Sviluppo di una rete di sensori elettrochimici per il monitoraggio dell'inquinamento da biossido di azoto causato dall'autostrada del Brennero

Introduzione

L'utilizzo di sensori innovativi per le misure di gualità dell'aria è ampiamente aumentato negli ultimi anni. Infatti, grazie al costo contenuto, essi permettono un campionamento spaziale più esteso rispetto alle stazioni di misura tradizionali, caratteristica che risulta essere di fondamentale importanza nel monitoraggio ambientale. Tuttavia, a causa dell'accuratezza inferiore rispetto alle stazioni tradizionali, dell'alta sensibilità a fattori esterni quali temperatura ed umidità e della possibile deriva/degradazione strumentale, il loro utilizzo ha generato diversi interrogativi nella comunità scientifica [1-2].

Qui vengono presentati i risultati generati da un array di sensori innovativi per la misura di biossido di azoto a bordo dell'autostrada A22. La catena sensoristica (composta 10 sensori innovativi e 3 stazioni di riferimento) è stata sviluppata nell'ambito del progetto LIFE "BrenneLEC" [3], il cui scopo è l'implementazione di un corridoio a bassa emissione ("low emission corridor", LEC) per l'autostrada del Brennero, sede del più elevato carico di traffico dell'arco alpino.

Un'approfondita analisi dei sensori innovativi per la misura di NO, presenti sul mercato ha condotto alla scelta dei sensori elettrochimici AirQino (AQ) [4], sviluppati da IBIMET-CNR.

La Figura e la Tabella seguenti mostrano la posizione degli AQ e delle stazioni di riferimento che sono stati posizionati in un tratto di 60 km tra Egna e Rovereto Sud. Si noti che gli AQ sono etichettati con numeri progressivi e le stazioni di riferimenti (ML103, ML107 e BL164) con le posizione sulla A22 (in Km, come di consueto per le autostrade).



Tag	Location (km)	Carriageway	Eleva
AQ1	103.7	South	
AQ2	103.7	North	
AQ3	164.4	South	
AQ4	107.8	North	
AQ5	105.15	North	
AQ6	132.8	South	
AQ7	105.15	South	
AQ8	105.15	North	
AQ9	167.9	South	
AQ10	113.35	North	
ML103	103.7	South	
ML107	107.8	South	
BL164	164.4	South	3

L'autostrada attraversa la Val d'Adige, dove la diffusione degli inquinanti è strettamente connessa ai processi atmosferici tipici delle valli Alpine. In particolare si registrano frequenti ed intense inversioni termiche durante la notte e lo sviluppo di un caratteristico sistema di venti di valle durante la primavera e l'estate. Le concentrazioni maggiori di inquinanti sono attese nei mesi freddi a causa del ridotto mescolamento dovuto alla stratificazione stabile; d'altro canto i venti di valle (che tipicamente soffiano da Nord durante la notte, i.e. down-valley, e da Sud dalla tarda mattinata alla sera, i.e. up-valley) sono le principali forzanti del ciclo giornaliero dei livelli di concentrazione degli inquinanti. La direzione del vento è allineata con l'asse della valle; in primavera ed estate sia i venti down-valley che up-valley sono ben sviluppati, mentre durante l'inverno i primi sono dominanti a causa della radazione solare meno intensa [5-6]. La Figura sottostante si riferisce alle rose dei venti divise per stagione relative alla stazione di riferimento ML103.



Frequency of counts by wind direction (%)

Bibliografia

1. Karagulian, F.; Gerboles, M.; Barbiere, M.; Kotsev, A.; Lagler; F.,Borowiak; A.. Review of sensors for air quality monitoring. In J.R.C. Publications Office of the European Union Luxembourg, 2019. 2. Spinelle, L.; Aleixandre, M.; Gerboles, M., Protocol of evaluation and calibration of low-cost gas sensors for the monitoring

of air pollution. In J.R.C. Publications Office of the European Union Luxembourg, 2013.

3. https://brennerlec.life/it/home 4. Gualtieri, G.; Camilli, F.; Cavaliere, A.; De Filippis, T.; Di Gennaro, F.; Di Lonardo, S.; Dini, F.; Gioli, B.; Matese, A.; Nunziati, W.; Rocchi, P.; Vagnoli, C.; Zaldei, A. et al. An integrated low-cost road traffic and air pollution monitoring platform to assess vehicles' air quality impact in urban areas. Transportation Research Procedia 2017, 27, 609–61

5. Falocchi, M.; Tirler, W.; Giovannini, L.; Tomasi, E.; Antonacci, G.; Zardi, D.. A dataset of tracer concentrations and meteorological observations from the Bolzano Tracer EXperiment (BTEX) to characterize pollutant dispersion processes in an Alpine valley. Earth System Science data 2020, 12, 277–291. 6. Giovannini, L.; Laiti, L.; Serafin, S.; Zardi, D. The thermally driven diurnal wind system of the Adige Valley in the Italian Alps.

Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society 2017, 143, 2389-2402. 7. Mijling, B., Jiang, Q., de Jonge, D., Bocconi, S. Field calibration of electrochemical NO 2 sensors in a citizen science

context. Atmos. Meas. Tech., 2018, 11, 1297–1312. 8. Perperoglou, A.; Sauerbrei, W.; Abrahamowicz, M.; Schmid, M. (2019). A review of spline function procedures in R. BMC

Medical Research Methodology, 2019,9, 19-46. 9. Breiman, L. Random forests. MachineLearning, 2001, 45, 5–32

10. Thunis, P.; Pederzoli, A.; Pernigotti, D. Performance criteria to evaluate air quality modeling applications. Atmospheric Environment, 2012, 59. 476–482. 11. Roberts-Semple, D.; Song, F.; Gao. Y. (2012). Seasonal characteristics of ambient nitrogen oxides and ground-level ozone

in metropolitan northeastern New Jersey. Atmospheric Pollution Research, 2012, 3, 247-257. 12. https://www.camera.it/parlam/leggi/deleghe/testi/10155dl.htm

<u>Bisignano, Andrea</u>1; Zardi, Dino1,2; Giovannini, Lorenzo1

¹Dipartimento di Ingegneria Civile, Ambientale e Meccanica, Università di Trento; ²C3A - Centro Agricoltura Alimenti Ambiente, Università di Trento

ation (m)

Calibrazione

Due campagne di calibrazione in campo sono state eseguite sui 10 sensori elettrochimici AQ. La prima, estiva, ha avuto luogo sul tetto di una stazione operativa di qualità dell'aria di APPA Trento, in un contesto suburbano. I 10 sensori AQ, adiacenti l'uno all'altro, hanno registrato i livelli di NO, durante l'ntero mese di Giugno 2018. La seconda, invernale, si è resa necessaria per testare i sensori in un range di condizioni meteorologiche il più ampio possibile (in particolare le condizioni di bassa temperatura ed alta umidità sono le più critiche per i sensori elettrochimici). In questo caso la calibrazione è stata eseguita nelle prime due settimane di Febbraio 2019 al km 103 dell'autostrada del Brennero, dove è installata la stazione di riferimento ML103 di APPA Bolzano. I dati di entrambe le calibrazioni, per un totale di 6 settimane, sono stati mediati su base oraria ed usati congiuntamente per trovare la miglior curva di calibrazione. Quattro differenti metodi matematici di calibrazioni sono stati testati: una Regressione Multivariata (MR), una Regressione Multivariata Temperatura dipendente (T-MR), un'interpolazione SPLine (SPL) e un algoritmo Random Forest (RF). I regressori utilizzati per il metodo MR sono potenze dei valori delle concentrazioni grezze di NO e di ozono e della temperatura interna [7], registrati dai sensori AQ. Il metodo T-MR è equivalente ad MR con la differenza che i coefficienti di calibrazione variano a seconda della temperatura interna registrata dai sensori innovativi. Il terzo metodo è un'interpolazione B-spline cubica [8] in cui sono state utlizzate le medesime variabili esplicative dei metodi MR. Infine è stato applicato un algoritmo Random Forest di Breiman [9] in cui sono stati considerati nuovamente gli stessi predittori utlizzati per gli altri metodi. La seguente tabella mostra le metriche statistiche utlizzate per valutare le performance di calibrazione dei metodi utilizzati [10] ed in particolare il coefficiente di correlazione (CORR), l'errore quadratico medio normalizzato (NSME) e la frazione di misure predittive comprese in un fattore due dalle osservazioni di riferimento (FAC2).

		CORR				NMSE				FAC2		
Tag	MR	T-MR	SPL	RF	MR	T-MR	SPL	RF	MR	T-MR	SPL	RF
AQ1	0.77	0.93	0.93	0.92	0.14	0.05	0.05	0.06	0.89	0.93	0.94	0.93
AQ2	0.84	0.89	0.95	0.93	0.10	0.07	0.04	0.05	0.93	0.96	0.97	0.97
AQ3	0.94	0.97	0.97	0.96	0.04	0.02	0.02	0.03	0.97	0.98	0.99	0.98
AQ4	0.95	0.96	0.97	0.96	0.04	0.03	0.02	0.03	0.97	0.98	0.98	0.97
AQ5	0.93	0.95	0.96	0.95	0.04	0.03	0.03	0.03	0.97	0.97	0.98	0.98
AQ6	0.61	0.89	0.94	0.94	0.21	0.07	0.04	0.04	0.81	0.95	0.98	0.97
AQ7	0.89	0.94	0.95	0.94	0.07	0.04	0.04	0.04	0.93	0.97	0.98	0.97
AQ8	0.87	0.89	0.94	0.93	0.08	0.07	0.04	0.05	0.94	0.96	0.97	0.97
AQ9	0.90	0.96	0.97	0.96	0.07	0.03	0.02	0.03	0.95	0.98	0.98	0.98
AQ10	0.89	0.92	0.94	0.93	0.07	0.05	0.04	0.04	0.94	0.96	0.97	0.97

modelli SPL e RF mostrano un alto CORR (sempre maggiore di 0.9). Il metodo T-MR migliora sensibilmente i valori di CORR ottenuti con MR, mostrando valori sempre maggiori di 0.9 e confermando l'efficacia di un approccio temperatura dipendente. Un comportamento simile si evince anche dagli indici NMSE e FAC2.

