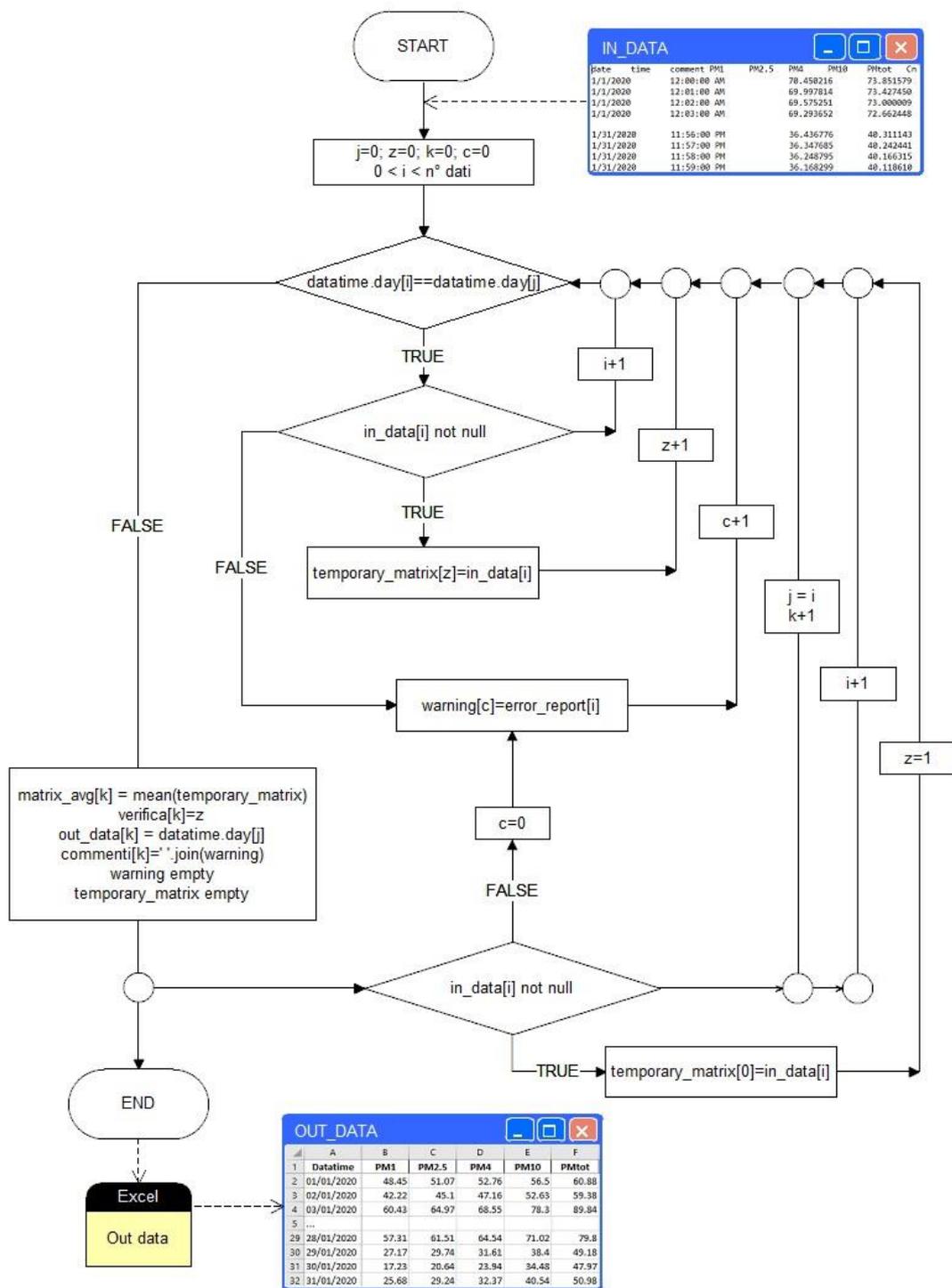


Figura 7.7: Diagramma di flusso della parte di codice atta ad elaborare le medie orarie e giornaliere dei dati in input

L'estratto di codice che esegue le istruzioni dettagliatamente illustrate nel diagramma di flusso è del tutto analogo a quello indicato nel §7.1.2.4.

Successivamente alla realizzazione del ciclo vengono eseguiti alcuni passaggi di verifica della qualità del dato e di raffinazione dei commenti. Viene preliminarmente effettuata una verifica in riferimento alla copertura temporale del dato. Il Fidas effettua una captazione ogni minuto. Nell'arco orario si avranno quindi 60 rilevazioni, in una giornata 1440 captazioni. Si attesta dunque l'eventuale presenza all'interno del vettore *'verifica'* di valori inferiori al 95% del numero di captazioni giornaliere. In tale circostanza si procede con l'invalidazione della riga e si aggiunge ai warning la dicitura *'time_coverage_error'*.

Al termine del Quadro 2 vengono creati i Dataframe di output *df_d* e *df_rep_d*. Il primo riceve le date processate come indice e i valori processati come corpo. Il secondo invece riporta esclusivamente eventuali errori di copertura temporale riscontrati nella realizzazione delle medie giornaliere.

7.2.4.6 *Quadro 3. Processing medie orarie*

Il *"Quadro 3. Processing medie orarie"* riporta la parte di codice relativa all'elaborazione dei dati ai fini della produzione delle medie orarie. Viene preliminarmente determinato il numero di ore che saranno complessivamente processate utile alla definizione di vettori e matrici usati nel ciclo successivo.

Il ciclo principale, cuore del processo di realizzazione delle medie orarie si replica ugualmente al ciclo di realizzazione delle medie giornaliere illustrato nel paragrafo precedente. La principale differenza consta nel parametro identificato come indice. In questo caso si fa riferimento alla componente oraria del vettore *'in_hour'*. Viene salvato il contenuto della matrice *in_data* all'interno di una matrice temporanea fintanto che non si verifica un aggiornamento dell'ora. In questo caso si ha il salvataggio della data e dell'orario di riferimento e la realizzazione della media dei dati salvati.

Al termine del ciclo si opera la verifica della copertura temporale seguendo le stesse modalità descritte per il Quadro precedente. Il numero di captazioni in un'ora è pari a 60. Pertanto, saranno invalidati tutti i dati aventi una copertura pari od inferiore al 95% di 60.

In analogia alla sezione precedente viene eseguita una raccolta ed una selezione degli errori che si verificano per ciascuna captazione che appartiene all'ora esaminata. Gli stessi verranno selezionati in modo da evitare ripetizioni e saranno riportati nella rispettiva cella dei commenti.

In output al Quadro 3 vengono creati i Dataframe *df_h* e *df_rep_h*. Il primo riceve le date processate come indice ed i valori processati come corpo. Vengono inoltre aggiunte in successione le colonne relative alla copertura temporale '*Time_coverage*' che custodisce, in valori percentuali, la copertura temporale relativa a ciascuna media processata, e alle notifiche degli errori '*Notice*'. Il Dataframe *df_rep_h* invece riporta esclusivamente eventuali errori di copertura temporale riscontrati.

7.2.4.7 *Quadro 4. Processing dei minuti*

A differenza di quanto accade per il processing dei dati APM2, all'interno del "*Quadro 4. Processing dei Minuti*" non si verifica alcuna elaborazione dei dati. I dati, rinvenuti con frequenza del minuto, vengono copiati integralmente all'interno del Dataframe di output *df_m*.

7.2.4.8 *Quadro 5. Print Excel ed Error report*

La struttura del "*Quadro 5. Print Excel ed Error_report*" è in perfetta analogia con quanto discusso nel §7.2.4.87.2.2.8. I dati processati vengono stampati su un file Excel con distribuzione sui fogli: *Daily_Average*, *Hourly_Average* e *Minute*. Gli errori rinvenuti vengono invece riportati nel file *Fidas_Error_report*, in formato txt.

7.3 Elaborazione Database

Lo scopo del programma 'Database' è quello di creare un unico file contenente tutti i dati processati con i tre programmi precedenti, in modo da effettuare una corretta allocazione in funzione della data e dell'orario al quale i dati si riferiscono. Il programma si basa quindi sulla creazione di una griglia di date di riferimento, sulla base della quale saranno poi copiati, in corrispondenza della propria data, i dati dei files prodotti e processati per la sonda Meteo, l'APM2 ed il Fidas.

Il fine ultimo di tale programma è quello di produrre una serie temporale completa di dati, riportando anche le eventuali date in cui non vi sono state rilevazioni, per la preparazione degli stessi alla fase di elaborazione successiva e di studio dei trend dei parametri.

In input il programma riceve i file Excel prodotti dall'esecuzione dei programmi precedenti. Il file Excel Meteo sarà caratterizzato da due fogli: Daily average e Hourly average. I files Excel APM2 e Fidas custodiranno al loro interno tre fogli: Daily average, Hourly average e Minute Average.

In input il programma richiede inoltre l'inserimento di una data di Start ed una di End del database. Per evitare la produzione di files di grandi dimensioni, difficilmente gestibili nella fase di elaborazione in tempi rapidi, si propone di costruire dei database annuali. Le date di Start ed End, sebbene a scelta indipendente dell'operatore, dovranno preferibilmente indicare un intervallo massimo annuale. L'elaborazione e la stampa delle date sul database avverranno esclusivamente nel caso in cui non sia già presente un settaggio derivante da elaborazioni precedenti. In questo caso verrà realizzata mediante apposita funzione una griglia di date e relativi giorni della settimana, con frequenza variabile in funzione dell'elaborazione in atto, che verrà stampata nelle prime colonne del foglio

Le elaborazioni successive avverranno su ciascuno dei fogli sopraindicati, andando ad unire, all'interno del Foglio Excel dei minuti i rispettivi dati del Fidas ed APM2; all'interno del Foglio Excel delle medie orarie i rispettivi dati della sonda meteo, APM2 e Fidas ed infine, all'interno del foglio dedicato alle medie giornaliere i dati della sonda meteo, APM2 e Fidas.

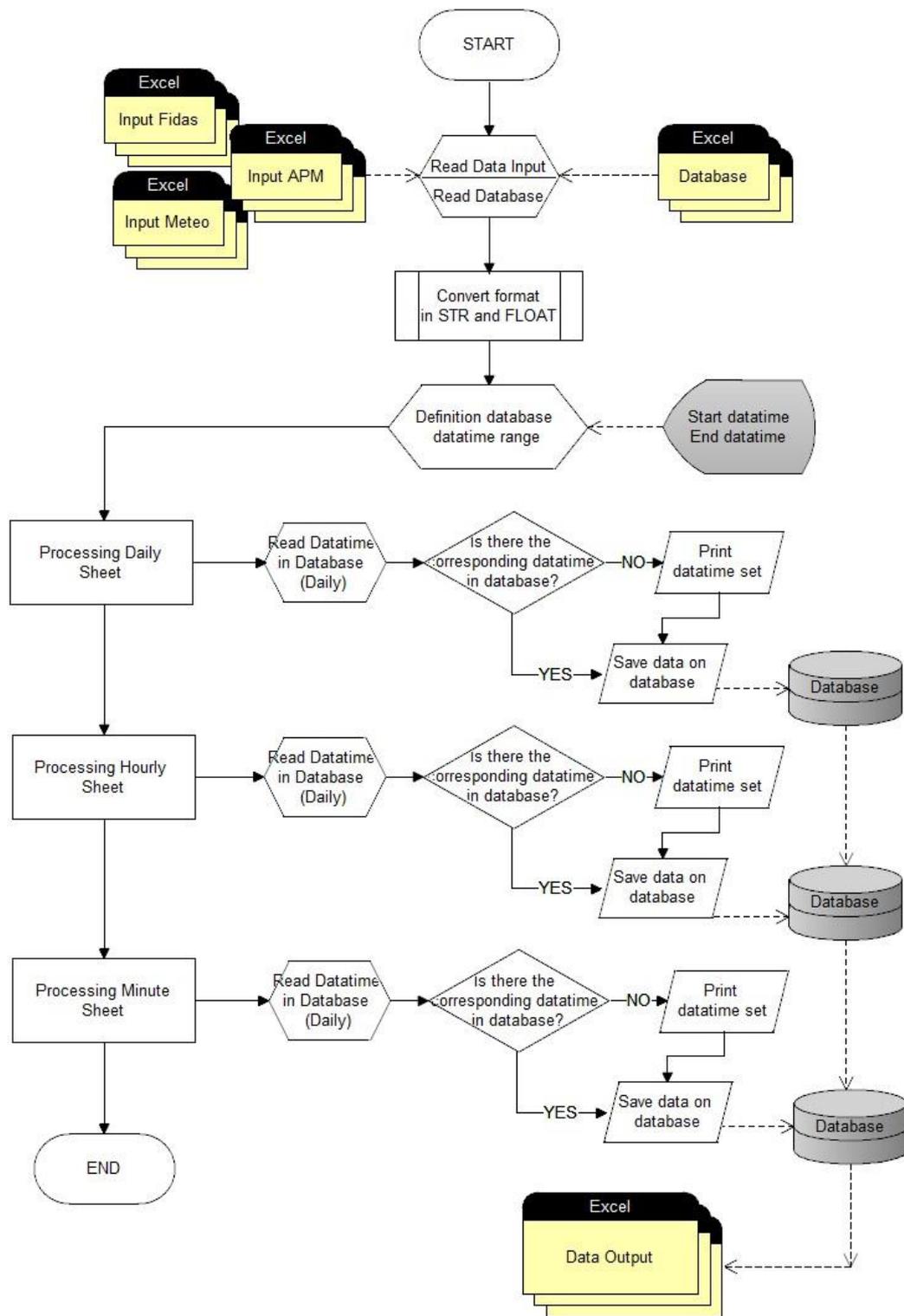


Figura 7.8: Diagramma di flusso complessivo dello script 'Database', atto ad allocare i dati in input all'interno del Database

Come nei programmi precedenti, si predilige l'utilizzo della libreria Pandas per l'elaborazione dei dati. La corretta allocazione avverrà all'interno di un Dataframe che

avrà come indice l'intervallo di date completo, con la frequenza opportuna, compreso tra la prima e l'ultima data del file in ingresso. Il corpo del Dataframe sarà costituito dalle righe di dati che corrispondono a ciascuna data. Eventuali intervalli non presenti all'interno del file di input poiché oggetto di salti temporali saranno lasciati vuoti, inserendo unicamente un commento nella rispettiva cella della colonna *'Notice'*. Tale elaborazione viene ripetuta per ogni foglio Excel importato grazie ad una funzione appositamente progettata, capace di distinguere e processare in modo diverso i dati caratterizzati da una frequenza temporale differente.

In output il programma produce un file Excel contenente, su tre fogli differenti, i database contenenti tutti i dati importati come input, collocati sulla stessa fase temporale.

7.3.1 Commento al codice

Il codice è stato architettato in modo tale da minimizzare l'interfaccia con l'utente all'inserimento dei file da processare ed all'indicazione del file sul quale i dati saranno stampati. Inoltre, vengono inizialmente richiesti gli estremi dell'intervallo sul quale di vuole creare il database, preferibilmente annuale.

I files in input vengono importati con il comando Pandas *'read_excel'* sotto forma di Dataframe. Ogni foglio dei diversi file sarà riportato su un diverso Dataframe e denominato secondo il codice *'in_NomeStrumento_frequenza'*, dove frequenza indica la frequenza temporale sulla quale sono strutturati i dati.

Il files del Database vengono invece aperti con il comando Pandas *'ExcelWriter'*. In questo modo viene garantita l'apertura, la lettura del file per la verifica dell'eventuale presenza di dati e, successivamente la scrittura evitando l'eliminazione dei dati originariamente presenti.

7.3.1.1 Funzione *Reindexer*

Tutti i dati importati vengono processati grazie all'utilizzo della funzione *'Reindexer'*, appositamente creata. Il suo scopo è l'allocazione dei dati in input all'interno di un Dataframe in output, reindirizzando intenzionalmente gli stessi alla corrispondente data. Al momento del richiamo della funzione bisogna inserire tre elementi. Il primo, *'In_file'*, è il Dataframe che si desidera processare. *'Add_string'* è la stringa che si vuole aggiungere a ciascuna colonna per identificare la sua appartenenza strumento. Il contenuto inserito come *'add_string'* sarà aggiunto al titolo di ciascuna colonna del file che si processa. Tale

passaggio è fondamentale per descrivere la pertinenza delle colonne a diversi strumenti all'interno del Database prodotto. Il terzo elemento da inserire è *'D_H_M'* e rappresenta la frequenza temporale sulla quale sono strutturati i dati. Può essere *'D'* per il processing di un file con frequenza giornaliera, *H* se il file processato ha frequenza orarie e *'M'* se possiede frequenza del minuto. Tale distinzione si rende fondamentale per la raffigurazione dei formati delle date e delle frequenze dei vettori temporali che saranno creati.

Dopo la fase di settaggio della funzione viene effettuata la lettura della prima colonna del file importato contenente le date, quindi la loro conversione in formato *datetime* ed il salvataggio in una serie appositamente creata, denominata *'in_data'*. La prima colonna di *'in_file'* sarà successivamente rimossa per ottenere una matrice esclusiva di dati i cui riferimenti temporali risiedono in *'in_data'*. Vengono quindi determinate le date di partenza e di conclusione della serie creata. Da tali valori si parte per la produzione del vettore *'date_rif'*, contenente tutte le date appartenenti all'intervallo da questi delineato e con la frequenza indicata in *'D_H_M'*. Il vettore *'date_rif'* sarà utilizzato come indice per il Dataframe *'out_file'*, ove saranno successivamente allocate tutte le righe del Dataframe *'in_file'*.

Il passaggio successivo della funzione consiste nella determinazione delle date presenti all'interno del vettore *'data_rif'* e non contenute all'interno del file importato, successivamente trasferite in *'in_data'*. Questo vettore, chiamato *'data_diff'*, conterrà quindi le date non contemporaneamente presenti in entrambe le serie. Dal punto di vista fisico tali date possono essere riferite ad eventuali salti temporali dovuti a disconnessione dello strumento, mancanza dell'alimentazione, oppure più semplicemente ad un vuoto tra due file scaricati in successione dallo strumento.

Il processo di allocazione dei dati all'interno del Dataframe di output sfrutta due operazioni basilari. Partendo dal Dataframe *'in_file'*, alloca ciascuna riga all'interno del Dataframe *'out_file'* nella corrispondente posizione determinata attraverso confronto delle date. Invece, per tutte le date di *'out_file'* corrispondenti alle date contenute all'interno del vettore *'data_diff'* viene attribuita la riga nulla e viene inserito, all'interno della rispettiva cella della colonna *Notice*, un commento relativo all'assenza del dato.

```

def reindex(in_file, add_string, D_H_M):
    if str(D_H_M)=='D':
        formato_data="%d/%m/%Y"
    elif str(D_H_M)=='H':
        formato_data="%d/%m/%Y %H:%M:%S"
    elif str(D_H_M)=='M':
        formato_data="%d/%m/%Y %H:%M:%S"
        D_H_M='min'

    date_file=pd.to_datetime(in_file.iloc[:,0], format=formato_data)
    date_rif_dtime=pd.date_range(start=date_file.min(),
end=date_file.max(),
                                freq=str(D_H_M))
    date_file=pd.DataFrame(date_file)
    date_rif=pd.DataFrame(date_rif_dtime)
    in_file=in_file.drop(in_file.columns[0], axis=1)
    in_file.index=date_file.iloc[:,0]

    out_file= pd.DataFrame(index=date_rif.iloc[:,0],
columns=in_file.columns)
    col=len(out_file.iloc[0])
    pos=col-1

    if str(add_string)=='APM_' and str(D_H_M)=='min':
        pos=col-2

    date_diff=date_rif[~date_rif.apply(tuple,1).isin(date_file.apply(tuple,1))]
    out_file.loc[date_file.iloc[:,0]]=in_file.loc[date_file.iloc[:,0]]
    out_file.loc[date_diff.iloc[:,0], 'Notice']='Dati Assenti; '
    out_file.columns=str(add_string) + in_file.columns
    out_file[out_file.columns[0:pos]] =
        out_file[out_file.columns[0:pos]].astype(float)

    return (out_file, date_rif_dtime)

```

La funzione restituirà due variabili. La prima, *'out_file'*, contenente i dati processati sarà identificata da una codifica che segue la sintassi: *'out_nomestumento_frequenza'*. La seconda, *'date_rif'*, contenente le date di riferimento dell'intervallo processato sarà identificata da una codifica che segue la sintassi *'date_nomestumento'*.

7.3.1.2 Processing

Nel flow chart riportato di seguito è possibile visionare la struttura logica del processo di elaborazione ed allocazione dei dati nel Database, comprendendo anche i passaggi che avvengono richiamando le specifiche funzioni *Reindex* e *Database_date*.

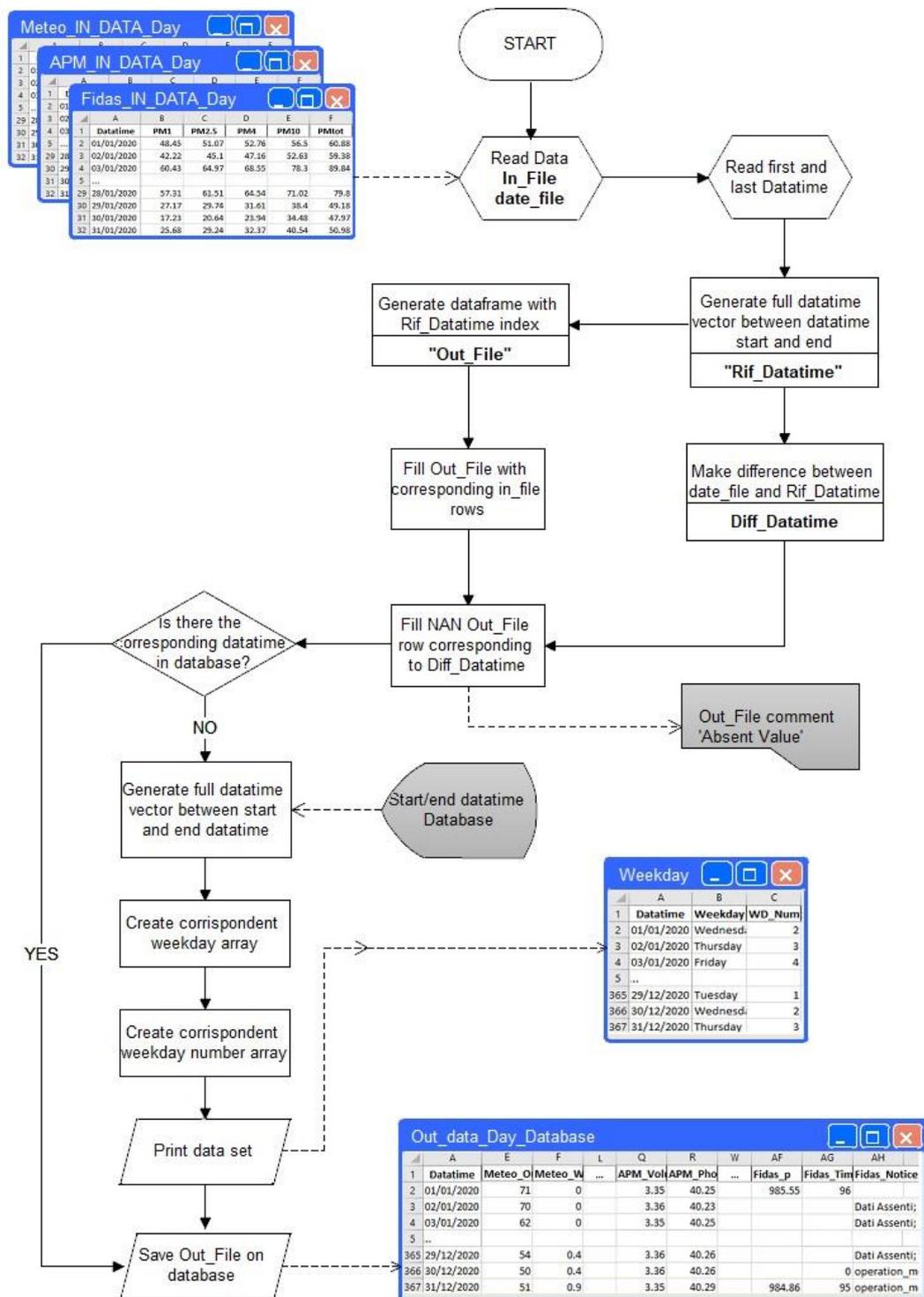


Figura 7.9: Diagramma di flusso della parte di codice atto a allocare i dati nelle giuste posizioni all'interno del Database

Lo script segue con le fasi di elaborazione dei dati riferiti alle medie giornaliere, alle medie orarie e ad i valori captati ogni minuto. Tali elaborazioni avvengono

consecutivamente secondo blocchi replicano la stessa struttura ai fini del processing e della stampa. Pertanto, per semplicità, sarà illustrato solamente il blocco riferito alle medie giornaliere.

