



Università degli Studi della Basilicata

Dottorato di Ricerca in

**“INGEGNERIA PER L’INNOVAZIONE E LO SVILUPPO
SOSTENIBILE”**

TITOLO DELLA TESI

***“Tecnologie innovative per la qualità degli ambienti di
vita nei sistemi produttivi”***

***“Innovative technologies for the quality of living
environments in production systems”***

Settore Scientifico-Disciplinare

“FIS/06”

Coordinatrice del Dottorato

Prof.ssa Aurelia **SOLE**

Tutor

Prof. Guido **MASIELLO**

Dott.ssa Giulia **PAVESE**

Dottoranda

Dott.ssa Ing. **AGRESTI** Francesca

Ciclo **XXXV**

“A mia zia, perché in ogni mio gesto

In ogni mio respiro

C'è una parte di lei.”

ABSTRACT

Aerosols are airborne suspensions of solid or liquid particles with diameters between about 10^{-3} to 10^2 μm . These particles contribute to the Earth's radiation balance because they can scatter or absorb solar radiation and contribute to the cloud formation process, influencing their microphysical properties. Another great concern is human exposure to air pollution, especially in working places, where many people spend a lot of time. The inhomogeneity of the aerosol sources together with the short atmospheric residence time and the high variability of the aerosol properties in the atmosphere cause a great deal of uncertainty in the evaluation of the adverse effects on human health. The complexity of the aerosol problem means that no single type of observation or model is sufficient to predict the impact of aerosols on the Earth's radiation balance and human health. Synergistic measurements that combine multiple observation techniques such as chemical-physical properties are necessary to characterize aerosols in an adequate way.

The present work is divided into two parts: during the first part, the research activity was carried out by characterizing aerosol microphysical and optical properties, both indoor and outdoor, at the "Pintotecnico Srl" (<https://www.pintotecnico.com/>), a company specialized in the mechanical production of metal hydraulic components (aluminium, steel, cast iron) from bars or castings. The Pintotecnico Srl is located in the municipal area of Ginestra (40°.93' N, 15°.74' E, 620 m a.s.l.), Southern Italy. During the second part of the activity, the performance of low-cost sensors (LCS) for size distributions of atmospheric particulate matter was evaluated in an indoor environment, to test their feasibility of characterizing indoor air quality in productive living systems. This evaluation required the creation of a long-term dataset, which was carried out in a laboratory/office of the Institute of Methodologies for Environmental Analysis - National Research Council (IMAA-CNR), located in the industrial area of the municipality of Tito Scalo (40°.36' N, 15°.43' E, 750 m a.s.l.), Southern Italy.

More in detail, the first part of the present thesis describes the results obtained during a measurement campaign (February-July 2021) of aerosol number size distributions and equivalent black carbon (eBC), inside and outside a mechanical manufacturing plant, in Southern Italy. The area is a rural one surrounded by some towns with number of inhabitants ranging from 700 to 13000, hosting a cement plant and crossed by the road SP10, running very

close to the measurement site. This locality is located in the border area separating the western part, characterized by hills devoted to the cultivation of vines and olives, from the eastern part (northern region of Apulia called "Tavoliere"), where wheat is the most widespread crop. Sources of particulate matter could be, in addition to plant emissions, vehicular traffic on provincial road SP10, agricultural activities and domestic heating. The climate is affected by the proximity of the Apennine mountain range and can be considered continental, with long cold seasons and short warm seasons.

The measurements campaign was carried out using an optical particle sizer (OPS) 3330 TSI and two aethalometers AE33 by MAGEE. The instruments were located in an open space, close to a big door for loading/unloading of materials at approximately 35 m far from the Computerized Numerical Control (CNC) machines and the workbenches for manual products refining. The OPS instrument counts particles in 16 channels, with diameters ranging from 0.3 μm to 10 μm . This allows the estimation of the aerosols number size distributions with a time resolution of 5 min, at a flow rate of 2 l/min. The aethalometers operate at seven wavelengths ($\lambda = 370, 470, 520, 590, 660, 880, 950$ nm). The eBC concentrations are estimated with a time resolution of 1 min and a flow rate of 5 l/min by measuring the light attenuation due to the particles collected on a fiber quartz filter.

The same profile of numerical size distributions, both indoor and outdoor configurations, indicates the same sources but the indoor ones are characterized by higher values, especially in the fine aerosol range. A reduction of indoor particles number concentration over the whole size range is observed throughout the weekend, suggesting manufacturing activities as one of the sources. The temporal trends (hourly and daily averages) of outdoor NC_1 and NC_{1-10} , that is the "*fine*" and "*coarse*" fraction, in general did not show any cyclicity, even if the analysis of the weekly cycles of NC_1 showed an increase in concentrations during the night, probably due to the lowering of the boundary layer, since its dynamic is linked to the solar radiation. Moreover, for the NC_{1-10} fraction, the tendency to increase over the weekend was observed. The dimensional distributions corresponding to the days of maximum and minimum NC_1 and NC_{1-10} showed, as a common characteristic, a mode centred at 1.56 μm attributable to the resuspension of particulate matter. Thanks to the support of the NAAPS maps, the NC_1 and NC_{1-10} peak days (February, 24th and February, 27th), were verified to be affected by the transport of Saharan dust and smoke. Conversely, the days of minimum of NC_1 (April, 20th) and NC_{1-10}

(May, 20th) were not affected by any transport phenomena. The increase in the coarse fraction observed on May, 20th between 12:00 and 17:00 (GMT) is attributable to the movement of vehicles close to the company area. The days of April, 22th – April, 24th were also characterized, at night, by an increase in the coarse fraction which, as confirmed by the analysis of the back-trajectories and by the NAAPS and DREAM maps, is attributed to phenomena transport of Saharan dust.

Outdoor and indoor eBC data are highly correlated ($R^2 = 0.98$) suggesting the same sources: vehicular traffic, domestic heating, and agricultural waste burning (February–April) close to the Pintotecno area. In these months the outdoor Angstrom absorption exponent (AAE) was highly oscillating (0.64–1.62), with reduced oscillations (0.9–1.5) during warmer months. These last values, as supported by FIRMS fire data, suggest the influence of a diffuse cloud of aged smoke due to uncontrolled and extended wheat biomass burning, lasting about one month, in the nearby Apulia region. A good correlation between outdoor eBC and $NC_{1,}$ with $R^2 = 0.69$, confirms that eBC is one of the main aerosol components. The indoor correlation is lower ($R^2 = 0.57$) because the fine fraction composition depends also on the manufacturing operations. A value of $R^2 = 5 \cdot 10^{-5}$ between eBC and NC_{1-10} in the outdoor configuration suggests that the eBC measured outdoors is predominantly fresh due to the continuous wind blowing. In the indoor configuration $R^2 = 0.46$ could indicate that the airtightness indoor favours the aggregation of black carbon particles to coarser particle.

Scanning electron microscope (SEM-FEG, Zeiss SupraTM 40) analysis of outdoor and indoor spare internal filters of OPS shows the presence of metal particles indicating inside particles are being transported outside. Synergistic usage of number size distributions and eBC concentrations measurements have proven to be useful to characterize atmospheric particulate in a semi-rural area where a metal manufacturing plant is located. Apart from indoor sources, air quality inside the plant is affected by outdoor aerosol composition and, in some extent, the same happens the other way around.

In the second part of the research project, a characterization work was carried out on low-cost sensors (LCS) for size distribution measurements of environmental particulate matter, aimed at the implementation of these devices within productive life systems for air quality monitoring. While the majority of the existing literature highlights that low-cost sensors can indeed be a valuable additional tool to the list of commonly used instruments, it often highlights the poor

reliability of sensor measures. This implies that there are underlying reasons for inaccuracies in sensor measurements that have yet to be characterized. The second semi-rural site is influenced by local sources of anthropogenic aerosols due to the presence of the road E847, a commercial area and some small factories. This work describes the accuracy and reliability levels of low-cost sensors during a long-term (October 2021 – August 2022) measurement campaign of aerosol number size distributions. Evaluated sensors were two Sensirion SPS30, which work, like the OPS, with an optical technique. Specifically, the two LCS measure with a time resolution of 100 seconds, while the TSI 3330 acquires with a time resolution of 5 minutes but, for the objectives set, the hourly and daily time resolutions were deemed sufficient. Comparing the measurements obtained with the reference instrument, R^2 values were in the range 0.88-0.90, respectively, for the hourly and daily averages of the fine fraction concentrations. From the comparison on a seasonal basis, lower R^2 values are obtained for the cold season (October, 1st – April, 30th). The possible decrease in the reliability of the measurements of atmospheric particulate sensors in the cold season could be linked to high relative humidity values in the external environment. R^2 values always above 0.70, the threshold identified by the USA EPA (Environmental Protection Agency), indicate a good LCS performance. The slope values, equal to 1.014 for the hourly averages and 1.023 for the daily averages, fall within the range reported by Zimmerman, 2022 ($0.65 \leq m \leq 1.35$) as indicative, once again, of a good performance of the LCS.

The precision of the two LCSs was evaluated through the coefficient of variation (CV %) which, for both the hourly and daily averages, is equal to 2.982% and 2.207%. These values indicate good precision between the two LCSs in accordance with the EPA indications, which require a CV equal to 10% for monitoring mass concentrations of particulate matter. The results obtained in this work can provide useful indications for assessing air quality in complex environments such as productive life systems and consequently planning interventions aimed at improving the quality of the air itself and the health of workers.

INDICE

INTRODUZIONE	ix
CAPITOLO 1 - INTRODUZIONE ALL’AEROSOL ATMOSFERICO	14
1.1 AEROSOL ATMOSFERICO	14
1.1.1 SORGENTI DELL’AEROSOL ATMOSFERICO.....	15
1.1.2 MECCANISMI DI RIMOZIONE DELL’AEROSOL ATMOSFERICO	17
1.1.3 AEROSOL E TRASFERIMENTO RADIATIVO IN ATMOSFERA.....	18
1.1.4 DISTRIBUZIONI DIMENSIONALI DELL’AEROSOL ATMOSFERICO.....	22
1.2 AEROSOL CARBONIOSO	25
1.2.1 BLACK CARBON	26
1.2.2 EFFETTI DEL BC SUL BILANCIO RADIATIVO TERRESTRE	28
1.2.3 AEROSOL ORGANICO	30
1.3 AEROSOL INDOOR	31
1.4 AEROSOL INDUSTRIALI	33
CAPITOLO 2 - STRUMENTI E METODOLOGIE	36
2.1 CONTATORE OTTICO DI PARTICELLE	36
2.2 SENSORI LOW-COST	38
2.2.1 SENSIRION SEK-SPS30.....	39
2.3 ETALOMETRO	41
2.4 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE	44
2.5 STRUMENTI DI SUPPORTO E MODELLI PER L’INTERPRETAZIONE DEI DATI	46
2.5.1 STRUMENTI INFORMATICI PER L’ANALISI DATI	46
2.5.2 MODELLI ATMOSFERICI DI SUPPORTO ALL’ANALISI DEI DATI.....	46
CAPITOLO 3 - DESCRIZIONE E CARATTERIZZAZIONE ANEMOLOGICA DELL’ARIA IN PROSSIMITÀ DEL SITO	48
3.1 DESCRIZIONE DEL SITO “1”	48

3.1.1	CARATTERIZZAZIONE ANEMOLOGICA E DELLA CIRCOLAZIONE ATMOSFERICA NELL'AREA CIRCOSTANTE LA PINTOTECNO S.R.L.....	50
3.2	DESCRIZIONE DEL SITO "2"	55
CAPITOLO 4 - ANALISI DEI DATI SITO "1"		58
4.1	CAMPAGNA SPERIMENTALE	58
4.2	DISTRIBUZIONI E FRAZIONI DIMENSIONALI DELL'AEROSOL	58
4.2.1	MISURE OUTDOOR	58
4.2.2	MISURE INDOOR.....	66
4.2.3	CONFRONTO TRA LE MISURE OUTDOOR ED INDOOR.....	67
4.3	ANALISI DI eBC ED AAE OUTDOOR/INDOOR.....	70
4.4	CONFRONTO TRA NC ₁ , NC ₁₋₁₀ ed eBC.	78
4.5	INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI DI PARTICOLATO MEDIANTE POLAR PLOT	80
4.5.1	FRAZIONI DIMENSIONALI DELL'AEROSOL	80
4.6	ANALISI MORFOLOGICA E CHIMICA DELL'AEROSOL	83
CAPITOLO 5 – PERFORMANCE DEI SENSORI LOW-COST PER IL MONITORAGGIO DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO		86
5.1	CAMPAGNA SPERIMENTALE	86
5.1.1	PARAMETRI PER LA VALUTAZIONE DELLA PRESTAZIONE DEGLI LCS	86
5.1.2	CONFRONTO DEI DATASET DI MISURA	89
CONCLUSIONI		96
BIBLIOGRAFIA		104
PUBBLICAZIONI		120
RINGRAZIAMENTI		122

INTRODUZIONE

Negli ultimi anni si è sempre più sensibili ai fattori che influenzano la qualità dell'aria e, conseguentemente, la salute dell'uomo (Chang and Gershwin, 2004; Turiel, 2012; Tham et al., 2016; Tran et al., 2020; Mata et al., 2022). Uno dei componenti atmosferici che ha influenza sulla qualità dell'aria, e non solo, è il particolato atmosferico, o aerosol, che rappresenta l'insieme di particelle solide e liquide sospese in atmosfera, di dimensioni comprese tra 10^{-3} e 10^2 μm . Tali particelle contribuiscono al bilancio radiativo terrestre (IPCC, 2007; Fuzzi et al., 2015) perché possono diffondere o assorbire la radiazione solare e/o contribuire al processo di formazione delle nubi, influenzandone le proprietà microfisiche.

Il World Health Organization (WHO) stima 7 milioni di morti all'anno a causa dell'inquinamento atmosferico, con circa il 99% di persone che inalano aria con concentrazioni di inquinanti oltre i limiti fissati dallo stesso WHO (https://www.who.int/health-topics/air-pollution#tab=tab_1 ultimo accesso 25/11/2022). Tra gli inquinanti il particolato atmosferico rappresenta la causa principale dei problemi alla salute dell'uomo legati tra l'altro al suo potenziale ossidativo (Schraufnagel, 2020; Romano et al., 2020). Inoltre, come dimostrato da una vasta letteratura scientifica (Morawska et al., 2008, Steiner et al. 2016, Pope et al. 2020, Moreno et al., 2020), il tipo di sorgente emissiva determina le proprietà chimico-fisiche del particolato e quindi gli effetti avversi sulla salute dell'uomo.

Il particolato atmosferico, se classificato in base al diametro D , si distingue in PM_{10} o frazione *coarse* ($D \leq 10$ μm), $\text{PM}_{2.5}$ o frazione *fine* ($D \leq 2.5$ μm) e UFP o frazione *ultrafine* ($D \leq 0.1$ μm). Quest'ultime due frazioni possono essere particolarmente dannose per l'uomo perché hanno un'elevata capacità di penetrazione nell'apparato respiratorio, con una maggiore probabilità di raggiungere il sistema cardiocircolatorio per la frazione UFP (Löndahl et al., 2006). La concentrazione degli aerosol in atmosfera è legata alle sorgenti naturali ed antropiche. Nel primo caso rientrano l'erosione di suolo e rocce causata dagli agenti atmosferici, il moto ondoso del mare, gli incendi boschivi e l'attività vulcanica. Nel secondo caso le sorgenti più diffuse da

annoverare sono le attività industriali, il riscaldamento domestico, il traffico autoveicolare e i cantieri edili (demolizioni e movimento terra).

