

## AEROPORTO "MARCO POLO" DI TESSERA - VENEZIA

### MONITORAGGIO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA CON SENSORI A BASSO COSTO

CAMPAGNA DI MISURA  
settembre 2019 - settembre 2020



Data documento	Revisione	Redazione	Controllo	Approvazione
20/11/2020	0	EZIPM-ARIANET	Regazzi A./Sollecito S.	Bassano D.





## Sommario

1. Scopo e contesto .....	3
2. Tecniche di misura.....	4
3. PM10.....	6
3.1. LA CORRELAZIONE TRA LE MISURE DI PM10.....	6
3.2. LA CORRELAZIONE TRA LE MISURE DI PM10 E L'UMIDITÀ DELL'ARIA .....	9
3.3. ANALISI DELLE MEDIE GIORNALIERE DI PM10 .....	10
4. NO <sub>2</sub> .....	13
4.1. DISTRIBUZIONI DI FREQUENZA DELLE MISURE DI NO <sub>2</sub> .....	13
4.2. ANALISI DELLE MISURE DI NO <sub>2</sub> SEMICONDUTTORE PRESENTE NEL SENSORE 11 .....	16
4.3. ANALISI DELLE MISURE DI NO <sub>2</sub> ELETTROCHIMICO PRESENTE NEL SENSORE 11 .....	19
5. O <sub>3</sub> .....	21
5.1. LA CORRELAZIONE TRA LE MISURE DI O <sub>3</sub> .....	23
5.2. LA CORRELAZIONE DELLE MISURE DI OZONO CON LA TEMPERATURA INTERNA.....	24
6. CONCLUSIONI .....	26
BIBLIOGRAFIA .....	27
APPENDICE.....	1

## 1. Scopo e contesto

Questo rapporto illustra i principali risultati di una campagna di misura delle concentrazioni di inquinanti in aria di durata annuale (settembre 2019 – settembre 2020) condotta presso l’Aeroporto Marco Polo di Venezia tramite sensori a basso costo commercializzati dalla società AtmoTrack (<https://atmotrack.fr>) con sede a Nantes (Francia).

L’obiettivo da parte del gestore SAVE è quello di affinare le conoscenze sul contributo aeroportuale alla qualità dell’aria e di incrementare il numero dei punti di rilevazione, dato che a partire dal 2009 è presente una centralina fissa per il monitoraggio in continuo della qualità dell’aria gestita da Ente Zona Industriale di Porto Marghera (EZI per brevità), le cui metodologie di rilevamento sono conformi alla normativa (D. Lgs. 155/2010).

I sensori sono stati inizialmente installati sul tetto della centralina, sia perché tale posizione coincide con un’area di ricaduta degli inquinanti emessi dalle attività aeroportuali sia per favorire il processo di validazione dei dati e permettere la taratura dei parametri mediante il confronto con quanto misurato dalla strumentazione fissa, considerando al contempo la specificità del contesto ambientale.

La sperimentazione con questi sensori mobili ha visto anche un riposizionamento successivo di uno dei tre apparecchi all’interno del sedime aeroportuale, ai bordi della pista principale di decollo/atterraggio in posizione prospiciente alla laguna.



*Figura 1. Installazione a settembre 2019 dei tre sensori sul tetto della capannina EZI (in alto a sinistra), spostamento del sensore 28 il 19/02/2020 sulla pista di decollo/atterraggio degli aerei (in alto a destra) e vista dall’alto del posizionamento in aeroporto (in basso).*

## 2. Tecniche di misura

I sensori AtmoTrack in questione misurano, tutti, sia il particolato fine (PM10-PM2.5-PM1) che alcuni gas (CO, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>) presenti in atmosfera, nonché alcuni parametri ambientali come l'umidità relativa, la temperatura interna del sensore e il livello di rumore. In aggiunta, un sensore è in grado di misurare anche l'ozono.

Si sottolinea che i parametri quali temperatura e umidità relativa non sono rappresentativi delle condizioni esterne ambientali, ma descrivono le caratteristiche fisiche all'interno dell'involucro del sensore e sono utili per la taratura delle misure strumentali.

Il massimo periodo di campionamento disponibile per i dati è di 13-14 sec, ma per potersi confrontare con i dati di riferimento di Ente Zona (orari per i gas, biorari per le polveri), per tutte le analisi contenute in questo report ci si è riferiti alle misure AtmoTrack mediate sull'ora.

I dispositivi installati riportano ciascuno una sigla identificativa:

- 99999965 (in seguito indicato per brevità come sensore 65)
- 99999966 (in seguito indicato per brevità come sensore 66) (dismesso a inizio gennaio 2020)
- 20010011 (in seguito indicato per brevità come sensore 11) (sostituisce il 66 dall'8 gennaio 2020)
- 20010028 (in seguito indicato per brevità come sensore 28) (sostituisce da novembre il sensore 99999964 che aveva avuto un comportamento anomalo nei primi 2 mesi).

Le analisi contenute nel presente rapporto si concentrano sugli andamenti di PM10, NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub> in quanto specie significative per la qualità dell'aria che, se analizzate congiuntamente, offrono una panoramica sulle dinamiche caratteristiche del contesto. Si fa riferimento ai grafici riportati in APPENDICE per la visualizzazione degli andamenti temporali delle specie citate, sia relativi alle misure dei sensori che alle misure di Ente Zona.

Lo strumento per misurare le polveri è un contatore di particelle ottico (OPC) miniaturizzato che mediante un raggio ad alta intensità (laser o luce alogena) è in grado di contare il numero di particelle per ciascuna classe dimensionale (PM1, PM2.5, PM10). Quando il particolato passa attraverso la camera di rilevamento, il raggio lo illumina e grazie alla diffusione la luce reindirizzata viene rilevata da un fotorilevatore. Dopo aver effettuato il conteggio, viene stimata la concentrazione di massa di PM1, PM2.5 e PM10 mediante un algoritmo sviluppato da AtmoTrack basato sul numero e la densità delle particelle, assunta, in questo caso, come valore fisso tipico del contesto urbano.

Per misurare il biossido di azoto (NO<sub>2</sub>), in tutti i sensori il principio di rilevamento è basato sui semiconduttori e sperimentalmente solo sul sensore 11 è attivo per l'NO<sub>2</sub> un secondo misuratore di tipo elettrochimico.

Nel caso dell'ozono (O<sub>3</sub>), rilevato solo dal sensore 65, il principio di misura è elettrochimico.

Come si può osservare dai grafici, mese per mese, riportati in Appendice, le misure dei sensori sono molto concordi tra loro, con tracce sovrapponibili per il particolato, mentre più instabili sono le misure di NO<sub>2</sub>: in particolare le misure del sensore 11 per l'NO<sub>2</sub> di tipo elettrochimico (traccia gialla nei grafici) è decisamente diversa dalle altre (approfondimento al paragrafo 4.3).

**Lo spostamento del sensore 28 evidenzia variazioni significative quando viene spostato sulla pista a febbraio:** per il particolato si nota un leggero incremento (traccia verde nei grafici) rispetto ai sensori fissi sulla centralina EZI (un'analisi più accurata sarà esposta nel prossimo capitolo), con un andamento sempre molto concorde sia prima che dopo l'inizio del *lockdown* a marzo; mentre la misura dell'NO<sub>2</sub> (sempre traccia verde) mostra variazioni rispetto ai sensori posti sulla centralina EZI, indicando una differenza tra le 2



postazioni, una influenzata dalle emissioni degli aerei e l'altra più correlata alle emissioni del traffico stradale e navale; inoltre quando inizia il periodo di *lockdown* si vede un generale crollo delle concentrazioni di NO<sub>2</sub>, più accentuato per il sensore 28, mentre il dato di PM non mostra grosse variazioni. Questo a dimostrazione che la misura di NO<sub>2</sub> segnala direttamente le emissioni locali, mentre il PM è un inquinante ubiquitario, legato al fondo ambientale.

### 3. PM10

L'analisi sul PM10 è stata condotta considerando anche le contemporanee misure realizzate dall'Ente Zona Industriale (EZI) mediante l'impiego di polverimetri con filtro che misurano mediante assorbimento dei raggi Beta.

#### 3.1. LA CORRELAZIONE TRA LE MISURE DI PM10

La prima analisi effettuata è stata la verifica della correlazione tra le misure di PM10 effettuate dagli OPC e le misure di PM10 realizzate da EZI che sono state prese come riferimento per l'analisi. L'ipotesi di base era che le misure OPC fossero direttamente correlabili a quelle di riferimento e non fossero perturbate da altre condizioni esterne, come la temperatura e soprattutto l'umidità. Si è quindi verificata l'ipotesi che tra le misure medie orarie di PM10 prodotte dagli OPC (sensori) e le analoghe e contemporanee misure di riferimento realizzate da EZI (riferimento) sussista una relazione lineare.

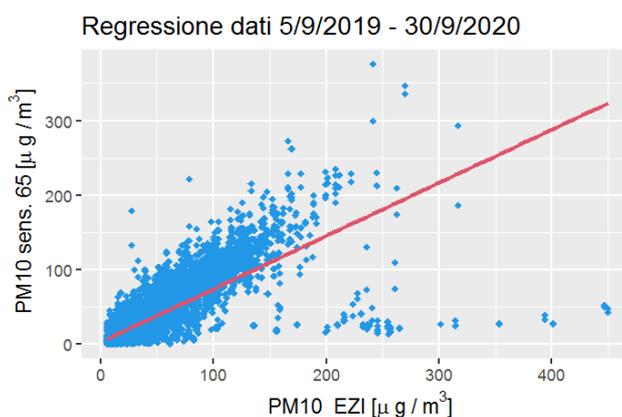


Figura 2. Scatter plot tra le misure di PM10 della centralina fissa EZI e quelle del sensore 65.

Gli elevati valori di concentrazione di PM10 registrati dall'analizzatore di riferimento (si veda in Appendice il grafico di marzo di EZI che riporta anche concentrazioni  $> 400 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) e non dai sensori Atmotrack corrispondono ad un episodio di trasporto su larga scala di polveri provenienti dal Mar Caspio, avvenuto a fine marzo 2020. Escludendo i 4 giorni in cui si è verificato tale episodio si ottiene la seguente dispersione delle misure, la cui retta di regressione si avvicina alla bisettrice del I quadrante.

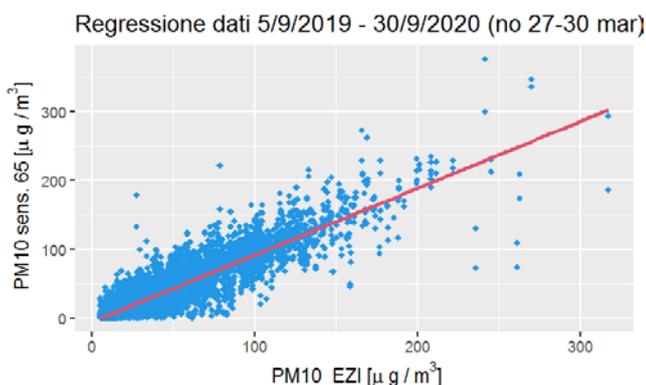


Figura 3. Scatter plot tra le misure di PM10 della centralina fissa EZI e quelle del sensore 65, escluso episodio delle polveri dal Mar Caspio.

In sintesi i parametri che descrivono le distribuzioni di Figura 2 e Figura 3 sono i seguenti:

Tabella 1. Statistiche di sintesi della dispersione delle misure del sensore 65 rispetto alle misure EZI.

	Media dati 65	Media dati EZI	r	RMSE
<b>Serie completa</b>	30.63	38.56	0.76	26.89
<b>Senza 27-30 marzo</b>	30.68	36.90	0.89	17.47

Si riporta l'analogo grafico per il sensore 66, attivo dall'inizio della campagna fino all'8 gennaio 2020. I dati di PM10 di riferimento, visibili sull'asse delle ascisse, si riferiscono allo stesso intervallo temporale.

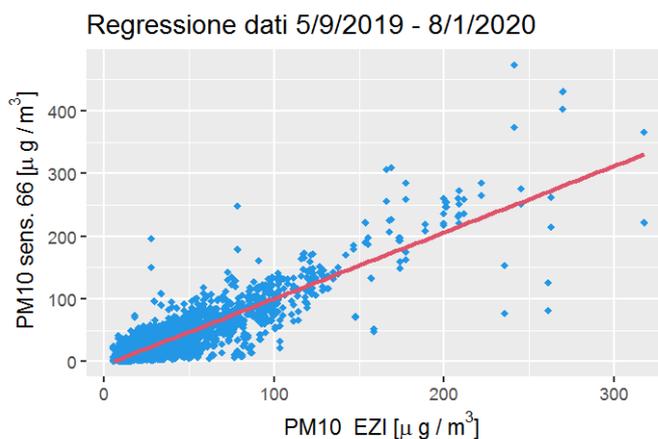


Figura 4. Scatter plot tra le misure di PM10 della centralina fissa EZI e quelle del sensore 66.

Tabella 2. Statistiche di sintesi della distribuzione delle misure del sensore 66 rispetto alle misure EZI.

	Media dati 66	Media dati EZI	r	RMSE
<b>Serie completa</b>	38.22	41.43	0.87	22.11

Dall'8 gennaio 2020 il sensore 66 viene sostituito dall'11, di cui si riportano gli *scatter plot* delle misure di PM10 a confronto con le misure di riferimento EZI, sia per il completo periodo di funzionamento sia escludendo l'episodio delle polveri dal Mar Caspio, che non essendo rilevate dal sensore influenzano negativamente il grado di correlazione.

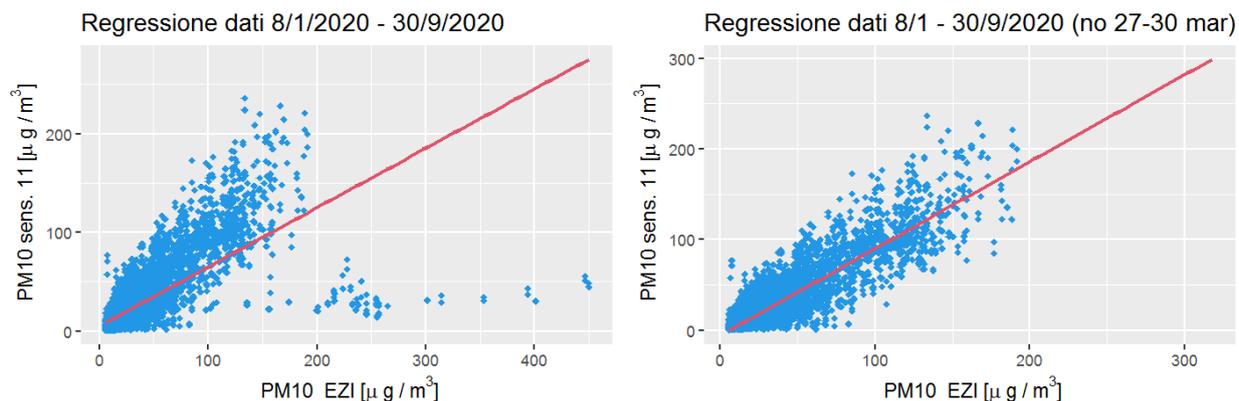


Figura 5. Scatter plot tra le misure di PM10 della centralina fissa EZI e quelle del sensore 11, sul periodo completo (sinistra) ed escluso l'episodio delle polveri dal Mar Caspio (destra).

Tabella 3. Statistiche di sintesi della distribuzione delle misure del sensore 11 rispetto alle misure EZI.

	Media dati 11	Media dati EZI	r	RMSE
<b>Serie completa</b>	27.23	37.04	0.71	30.21
<b>Senza 27-30 marzo</b>	27.23	34.51	0.89	17.23

L'ultimo sensore che prendiamo in considerazione, il 28, viene installato il 27 novembre 2019 sul tetto della centralina fissa e successivamente spostato sulla pista di decollo/atterraggio il 19 febbraio 2020. Anche in questo caso l'esclusione delle misure dei giorni 27-30 marzo corrispondenti alle sabbie provenienti dal mar Caspio non rilevate dal sensore, migliora notevolmente la corrispondenza tra le misure del sensore e quelle di riferimento EZI.

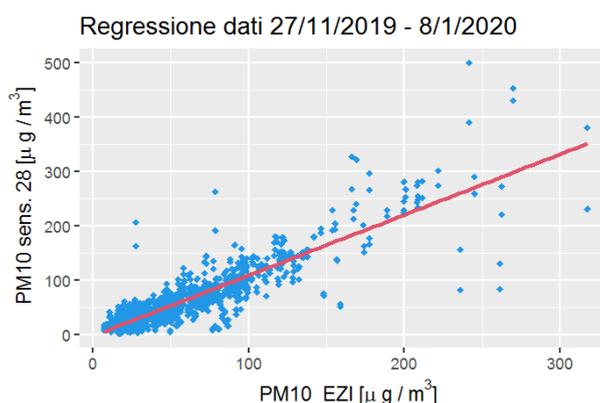


Figura 6. Scatter plot tra le misure di PM10 della centralina fissa EZI e quelle del sensore 28 quando si trova sul tetto della centralina.

Tabella 4. Statistiche delle misure del sensore 28 (sul tetto della capannina) rispetto alle misure EZI.

	Media dati 28	Media dati EZI	r	RMSE
<b>Serie completa</b>	67.70	62.28	0.87	30.05

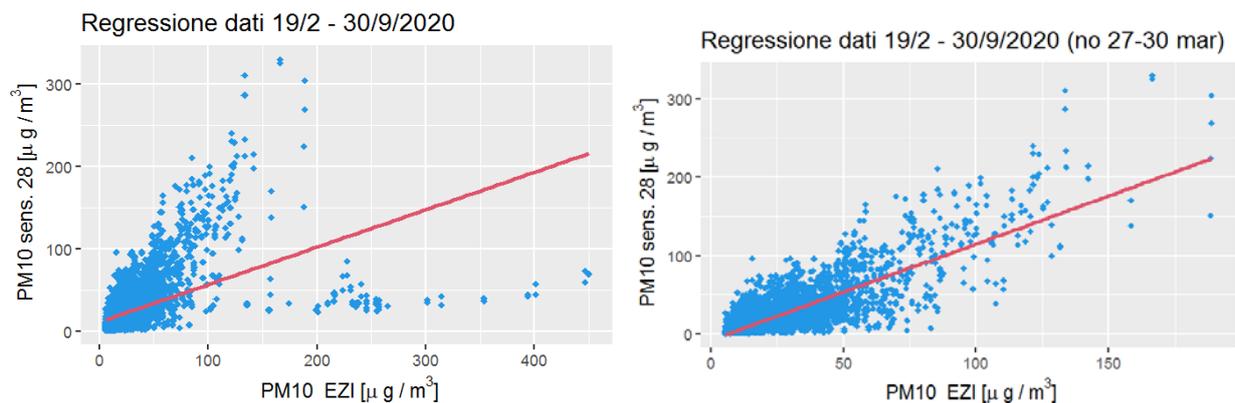


Figura 7. Scatter plot tra le misure di PM10 della centralina fissa EZI e quelle del sensore 28, sul periodo completo in cui si trova sulla pista (sinistra) o escluso l'episodio delle polveri dal Mar Caspio (destra).

Tabella 5. Statistiche di sintesi delle misure del sensore 28 (su pista) rispetto alle misure EZI.

	Media dati 28	Media dati EZI	r	RMSE
<b>Serie completa</b>	24.39	29.64	0.52	32.56
<b>Senza 27-30 marzo</b>	24.16	26.37	0.81	18.78

### 3.2. LA CORRELAZIONE TRA LE MISURE DI PM10 E L'UMIDITÀ DELL'ARIA

Numerose evidenze sperimentali hanno mostrato come il contenuto d'acqua nell'aria alteri le misure di particolato realizzate da un OPC. In particolare, Crilley e al. (2018) hanno studiato sistematicamente ciò prendendo a riferimento un particolare tipo di OPC. Rimandando per i dettagli al riferimento citato, il rapporto tra la misura di particolato realizzata dall'OPC (Cs) e la misura di riferimento (Cr), che gli autori ipotizzavano non affetta dalla presenza di umidità nell'aria, dipenderebbe dall'umidità relativa RH (0÷1). Si è indagato questo aspetto nel caso del sensore 65, rappresentando l'andamento del rapporto Cr/Cs al variare dell'umidità relativa rilevata dal sensore. Dal grafico sottostante non sembra emergere questa netta dipendenza, probabilmente perché anche la misura di riferimento nel nostro caso ne risente. In accordo con i dati di letteratura infatti l'unico strumento in grado di eliminare il vapor d'acqua presente in aria e fornire una misura esente dall'umidità è il TEOM. La nostra strumentazione di riferimento, benché conforme alle norme di legge, incorpora un sistema differente, per cui non si esclude possa esser influenzata anch'essa dall'umidità dell'aria.

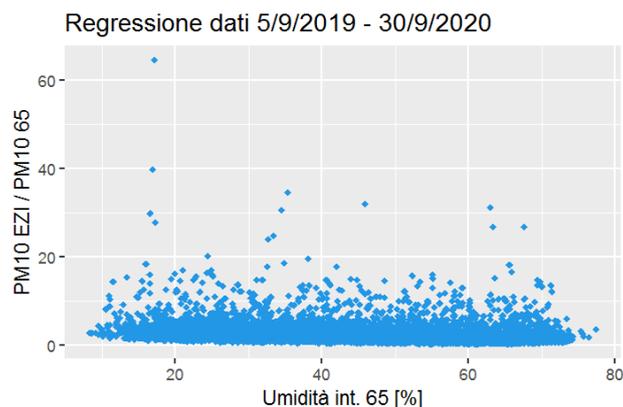


Figura 8. Andamento del rapporto tra le concentrazioni di PM10 EZI e PM10 65 in funzione dell'umidità relativa rilevata dal sensore.

### 3.3. ANALISI DELLE MEDIE GIORNALIERE DI PM10

Lo studio delle misure di PM10 si conclude con una valutazione degli andamenti delle medie giornaliere misurate da EZI e quelle di due sensori collocati uno sul tetto della centralina (65) e l'altro sulla pista di decollo/atterraggio degli aerei (28), per individuare eventuali differenze legate alla maggior prossimità delle sorgenti inquinanti o alla diversa influenza della laguna. Per questo motivo il periodo di analisi si limita alle misure successive al 19/2, data di ricollocamento del sensore 28 nella nuova posizione, escluso il periodo 27-30 marzo in cui si sono registrate le sabbie dal Mar Caspio.

Sinteticamente le medie di periodo per i tre campionatori risultano:

Media di periodo	Sensore 28	Sensore 65	Centralina EZI
( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	24.2	18.0	26.1

Il sensore 28 collocato sulla pista in termini medi complessivi sottostima le polveri misurate da Ente Zona del 7%, mentre il sensore 65 sottostima del 31%. Confrontando i valori dei due sensori, che corrispondono tra loro per le caratteristiche strumentali, è possibile attribuire il surplus misurato dal sensore 28 sulla pista alla maggior vicinanza alle sorgenti, ma probabilmente anche alle emissioni di particolato non antropogenico da parte della laguna, in quanto i mesi di primavera 2020, corrispondenti al periodo di lockdown per l'emergenza COVID19, non sono stati rappresentativi del funzionamento a regime dell'aeroporto. La significativa contrazione dei volumi di traffico aereo non si è quindi direttamente riflessa sui dati del PM10, mentre come precedentemente accennato, si sono registrate variazioni sensibili sui livelli di  $\text{NO}_2$ .

A conclusione delle elaborazioni sul PM10 si mostrano anche gli andamenti orari delle misure di tutti i sensori e della centralina EZI per il primo trimestre 2020, in cui, salvo l'episodio delle sabbie del Mar Caspio, si può apprezzare una soddisfacente corrispondenza (Figura 10).

Medie giornaliere PM<sub>10</sub>

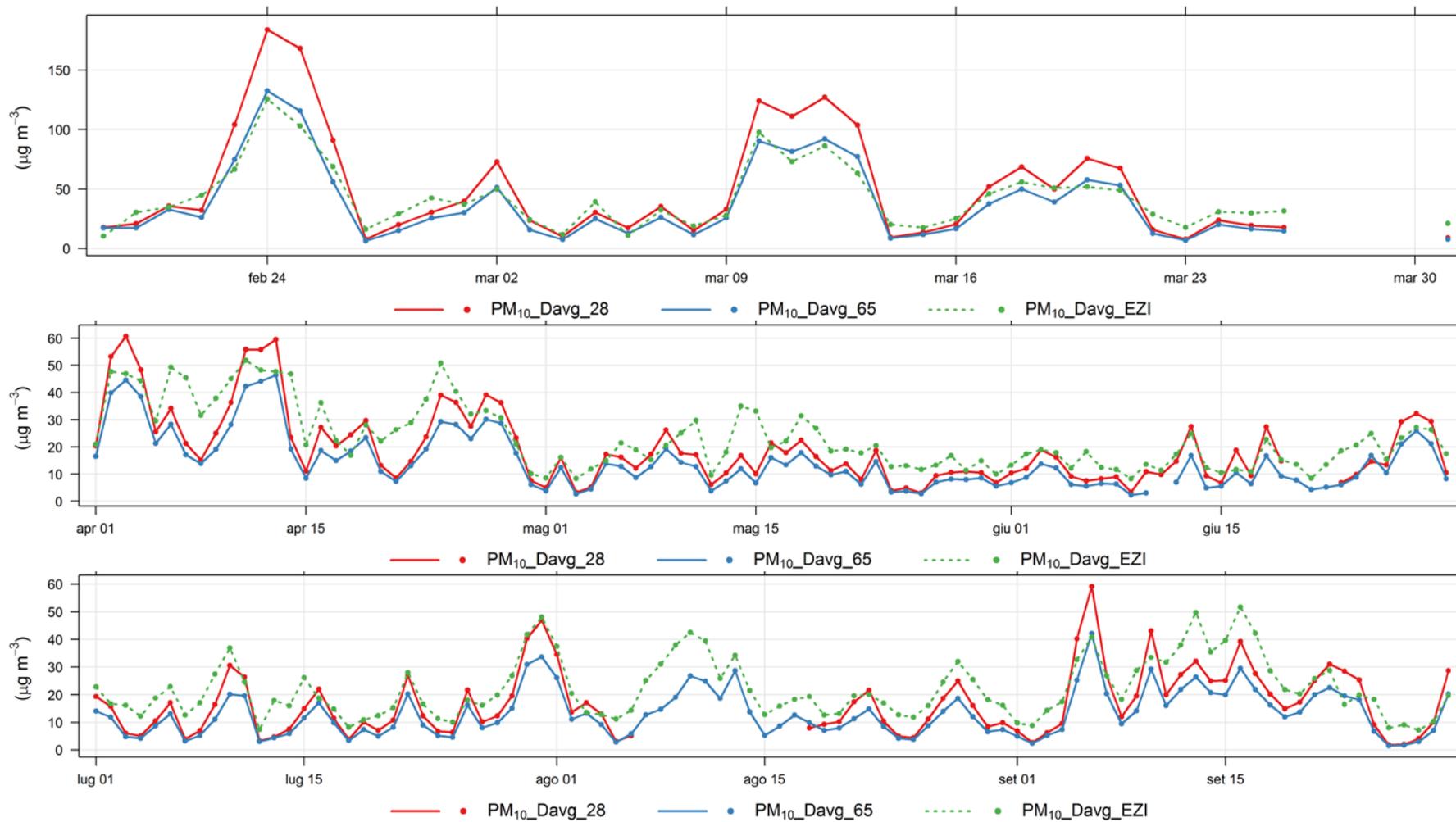


Figura 9. Andamento delle medie giornaliere del PM10 dei sensori 28 (pista), 65 (tetto centralina) e delle misure di riferimento EZI.