Con il processing dei tre Dataframe contenenti le medie giornaliere dei dati della sonda meteo, APM2 e Fidas, si producono sei variabili. Le prime tre conservano i dati elaborati: `out_meteo_d`, `out_apm_d`, `out_fidas_d`. Le altre custodiscono il vettore delle date di riferimento sulle quali sono state create le matrici precedenti: `date_meteo`, `date_apm`, `date_fidas`. Si procede con l'apertura della pagina 'Daily' del files importato inizialmente come Database e si verifica la posizione della prima cella libera del file. Se questa sarà diversa da uno, allora il database conterrà dati precedentemente processati al suo interno. Sarà quindi presente, sulla prima colonna, la griglia delle date che verrà utilizzata come riferimento per la corretta allocazione del Dataframe. I tre Dataframe di output saranno quindi stampati nell'ordine: Meteo, APM, Fidas. La riga dalla quale inizierà il print sarà individuata trovando la data nel foglio Daily corrispondente alla prima data del Dataframe. La colonna dalla quale inizierà il print sarà identificata, progressivamente per i tre file, come la somma delle colonne dei Dataframe precedentemente esportati.

Al contrario, se la prima riga libera del foglio 'Daily' sarà pari ad uno, allora il file indicato come Database sarà nuovo e non presenterà al suo interno alcun dato. In questo caso si ha la necessità, preliminarmente alla stampa dei Dataframe di output, di inserire all'interno del foglio una griglia di date comprese all'interno dei limiti indicati in input. Per la creazione di tale griglia si fa riferimento ad una nuova funzione, creata a tale scopo, denominata `database_date`.

7.3.1.3 Funzione `database_date`

```
def database_date(data_inizio, data_fine, D_H_M):
    if D_H_M=='M':
        D_H_M='min'
    start=pd.to_datetime(data_inizio, format="%d/%m/%Y")
    end=pd.to_datetime(data_fine, format="%d/%m/%Y")
    date=pd.date_range(start=start, end=end, freq=str(D_H_M))
    weekday= pd.DataFrame(index=pd.RangeIndex(start=0, stop=len(date),
step=1),
        columns=['Datatime', 'Weekday', 'WD_Number'])
    weekday= weekday.fillna(np.nan)
    weekday.iloc[:,0]=date.strftime("%d/%m/%Y %H:%M:%S")
    weekday.iloc[:,1]=date.strftime("%A")
    weekday.iloc[:,2]=date.weekday
    return weekday
```

Quando si richiama la funzione `database_date` è necessario inserire tra le variabili da elaborare la data di inizio dell'intervallo `'data_inizio'`, la data di conclusione `'data_fine'` e la frequenza temporale desiderata `'D_H_M'` indicando la lettera `'D'` per frequenza giornaliera, `'H'` per frequenza oraria ed `'M'` per frequenza al minuto. All'interno della funzione i limiti temporali saranno convertiti in formato `datetime` e saranno utilizzati per la formazione di un vettore, `'date'`, contenente tutte le date all'interno dell'intervallo indicato con la frequenza desiderata. Sarà quindi creato il Dataframe `'Weekday'` che avrà sulla prima colonna il vettore `'date'` e sulla seconda colonna i giorni della settimana che corrispondono a ciascuna delle date presenti nella colonna precedente. Sulla terza ed ultima colonna saranno riportati, in valore numerico, il numero progressivo del giorno della settimana (0 corrisponde a lunedì, 6 corrisponde a domenica) corrispondente alle date indicate nella prima colonna. `Weekday` sarà la variabile in output dalla funzione.

La griglia che verrà esportata sul foglio del database preliminarmente all'esportazione dei dati processati sarà costituita da `Weekday` sulle prime tre colonne e, sulla prima riga, dai titoli delle colonne di ciascun vettore.

```

if free_row_day==1:
    weekday=database_date(first_day, last_day, 'D')
    columns=weekday.columns.append([out_meteo_d.columns, out_apm_d.columns,
                                    out_fidas_d.columns])
    name_columns= pd.DataFrame(index=[0], columns=columns)
    name_columns= name_columns.fillna(np.nan)
    name_columns.to_excel(writer, sheet_name='Daily', index=False,
header=True,
                           startrow=0, startcol=0)
    weekday.to_excel(writer, sheet_name='Daily', index=False, header=False,
                     startrow=1, startcol=0)
    writer.save()
    
```

Successivamente alla stampa della griglia sul foglio, a seguito delle modifiche effettuate, sarà necessario effettuare una nuova lettura per la verifica degli indici delle date all'interno del foglio. In tal caso viene letta solamente la prima del foglio. Questa sarà la base per la determinazione dell'indice della data presente nel Database alla quale corrisponde la prima data del Dataframe che si vuole esportare. In corrispondenza della stessa, ed in corrispondenza della colonna ad esso assegnata, sarà possibile esportare il Dataframe. Come in precedenza, la colonna dalla quale inizierà il print sarà identificata,

progressivamente per i tre file, come la somma delle colonne dei Dataframe precedentemente esportati.

Si procede come sopra descritto anche per il processing delle medie orarie e dei dati al minuto, avendo cura di selezionare correttamente le frequenze temporali di pertinenza

7.4 Sviluppo dei grafici

Un quarto script è realizzato con lo scopo di sviluppare dei grafici recanti informazioni sui trend delle concentrazioni e sul confronto dei dati rilevati dai diversi strumenti che operano in parallelo. Lo script è stato creato in modo tale da ottimizzare il processo di elaborazione al massimo, stampando in output i grafici desiderati secondo i formati e le modalità stabilite a monte. Tuttavia, a differenza degli script relativi all'elaborazione dei dati ed alla costruzione del database, su questo livello è richiesto un intervento dell'utente per la scelta dell'intervallo sul quale si vuole effettuare l'analisi, delle risoluzioni temporali e delle tipologie di dati che si vogliono processare.

Per la realizzazione dei grafici si fa riferimento a due principali librerie. La libreria *Matplotlib* viene utilizzata per la realizzazione dei grafici riguardanti le serie temporali dei dati ed i diagrammi a barre. La libreria *Seaborn* viene adoperata per la verifica delle correlazioni tra due serie di dati e la costruzione della relativa retta di regressione.

La prima parte del programma permette l'importazione del Database dal quale si attingono i dati per le elaborazioni. Come descritto in precedenza, il Database sarà suddiviso nella parte concernente le medie orarie, le medie giornaliere ed i dati al minuto. In tale sede si ha una prima suddivisione interna dei dati sulla base delle differenti intervalli temporali e delle diverse annualità presenti nel Database.

Successivamente vengono richiesti l'inserimento da parte dell'operatore delle date di inizio e di conclusione del periodo da investigare nel formato *dd/mm/yyyy HH:MM:SS*. Se non diversamente specificato, il programma realizza i grafici sulla base di tutta la serie storica presente nel Database.

Preliminarmente alla realizzazione dei grafici vengono effettuate delle ulteriori elaborazioni dei dati al fine di computare le medie per ciascun mese dei diversi anni e per ciascuna settimana. Inoltre, vengono distinti gli andamenti per ognuno dei giorni della settimana su base oraria. Tutte le elaborazioni vengono successivamente ripetute

effettuando una selezione stagionale. In tal modo sarà possibile apprezzare non solo gli andamenti medi annuali ma anche le differenze tra le quattro stagioni dell'anno.

Successivamente alla fase di preelaborazione dei dati, sono inseriti all'interno del codice una serie di comandi relativi alla realizzazione delle diverse forme e tipologie di grafici. L'utente può selezionare l'elaborazione che desidera effettuare ed eseguire appositamente le relative linee di codice. Se non diversamente specificato, sarà processato l'intero codice con la realizzazione di tutti i grafici presenti.

I trend monitorati e le correlazioni studiate hanno un duplice scopo. In primis si vuole verificare che vi sia corrispondenza tra le rilevazioni effettuate in parallelo dai diversi analizzatori per i quali sono presenti dati all'interno del database. In questa fase si possono rinvenire eventuali anomalie nei dati. L'eliminazione di queste anomalie avviene in modo manuale da parte dell'operatore o in modo semiautomatico escludendo il periodo temporale in cui esse si manifestano dal trattamento dei dati. Successivamente, partendo dai dati non affetti da alcuna anomalia si realizzano i grafici per il monitoraggio dei trend delle concentrazioni.

Per quanto concerne la prima parte dello script, il cui scopo è la verifica delle differenti sensibilità strumentali alla misura per far emergere eventuali anomalie, si ha la produzione dei seguenti grafici:

- Correlazione tra le concentrazioni di PM2.5 misurate dagli analizzatori Fidas e APM2;
- Correlazione delle concentrazioni di PM10 misurate dagli analizzatori Fidas e APM2;
- Serie giornaliera del ratio PM2.5/PM10 degli analizzatori Fidas e APM2;
- Serie giornaliera della differenza tra le misurazioni degli analizzatori APM2 e Fidas per le frazioni PM2.5 e PM10;
- Correlazione tra la differenza di concentrazione PM2.5 registrata tra gli analizzatori APM2 e Fidas con il valore del Flush dell'APM2;
- Correlazione tra la differenza di concentrazione PM10 registrata tra gli analizzatori APM2 e Fidas con il valore del Flush dell'APM2;

La seconda parte, dedicata all'analisi dei trend delle concentrazioni sulla base di diverse risoluzioni temporali, permette la creazione dei grafici seguenti:

- Trend giornaliero della concentrazione di materiale particolato per le frazioni PM2.5 e PM10;
- Trend giornaliero della rapporto PM2.5/PM10;
- Istogramma delle concentrazioni medie mensili;
- Trend delle concentrazioni medie settimanali;
- Trend orario delle concentrazioni di PM2.5 e PM10 nell'arco della giornata
- Trend orario del rapporto PM2.5/PM10 nell'arco della giornata;
- Trend orario delle concentrazioni di PM2.5 e PM10 nell'arco della giornata, con dettaglio delle differenze stagionali;
- Trend orario del rapporto PM2.5/PM10 nell'arco della giornata, con dettaglio delle differenze stagionali;
- Trend giornaliero medio delle concentrazioni di PM2.5 e PM10 nei diversi giorni della settimana;
- Trend giornaliero medio delle concentrazioni di PM2.5 e PM10 nei diversi giorni della settimana, con dettaglio delle differenze stagionali;
- Trend orario medio delle concentrazioni di PM10 e PM2.5 nell'arco della giornata per ciascun giorno della settimana;
- Trend orario medio delle concentrazioni di PM2.5 e PM10 nell'arco della giornata per ciascun giorno della settimana con dettaglio delle differenze della stagionali;
- Scatter plot dei valori assunti dalla concentrazione di PM10 al variare della temperatura;
- Scatter plot dei valori assunti dalla concentrazione di PM10 al variare della radianza solare;
- Scatter plot dei valori assunti dalla concentrazione di PM10 al variare della velocità del vento;
- Scatter plot dei valori assunti dalla concentrazione di PM10 al variare dell'intensità di pioggia;

È lasciato spazio all'utente per la realizzazione dei medesimi grafici sulla base di altri parametri e per la realizzazione di nuove tipologie di grafici in funzione delle esigenze.

8. ANALISI DEI DATI: Confronto tra le rilevazioni dei diversi analizzatori al Green-Roof.

Lo scopo del presente capitolo è la verifica del corretto funzionamento delle strumentazioni poste presso il CC-Green-Roof-Lab attraverso l'analisi della convergenza tra le rilevazioni effettuate dai diversi analizzatori.

All'interno del Green-Roof sono presenti due strumenti, APM2 e Fidas, che misurano contemporaneamente le concentrazioni delle varie frazioni di materiale particolato. Entrambi sono degli analizzatori che rilevano il volume di materiale particolato sfruttando principi ottici. Come già esposto nel §6.2, l'APM2 misura le frazioni PM2.5, PM10 e PTS mentre il Fidas allarga lo sguardo anche al monitoraggio di PM1 e PM4.

La presenza contemporanea di questi strumenti permette di verificarne il corretto funzionamento attraverso lo studio delle comparazioni dei dati e delle differenze incrociate. In tal modo è possibile constatare eventuali divergenze nei trend delle concentrazioni rilevate ed analizzare nel dettaglio le anomalie che possono presentarsi.

Per l'effettuazione delle verifiche incrociate è possibile fare riferimento all'analizzatore Fidas e a due modelli di analizzatori APM2, rispettivamente chiamati APM2-A e APM2B. Questi ultimi due si alternano sul Green-Roof e sono inoltre adoperati per la misurazione della qualità dell'aria in punti dislocati su tutta la provincia di Torino. L'alternanza viene effettuata, come si vede in Figura.8.1, in modo da averne uno costantemente presso il sito del Green-Roof.

| | 2018 | | | | 2019 | | | | | | | | 2020 | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------|------|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|--|
| | Set | Ott | Nov | Dic | Gen | Feb | Mar | Apr | Mag | Giu | Lug | Ago | Set | Ott | Nov | Dic | Gen | Feb | Mar | Apr | Mag | Giu | Lug | Ago | Set | Ott | Nov | |
| Fidas | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| APM2-A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| APM2-B | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| APM2-C | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Figura.8.1: Serie temporale degli strumenti installati sul Green-Roof da ottobre 2018 a novembre 2020.

Nel corso del biennio ottobre 2018 – ottobre 2020 si sono avvicendati sul Green-Roof il modello APM2-A (Serial Number: 20075), presente per un periodo prevalente, ed il modello APM2-B (Serial Number: 20103). Per una finestra di pochi giorni è stato

installato un terzo modello, l'APM2-C (*Serial Number: 20138*). L'analizzatore Fidas è stato tenuto in versione *Demo* a ridosso dei mesi di gennaio e febbraio 2019. È stato successivamente acquistato ed installato permanentemente sul Green-Roof a decorrere dal mese di dicembre del medesimo anno. I confronti tra le sensibilità dei diversi strumenti ed in riferimento al loro corretto funzionamento saranno effettuati sui periodi di coesistenza degli analizzatori nel medesimo sito di misurazione. Tutte le elaborazioni volte alla comparazione tra i dati dei due analizzatori vengono effettuate sulle medie orarie dei dati. Tale scelta si giustifica poiché valori riferiti a lassi temporali inferiori sono influenzati da numerosi fattori che rendono difficile l'analisi dei trend e l'interpretazione dei risultati. I dati relativi ad intervalli temporali sub-orari non risultano quindi d'interesse per le considerazioni effettuate in seguito.

Nel §8.1 si verificherà la presenza di eventuali anomalie nei dati registrati nel biennio ottobre 2018 – novembre 2020 dai tre analizzatori principali. Lo studio di un'irregolarità nei dati sarà oggetto di una verifica approfondita sul corretto funzionamento degli strumenti. Successivamente, nel §8.2 verrà affrontato il problema della perdita di valore qualitativo del dato per l'analizzatore APM2 in seguito all'avanzamento della sua vita operativa.

8.1 Rinvenimento e studio delle anomalie nei dati

Al fine di verificare la presenza di anomalie nei dati il principale confronto che può essere effettuato riguarda la determinazione delle correlazioni tra le rilevazioni dei diversi strumenti. Infatti, seppure assoggettati alle differenze strumentali approfondite nel Capitolo 6, i dati rilevati da due analizzatori sfruttanti lo stesso principio di misurazione e operanti nel medesimo luogo di misurazione dovrebbero essere caratterizzati da alte correlazioni.

Di seguito si pone l'attenzione sui rapporti tra le concentrazioni registrate dall'APM2 e quelle rilevate dal Fidas, rispettivamente ai parametri PM2.5 e PM10.

8.1.1 Confronto dati degli analizzatori APM2-A e Fidas.

Sulla base di un periodo di operatività maggiormente esteso e della longevità dello strumento, si effettua dapprima un'analisi sui dati che sono stati captati dall'APM2-A ed il Fidas.

Si analizzano (Figura 8.2) le correlazioni tra i valori di concentrazione di PM10 (a) e PM2.5 (b), captati dal Fidas e dall'APM2-A. I grafici (a) e (b) hanno come periodo di riferimento tutto il lasso temporale in cui Fidas e APM2-A sono stati contemporaneamente presenti sul Green-Roof tra gennaio 2019 e novembre 2020.

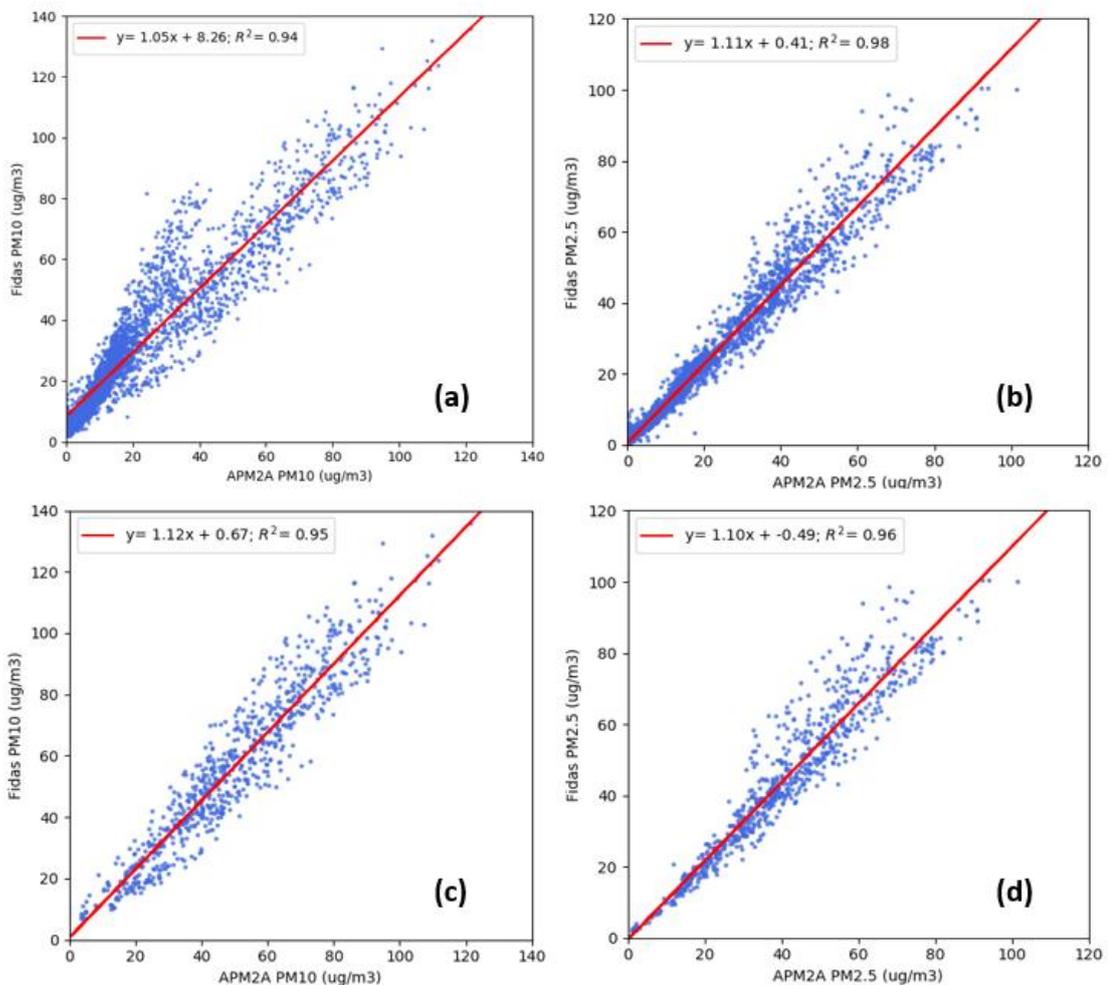


Figura 8.2: Correlazioni tra le concentrazioni di materiale particolato misurate dall'analizzatore Fidas e dall'Analizzatore APM2. I grafici (a) e (b) si riferiscono al periodo gennaio 2019 – novembre 2020. I grafici (c) e (d) si riferiscono al periodo gennaio 2019 – luglio 2020.

Dal grafico (b) si nota che per la frazione PM2.5 vi è una correlazione quasi perfetta tra i valori indicati dal Fidas e quelli indicati dall'APM2-A. Allo stesso tempo, nel grafico (a)

si possono rilevare due informazioni: il trend dei dati di PM10 captati dal Fidas e dall'APM-2 è lineare ed assume una buona correlazione. Tuttavia, nei pressi dell'origine si rileva un secondo trend divergente dal precedente. La retta di regressione di questi dati ha una maggiore pendenza rispetto a quella designata nel grafico. Ciò significa che si ha una sottostima dei valori dell'APM2-A rispetto a quelli registrati dal Fidas, o viceversa.