Alcune sorgenti, sia naturali che antropiche, legate a processi di combustione, sono caratterizzate dall'emissione di particolato carbonioso, o Black Carbon (BC), emesso come residuo di qualsiasi processo incompleto di combustione (Shresta et al., 2010). Il BC è contenuto principalmente nella frazione *fine* (PM_{2.5}) e per questo può essere inalato facilmente, veicolando, sulla sua superficie o al suo interno, molecole organiche e/o particelle di diversa natura (metalliche), con ulteriori effetti negativi sull'uomo. In un recente lavoro Yang et al., 2021 hanno osservato un'associazione positiva tra l'esposizione a lungo termine al BC ed un aumento del rischio di mortalità.

Nella valutazione dell'esposizione agli inquinanti bisogna tener conto del fatto che, in Paesi sviluppati, gran parte della popolazione trascorre tra l'80 % e il 90 % del proprio tempo (Sundell, 2004, Seguel et al., 2016) in ambienti confinati (residenze domestiche e ambienti di lavoro). Pertanto è diventato sempre più importante valutare la qualità dell'aria negli ambienti indoor. Molto diffusi sono gli studi che riguardano l'esposizione di soggetti fragili, come i bambini in ambito scolastico (Chatzidiakou et al., 2012; Chitra et al., 2018; Zhu et al., 2021; Sadrizadeh et al., 2022; Liu et al., 2022; Thoua et al., 2022). Per ciò che riguarda gli ambienti di lavoro, generalmente si stima l'esposizione alla massa di particolato inalabile, piuttosto che caratterizzarne le proprietà chimico-fisiche anche in relazione alle diverse frazioni dimensionali. Per esempio, Ehlich et al., 2007 hanno misurato PM₁₀, PM_{2.5} e PM_{1.0} in prossimità di diversi impianti industriali in Germania per stimare la frazione di particolato emessa insieme alle emissioni gassose. Questo lavoro ha evidenziato una stretta relazione tra le caratteristiche delle distribuzioni di particelle in massa misurate ed il tipo di processi industriali che le producono. In Noth et al., 2014, si sono studiate le emissioni di Total Particulate Matter (TPM) e di PM_{2.5} per valutare l'esposizione dei lavoratori in differenti reparti di un'industria per la lavorazione dell'alluminio in USA. Il risultato più rilevante è stata la maggiore concentrazione di TPM rilevata nell'area dedicata alle fonderie.

Solo di recente la valutazione della qualità dell'aria negli ambienti di lavoro, in termini di caratterizzazione microfisica del particolato emesso, ha ricevuto una maggiore attenzione, soprattutto grazie alla diffusione dell'additive manufacturing, o stampa 3D.

Questa tecnologia consente di realizzare strutture complesse in ambito industriale. In particolare, i processi che utilizzano polveri di metalli, associati ad alte temperature, portano alla formazione di particolato che ha effetti negativi sulla salute dei lavoratori. Una delle indicazioni riportate nel lavoro di review di Chen et al., 2020 raccomanda di non trascurare l'effetto dei processi di lavorazione sulle dimensioni delle particelle prodotte, suggerendo di studiare le distribuzioni dimensionali e la composizione chimica dell'aerosol. Nella valutazione della qualità dell'aria in ambienti indoor non bisogna trascurare l'effetto delle sorgenti esterne a causa, per esempio, di cattivi sistemi di ventilazione o di infiltrazione attraverso la struttura dell'edificio (Diapouli et al., 2011). Tra le componenti aerosoliche esterne, con alta probabilità di penetrazione indoor c'è il BC. Nello studio di Nezis et al., 2022 si analizza il legame tra le concentrazioni indoor e outdoor di PM_{2.5} e BC e la Sick Building Syndrome di alcuni impiegati in uffici pubblici di Atene. In questo caso si è visto che le impiegate avevano una probabilità maggiore di manifestare effetti legati alla sindrome. La crescente esigenza di monitorare la qualità dell'aria negli ambienti di lavoro implica un uso estensivo di strumentazione che dia informazioni con alta risoluzione temporale. Bisogna però tener presente che l'elevato costo della strumentazione di tipo scientifico può essere un freno alla adozione di buone pratiche per la salvaguardia ambientale. Per ovviare a questo problema, negli ultimi anni si sono diffusi diversi sensori low-cost (low-cost sensors, LCS) che, organizzati in reti, consentono la valutazione della qualità dell'aria, limitando l'investimento economico da parte del datore di lavoro (Wallace, & Hopke, 2021).

In tale contesto si inserisce il presente lavoro di tesi dedicato allo studio del particolato emesso in ambiente produttivo anche tramite l'utilizzo di tecnologie innovative. Il progetto di ricerca si suddivide in due fasi: durante la prima, l'attività di ricerca è stata svolta presso l'azienda "Pintotecnico Srl", specializzata nella produzione di componenti idrauliche mediante lavorazioni meccaniche di precisione. L'azienda è sita nel territorio comunale di Ginestra (40°.93' N, 15°.74' E, 620 m s.l.m.), posto nell'area vulcanica inattiva del Vulture.

La seconda parte delle attività è consistita nella valutazione in ambiente indoor delle prestazioni di sensori low-cost (LCS) per il particolato atmosferico, volta a verificarne la possibilità di utilizzo per la caratterizzazione della qualità dell'aria all'interno dei sistemi di vita produttivi. Tale valutazione ha richiesto la realizzazione di un dataset di lungo termine che è stata effettuata in

un laboratorio/ufficio dell'Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale - Consiglio Nazionale delle Ricerche (IMAA-CNR), sito nell'area industriale del comune di Tito Scalo (40°.36' N, 15°.43' E, 750 m s.l.m.).

Per ciò che attiene alla prima parte delle attività, un elemento caratterizzante lo studio svolto è dato dalla misura contemporanea di distribuzioni dimensionali in numero dell'aerosol e di equivalent Black Carbon (eBC), sia indoor che outdoor.

Le misure delle distribuzioni dimensionali in numero sono state effettuate mediante un contatore ottico di particelle (OPS TSI 3330) a 16 canali che consente di rilevare il particolato atmosferico di dimensioni comprese tra 0.3 μm e 10 μm . A differenza degli strumenti che misurano PM_{10} o $\text{PM}_{2.5}$, questo strumento seleziona le particelle in base ai loro diametri ottici equivalenti, offrendo la possibilità di ottenere direttamente le concentrazioni in numero e le distribuzioni numeriche nell'intervallo di variazione dei diametri sopra indicati. Per la stima della concentrazione della frazione carboniosa del particolato sono stati impiegati due etalometri prodotti dalla Magee, modello AE33. Anche in questo caso la misura è di tipo ottico, pertanto, piuttosto che parlare di Black Carbon (BC), si parla di equivalent Black Carbon (eBC). Contatore ottico ed etalometri consentono di effettuare misure con una elevata risoluzione temporale (anche di 1 minuto) ma, per gli obiettivi che ci si prefigge, una risoluzione temporale oraria è stata ritenuta idonea. Per completare la caratterizzazione delle particelle sia outdoor che indoor, il filtro interno dell'OPS è stato analizzato al microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo (SEM-FEG, Zeiss Supra™ 40).

L'attività sperimentale ha consentito di costruire un database contenente le distribuzioni dimensionali e le frazioni NC_1 "fine" e NC_{1-10} "coarse", sia outdoor che indoor per periodi diversi di acquisizione, e le concentrazioni di eBC ottenute simultaneamente in ambiente indoor e outdoor. L'analisi dei dati per la individuazione delle sorgenti è stata supportata, in alcuni casi, dall'applicazione di modelli atmosferici e mappe satellitari disponibili in rete. Inoltre, al fine di individuare nell'area di interesse il contributo di particolato carbonioso legato alla sorgente di combustione di combustibili fossili e quella di biomassa, sono stati stimati i valori dell'esponente di assorbimento di Ångström (AAE).

Nella seconda parte del progetto di ricerca è stato svolto un lavoro di caratterizzazione di due LCS per il particolato ambientale, finalizzato all'implementazione di questi dispositivi all'interno dei sistemi di vita produttivi per il monitoraggio della qualità dell'aria.

La necessità di ottenere informazioni ad alta risoluzione spaziale e temporale sui parametri descrittivi della qualità dell'aria, come la concentrazione di particelle, ha portato negli ultimi anni alla diffusione degli LCS, in grado di fornire misure in tempo reale, ma con costi contenuti rispetto alla strumentazione scientifica. Nell'ottica di valutare la correlazione tra l'esposizione prolungata al particolato atmosferico e l'insorgenza di alcune patologie, questo tipo di sensoristica è risultata adeguata al monitoraggio della qualità dell'aria negli ambienti indoor (Wang et al., 2020; Ródenas García et al., 2022; Schalm et al., 2022).

A tal fine, una coppia di sensori prodotti dalla Sensirion, modello SEK-SPS30 è stata collocata con uno strumento di riferimento, un contatore ottico di particelle modello 3330 prodotto dalla TSI, in un ambiente (ufficio/laboratorio) dell'Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale - Consiglio Nazionale delle Ricerche (IMAA-CNR). Anche i dispositivi a basso costo funzionano, come l'OPS, con una tecnica di tipo ottico. I test di valutazione delle performance dei due LCS sono stati eseguiti a partire da misure orarie e giornaliere seguendo le indicazioni riportate da Zimmerman, 2022.

Il presente lavoro di tesi è strutturato in cinque capitoli.

Il primo capitolo, di carattere teorico, ha lo scopo di introdurre e descrivere brevemente gli aerosol atmosferici, quelli indoor e quelli industriali che costituiscono l'oggetto di studio dell'intero elaborato.

Il secondo capitolo è dedicato alla descrizione sintetica dei principi di funzionamento degli strumenti utilizzati e di quelli a supporto all'interpretazione delle misure effettuate.

Il terzo capitolo contiene la descrizione e caratterizzazione dei due siti di interesse effettuate attraverso l'analisi delle misure dei principali parametri meteorologici e l'individuazione delle principali componenti di circolazione delle masse d'aria. Sono inoltre presenti dettagli descrittivi sugli ambienti interni.

Nel quarto capitolo si presentano i dati ottenuti, per il sito della Pintotecno, con entrambi gli strumenti e se ne discutono i risultati.

Il quinto capitolo è dedicato alla valutazione delle prestazioni degli LCS, grazie al confronto dei dati ottenuti dai sensori low-cost con quelli ottenuti dalla strumentazione standard.

CAPITOLO 1 - INTRODUZIONE ALL'AEROSOL ATMOSFERICO

1.1 AEROSOL ATMOSFERICO

L'aerosol atmosferico, o particolato atmosferico, è l'insieme di particelle solide e liquide sospese in atmosfera che presenta un diametro compreso tra poche decine di Ångström (Å)¹ fino a centinaia di micrometri (µm), (Baron and Willeke, 2001), la cui morfologia varia in ragione della loro origine. A titolo di esempio, in Fig. 1.1 si mostrano, nell'ordine, ceneri vulcaniche, pollini, sali marini e particolato carbonioso da combustione.

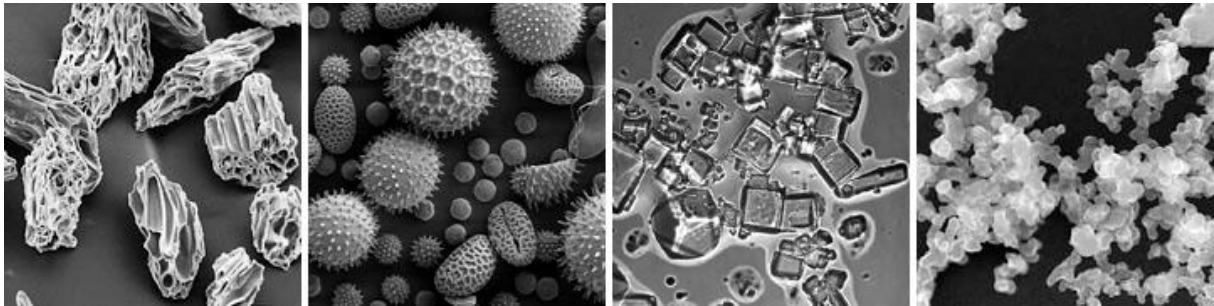


Figura 1.1: Aerosol al microscopio a scansione elettronica (SEM) che ne mostra la varietà delle forme. Da sinistra a destra: ceneri vulcaniche, pollini, sali marini, particolato carbonioso da combustione (immagine non in scala - <http://earthobservatory.nasa.gov/Features/Aerosols/> ultimo accesso 03/10/2022).

Su scala globale gli aerosol rivestono un ruolo importante per il loro contributo al bilancio radiativo terrestre, il cui effetto, come descritto da Gilardoni e Fuzzi 2017, dipende dalle proprietà chimiche e fisiche dell'aerosol come la dimensione, l'igroscopicità e l'indice di rifrazione. Gli aerosol hanno un effetto diretto sul bilancio energetico atmosferico in relazione alle proprietà di diffusione o assorbimento della radiazione solare. In particolare, alcune particelle come i solfati riflettono parte della radiazione solare, contribuendo al raffreddamento dell'atmosfera terrestre. Al contrario, altre particelle come quelle carboniose o black carbon (BC) sono in grado di assorbire la radiazione emessa dalla superficie terrestre e

¹ 1 Å corrisponde a 10^{-4} µm.

contribuiscono al riscaldamento atmosferico. Nel complesso, il contributo degli aerosol atmosferici sul bilancio energetico terrestre può considerarsi negativo, ovvero nel loro complesso contribuiscono al raffreddamento dell’atmosfera terrestre (Yu et al., 2006; IPCC, 2013).

L’effetto indiretto degli aerosol al bilancio radiativo è legato alla capacità, connessa alle loro proprietà chimico-fisiche, che possono avere di favorire la formazione di nubi (Cloud Condensation Nuclei, CCN) quando l’umidità relativa in troposfera supera il livello di saturazione, determinando la condensazione del vapore acqueo. In condizioni di concentrazioni omogenee di vapor d’acqua, un più elevato numero di CCN porta alla formazione di goccioline d’acqua di dimensioni più piccole e quindi ad un’albedo maggiore della nube formata (Twomey effect). Inoltre, dimensioni più piccole delle gocce costituenti la nube riducono l’efficienza di precipitazione, allungandone la vita media (Albrecht effect).

Gli aerosol inoltre rivestono un ruolo importante, oltre che sul bilancio radiativo terrestre, anche sulla salute umana. Possono avere effetti avversi sulla salute a breve ed a lungo termine. Tali effetti dipendono dalle dimensioni in quanto, minore è il diametro, maggiore è la capacità di penetrazione all’interno dell’apparato respiratorio con conseguenti problemi a livello cardiovascolare ed al sistema nervoso centrale (Lee et al., 2011). La composizione chimica, inoltre, è un elemento determinante anche per la valutazione del potenziale ossidativo (OP) del particolato (Romano et al., 2020). Shahpoury et al., 2021 hanno osservato a Toronto un elevato OP in forte associazione con BC e metalli di transizione in siti ad alta intensità di traffico.