### Andamento PM<sub>10</sub>

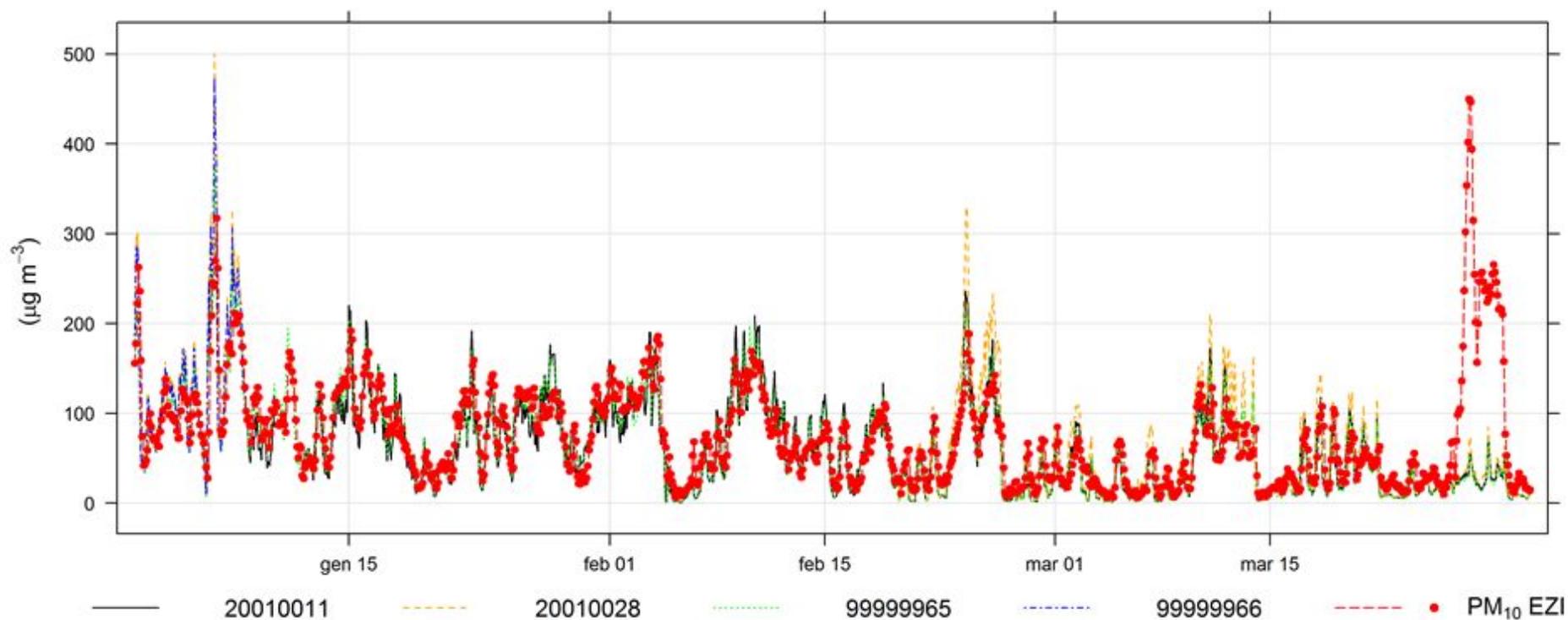


Figura 10. Andamento temporale delle misure orarie dei sensori sovrapposte alle misure di riferimento EZI per il primo trimestre 2020. L'accordo è piuttosto soddisfacente sull'intero periodo eccetto nei giorni di fine marzo (27-30) in cui si è verificato l'episodio di emissioni di sabbie provenienti dal Mar Caspio.

## 4. NO<sub>2</sub>

Per quanto riguarda le analisi sul biossido di azoto, si dispone delle misure di concentrazione relative a ciascun sensore più un'ulteriore serie rilevata con metodo elettrochimico dal sensore 11 a partire da gennaio 2020.

Anche per questo inquinante l'analisi è stata condotta considerando le contemporanee misure di NO<sub>2</sub> realizzate da EZI mediante il principio di chemiluminescenza.

### 4.1. DISTRIBUZIONI DI FREQUENZA DELLE MISURE DI NO<sub>2</sub>

La rappresentazione mediante istogramma di un campione di dati prevede di scegliere a priori l'ampiezza degli intervalli (*bin*) entro i quali calcolare l'occorrenza delle misure.

In accordo con Wilks D.S. (2011) per scegliere l'ampiezza *h* del bin si può applicare la seguente:

$$h = c \frac{IQR}{n^{1/3}}$$

dove *c* è una costante che varia tra 2.0 e 2.6, IQR è il range interquartile e *n* la numerosità del campione. Secondo Scott (1992) è più appropriato scegliere valori bassi (*c*=2) per distribuzioni distorte o multimodali mentre *c*=2.6 è ottimale per distribuzioni Gaussiane. Nel nostro caso, aspettandoci una distribuzione delle misure a campana, calcoleremo le ampiezze *h* dei *bin* degli istogrammi con *c*=2.6.

In tutte le figure che seguono le misure di NO<sub>2</sub> siano espresse in densità  $\rho$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) mentre le misure del sensore a semiconduttore sono espresse in termini di mixing ratio  $\chi$ (ppb), per cui i valori mostrati in ascissa non sono direttamente confrontabili salvo procedere con una conversione tra le unità di misura.

Come è noto (Seinfeld e Pandis, 1998), per un generico gas di peso molecolare  $M_{gas}$ , alla temperatura  $T$ (K) ed alla pressione  $P$ (Pa) tra mixing ratio e densità vale la relazione seguente:

$$\chi(\text{ppb}) = \rho \frac{R \cdot T}{P \cdot M_{gas}}$$

Quando necessario, per lo scopo delle analisi si è scelto di convertire le misure di densità di riferimento in *mixing ratio* in quanto l'analizzatore EZI realizza le misure in condizioni di analisi a temperatura e pressione standard, per cui è definibile un fattore di conversione costante per passare a ppb. Viceversa, nel caso del sensore AtmoTrack, la misura viene realizzata riferendosi alle condizioni dell'aria che di volta in volta si vengono a stabilire all'interno dell'involucro in cui è alloggiato il sensore ed in particolare alla temperatura che caratterizza tale ambiente, in generale superiore a quella dell'aria esterna.

Se si considera in particolare il biossido di azoto ( $M=46$ ) il fattore di conversione sarà:

$$\chi[\text{ppb}] = 0.53 \left[ \frac{\text{ppb} \cdot \text{m}^3}{\mu\text{g}} \right] \cdot \rho \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right]$$

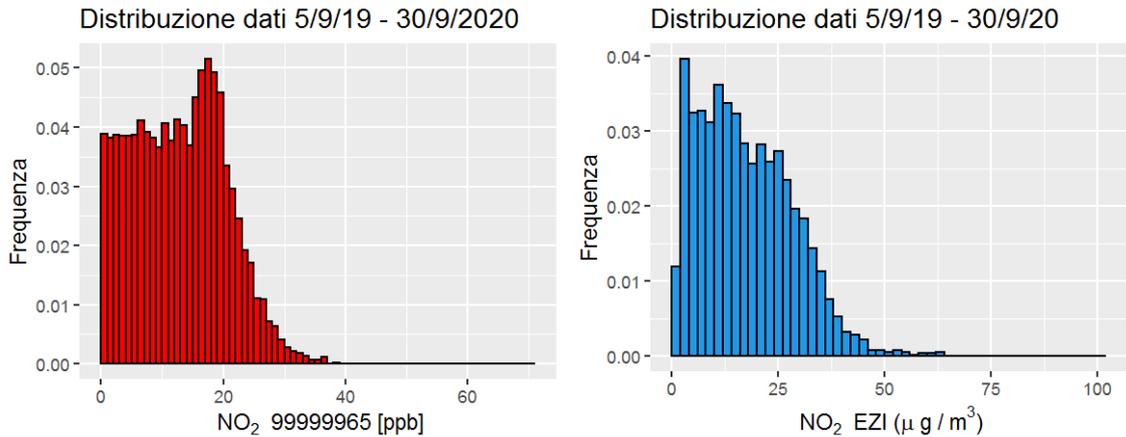


Figura 11. distribuzione in frequenza delle misure del sensore a semiconduttore nel Sistema 65 (rosso-sinistra) e delle misure dell'analizzatore EZI di riferimento per lo stesso periodo (blu-destra)

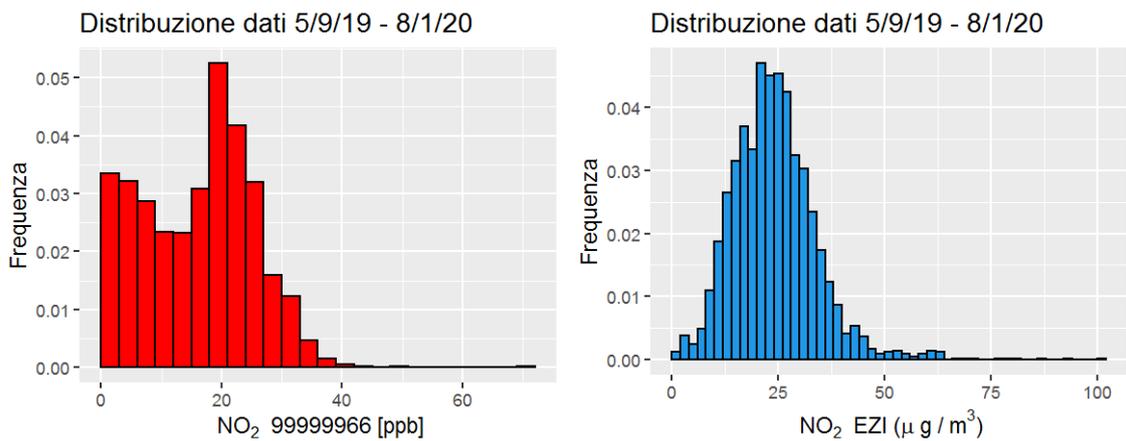


Figura 12. Distribuzione in frequenza delle misure del sensore a semiconduttore nel Sistema 66 (rosso-sinistra) e delle misure dell'analizzatore EZI di riferimento per lo stesso periodo (blu-destra)

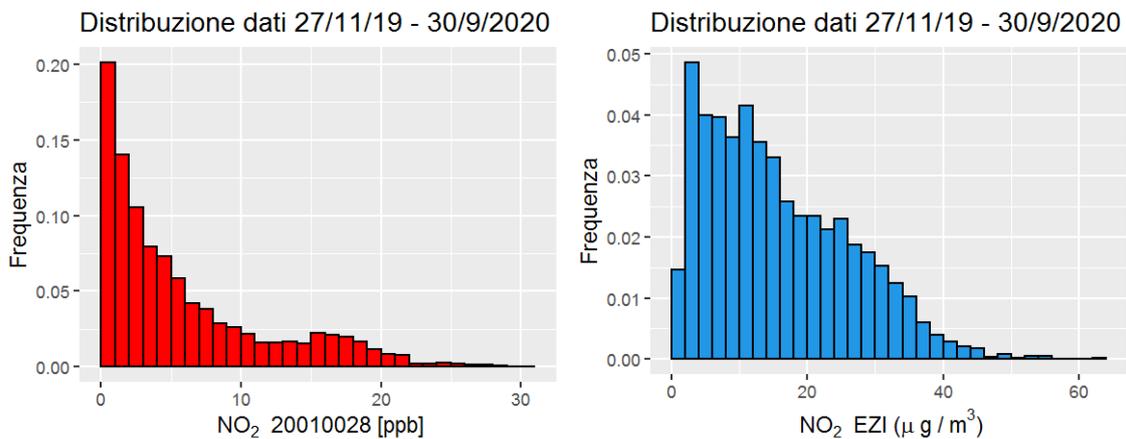


Figura 13. distribuzione in frequenza delle misure del sensore a semiconduttore nel Sistema 28 (rosso-sinistra) e delle misure dell'analizzatore EZI di riferimento per lo stesso periodo (blu-destra)

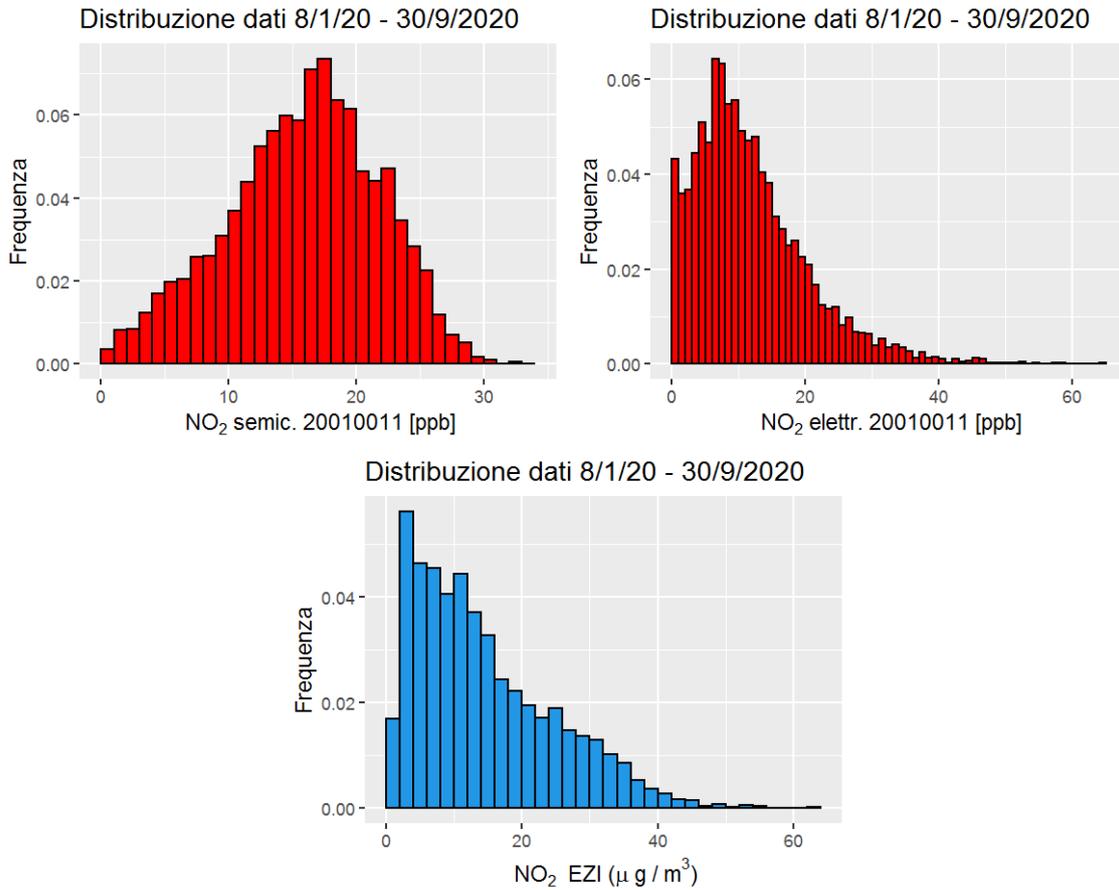
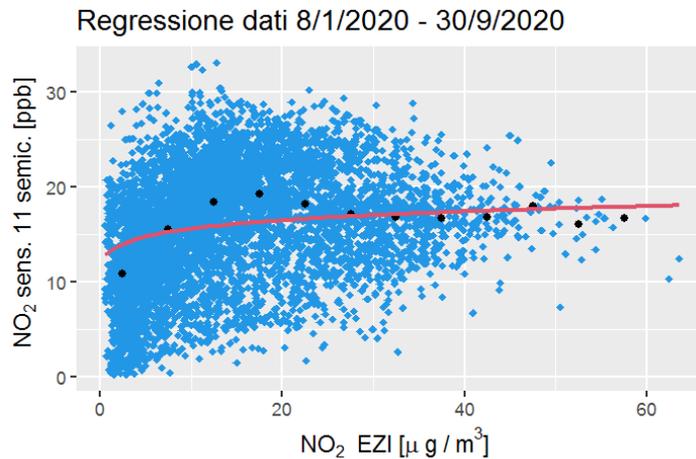


Figura 14. Distribuzione in frequenza delle misure del sensore nel Sistema 11 (a semiconduttore -sinistra- o elettrochimico – destra) a confronto con quella delle misure dell’analizzatore EZI per lo stesso periodo (blu)

La distribuzione mostrata per il sensore 11, pur con qualche irregolarità, appare ragionevolmente regolare e unimodale, con una moda che si colloca attorno ai 17 ppb per il semiconduttore e ai 7 ppb per l’elettrochimico; tale distribuzione non differisce di troppo, almeno qualitativamente, da una Log-Normale. Alla luce di quanto è emerso dall’analisi della distribuzione in frequenza delle misure di NO<sub>2</sub> prodotte dai diversi sensori *low-cost* attivi a Tesserà nel periodo considerato, si è scelto di approfondire l’analisi delle misure di NO<sub>2</sub> prodotte dal sensore a semiconduttore e dal sensore elettrochimico presenti nel Sistema 11.

#### 4.2. ANALISI DELLE MISURE DI NO<sub>2</sub> SEMICONDUTTORE PRESENTE NEL SENSORE 11

Considerando come misure di riferimento quelle ottenute dall'analizzatore a chemiluminescenza EZI posto nella stessa posizione del sistema 11, sono state confrontate queste misure con quelle fornite dal sensore a semiconduttore, ottenendo quanto riportato nella *Figura 15*.



*Figura 15. Confronto tra le misure di NO<sub>2</sub> EZI e quelle del sensore 11 a semiconduttore. I cerchi neri rappresentano la mediana dei dati del sensore 11 per ogni intervallo di NO<sub>2</sub> EZI ampio 5 µg/m<sup>3</sup> e la curva rossa rappresenta il modello di regressione che da essi si può ottenere*

Come si nota dalla figura è immediatamente intuibile una correlazione tra le due serie storiche contemporanee di misura, anche se la dispersione delle misure è notevolmente elevata. Per individuare un'eventuale relazione di calibrazione, l'intero *range* di variabilità delle misure di NO<sub>2</sub> registrate dall'analizzatore EZI è stato suddiviso in intervalli di ampiezza 5 µg/m<sup>3</sup> e si è calcolata la mediana (cerchi neri) di tutte le misure prodotte dal sensore *low-cost* nelle ore in cui le misure EZI si venivano a collocare nell'intervallo considerato. La relazione di calibrazione che ne deriva (curva rossa) sarebbe pertanto di tipo bulk, cioè ipotizza di poter correggere in blocco le misure *low-cost* senza considerare specifiche ragioni per cui esse differiscono da quelle di riferimento. Dato il rumore elevato intrinseco alle misure, si è preferito tralasciare questa relazione di calibrazione ed esplorare altri tipi di correzione.

Se si analizza la dipendenza del rapporto tra le misure di NO<sub>2</sub> rilevate dall'analizzatore EZI (convertite in ppb considerando le condizioni standard di misura) e quelle rilevate di NO<sub>2</sub> rilevate dal sensore *low-cost* dalla temperatura interna del sensore, ciò che si ottiene è quanto riportato nella *Figura 16*.

Per la stima della funzione sono stati raggruppati i vari rapporti in intervalli di temperatura interna di ampiezza pari a 2 °C e si è individuato il valore mediano del rapporto relativo ad ogni intervallo. Il risultato del calcolo delle mediane è rappresentato con i cerchi neri nella *Figura 16*, mentre la curva rossa che li unisce rappresenta la relazione polinomiale da stimare del tipo:

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2$$

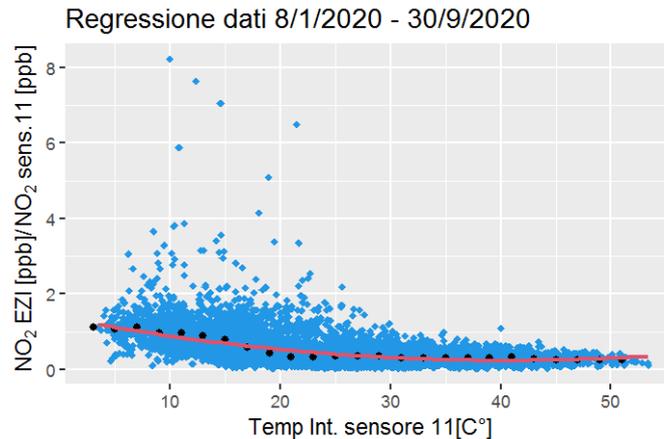


Figura 16. Confronto tra il rapporto delle misure di  $NO_{2\text{EZI}}$  e quelle del sensore a semiconduttore e la relativa temperatura interna. I cerchi neri rappresentano il risultato del binning del rapporto in classi di temperatura di ampiezza  $2^{\circ}\text{C}$ .

Da essi è possibile ottenere una relazione di calibrazione per il sensore a semiconduttore basata sulle misure di riferimento. In particolare, se  $(NO_2)_{\text{sen}}$  è la concentrazione media di  $NO_2$ [ppb] prodotta dal sensore a semiconduttore e  $(NO_2)_{\text{corr}}$  è il valore corretto, tali grandezze si sostituiscono alla precedente:

$$\frac{NO_{2\text{corr}}}{NO_{2\text{sen}}} = a + b \cdot T + c \cdot T^2$$

$$NO_{2\text{corr}} = NO_{2\text{sen}} \cdot (1.386 - 0.057 \cdot T + 0.0007 \cdot T^2)$$

Quest'ultima relazione potrebbe essere impiegata per correggere le misure originali del sensore a semiconduttore, anche se essa non potrà mai eliminare l'elevato rumore presente nelle stesse.

L'effetto della correzione è mostrato inizialmente dal confronto tra gli andamenti temporali dell' $NO_{2\text{EZI}}$ ,  $NO_{2\text{SENS 11}}$  e  $NO_{2\text{corr}}$ , per agosto e settembre 2020 che corrispondono ai due mesi con il maggior numero di movimenti aerei registrati dopo il crollo di marzo legato al *lock-down*. (Figura 17)

Un altro modo per apprezzare la correzione è mostrato negli *scatter plot* successivi, in cui si mostra la dispersione delle misure reali del sensore rispetto a quelle di riferimento (Figura 18 - sinistra) e accanto l'analogo grafico con i valori di  $NO_{2\text{corr}}$  sulla base della temperatura, sempre in relazione alle misure di riferimento.

Nella Tabella 6 si evidenzia come la correzione con la temperatura porta ad un confronto statistico più accettabile tra i valori del sensore 11 e quelli della centralina EZI, pur mantenendo ancora una significativa dispersione.

NO<sub>2</sub> corr. f(T°)

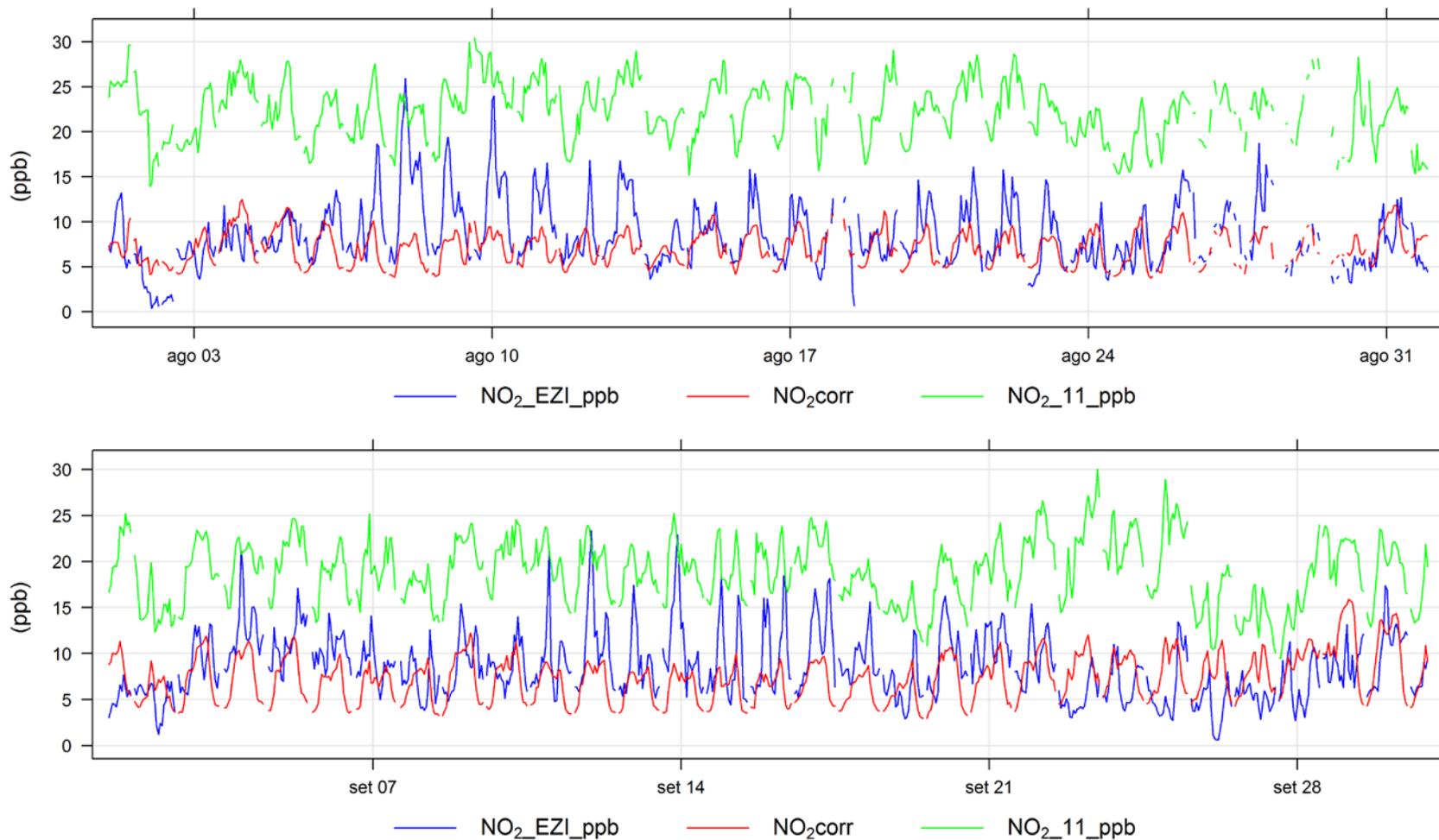


Figura 17. Andamenti temporali delle misure orarie di NO<sub>2</sub><sub>EZI</sub> (blu), di NO<sub>2</sub><sub>SENS 11</sub> (verde) e dell'NO<sub>2</sub><sub>CORR</sub> sulla base della T°<sub>INT</sub> del sensore 11.