Per la collocazione temporale dell'anomalia si è proceduto con la realizzazione di diverse verifiche condotte iterativamente su piccoli lassi temporali. A tale scopo sono stati realizzati i grafici (c) e (d) della Figura 8.2, che detengono le medesime informazioni dei due grafici precedenti ma con un periodo di riferimento differente. Di maggiore rilievo è risultato l'approfondimento sul primo periodo di sovrapposizione tra APM2-A e Fidas, tra gennaio 2019 e gennaio 2020, escludendo tutti i dati relativi al secondo periodo, da luglio a novembre 2020. L'APM2-A tra i mesi di gennaio e novembre 2020 è stato oggetto di numerose campagne di monitoraggio di qualità dell'aria condotte esternamente al laboratorio del Green-Roof. Il grafico (c) indica una forte correlazione tra le concentrazioni di PM10 registrate dai due analizzatori. Viene meno l'anomalia presente nel caso precedente, che si può ascrivere ad un malfunzionamento dell'APM2-A, avvenuto nel periodo tra luglio e novembre 2020. Contemporaneamente, la struttura del grafico (d), riferito alle concentrazioni di PM2.5 nel periodo tra gennaio 2019 e gennaio 2020, non registra variazioni apprezzabili rispetto alla struttura del grafico (b). Tale informazione testimonia che l'anomalia registrata afferisce esclusivamente la qualità del dato di concentrazione di PM10, lasciando immutata quella dei PM2.5.

A sostegno della collocazione temporale dell'anomalia nei mesi di luglio e novembre 2020 vi sono alcuni parametri chiave nella descrizione dei trend di particolato. Il principale è il rapporto PM2.5/PM10, che indica la frazione di materiale particolato fine presente all'interno della frazione avente diametro inferiore a 10 μm . Questo rapporto si aggira nell'intorno di 0.67 (ARPA, 2014) ed è soggetto a delle naturali oscillazioni giornaliere e stagionali.

Il grafico in Figura 8.3 indica la serie temporale su base giornaliera del rapporto PM2.5/PM10 per i diversi analizzatori, nei rispettivi periodi di attività. Le curve degli analizzatori APM2 e Fidas si attestano nell'intorno del valor medio tipico del rapporto PM2.5/PM10. Tra i mesi di luglio e novembre 2020 si attesta tuttavia una dicotomia tra i

valori relativi al Fidas e quelli dell'APM2, in questo caso modello A. Tale differenza indica una sovrastima del rapporto di APM2-A nei confronti del Fidas ed un valore di quest'ultimo non in linea con il valor medio.

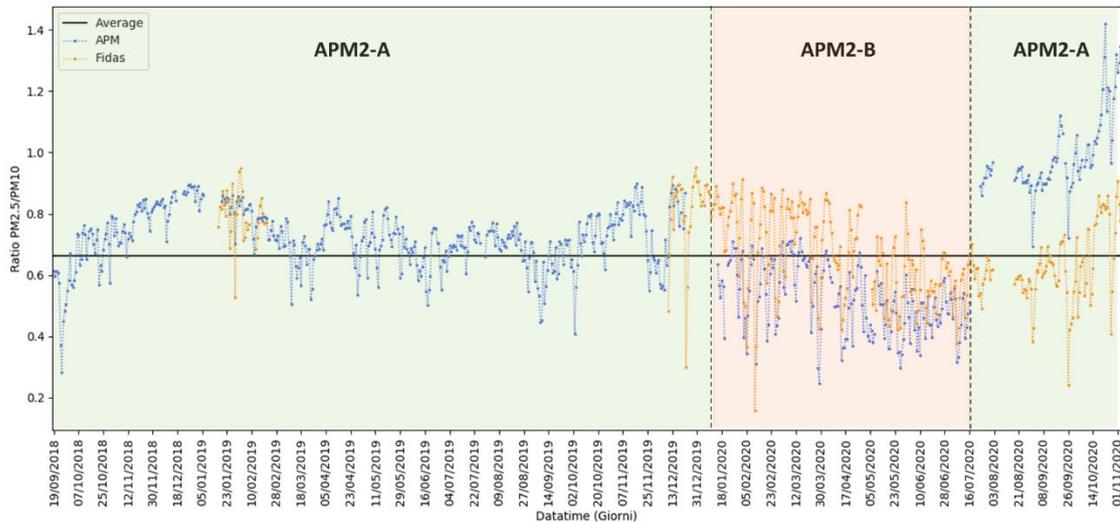


Figura 8.3: Serie giornaliera del ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$ degli analizzatori Fidas (arancione) e APM2-A/B (blu).

Alla luce delle divergenze tra le correlazioni sopra discusse e del discostamento del ratio $PM_{2.5}/PM_{10}$ è verosimile pensare che l'anomalia emersa sia ascrivibile ad un malfunzionamento dello strumento nel periodo luglio-novembre 2020.

Per comprovare che l'anomalia riguarda principalmente le rilevazioni del PM_{10} si effettua un'ulteriore verifica mirata allo studio della differenza di concentrazione per le frazioni $PM_{2.5}$ e PM_{10} rilevata dagli analizzatori APM-2 e dall'analizzatore Fidas. L'analisi è fatta sulla base delle strisce temporali in cui gli strumenti sono contemporaneamente presenti presso il Green-Roof.

In Figura 8.4 si osserva che le concentrazioni di $PM_{2.5}$ non subiscono variazioni apprezzabili con il cambio dell'analizzatore da APM2-B ad APM2-A. Tali valori si attestano costantemente nell'intorno dello zero e sembrano indipendenti dai valori di Flush assunti dall'APM2. Al contrario, analizzando le concentrazioni di PM_{10} si nota la presenza di una condizione invertita per l'APM2-A nella finestra luglio-novembre rispetto alla finestra precedente: si ha una sottostima non trascurabile delle concentrazioni rispetto al Fidas.

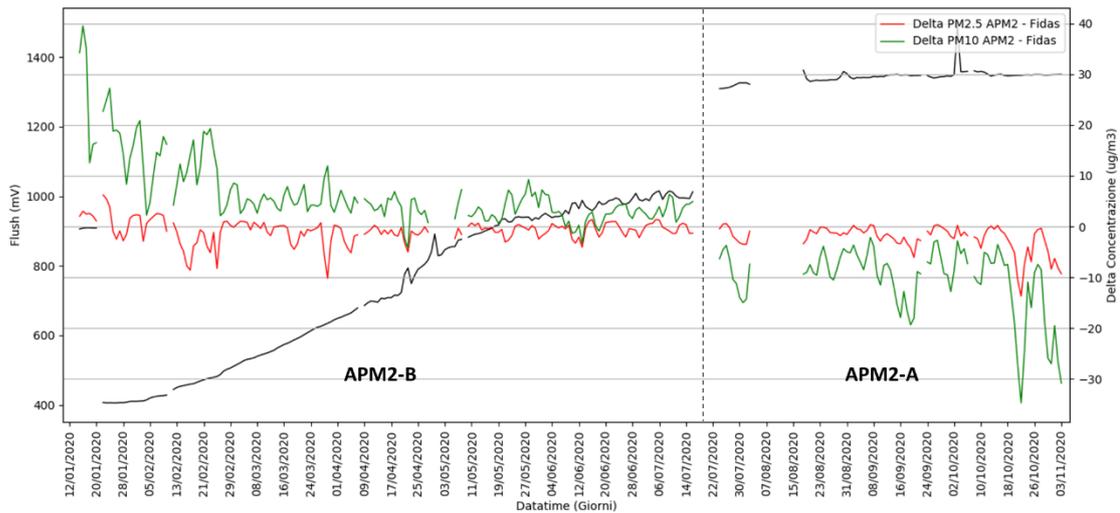


Figura 8.4: Serie giornaliera della differenza tra le misurazioni effettuate dagli analizzatori APM2-A/B e Fidas per le frazioni PM2.5 (in rosso) e PM10 (in verde).

8.1.2 Confronto con i dati di un terzo analizzatore: APM2-B

Alla luce delle anomalie registrate è stato deciso di condurre un'analisi incrociata sulla base dei dati di un terzo analizzatore, l'APM2-B. Tale analizzatore è stato appositamente installato sul Green-Roof per un lasso temporale sufficiente alla valutazione dell'anomalia registrata ed al comportamento reciproco degli strumenti. La finestra temporale coperta dalla presenza di questo analizzatore in parallelo agli altri due ha una durata settimanale, dal 14/09/2020 al 22/09/2020. Per questa settimana si ha dunque un confronto incrociato di tre strumentazioni.

In Figura 8.5 viene effettuata un'analisi dei trend di concentrazione di PM10 e PM2.5 rilevate dagli strumenti APM2A in rosso, APM2B in verde e Fidas in blu sull'intervallo temporale sopra menzionato. Per il trend di concentrazione di PM2.5 grafico (a) si percepisce un'analogia tra le tre curve. In particolare, quelle degli strumenti APM2A e APM2B risultano sovrapposte e si distaccano di poche unità dalla curva del Fidas. Tale diversificazione è dovuta alle differenti caratteristiche strumentali, alla modalità in cui avviene la misurazione, all'età dei filtri delle teste di campionamento ed infine alla differenza di altezza tra la quota del camino del Fidas e quella dei due APM2. Tuttavia, essendo dell'ordine dei $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la differenza di concentrazione può essere ritenuta accettabile. Il trend di concentrazione del PM10 rappresentato dal grafico (b) esprime delle informazioni di interesse in merito al confronto effettuato. Le curve relative alle concentrazioni di PM10 misurate dal Fidas e dall'APM2B risultano simili, caratterizzate

da una diversificazione di pochi $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dovuta alle ragioni sopra esposte e comunque nei limiti dell'accettabilità. Al contempo, la curva delle concentrazioni di PM10 dell'APM2A presenta una forte differenza dalle precedenti, con smorzamento delle oscillazioni e sottostima dei valori.

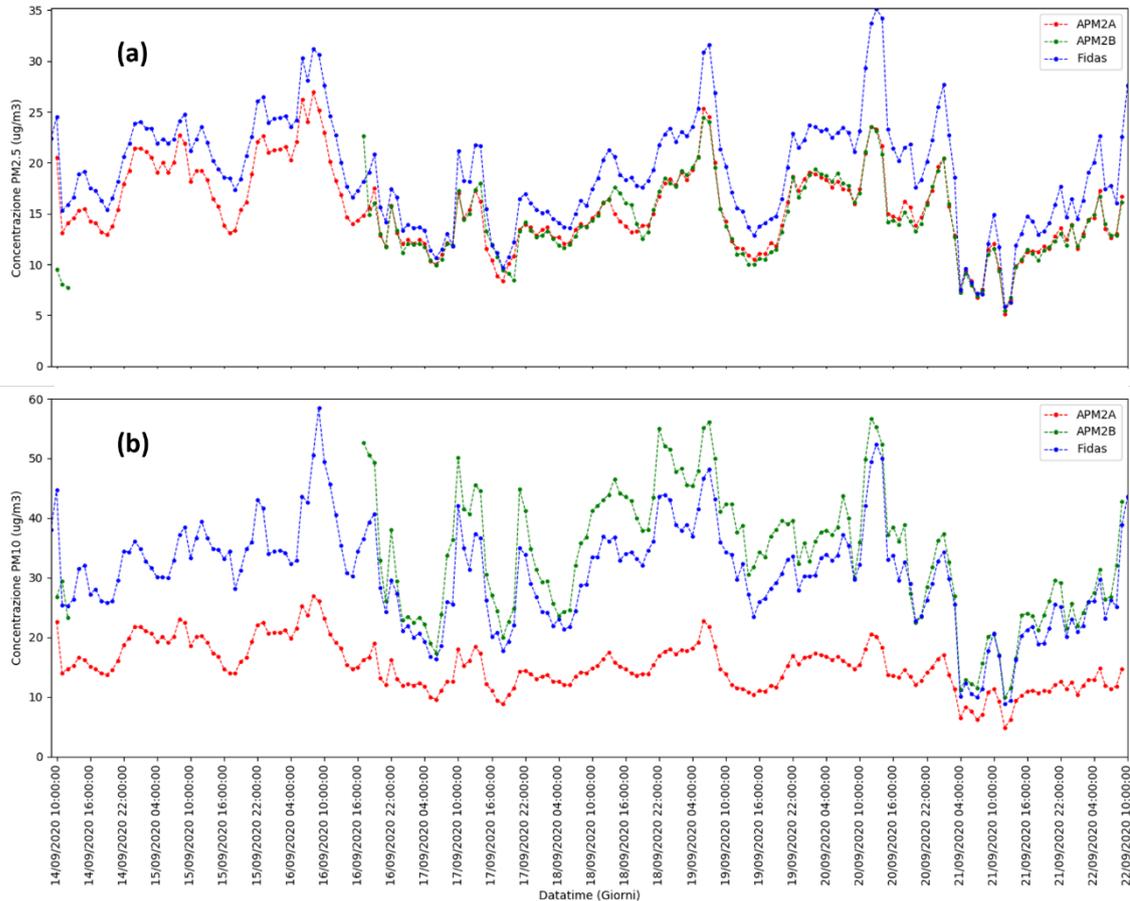


Figura 8.5: Trend delle concentrazioni nel periodo di misurazione in parallelo dei tre analizzatori per le frazioni PM2.5 grafico (a) e PM10 nel grafico (b).

L'analisi successiva viene dedicata allo studio del delta di concentrazione tra diversi strumenti. Si procede con l'analisi della concentrazione della frazione PM2.5 grafico (a) e della frazione PM10 grafico (b). In ambo i grafici vi sono le curve dei confronti degli analizzatori APM2A-Fidas (in rosso), APM2B-Fidas (in blu) e APM2A-APM2B (in verde).

Le differenze delle concentrazioni di PM2.5 misurate dai diversi strumenti sono caratterizzate da una sostanziale stazionarietà. In particolare, le misure effettuate tra APM2A e APM2B sono pressoché identiche, perciò il rispettivo delta oscilla nell'intorno dello zero. I delta delle misure tra APM2A e Fidas e APM2B e Fidas sono all'incirca

uguali, a testimonianza della differente sensibilità dei due strumenti. Il discostamento dallo zero del quale sono affetti è ritenuto comunque accettabile.

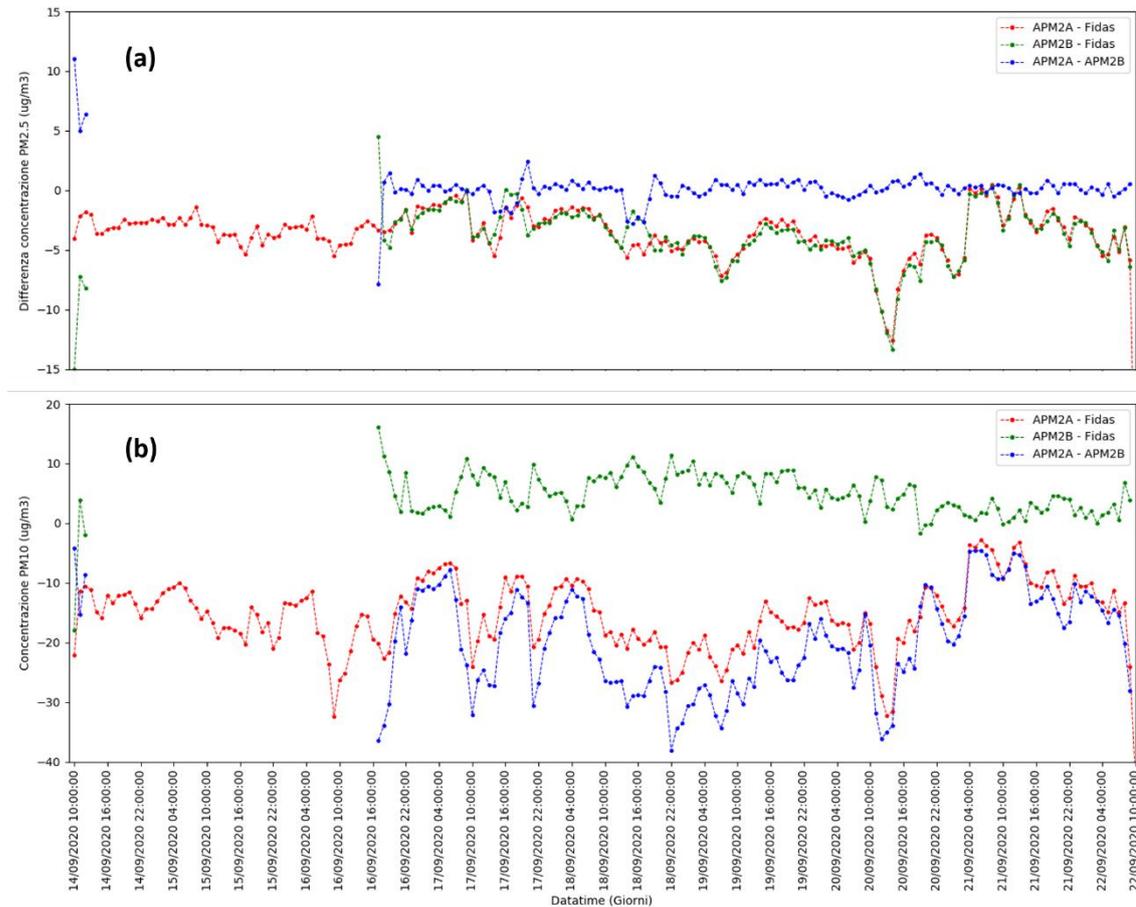


Figura 8.6: Trend delle differenze incrociate delle concentrazioni nel periodo di misurazione in parallelo dei tre analizzatori per le frazioni PM2.5 grafico (a) e PM10 nel grafico (b).

Il confronto delle differenze di concentrazione di PM10 misurato dai diversi strumenti indica invece delle anomalie sulla misura dell'APM2A. La curva blu, recante informazioni sulla differenza tra APM2B e Fidas è pressoché stazionaria nell'intorno dello zero, a testimonianza della similitudine tra le due misurazioni. La curva verde e la curva rossa, indicanti rispettivamente le differenze tra APM2A-APM2B e APM2A-Fidas, sebbene siano caratterizzate da un andamento analogo, si attestano su un delta medio pari a $-15.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. In entrambi i casi la concentrazione di PM10 misurata dall'APM2A è sottostimata rispetto a quella registrata dagli altri strumenti.

Il confronto incrociato sulla base di tre differenti strumentazioni avvalorava l'ipotesi di malfunzionamento dell'APM-2 nel periodo luglio-novembre 2020, già avanzata dalla verifica delle anomalie sulle correlazioni dei dati rilevati tra i diversi strumenti e sul

discostamento del rapporto PM_{2.5}/PM₁₀ rispetto al valor medio. La presenza del terzo analizzatore è utile ad evidenziare lo strumento che dà origine all'anomalia e per verificare il corretto funzionamento del secondo. Infatti, al netto delle differenze tra le diverse frazioni di materiale particolato, si evidenzia una netta corrispondenza tra i dati rilevati dall'APM2-B e il Fidas ed una discrepanza in quelli che hanno origine dall'APM2-A. Inoltre, soffermandosi sulla differenza tra le frazioni PM_{2.5} e PM₁₀ si apprezza come l'anomalia afferisce esclusivamente la frazione grossolana.

L'irregolarità dei dati sopra discussa sopraggiunge nel modello di APM2 caratterizzato da un maggior numero di ore di operatività. A tal proposito, l'obiettivo del §8.2 è quello di verificare l'evoluzione della precisione del dato in relazione all'età dello strumento.

8.2 Evoluzione della precisione dell'APM2 in funzione del tempo di utilizzo.

Alla luce delle considerazioni sopra effettuate si ritiene opportuno investigare la differente sensibilità che i modelli dell'analizzatore APM2 hanno nella rilevazione di materiale particolato. Nello stesso momento si valuta l'influenza dell'età dello strumento sulla qualità del dato captato. Le esaminazioni di seguito realizzate sono basate sul confronto delle medie orarie dei dati registrati dagli analizzatori APM2, modello A e B, e Fidas.

8.2.1 Influenza della sensibilità strumentale sul dato rilevato

Una delle principali verifiche riguarda l'analisi delle correlazioni che i dati misurati dai due analizzatori APM-2 hanno con quelli misurati dal Fidas, rispettivamente per i valori di PM_{2.5} e PM₁₀. Tale analisi è volta a valutare le eventuali analogie e differenze configurate dai trend dei dati.

A tal proposito, in Figura 8.7, vengono illustrate le tendenze che si hanno tra i valori di PM_{2.5} e PM₁₀ misurati dal Fidas e dall'analizzatore APM2-A (in blu) e dall'analizzatore APM2-B (in rosso). È doveroso sottolineare che i periodi di riferimento per i confronti effettuati sono differenti per via della costante alternanza dei due strumenti sul Green-Roof. Inoltre, i dati sono stati depurati dalle anomalie riscontrate e descritte in precedenza. Il periodo di riferimento è quello compreso tra gennaio 2019 e gennaio 2020 per l'APM2-A/Fidas e gennaio-luglio 2019 per APM2-B/Fidas.

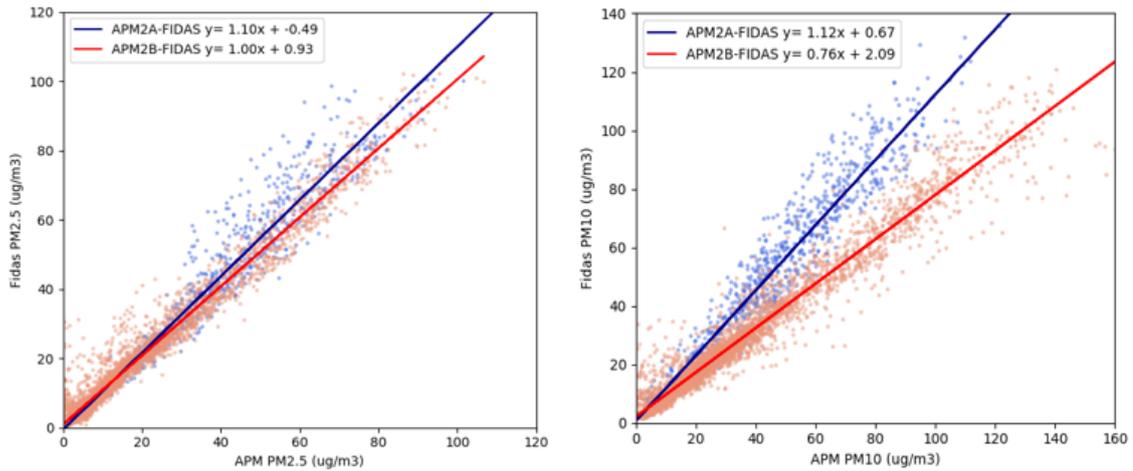


Figura 8.7: Relazione tra i valori di PM2.5 (a destra) e PM10 (a sinistra) misurati dall'analizzatore Fidas e dagli analizzatori APM2-A (blu) ed APM2-B (rosso).

Si può osservare che, per la frazione PM2.5, le relazioni che i due analizzatori hanno con il Fidas sono le medesime: le rette di regressione si sovrappongono ed hanno una pendenza pressoché simile. Inoltre, il coefficiente di determinazione R^2 assume valore molto elevato in entrambi i casi: 0.96 e 0.95 rispettivamente per il confronto APM2-A/Fidas e per APM2-B/Fidas. Si registra una leggera sottostima dei valori misurati dall'APM2-A rispetto a quelli rilevati dal Fidas, attribuibile alla differente sensibilità strumentale oltre che all'età dello strumento. Tale sottostima non assume tuttavia valori significativi.