1.1.1 SORGENTI DELL’AEROSOL ATMOSFERICO

Le sorgenti emissive di particolato possono essere distinte in naturali o antropiche. In particolare le *sorgenti naturali* possono essere i suoli erosi dagli agenti atmosferici, il mare con il moto ondoso, gli incendi boschivi, i pollini, i residui animali e vegetali e le emissioni derivanti da attività vulcanica. Le *sorgenti antropiche* sono legate all’azione dell’uomo e possono essere generate dalle attività produttive (miniere, cave, cementifici e fonderie), dalle centrali termoelettriche, dal riscaldamento domestico e dai cantieri edili (demolizioni e movimento terra). Anche il traffico veicolare, a causa degli scarichi dei motori a combustione, contribuisce

alle emissioni di particolato atmosferico. Al traffico veicolare, inoltre, sono legate le particelle prodotte dall’usura delle componenti meccaniche degli autoveicoli (freni, motore e pneumatici) e dall’abrasione sia degli pneumatici, che del manto stradale.

A seconda dei meccanismi che partecipano alla sua formazione, l’aerosol atmosferico, si distingue in aerosol primario e secondario. Per *aerosol primario* si intende quello immesso direttamente in atmosfera (da sorgenti naturali ed antropiche); mentre, per *aerosol secondario*, si intende quello formatosi in atmosfera tramite reazioni chimico - fisiche tra molecole e/o tra aerosol primari ed altri composti. La conversione dei gas da emissioni naturali e/o prodotti dall’uomo in particelle solide e liquide è la principale fonte di aerosol secondario. In Fig. 1.2 vengono mostrati i principali meccanismi di formazione del particolato secondario.

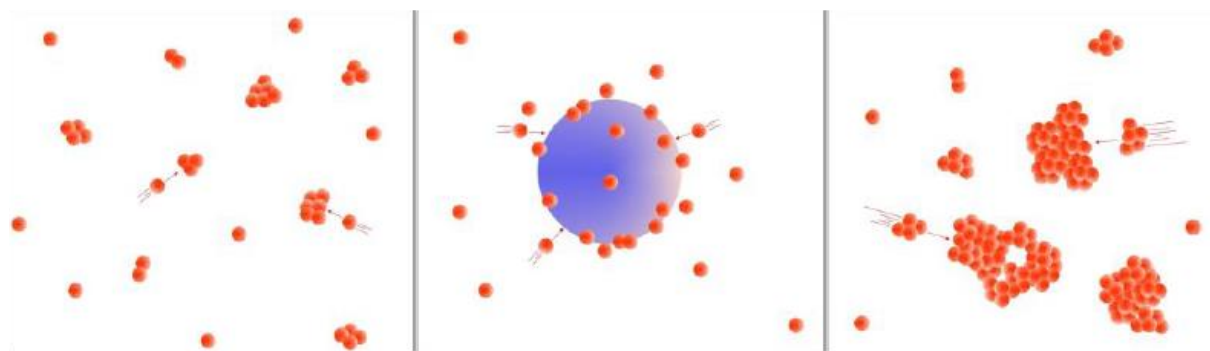


Figura 1.2: Meccanismi di formazione dell’aerosol secondario (Lagzi et al., 2013). Da sinistra verso destra, esempi di processi di nucleazione, condensazione e coagulazione.

La nucleazione è il processo che porta alla formazione di nuove particelle in atmosfera attraverso l’agglomerazione di molecole. Si parla di nucleazione omogenea quando il processo interessa una singola specie e di nucleazione eterogenea quando interessa più specie chimiche. Il processo di condensazione può coinvolgere particelle prodotte dalla nucleazione che condensano su una particella di dimensioni superiori. Infine, il meccanismo della coagulazione coinvolge due o più particelle che, entrando in contatto, danno origine ad una particella di dimensioni maggiori.

Generalmente, il particolato non si presenta di forma perfettamente sferica, pertanto è necessario utilizzare altre proprietà della particella che ne caratterizzino la dimensione in termini di un diametro equivalente. Per tale ragione si parlerà di diametro aerodinamico d_{aer} ,

definito come quello di una sferetta avente densità unitaria e medesime proprietà aerodinamiche della particella di interesse (Baron and Willeke, 2001).

In base al d_{aer} l’aerosol si divide in tre classi dimensionali:

- *ultrafine*, con $d_{aer} \leq 0.1 \mu m$,
- *fine*, con $d_{aer} < 2.5 \mu m$,
- *coarse*, con $d_{aer} > 2.5 \mu m$.

Inoltre, ai meccanismi d’origine del particolato è strettamente correlata la *composizione chimica* dello stesso. Le particelle cosiddette *fine* sono generalmente costituite dai prodotti della combustione incompleta e dal particolato secondario; le principali componenti di questa frazione sono le particelle carboniose, i solfati e i nitrati, come sali d’ammonio e di potassio, e metalli in traccia (Lonati et al., 2005; Colin and Michael, 2006; Canepari et al., 2009). Le particelle *coarse* sono in prevalenza prodotte da sorgenti naturali e dai fenomeni di risospensione di particolato proveniente da suoli e strade. La loro composizione, generalmente, è ricca di alluminio (Al), calcio (Ca), ferro (Fe) e silicio (Si) sotto forma di silicati di alluminio, carbonati di calcio o altri sali simili (Colin and Michael, 2006; Lagzi et al., 2013). Anche i mari partecipano alla formazione di particelle *coarse* in quanto sono i produttori di spray marino, composto da sodio (Na), cloro (Cl), potassio (K), magnesio (Mg) e zolfo (S).

1.1.2 MECCANISMI DI RIMOZIONE DELL’AEROSOL ATMOSFERICO

Gli aerosol vengono rimossi dall’atmosfera attraverso processi di deposizione umida (*wet deposition*) e secca (*dry deposition*), come mostrato in Fig. 1.3.

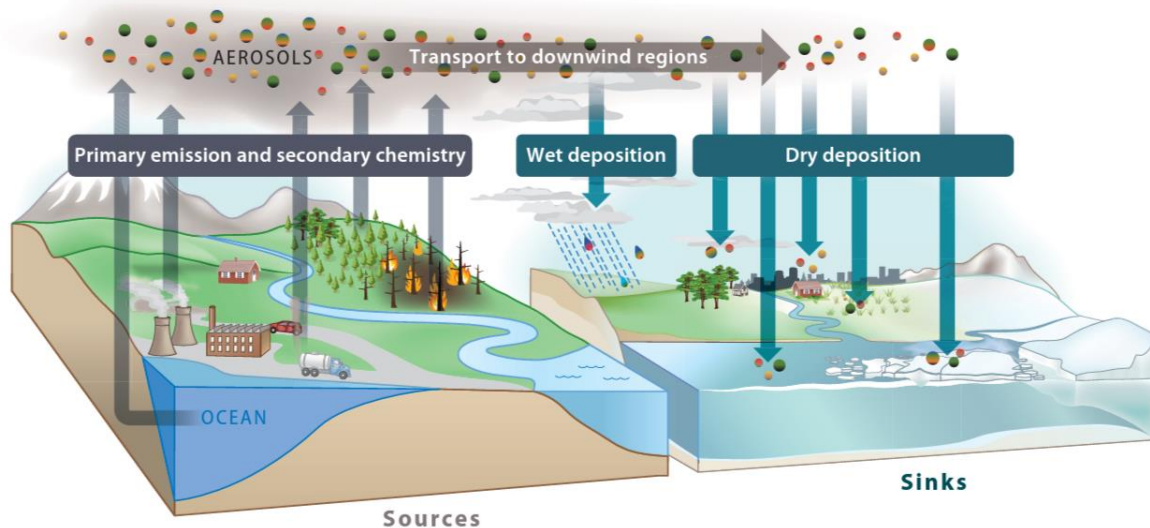


Figura 1.3: Meccanismi di rimozione del particolato atmosferico (Farmer et al., 2021).

La deposizione umida, o *wet deposition*, è un processo di rimozione che si realizza quando l’aerosol che fa da nucleo di condensazione per le gocce costituenti la nube, precipita al suolo a seguito della formazione di pioggia o neve (Seinfeld and Pandis, 1998).

La deposizione secca si realizza secondo percorsi differenti in funzione delle dimensioni delle particelle. In particolare, per le particelle *coarse*, si ha la deposizione di tipo gravitazionale, mentre per le *fine* si ha la diffusione browniana, che è il meccanismo dominante di deposizione al suolo sulle brevi distanze.

1.1.3 AEROSOL E TRASFERIMENTO RADIATIVO IN ATMOSFERA

L’interazione della radiazione elettromagnetica con il particolato dipende dalle sue proprietà microfisiche ed ottiche e può dare origine all’assorbimento o alla diffusione della radiazione stessa. Questi processi intervengono nel processo più globale di trasferimento radiativo per il sistema Sole-Atmosfera-Terra. In generale l’atmosfera terrestre può essere schematizzata come un sistema termodinamico che interagisce sia con la radiazione solare che lo attraversa, sia con la radiazione emessa dalla Terra e dall’atmosfera stessa. L’energia solare, nell’attraversare l’atmosfera fino alla superficie terrestre, subisce i processi di scattering ed assorbimento da parte degli aerosol e dei gas presenti in atmosfera. Quindi parte della

radiazione solare viene riflessa e parte viene assorbita dalla superficie terrestre, come mostrato schematicamente in Fig. 1.4. La quantità di energia assorbita dalla terra viene poi riemessa dalla stessa sotto forma di radiazione termica infrarossa, a sua volta assorbita dalle nuvole e dai gas serra in un processo iterativo.

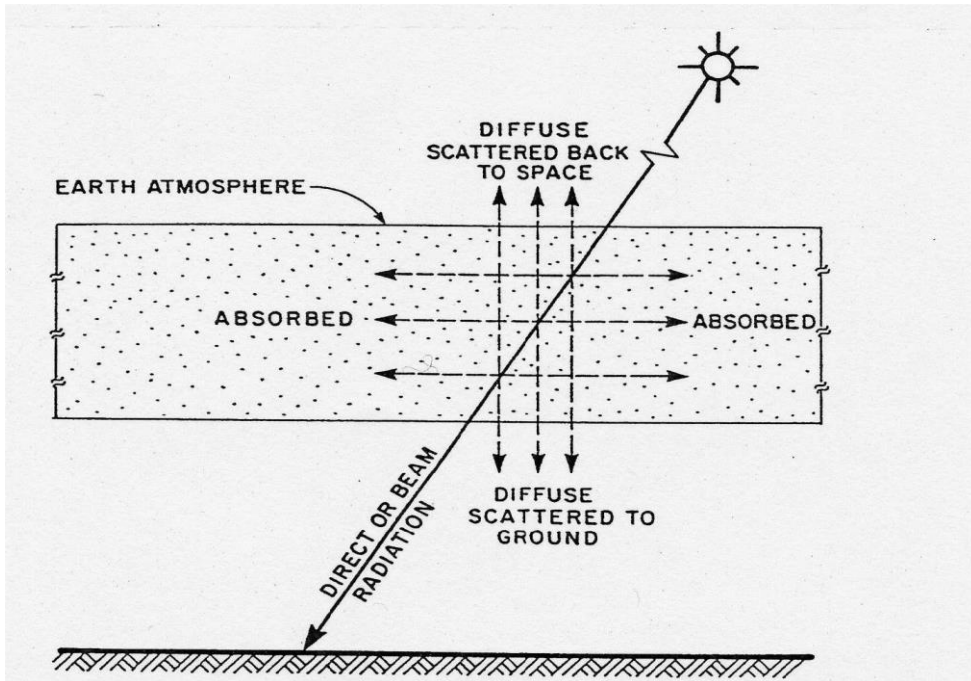


Figura 1.4: Schema dell’attenuazione della radiazione solare dovuta ai processi di scattering e di assorbimento (Iqbal, 1983).

1.1.3.1 DIFFUSIONE DELLA RADIAZIONE

Il processo di diffusione, o scattering, della radiazione da parte del particolato atmosferico è rappresentato schematicamente in Fig. 1.5 e viene comunemente descritto dal coefficiente di scattering che in letteratura viene indicato con il simbolo b_{sca} (Bond et al., 2006). Se I_0 rappresenta l’intensità della radiazione entrante, x è la distanza percorsa dalla particella in atmosfera ed I l’intensità uscente, allora il b_{sca} del sistema particella-atmosfera può essere definito tramite la legge di Lambert-Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-b_{sca} \cdot x} \quad (1.1)$$

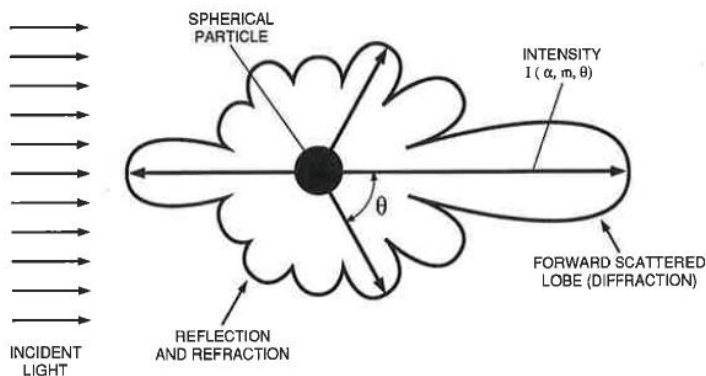


Figura 1.5: Schema del processo di diffusione (Baron and Willeke, 2001).

Secondo quanto indicato in Fig. 1.5 i parametri che regolano i meccanismi di diffusione da parte di una particella sono:

- la lunghezza d'onda (λ) della radiazione incidente,
- la dimensione (cioè il diametro della particella, d_p), attraverso il parametro di forma:

$$\alpha = \pi d_p / \lambda,$$
- l'indice di rifrazione complesso $m = n - i k$.

A seconda delle dimensioni della particella e della lunghezza d'onda della radiazione incidente, la distribuzione della luce diffusa in funzione dell'angolo di diffusione (θ) è diversa. Lo scattering si distingue in:

- *elastico*, quando la radiazione diffusa ha la stessa lunghezza d'onda del fascio incidente,
- *anelastico*, quando la lunghezza d'onda della radiazione diffusa è diversa da quella incidente.

Inoltre, in base alle dimensioni della particella rispetto alla lunghezza d'onda della radiazione incidente è possibile distinguere il processo di diffusione in scattering di Rayleigh e scattering di Mie, come mostrato in Fig. 1.6.

Si avrà che quando:

- $\alpha \ll 1$ lo scattering è di Rayleigh,
- $\alpha \approx 1$ lo scattering è di Mie,
- $\alpha \gg 1$ diffusione geometrica.