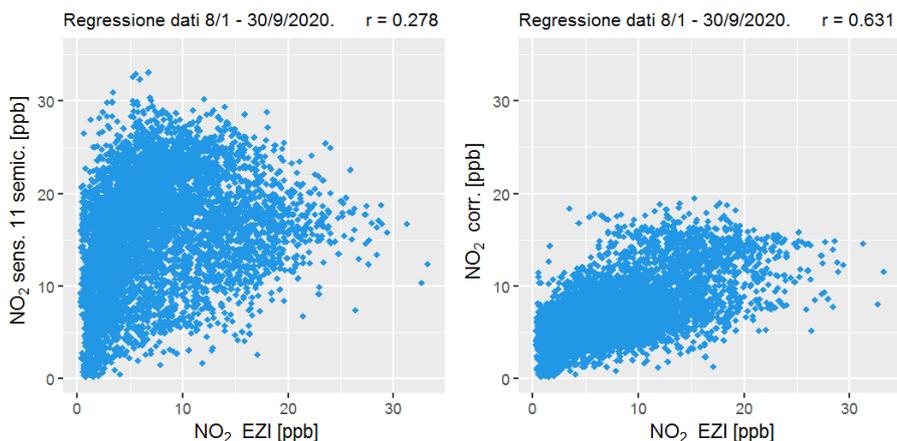


Figura 18. Scatter plot delle misure reali di NO<sub>2</sub> del sensore 11 (sinistra) e delle misure corrette in funzione della temperatura interna (destra) rispetto alle misure di NO<sub>2</sub> di riferimento (asse x).

Tabella 6. Statistiche delle misure originali del sensore 11 e corrette in base alla T° rispetto alle misure EZI.

[ppb]	Media dati 11	Media dati EZI	r [-]	RMSE
Misure reali	15.91	7.75	0.28	10.68
Misure corrette	7.22	7.75	0.63	4.23

#### 4.3. ANALISI DELLE MISURE DI NO<sub>2</sub> ELETTROCHIMICO PRESENTE NEL SENSORE 11

Se si analizza la dipendenza tra le misure di NO<sub>2</sub> rilevate dall'analizzatore EZI e quelle rilevate dal sensore *low-cost* 11 elettrochimico, ciò che si ottiene è quanto riportato nella figura sottostante, in cui emerge la completa assenza di correlazione tra le grandezze esaminate.

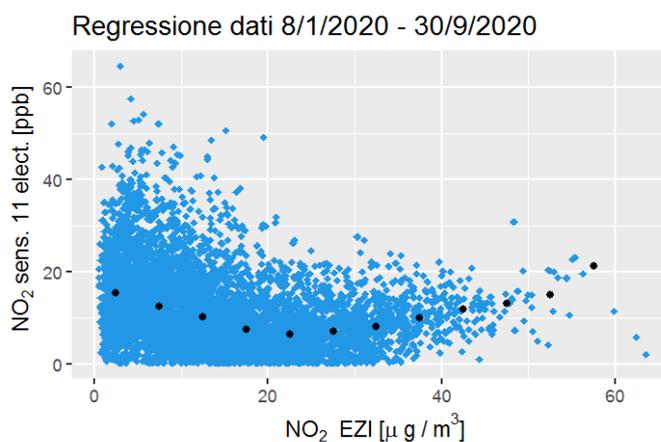


Figura 19. Scatter plot tra le misure di NO<sub>2</sub> del sensore 11 elettrochimico e l'NO<sub>2</sub> di riferimento.

Ciò però che è noto dalla letteratura è che tali sensori presentano come interferente importante, oltre alla temperatura, anche la concentrazione di O<sub>3</sub> (Mead e al., 2013; Popoola e al., 2016). Lin e al. (2015) hanno

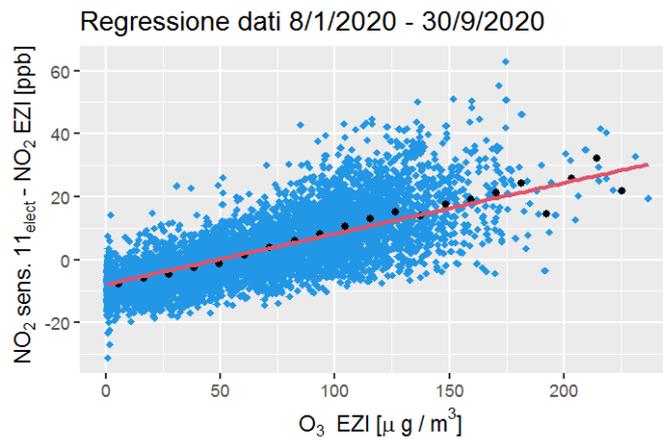
mostrato che tale interferenza è particolarmente importante per i sensori a semiconduttore ed hanno suggerito una metodologia di correzione di tipo *bulk* che non richiede l'utilizzo delle misure elementari non disponibili. Tale metodologia è stata qui applicata al sensore elettrochimico.

Quindi, seguendo il lavoro di Lin e al. (2015), si è indagato se esistesse una correlazione tra la differenza  $NO_2_{sen} - NO_2_{EZI}$  e la concentrazione di  $O_3$ , impiegando come concentrazione di riferimento per  $O_3$  quella prodotta dall'analizzatore UV di EZI. Il risultato ottenuto è mostrato nella *Figura 20*.

La relazione ipotizzata di tipo lineare della forma:

$$y = a + b \cdot x$$

è effettivamente esistente anche con una dispersione di dati relativamente modesta. Tale dispersione presumibilmente è dovuta all'interferenza nella misura della temperatura interna del sensore di cui non è possibile tener conto esplicitamente.



*Figura 20. Confronto tra la differenza  $NO_2_{sen} - NO_2_{EZI}$ , entrambe in [ppb], e la concentrazione di  $O_3$  EZI. I punti neri sono i valori mediani di tale differenza all'interno di intervalli di concentrazione di  $O_3$  di ampiezza 11  $[\mu g/m^3]$ . La curva rossa è la retta di regressione che meglio interpola tali punti mediani ( $a = -7.8614$ ,  $b = 0.1613$ ).*

Sostituendo le grandezze in questione alle generiche (x,y) si ottiene:

$$(NO_{2_{sen}} - NO_{2_{corr}}) = (-7.8415 + 0.1838 \cdot O_3)$$

$$NO_{2_{corr}} [ppb] = NO_{2_{sen}} [ppb] \cdot (7.8614 - 0.1838 \cdot O_3 [\mu g / m^3])$$

Quest'ultima rappresenta la legge di correzione per le misure di  $NO_2$  prodotte dal sensore elettrochimico.

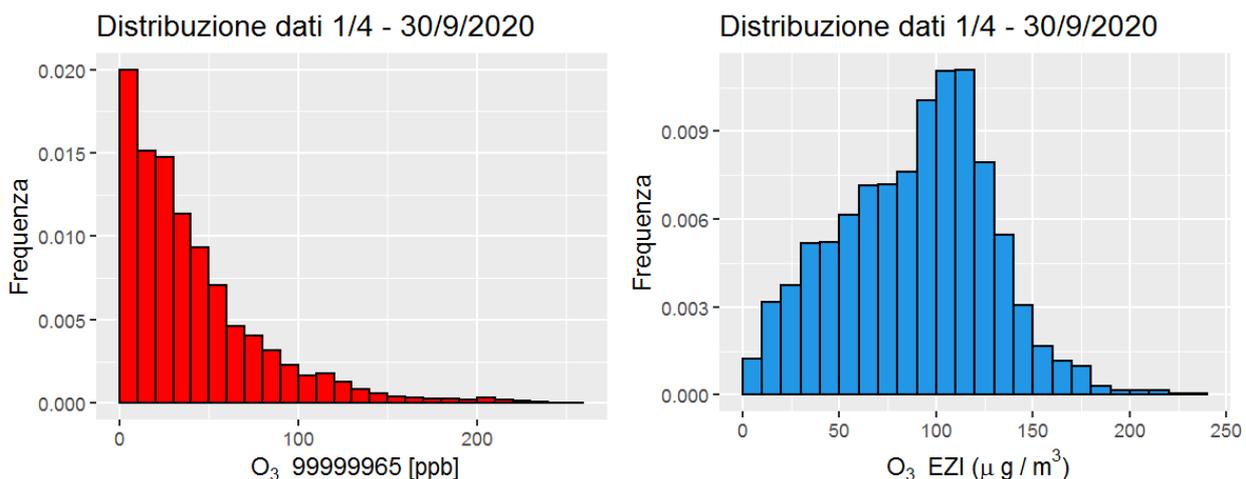
## 5. O<sub>3</sub>

Per quanto riguarda le analisi sull'ozono, l'unico sensore che lo misura tra quelli installati è il 65.

Anche per questo inquinante l'analisi è stata condotta considerando le contemporanee misure di O<sub>3</sub> realizzate da EZI mediante il principio di assorbimento UV. I due sistemi di misura sono collocati nella medesima posizione in quanto il sensore è rimasto sul tetto della centralina fissa per tutta la durata della campagna.

Anche per questa specie, l'obiettivo delle analisi è valutare se si riesca ad individuare un algoritmo capace di correggere le misure del sensore *low-cost* AtmoTrack in modo da renderle le più vicine possibili a quelle EZI considerate come riferimento.

Come analisi preliminare si verifica la plausibilità generale delle misure a disposizione, ricostruendo la distribuzione di frequenza delle misure di O<sub>3</sub> prodotte dal 65 a confronto con la distribuzione delle misure rilevate dall'analizzatore di riferimento EZI. Visto l'inquinante in questione si è scelto di concentrare le analisi sul semestre estivo (aprile – settembre 2020).



*Figura 21. Distribuzione in frequenza delle misure del sensore a semiconduttore nel Sistema 65 (rosso-sinistra) e delle misure dell'analizzatore EZI di riferimento per lo stesso periodo (blu-destra)*

In accordo con numerose indagini sperimentali (Taylor e al., 1986) e suggerito da considerazioni teoriche (Bencala e Seinfeld, 1976), la distribuzione delle concentrazioni in atmosfera di uno scalare passivo in un periodo temporale dell'ordine dell'anno presenta un andamento regolare, molto simile ad una distribuzione Log-Normale (o Weibull) se lo strumento utilizzato è caratterizzato da un limite di rilevabilità estremamente basso.

Come si nota, per il sensore 65 la distribuzione campionaria ottenuta presenta un andamento regolare ed appare più vicina ad una distribuzione esponenziale che ad una Log-Normale. Analizzando la figura con attenzione si nota come il 20% delle misure disponibili si collochi nel primo intervallo della distribuzione (misure inferiori a 10 ppb) e ciò potrebbe essere un artefatto legato al relativamente elevato limite di rilevabilità caratteristico dello strumento. Ciò detto, però, la distribuzione evidenzia una certa limitatezza

dello strumento ma anche nessuna evidente anomalia del suo funzionamento durante l'intero periodo di misura.

L'analizzatore di Ozono operante nella postazione EZI è invece un analizzatore convenzionale, nominalmente identico a quanto previsto dal DLgs.155/2010. Analizzando l'andamento della distribuzione nel corrispondente periodo temporale (semestre estivo 2020), esso assume una forma prossima ad una distribuzione di tipo Log-Normale con un massimo di frequenza pari al 10% delle misure in corrispondenza dell'intervallo 110-120  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Da ciò si potrebbe dedurre che durante l'intero sottoperiodo l'analizzatore non abbia presentato evidenti anomalie di funzionamento. Tutto ciò porta a concludere che le misure ottenute durante questo sottoperiodo possano essere ritenute ragionevolmente misure di riferimento per l'individuazione dell'algoritmo di calibrazione del sensore AtmoTrack.

Si evidenzia che analogamente a quanto già esplicitato nel capitolo 4 le misure di  $\text{O}_3$  EZI sono espresse in densità  $\rho$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) mentre le misure del sensore a semiconduttore sono espresse in termini di mixing ratio  $\chi$ (ppb), per cui i valori mostrati in ascissa non sono direttamente confrontabili salvo procedere con una conversione tra le unità di misura.

Quindi, poiché l'analizzatore EZI realizza le misure in condizioni di analisi a temperatura e pressione fissa, è definibile un fattore di conversione costante per passare da densità a ppb.

Se si considera l'ozono (M= 48) il fattore di conversione sarà:

$$\chi[\text{ppb}] = 0.5 \left[ \frac{\text{ppb} \cdot \text{m}^3}{\mu\text{g}} \right] \cdot \rho \left[ \frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3} \right]$$

Se ad esempio si guarda alle medie mensili di  $\text{O}_3$  per poterle confrontare più facilmente si è aggiunta anche la colonna delle medie di  $\text{O}_3$  EZI espresse in ppb per poterle immediatamente paragonare a quelle del 65:

Medie mensili	$\text{O}_3$ EZI [ $\mu\text{g}/\text{mc}$ ]	$\text{O}_3$ 65 [ppb]	$\text{O}_3$ EZI [ppb]
aprile	92.14	30.06	46.070
maggio	88.26	43.68	44.130
giugno	97.91	53.89	48.955
luglio	102.97	62.88	51.485
agosto	76.86	42.22	38.430
settembre	79.59	19.01	39.795

Si nota il crollo della media di  $\text{O}_3$  del sensore a settembre 2020, forse imputabile al degrado delle prestazioni del sensore di misura dopo oltre un anno di funzionamento. Le misure di settembre 2020 sembrano anomale anche se confrontate con le misure di settembre 2019, a parità di radiazione solare.

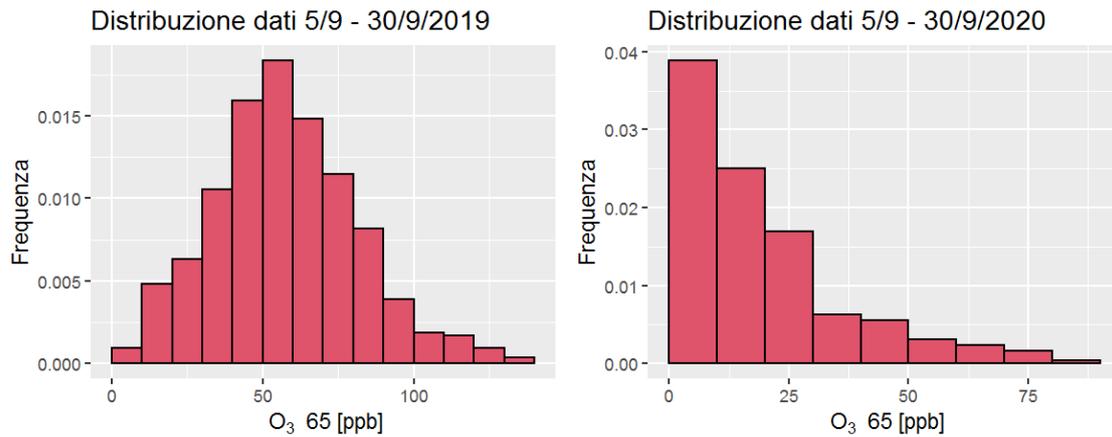


Figura 22. Confronti tra le distribuzioni relative a settembre 2019 (sinistra) e 2020 (destra) di  $O_3$  SENS 65

### 5.1. LA CORRELAZIONE TRA LE MISURE DI $O_3$

Per poter conoscere il grado di correlazione tra le misure prodotte dal sensore a semiconduttore AtmoTrack (esprese in termini di *mixing ratio*) e le misure di riferimento EZI (esprese in termini di densità) la tecnica più immediata è realizzare uno *scatter plot* delle misure (Figura 23). Per poter confrontare le grandezze anche in termini assoluti, ovvero con le stesse unità di misura, si mostra anche lo *scatter plot* tra le tra i valori di *mixing ratio* misurati dal sensore 65 e il risultato della conversione in ppb delle misure di riferimento EZI. Come si nota immediatamente, le due serie di misure sono ben poco correlate tra loro ( $r = 0.67$ ) ed il rumore presente nello *scatter plot* è notevolmente elevato.

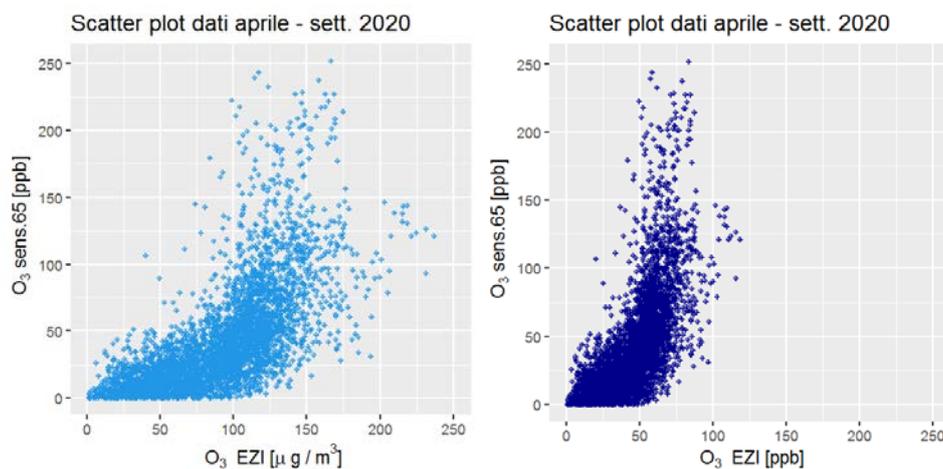
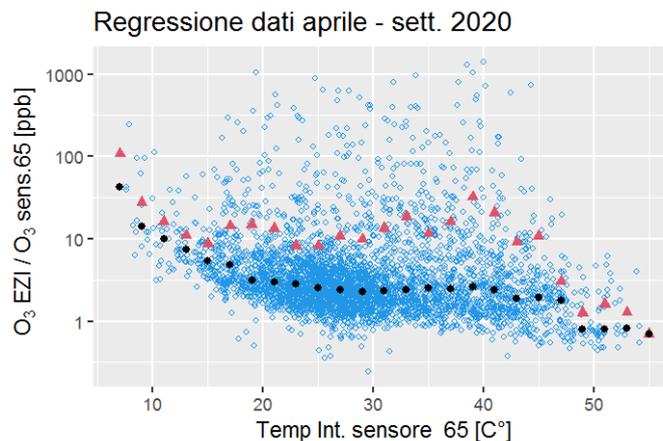


Figura 23. Scatter plot tra le misure di  $O_3$  65 [ppb] e l' $O_3$  RIF [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ] (a sinistra) o  $O_3$  RIF [ppb] (a destra).

L'obiettivo che ci si pone è quello di individuare un possibile algoritmo di correzione delle misure del sensore *low-cost* che consenta non solo una loro trasformazione da *mixing ratio* a densità ma anche una maggiore correlazione ed un minore scarto quadratico medio con le misure di riferimento EZI.

## 5.2. LA CORRELAZIONE DELLE MISURE DI OZONO CON LA TEMPERATURA INTERNA

Sicuramente le misure AtmoTrack risultano dipendenti dalla temperatura interna al sistema di misura, che è nota, e presumibilmente da altri fattori incogniti. Per evidenziare quanto la temperatura interna al sistema di misura influisca sulla concentrazione rilevata dal sensore *low-cost* si è analizzata la variabilità del rapporto tra la densità di Ozono  $\rho_{O_3}$  ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) media oraria ottenuta dall'analizzatore EZI e il *mixing ratio*  $\chi_{O_3}$  (ppb) ottenuta dal sensore 65, rispetto alla temperatura interna misurata dallo stesso. In questo modo si è cercato di tener conto sia dell'influenza naturale di temperatura quando si passa da *mixing ratio* a densità, sia dell'influenza diretta che la temperatura di esercizio ha sul funzionamento del sensore a semiconduttore. Il risultato ottenuto è riportato nella Figura 24.



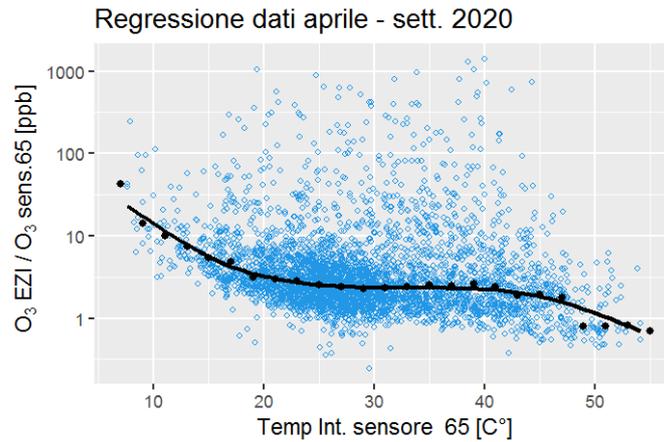
*Figura 24. Rappresentazione logaritmica<sub>10</sub> della dispersione del rapporto tra i dati di  $O_{3\text{ RIF}}/O_{3\text{ sens}}$  con la temperatura di esercizio del sensore *low-cost*. I punti neri rappresentano la mediana dei valori di  $y$  per ogni intervallo di temperatura di ampiezza 2 °C, mentre i triangoli rossi la media.*

Per favorire una migliore lettura della figura, ma anche per poter dedurre delle relazioni semi-empiriche di correzione per il sensore *low-cost*, l'insieme di tutti i valori del rapporto di concentrazioni è stato suddiviso in tanti sottoinsiemi corrispondenti ciascuno ad un intervallo di temperatura dell'ampiezza di 2 °C (*bin*). Per ogni sottoinsieme si è calcolata la mediana (cerchi neri) e la media (triangoli rossi) del rapporto, riportate nel grafico di Figura 24 in funzione della temperatura interna del sistema 65.

Come si vede, la successione delle mediane si colloca idealmente lungo una curva piuttosto regolare, che evidenzia una dipendenza inversa tra il rapporto delle concentrazioni e la temperatura di esercizio del sensore *low-cost*. È possibile quindi individuare una relazione semi-empirica che descriva questa evidenza sperimentale, e la forma più appropriata della funzione dopo vari tentativi risulta essere:

$$\ln(y) = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3$$

Con  $a=6.10916$ ,  $b=-0.47596$ ,  $c=0.01435$ ,  $d=-0.00014$



*Figura 25. Dispersione del rapporto  $O_{3\ RIF}/O_{3\ sens}$  rispetto alla temperatura interna del sensore (simboli azzurri) con sovrapposta la curva polinomiale (nero) che interpola il logaritmo delle mediane di  $y$  su ogni intervallo di  $2^{\circ}C$ .*

Per ottenere il valore di ozono corretto quindi si applica la seguente:

$$O_{3\ corr} \left[ \frac{\mu g}{m^3} \right] = O_{3\ sens} [ppb] \cdot e^{(6.10916 - 0.47596 \cdot T + 0.01435 \cdot T^2 - 0.00014 \cdot T^3)}$$

Il limite di tale algoritmo di correzione sta nel fatto che tutta la massa di punti che si collocano in corrispondenza di rapporti elevati non viene riprodotta dalla curva di interpolazione delle mediane e quindi i valori di misure corretti non han alcun legame con le misure reali (rumore elevato).

## 6. CONCLUSIONI

L'analisi delle misure raccolte durante la campagna annuale dai sensori a basso costo è stata una preziosa occasione per approfondire i metodi e le problematiche del monitoraggio della qualità dell'aria ambiente nei pressi di un sito particolare quale l'aeroporto Marco Polo di Venezia.

Diversi sono i fattori correlati tra loro e nel corso dello studio si è cercato di approfondire e decifrare per quanto possibile i legami chimico-fisici che uniscono le grandezze monitorate.

Grazie alla presenza di una centralina fissa di monitoraggio dotata di analizzatori standard è stato possibile confrontare e validare i dati dei sensori low-cost e in alcuni casi correggere le misure.

Per le polveri si è trovato un buon accordo tra le misure dei sensori e quelle di riferimento, ed è emerso il limite di rilevabilità dei dispositivi OPC nei confronti del particolato che presenta una densità differente da quella caratteristica del contesto urbano considerato per la loro calibrazione, come è accaduto in particolare nell'episodio delle polveri provenienti dal Mar Caspio di fine marzo 2020.

Per l' $\text{NO}_2$  si sono indagati i diversi comportamenti in funzione del tipo di strumentazione utilizzata per il campionamento, individuando possibili correzioni basate sulla temperatura interna o sulla concentrazione di ozono.

Infine, per l' $\text{O}_3$  è emerso il legame esistente tra le misure e la temperatura di esercizio del sensore, che suggerisce di provare a calibrare le misure stesse per applicazioni future.

Restano problematiche aperte, regolarmente discusse e affrontate con i costruttori stessi dei dispositivi *low-cost*, e la consapevolezza che questo studio abbia rappresentato anche per i progettisti un'occasione di approfondimento dei limiti e delle opportunità che questi dispositivi possono offrire nel controllo dell'inquinamento atmosferico.



## BIBLIOGRAFIA

Crilley e al., 2018. Evaluation of a low-cost optical particle counter (Alphasense OPC-N2) for ambient air monitoring

Wilks D.S., 2011. Statistical Methods in the Atmospheric Sciences

Scott, D.W., 1992. Multivariate Density Estimation. Wiley, 317pp.

Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N. (1998) Atmospheric Chemistry and Physics. John Wiley and Sons, New York. Mead e al., 2013;

Popoola e al., 2016. Use of networks of *low-cost* air quality sensors to quantify air quality in urban settings. Atmospheric Environment, 194, 58-70

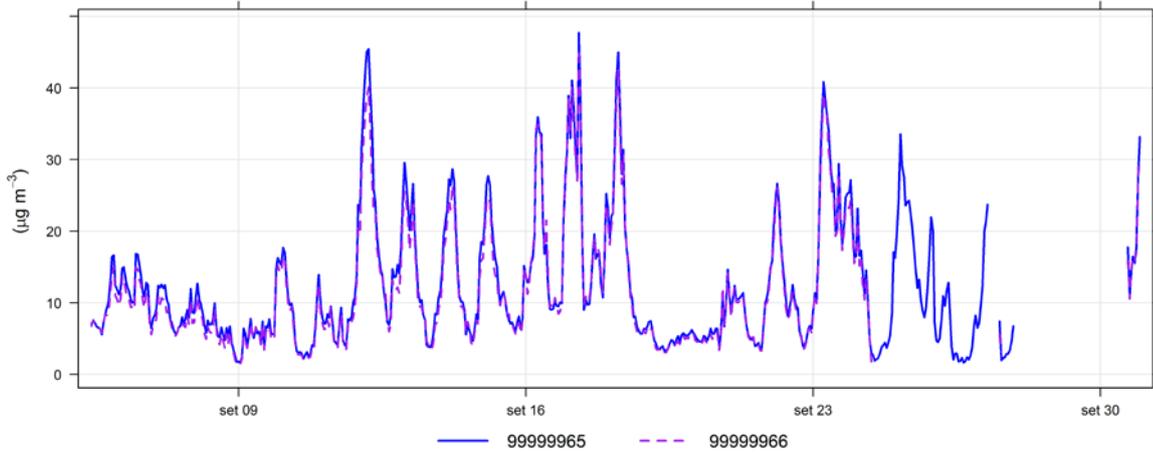
Lin C., e al, 2015. Evaluation and calibration of Aeroqual series 500 portable gassensors for accurate measurement of ambient ozone and nitrogen dioxide – Atmos. Environ., 100, 111-116

Taylor J.A., A. J. Jakeman, R.W. Simpson (1986): Modeling distributions of air pollutant concentrations – I. Identification of statistical models – Atmos. Environ., 20, 1781-1789

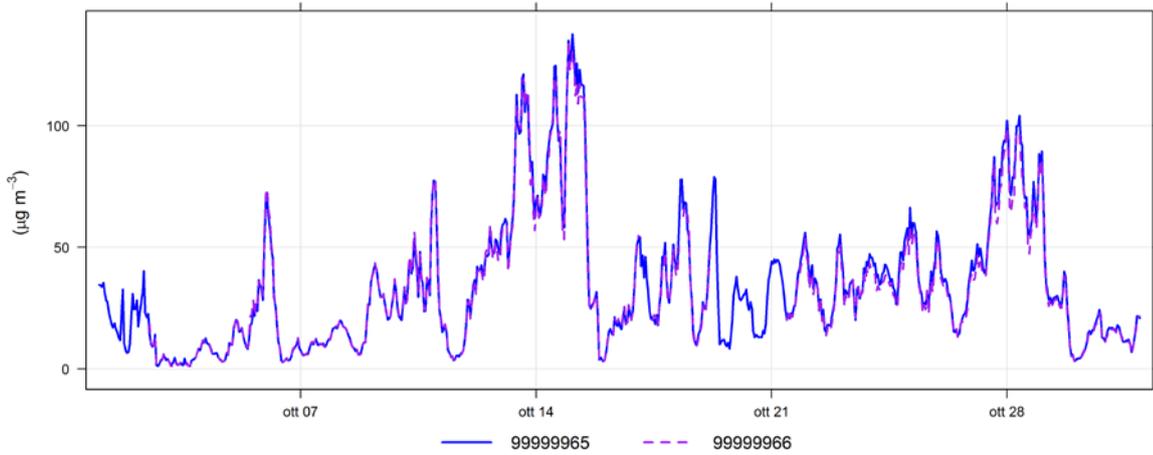
Bencala K.E., J.H. Seinfeld, 1976. On frequency distributions of air pollutant concentrations – Atmospheric Environment, 10, 941-950