Per la frazione PM10 le relazioni che i due analizzatori hanno con il Fidas sono affette da una considerevole discrepanza. In particolare, si apprezza una differenza tra le rette di regressione che porterebbe a sovrastimare le concentrazioni di PM10 da parte dell'APM2-B e a sottostimare leggermente le concentrazioni misurate dall'APM2-A rispetto a quelle del Fidas. Nell'ultimo caso, la sottostima è paragonabile a quella registrata per la frazione PM2.5 e può essere attribuita ad una differente sensibilità strumentale. Risulta comunque poco significativa.

Di grande rilievo è invece la differente tendenza che caratterizza i due analizzatori APM2. Come accennato in precedenza, i dati sono riferiti a periodi differenti che, anche se in parte sovrapposti, sono contraddistinti da ineguali processi di nuova emissione, formazione e rimozione del materiale particolato.

Tuttavia, i differenti periodi non interferiscono con la modalità di rilevazione degli analizzatori e, pertanto, non influiscono sulla qualità del confronto con l'analizzatore Fidas.

Allo stesso tempo, i due modelli di analizzatore APM2, nei rispettivi periodi di operatività, erano affetti da un differente valore di Flush, quindi da una differente età. Nello specifico, i valori di Flush dell'APM2-A nel periodo indicato erano compresi tra 800 e 1150 mV mentre i valori dell'APM2-B si aggiravano tra 400 e 900 mV. La differente sensibilità dei due analizzatori nella rilevazione della frazione PM10 potrebbe essere giustificata dalla differenza d'età degli stessi.

8.2.2 Analisi della differenza di concentrazione gli analizzatori APM2 in relazione al Flush.

In merito alle osservazioni precedentemente attenzionate, si ritiene opportuno relazionare i dati rilevati dai diversi analizzatori al rispettivo valore di Flush. L'analisi è condotta sulle frazioni di PM2.5 e PM10 per dare rilievo alla differente sensibilità degli strumenti nelle rilevazioni delle diverse frazioni.

Sono inizialmente analizzati congiuntamente i dati di entrambi gli analizzatori con l'obiettivo di monitorare la presenza di un trend comune. Successivamente vengono analizzati i dati dei singoli strumenti con lo scopo di evidenziare le differenze e soffermarsi sulla presenza di anomalie puntuali.

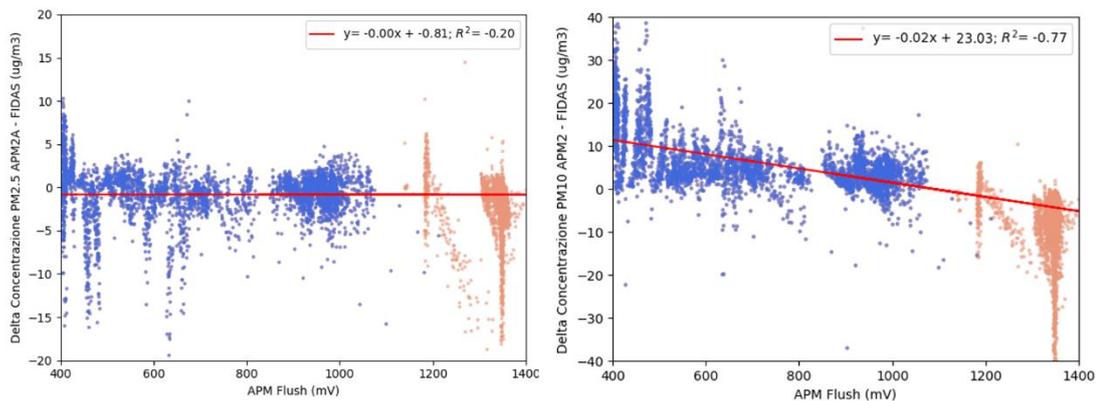


Figura 8.8: Differenza di concentrazione registrata tra gli analizzatori APM2-A (arancione) e APM2-B (blu) con Fidas correlazionata al Flush dell'APM. A sinistra l'analisi per il PM2.5, a destra per il PM10.

Una prima analisi viene effettuata relazionando un indice di età dello strumento, rappresentato dal parametro *Flush*, alla differenza tra le concentrazioni di materiale particolato misurate dagli analizzatori APM2 e Fidas. La correlazione viene fatta su base oraria per tutto il periodo in cui vi è stata sovrapposizione.

Si delinea, progredendo verso valori di *Flush* più elevati, una tendenza all'incremento della sottostima del PM10 da parte dell'APM2. Tale dato testimonia una perdita di sensibilità nella rilevazione della frazione grossolana dovuta al deperimento d'uso dello strumento. Tuttavia, la riduzione della precisione della misura risulterebbe più veloce rispetto alle indicazioni presenti sul manuale tecnico dello strumento: sebbene sia garantita una corretta misurazione nei limiti di *Flush* pari a 2500 mV, dalle tendenze riscontrate si evidenzia il raggiungimento dei limiti di accettabilità degli errori già ad un valore di *Flush* di 1700 mV. Tale considerazione riguarda esclusivamente la frazione PM10. Infatti, la frazione PM2.5 non verifica dei trend che conducono alla sottostima o alla sovrastima del dato in funzione del valore di *Flush*. La differenza con i dati del Fidas è, al netto delle digressioni dovute ad anomalie puntuali, sostanzialmente stabile nell'intorno dello zero: la retta di regressione vanta infatti una pendenza nulla.

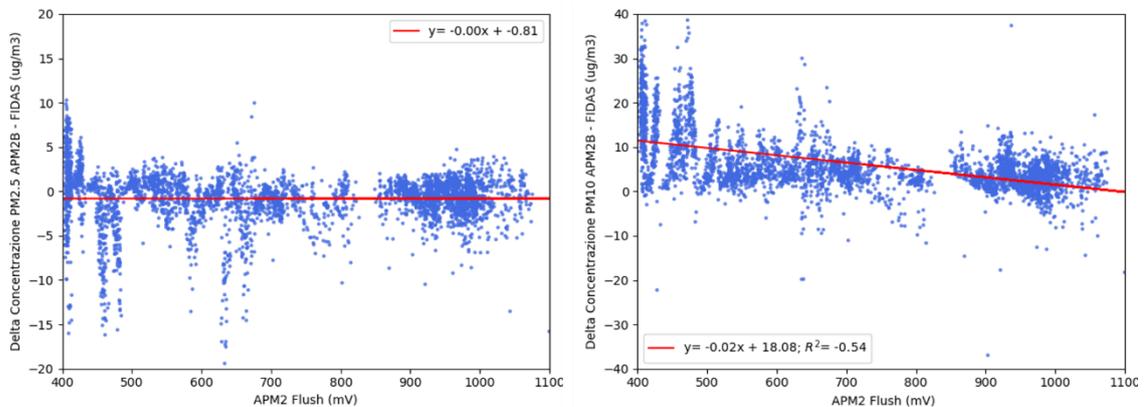


Figura 8.9: Differenza di concentrazione registrata tra l'analizzatore APM2-B e il Fidas correlazionata al *Flush* per le misurazioni di PM2.5 e PM10.

Considerazioni aggiuntive vengono effettuate analizzando singolarmente i trend di ciascuno strumento, al fine di identificare digressioni dalle tendenze sopra evidenziate e di valutare particolari anomalie.

Per quanto concerne l'analizzatore APM2-B si ha un trend analogo al complessivo: i valori assunti dal coefficiente di determinazione e dalla pendenza delle rette sono

assimilabili. Per tale analizzatore è possibile effettuare un confronto di più lunga durata con il Fidas, quindi valutare l'influenza del Flush per un intervallo molto ampio, da 400 fino a 1100 mV. Al contrario, per via dell'avvicendamento tra gli strumenti e delle tempistiche di installazione del Fidas, l'analisi condotta sull'APM2-A può riferirsi ad un intervallo di Flush più ristretto.

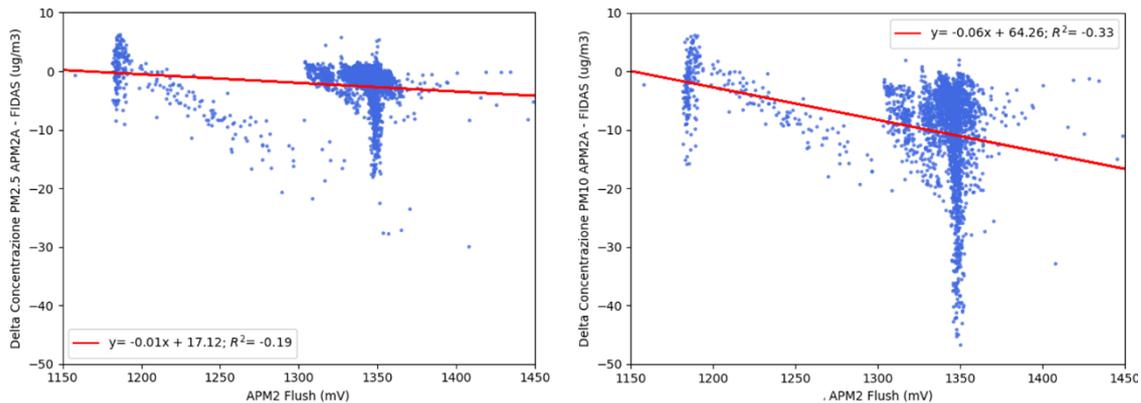


Figura 8.10: Differenza di concentrazione registrata tra l'analizzatore APM2-A e il Fidas correlazionata al Flush per le misurazioni di PM2.5 e PM10.

L'analisi per l'analizzatore APM2-A fornisce una duplice informazione sulla presenza di anomalie e sul trend dei dati. In particolare, viene registrata un'anomalia nei dati acquisiti per valori di Flush pari a 1345 mV. In tali casi vi è una netta e puntuale sottostima del dato di PM10 che oscilla tra i -10 e -40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ rispetto ai valori acquisiti dal Fidas. L'anomalia è pronunciata per le concentrazioni di PM10 mentre risulta molto meno marcata per le concentrazioni di PM2.5. Per questa ragione i trend di decremento della differenza all'aumentare del valore di Flush risultano più marcati del trend medio e del trend riferito all'analizzatore APM2-B. Tuttavia, al netto dell'anomalia, anche per questo strumento si registra una sottostima dei valori con l'aumentare del tempo di operatività. Dalla serie storica dei dati si verifica come nel mese di agosto 2020 l'APM2-A era caratterizzato da un Flush medio di 1340 mV. Nel mese di ottobre 2020 il Flush corrispondeva a 1350 mV. Pertanto, i dati di questi mesi sono affetti da anomalie e verranno esclusi per le successive elaborazioni.

Sebbene lo strumento fosse vicino alla necessità di manutenzione che, secondo le proiezioni, risulta inderogabile per Flush dell'ordine di 1700 mV, i le elaborazioni effettuate indicano la presenza di un malfunzionamento puntuale dovuto ad un evento

dannoso che ha coinvolto lo strumento, probabilmente imputabile a fasi di trasporto e spostamento, oppure a cali o sovraccarichi di tensione.

9. ANALISI DEI DATI: Serie storica delle misurazioni al Green-Roof.

La serie storica delle misurazioni copre il periodo che intercorre dal 18 settembre 2018 al 4 novembre 2020. Più di due anni di dati relativi alle concentrazioni delle diverse frazioni dimensionali del materiale particolato (PM1, PM2.5, PM4, PM10 e PTS) monitorati da almeno due strumenti in contemporaneo. Inoltre, sono noti in parallelo i principali parametri meteorologici come temperatura, pressione, umidità, radiazione solare, intensità di pioggia, direzione e velocità del vento rilevati dalla stazione meteo presente nell'ambito del Green-Roof.

La frequenza di rilevazione dei dati degli analizzatori di particolato atmosferico è dell'ordine dei minuti. L'elevata risoluzione temporale del dato, maggiore anche rispetto alle rilevazioni dei principali enti pubblici, rende possibile stimare i trend e le oscillazioni delle concentrazioni di materiale particolato a livello sub-orario. Tale risoluzione permette di effettuare delle considerazioni puntuali in merito ai livelli di inquinamento da materiale particolato in ambito urbano ed alle variazioni sulle diverse scale temporali.

Il massimo grado di approfondimento selezionato per il presente capitolo è basato sulle medie orarie. Verranno illustrate le analisi delle tendenze su scala stagionale, mensile, settimanale, giornaliera e oraria, con lo scopo di apprezzarne le principali differenze e le influenze che le sorgenti ed i meccanismi di nuova formazione e rimozione adducono ai valori di concentrazione. Proprio su questi ultimi si rende fondamentale il monitoraggio su scala oraria.

I grafici di seguito illustrati sono rilevati dai tre analizzatori precedentemente descritti, negli intervalli temporali di cui in Figura.8.1. In precedenza alla loro produzione è stata effettuata una depurazione mirata ad eliminare le anomalie generalizzate e puntuali riscontrate, di cui si è discusso nel capitolo precedente.

9.1 Analisi dei trend delle concentrazioni di particolato aerodisperso nel biennio ottobre 2018-ottobre 2020

Dall'analisi dei trend delle concentrazioni sulla base di diverse risoluzioni temporali è possibile verificare l'interazione che gli inquinanti hanno con i fenomeni atmosferici. Inoltre, è possibile monitorare la variazione delle concentrazioni in funzione della stagionalità ed i principali trend che ne effettuano la caratterizzazione.

Una delle prime possibili valutazioni riguarda il trend di concentrazione di tutta la serie storica sulla base delle medie giornaliere dei dati, consultabile in Figura 9.1.

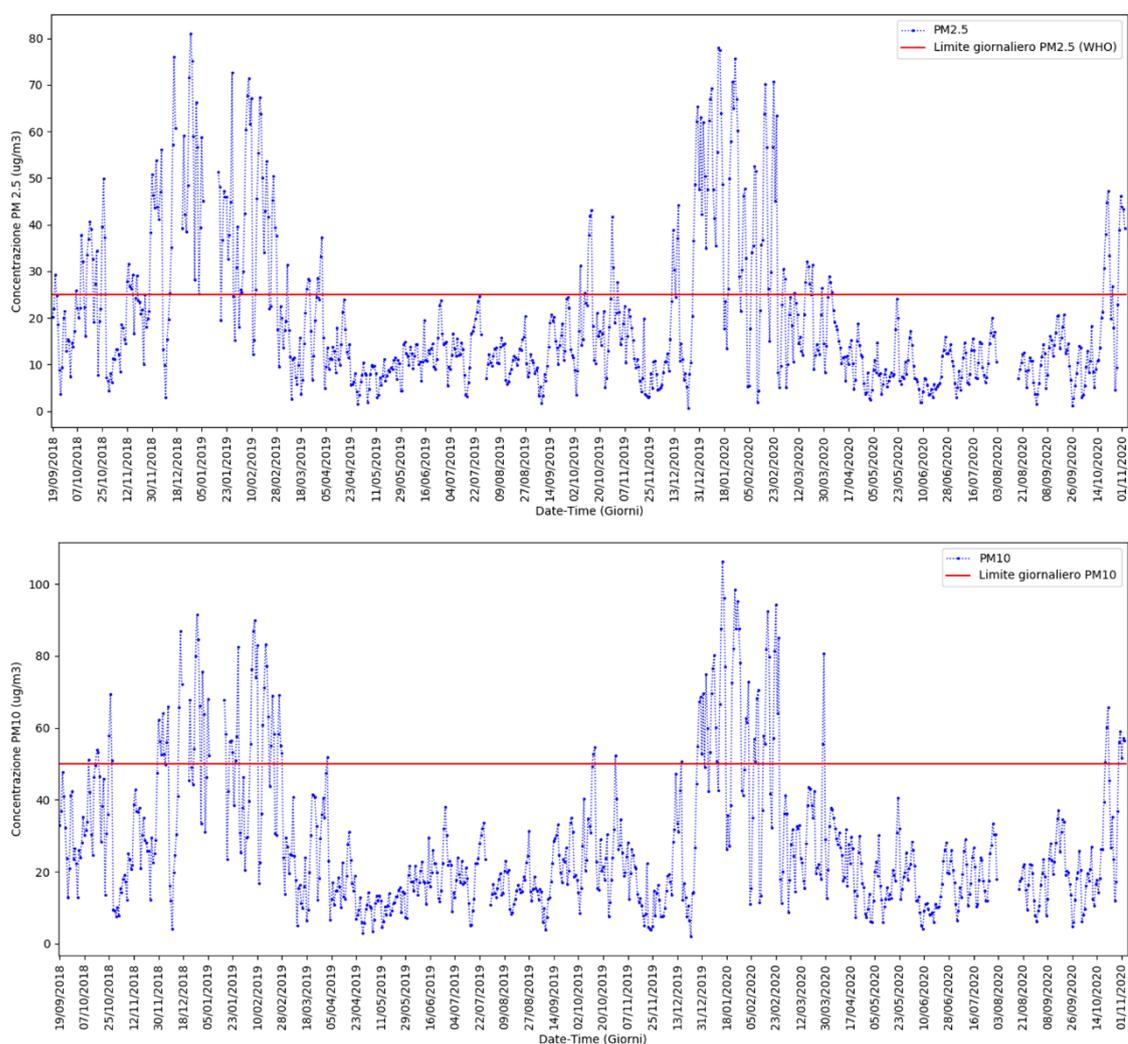


Figura 9.1: Trend giornaliero della concentrazione di materiale particolato per le frazioni PM2.5 (in alto) e PM10 (in basso). Sono riportati i rispettivi limiti giornalieri

Le linee orizzontali riportate in figura rappresentano il limite giornaliero delle concentrazioni di PM10 e PM2.5. La normativa vigente non prevede limite giornaliero di

PM2.5; tuttavia, l'Organizzazione Mondiale della Sanità fissa tale limite a $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (WHO, 2018). È possibile osservare dai dati recepiti dagli analizzatori posti sul Green-Roof che per l'anno 2019 sono registrati 37 sforamenti del valore limite giornaliero di concentrazione di PM10. Il dato è parziale poiché per alcuni giorni entrambi gli analizzatori non hanno effettuato rilevazioni a causa di un'interruzione dell'alimentazione. Per l'anno 2020, con ultimo aggiornamento al 4/11/2020, è stato sfornato 45 volte il limite giornaliero di concentrazioni di PM10, superando così il tetto massimo di 35 superamenti in un anno. Il dato è in linea con quello registrato dalle stazioni di fondo urbano di Arpa nella Città di Torino (Torino-Lingotto). In particolare, per questa annualità, il limite di sforamenti è avvenuto agli inizi di febbraio (più precisamente, l'11/02). (ARPA, 2019; ARPA, 2020).

Come si può osservare dalla figura, si ha una maggiore tendenza allo sfornamento del limite di PM10 nei mesi invernali rispetto a quelli estivi. Le concentrazioni medie di PM2.5 e PM10, al netto delle oscillazioni giornaliere dovute all'emissione diretta ed ai fenomeni di formazione e rimozione, tendono ad aumentare nei mesi autunnali ed invernali e a ridursi, fino ai minimi valori, nei mesi primaverili ed estivi. Verranno di seguito analizzati nel dettaglio i trend stagionali al fine di cogliere le differenze più significative.

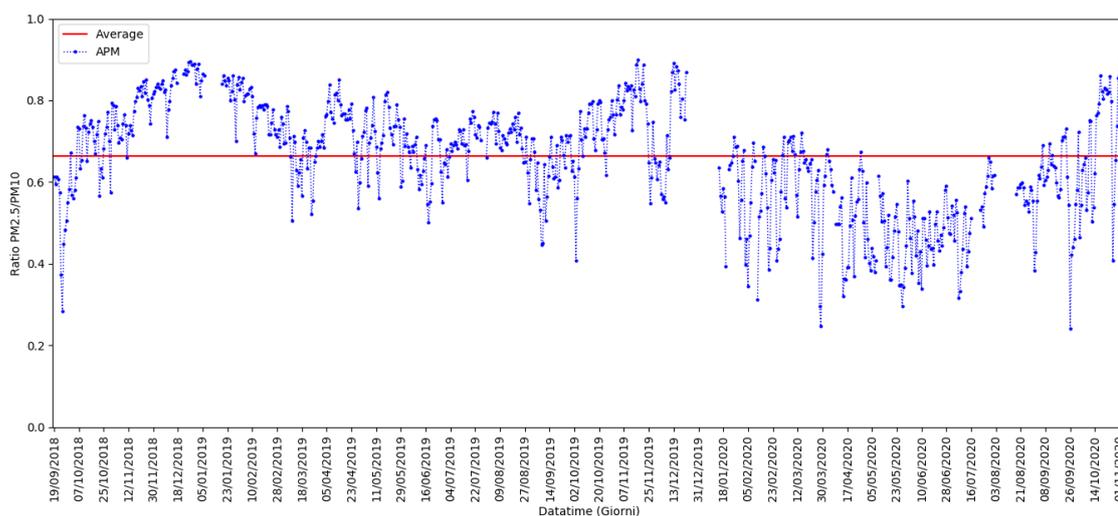


Figura 9.2: Trend giornaliero della rapporto PM2.5/PM10. In rosso, la media del periodo.

Un secondo parametro il cui monitoraggio può considerarsi di fondamentale importanza è il rapporto PM2.5/PM10. Questo rappresenta la frazione di polveri sottili contenuta

complessivamente all'interno del materiale particolato avente diametro inferiore a 10 μm . Come accennato nel capitolo precedente, la media annuale nel bacino padano è pari a 0.67. (ARPA, 2014). Prossimo a questo valore è infatti la media registrata presso il Green-Roof nel biennio oggetto delle rilevazioni: 0.668.

Dalla Figura 9.2 si osserva una lieve tenenza ad avere dei valori leggermente al di sopra della media nel periodo invernale e leggermente al di sotto nel periodo estivo. Tale andamento è comunque affetto da numerosi fattori che condizionano il rapporto PM_{2.5}/PM₁₀. I valori del rapporto oscillano tra 0 e 1 e sono fortemente influenzati di fenomeni di emissioni, di formazione secondaria, di sospensione atmosferica e di rimozione per deposizione secca o umida. Inoltre, una grande incidenza sul rapporto è relazionata alla tipologia di sorgente del materiale particolato. Un'analisi mirata verrà effettuata nei paragrafi seguenti allo scopo di monitorare le oscillazioni stagionali del rapporto e l'influenza che i fenomeni meteorologici hanno su di esso.

9.1.1 Trend mensile e settimanale delle concentrazioni

Per comprendere maggiormente come variano le concentrazioni di materiale particolato in funzione della stagionalità è opportuno condurre delle analisi su base mensile (Figura 9.3) e su base settimanale (Figura 9.4) per tutta la serie storica dei dati.