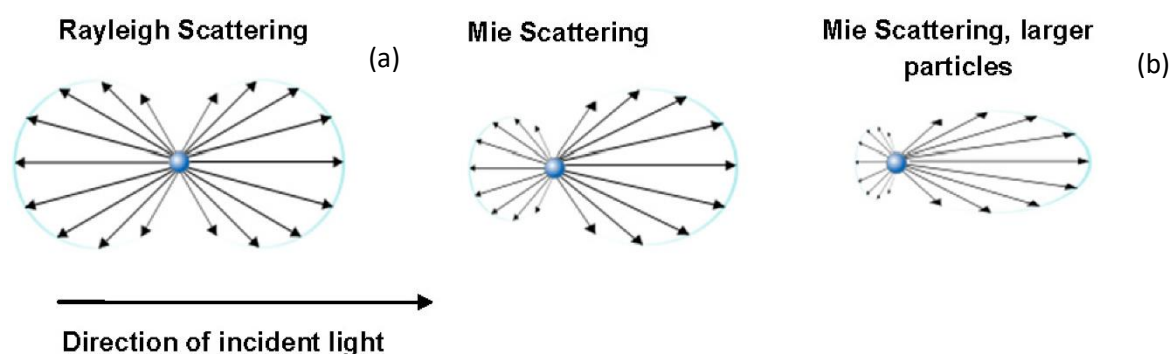


Figura 1.6 (a-b): Scattering di Rayleigh (a) ed in (b) scattering di Mie (Castellani et al., 2014).

In Fig. 1.6 (a-b) vengono mostrate le direzioni di scattering considerando che la radiazione incidente interagisce con la particella procedendo linearmente da sinistra verso destra. Lo scattering di Rayleigh si osserva nel caso di particelle di dimensioni inferiori a 0.1λ , come nel caso di alcune molecole presenti in atmosfera (N_2 e O_2), e si dice elastico in quanto la radiazione diffusa ha la stessa lunghezza d'onda di quella incidente. Come mostrato in Fig. 1.6 (a), lo scattering di Rayleigh è simmetrico, con lobi di diffusione longitudinali orientati secondo la direzione di incidenza della radiazione.

Il modello matematico che descrive lo scattering per particelle con $\alpha \approx 1$ è quello di Mie, caratterizzato da una forte direzionalità della radiazione diffusa. Infatti, come mostrato in Fig. 1.6 (b), al crescere di α , la componente radiativa diffusa nella direzione di propagazione (forward scattering) prevale su quella diffusa indietro (backward scattering).

1.1.3.2 ASSORBIMENTO DELLA RADIAZIONE

Il fenomeno dell’assorbimento atmosferico viene comunemente descritto dal coefficiente di assorbimento che in letteratura viene indicato con il simbolo b_{abs} (Bond et al., 2006). Analogamente, seguendo la definizione data sopra, il b_{abs} del sistema particella-atmosfera può essere definito tramite la legge di Lambert-Beer (Lack et al., 2014):

$$I = I_0 \cdot e^{-b_{abs} \cdot x} \quad (1.2)$$

Se la sezione d’urto di assorbimento di una singola particella viene indicata con σ_{abs} , il b_{abs} per un insieme di n particelle in sospensione in un volume V è dato dalla seguente relazione (Moosmüller et al., 2009):

$$b_{abs} = \frac{\sum_{i=1}^n \sigma_{abs}}{V} \quad (1.3)$$

Spesso è opportuno normalizzare σ_{abs} con la massa delle particelle utilizzando la sezione d'urto dell'assorbimento di massa indicata con *MAC* (Mass Absorption Cross-section), espresso in m^2/g .

Come per il meccanismo di diffusione anche il processo di assorbimento della radiazione da parte di una particella è regolato dall’indice di rifrazione. In particolare, l’indice di rifrazione m di una particella, è data dalla somma di una parte reale “ n ” ed una immaginaria “ k ” (legato al coefficiente di assorbimento $b_{abs} = 4\pi k/\lambda$). Una particella con un indice di rifrazione puramente reale diffonde la radiazione, ma non la assorbe; pertanto la parte reale dell’indice di rifrazione è legata al processo di diffusione della radiazione da parte delle particelle di aerosol, mentre la parte immaginaria al processo di assorbimento.

1.1.4 DISTRIBUZIONI DIMENSIONALI DELL’AEROSOL ATMOSFERICO

Le distribuzioni dimensionali delle particelle vengono descritte utilizzando parametri diversi a seconda dei dati di cui si dispone e dell’applicazione a cui questi sono destinati. Le distribuzioni in numero ed in massa sono utili per valutare gli effetti che le particelle inalate dall’uomo hanno sulla salute (Maynard and Zimmer 2003). Le distribuzioni di superficie vengono, per esempio, utilizzate nella stima del bilancio radiativo o per la caratterizzazione chimica del particolato. Anche le distribuzioni dimensionali in volume sono utili nella descrizione chimica del particolato.

L’espressione matematica della distribuzione differenziale numerica del particolato atmosferico dN rappresenta il numero di particelle per cm^3 aventi diametri compresi tra (D_p)

e $(D_p + d(D_p))$, mentre D_p è il diametro aerodinamico della particella (Baron and Willeke, 2001):

$$dN = n(\ln D_p) \cdot d \ln(D_p) \quad (1.4)$$

Nel caso in cui il parametro di interesse sia la superficie delle particelle, si introduce la distribuzione superficiale $s(D_p)$ che rappresenta la superficie delle particelle per cm^3 aventi diametri compresi nello stesso intervallo dimensionale:

$$dS = s(\ln D_p) \cdot d \ln(D_p) \quad (1.5)$$

Analogamente, seguendo le definizioni date sopra, per la distribuzione in volume e in massa si avrà:

$$dV = v(\ln D_p) \cdot d \ln(D_p) \quad (1.6)$$

$$dM = m(\ln D_p) \cdot d \ln(D_p) \quad (1.7)$$

In mancanza di uno strumento in grado di misurare direttamente la distribuzione superficiale, questa potrebbe essere ottenuta dalla distribuzione numerica, partendo dall’ipotesi che le particelle siano di forma sferica si ottiene che:

$$s(d_{aer}) = n(D_p) \pi(d_{aer})^2 \quad (1.8)$$

Allo stesso modo, le distribuzioni di volume e di massa si possono ottenere partendo dalle distribuzioni in numero:

$$v(d_{aer}) = n(D_p) \frac{\pi(d_{aer})^3}{6} \quad (1.9)$$

$$m(d_{aer}) = n(D_p) \rho \quad (1.10)$$

con ρ che rappresenta la densità della particella espressa in mg/m^3 .

Il numero totale delle particelle, espresso in $\mu m/cm^3$, sarà pari a:

$$N = \int n(\ln D_p) \cdot d \ln(D_p) \quad (1.11)$$

Analogamente l’area ($\mu m^2/cm^3$), il volume ($\mu m^3/cm^3$) saranno:

$$S = \pi \int n(\ln D_p^2) \cdot d \ln(D_p) \quad (1.12)$$

$$V = \frac{\pi}{6} \int n(\ln D_p^3) \cdot d \ln(D_p) \quad (1.13)$$

L’andamento dimensionale della concentrazione di particolato in atmosfera segue una distribuzione multimodale come mostrato in Fig. 1.7. La classificazione per modi è stata proposta per la prima volta nel 1978 da Whitby e si basa sull’osservazione della distribuzione dimensionale delle particelle aerodisperse in atmosfera, descrivendola con quattro modi centrati su diametri caratteristici (Baron and Willeke, 2001).

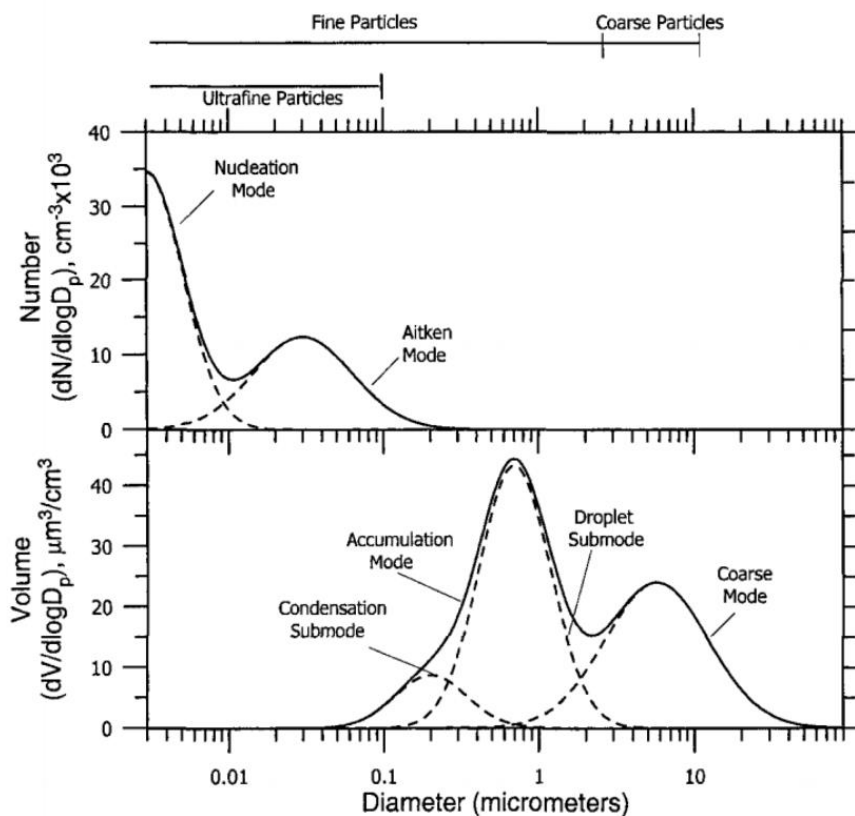


Figura 1.7: Distribuzione dimensionale dell’aerosol atmosferico (McMurry et al., 2004).

In particolare da Fig. 1.7 si osservano i seguenti modi:

- *Nucleation mode* costituito da particelle con diametro inferiore a 0.01 μm formatesi secondo meccanismi di nucleazione.
- *Aitken mode* costituito da particelle con diametro compreso tra 0.01 e 0.1 μm formatesi tramite coagulazione e condensazione delle particelle preesistenti. Il loro tempo di residenza in atmosfera è tipicamente dell’ordine di un’ora per atmosfere poco inquinate e di meno di un’ora per atmosfere inquinate.
- *Accumulation mode* costituito da particelle con diametro compreso tra 0.1 e 2.5 μm . Il nome deriva dal fatto che, in questo intervallo dimensionale, i meccanismi di rimozione

delle particelle sono meno efficaci, così che le particelle si accumulano in atmosfera. A questo modo appartengono le particelle costituite da composti inorganici come nitrato e solfato d’ammonio, formati dall’ossidazione di zolfo ed azoto prodotti dalla combustione di combustibili fossili, oltre al carbonio organico ed elementale. Se si considerano gli aerosol inorganici come i solfati, nitrati e lo ione ammonio, per essi si possono individuare due diversi modi a seconda delle diverse condizioni atmosferiche in cui le particelle si formano (Baron and Willeke 2001). In condizioni di atmosfera secca e poco inquinata è presente un *condensation mode*, con $D_p = 0.2 \mu m$, con particelle che derivano principalmente da processi di condensazione e di coagulazione. Invece in condizioni di atmosfera umida e più inquinata è presente un *droplet mode*, avente $D_p = 0.7 \mu m$ costituito da particelle formate durante reazioni che coinvolgono lo zolfo ed avvengo in fase acquosa. Il principale processo di rimozione per le particelle in questa frazione dimensionale è la pioggia, da cui consegue che il tempo di residenza, rispetto agli altri aerosol, va da qualche giorno a qualche settimana.

- *Coarse mode* costituito da particelle con diametro superiore a $2.5 \mu m$ formatesi prevalentemente in seguito a processi meccanici di erosione e abrasione di rocce o di altri materiali, che possono essere di origine naturale o antropica. Queste particelle hanno velocità di sedimentazione sufficientemente grande da potersi depositare nel giro di pochi giorni o di poche ore.

1.2 AEROSOL CARBONIOSO

Il termine aerosol carbonioso è dato al particolato che si forma durante la combustione incompleta di combustibili fossili o di biomassa (Sorensen 2001; Bond et al., 2006; Sharma et al. 2018). In particolare, il Black Carbon (BC) è una componente dell’aerosol carbonioso che si forma solo in fiamma, durante la combustione di combustibili a base di carbonio (Bond et al., 2013). Generalmente durante i processi di combustione, a seconda della sorgente, le emissioni di BC sono accompagnate da emissioni di solfati, nitrati, specie ioniche come il cloro e il potassio oltre ai composti organici del carbonio.

1.2.1 BLACK CARBON

Il BC è caratterizzato dalle seguenti proprietà fisiche:

1. *assorbe fortemente la radiazione visibile* con un MAC di $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ alla lunghezza d’onda di 550 nm (Bond et al., 2013);
2. è *refrattario*, cioè anche se sottoposto a temperatura molto elevate la sua morfologia non viene alterata, con temperatura di vaporizzazione a circa 4000 K;
3. è *insolubile* in acqua e nei solventi organici più diffusi, inclusi metanolo e acetone;
4. è caratterizzato da una morfologia di piccole *sferule di carbonio aggregate*.

Le misure di concentrazione del BC possono essere effettuate con tecniche e strumenti differenti ed in relazione al tipo di misura si distingue:

- L’ **Elemental Carbon** si riferisce alla componente di BC rilevata con tecniche di tipo termico;
- L’ **Equivalent Black Carbon** si riferisce alla componente di BC rilevata con tecniche di tipo ottico.

Le particelle di BC appena emesse, denominate “*fresh*”, sono composte da sferule di carbonio, con diametro compreso tra i 10 e i 60 nm, come mostrato in Fig. 1.8 (a, b). Per effetto della condensazione o della coagulazione, alle sferule di BC “*fresh*” possono aggregarsi altre componenti, come solfati e materiale organico, che possono alterarne le caratteristiche chimico-fisiche. Queste nuove particelle, chiamate BC “*aged*”, presentano una morfologia simile ad un batuffolo (Fig. 1.8-c) e possono diventare idrofile. Diversi sono i processi che portano all’*aging* del BC: tra questi, il “*cloud processing*”, ovvero condizioni ambientali di supersaturazione con gocce d’acqua che facilitano reazioni in fase acquosa, porta al compattamento della particella di BC, come osservato in Bhandhari et al., 2019. Il cambiamento morfologico che le particelle subiscono può iniziare a poche ore dall’emissione. Alcuni modelli stimano che la maggior parte del BC subisce il *mixing* con altre componenti atmosferiche entro 1-5 giorni dall’emissione (Bond et al., 2013).

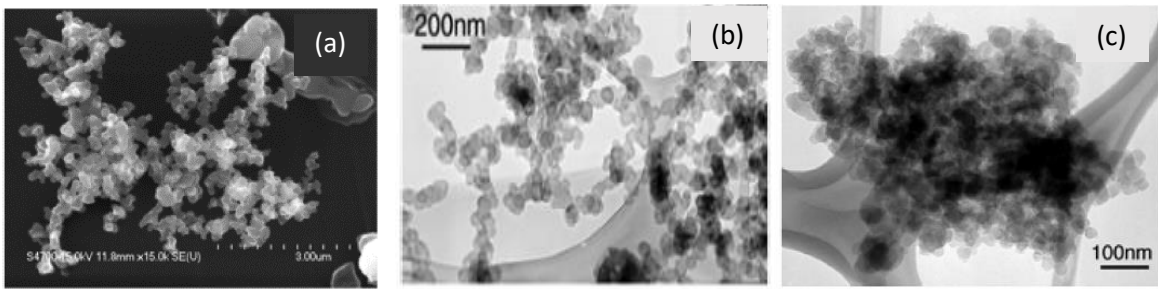


Figura 1.8 (a-c): Immagine al microscopio a scansione elettronica (SEM) e al microscopio a trasmissione elettronica (TEM) di particelle di BC “fresh”, rispettivamente, in (a) e (b), mentre in (c) immagine al (TEM) di BC “aged” (Bond et al., 2013).