# APPENDICE

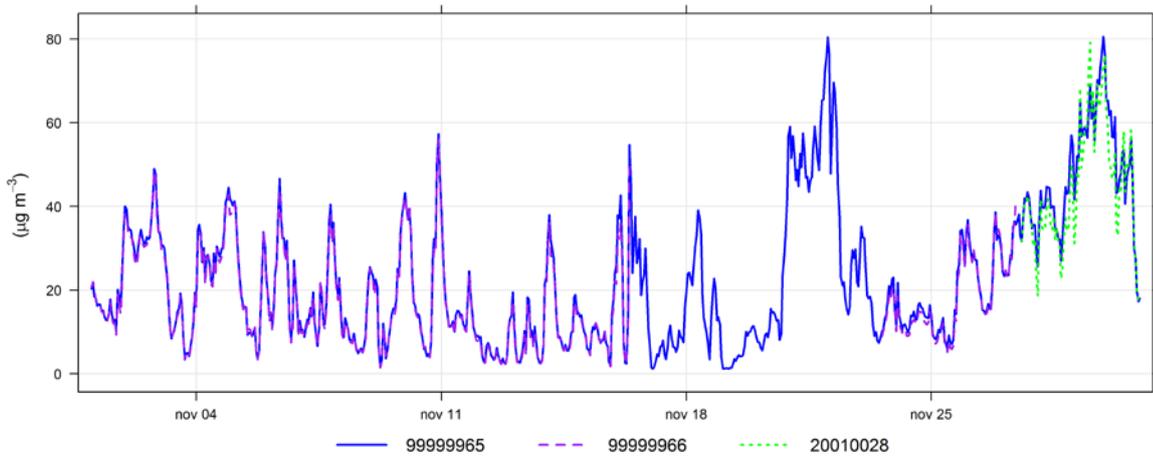
PM<sub>10</sub> Atmotrack



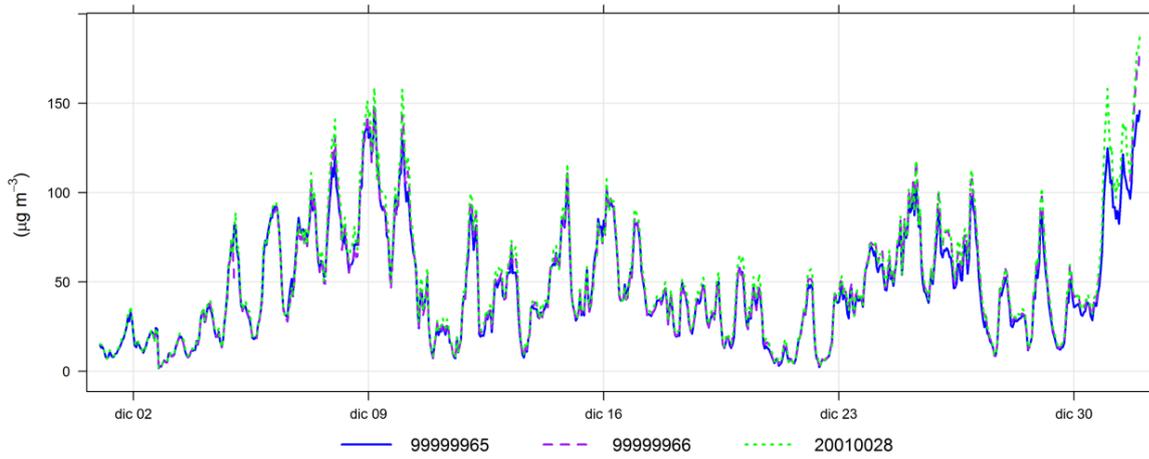
PM<sub>10</sub> Atmotrack



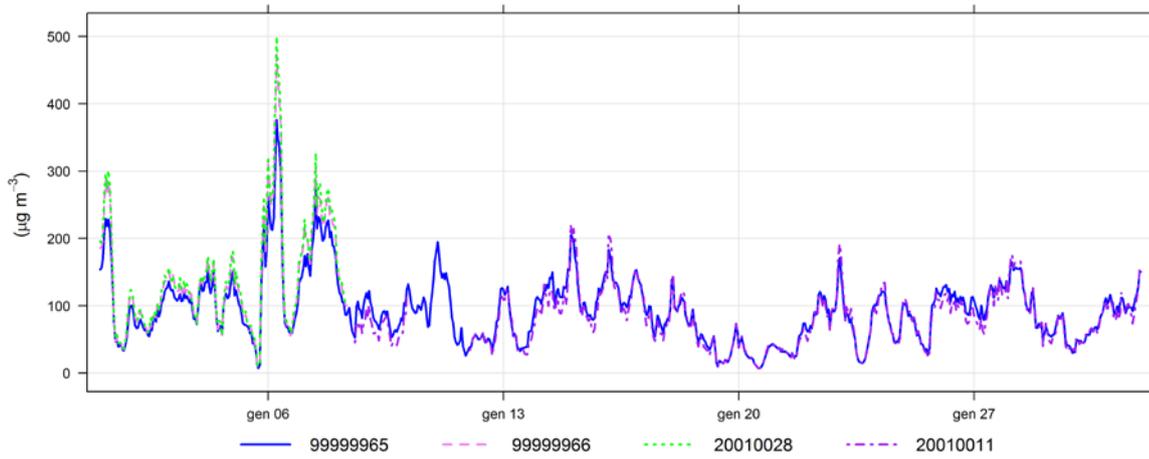
PM<sub>10</sub> Atmotrack



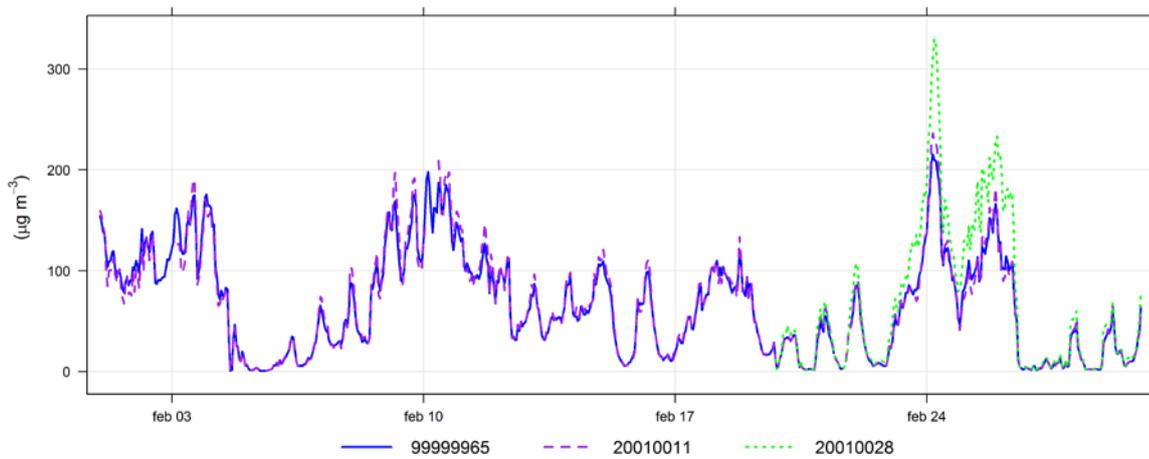
PM<sub>10</sub> Atmotrack



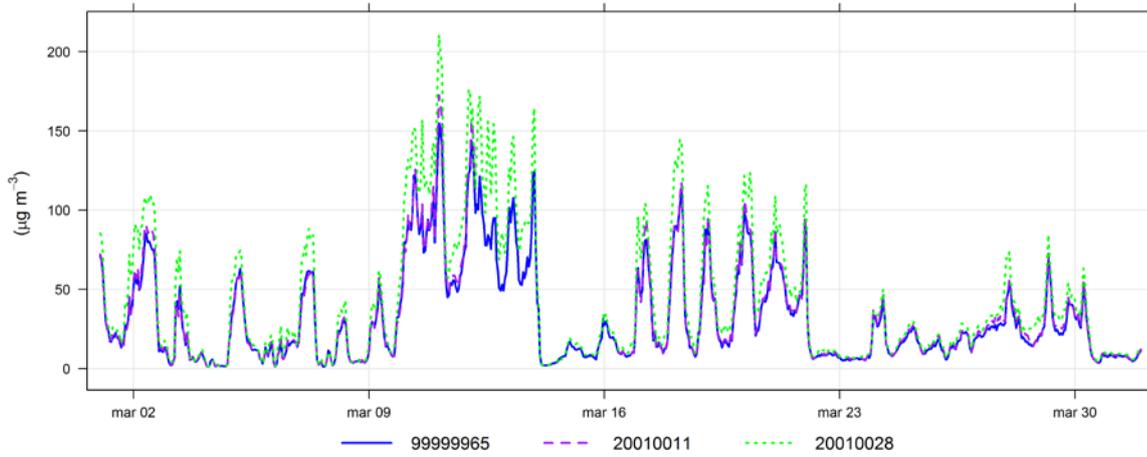
PM<sub>10</sub> Atmotrack



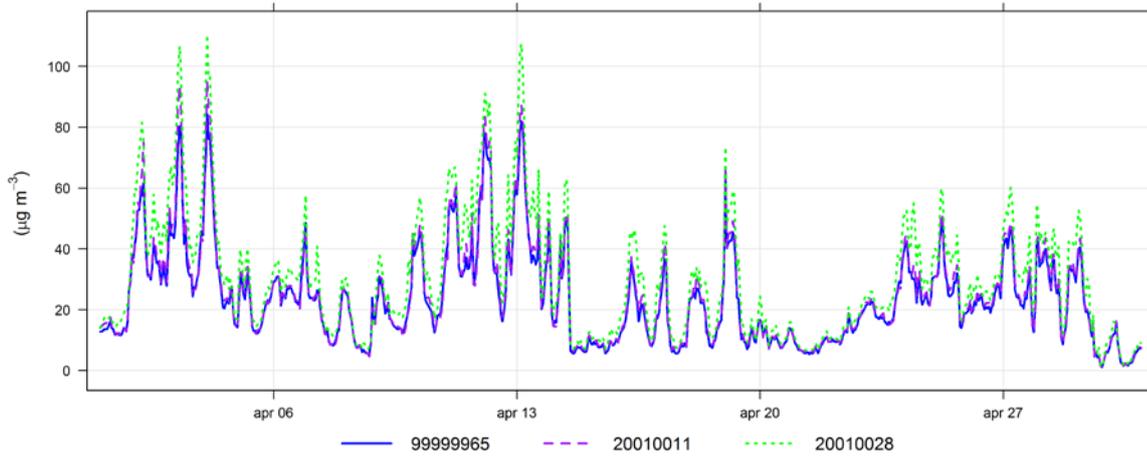
PM<sub>10</sub> Atmotrack



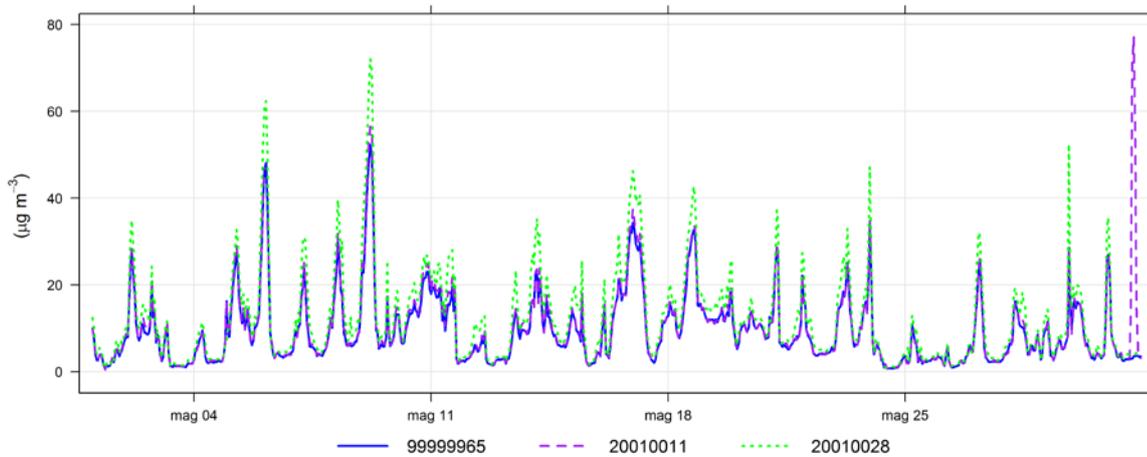
PM<sub>10</sub> Atmotrack



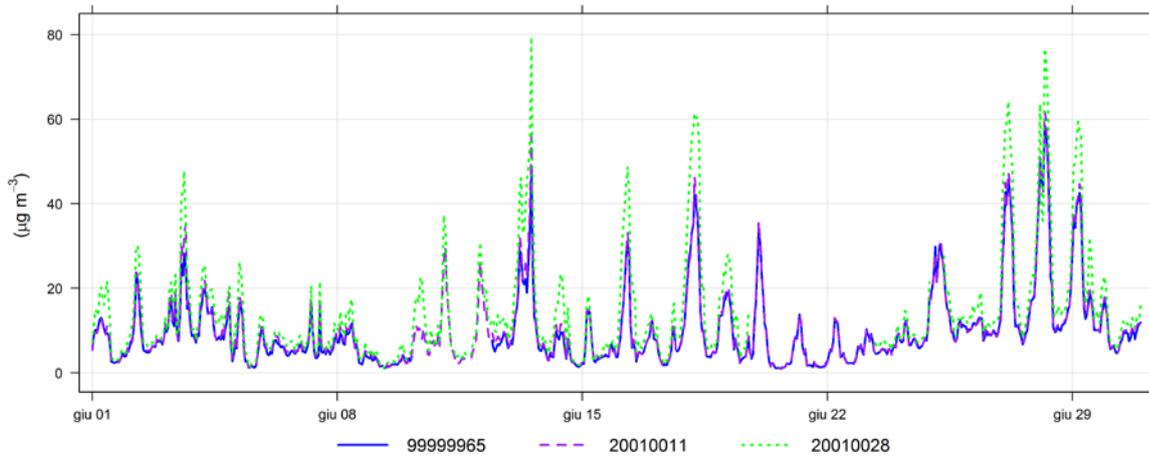
PM<sub>10</sub> Atmotrack



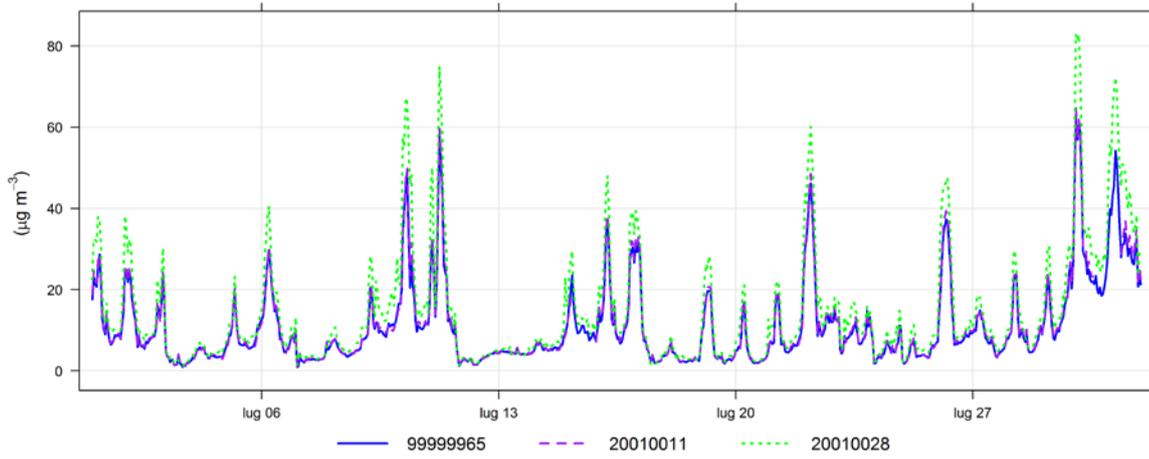
PM<sub>10</sub> Atmotrack



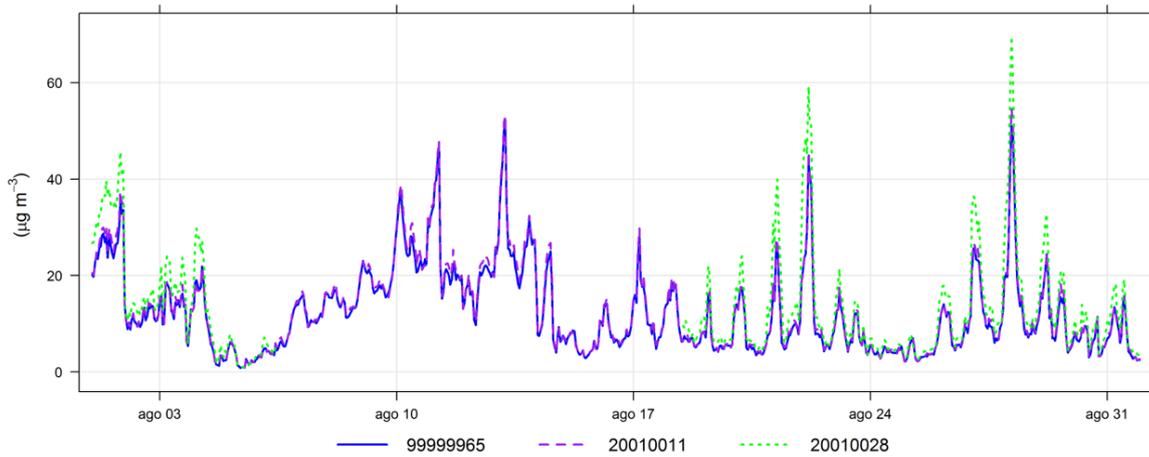
PM<sub>10</sub> Atmotrack



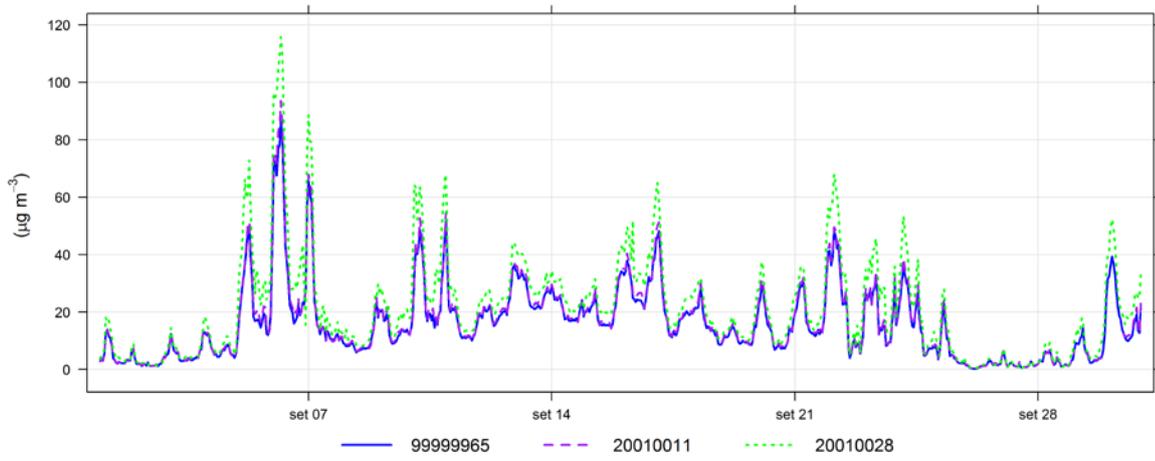
PM<sub>10</sub> Atmotrack



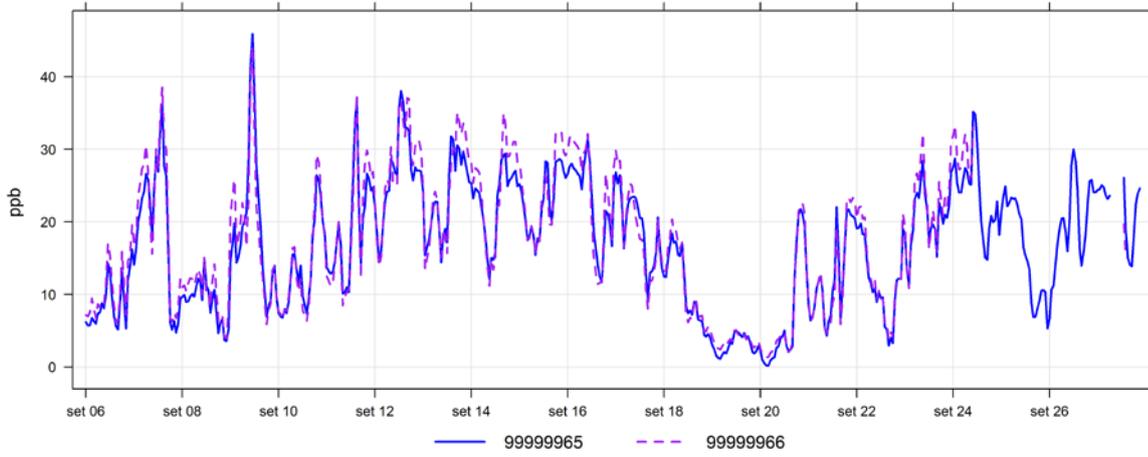
PM<sub>10</sub> Atmotrack



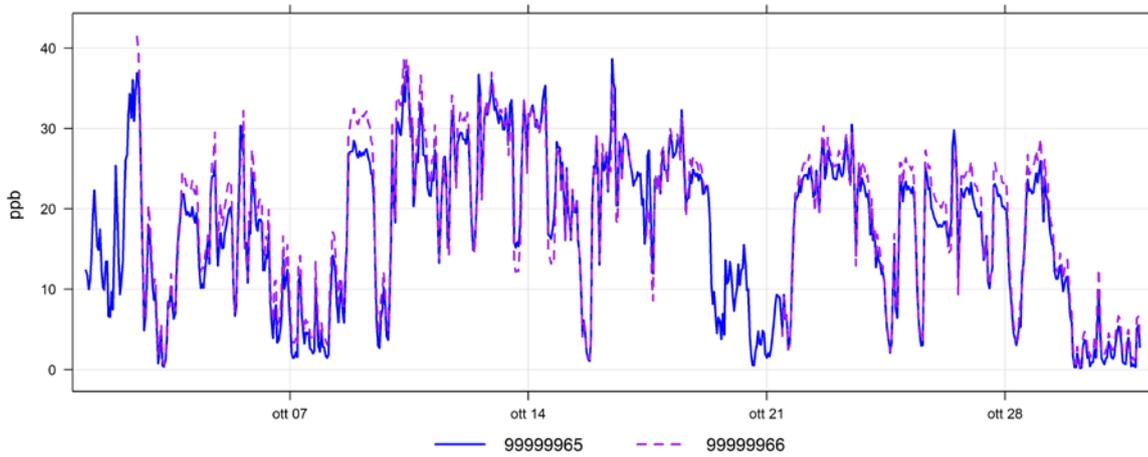
PM<sub>10</sub> Atmotrack



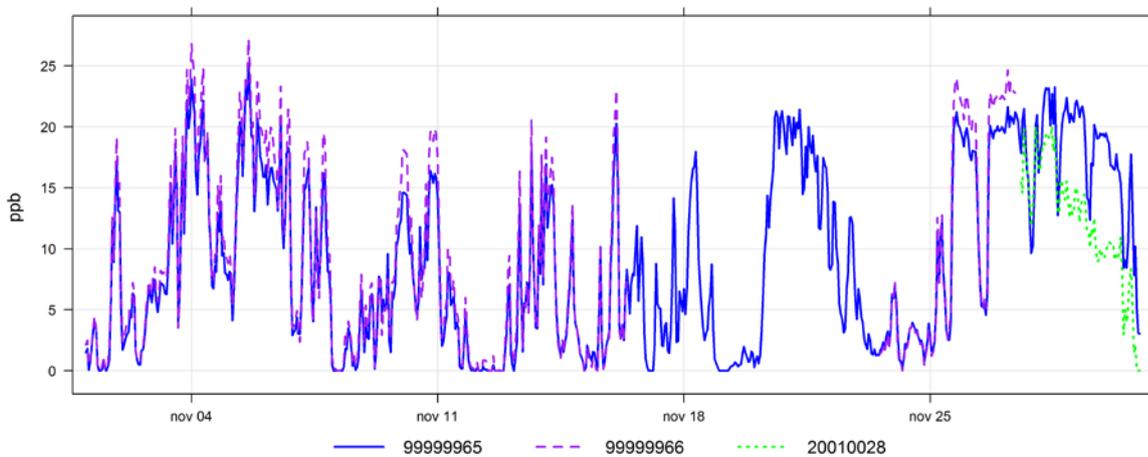
NO<sub>2</sub> Atmotrack



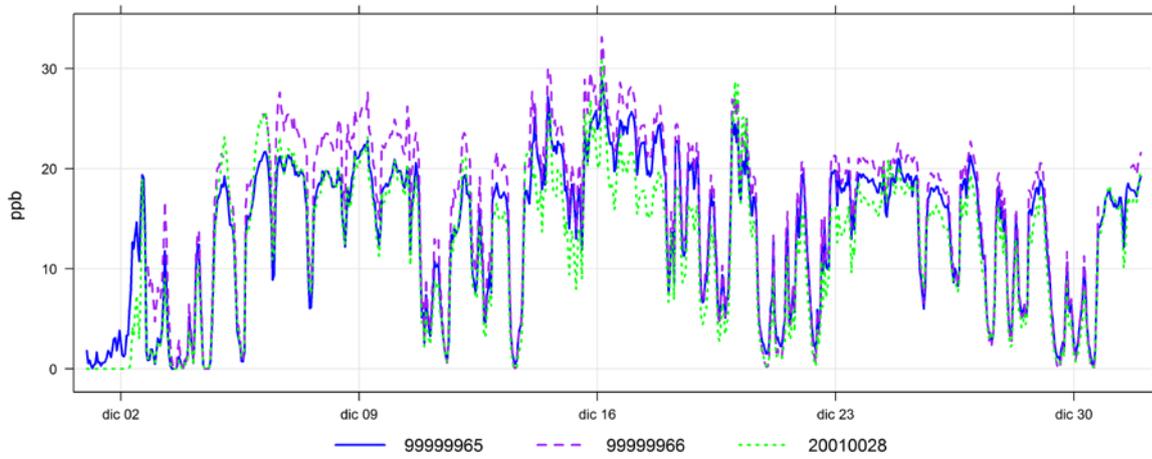
NO<sub>2</sub> Atmotrack



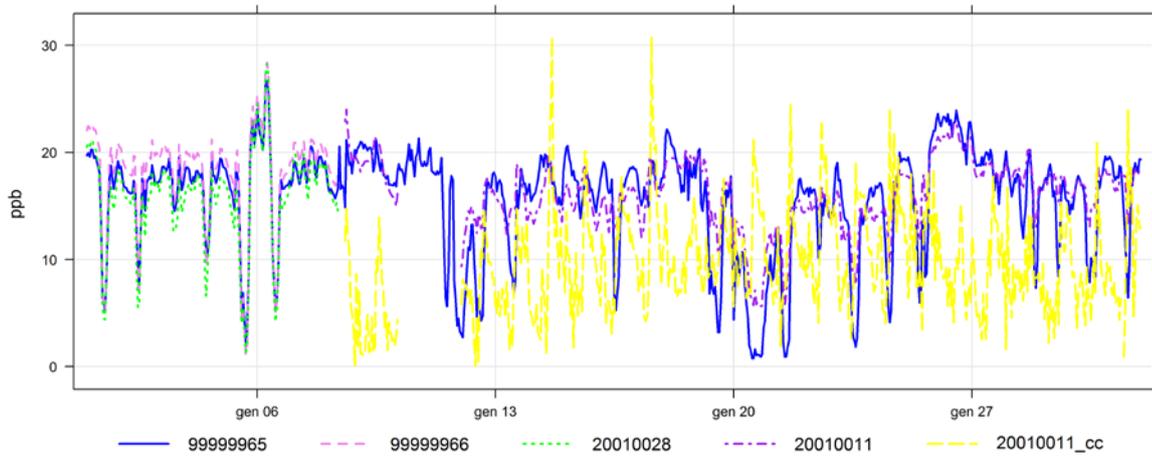
NO<sub>2</sub> Atmotrack



NO<sub>2</sub> Atmotrack

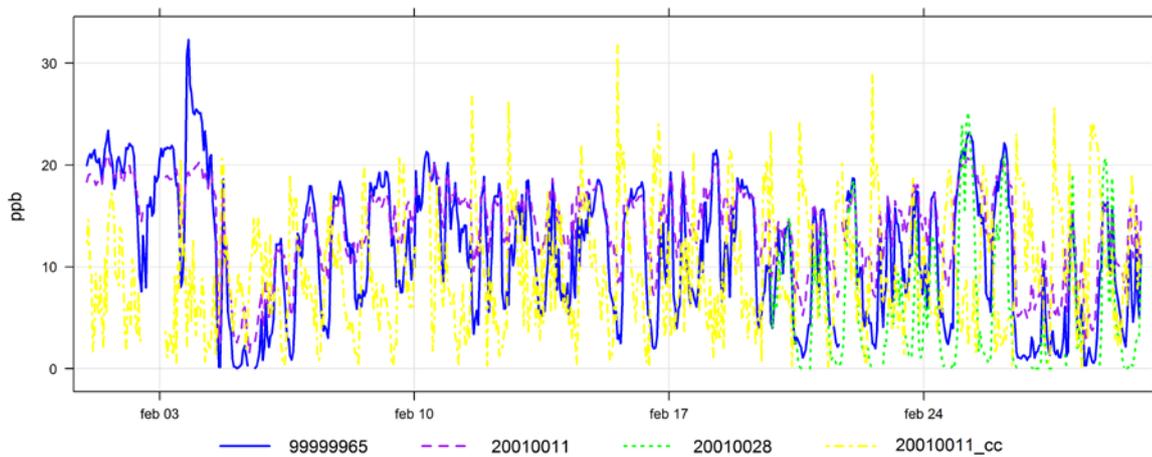


NO<sub>2</sub> Atmotrack

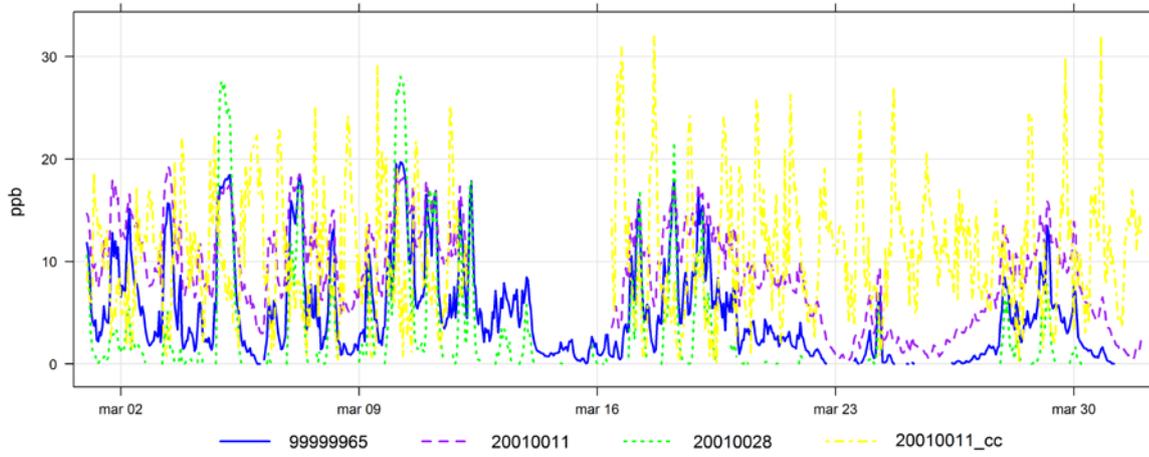


99999965, 99999966, 20010028, 20010011: misure NO<sub>2</sub> mediante semiconduttori  
 20010011\_cc : misure NO<sub>2</sub> con principio elettrochimico