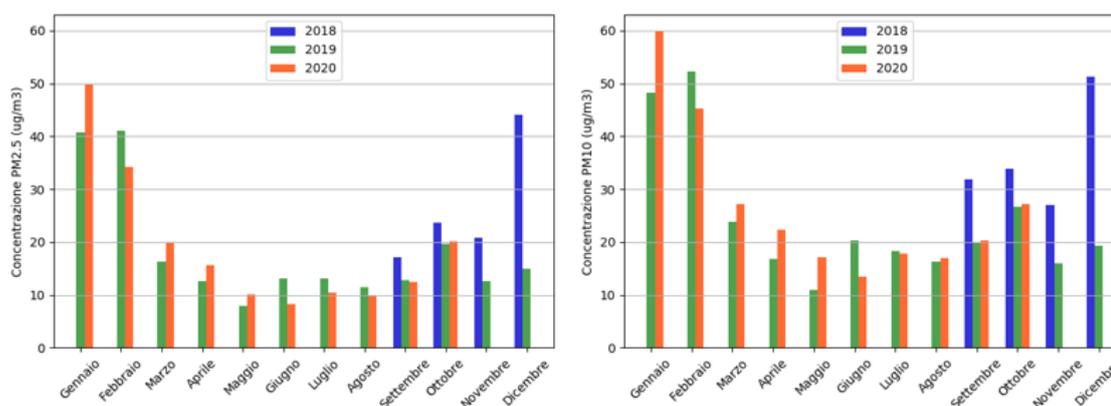


Figura 9.3: Trend delle concentrazioni su base mensile per il biennio ottobre 2018 – ottobre 2020.

Nel primo caso si osserva in modo netto, per la frazione fine e quella grossolana di materiale particolato, una prevalenza delle alte concentrazioni nei mesi invernali ed una forte attenuazione nei mesi estivi. Generalmente i mesi più gravosi sono dicembre, gennaio e febbraio. In questi mesi si concentra il maggior numero di eventi di sfioramento della concentrazione limite giornaliera di PM₁₀. Nel 2020 infatti, il solo mese di gennaio

ha contribuito in larga parte, con una concentrazione media di PM10 pari a circa $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$, alla saturazione del numero massimo di sforamenti annuale di tale parametro. Al contrario, i mesi con le minori concentrazioni di materiale particolato sono maggio, giugno, luglio e agosto.

La netta differenza tra le concentrazioni tra i mesi invernali ed i mesi estivi può essere giustificata sotto due profili: le sorgenti ed i processi di diluizione atmosferica. Nei mesi invernali si ha un carico di inquinanti aggiuntivo rispetto ai mesi estivi dovuto ad un surplus delle sorgenti legato al riscaldamento domestico. Tuttavia, l'elevato livello di concentrazione si motiva anche per mezzo dei differenti fenomeni atmosferici che inibiscono la diluizione dei contaminanti: in inverno si ha una maggiore stabilità atmosferica (derivante dai fenomeni di radianza e subsidanza), che favorisce l'accumulo di contaminanti al di sotto dello stato limite planetario. Al contrario, in estate oltre all'assenza di stabilità che favorisce la diluizione dei contaminanti e la riduzione delle concentrazioni, prendono luogo i fenomeni di conversione fotochimica dei contaminanti. Tali fenomeni sostengono una riduzione delle concentrazioni di particolato atmosferico ma, allo stesso tempo, comportano un aumento delle concentrazioni di altri inquinanti con maggiori livelli di tossicità come l'ozono.

È concorde su tutti i mesi dell'anno una maggiore concentrazione del PM10 rispetto al PM2.5. Per tutte e due le frazioni si verifica che le concentrazioni per l'anno 2020 risultano leggermente maggiori rispetto all'anno precedente.

Un trend analogo si può riscontrare dall'analisi della variazione di concentrazione su base settimanale lungo tutta la serie storica di dati. In analogia al quanto sopra illustrato, anche in questo caso si registrano elevati valori di concentrazione per le prime e le ultime settimane dell'anno. Al contrario, le settimane appartenenti al periodo estivo godono di bassi livelli di concentrazione. In analogia alle osservazioni fatte in precedenza, le concentrazioni di PM2.5 risultano costantemente inferiori rispetto al PM10.

La sostanziale differenza nella verifica del trend su scala mensile e settimanale risiede nell'apprezzamento delle oscillazioni delle concentrazioni per via di fenomeni meteorologici di macroscale.

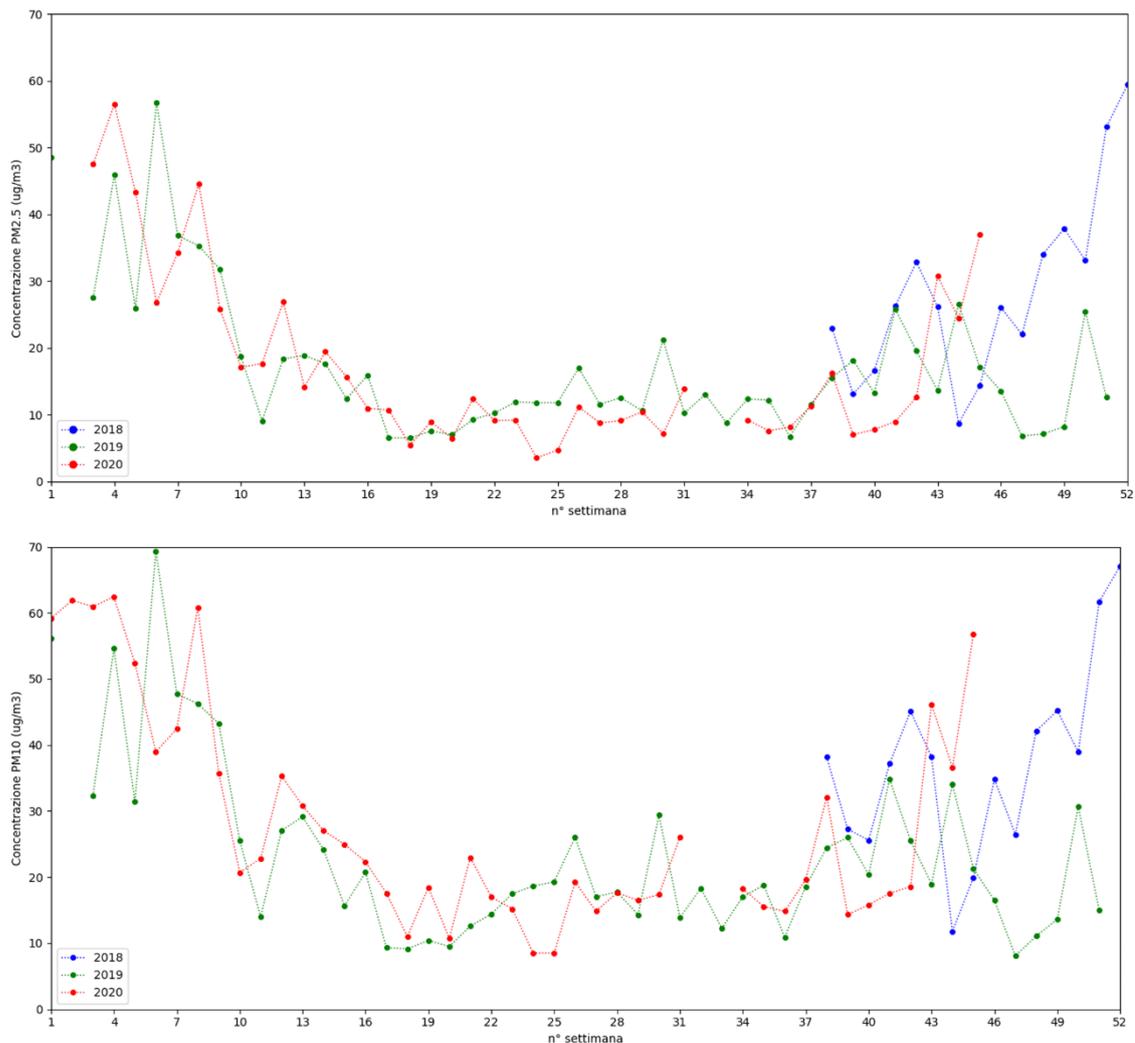


Figura 9.4: Trend delle concentrazioni su base settimanale per il biennio ottobre 2018 - ottobre 2020

Soprattutto nelle settimane invernali si nota una cospicua differenza tra le medie relative a due settimane successive: tale aleatorietà è dovuta alla variazione delle condizioni meteorologiche. A differenza del caso precedente, con questa risoluzione temporale, non vi sono i presupposti per effettuare dei confronti tra diversi anni.

9.1.2 Trend orario medio delle concentrazioni nella giornata

Attraverso il trend orario medio delle concentrazioni nella giornata è possibile apprezzare le variazioni orarie dovute alle emissioni, alla nuova formazione ed ai processi di diluizione o rimozione che si manifestano nell'arco della giornata.

I grafici di seguito riportati vengono prodotti investigando la media delle concentrazioni su base oraria per tutti i giorni in cui si hanno rilevazioni. Le curve di PM2.5 e PM10 ed il loro rapporto riassumono quindi la condizione media lungo tutta la serie storica. Poiché

la serie storica si basa su due intere annualità con partenza e conclusione nei medesimi periodi dell'anno, tale status può essere assimilabile ad una condizione media annuale. Non si risente dunque di una maggiore prevalenza di una stagionalità sulle altre poiché il periodo può essere considerato omogeneo.

Le informazioni esposte in seguito riassumono quindi la condizione media al netto delle differenze stagionali, argomentate nel §9.1.3, e comprendendo anche i fenomeni meteorologici e le condizioni emissive che le caratterizzano.

Il trend orario delle concentrazioni (Figura 9.5) è affetto da una visibile variazione interoraria lungo l'arco della giornata per entrambe le frazioni di materiale particolato. L'andamento può essere considerato bimodale con un primo picco alle nove del mattino, più accentuato per la frazione PM10 rispetto al PM2.5, ed un secondo picco nelle ore notturne. L'andamento può essere descritto dall'interazione tra le sorgenti emissive e le condizioni atmosferiche lungo il corso di una giornata.

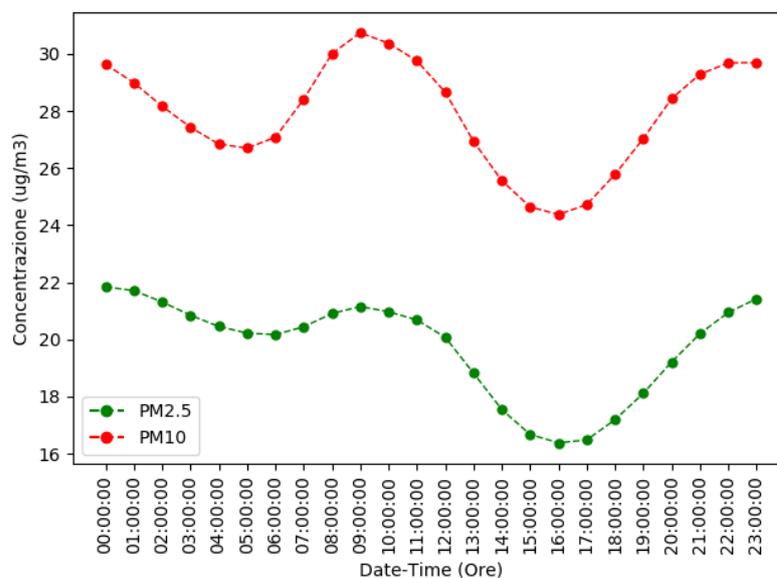


Figura 9.5: Trend orario delle concentrazioni di PM2.5 e PM10 nell'arco della giornata

L'incremento di concentrazione mattutino parte dalle ore 7:00 e giunge al culmine alle ore 9:00. Tale andamento è assimilabile all'emissione di materiale particolato legato al settore dei trasporti, di grande rilievo nel presente intervallo orario per via del picco di traffico automobilistico riconducibile agli spostamenti mattutini. Inoltre, si nota che tale andamento è nettamente più marcato per la frazione grossolana di materiale particolato. Si ha successivamente, a partire dalle ore 10:00, una riduzione della concentrazione legata

ad una combinazione tra la riduzione delle sorgenti emissive (intensità di traffico minore) ed all'attivazione dei processi di diluizione. Dalle prime ore del mattino e fino al tardo pomeriggio infatti l'altezza dello strato di rimescolamento atmosferico tende ad incrementare. Il picco minimo di concentrazione, corrispondente alla massima diluizione, avviene infatti alle ore 17:00. In seguito, l'incremento delle emissioni legate ai trasporti ed agli spostamenti serali determina un aumento della concentrazione di materiale particolato. Valori alti di concentrazione perdureranno per tutta la notte poiché, a differenza delle ore giornaliere, lo strato di rimescolamento assume uno spessore particolarmente ridotto. Questo fattore consente un accumulo dei contaminanti ed una stazionarietà delle concentrazioni nelle ore notturne.

Informazioni supplementari si aggiungono considerando la variazione oraria del rapporto PM2.5/PM10 durante la giornata (Figura 9.6).

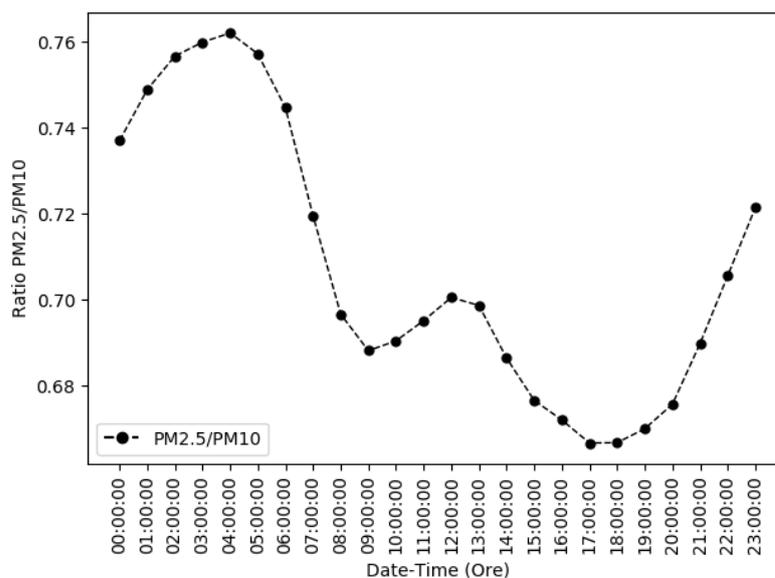


Figura 9.6: Trend orario del rapporto PM2.5/PM10 nell'arco della giornata

Anche in questo caso la curva è bimodale; tuttavia, le mode si centrano su orari differenti rispetto ai precedenti e sono relative fenomeni di altra natura. Nello specifico, la moda secondaria si ha verso le ore 11:00, frutto di un incremento generalizzato della concentrazione dalle ore 10:00 alle ore 15:00. Tale incremento indica una maggiore prevalenza della frazione PM2.5 all'interno della PM10 e si verifica nelle ore in cui si ha una più elevata radianza solare. Quest'ultima risulta di fondamentale importanza per la formazione secondaria di particolato, il quale è generalmente affetto da una dimensione

sottile. Per questi motivi, l'origine di tale picco può risiedere nell'attivazione dei processi di formazione secondaria.

Dopo la riduzione pomeridiana legata all'elevato mescolamento dei contaminanti, più efficiente per il PM_{2.5} che per il PM₁₀, si registra un repentino incremento del rapporto nelle ore serali e notturne, fino al raggiungimento del massimo assoluto alle ore 4:00. L'incremento si contestualizza nelle condizioni di massima stabilità atmosferica notturna, ove tuttavia una quota di particolato è assoggettato ai fenomeni di deposizione secca. Quest'ultima ha una maggiore effetto sulla frazione grossolana rispetto alla sottile, contribuendo all'incremento del rapporto. Alle prime luci dell'alba il rapporto si riduce per via dell'aumento dello spessore di rimescolamento.

9.1.3 Trend orario medio delle concentrazioni stagionali

Le curve rappresentate nel paragrafo precedente rappresentano un andamento medio biennale, frutto di differenti condizioni catalogabili su scala stagionale. Alcuni degli eventi precedentemente descritti risultano più accentuati o più smorzati in funzione della stagione a cui si fa riferimento.

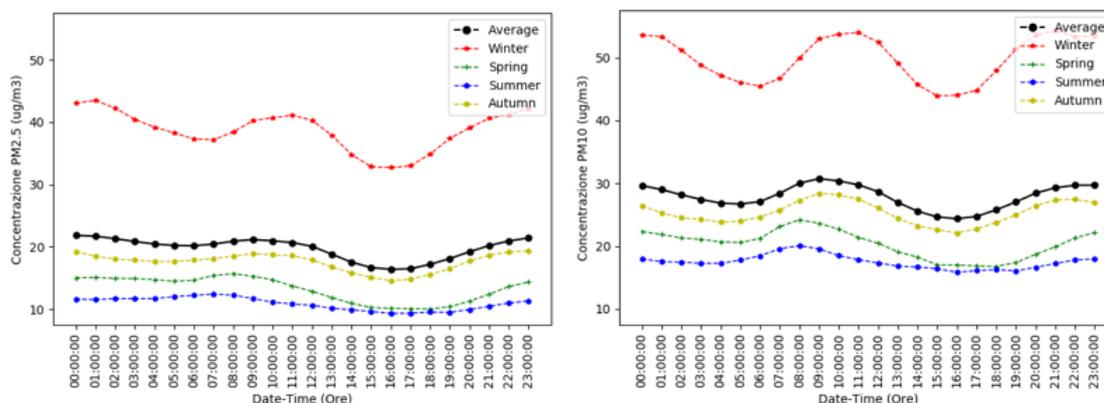


Figura 9.7: Trend orario delle concentrazioni di PM_{2.5} (a sinistra) e PM₁₀ (a destra) nell'arco della giornata suddiviso su base stagionale

Dalla suddivisione su base stagionale dei trend orari delle concentrazioni nell'arco della giornata, consultabili in Figura 9.7, si possono apprezzare le principali analogie e differenze tra i differenti periodi dell'anno. Si nota come per entrambe le frazioni di materiale particolato le concentrazioni risultano nettamente maggiori nella stagione invernale. Inoltre, in questo caso si verificano delle oscillazioni orarie considerevolmente più marcate rispetto alle corrispondenti delle altre stagioni. Questo andamento è senz'altro giustificabile attraverso la presenza di stabilità atmosferica, tendenzialmente

più frequente nei mesi autunnali ed invernali. Inoltre, sempre in questi mesi, si aggiunge al carico di base di inquinanti la quota relativa al riscaldamento domestico.

Un dato di rilievo, sempre per la stagione invernale, è relativo al posizionamento della curva relativa al PM10 rispetto all'asse delle ordinate. La curva si attesta infatti nell'intorno di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tale dato indica che in media un giorno invernale ha una concentrazione dell'intorno del limite massimo giornaliero fissato dal D.Lgs 155/10.

La condizione opposta è osservabile nella curva relativa alla stagione estiva. In tal caso, oltre ad una media più che dimezzata rispetto alla media invernale, per via della riduzione dell'impatto delle sorgenti si verifica uno smorzamento delle oscillazioni orarie dovuto ad un maggiore e più omogeneo rimescolamento atmosferico.

Considerazioni analoghe possono essere effettuate in merito al rapporto PM2.5/PM10. Il rapporto assume valori più elevati nella stagione autunnale ed invernale per via di una maggiore tendenza all'accumulo della frazione PM2.5 rispetto al PM10. Al contrario, per via della variazione delle sorgenti e dei processi fotochimici di formazione secondaria, il rapporto nella stagione estiva e primaverile assume dei valori inferiori.

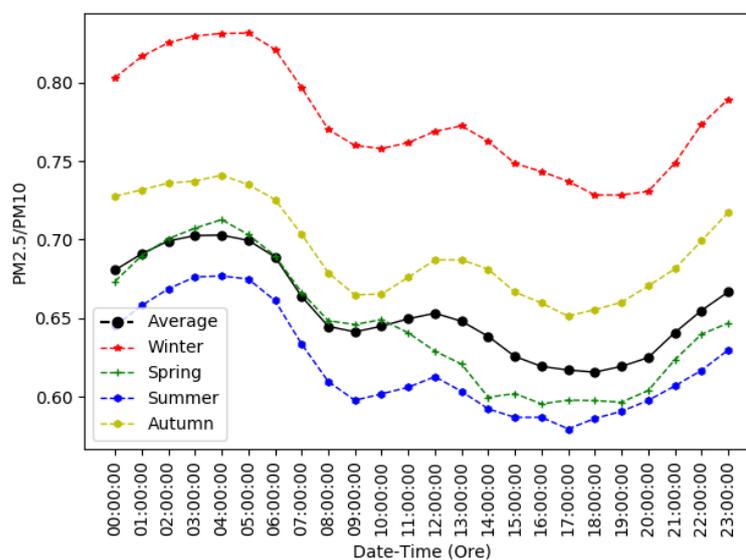


Figura 9.8: Trend orario del rapporto PM2.5/PM10 nell'arco della giornata suddiviso su base stagionale.

Per tutte le stagioni si ha una chiara delineazione della variazioni orarie del rapporto. A differenza dei valori delle concentrazione delle frazioni, la variazione oraria del loro rapporto non si attenua o amplia in funzione della stagione. I fenomeni di nuova

formazione nelle ore centrali del giorno sono chiaramente apprezzabili per le quattro stagioni, seppure su orari leggermente differenti: il picco per l'estate e la primavera è anticipato di circa un'ora rispetto all'inverno e all'autunno. In modo analogo, la crescita serale del rapporto si distingue in modo netto indipendentemente dalla stagione.

9.1.4 Trend giornaliero medio delle concentrazioni nei giorni della settimana

La valutazione delle concentrazioni medie giornaliere sulla base dei diversi giorni della settimana, nonché le oscillazioni che le caratterizzano, è un tipo di analisi che fornisce indicazioni nel merito dell'impatto che le diverse sorgenti hanno sull'inquinamento atmosferico. Infatti, nei giorni settimanali feriali si ha una struttura emissiva differente da quella dai festivi: generalmente nei feriali si ha una quota di emissioni relativa al traffico automobilistico che nei giorni festivi si riduce notevolmente.

Le analisi di seguito presentate si riferiscono al trend giornaliero di concentrazione nell'arco della settimana elaborato sulla base di tutta la serie storica dei dati (Figura 9.9), al netto delle differenze stagionali che sono riassunte in Figura 9.10. Tutti i dati sono stati processati indipendentemente dai fenomeni meteorologici occorsi poiché questi possono considerarsi omogenei sulla scala temporale investigata. Inoltre, la serie storica è sufficientemente lunga da ridurre statisticamente l'influenza che essi hanno sulla media del singolo giorno settimanale.