In Fig. 1.9 (a-b) si mostrano le distribuzioni dimensionali, sia in massa che in numero, delle particelle di BC prodotte da emissioni urbane e da combustione di biomassa. Queste misure sono state effettuate a bordo di un aereo che ha attraversato i *plume* emessi.

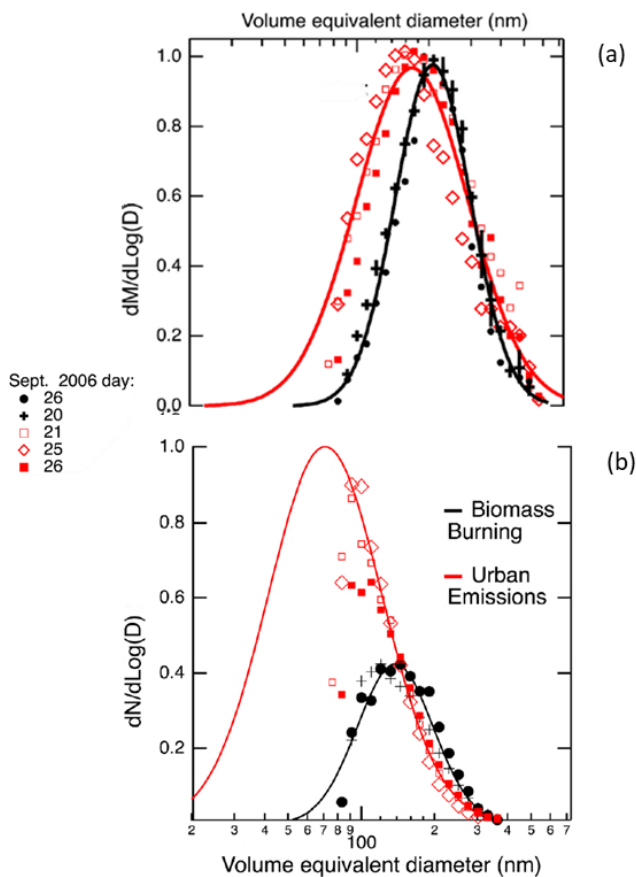


Figura 1.9 (a-b): Distribuzione dimensionale, (a) in massa ed in (b) numerica, del BC prodotto in seguito alla combustione di combustibile fossile (rosso) e di biomassa (nero), rispettivamente. Come definito in legenda si riportano le giornate successive all’evento (Bond et al., 2013).

Dalla figura si nota che, indipendentemente dal combustibile impiegato, il principale contributo dimensionale è compreso tra i modi *Aitken* e *accumulation*. Concentrazioni elevate per il modo *Aitken* sono attribuibili sia alle alte temperature che all’efficienza stessa dei processi di combustione (Bond et al., 2013).

1.2.2 EFFETTI DEL BC SUL BILANCIO RADIATIVO TERRESTRE

In Fig. 1.10 sono illustrate le principali sorgenti di BC ed i principali processi di interazione con il sistema terra-atmosfera.

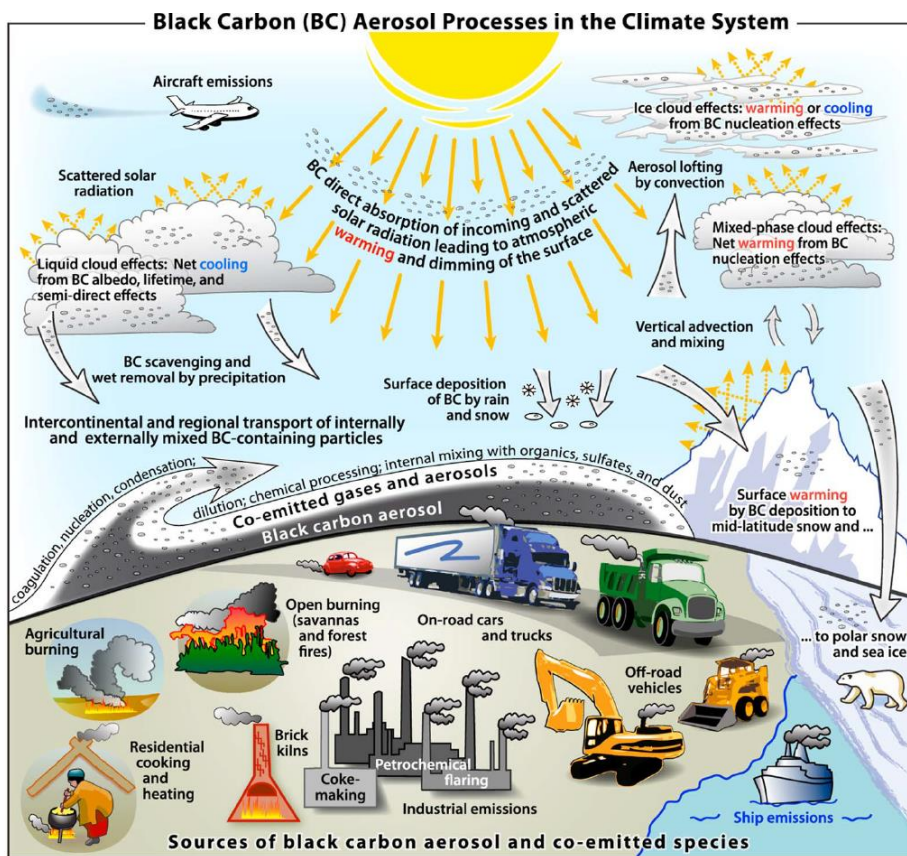


Figura 1.10: Schema delle sorgenti primarie di emissione di BC e dei processi nei quali è coinvolto in atmosfera (Bond et al., 2013).

Su scala globale le principali sorgenti emissive di BC sono gli incendi boschivi, i combustibili solidi utilizzati per cucinare e per il riscaldamento domestico, gli scarichi dei motori a combustione, ed alcune attività industriali. Il traffico aereo e marittimo contribuisce poco alla

concentrazione di BC su scala globale. Tuttavia, anche se solo con il 2% circa, le emissioni da traffico marittimo possono avere un impatto rilevante in alcune aree come quella dell’Artico, poiché il BC emesso abbassa l’albedo della superficie di ghiaccio e neve (Bond et al.2013), favorendone lo scioglimento. La difficoltà di quantificare le emissioni da sorgenti così diverse contribuisce all'incertezza nel valutare il ruolo del BC sul clima. Un quadro complessivo sulla distribuzione globale delle sorgenti di BC è riportato in Fig. 1.11 (a-b).

In Fig. 1-11 (a) si mostrano le aree raggruppate su scala globale, in funzione dello sviluppo tecnologico e delle affinità meteorologiche. In Fig. 1.11 (b) si riporta, per singola area il contributo delle diverse sorgenti alle emissioni di BC.

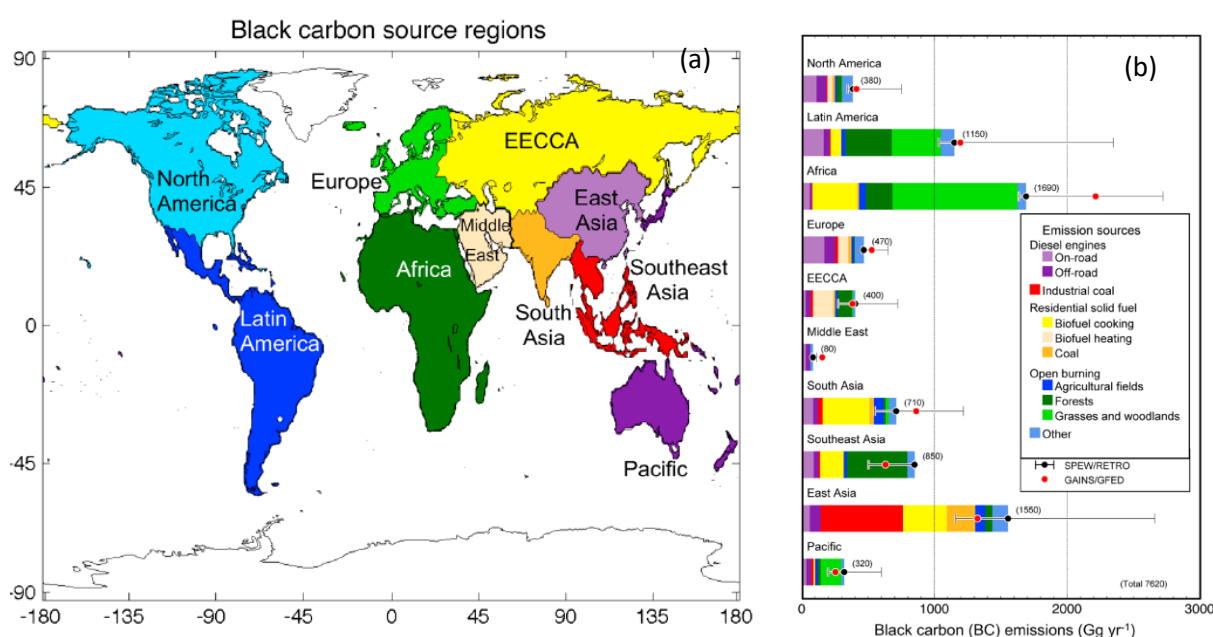


Figura 1.11 (a-b): Classificazione delle regioni a cui associare le principali fonti di emissione di BC (a). Stima dei contributi delle diverse sorgenti per regione (b). EECCA = Europa Orientale + Caucaso + Asia Centrale (Bond et al., 2013).

Dalla Fig. 1.11 (b) si evince che il contributo principale di BC, in Africa ed America Latina, deriva dagli incendi di boschi e foreste e, in parte, dalle attività agricole. In generale, in Asia ed Africa, il 60-80% delle emissioni deriva dai combustibili (carbone o biomasse) per la produzione di energia in ambito domestico, mentre nell’ Asia orientale il contributo più rilevante deriva dall’uso del carbone nel settore industriale. Invece in Europa, Nord-America ed America latina il contributo maggiore di BC è dovuto al traffico veicolare su strada (on-road) e fuori strada (off-

road) (Bond et al., 2013). Le proprietà del BC di assorbimento della radiazione solare e la sua distribuzione su scala globale hanno portato alla messa a punto di modelli per la valutazione dei suoi effetti sul clima. In Fig. 1.12 si riporta una stima qualitativa di tali effetti. I modelli sono concordi nell’affermare che c’è un effetto di riscaldamento nell’emisfero nord. Un altro probabile effetto potrebbe essere legato ai cambiamenti del sistema asiatico dei monsoni, ma non tutti i modelli sono in accordo.

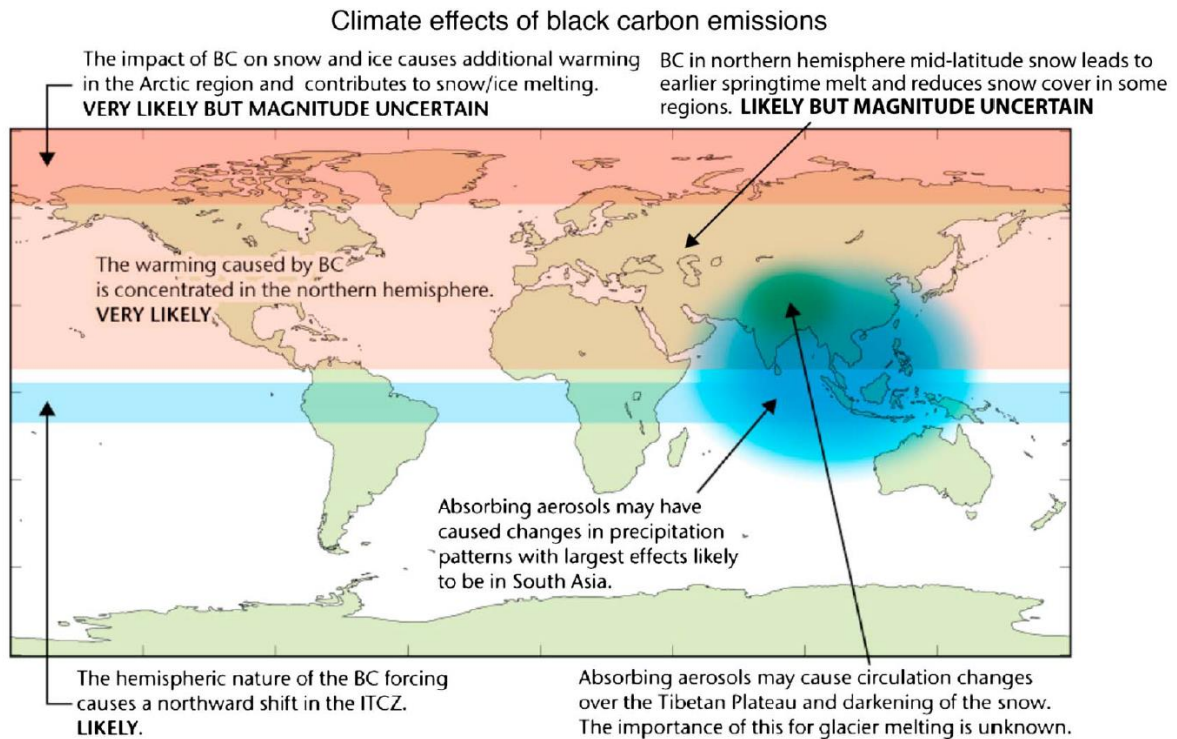


Figura 1.12: Effetti delle emissioni di BC sul sistema terrestre (Bond et al., 2013).

1.2.3 AEROSOL ORGANICO

A seconda della strumentazione utilizzata o delle specifiche proprietà dei composti carboniosi, si hanno le seguenti definizioni utili alla classificazione delle componenti del particolato carbonioso:

- **Aerosol Organico (OA)**, termine utilizzato per indicare i composti contenenti carbonio, idrogeno e, di solito, ossigeno. Tutte le sorgenti che emettono BC producono anche

aerosol organico primario (POA), oltre a gas che possono trasformarsi in atmosfera in aerosol organico secondario (SOA). La combinazione di BC e OA è spesso denominata "aerosol carbonioso";

- **Carbonio Organico (OC)** si riferisce alla massa di carbonio all'interno dell'OA, escludendo il contenuto di idrogeno e di ossigeno. Il rapporto tra OA e OC dipende dalla quantità di ossigeno incorporata nelle molecole organiche e varia tra 1.1 a 2.2, a seconda della fonte di combustione; i valori più bassi sono legati alla combustione di carbone o diesel mentre valori più alti sono associati alla combustione di biomasse (Bond et al., 2013). A differenza del BC, tende a riflettere la radiazione solare piuttosto che assorbirla (Pandis et al., 1993).
- **Brown Carbon (BrC)** è una miscela complessa di composti organici prodotta principalmente dalla combustione di biomassa. Le sue proprietà ottiche lo identificano come la frazione assorbente dell’aerosol organico. Infatti, il BrC si caratterizza per un forte assorbimento della radiazione UV, con un coefficiente di assorbimento dipendente dalla lunghezza d'onda (λ^{-2} - λ^{-6}) (Laskin et al., 2015; Donahue, 2018). A differenza del BC, il BrC è solubile in alcuni composti organici. Le particelle di Brown Carbon e di BC hanno dimensioni simili (Bond et al., 2013).