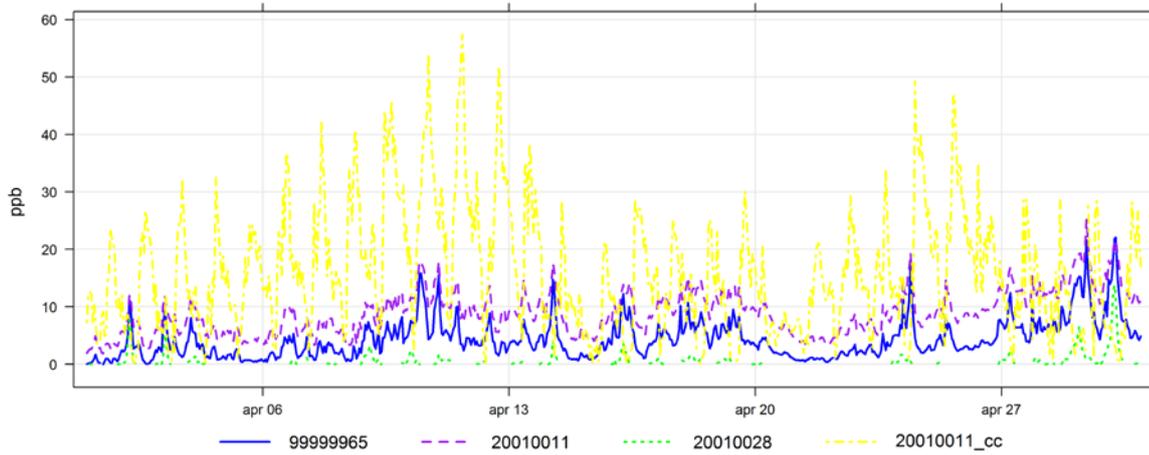
NO<sub>2</sub> Atmotrack



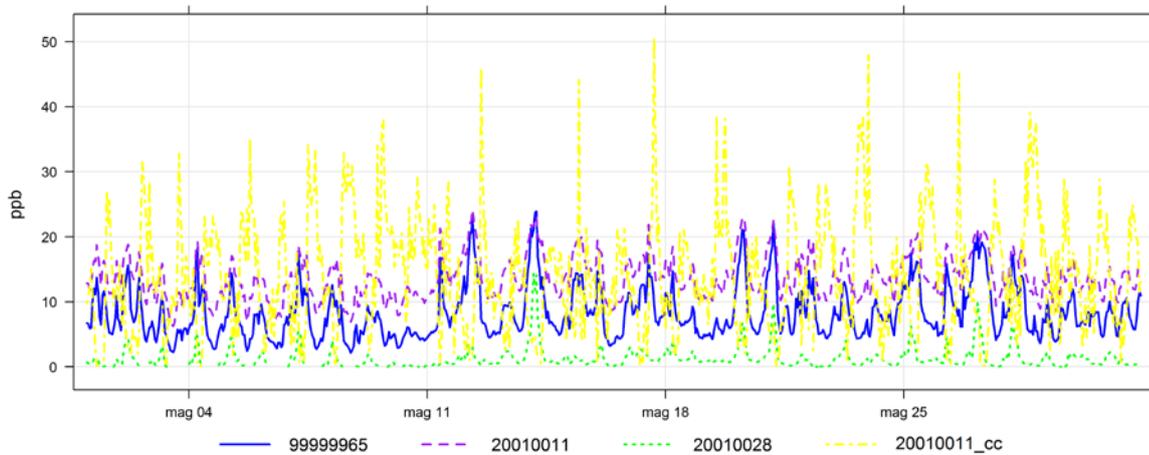
NO<sub>2</sub> Atmotrack



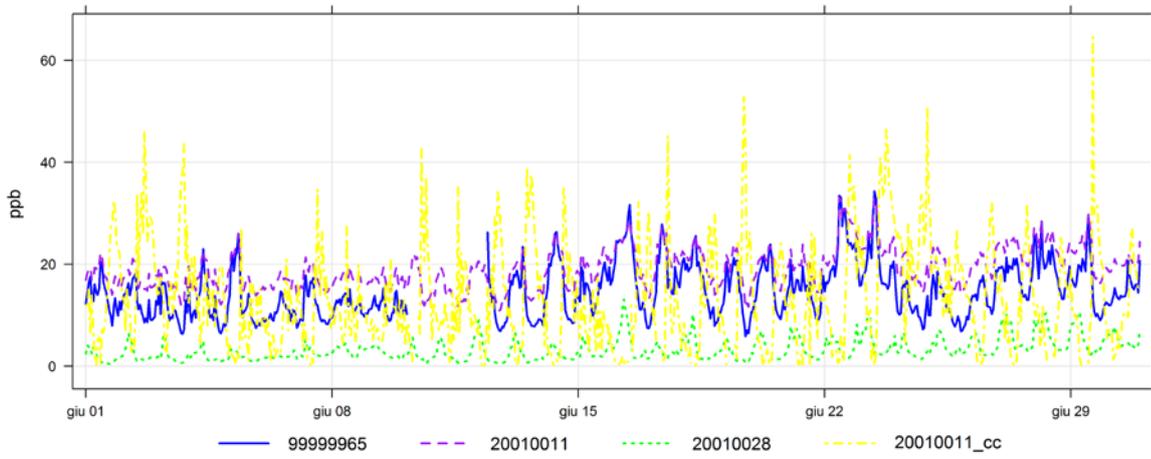
NO<sub>2</sub> Atmotrack



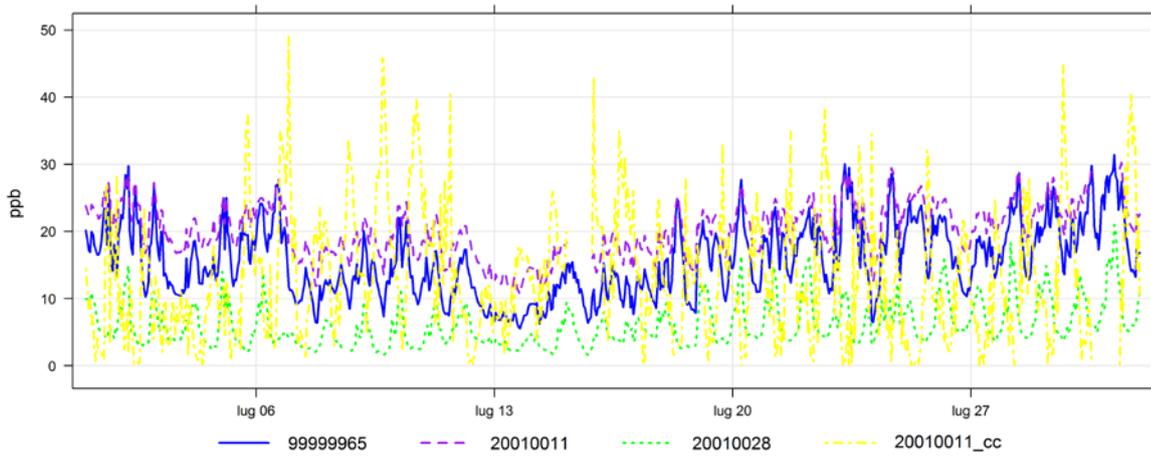
NO<sub>2</sub> Atmotrack



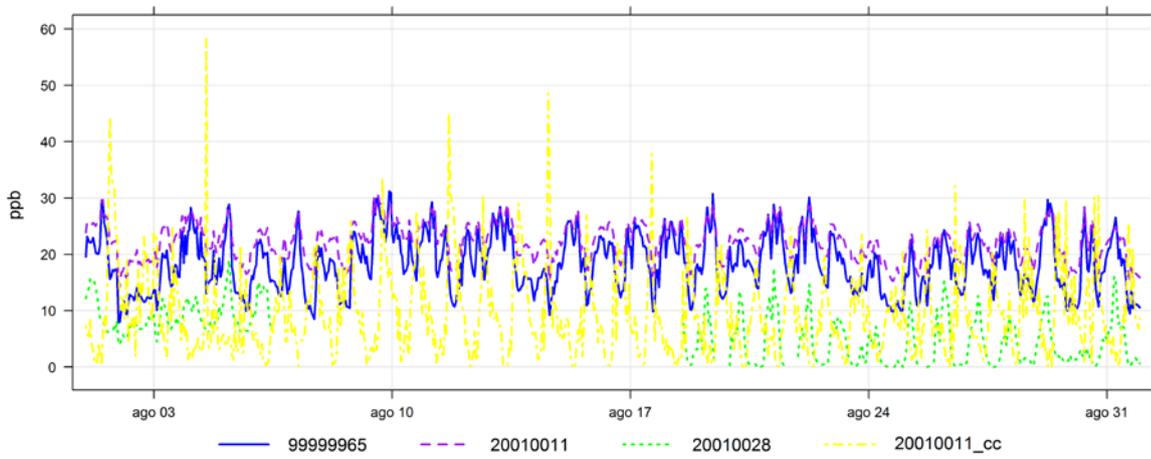
NO<sub>2</sub> Atmotrack



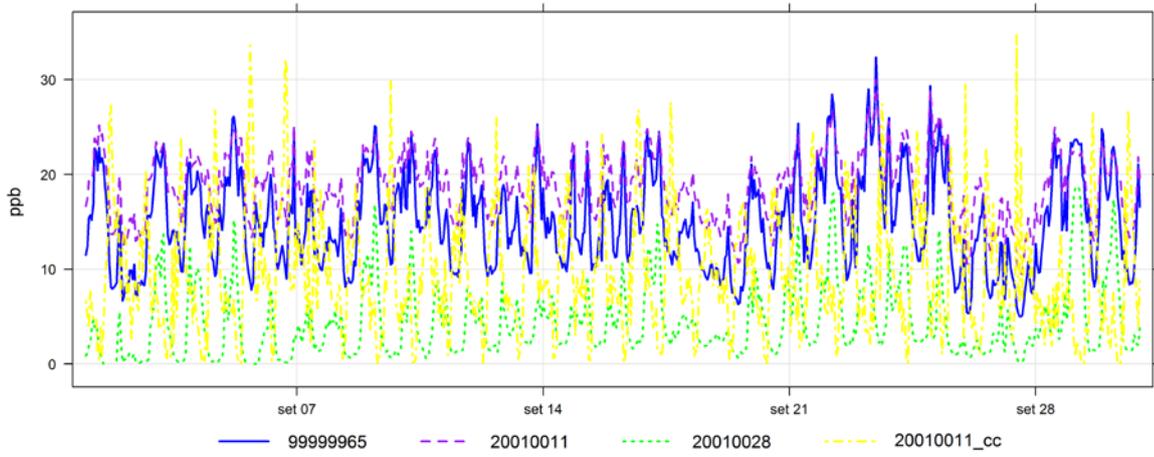
NO<sub>2</sub> Atmotrack



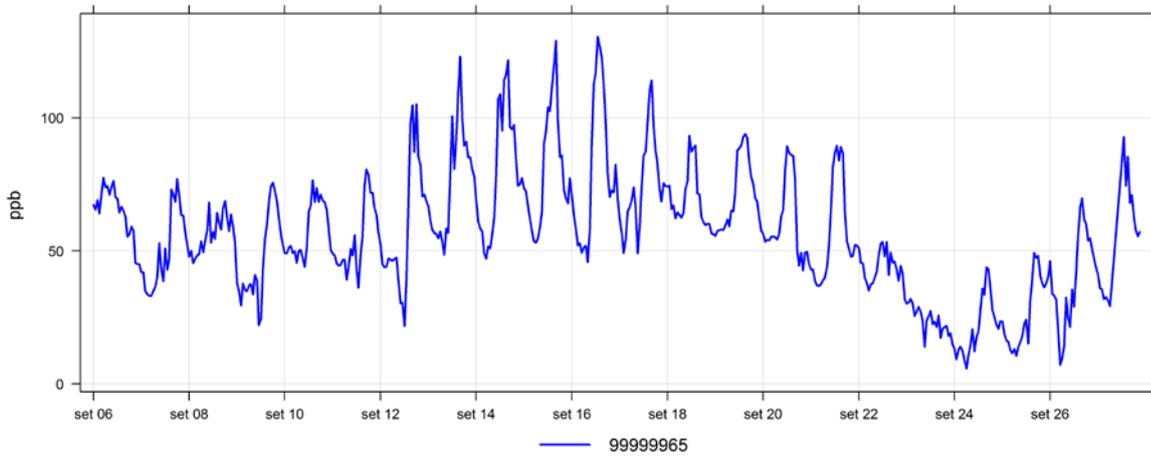
NO<sub>2</sub> Atmotrack



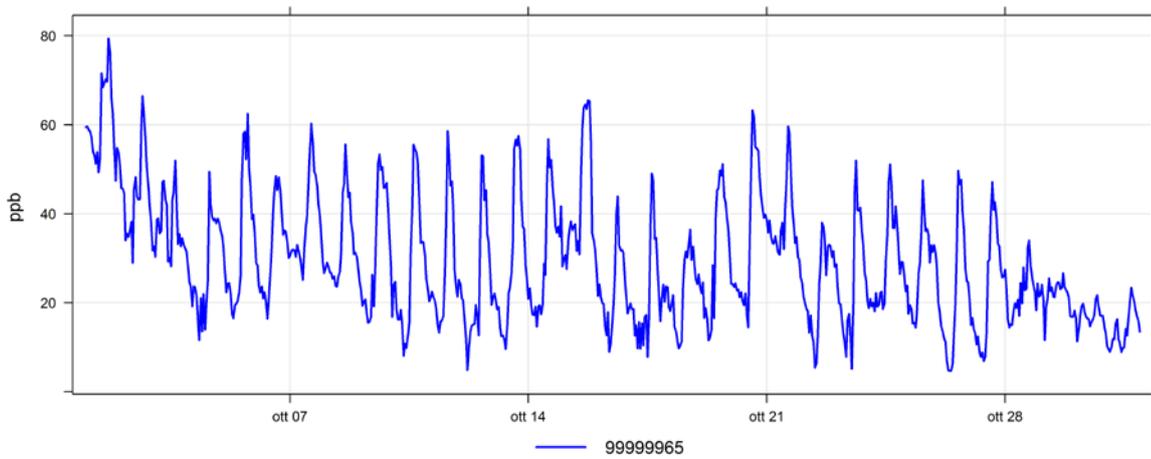
NO<sub>2</sub> Atmotrack



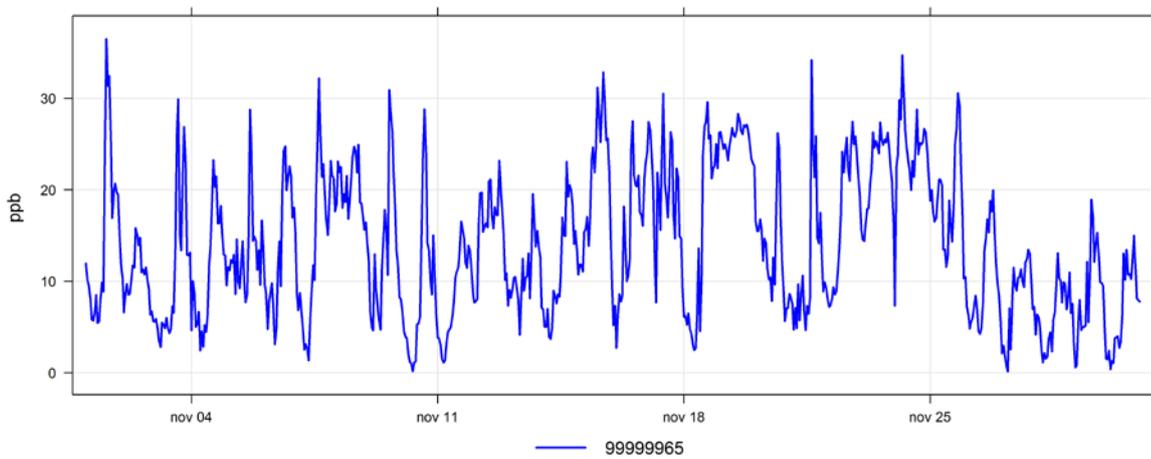
O<sub>3</sub> Atmotrack



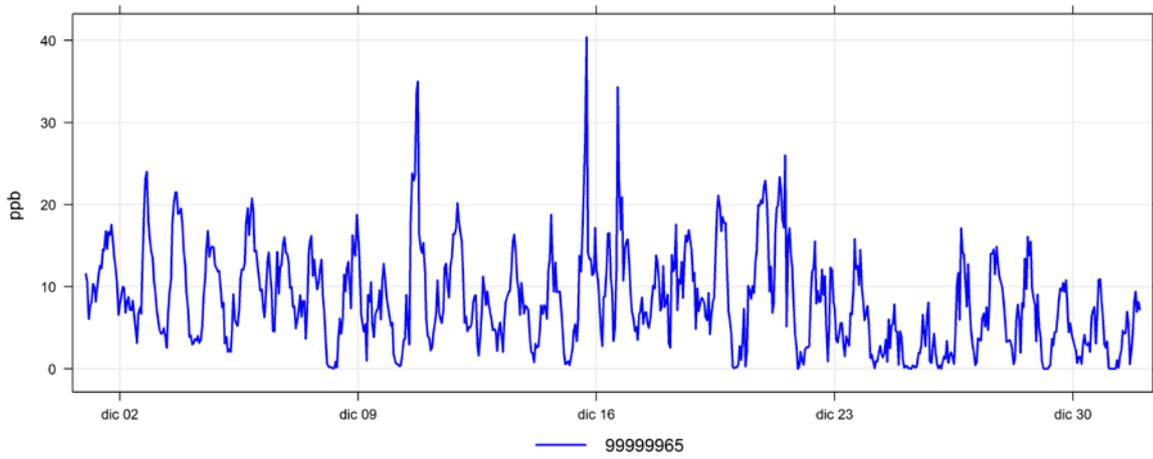
O<sub>3</sub> Atmotrack



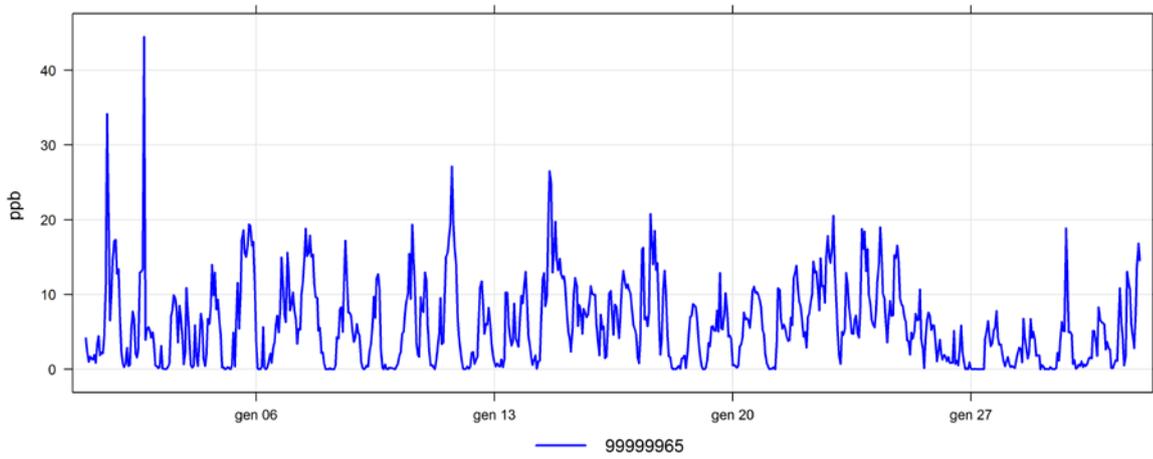
O<sub>3</sub> Atmotrack



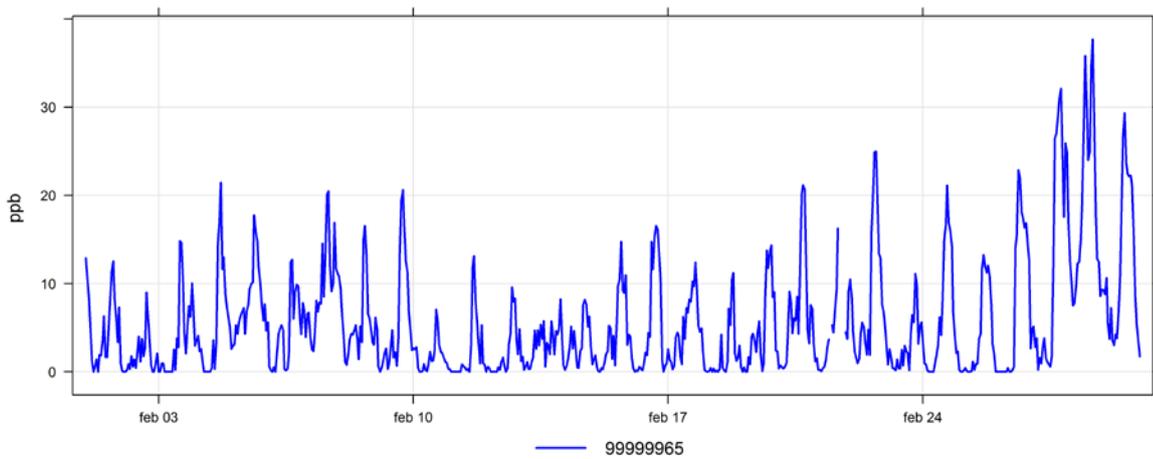
O<sub>3</sub> Atmotrack



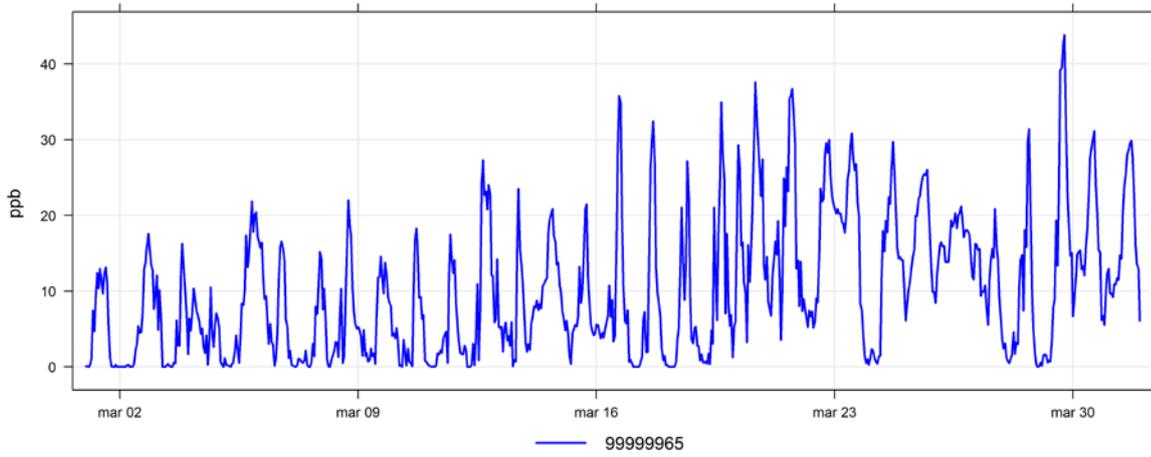
O<sub>3</sub> Atmotrack



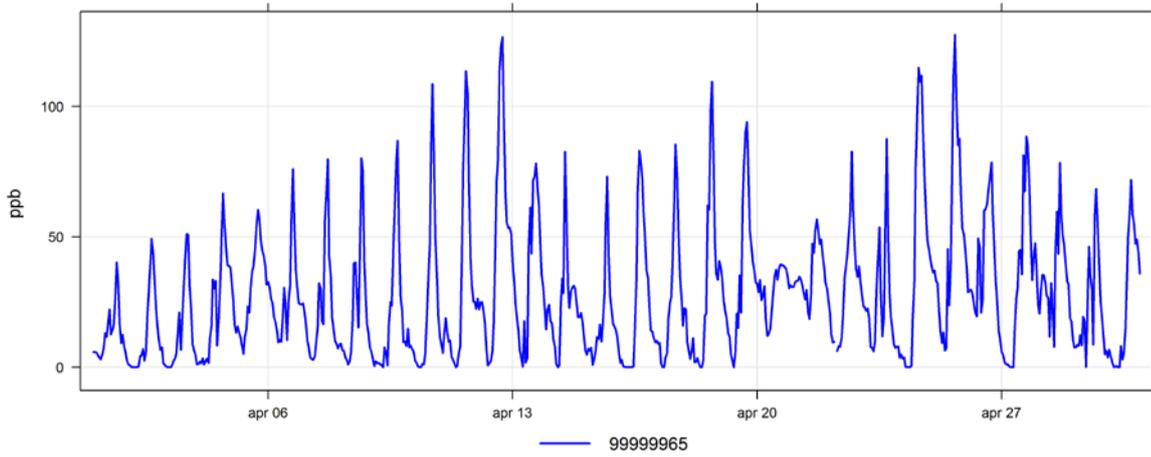
O<sub>3</sub> Atmotrack



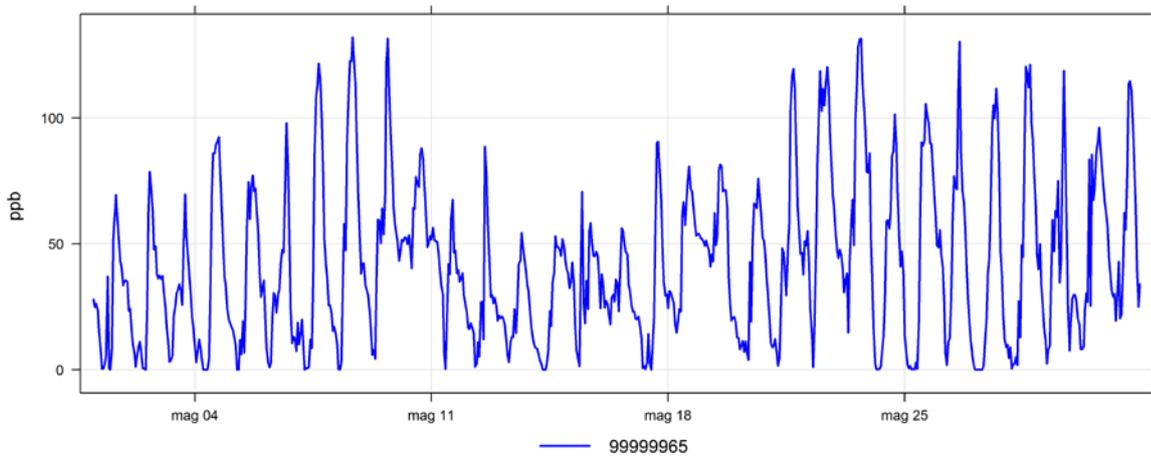
O<sub>3</sub> Atmotrack



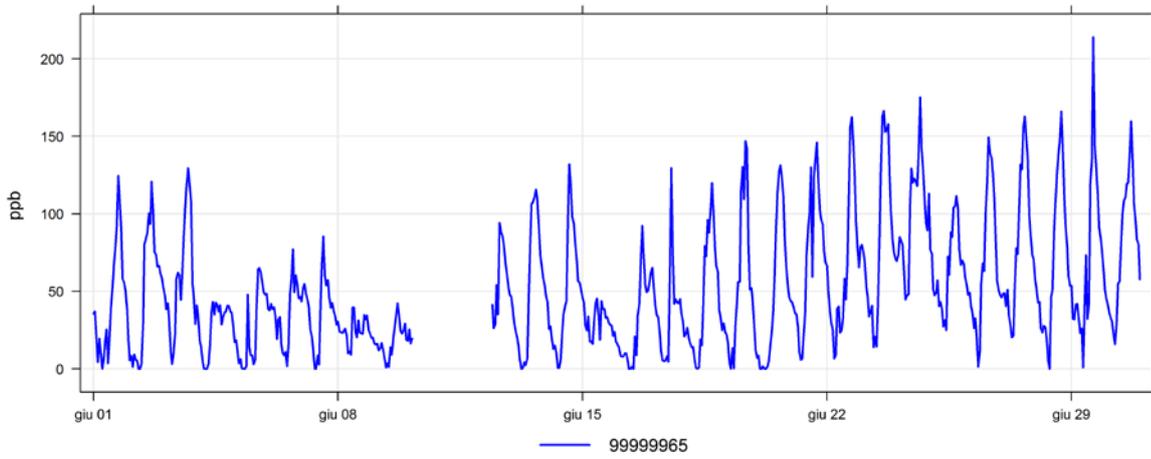
O<sub>3</sub> Atmotrack



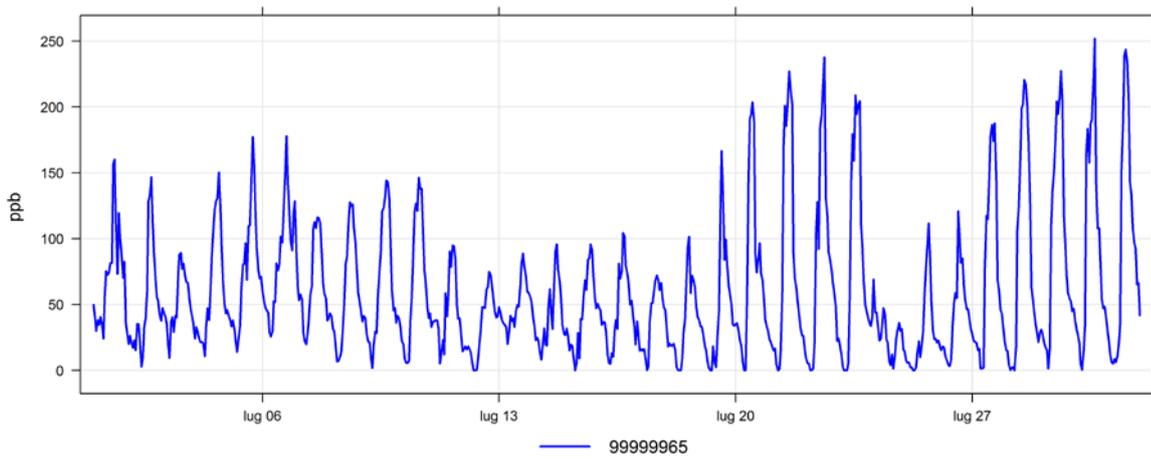
O<sub>3</sub> Atmotrack



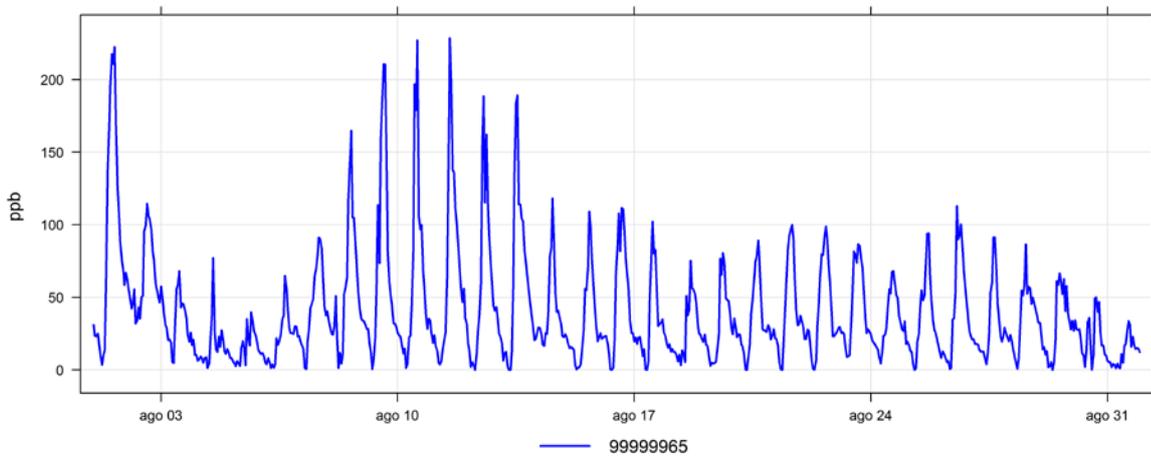
O<sub>3</sub> Atmotrack



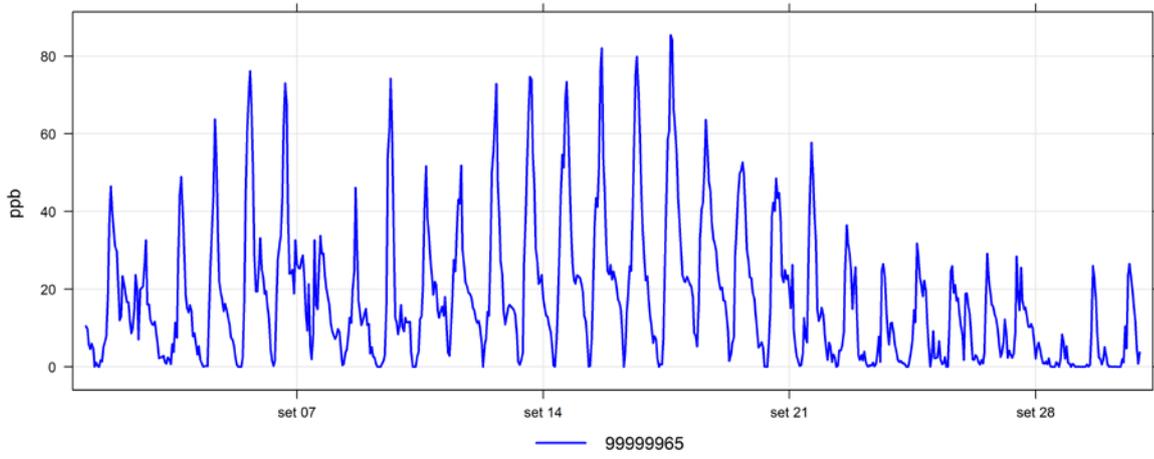
O<sub>3</sub> Atmotrack



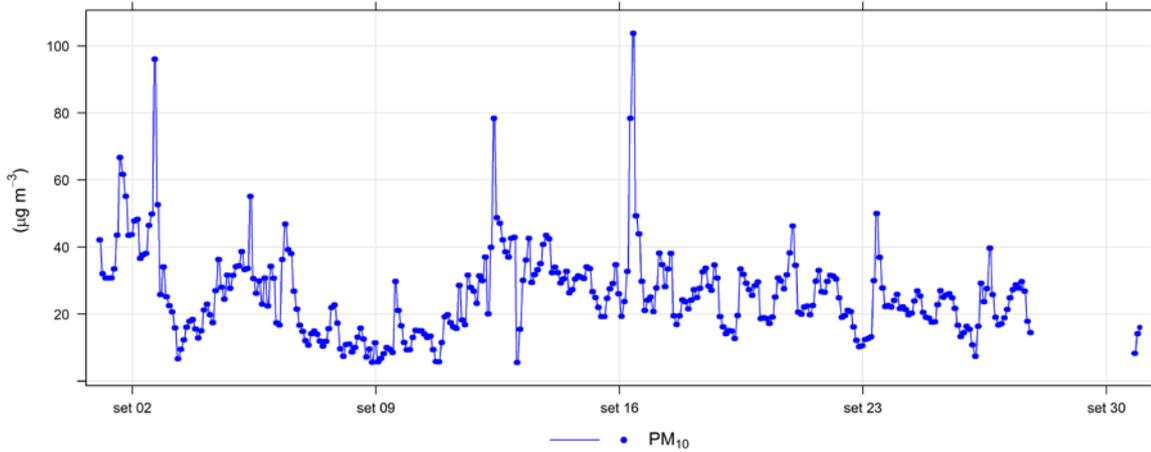
O<sub>3</sub> Atmotrack