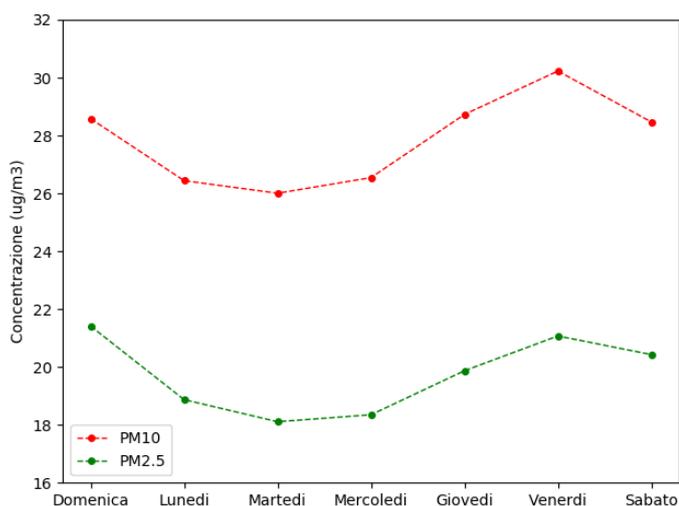


Figura 9.9: Trend giornaliero medio delle concentrazioni di PM2.5 e PM10 nei diversi giorni della settimana.

È possibile apprezzare in Figura 9.9 un'oscillazione giornaliera media delle concentrazioni di PM2.5 e PM10 nell'arco della settimana dell'ordine di circa $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per la frazione fina e quella grossolana.

Contrariamente a quanto si possa immaginare, nei primi giorni della settimana si registrano i valori minimi di concentrazione, sia per il PM2.5 che per il PM10. Allo stesso tempo il venerdì, sabato e la domenica si censiscono i valori più elevati di concentrazione. Tale andamento è fuori fase rispetto alla presenza di alcune sorgenti, come il traffico stradale, vastamente più intenso nei giorni infrasettimanali rispetto al fine settimana. Questo trend, elaborato su base annuale, è riassuntivo dei diversi andamenti che caratterizzano le quattro stagioni. Sebbene rappresentativo della condizione media annua, di maggiore rilievo ai fini della comprensione dell'incidenza delle sorgenti e dei fenomeni atmosferici è la valutazione delle analogie e differenze ricorrenti per le diverse stagioni, riportato in Figura 9.10.

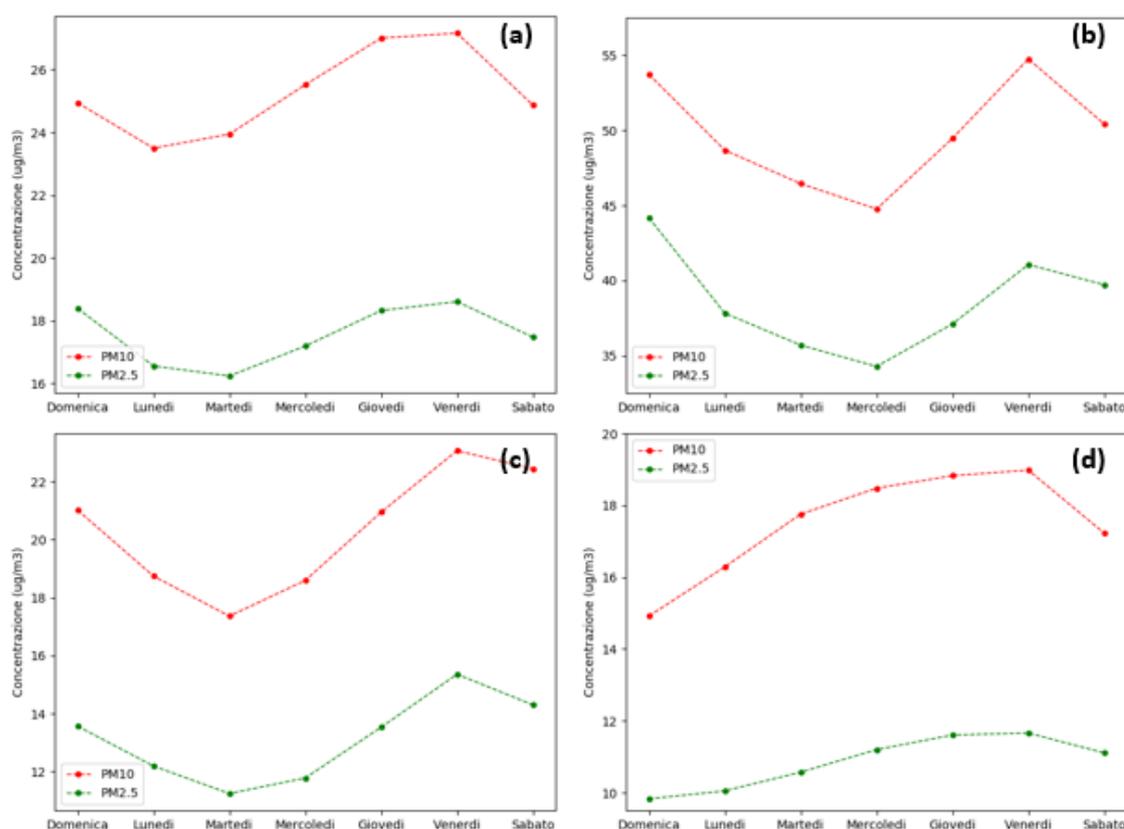


Figura 9.10: Trend giornaliero medio delle concentrazioni di PM2.5 e PM10 nei diversi giorni della settimana, con dettaglio delle differenze della stagionali: (a) autunno, (b) inverno, (c) primavera, (d) estate.

Al fine di meglio verificare le oscillazioni giornaliere, nonché le differenze tra i diversi giorni settimanali, per ogni grafico è stato selezionato il più opportuno intervallo di concentrazione sull'asse delle ordinate.

Le concentrazioni nelle condizioni primaverili ed autunnali, rispettivamente nei grafici (a) e (c), assumono dei trend analoghi, caratterizzati da un valore medio equiparabile e da un'oscillazione giornaliera sovrapponibile. In analogia al trend annuale, i primi giorni della settimana registrano i valori più bassi di concentrazione mentre il weekend è contraddistinto da concentrazioni più elevate. La situazione invernale (b) presenta la stessa configurazione nelle oscillazioni giornaliere primaverili ed autunnali, anche se è segnata da una concentrazione media nettamente più elevata. Al contrario, in estate (d) si ha un ribaltamento delle condizioni: i giorni infrasettimanali detengono valori più elevati di concentrazione, mentre il fine settimana è caratterizzato dalle concentrazioni più basse.

La netta distinzione tra le condizioni estive e quelle invernali è dettata da numerosi fattori che risiedono nella fenomenologia atmosferica e nei processi di conversione fotochimica dei contaminanti. In estate l'elevato rimescolamento dei contaminanti, nonché il minor numero di sorgenti e l'attitudine alla conversione fotochimica permettono di effettuare una fotografia delle condizioni di inquinamento istantaneo. Contrariamente, in inverno si constata un rallentamento dell'effetto delle dinamiche atmosferiche e nella chimica di rimozione che comporta un ritardo nell'attenuazione delle concentrazioni.

Per questa ragione l'attenuazione delle concentrazioni ascrivibile al fine settimana verrebbe rilevata con alcuni giorni di ritardo, portando il minimo assoluto al mercoledì. La dilazione degli effetti di rimozione si riduce nelle stagioni primaverile ed autunnale. Infatti, in questi casi il minimo assoluto si verifica il martedì. In aggiunta, il picco di concentrazione nel fine settimana nella stagione invernale potrebbe essere concausato da una maggiore intensità delle sorgenti relative al riscaldamento domestico.

Una visione più ampia di questi fenomeni può essere agevolata dall'analisi delle concentrazioni per ciascun giorno della settimana nell'arco delle 24 ore. Tale analisi è oggetto del paragrafo successivo.

9.1.5 Trend orario medio delle concentrazioni dei giorni della settimana

Un maggiore approfondimento delle considerazioni sopra effettuate può essere realizzato valutando il modo in cui variano le concentrazioni di materiale particolato nelle ventiquattro ore della giornata, per ciascuno dei diversi giorni della settimana. L'obiettivo è determinare le analogie e le differenze tra i diversi giorni settimanali, nonché tra i giorni infrasettimanali e quelli appartenenti al fine settimana. L'analisi viene effettuata sulle frazioni PM_{2.5} e PM₁₀. Inoltre, una suddivisione degli andamenti su base stagionale è necessaria per l'approfondimento dell'impatto delle diverse sorgenti emissive e delle diverse condizioni climatologiche.

L'andamento orario medio annuale della concentrazione di PM₁₀ per i diversi giorni della settimana, seppur affetto dalle differenti condizioni stagionali che si avvicendano nell'arco dell'anno, restituisce informazioni sul diverso comportamento osservato nei giorni feriali e in quelli festivi.

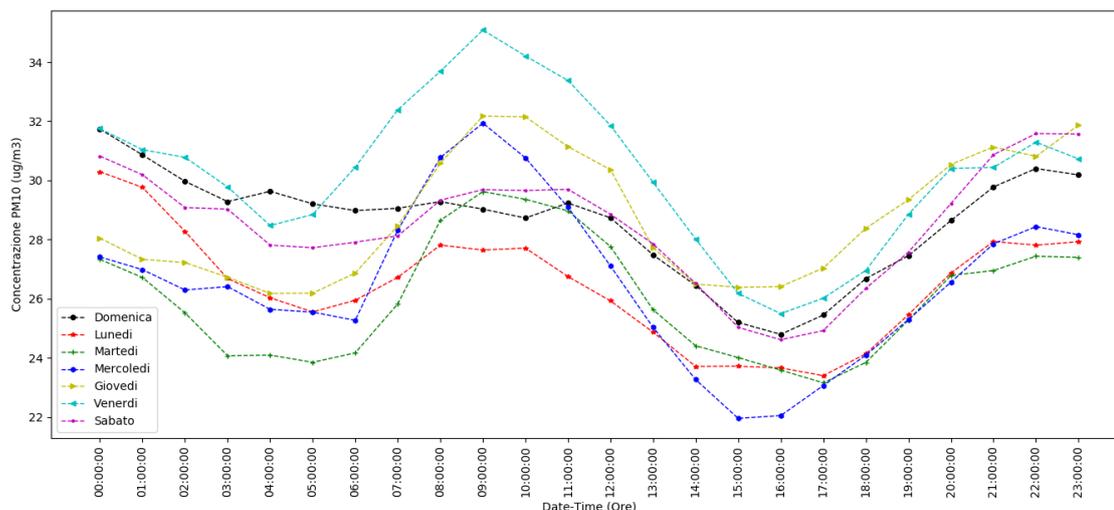


Figura 9.11: Andamento orario medio delle concentrazioni di PM₁₀ nell'arco della giornata per ciascun giorno della settimana.

Come si osserva in Figura 9.11, le curve relative ai giorni feriali sono caratterizzati da una forte oscillazione oraria durante l'arco della giornata che rispecchia i fenomeni emissivi ed i cicli di radianza giornalieri di cui al §9.1.2. Tuttavia, nel fine settimana questo andamento è considerevolmente attenuato nelle ore mattutine. In particolare, per i giorni di sabato e domenica non si registra una riduzione nelle ore notturne e alle prime luci dell'alba ma una sostanziale stazionarietà. Questo fenomeno potrebbe essere

giustificato dalla presenza di un maggiore numero di sorgenti (quali i picchi di traffico legati alla movida notturna) le cui emissioni vengono amplificate dall'incapacità di rimescolamento dovuto alla stabilità atmosferica notturna.

Una seconda considerazione necessaria riguarda il reciproco piazzamento delle curve sull'asse delle ordinate. Si osserva che, di concerto con quanto illustrato in Figura 9.9, il mercoledì si configura un andamento medio minore rispetto a tutti gli altri giorni della settimana. Il venerdì vengono osservati invece valori di concentrazione più elevati mentre la domenica, per via di una maggiore stazionarietà nell'arco della giornata, si registrano comunque valori sopra la media.

Considerazioni ulteriori in merito alla differenza di concentrazione media per i diversi giorni della settimana emergono considerando l'influenza della stagionalità, rappresentata in Figura 9.12.

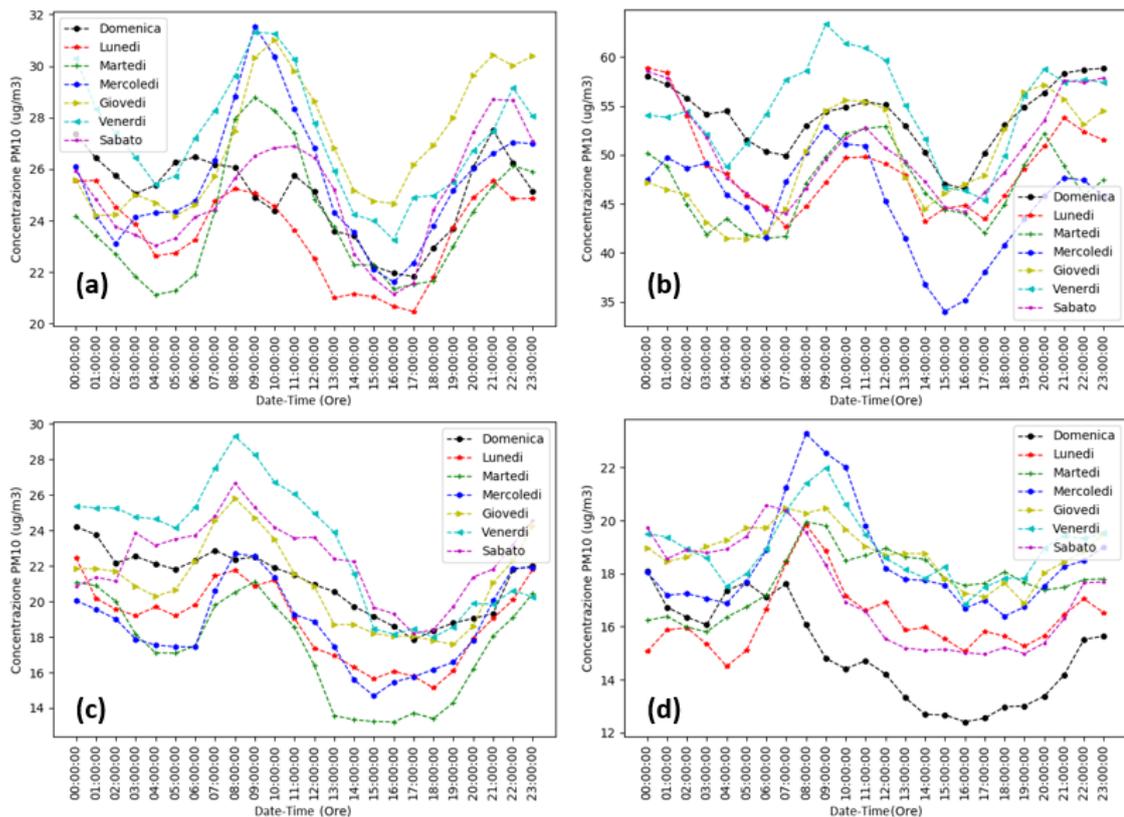


Figura 9.12: andamento orario medio delle concentrazioni di PM10 nell'arco della giornata per ciascun giorno della settimana con dettaglio delle differenze della stagionali: (a) autunno, (b) inverno, (c) primavera, (d) estate.

Si osserva come la stazionarietà delle concentrazioni di PM10 registrate nelle ore della notte e durante la mattina della domenica sia trasversale a tutte le stagioni. Al contrario, la concentrazione media della domenica è influenzata fortemente dalla stagione: in inverno assume il valore massimo in relazione alle altre giornate, in estate il minimo.

Come già anticipato, tale aleatorietà potrebbe essere dovuta alla presenza di un rallentamento delle dinamiche fotochimiche atmosferiche nel periodo invernale e da un'accelerazione nel periodo estivo. Per questa ragione, il *base load* di particolato aerodisperso riscontrato nelle domeniche invernali sarebbe ascrivibile ai giorni precedenti. A testimonianza di questo, il *base load* del mercoledì risulta essere il più basso: esso potrebbe essere infatti il corrispettivo della situazione emissiva generalizzata della domenica. Tale ritardo non si manifesta nelle giornate estive, ove sia il *base load* che il *peak load* registrati possono essere imputati al giorno stesso di misurazione. Allo stesso tempo, la dilazione nelle stagioni autunnale e primaverile è inferiore. In questi casi, il minimo valore di carico di fondo si manifesta rispettivamente il lunedì ed il martedì.

Ulteriori studi per l'approfondimento dell'incidenza delle sorgenti nei giorni feriali e festivi sono necessari a conferma di quanto sopra ipotizzato.

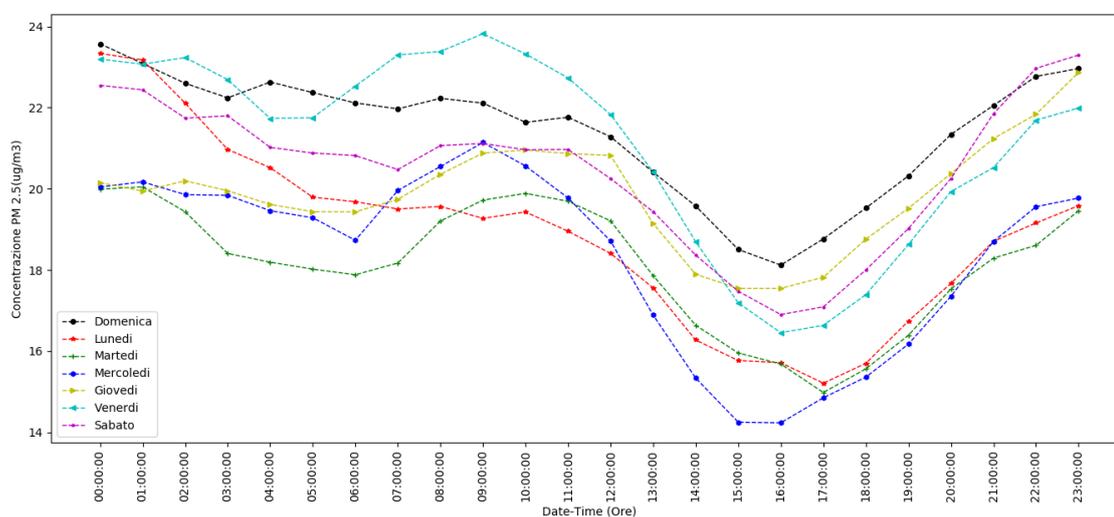


Figura 9.13: Andamento orario medio delle concentrazioni di PM2.5 nell'arco della giornata per ciascun giorno della settimana.

Analogamente alle concentrazioni di PM10, anche le concentrazioni di PM2.5 subiscono un'oscillazione su base giornaliera in funzione della variabilità oraria delle emissioni e dei cicli quotidiani di radianza.

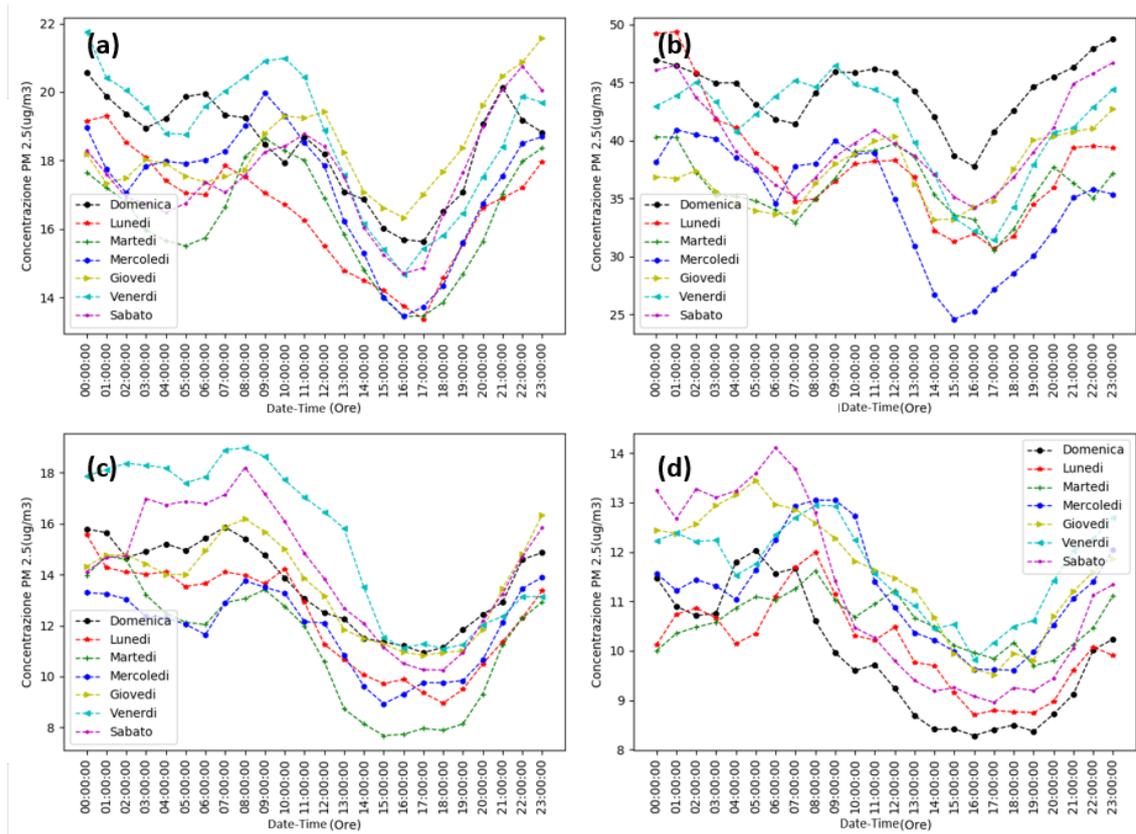


Figura 9.14: andamento orario medio delle concentrazioni di PM_{2.5} nell'arco della giornata per ciascun giorno della settimana con dettaglio delle differenze della stagionali: (a) autunno, (b) inverno, (c) primavera, (d) estate.

Anche in questo caso i trend del fine settimana presentano un maggiore smorzamento nelle ore notturne e nella prima mattinata rispetto ai trend dei giorni infrasettimanali, probabilmente dovuti alla combinazione di un aumento delle sorgenti in queste ore e della stabilità atmosferica notturna che ne favorisce l'accumulo.

Il confronto dei trend nei diversi giorni della settimana (Figura 9.14) restituisce informazioni analoghe a quelle relative alle concentrazioni di PM₁₀. La concentrazione domenicale invernale è sensibilmente maggiore rispetto a quella degli altri giorni. Al contrario, nella stagione estiva, tale concentrazione assume il valore più basso. Anche in questo caso il trend può giustificarsi con la presenza di ritardo nell'attenuazione delle concentrazioni dovuto alle dinamiche invernali delle reazioni fotochimiche.

Come in precedenza, sono necessari ulteriori studi per quantificare l'incidenza delle sorgenti nei giorni feriali e festivi sui trend orari di concentrazione.