1.3 AEROSOL INDOOR

La valutazione della qualità dell’aria in ambienti indoor è ritenuta importante, considerato che le persone trascorrono tra l’80 % e il 90 % del loro tempo tra le proprie residenze e gli ambienti di lavoro (Seguel et al., 2016). Il particolato indoor deriva da sorgenti esterne ed interne, e la sua composizione è strettamente legata alle attività che si svolgono nell’ambiente considerato. Tra esse, per l’ambiente domestico, si possono menzionare la preparazione dei cibi, la pulizia degli ambienti e il riscaldamento domestico da combustione di biomassa (Dua and Hopke, 1996; Baron and Willeke, 2001; Baumgartner et al., 2011; Manoukian et al., 2013; Küpper et al., 2018).

I processi di combustione indoor, come la cottura delle pietanze o l’utilizzo di candele ed incenso, sono i principali produttori di particelle *ultrafine* (Li e Hopke, 1993; Wallace, 2006; Rivas et al., 2019). Per la cottura delle pietanze, anche il metodo di preparazione scelto, (come la frittura, la grigliatura o la bollitura), incide sulla formazione e composizione di particelle (Amouei Torkmahalleh, 2017). Inoltre, anche i prodotti utilizzati quotidianamente per la pulizia dell’ambiente domestico o quelli per l’igiene personale possono emettere composti potenzialmente pericolosi come la formaldeide e il particolato *ultrafine* (Goodman and Nematollahi, 2021). Steinemann, 2019 ha evidenziato, per esempio, una scarsa informazione fornita al consumatore sulla composizione dei prodotti, con solo il 4% degli ingredienti volatili ed il 5% degli inquinanti atmosferici pericolosi indicati sulle etichette. Steinemann, 2021 ha inoltre evidenziato come l’esposizione prolungata a prodotti profumati possa portare a difficoltà respiratorie ed emicranie. La qualità degli ambienti indoor inoltre è influenzata dalle particelle outdoor che possono penetrare negli ambienti confinati grazie alla ventilazione (forzata o naturale) e ad infiltrazione (Nazaroff 2004; Chen and Zhao 2011) attraverso eventuali fessure negli edifici, come mostrato in Fig. 1.13.

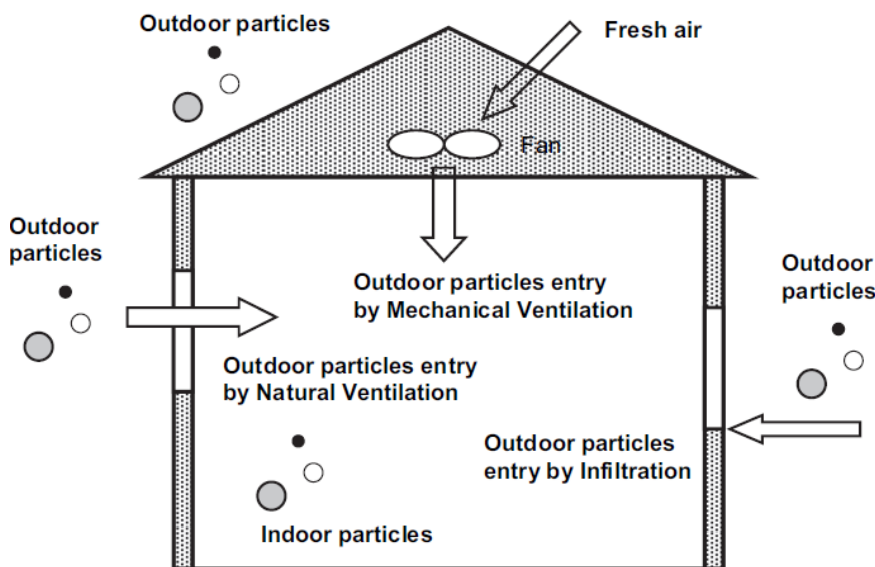


Figura 1.13: Modalità di ingresso delle particelle outdoor negli ambienti confinati (Chen and Zhao 2011).

Un parametro che consente di valutare quanto sorgenti esterne influenzino la qualità dell’aria indoor è il rapporto indoor/outdoor relativo alle concentrazioni dell’inquinante considerato, purché se ne abbiano misure contemporanee all’interno e all’esterno.

1.4 AEROSOL INDUSTRIALI

Sebbene negli ultimi anni si sia rivolta un’attenzione crescente alla salute e al benessere dei lavoratori nei luoghi di lavoro, la caratterizzazione del particolato emesso durante i processi di lavorazione industriale presenta difficoltà legate alla caratterizzazione delle sorgenti nei processi produttivi (Sylvestre et al., 2017).

In generale, scarsa attenzione è rivolta allo studio delle distribuzioni dimensionali del particolato emesso e la caratterizzazione delle sorgenti industriali viene fatta studiando, generalmente, il Total Particulate Matter (TPM) o le frazioni dimensionali PM_{10} , $PM_{2.5}$ e $PM_{1.0}$ con lo scopo di valutare l’esposizione alle emissioni. Tuttavia, alcuni studi hanno evidenziato le criticità emerse in alcune specifiche aree produttive.

In Bhanarkar et al., 2010 sono state studiate sia le emissioni gassose che quelle di particolato, senza indicazione delle frazioni dimensionali, prodotte in un impianto integrato per la produzione di tubi d'acciaio in India. Nello specifico è stato riscontrato che le maggiori emissioni di particolato si avevano durante le operazioni di rifinitura interna delle tubature e durante quelle di depolverizzazione per cui viene utilizzata la polvere di carbone.

Noth et al., 2014 hanno misurato le concentrazioni di TPM e di $PM_{2.5}$ per valutare, negli Stati Uniti, l’esposizione dei lavoratori in una industria per la lavorazione dell’alluminio. Nello specifico hanno osservato concentrazioni di TPM più elevate nelle aree dedicate alle attività di fonderia rispetto alle altre unità produttive.

Nel lavoro di Ehlich et al., 2007, attraverso l’ausilio di un impattore a cascata, sono state misurate, in Germania, sia le concentrazioni di PM_{10} , $PM_{2.5}$ e $PM_{1.0}$, che le distribuzioni dimensionali in massa, in prossimità di impianti industriali che vanno da quelli per la produzione di cemento a quelli metallurgici, dagli allevamenti di pollame al trattamento dei rifiuti. Inoltre, gli autori hanno studiato le emissioni di polveri contemporaneamente a quelle gassose prodotte da stufe per uso domestico. Per oltre il 70% delle misure effettuate, sia presso gli impianti industriali che le residenze domestiche, il PM_{10} rappresentava oltre il 90% del particolato totale, il $PM_{2.5}$ una percentuale tra il 50% e il 90%, il $PM_{1.0}$ una percentuale tra il 20% ed il 60%. Inoltre, le distribuzioni dimensionali hanno mostrato caratteristiche simili a seconda

se si trattasse di un processo industriale di tipo termico, meccanico, chimico o una combinazione di questi.

Negli ultimi anni l’additive manufacturing (AM), o stampa 3D, ha ricevuto un impulso alla diffusione negli ambiti più disparati, spingendo la comunità scientifica ad investigare, per esempio, gli effetti avversi delle particelle metalliche emesse durante i processi produttivi, come in Chen et al., 2020, Stefaniak et al., 2021.

In particolare gli autori, oltre agli effetti avversi che le particelle metalliche hanno sulla salute umana, identificano le vie di esposizione ed i fattori che influenzano e regolano la tossicità del PM. Infatti, materie prime come cromo, molibdeno, manganese e nichel sono fortemente irritanti per le vie respiratorie e tossiche per il sistema nervoso centrale. Allo stesso tempo, Chen et al., 2020 suggeriscono di analizzare le distribuzioni dimensionali per poter indicare i dispositivi di protezione individuale più opportuni per la difesa della salute dei lavoratori.

CAPITOLO 2 - STRUMENTI E METODOLOGIE

Di seguito si descrivono brevemente gli strumenti utilizzati per la misura dei parametri atmosferici di interesse, gli ausili informatici utilizzati per l'analisi dei dati ed i modelli atmosferici che hanno supportato l'interpretazione dei dati.

2.1 CONTATORE OTTICO DI PARTICELLE

La misura delle distribuzioni dimensionali in numero di particolato è stata realizzata utilizzando un Optical Particle Spectrometer (OPS) prodotto dalla TSI Incorporated, modello 3330 che sfrutta una tecnica ottica per contare le particelle contenute nel volume di aria campionata. Infatti, un flusso di aria viene convogliato all'interno dello strumento nel quale sono montati un diodo laser ed un detector per rilevare le particelle che attraversano il volume illuminato. La radiazione emessa dal diodo laser, opportunamente focalizzata, colpisce l'aerosol presente e, grazie all'impulso luminoso generato dallo scattering, è possibile contare le singole particelle classificandole per dimensioni, così come mostrato in Fig. 2.1.

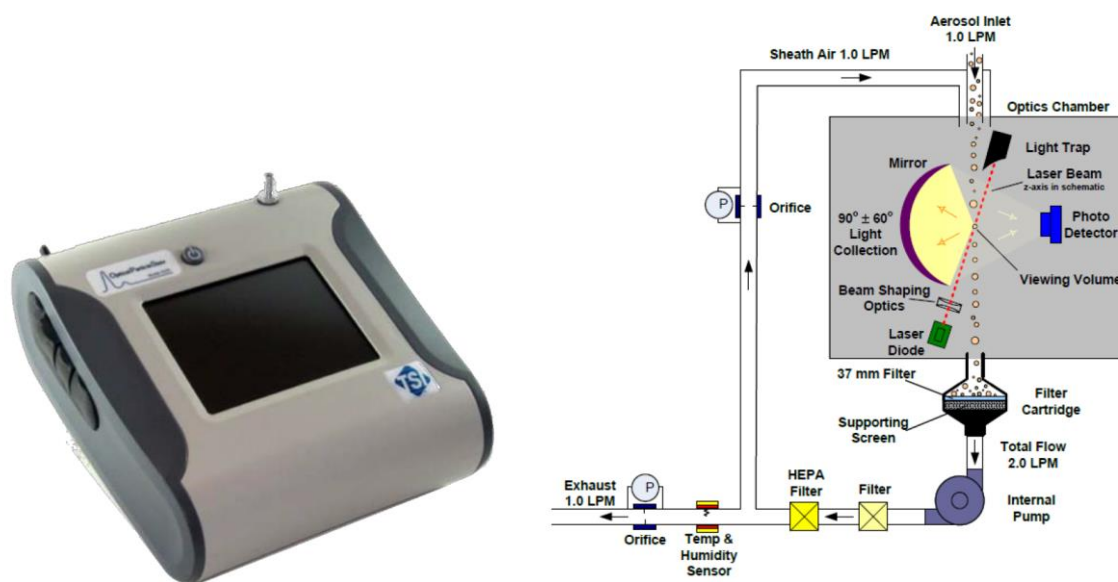


Figura 2.1: OPS TSI 3330 e suo schema.

Il flusso di campionamento è pari a 1.0 L/minuto \pm 5%, con un flusso addizionale sempre pari ad 1.0 L/minuto che confina le particelle nel volume illuminato, evitando anche che possano depositarsi sulle ottiche dello strumento.

L'OPS 3330 misura la distribuzione dimensionale in numero su 16 canali dimensionali, con diametro ottico equivalente compreso tra 0.3 e 10 μm , come mostrato in Tab. 2.1. Il diametro ottico equivalente (d_{eq}) si definisce come il diametro di una particella sferica avente densità unitaria (1 g/cm^3) e un comportamento ottico uguale a quello della particella di interesse (Baron and Willeke, 2001).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
d_{eq} (μm)	0.3	0.37	0.47	0.58	0.72	0.9	1.12	1.39	1.73	2.16	2.69	3.34	4.16	5.18	6.45	8.03

Tabella 2.1: I valori riportati sono relativi ai diametri equivalenti centrali dei 16 canali. ([https://tsi.com/products/particle-sizers/supramicron-capable-particle-sizerspectrometers/optical-particle-sizer-\(ops\)-3330/](https://tsi.com/products/particle-sizers/supramicron-capable-particle-sizerspectrometers/optical-particle-sizer-(ops)-3330/) ultimo accesso 08/11/2022).

La conversione del segnale ottico in segnale elettrico consente il conteggio del singolo impulso, la cui ampiezza dipende dalla dimensione delle particelle. Dopo la misura, le particelle rimosse dal volume illuminato, attraversano un filtro “downstream”.

L'operazione di “conteggio delle particelle” è effettuata sulla singola particella, pertanto il conteggio della successiva ha luogo solo quando la precedente è stata rimossa dal volume illuminato dalla sorgente. In questo modo, se la concentrazione di particelle supera 1000 $\#/\text{cm}^3$, tra un conteggio ed il successivo, si ha un “tempo morto” non trascurabile di cui bisogna tener conto nella stima delle concentrazioni. La correzione al dato misurato viene effettuata dallo strumento, che misura il tempo morto e ricalcola le concentrazioni per il singolo canale secondo la formula seguente:

$$C_i = \frac{N_i}{Q \cdot (t_s - DTC \cdot t_d)} \quad (2.1)$$

dove C_i rappresenta la concentrazione nel canale di misura i –esimo, N_i il numero delle particelle contate nel canale i –esimo, Q la portata di campionamento che risulta circa 16.67 cm^3/s , t_s e t_d rappresentano, rispettivamente il tempo di campionamento e il tempo morto espressi in secondi. Infine, DTC è il fattore di correzione del tempo morto.

2.2 SENSORI LOW-COST

La crescente esigenza di ottenere informazioni ad alta risoluzione spaziale e temporale sui parametri descrittivi della qualità dell'aria, come la concentrazione di particelle, ha portato negli ultimi anni alla diffusione dei sensori low-cost (low-cost sensors, LCS), in grado di fornire misure in tempo reale, ma con costi contenuti rispetto alla strumentazione scientifica. L'esigenza di valutare la correlazione tra l'esposizione prolungata al particolato atmosferico e l'insorgenza di alcune patologie, rende questo tipo di sensoristica adeguata al monitoraggio della qualità dell'aria indoor finalizzato a studi epidemiologici (Connolly et al., 2022; Sá et al., 2022). Inoltre, la loro facilità di utilizzo permette il coinvolgimento dei cittadini nel monitoraggio ambientale attivo. Tuttavia, se da un lato il basso costo offre il vantaggio di un uso estensivo, dall'altro pone il problema dell'affidabilità dei dati ottenuti. Nell'ultimo decennio, l'interesse da parte della comunità scientifica sull'argomento ha portato alla pubblicazione di numerosi articoli scientifici raccolti in una serie di recenti review (Alfano et al., 2020; Chojer et al., 2020, Narayana et al., 2022). In Alfano et al., 2020 viene presentata un'ampia rassegna degli LCPMS (low-cost particulate matter sensor) attualmente disponibili sul mercato. La maggior parte degli LCPMS è in grado di seguire e rilevare le variazioni di particolato atmosferico. In generale essi presentano, sia per la frazione *fine* che *coarse*, buone prestazioni con un R^2 (coefficiente di correlazione tra LCS e strumento di riferimento) che può raggiungere valori fino a 0.99 se il dispositivo è calibrato utilizzando strumenti di riferimento. Mentre, in assenza di calibrazione, si sono osservati valori di R^2 inferiori a 0.5. Nello specifico le migliori prestazioni sono state osservate utilizzando, per la frazione *fine*, i sensori: Novasense SDS011, Sharp GPD2y1010AU0F ed Alphasense OPCN2; mentre per la frazione *coarse* impiegando i dispositivi Sharp GPD2y1010AU0 e Novasense SDS012.