Una valutazione ulteriore dei metodi calibrazione viene mostrata attraverso gli scatterplot della Figura seguente. I punti blu e rossi rappresentano rispettivamente i dati da calibrazione invernale ed estiva. Le perfomance complessive dei quattro metodi sono soddisfacenti dato che quasi tutti i punti (più del 90%) si trovano entro un fattore due dalle osservazioni (le semirette tratteggiate rappresentano il FAC2). T-MR mostra nuovamente risultati affidabili, paragonabili a quelli di SPL ed RF e più accurati di quelli ottenuti dal metodo MR.



Sulla base delle metriche appena mostrate si può concludere che T-MR, SPL e RF presentano un'accuratezza simile (e maggiore di MR) nel riprodurre le misure da stazioni di riferimento. Data la semplicità rispetto ad SPL ed RF, T-MR è stato selezionato quale metodo idoneo per la calibrazione e verrà utlizzato per la successiva valutazione dei sensori AQ nel monitoraggio a lungo termine del biossido di azoto. Si noti infatti che lo scopo del progetto BrennerLEC è l'utilizzo di sensori innovativi a supporto dell'implementazione di politiche ambientali e la scelta del miglior compromesso tra accuratezza e sensibilità risulta fondamentale dal punto di vista operativo.

La validazione a lungo termine dei sensori innovativi, posizionati come nella mappa della colonna di sinistra, è stata eseguita durante un intero anno, da Marzo 2019 a Febbraio 2020. Una validazione così lunga è un caso molto raro in letteratura ed evidenzia l'ottima "durata di vita" dei sensori AQ. I medesimi indici statistici e scatterplot (non mostrati qui) presentati per la calibrazione sono stati eseguiti anche per l'intero periodo di validazione, rivelando un buon comportamento dei sensori e della loro calibrazione tramite metodo T-MR.

I livelli di NO, in prossimità di un'autostrada seguono cicli temporali strettamente legati al flusso di traffico. La seguente Figura mostra gli andamenti temporali (in particolare il ciclo diurno per ogni giorno della settimana, il giorno tipo, il ciclo annuale su base mensile, il ciclo settimanale su base giornaliera) dei valori misurati da AQ1, AQ2 ed ML103. Tutti e tre gli strumenti sono posizionati al Km 103.7, ma il sensore innovativo AQ1 e la stazione di riferimento ML103 sono posizionati in carreggiata Sud, mentre AQ2 in carreggiata Nord. L'area ombreggiata rappresenta un intervallo di confidenza pari al 95%.



La Figura conferma che AQ1 è in grado di ben riprodurre la variabilità ciclica del biossido di azoto alle differenti scale temporali. I cicli diurni e settimanli sono consistenti con la variazione dell flusso di traffico [11], mostrando i tipici picchi mattutini e serali compatibili con il numero di veicoli in A22, meno evidenti durante il weekend quando la circolazione dei veicoli pesanti è soggetta a restrizioni (si veda la Figura seguente). Come atteso, i trend annuali mostrano le concentrazioni più alte durante l'inverno. Il sensore AQ2, installato in carreggiata Nord, presenta picchi serali meno pronunciati. L'autostrada A22, al Km 103.7, è orientata da Sud Ovest a Nord Est. Di giorno i venti prevalenti sono di upvalley (da Sud) e quindi i sensori in carreggiata Nord sono sopravento rispetto alla sorgente con conseguente diminuizione locale delle concentrazioni misurate. La Figura mostra quindi sia la capacità degli AQ nel catturare i livelli di biossido di azoto e le sue variazioni che la stretta connessioni tra i processi atmosferici tipici della val d'Adige e la dispersione degli inguinanti.



progetto BrennerLEC.



Validazione

La seguente tabella mostra infine come le medie annuali misurate dai sensori innovativi e dalle stazioni di riferimento siano sempre superiori al limite di legge pari a 40 µg m⁻³ [12]. Questo risultato evidenzia l'importanza di politiche atte alla riduzione delle emissioni di biossido di azoto, come quelle implementate nel

/Station	NO ₂ concentration (μ g m ⁻³)
Q1	47.99
Q2	49.47
Q3	56.21
Q4	48.88
Q5	45.35
Q6	48.77
Q7	49.58
Q8	44.81
Q9	52.05
Q10	52.42
L103	51.61
L105	48.75
L164	53.31