9.2 Evidenze nelle relazioni tra condizioni meteorologiche e concentrazioni di PM10

Vengono di seguito esposte alcune evidenze scaturite dall'analisi della serie storica di dati. In particolare, si monitorano le relazioni che le concentrazioni di particolato aerodisperso per la frazione PM10 hanno con i principali parametri descrittivi delle condizioni ambientali. Viene monitorato il comportamento delle concentrazioni di PM10 sulla base della temperatura, radianza solare, intensità di pioggia e velocità del vento. Le relazioni tra i diversi fattori esposti e la concentrazione di materiale particolato sono prive di nesso di causalità: l'uso degli scatter plot testimonia che il fine unico dell'analisi è l'investigazione di eventuali feedback tra le variabili, senza ricerca alcuna delle relazioni che li governano. Ulteriore fattore di attenzione è l'incidenza delle sorgenti sui valori di concentrazione: durante le diverse stagioni e le differenti ore della giornata si ha un'ampia variabilità nella quantità e nelle tipologie di sorgenti. L'influenza di tale fattore merita delle ulteriori considerazioni che non vengono riprese nelle analisi seguenti.

In Figura 9.15 si monitorano le concentrazioni di PM10 in corrispondenza dei valori di temperatura. Per una maggiore visualizzazione del grafico e comprensione dei rapporti è necessario fare riferimento alle suddivisioni stagionali. In particolare, nella stagione estiva (*in giallo*), caratterizzata da temperature medie più elevate, si registrano valori di concentrazione relativamente bassi, sempre al di sotto della soglia di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

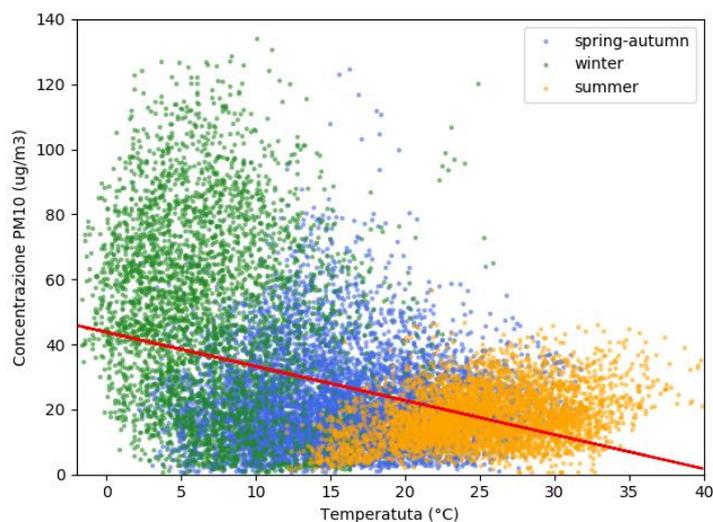


Figura 9.15: Valori assunti dalla concentrazione di PM10 al variare della temperatura. Dettaglio della stagione estiva ed invernale.

Allo stesso tempo, nella stagione invernale (*in verde*), caratterizzata da bassi valori di temperatura, si rilevano alte concentrazioni di materiale particolato. È in questa stagione che risiedono principalmente i picchi di concentrazione e gli sforamenti dei limiti di legge. Tale andamento viene facilmente giustificato dalla presenza invernale di condizioni di stabilità atmosferica che agevolano l'accumulo degli inquinanti al di sotto dello strato limite planetario, facilitando una crescita delle concentrazioni.

In Figura 9.16 vengono monitorate le concentrazioni di PM10 in corrispondenza dei valori di radianza. A differenza di quanto accade con la temperatura, con la radianza non si osservano feedback significativi.

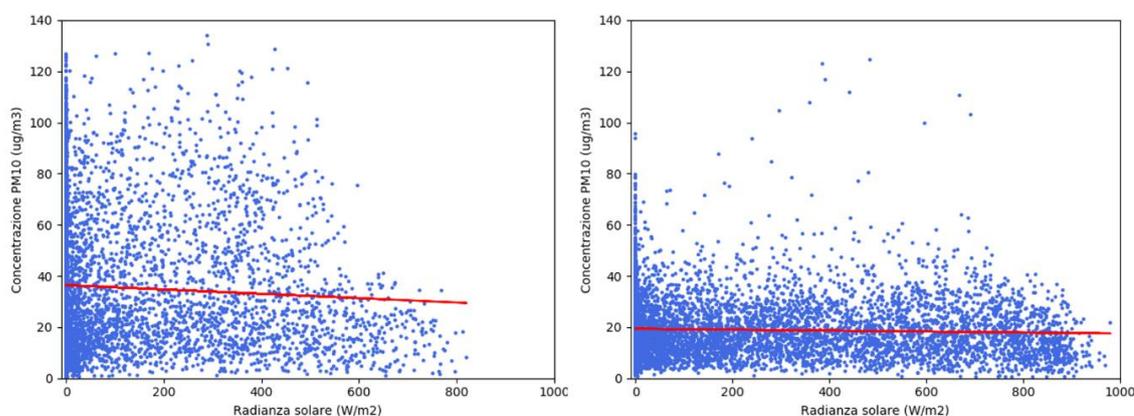


Figura 9.16: Valori assunti dalla concentrazione di PM10 al variare della radianza solare. Dettaglio della stagione estiva ed invernale.

Nella stagione estiva i valori assumono tendenzialmente delle concentrazioni inferiori, tuttavia questo andamento non è strettamente relazionabile all'interazione con la radianza, ma è in dipendenza dei fenomeni emissivi e dei processi di conversione fotochimica del particolato atmosferico. Allo stesso tempo, non si può affermare una stretta relazione tra bassi valori di radianza e alte concentrazioni.

Viene comunque evidenziato un elemento di rilievo nella variabilità delle concentrazioni in funzione della radianza: a valori di radianza molto bassi, ovvero nelle ore notturne, si registra una larga densità di punti corrispondenti ad alte concentrazioni. Questo trend è giustificabile dalla presenza di stabilità atmosferica notturna legata ai cicli di radianza giornaliera.

In Figura 9.17 vengono illustrate le concentrazioni di PM10 in funzione delle condizioni meteorologiche di pioggia e vento. Vengono presi come riferimento i parametri di

intensità di pioggia e di velocità del vento a descrizione rispettivamente degli eventi meteorici e ventosi. In entrambi i casi si apprezza una riduzione delle concentrazioni al manifestarsi di tali fenomeni. Inoltre, tanto più alta è l'intensità del fenomeno, tanto più bassi sono i corrispondenti valori più bassi di concentrazione.

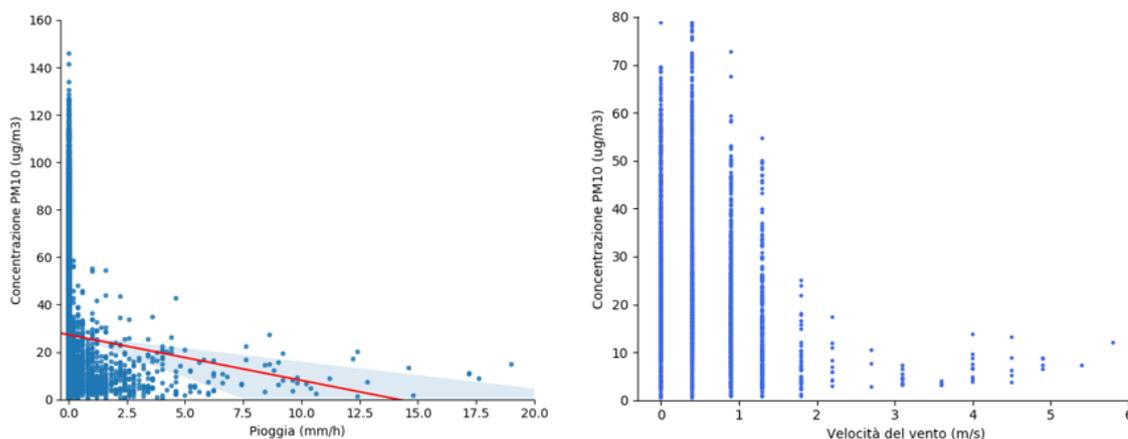


Figura 9.17: Valori assunti dalla concentrazione di PM10 al variare dell'intensità di pioggia (a sinistra) e della velocità del vento (a destra)

Questi parametri non sono legati unicamente da un andamento statistico. Alla base dei loro rapporti vi sono le leggi discusse al §3.5, relative ai meccanismi di rimozione dei contaminati atmosferici secondo i fenomeni della deposizione secca e deposizione umida. Nel paragrafo successivo si analizzeranno nel dettaglio alcune finestre temporali per valutare l'incidenza di questi fenomeni sull'abbattimento delle concentrazioni e la diversa efficienza di rimozione per le due principali frazioni.

9.3 Contributo dei fenomeni meteorologici sulla rimozione del particolato aerodisperso

Le medie stagionali, mensili e giornaliere della concentrazione di materiale particolato sono fortemente influenzate dai fenomeni meteorologici che governano processi di rimozione. Infatti, indipendentemente dalle condizioni climatologiche favorevoli o sfavorevoli all'accumulo, la presenza di pioggia o vento determina una riduzione netta e repentina delle concentrazioni atmosferiche di materiale particolato. Obiettivo del presente paragrafo è identificare il modo in cui tali processi influiscono sulla riduzione di concentrazione e l'efficienza che contraddistingue la rimozione della frazione fine e della frazione grossolana.

9.3.1 Contributo del vento

Il vento esegue un'azione di diluizione delle concentrazioni di materiale particolato secondo i meccanismi della deposizione secca: come osservabile in Figura 9.18, vi è una netta corrispondenza tra un fenomeno ventoso intenso e la variazione delle concentrazioni durante e dopo tale fenomeno. Ai fini della realizzazione delle analisi sono stati eliminati tutti i valori di velocità del vento minori di 0.5 m/s poiché ritenuti poco influenti sulle variazioni di concentrazione e mediamente omogenei su tutto il periodo.

È stato analizzato un periodo di circa due mesi nella primavera 2020 che raffigura bene le relazioni tra la velocità del vento, le concentrazioni di PM2.5, PM10 ed il loro rapporto, oltre che l'influenza delle emissioni nel recupero post-evento. In tale periodo è inoltre possibile osservare esclusivamente l'influenza del vento eludendo l'incidenza della pioggia, assente per tutta la sua durata. Le analisi vengono effettuate sulle medie giornaliere dei dati al fine di meglio rappresentare le relazioni reciproche.

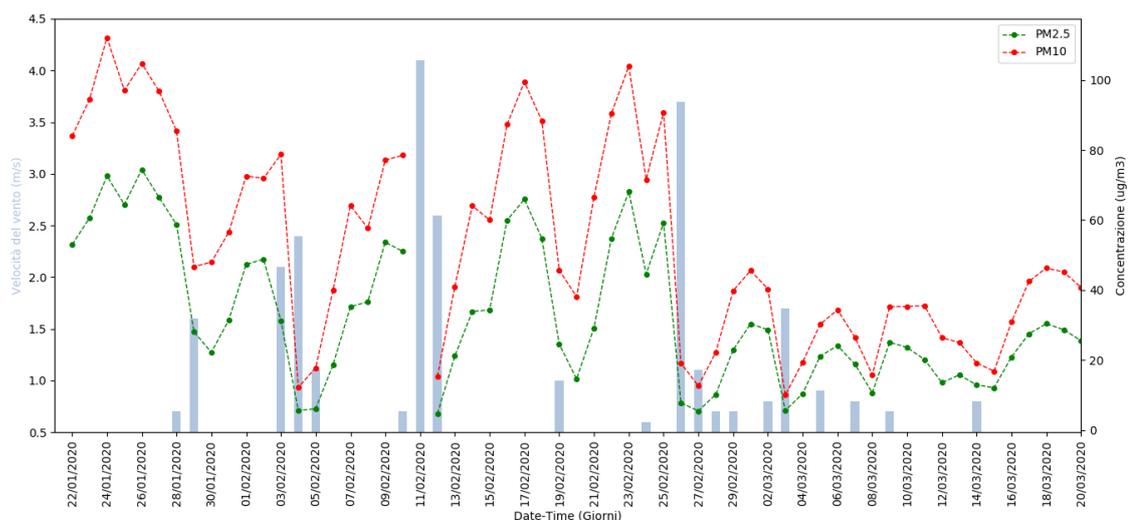


Figura 9.18: Influenza del vento sulla riduzione delle concentrazioni di materiale particolato per le frazioni PM2.5 e PM10. Sull'asse delle ordinate sinistro è riportata la velocità del vento in m/s. Sull'asse destro la concentrazione di materiale particolato in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dalla Figura 9.18 si osserva una riduzione sistematica delle concentrazioni all'evenienza dei fenomeni ventosi. L'attenuazione delle concentrazioni si manifesta per la frazione fine e grossolana e perdura per un periodo di tempo limitato, fortemente dipendente dai livelli emissivi presenti e dalla velocità di risospensione dei contaminanti.

Generalmente, a decorrere dal giorno successivo al fenomeno ventoso si verifica un incremento delle concentrazioni. Tuttavia, come si vede nella seconda parte del grafico,

una riduzione dei livelli emissivi implica una crescita post-fenomeno più lenta e graduale. La riduzione delle emissioni primarie in oggetto è dovuta alla chiusura parziale delle attività scolastiche e lavorative di cui al DPCM 25 febbraio 2020 concernente misure di contenimento del contagio da Coronavirus.

Per valutare la differente efficienza di rimozione sulle frazioni di materiale particolato per mezzo del vento è necessario prendere in considerazione il rapporto PM2.5/PM10.

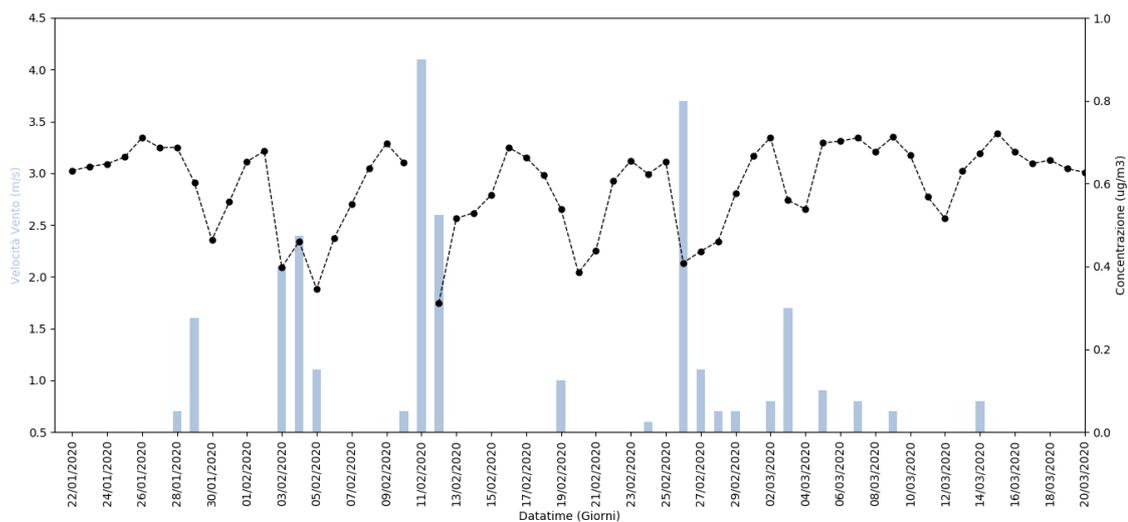


Figura 9.19: Influenza del vento sul rapporto PM2.5/PM10. Sull'asse delle ordinate sinistro è riportata la velocità del vento in m/s. Sull'asse destro la concentrazione di materiale particolato in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Si nota infatti nella Figura 9.19 una tendenza alla riduzione del rapporto in corrispondenza dei fenomeni di ventosità. La riduzione è inoltre sembra proporzionale all'intensità del fenomeno. Tale andamento testimonia la rilevazione una più elevata efficienza di rimozione delle particelle sottili rispetto a quelle grossolane per mezzo dell'azione del vento.

9.3.2 Contributo della pioggia

Analogamente al vento, anche la pioggia riveste un ruolo fondamentale nella rimozione del particolato atmosferico. La sua azione di rimozione è regolamentata dalle leggi relative alla deposizione umida. È stato analizzato un periodo di circa quattro giorni nel mese di aprile 2020 che raffigura bene le relazioni tra l'intensità di pioggia, le concentrazioni di PM2.5, PM10 ed il loro rapporto. In tale periodo è inoltre possibile osservare esclusivamente l'influenza della pioggia eludendo l'incidenza del vento, assente per tutta la durata. Le analisi vengono effettuate sulle medie orarie dei dati per meglio rappresentare le relazioni reciproche.

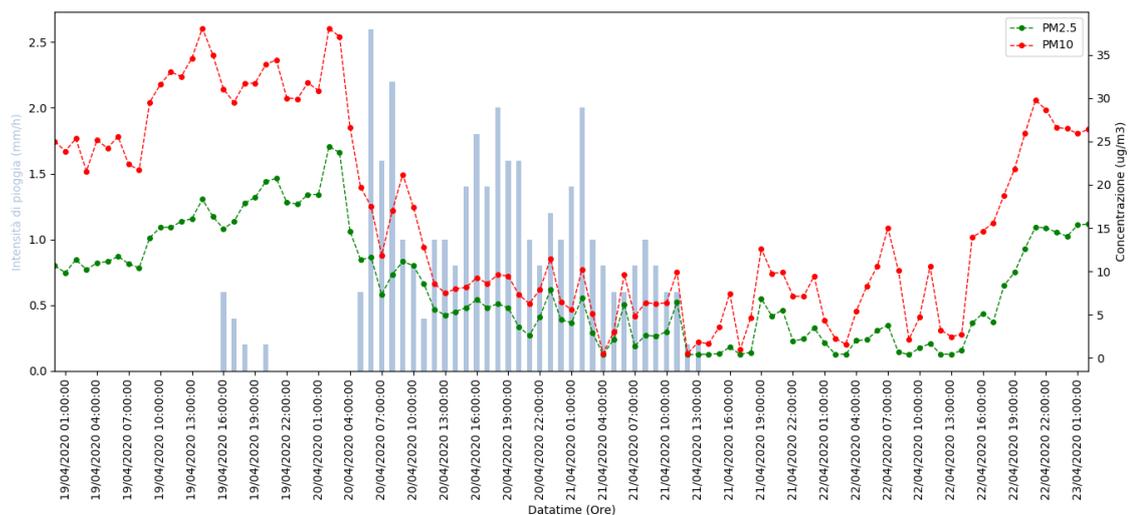


Figura 9.20: Influenza della pioggia sulla riduzione delle concentrazioni di materiale particolato per le frazioni PM2.5 e PM10. Sull'asse delle ordinate sinistro è riportata l'altezza di pioggia caduta in mm/h. Sull'asse destro la concentrazione di materiale particolato in $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Dalla Figura 9.20 si nota come i fenomeni di pioggia comportano una riduzione delle concentrazioni di entrambe le frazioni di materiale particolato. La riduzione è proporzionale all'intensità del fenomeno meteorico occorso, oltre che al diametro medio delle particelle di pioggia che in tale sede non viene approfondito. La riduzione di concentrazione non avviene in modo analogo per ambe le frazioni.

A differenza di quanto accade per i fenomeni ventosi, l'incremento della concentrazione atmosferica di particolato nella fase post-evento risulta meno decisa e maggiormente graduale. Tale andamento dipende dalla presenza di emissioni primarie e dalla velocità di risospensione delle particelle. Quest'ultima in particolare risulta meno rilevante per via dell'alto tasso di umidità che caratterizza le particelle nella fase immediatamente successiva all'evento.

Si distingue chiaramente nel grafico come, oltre ad un abbassamento delle curve, le due riducono la distanza reciproca. Questo indica che la rimozione della frazione grossolana di materiale particolato avviene in modo più efficiente rispetto alla rimozione di quella sottile. Approfondimenti sulla la differente efficienza di rimozione sulle frazioni di materiale particolato per mezzo dei fenomeni meteorici sono possibili dall'analisi del rapporto PM2.5/PM10.

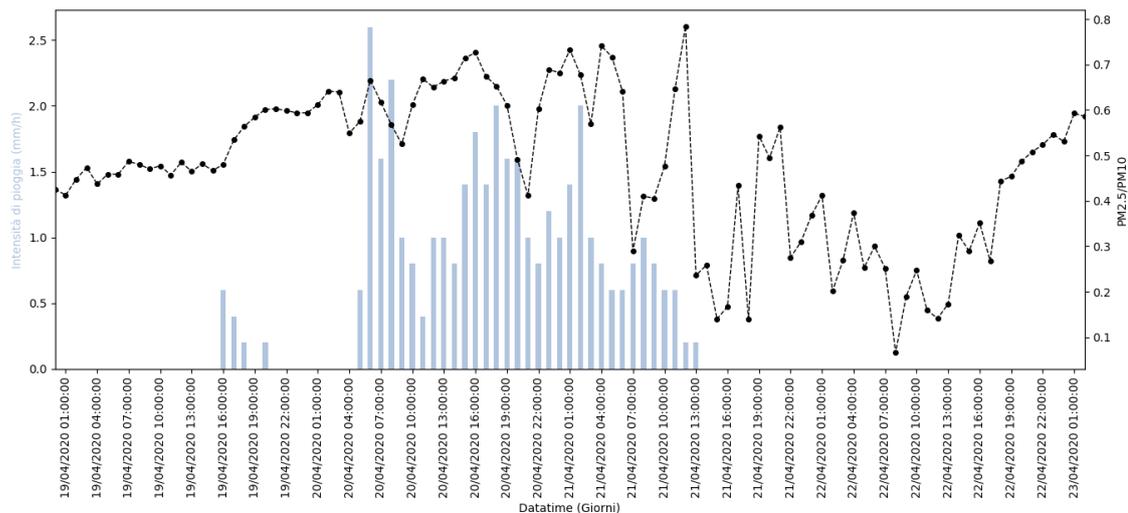


Figura 9.21: Influenza della pioggia sul rapporto $PM_{2.5}/PM_{10}$. Sull'asse delle ordinate sinistro è riportata l'altezza di pioggia caduta in mm/h. Sull'asse destro la concentrazione di materiale particolato in $\mu g/m^3$.

Come si può verificare in Figura 9.21, al netto di poche oscillazioni dovute alla presenza di fenomeni ventosi lievi che accompagnano l'evento meteorico, si registra una sottile crescita del rapporto in corrispondenza dei fenomeni piovosi. Questo a testimonianza della maggiore efficienza di rimozione della frazione PM_{10} rispetto al $PM_{2.5}$. Al termine del fenomeno, il rapporto tenderà a ridursi per mezzo dell'azione delle nuove emissioni e della risospensione.

10. CONCLUSIONI

Con il presente lavoro di Tesi si è colta l'occasione per approfondire le tematiche legate alle modalità di monitoraggio della qualità dell'aria in una postazione fissa, sul cc-Green-Roof-Lab, e con mezzo mobile attraverso l'AQ-Module del cc-Moving-Lab. Le modalità di monitoraggio sono state affrontate dal punto di vista hardware e software. Nel primo caso sono state coadiuvate fasi di precollaudo delle strumentazioni che verranno poste sull'AQ-Module al fine di cogliere gli accorgimenti necessari ad un più agevole utilizzo degli analizzatori. Nel secondo è stata condotta la realizzazione di un innovativo strumento di gestione e trattamento dei dati grezzi raccolti dalle strumentazioni di monitoraggio con l'obiettivo di creare un database.