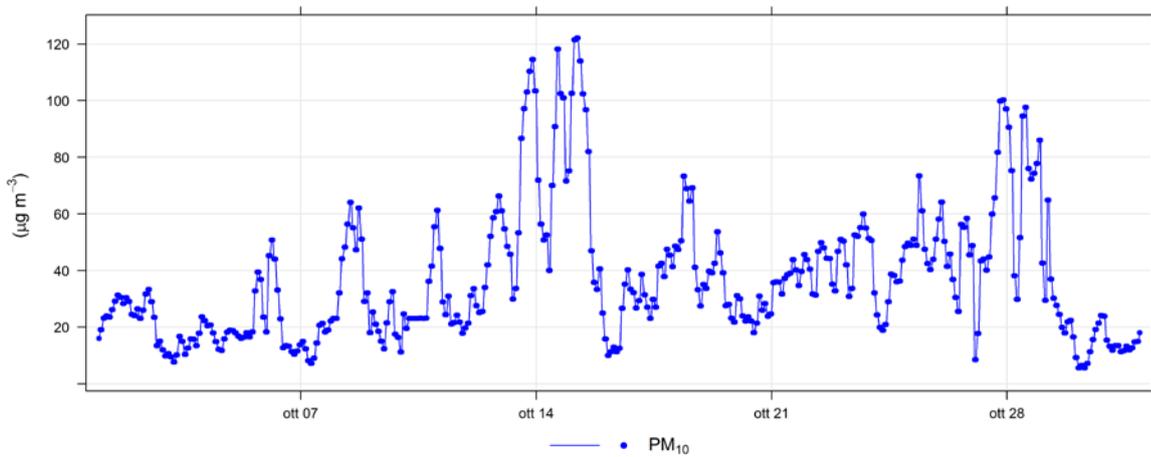
O<sub>3</sub> Atmotrack



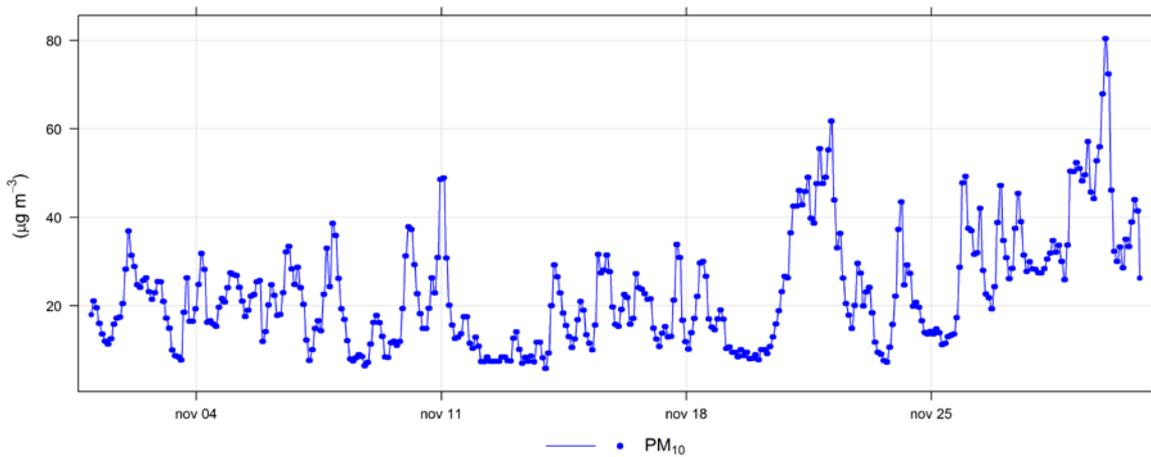
PM<sub>10</sub> misurato EZI



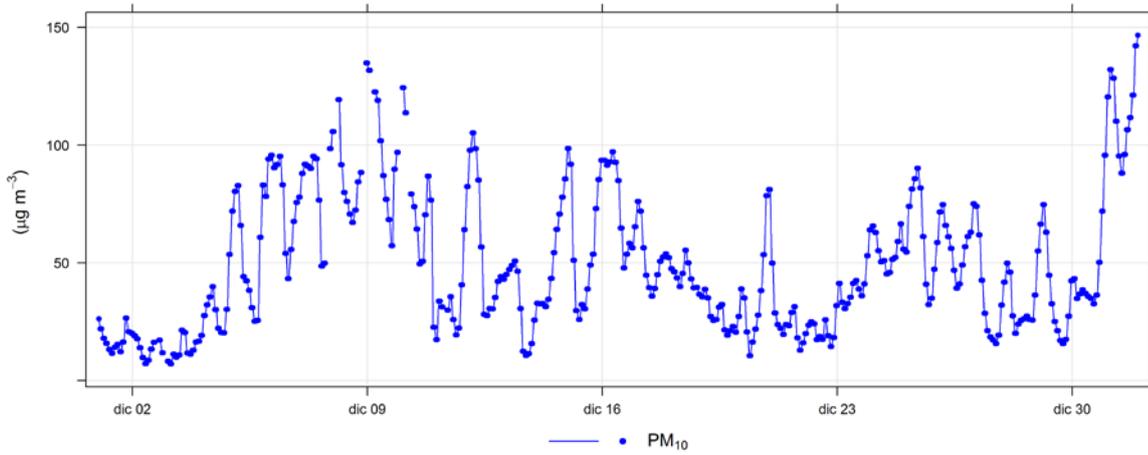
PM<sub>10</sub> misurato EZI



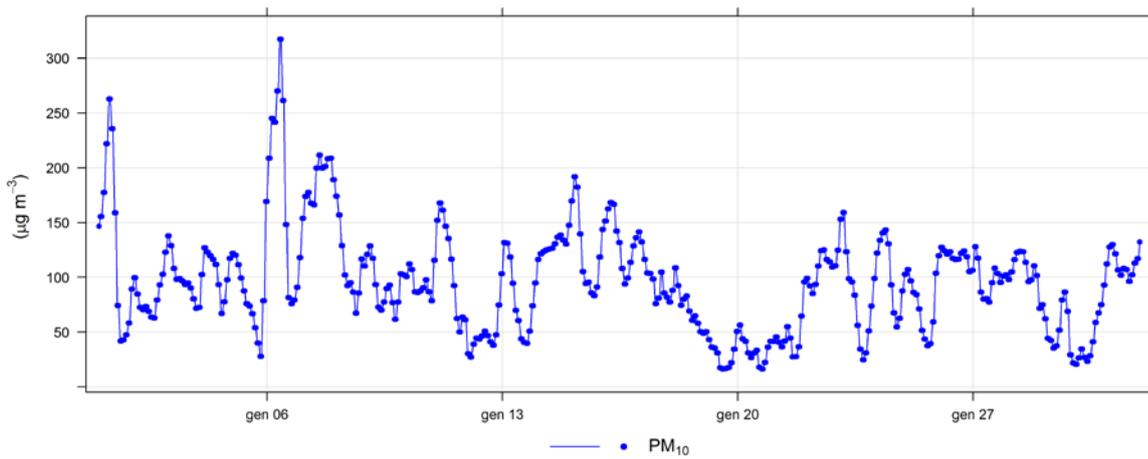
PM<sub>10</sub> misurato EZI



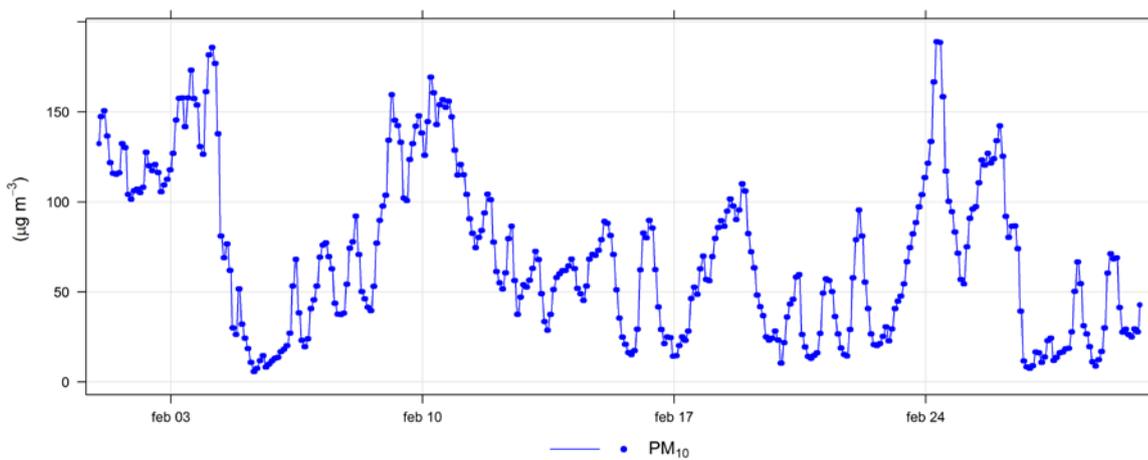
PM<sub>10</sub> misurato EZI



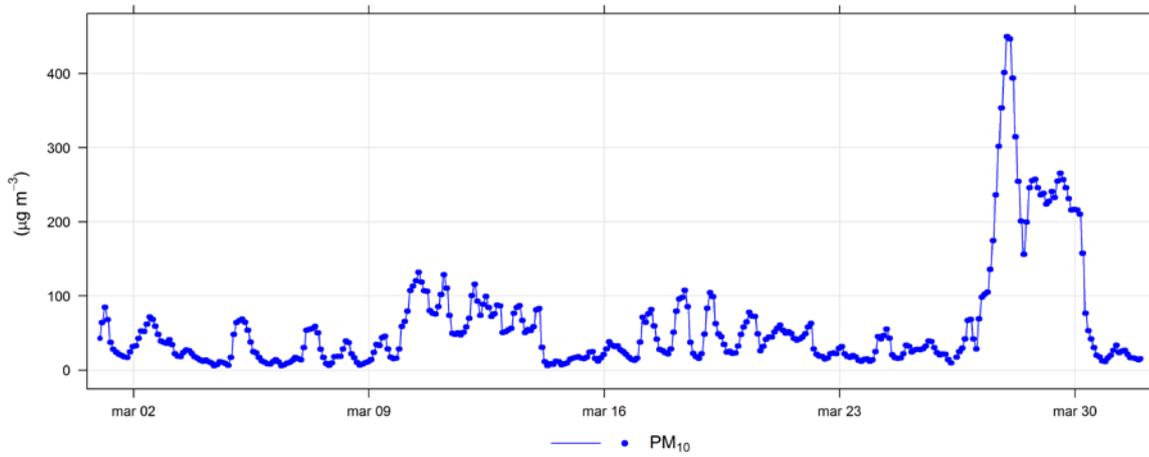
PM<sub>10</sub> misurato EZI



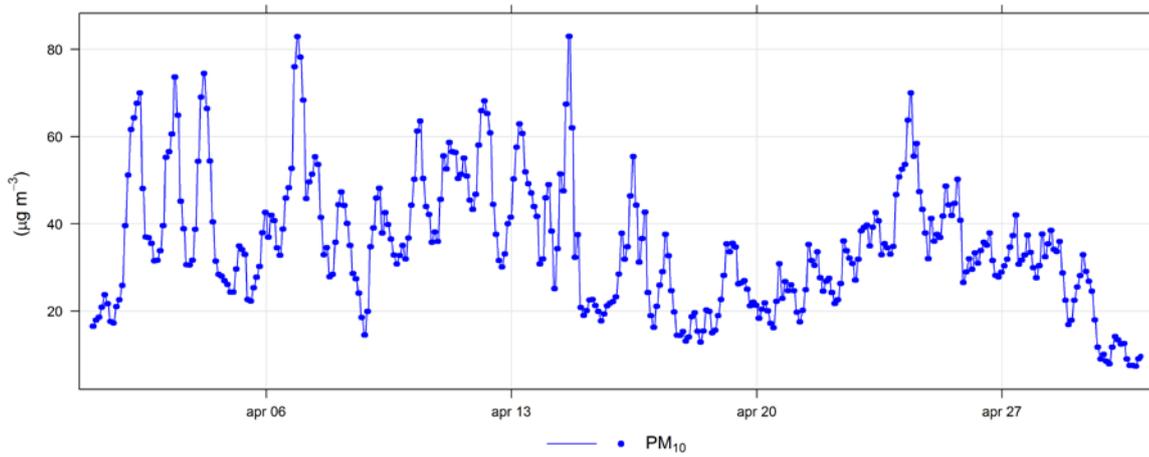
PM<sub>10</sub> misurato EZI



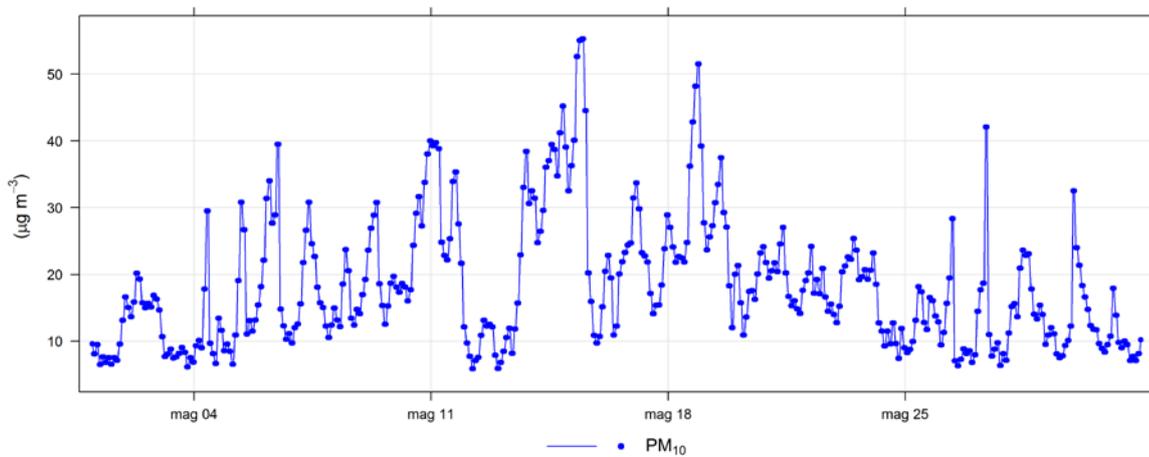
PM<sub>10</sub> misurato EZI



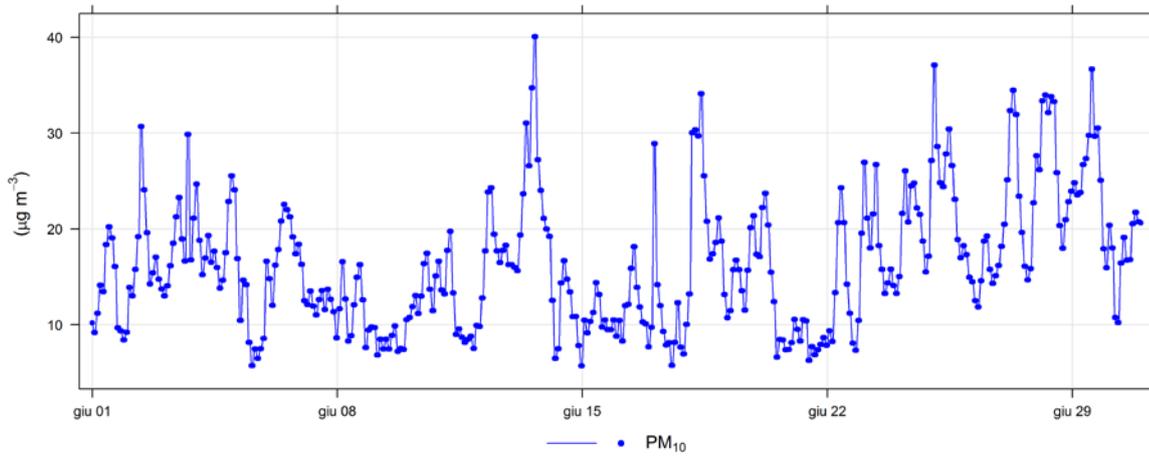
PM<sub>10</sub> misurato EZI



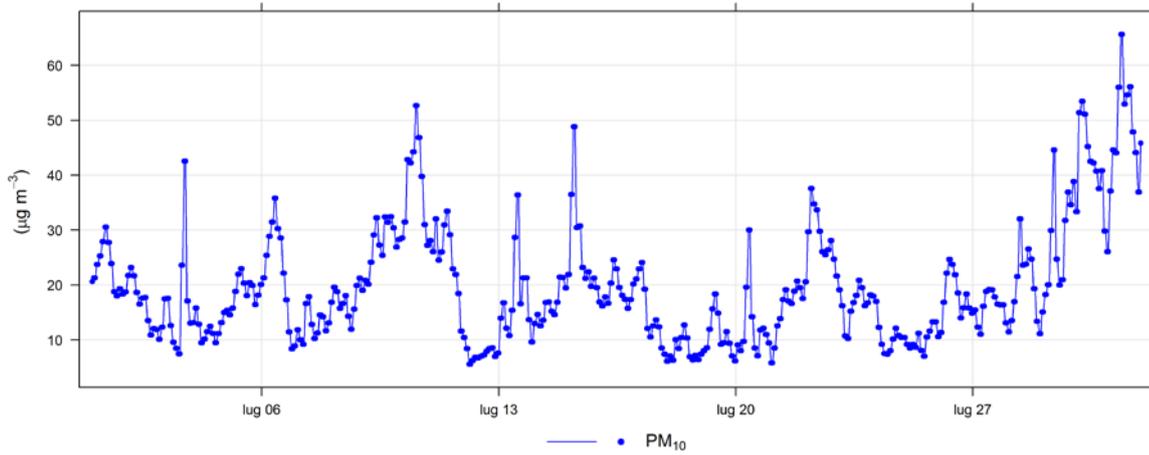
PM<sub>10</sub> misurato EZI



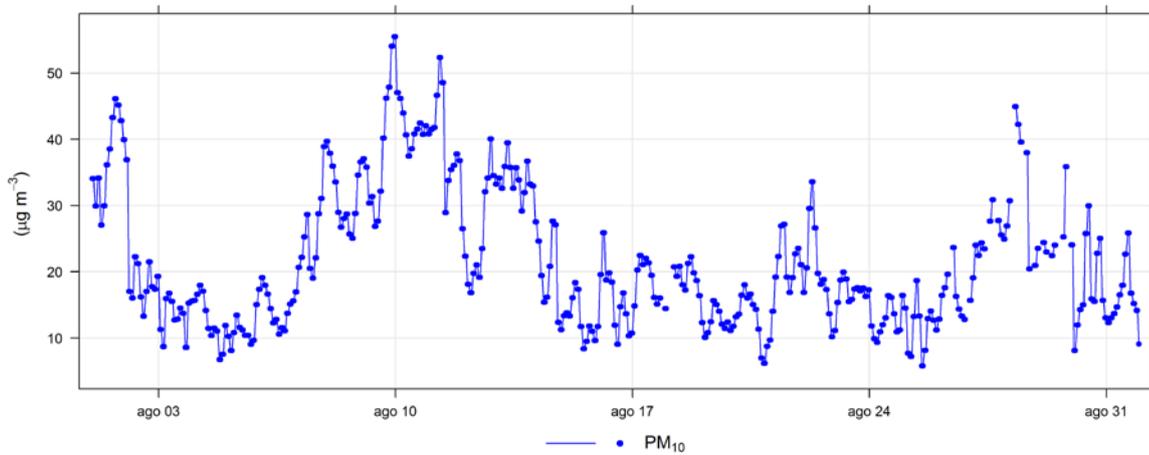
PM<sub>10</sub> misurato EZI



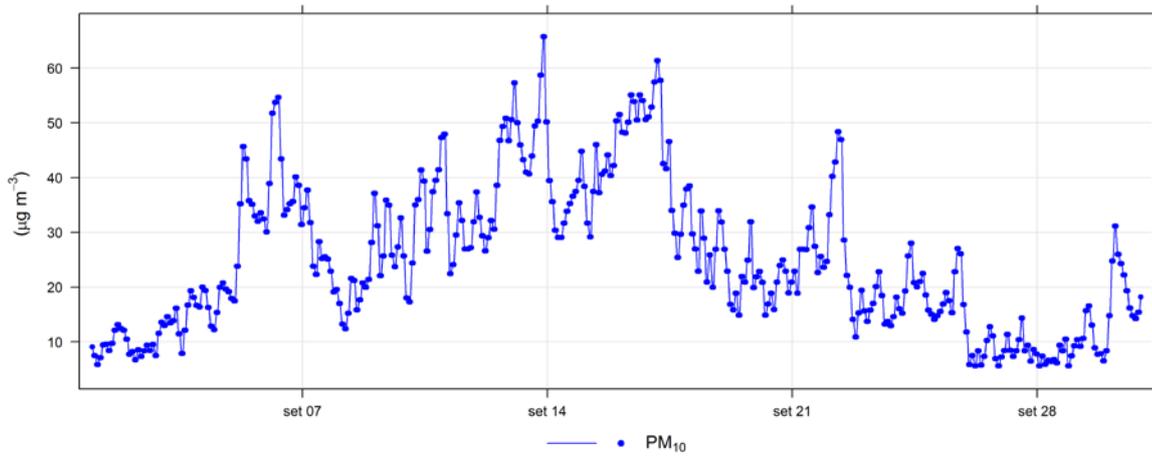
PM<sub>10</sub> misurato EZI



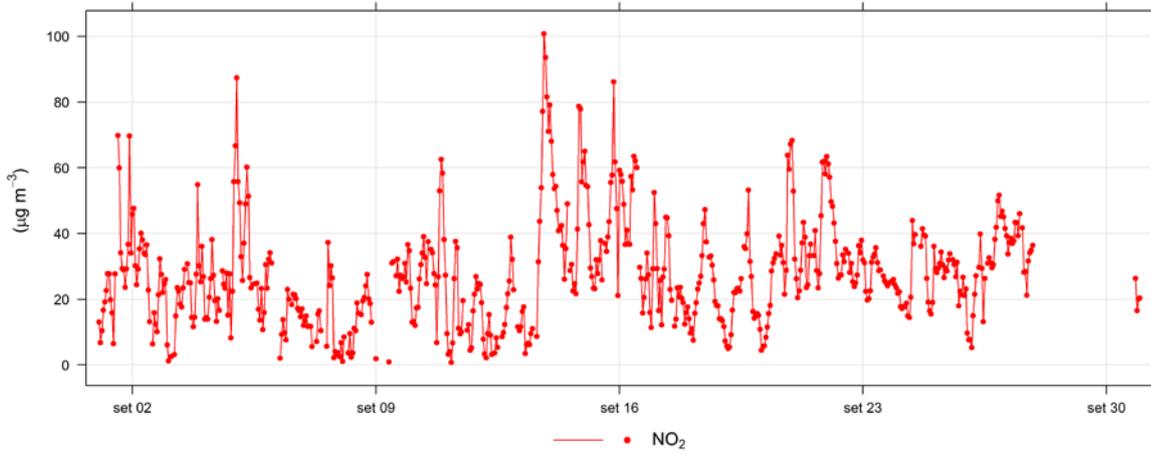
PM<sub>10</sub> misurato EZI



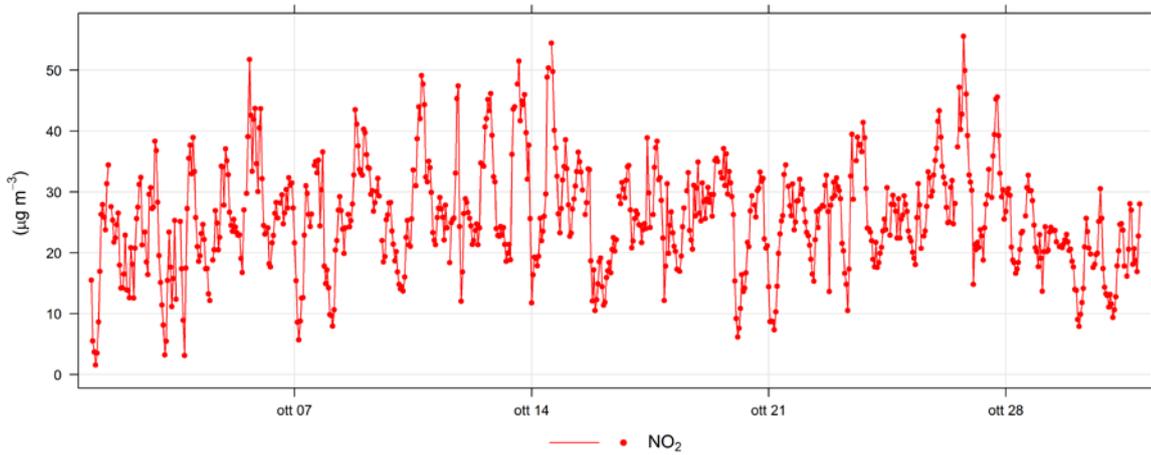
PM<sub>10</sub> misurato EZI



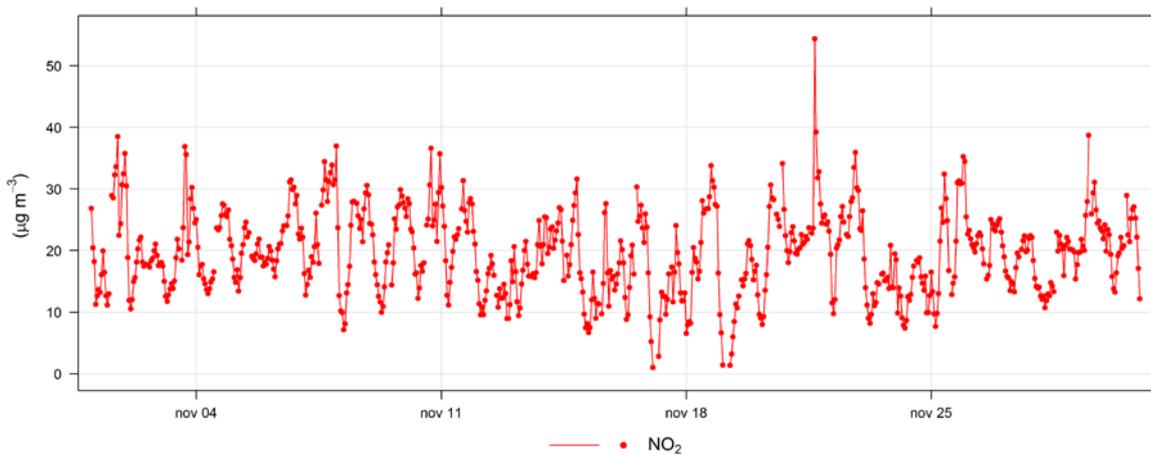
NO<sub>2</sub> misurato EZI



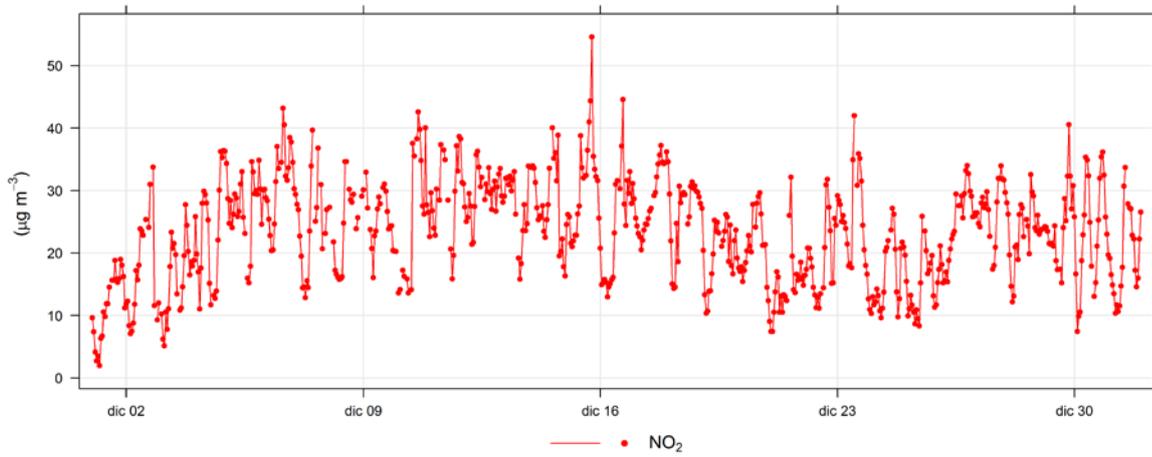
NO<sub>2</sub> misurato EZI



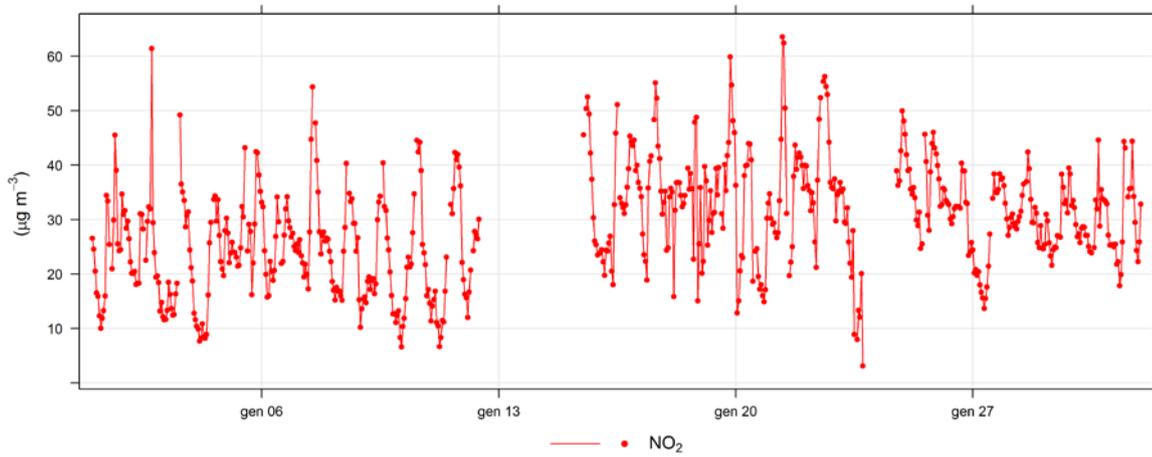
NO<sub>2</sub> misurato EZI



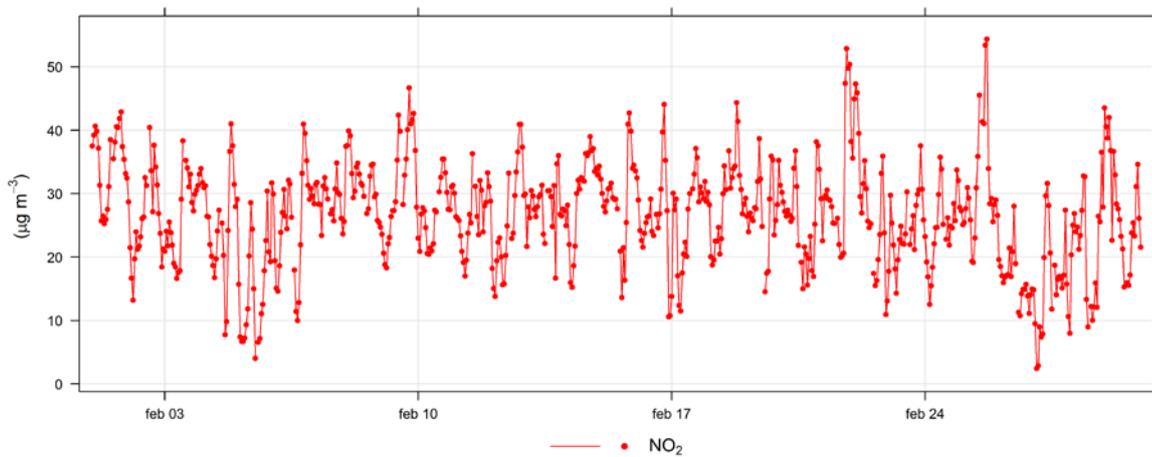
NO<sub>2</sub> misurato EZI



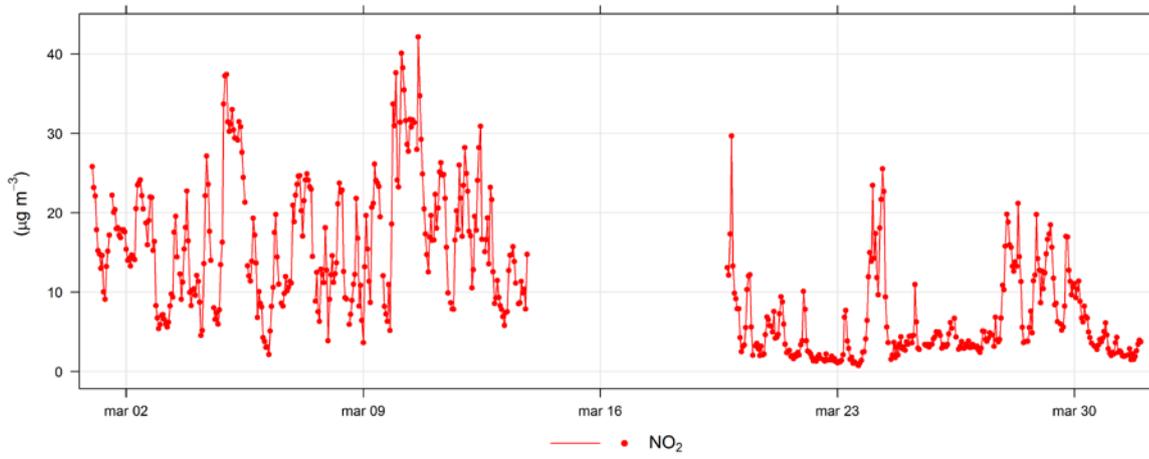
NO<sub>2</sub> ripulito EZI