Secondo Chojer et al., 2020, benché l'uso dei sensori a basso costo abbia fatto notevoli progressi nell'ultimo decennio, è comunque consigliato effettuare ulteriori studi di calibrazione, validazione e standardizzazione delle prestazioni degli LCS e sul lungo termine. Anche Narayana et al., 2022 evidenzia l'assenza di protocolli standard per la calibrazione e la valutazione delle prestazioni, che impediscono l'utilizzo ottimale degli LCS. Agenzie come l'Agenzia per la protezione dell'ambiente degli Stati Uniti (Environmental Protection Agency - U.S. EPA) ha

provato a definire protocolli standard per l'utilizzo degli LCS, riassunti in un report (Duvall et al., 2021).

Visto il crescente interesse per gli LCS, nel corso della seconda campagna di misure indoor, si è deciso di affiancare l'OPS TSI 3330 per la misura delle distribuzioni dimensionali in numero con due LCS della Sensirion.

2.2.1 SENSIRION SEK-SPS30

In seguito ad un'attenta e dettagliata ricerca bibliografica sulle prestazioni e le peculiarità dei sensori a basso costo per la misura di distribuzioni dimensionali in numero, si è individuato il contatore ottico della Sensirion SPS30. Tale sensore, se confrontato con altri dispositivi a basso costo, presenta delle performance migliori come mostrato in Bulot et al., 2020; Kuula et al., 2020; Demanega et al., 2021.

Bulot et al., 2020 hanno valutato, in una camera controllata, le prestazioni dei seguenti LCS: Honeywell HPMA115S0, Alphasense OPC-R1, Novafitness SDS018, Sensirion SPS030 e Plantower PMS5003, avendo come strumenti di riferimento un DustTrak™ DRX 8533 ed un OPS 3330. La risposta dei sensori a diverse sorgenti ha evidenziato la capacità di seguire la variazione delle concentrazioni, ma per il Sensirion SPS030 si è osservato il coefficiente di variazione più basso.

In Kuula et al., 2020 le performance tra gli LCS (Plantower PMS5003, Nova SDS011, Sensirion SPS30, Sharp GP2Y1010AU0F, Shinyei PPD42NS e Omron B5W-LD0101) sono state valutate con lo strumento di riferimento (Grimm modello 1.108) generando particolato con dimensioni comprese tra 0.55 μm e 8.4 μm . Benché nessuno degli LCS copra realmente gli intervalli dimensionali dichiarati dalla casa costruttrice, le migliori prestazioni per la frazione *fine* sono state osservate con i sensori Sensirion. Anche Demanega et al., 2021 nel loro lavoro hanno osservato la risposta degli LCS a concentrazioni note di aerosol generati in ambiente controllato con diverse sorgenti e durata delle prove tra i 15 e i 60 minuti. Nello specifico è stato osservato che il sensore prodotto dalla Sensirion SPS30 è tra i migliori dispositivi a basso costo in grado di seguire e rilevare le variazioni di particolato atmosferico.

A nostra conoscenza questo è il primo lavoro realizzato a lungo termine sugli SPS30 in ambiente indoor che valuta le prestazioni in termini di precisione, accuratezza e durata. La casa

costruttrice fornisce l'SPS30 calibrato con un OPS 3330 della TSI e con la stessa estensione dell'intervallo dimensionale compreso tra $0.3 \mu\text{m}$ e $10 \mu\text{m}$

(https://sensirion.com/media/documents/8600FF88/616542B5/Sensirion_PM_Sensors_Datasheet_SPS30.pdf ultimo accesso 08/11/2022). Inoltre, Sensirion garantisce una durata dei dispositivi di circa 10 anni per un funzionamento continuo sulle 24 ore. Un accorgimento dell'SPS30, che pochi LCS hanno e che ne migliora le prestazioni, è dato da una procedura di rimozione della polvere accumulata all'interno. Lo schema di funzionamento è molto simile a quello dell'OPS, come mostrato in Fig. 2.2 (a). Il segnale luminoso di backscattering viene convertito in concentrazione numerica e in massa delle particelle in tempo reale ed espresse, rispettivamente, in $\#/cm^3$ e in $\mu\text{g}/m^3$. Il dispositivo mostrato in Fig. 2.2 (b), ha dimensioni contenute, $41 \times 41 \times 12,2 \text{ mm}^3$, ed ha una risoluzione temporale minima di 1s.

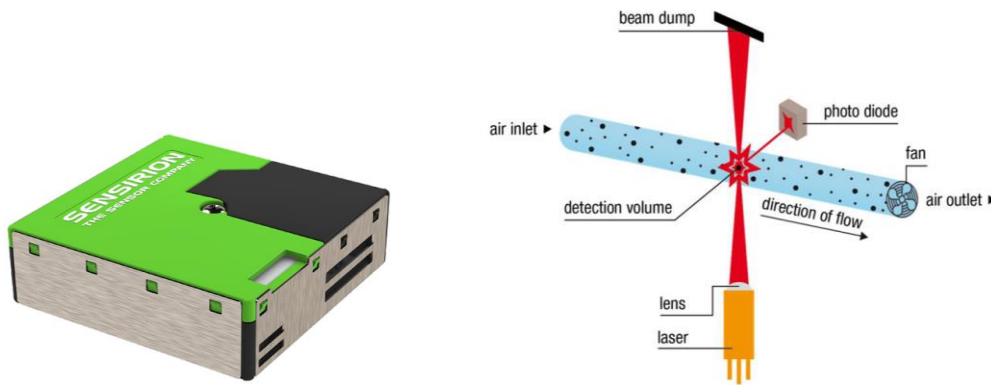


Figura 2.2: SPS30 e suo schema (Sensor Specification Statement version - Version 1, March 2020 – www.sensirion.com ultimo accesso 08/11/2022).

Lo strumento fornisce le concentrazioni numeriche suddivise in cinque classi dimensionali, espresse come il conteggio totale delle particelle campionate con diametro minimo, rispettivamente, $0.5 \mu\text{m}$ ($\text{NC}_{0.5}$), $1 \mu\text{m}$ (NC_1), $2.5 \mu\text{m}$ ($\text{NC}_{2.5}$), $4 \mu\text{m}$ (NC_4) e $10 \mu\text{m}$ (NC_{10}). Anche per le concentrazioni in massa la suddivisione è analoga alla precedente, ad eccezione della classe dimensione $\text{PM}_{0.5}$ che è assente.

Il produttore, come detto in precedenza, fornisce i dispositivi già calibrati con strumenti di riferimento come il TSI Optical Particle Sizer Model 3330, per le concentrazioni numeriche e il TSI DustTrak™ DRX 8533, per la concentrazione espressa in massa. Tuttavia, è possibile che la differenza, tra i valori misurati dal sensore low-cost e gli strumenti di riferimento, possa

superare il 20% a causa delle diverse configurazioni degli strumenti di riferimento, della deriva nel tempo dei dispositivi a basso costo, della forte esposizione alla polvere durante l'uso e della manutenzione irregolare o assente (www.sensirion.com/distributors ultimo accesso 08/11/2022).

Quando si sceglie di utilizzare i sensori low-cost uno degli inconvenienti è legato al numero di particelle campionate. Mentre gli strumenti più costosi sono configurati in modo da contare tutte le particelle contenute nel volume di aria campionata, i low-cost misurano solo il 3-5% delle particelle contenute nel volume. Pertanto, il numero di particelle misurate dallo strumento è legato a metodi statistici di cui la casa costruttrice non fornisce specifiche aggiuntive (www.sensirion.com), dichiarando che la stima delle frazioni *coarse* NC₄ e NC₁₀ non è molto affidabile (www.sensirion.com/distributors ultimo accesso 08/11/2022; Bulot et al., 2020; Kuula et al., 2020; Tryneret al., 2020; Demanega et al., 2021).

2.3 ETALOMETRO

Lo strumento utilizzato per misurare le concentrazioni di particolato carbonioso o Black Carbon (BC) è l'etalometro prodotto dalla Magee Scientific and Aerosol, Modello AE33 (Fig. 2.3).



Figura 2.3: Etalometro AE33 della Magee Scientific ed Aerosol.

Poiché l'etalometro fornisce il valore della concentrazione di Black Carbon con una misura indiretta di tipo ottico, in questo caso si parla di equivalent Black Carbon (eBC). Lo strumento, che è dotato di una testa di prelievo con taglio dimensionale del particolato atmosferico PM_{2.5} (consente il passaggio al particolato con diametro $\leq 2.5 \mu\text{m}$), grazie ad una pompa convoglia il

flusso d'aria dall'esterno verso l'interno. Il particolato viene fatto depositare su un filtro di quarzo a nastro che avanza progressivamente in funzione della quantità di particolato depositato sopra. La misura del particolato carbonioso avviene poiché si misura l'attenuazione della radiazione proveniente da sette lampade led che illuminano alternativamente il filtro "pulito" e quello su cui si è depositato il particolato. L'avanzamento del filtro si ha quando il particolato depositato satura l'effetto di assorbimento.

Si riportano di seguito le equazioni che legano l'attenuazione ottica ATN alla concentrazione di eBC, tenendo presente che si misura la differenza dell'attenuazione ΔATN sull'intervallo temporale Δt scelto per la misura. In generale l'attenuazione ottica (ATN) è definita come il logaritmo del rapporto tra l'intensità della radiazione non attenuata (I_0) e l'intensità della radiazione dopo aver attraversato il campione (I):

$$ATN = -100 \cdot \ln(I/I_0) \quad (2.2)$$

Il coefficiente di attenuazione, nel caso della misura da etalometro è dato da:

$$b_{atn} = \frac{S \cdot (\Delta ATN / 100)}{F_{in} \cdot \Delta t} \quad (2.3)$$

Dove S è l'area dello spot, F_{in} è il flusso d'aria che attraversa lo strumento e Δt è l'intervallo temporale tra due misure. Poiché l'attenuazione è misurata sul supporto di fibre di quarzo, nella stima di b_{atn} bisogna anche tener conto dello scattering multiplo che potrebbe aver luogo all'interno del filtro stesso. Quindi, per valutare correttamente il coefficiente di assorbimento Weingartner et al., 2003 hanno stimato empiricamente un coefficiente $C > 1$ che tiene conto dello scattering multiplo nel seguente modo:

$$b_{abs} = \frac{b_{atn}}{C} \quad (2.4)$$

Il coefficiente C dipende dal materiale di cui è composto il filtro, e nel nostro caso è pari ad 1.39 come consigliato dalla casa costruttrice quando si utilizzano filtri del tipo PN 8060 (Drinovec et al., 2015). Infine, la stima della concentrazione di eBC nel volume di aria campionata è data dal rapporto:

$$eBC = \frac{b_{abs}}{MAC} \quad (2.5)$$

dove MAC è la Mass Absorption Cross-section che assume valori differenti ad ognuna delle lunghezze d'onda utilizzate. L'assorbimento è misurato a 7 lunghezze d'onda simultaneamente,

come riportato in Tab. 2.2. Per convenzione eBC viene stimato per $\lambda = 880 \text{ nm}$ con $MAC = 7.77 \text{ m}^2/\text{g}$ come indicato dalla MAGEE (<https://mageesci.com/mproducts/magee-scientific-aethalometer/> ultimo accesso 08/11/2022).

	1	2	3	4	5	6	7
$\lambda \text{ (nm)}$	370	470	520	590	660	880	950
$MAC \text{ (m}^2/\text{g)}$	18.47	14.54	13.14	11.58	10.35	7.77	7.19

Tabella 2.2: Lunghezze d’onda e Mass Absorption Cross-section per l’etalometro.

Un artefatto che influenza la misura ottica su filtro è l’effetto di “loading” del filtro stesso che porta ad una progressiva sottostima dell’eBC man mano che aumenta il particolato depositato su filtro. Il modello AE33 utilizzato include il metodo di misurazione DualSpot™ che consente di eliminare l’effetto di “loading” e di calcolare il parametro di “loading compensation”. Per tenerne conto, si deve considerare la relazione seguente che lega la concentrazione misurata eBC_{mis} a quella reale eBC mediante un parametro k :

$$eBC = \frac{eBC_{mis}}{(1 - k \cdot ATN)} \quad (2.6)$$

Poiché il parametro k dipende dall’ambiente nel quale si effettuano le misure, il modello AE33 effettua due misure contemporanee di eBC a diversi livelli di “loading” del filtro. Quindi dalle relazioni seguenti:

$$eBC = \frac{eBC_1}{(1 - k \cdot ATN)} \quad (2.7)$$

$$eBC = \frac{eBC_2}{(1 - k \cdot ATN)} \quad (2.8)$$

è possibile determinare il valore di k e della concentrazione di eBC .

Inoltre, lo strumento consente di stimare l’esponente di assorbimento di Ångström (AAE , anche indicato α), che esprime la dipendenza spettrale del coefficiente di assorbimento come descritto dalla formula di torbidità di Ångström:

$$b_{abs} = \beta \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{-AAE} \quad (2.9)$$

in cui β è il coefficiente di torbidità di Ångström.

Nel presente lavoro l'applicazione dell'equazione (2.9) ha consentito il calcolo di AAE mediante una tecnica di best-fit (Esposito et al., 2012). La tecnica di best-fit è stata applicata nell'intervallo delle lunghezze d'onda comprese tra 470 – 950 nm, escludendo la lunghezza d'onda $\lambda = 370 \text{ nm}$ poiché la presenza di composti organici, che sono fortemente assorbenti a tale lunghezza d'onda, potrebbe portare alla sovrastima di AAE.

Il valore di AAE è molto importante perché ci consente di discriminare le diverse componenti dell'aerosol carbonioso. La comunità scientifica concorda nell'assumere che valori di $AAE \approx 1$ indicano la prevalenza di BC, mentre valori di $AAE > 1$ sono associati alla presenza di BrC (Lack & Cappa, 2010; Cappa et al., 2015; Schmeisser et al., 2017).