In una prima fase dei lavori condotti si sono osservate le caratteristiche tecniche degli strumenti, le modalità di funzionamento e le loro esigenze in termini di collettamenti idraulici e pneumatici. L'occasione è stata utile a combinare le necessità del costruttore dell'AQ-Module con le indicazioni del produttore degli analizzatori. I principali aspetti tecnici e logistici emersi sugli analizzatori APM2, Serinus10 e Serinus40 per la rispettiva misura di materiale particolato, ozono e ossidi di azoto, sulla sonda meteo Davis Vantage Pro2 e sul campionatore di particolato LSV16 sono mirati ad intervenire sul progetto definitivo dell'AQ-Module per armonizzare l'utilizzo, il trasporto e la manutenzione dell'intero modulo.

Nella seconda fase si è proceduto alla programmazione in Python con l'obiettivo di realizzare uno strumento innovativo di gestione e trattamento dei dati grezzi derivanti da diversi analizzatori di monitoraggio della qualità dell'aria siti sul cc-Green-Roof-Lab: analizzatore APM2, analizzatore Fidas e stazione meteo Davis Vantage Pro2. Lo scopo ultimo è stata la costruzione e l'utilizzo di un database contenente i dati raccolti dagli strumenti già menzionati. A tal proposito è stato prodotto un ecosistema di cinque scripts, ciascuno adibito ad una specifica mansione, costituito complessivamente da tremila righe di codice. I primi tre scripts sono volti al trattamento dei dati grezzi derivanti dagli strumenti. Tra le prerogative del programma è stato ritenuto opportuno inserire un processo di prefiltraggio su un periodo preventivato dall'utente al momento dell'utilizzo. Inoltre, è stato dato seguito ad un processo di diagnostica atto alla verifica della validità fisica del dato e dello stato di funzionamento dello strumento. La programmazione ha

reso possibile la produzione di un report in formato txt contenente un resoconto per ciascun errore rilevato nel funzionamento dello strumento e per ogni anomalia eventualmente riscontrata nei dati. I files in output ai primi tre scripts, rispettivamente per le tre strumentazioni poste sul Green Roof, fungono da files di input per il quarto programma. Quest'ultimo svolge un'azione di collocazione dei dati nel periodo temporale di riferimento, ponendo così in parallelo i dati rilevati delle tre sonde. Infine, un ultimo script permette all'utente di elaborare con dei grafici i dati contenuti nel database selezionando il parametro da monitorare, il periodo di riferimento ed il tipo di analisi da realizzare attraverso l'individuazione della scala temporale.

Il database costruito è stato successivamente utilizzato con due finalità principali. La prima concerne la verifica della differente sensibilità strumentale tra due modelli dell'analizzatore APM2 e l'analizzatore Fidas; la seconda riguarda le analisi dei trend delle concentrazioni di particolato aerodisperso a diverse scale temporali con lo scopo di apprezzare l'influenza che i fenomeni meteorologici e le diverse sorgenti hanno sulla variazione della concentrazione.

L'analisi della differente sensibilità degli strumenti ha evidenziato una netta corrispondenza tra i valori di concentrazione di PM_{2.5} misurati dagli analizzatori APM2 e Fidas: tutti gli analizzatori registrano una sensibilità analoga nella rilevazione delle polveri sottili. Al contrario, seppure nei limiti di accettabilità, si rileva una leggera divergenza della stima della concentrazione di PM₁₀ nelle rilevazioni del Fidas e dell'APM2. In particolare, l'analizzatore APM2 tende inizialmente a sovrastimare la concentrazione di PM₁₀. Con l'avanzare del periodo di utilizzo dello strumento si verifica una graduale riduzione della sovrastima dei PM₁₀, che progredisce in una tendenza alla sottostima dopo un certo numero di ore di funzionamento. La sottostima cresce con l'aumentare dell'età dello strumento, quantificabile attraverso il parametro Flush. Da uno studio mirato si testimonia un'evoluzione progressiva della qualità del dato che diviene elemento meritevole di attenzione per valori di Flush nell'intorno di 1700 mV, differentemente dal valore riportato sul manuale tecnico dello strumento, pari a 2500 mV.

Dall'analisi preliminare dei dati si è riscontrata un'anomalia nell'analizzatore APM2, modello A – *serial number*: 20075 – nel periodo compreso tra luglio e ottobre 2020. Anche in questo caso si rileva una netta sottostima della concentrazione del PM₁₀ per

l'analizzatore APM2 rispetto al Fidas. Uno specifico studio è stato condotto nel mese di settembre 2020 allo scopo di verificare analogie e differenze nelle misurazioni effettuate da detti strumenti rispetto ad un terzo analizzatore: l'APM2 modello B – *serial number*: 20103. I tre strumenti hanno operato in parallelo per sette giorni. L'analisi dei dati ha confermato una sottostima media delle concentrazioni di PM10 da parte dell'APM2 modello A corrispondente a circa $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Gli studi condotti nel merito dell'anomalia registrata sembrano indicare la presenza di un malfunzionamento puntuale dovuto ad un evento dannoso che ha coinvolto lo strumento, probabilmente imputabile a fasi di trasporto e spostamento, oppure a cali o sovraccarichi di tensione.

Un secondo utilizzo della serie storica di dati contenuti nel database ha riguardato la stima dei trend delle concentrazioni di materiale particolato.

La frequenza di rilevazione dei dati degli analizzatori è dell'ordine dei minuti. L'elevata risoluzione temporale del dato, maggiore anche rispetto alle rilevazioni dei principali enti pubblici, ha permesso di effettuare stime delle variazioni di concentrazione a livello orario. Queste elaborazioni hanno reso possibili considerazioni puntuali in merito ai livelli di inquinamento atmosferico da materiale particolato in ambito urbano su diverse scale temporali.

I dati del numero di sforamenti giornaliero della concentrazione di PM10 è analogo a quanto rilevato dalle centraline di ARPA Piemonte nella città di Torino per gli anni 2019 e 2020. A testimonianza della condizione emergenziale in cui versa l'agglomerato torinese si fornisce il numero di superamenti nell'anno ancora in corso: solamente al 4 novembre se ne sono registrati 45, valicando già agli inizi di febbraio il limite dei 35 superamenti annui.

La lunghezza della serie storica, attestata all'incirca su poco più di due anni intercorsi tra ottobre 2018 e ottobre 2020, ha permesso di valutare il trend mensile e settimanale dei dati, consolidato su base pluriennale. Grazie a questi è stato possibile verificare come il combinato disposto tra le condizioni meteorologiche e di stabilità atmosferica e l'entità delle sorgenti favorisca un maggiore accumulo dei contaminanti nei mesi invernali rispetto a quelli estivi.

Sono state effettuate delle considerazioni sull'andamento delle concentrazioni di particolato orario nell'arco della giornata. A questa scala temporale si manifesta in modo netto la duplice influenza dei cicli quotidiani di stabilità atmosferica e della distribuzione temporale delle emissioni. Le variazioni orarie risultano maggiormente marcate per la frazione grossolana rispetto a quella fine. Inoltre, queste sono più amplificate nella stagione invernale rispetto a quella estiva, ove l'ampiezza della curva risulta sensibilmente ridimensionata.

Contrariamente a quanto è plausibile immaginare, l'analisi per ciascun giorno della settimana indica dei livelli di concentrazione di PM più elevati nel fine settimana rispetto ai giorni infrasettimanali. Tale andamento è fuori fase rispetto alla presenza di alcune sorgenti, come il traffico stradale, vastamente più intenso nei giorni infrasettimanali rispetto al fine settimana. Per una maggiore comprensione del fenomeno si è ritenuto opportuno approfondire tali andamenti per le quattro stagioni dell'anno. Si registra una netta distinzione tra le condizioni invernali e quelle estive, dettata da fattori che risiedono nella fenomenologia atmosferica e nei processi di conversione fotochimica dei contaminanti. In inverno si constata un rallentamento dell'effetto delle dinamiche atmosferiche e nella chimica di rimozione che comporta un ritardo nell'attenuazione delle concentrazioni di particolato aerodisperso ascrivibile al fine settimana. La dilazione degli effetti di rimozione si riduce nelle stagioni primaverile ed autunnale e viene completamente annullata nella stagione estiva.

L'approfondimento dello studio di tali fenomeni è stato agevolato dall'analisi delle concentrazioni nell'arco delle 24 ore per ciascun giorno della settimana. Si osserva una forte oscillazione oraria delle concentrazioni di PM_{2.5} e PM₁₀ nei giorni infrasettimanali. Al contrario, nel fine settimana si apprezza una sostanziale stazionarietà nel corso della giornata, imputabile alla riduzione delle emissioni legate al traffico stradale.

In fase conclusiva alle elaborazioni è stata valutata l'influenza che i fenomeni di pioggia e vento occorsi hanno avuto sulla rimozione dei contaminanti. L'analisi delle relazioni su tutto il periodo osservato conferma una riduzione delle concentrazioni di PM_{2.5} e PM₁₀ a seguito di eventi meteorici, proporzionale all'intensità degli stessi. È stato successivamente condotto un focus sull'efficienza di rimozione delle diverse frazioni osservando dei casi di rilievo. Da questi è stato possibile riscontrare la maggiore

efficienza di rimozione del particolato sottile rispetto a quello grossolano per mezzo del vento. Al contrario, si è constatato come i fenomeni meteorici determinino una maggiore rimozione della frazione grossolana di particolato rispetto a quella sottile. Il rapporto PM_{2.5}/PM₁₀, parametro di riferimento per i suddetti studi, verifica infatti un incremento in corrispondenza di fenomeni piovosi ed una riduzione simmetrica alla presenza di vento.

Sebbene dall'analisi dati sia stato possibile verificare con attendibilità l'influenza dei processi atmosferici sull'accumulo e sulla rimozione di contaminanti, per quanto concerne il contributo dato dalle fonti emissive è consentita una mera osservazione sintetica. Ulteriori dati sulla variabilità temporale del traffico e sull'operatività delle centrali termiche adibite al riscaldamento domestico sono necessari per quantificare meticolosamente il loro contributo all'incremento delle concentrazioni di particolato aerodisperso.

Le tipologie di analisi effettuate, analogamente al programma di calcolo realizzato, saranno in futuro applicabili anche ai dati derivanti dall'AQ-Module del cc-Moving-Lab.

11. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- Adams Matthew D. et al. Mobile Air Monitoring: Measuring change in air quality in the city of Hamilton 2005-2012. (2012) DOI: 10.1007/s11205-012-0061-5
- Air Pollution Monitor APM-2. Comde Derenda. Environmental Monitoring Systems. (www.derenda.de).
- Anderson, K.A. et al. Dry and wet atmospheric deposition of nitrogen, phosphorus and silicon in an agricultural region. (2006, Water Air Soil Pollut). DOI: 10.1007/s11270-006-9172-4
- ARPA Piemonte & Città Metropolitana di Torino. Relazione annuale sui dati di qualità dell'aria. Uno Sguardo all'Aria 2018. (2019).
- ARPA Piemonte & Città Metropolitana di Torino. Relazione annuale sui dati di qualità dell'aria. Uno Sguardo all'Aria 2019. (2020).
- ARPA Piemonte. Analisi del rapporto tra PM10 e PM2.5 nel Piemonte sud-occidentale. (2014).
- Bacco D. et al 2018. La composizione del particolato. Eco-scienza Numero 2 (2018).
- Bartolini, N. Dinamiche di formazione, nuova formazione ed emissione di particelle ultrafini nel contesto urbano. (2019, Politecnico di Torino).
- Blanco et al. Influence of precipitation scavenging on the PM2.5/PM10 ratio at the Kennedy locality of Bogotá, Colombia. (2015) DOI: 10.17533/udea.redin.n76a07
- Bo, M. et al. Assessment of Indoor-Outdoor Particulate Matter Air Pollution: A Review. Atmosphere 8, 136 (2017).
- Bo, M. Study of aerosols air pollution assessments in indoor and outdoor environments based on measuring and modelling approaches. Politecnico di Torino (2020).
- Bodor Z. et al. Major air pollutants seasonal variation analysis and long-range transport of PM10 in an urban environment with specific climate condition in Transylvania. (2020, Environ Sci Pollut Res). DOI:1 0.1007/s11356-020-098382
- Chow C. et al. PM10 source apportionment in California's San Joaquin valley. (1992, Elsevier). DOI: 10.1016/0960-1686(92)90350-T
- CMCC. La sostenibilità ai tempi del Covid-19. L'aria che respiriamo, il clima che viviamo. Website: <https://www.cmcc.it/it/articolo/la-sostenibilita-ai-tempi-del-covid-19-laria-che-respiriamo-il-clima-che-viviamo>
- CURIA. Corte di giustizia Europea. Sentenza nella causa C- 644/18. Commissione/Italia. Lussemburgo, 2020.

- Da-Tong Ning et al. Aerosol size distribution and elemental composition in urban areas of northern china. (1995, Elsevier). 1352-2310(95)00405-X.
- Di Matteo L. Le fonti di emissione di polveri sottili. XVII Convegno tecnico – Automobile club d’Italia. (2016)
- DIATI. CC-Lab. Website:
https://www.diati.polito.it/focus/cambiamenti_climatici/cc_lab
- Donato, M.C. Il particolato aerodisperso: le particelle ultrafini e i loro strumenti di misura. Analisi caso studio. (2019, Politecnico di Torino).
- Drach et al. Effects of atmospheric stability and urban morphology on daytime intra-urban temperature variability for Glasgow, UK. (2018, Elsevier). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.285
- E. Ferrero et al. Assessment of Planetary-Boundary-Layer Schemes in the Weather Research and Forecasting Model Within and Above an Urban Canopy Layer. (2018, Springer Nature). DOI: 0.1007/s10546-018-0349-3.
- Fine Dust Measuring Device Fidas System. Palas GmbH. (www.palas.de)
- Formisano F. Metodologia di Misurazioni Indicative della qualità dell’aria: analisi della strumentazione di valutazione dei gas e confronto sperimentale della strumentazione in moving lab. (2018, Politecnico di Torino).
- G.U. n 171 del 23-07-2004. Decreto Legislativo 183 /04: Attuazione della direttiva 2002/3/CE relativa all'ozono nell'aria. (2004)
- G.U. n 241 del 13-10-1999. Decreto legislativo 351/99: Attuazione della direttiva 1996/62/CE in materia di valutazione e gestione della qualità dell'aria. (1999)
- G.U. n. 140 del 16-06-1988. Decreto del Presidente della Repubblica 203/88: Attuazione delle direttive CEE numeri 80/779, 82/884, 84/360 e 85/203 concernenti norme in materia di qualità dell'aria, relativamente a specifici agenti inquinanti, e di inquinamento prodotto dagli impianti industriali. (1988)
- G.U. n. 201 del 13-08-1966. Legge 615/66: Provvedimenti contro l'inquinamento atmosferico. (1966).
- G.U. n. 213 del 13-09-07. Decreto Legislativo 152/07: Attuazione della direttiva 2004/107/CE. (2007)
- G.U. n. 216 del 15-09-2010. Decreto Legislativo 155/10: Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell’aria ambiente e per un’aria più pulita in Europa. (2010)
- G.U. n. 88 del 14-04-2006. Decreto Legislativo 152/06 e s.m.i.: Norme in materia ambientale. (2006)
- G.U. n.87 del 13-04-2002. Decreto Ministeriale 60/02. Recepimento della direttiva 1999/30/CE del Consiglio del 22 aprile 1999 concernente i valori limite di qualità

dell'aria ambiente per il biossido di zolfo, il biossido di azoto, gli ossidi di azoto, le particelle e il piombo. (2002)

- Grosa, M. Dalla gestione della rete di monitoraggio al Protocollo Antismog. (2018).
- Grundstrom M. et al. Variation and co-variation of PM10, particle number concentration, NOx and NO2 in the urban air e Relationships with wind speed, vertical temperature gradient and weather type. (2015, Elsevier). DOI: 10.1016/j.atmosenv.2015.08.057.
- Han S. et al. Analysis of the Relationship between O3, NO and NO2 in Tianjin, China. (2011 Aerosol and Air Quality Research). DOI: 10.4209/aaqr.2010.07.0055
- Health Effect Institute. State of Global Air 2020. Website: www.stateofglobalair.org
- Instruction Maintenance Manual Fine Dust Measuring Device Fidas System. Palas GmbH. (www.palas.de)
- Instruction Manual Air Pollution Monitor 2 (APM-2). Comde Derenda. (www.derenda.de).
- Instruction Manual Sequential Particulate Sampler MicroPNS Type LVS16. MCZ Umwelttechnik. (www.mcz.de)
- Instruction Manual Wireless Vantage Pro 2 Station. Davis Instruments. (www.davisnet.com)
- Instruction Manual Wireless Vantage Pro Plus 2 Station. Davis Instruments. (www.davisnet.com)
- ISPRA. Analisi dei trend dei principali inquinanti atmosferici in Italia 2008-2017. (2019). ISBN 978-88-448-0938-6.
- ISPRA. Qualità dell'ambiente urbano – XIV Rapporto. Stato dell'Ambiente. (2018). ISBN 978-88-448-0926-3.
- ISPRA. Sviluppo ed uso di metodologie per la stima delle emissioni atmosferiche da trasporto stradale in Italia su scala provinciale. (2001). ISBN 88-448-0254-6.
- John H. Seinfeld, Spyros N. Pandis. Atmospheric chemistry and physics_ from air pollution to climate change (2006, Wiley-Interscience)
- Karar K. et al. Statistical Interpretation of Weekday/Weekend Differences of Ambient Particulate Matter, Vehicular Traffic and Meteorological Parameters in an Urban Region of Kolkata, India. (2006, Indoor and Built Environment) DOI: 10.1177/1420326X06063877
- Lonati G, Cernischi S. Temporal and spatial variability of atmospheric ammonia in the Lombardy region (Northern Italy). (2020, Atmospheric Pollution Research). DOI: 10.1016/j.apr.2020.06.004.
- Lonati G. et al. The role of traffic emissions from weekends' and weekdays' fine PM data in Milan. (2006, Elsevier). DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.12.033

- Manuale d'uso Open Air System (OPAS).
- Milena Sacco, Francesco Lollobrigida, Antonella Pannocchia, Contributo VII Convegno Nazionale. Legame tra variabili meteorologiche ed andamento del numero di particelle nell'area. (2015)
- Minutolo, A. & Zampetti, G. Rapporti di Legambiente sull'inquinamento atmosferico nelle città italiane. (2018).
- Molinaroli E, Masiol M. Particolato atmosferico e ambiente mediterraneo. (2006, Aracne). ISBN 88-548-0453-3
- NOAA. NOAA ESRL Global Monitoring annual conference. (2019)
- Olszowski T. The efficiency of PM10 scavenging from troposphere as a function of type and duration of wet deposition. (2014, Digilabs). DOI:10.14644/dust.2014.064
- Quan et al. Evolution of planetary boundary layer under different weather conditions, and its impact on aerosol concentrations (2013, Elsevier). DOI: 10.1016/j.partic.2012.04.005
- Sakata M. et al. Regional variations in wet and dry deposition fluxes of trace elements in Japan. (2006, Elsevier). DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.09.066
- Sawyer V. Zhanqing L. Detection, variations and intercomparison of the planetary boundary layer depth from radiosonde, lidar and infrared spectrometer. (2013, Elsevier). DOI: 10.1016/j.atmosenv.2013.07.019
- Sequential Particulate Sampler MicroPNS Type LVS16. MCZ Umwelttechnik. (www.mcz.de)
- Shepard, J.P et al. Measurements of wet and dry deposition in a Northern Hardwood Forest. (1989, Water Air Soil Pollution). DOI: 10.1007/BF00282380
- Setti et al. Position Paper: Relazione circa l'effetto dell'inquinamento da particolato atmosferico e la diffusione di virus nella popolazione. SIMA, UNIBO, UNIBA 2020.
- SNPA. Rapporto Ambiente Edizione 2019. (2020). ISBN 978-88-448-0980-5.
- Soggiu et al. PM10 and PM2.5 Qualitative Source Apportionment Using Selective Wind Direction Sampling in a Port-Industrial Area in Civitavecchia, Italy. (2020, Atmosphere). DOI: 10.3390/atmos11010094.
- Steffen, Wet al. 2015. Planetary Boundaries: Guiding human development on a changing planet. Science 347, 1259855. DOI: 10.1126/science.1259855
- Rockström, J., et al. 2009. A safe operating space for humanity. Nature 461, 472-475. DOI: 10.1038/461472a
- Torino Respira. L'andamento dell'inquinamento. (<https://www.torinorespira.it/andamento/#>)

- UniParma. Ossidi di azoto. (2017) Sito Web:
http://www.dsa.unipr.it/trezzo/uni_parma/capitoli/inquinanti/ossidi_di_azoto.htm
- User Manual Serinus 10 Ozone Analyser. Ecotech environmental monitoring solutions.
(www.ecotech.com)
- User Manual Serinus 40 Nitrogen Oxides Analyser. Ecotech environmental monitoring solutions. (www.ecotech.com)
- UN, 2015. Transforming our world: the 2030 Agenda for Sustainable Development, A/RES/70/1.
- Veldres G.J.M. and Daniel J.S. Uncertainty analysis of projections of ozone-depleting substances: mixing ratios, EESC, ODPs, and GWPs. (2014, Atmospheric Chemistry and Physics). DOI: 10.5194/acp-14-2757-2014
- Wang, Y. et al. Formation of Urban Fine Particulate Matter. Chem. Rev. (2015). DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00067
- WHO Ambient (outdoor) air pollution. [https://www.who.int/news-room/factsheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/factsheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health) (2018).
- WHO Global Health Risks Report. http://www.who.int/healthinfo/global_burden_disease/global_health_risks/en/ (2017).
- William J. et al. Historic PM_{2.5}/PM₁₀ Concentrations in the Southeastern United States—Potential Implications of the Revised Particulate Matter Standard. (2011, Journal of the Air & Waste Management Association). DOI: 10.1080/10473289.1999.10463894
- Xu et al. Spatial and Temporal Variability of the PM_{2.5}/PM₁₀ Ratio in Wuhan, Central China. (2017, Aerosol and Air Quality Research). DOI: 10.4209/aaqr.2016.09.0406
- Yuanjie Z. et al. Aircraft observed diurnal variations of the planetary boundary layer under heat waves. (2019, Elsevier). DOI: 10.1016/j.atmosres.2019.104801
- Yuval et al. Emissions vs. turbulence and atmospheric stability: A study of their relative importance in determining air pollutant concentrations (2020, Elsevier). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.139300
- Zheng C, Bennett G.D. Applied contaminant transport modelling (2006, Wiley-Interscience)
- Zhu et al. Study of ultrafine particles near a major highway with heavy-duty diesel traffic. Atmospheric Environment Vol. 36, Pag. 4323–4335 (2002).