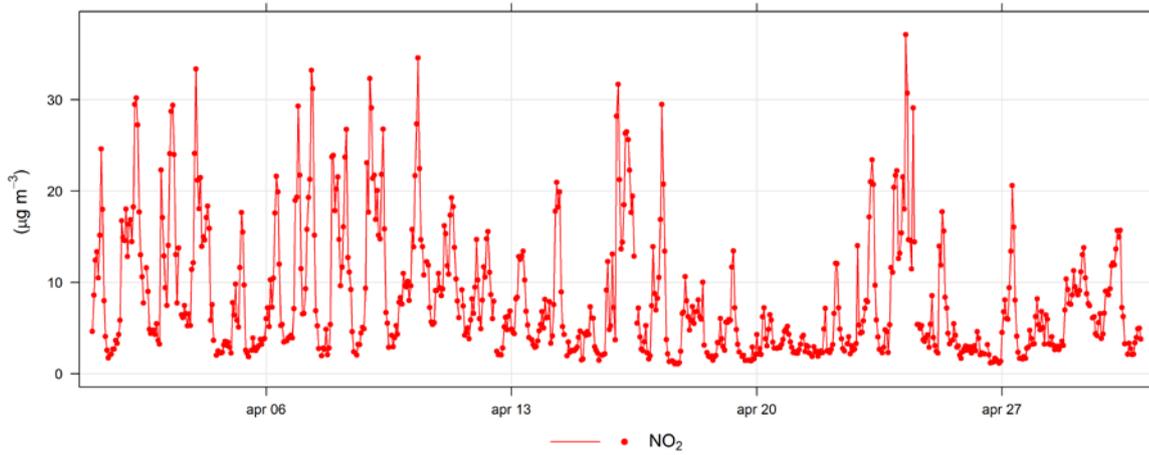
NO<sub>2</sub> misurato EZI



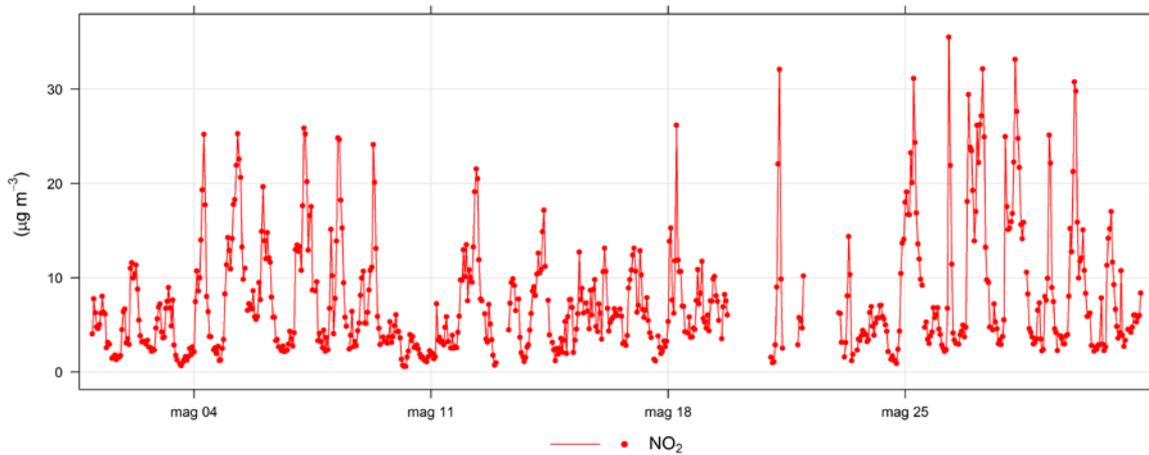
NO<sub>2</sub> misurato EZI



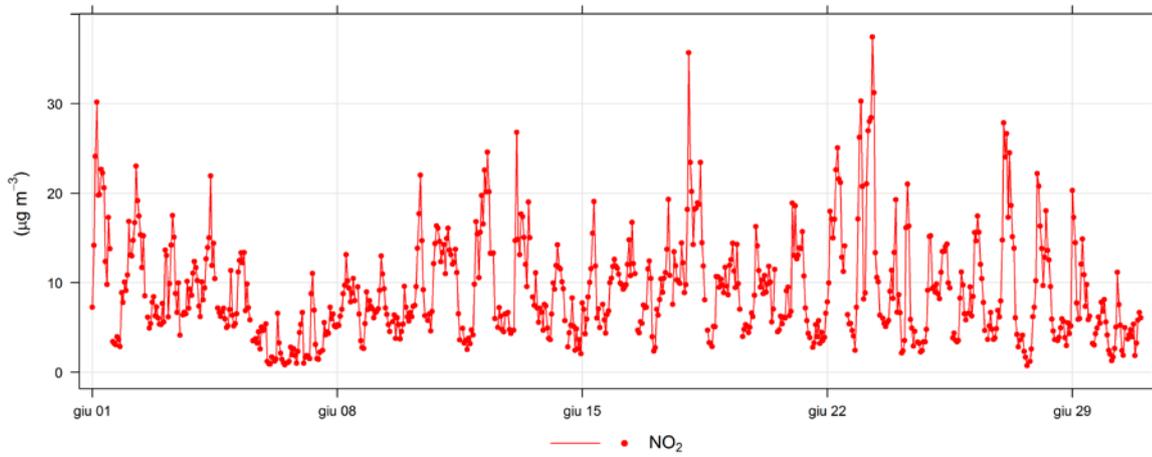
NO<sub>2</sub> misurato EZI



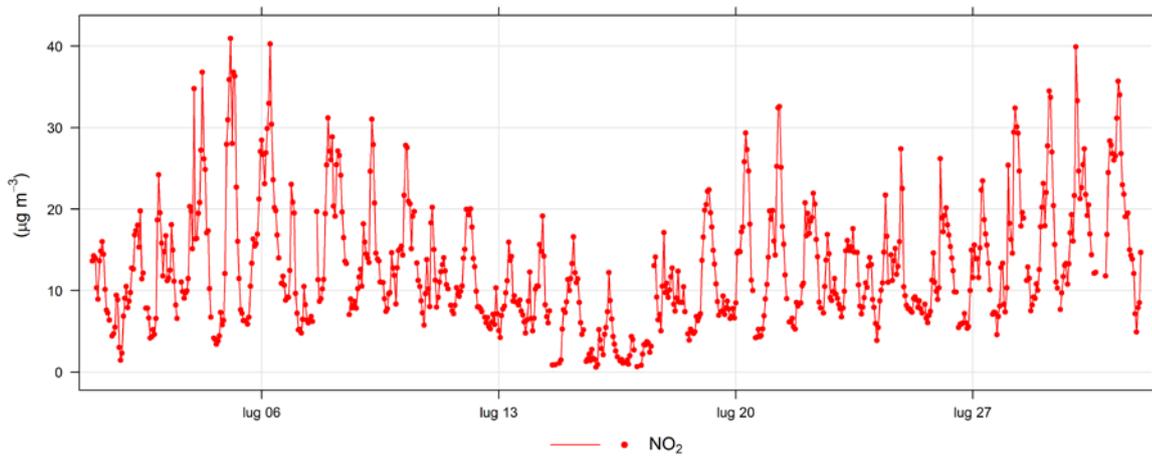
NO<sub>2</sub> misurato EZI



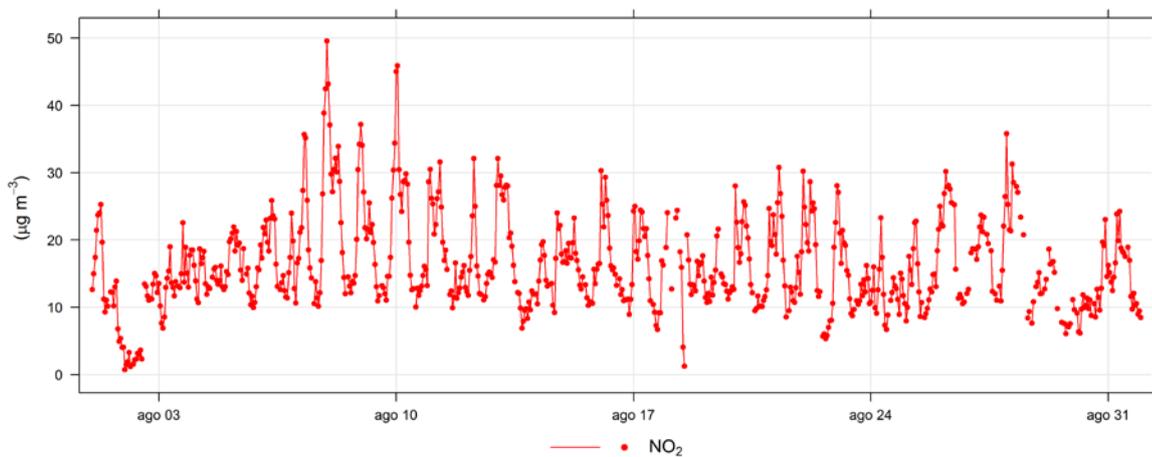
NO<sub>2</sub> misurato EZI



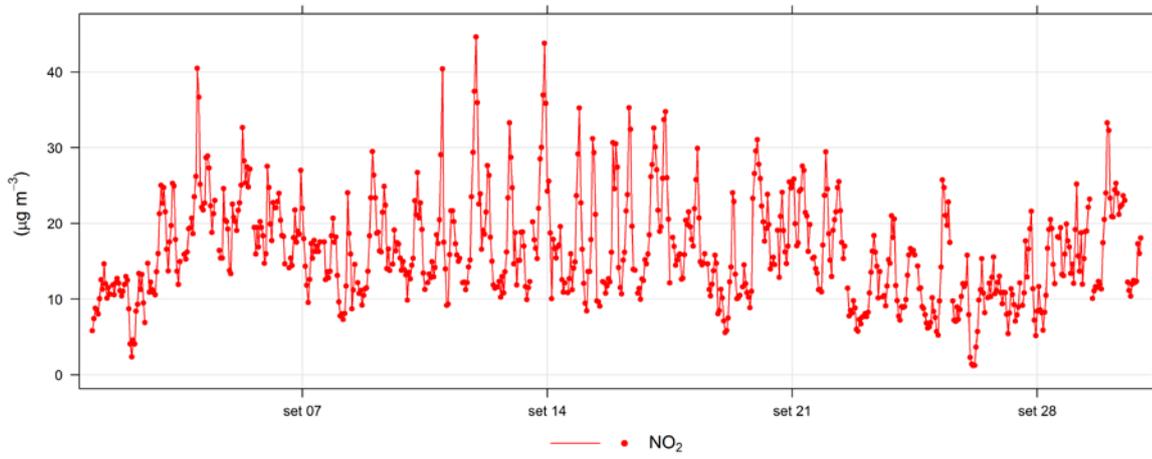
NO<sub>2</sub> misurato EZI



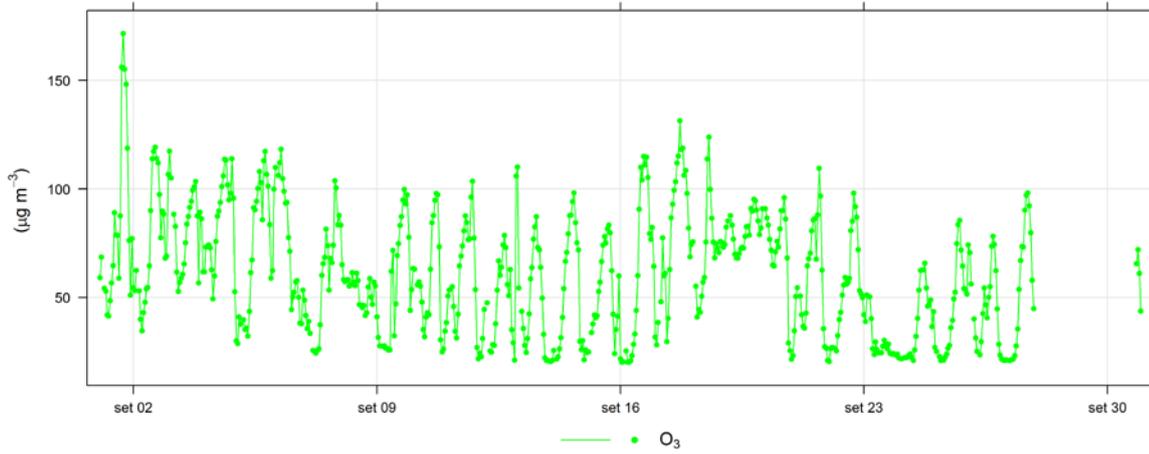
NO<sub>2</sub> misurato EZI



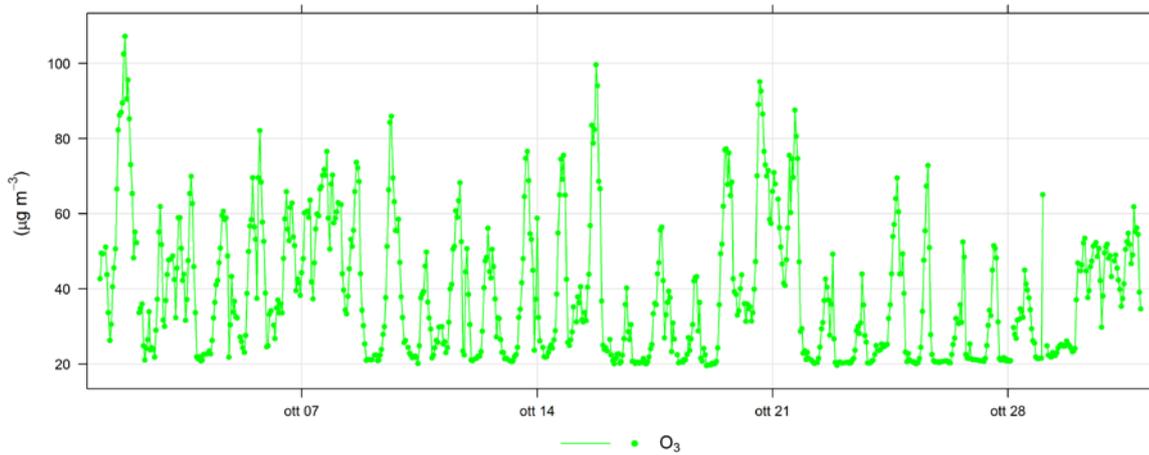
NO<sub>2</sub> misurato EZI



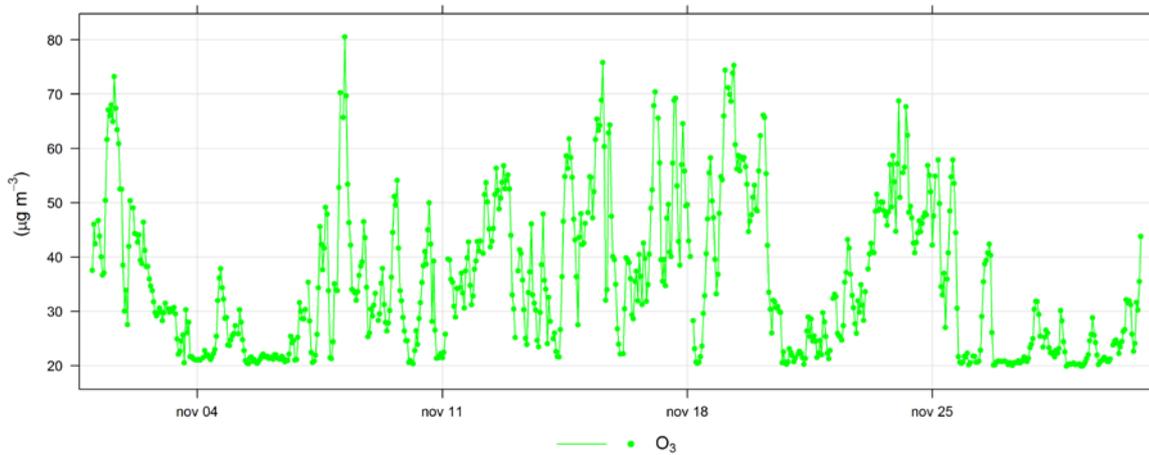
O<sub>3</sub> misurato EZI



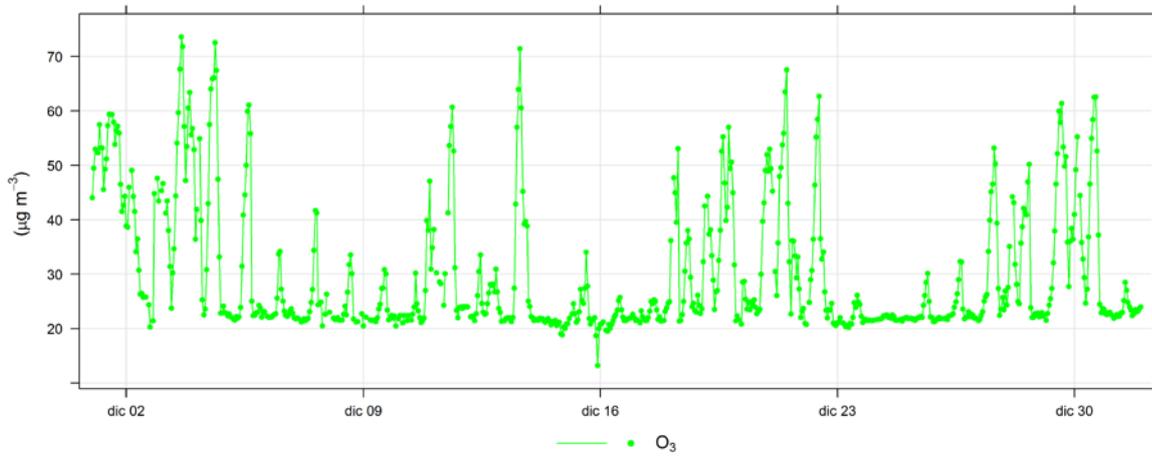
O<sub>3</sub> misurato EZI



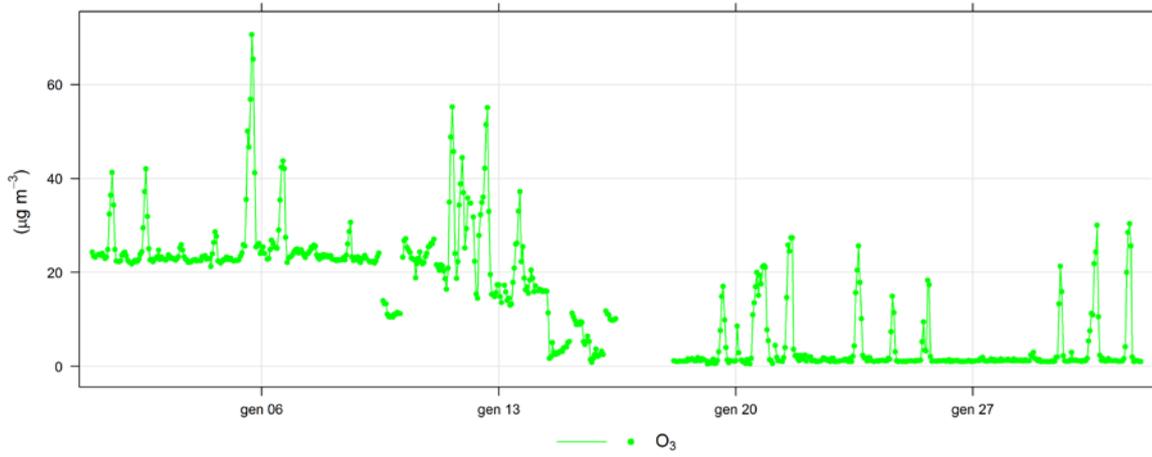
O<sub>3</sub> misurato EZI



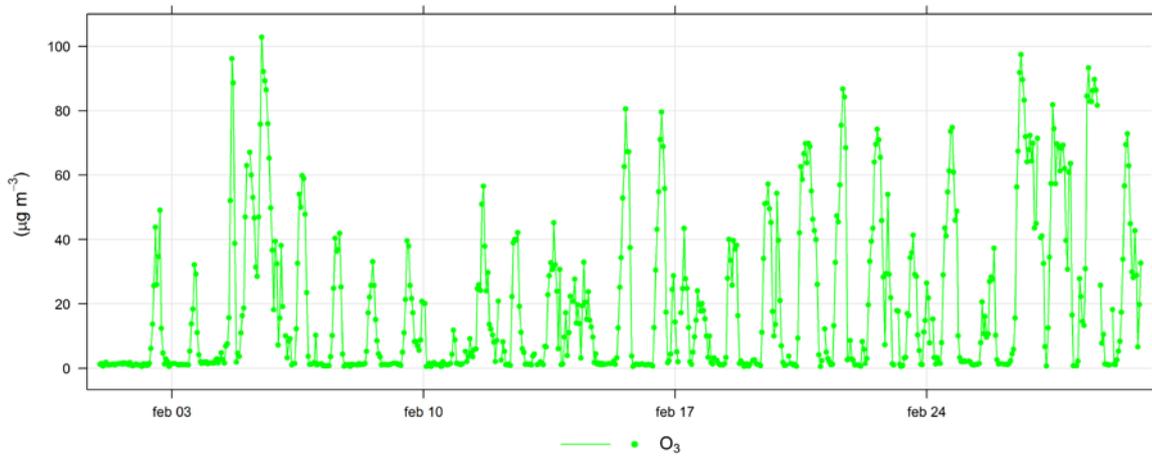
O<sub>3</sub> misurato EZI



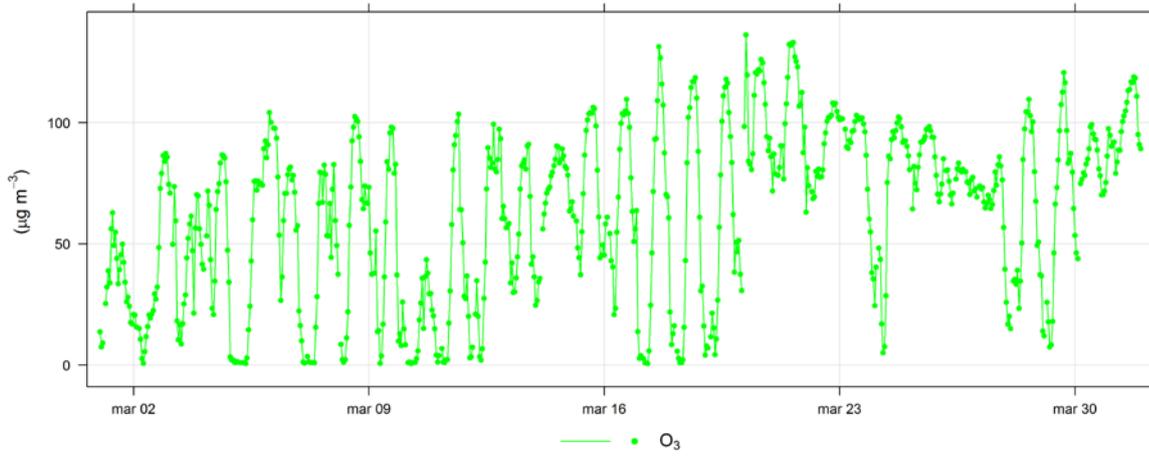
O<sub>3</sub> misurato EZI



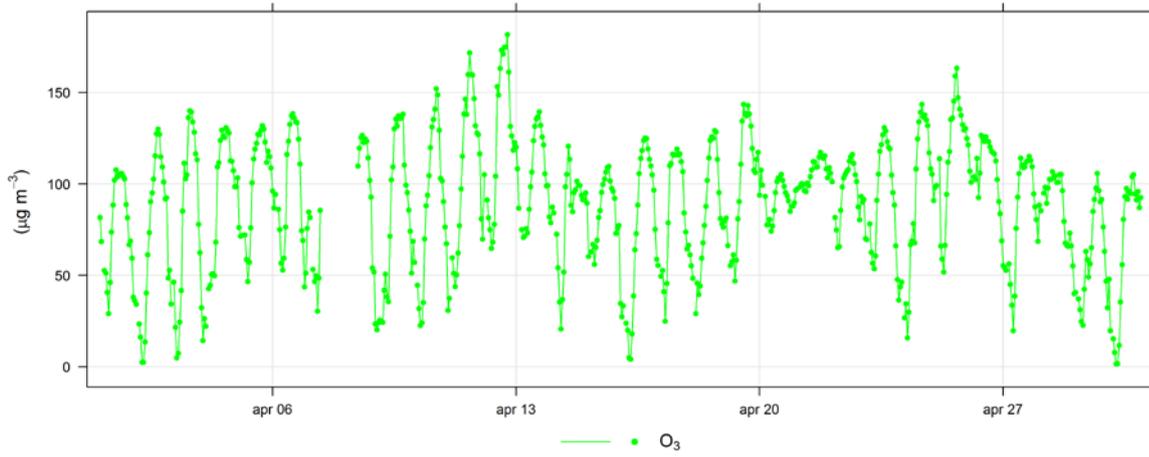
O<sub>3</sub> misurato EZI



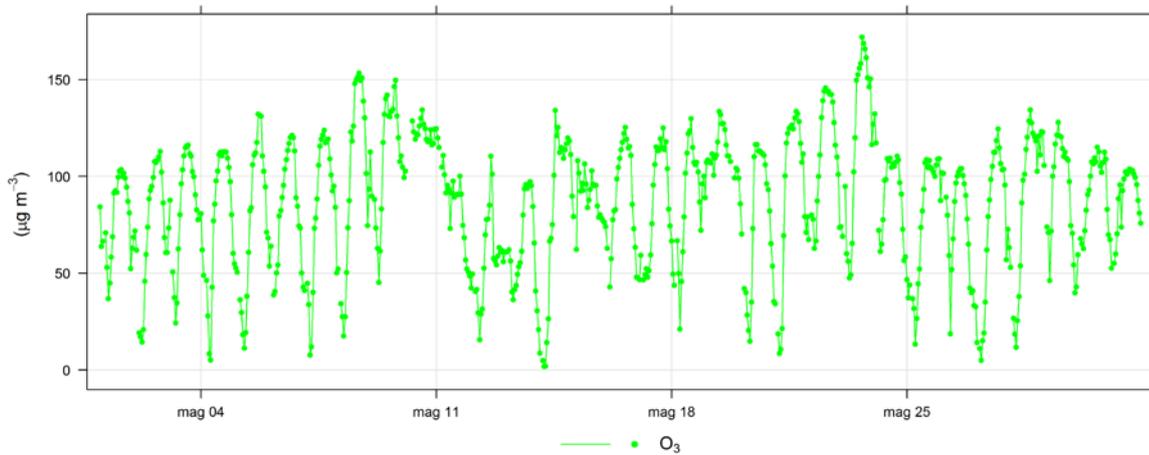
O<sub>3</sub> misurato EZI



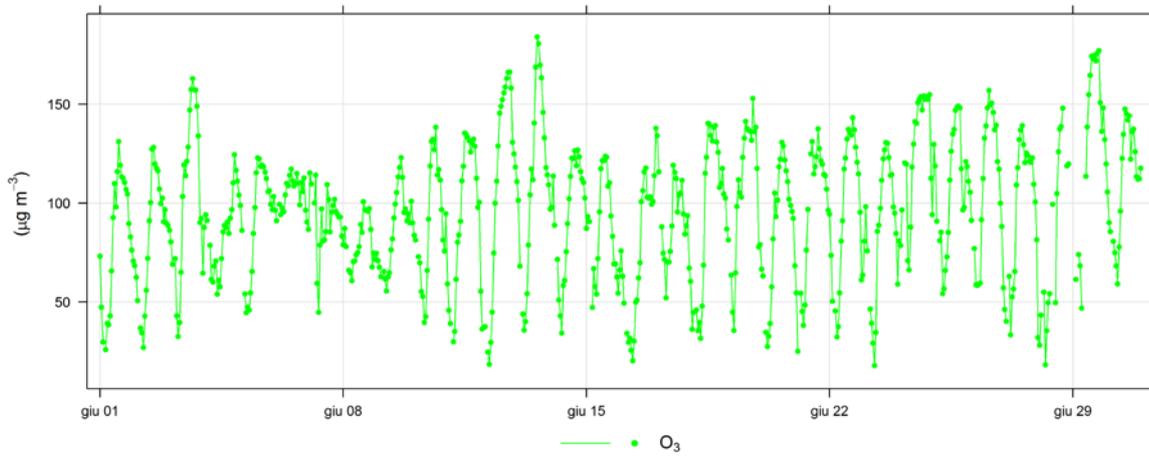
O<sub>3</sub> misurato EZI



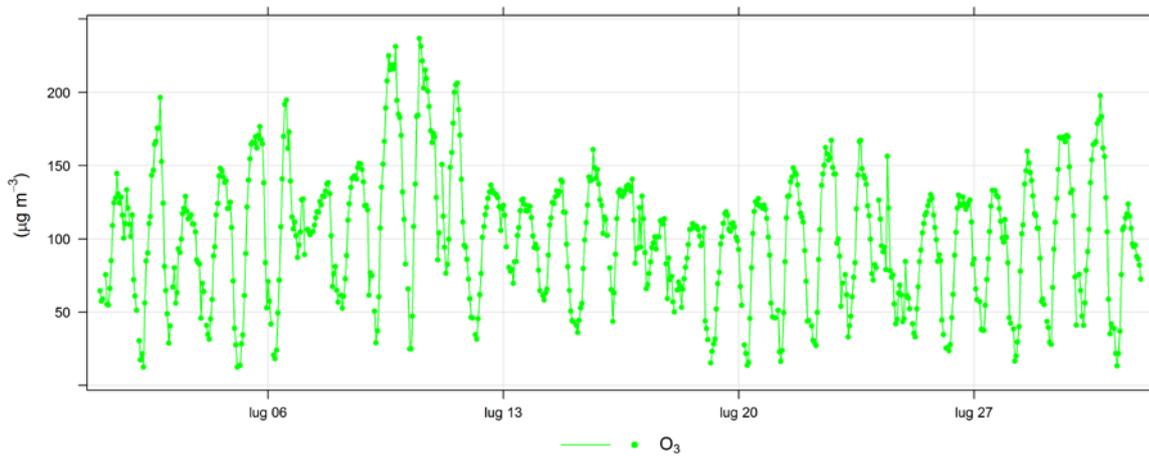
O<sub>3</sub> misurato EZI



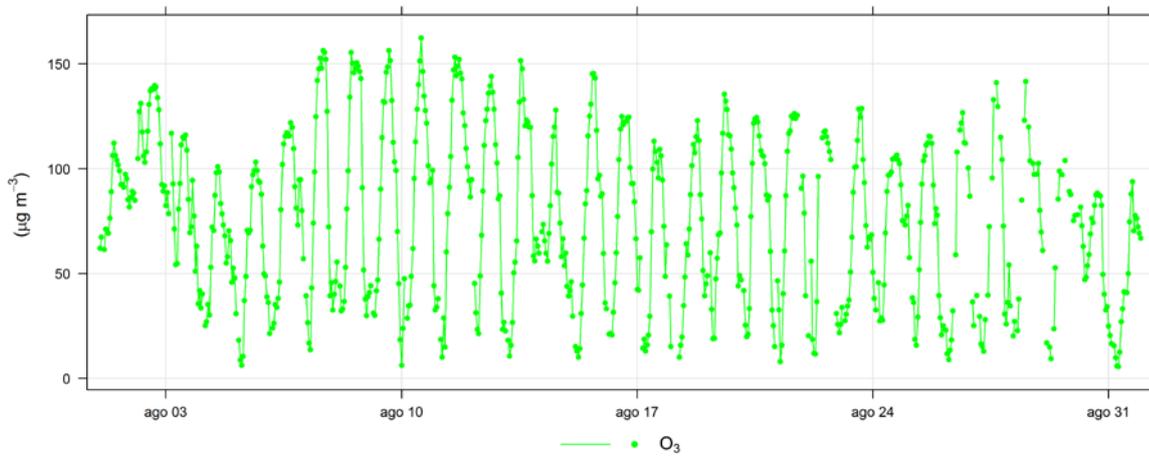
O<sub>3</sub> misurato EZI



O<sub>3</sub> misurato EZI



O<sub>3</sub> misurato EZI



O<sub>3</sub> misurato EZI