2.4 MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE

Lo strumento utilizzato per analizzare la morfologia e la composizione chimica del particolato è il microscopio elettronico a scansione ad emissione di campo SEM-FEG (Scanning Electron Microscope - Field Emission Gun, Zeiss Supra™ 40), dotato di uno spettrometro a raggi X a dispersione di energia (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) Oxford INCA Energy 350 e detector INCA X-act SDD. Come suggerito dal nome, il principio di funzionamento del microscopio elettronico si basa sull'interazione tra un fascio di elettroni e gli atomi che costituiscono il campione da osservare. Lo strumento, mostrato in Fig. 2.4, si compone dei seguenti elementi:

- la *sorgente* di elettroni, dalla quale viene generato il fascio di elettroni;
- la *colonna* costituita da un sistema di lenti, elettrostatiche o elettromagnetiche, che collimano e focalizzano il fascio di elettroni incidente sul campione;
- una serie di *detector* che raccolgono il segnale generato dall'interazione tra fascio di elettroni e campione e permettono sia di ricostruire l'immagine che di ottenere le informazioni composizionali;
- uno *stage* dove vengono posizionati i provini opportunamente polimerizzati;
- il *sistema di vuoto*, costituito da una pompa pre-vuoto più una turbomolecolare, che deve garantire un livello di vuoto che sia il più alto possibile con valori di pressione fino

a 1.2×10^{-10} mbar per evitare che il fascio, o gli stessi segnali generati, possano interagire con eventuali molecole generando un'immagine meno accurata.

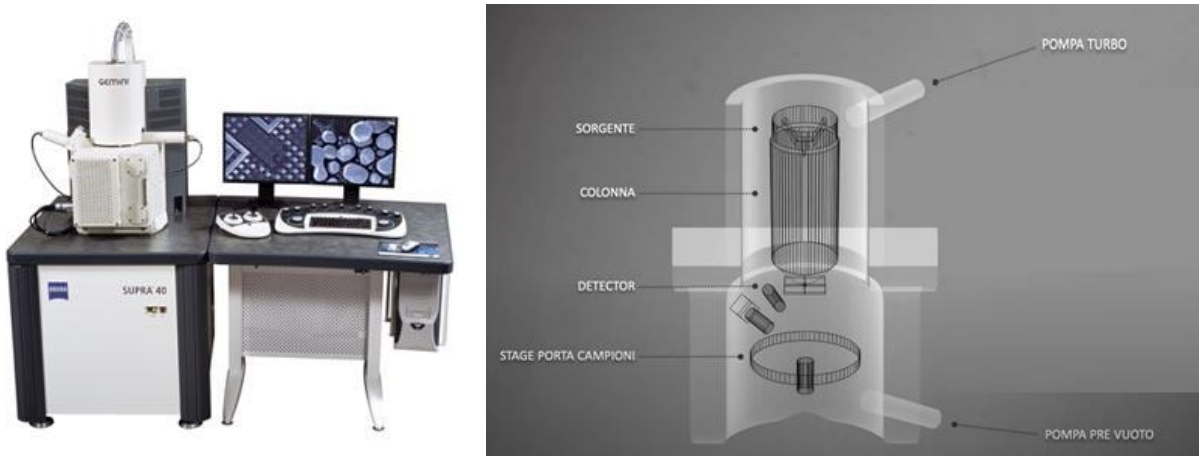


Figura 2.4: SEM Supra™ 40 e suo schema

(<https://areeweb.polito.it/ricerca/carbongroup/facfesem.html> ultimo accesso 08/11/2022).

L'interazione tra fascio di elettroni e campione può generare, in funzione dell'energia del fascio e della composizione del campione, i seguenti segnali: Elettroni secondari (SE) generati da un'interazione anelastica con il campione e descrittivi della superficie del campione stesso. Tale segnale viene utilizzato per ricostruire la morfologia del campione stesso.

- Elettroni retrodiffusi (BSE) che sono generati in seguito ad un'interazione elastica e sono prodotti con energia superiore a quella degli elettroni secondari. Per questo motivo, essi danno informazioni sulla composizione del campione stesso.
- Raggi-X che sono caratteristici della composizione del campione e restituiscono gli spettri di emissione degli elementi che costituiscono il campione, anche da un punto di vista semi-quantitativo.

2.5 STRUMENTI DI SUPPORTO E MODELLI PER L'INTERPRETAZIONE DEI DATI

2.5.1 STRUMENTI INFORMATICI PER L'ANALISI DATI

L'analisi dei dati ottenuti è stata realizzata con l'ausilio di R che è un linguaggio ed ambiente di programmazione open source (www.r-project.org ultimo accesso 31/10/2022), impiegato principalmente per il calcolo statistico-matematico. È stato sviluppato con logica vettoriale, pertanto è efficace l'utilizzo su vettori e matrici. È particolarmente utile nell'extrapolare e nel far interagire dati di diversa natura. **RStudio** invece è un'interfaccia integrata che permette un utilizzo user-friendly dell'ambiente R ed è disponibile all'indirizzo <http://www.rstudio.org/> ultimo accesso 31/10/2022.

Si è scelto di utilizzare RStudio in quanto possiede una serie di librerie, come **openair** (https://bookdown.org/david_carslaw/openair/ ultimo accesso 31/10/2022), sviluppate per analizzare dati relativi alla qualità dell'aria o più in generale sulla composizione atmosferica. RStudio consente inoltre di creare grafici utili ai fini interpretativi dei dati da analizzare.

Nel corso dell'analisi dei dati sono state utilizzate una serie di funzioni quali:

- **WindRose** permette di visualizzare i dati relativi all'intensità e la direzione del vento attraverso la costruzione di rose dei venti;
- **TimeVariation** consente di realizzare grafici a diverse scale temporali per l'individuazione di eventuali periodicità negli andamenti dei parametri atmosferici di interesse;
- **PolarPlot** permette di osservare in modo efficace come l'intensità e la direzione del vento influenzano le concentrazioni dei principali parametri atmosferici nel sito di interesse.

2.5.2 MODELLI ATMOSFERICI DI SUPPORTO ALL'ANALISI DEI DATI

Un importante supporto alla caratterizzazione del particolato atmosferico è derivato dall'utilizzo di alcuni modelli atmosferici e mappe satellitari disponibili in rete. In particolare, il

modello **HYSPLIT4** – HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory – (Draxler and Hass, 1997; Draxler et.al, 2010), elaborato dall’Air Resources Laboratory (ARL) del National Oceanic and Atmospheric Administration, USA (NOAA), disponibile sul sito <https://www.ready.noaa.gov/HYSPLIT.php> ultimo accesso 03/11/2022 (Stein et. al., 2015) consente, tra le altre funzioni, di stimare le traiettorie a ritroso (back-trajectories) delle masse d’aria che investono il sito recettore, una volta fissati la data, l’ora e le coordinate geografiche del sito stesso. Il modello utilizza i dati meteorologici dell’archivio ARL/GLS (risoluzione spaziale 1° e risoluzione temporale 6 ore). L’intrusione di polveri Sahariane dall’Africa è stata verificata con il confronto tra le mappe **NAAPS** (Navy Aerosol Analysis Prediction System) e **DREAM** (Dust REgional Atmospheric Model) fornite rispettivamente dal Naval Research Laboratory (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/> ultimo accesso 03/11/2022), e dal Barcelona Supercomputing Center (<https://dust.aemet.es/products/daily-dust-products> ultimo accesso 03/11/2022). Il modello NAAPS è un sistema di previsione per l’analisi degli aerosol e per identificare eventuali episodi di trasporto di inquinanti, come solfati e fumi. Per una descrizione dettagliata del modello si rimanda a Christensen, 1997 e Witek et al., 2007. Analogamente, il modello DREAM predice i processi di formazione e di trasporto del particolato eroso dalle aree desertiche ed è validato con dati di remote sensing sia da terra che da satellite. Alle mappe NAAPS per la concentrazione di fumi vengono aggiunte le mappe **FIRMS** (Fire Information for Resource Management System) che hanno contribuito all’identificazione di incendi in aree prossime al sito di interesse. Le mappe FIRMS, sviluppate dalla NASA e consultabili sul sito internet (<https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/map/> ultimo accesso 03/11/2022), combinano le informazioni satellitari e la tecnologia GIS, per elaborare mappe globali degli incendi.

CAPITOLO 3 - DESCRIZIONE E CARATTERIZZAZIONE ANEMOLOGICA DELL'ARIA IN PROSSIMITÀ DEL SITO

3.1 DESCRIZIONE DEL SITO "1"

Il sito individuato per la realizzazione della campagna di misure indoor/outdoor è la Pintotecno s.r.l. (<https://www.pintotecno.com/> ultimo accesso 05/11/2022), un'azienda specializzata in lavorazioni meccaniche di precisione di componenti idraulici metallici (prevalentemente alluminio, acciaio e ghisa). L'azienda è posta nell'area industriale del comune di Ginestra (40.93 N, 15.74 E, 620 m s.l.m.), dal quale dista meno di 1 km. Il territorio di Ginestra, è collocato nella parte centro-meridionale del Vulture, a nord della provincia potentina e confina con i comuni di Ripacandida, Barile, Venosa, Maschito e Forenza. Tra le attività produttive nell'area circostante la Pintotecno vi è il cementificio Costantinopoli, distante meno di 10 km (<http://cementicostantinopoli.it/> ultimo accesso 05/11/2022).

In Fig. 3.1 un indicatore in rosso individua il sito di misura, al centro di un cerchio di 7 km di raggio, che copre un'area di circa 154 km². Nell'immagine espansa a destra, si evidenzia l'aria circostante il sito stesso con centri urbani (in blu) ed il cementificio (in viola) ivi presenti. Data la presenza di uliveti e vigneti, oltre che dei piccoli centri urbani e delle strade Oraziana e SS 658, il sito di misura può essere classificato come semi-rurale.



Figura 3.1: A sinistra collocazione geografica del sito di misura. A destra, dettaglio sull'area dove si osservano in blu i comuni limitrofi entro un raggio di 7 km dal sito di misura, ed in viola la cementeria (Google Earth).

In particolare, lo stabilimento si colloca all'interno di un grande piazzale utilizzato per la sosta dei mezzi di trasporto dei dipendenti, come mostrato in Fig. 3.2.

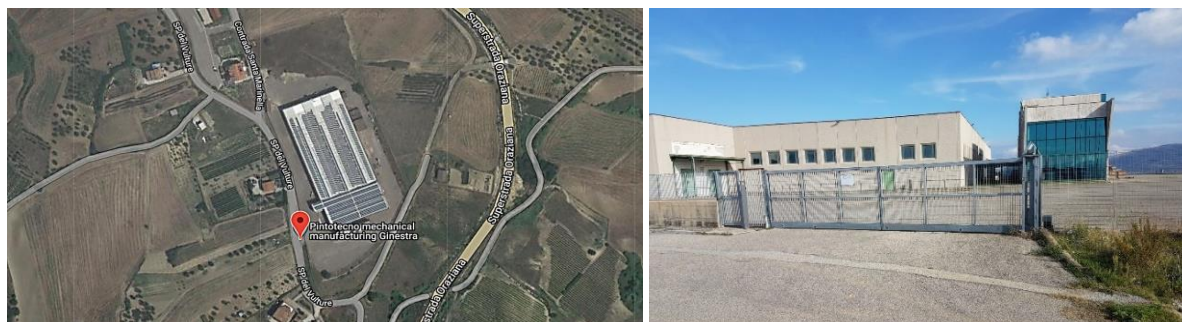


Figura 3.2: A sinistra veduta aerea del sito di misura (Google Earth) e a destra dettaglio dell'azienda (Street View Google Maps).

L'azienda ricopre una superficie di oltre 5000 m² di cui, circa 3000 m² dedicati alla realizzazione dei manufatti, 1200 m² utilizzati come deposito, e il resto adibito ad uffici e a spazi volti all'apprendimento professionale e collettivo. La zona destinata alla produzione è allocata in un capannone nel quale sono poste una serie di macchine a controllo numerico utilizzate per la realizzazione automatica dei manufatti, rifiniti poi manualmente su una serie di banchi di lavoro distanti all'incirca 35 m dagli strumenti, come mostrato in Fig. 3.3 (a-b).

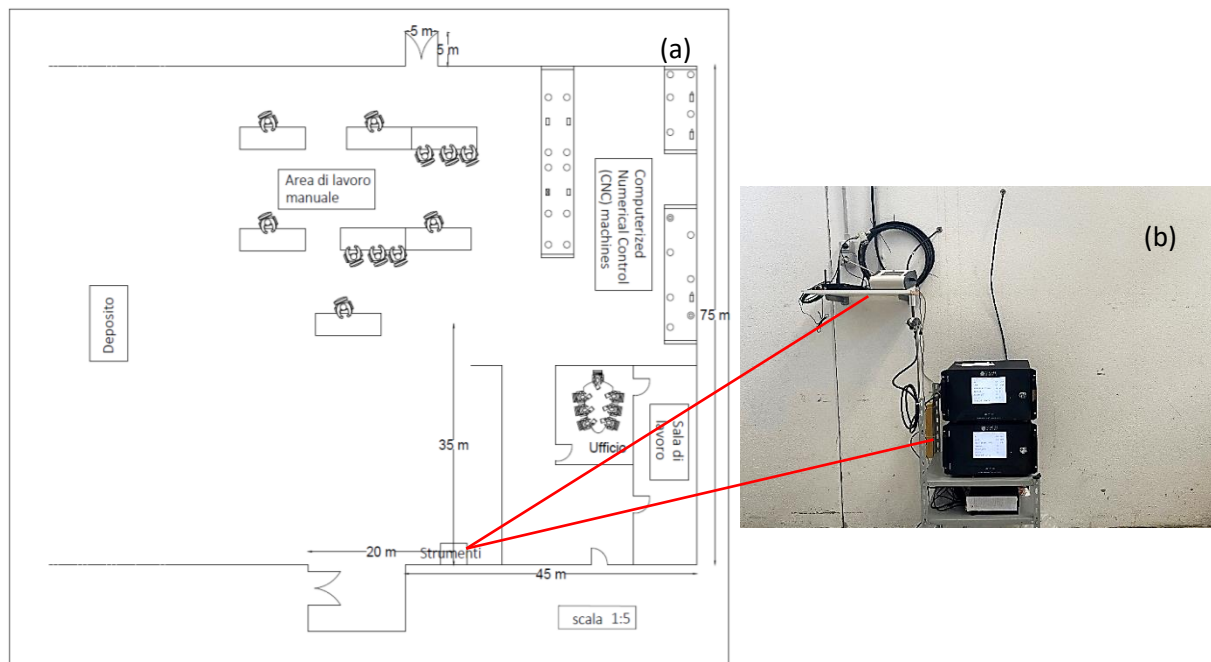


Figura 3.3: Planimetria dell'area nella quale si sono installati gli strumenti in (a) e in (b) strumentazione utilizzata per le misure.

Lungo tutta la superficie perimetrale sono presenti delle grandi porte (5mx5m) impiegate per il carico e lo scarico delle merci, ma anche per l'ingresso e l'uscita dei dipendenti che raggiungono lo stabilimento. Si è stimato che generalmente tali porte siano aperte, nella stagione invernale, per circa 30 minuti al giorno mentre, nella stagione estiva, per gran parte della giornata, al fine di consentire il ricircolo naturale dell'aria.

3.1.1 CARATTERIZZAZIONE ANEMOLOGICA E DELLA CIRCOLAZIONE ATMOSFERICA NELL'AREA CIRCOSTANTE LA PINTOTECNO S.R.L.

La qualità dell'aria in un determinato sito è influenzata dalle sorgenti prossime al sito stesso e dalla circolazione a lungo raggio delle masse d'aria. Pertanto, è importante caratterizzare, in un caso, le direzioni prevalenti del vento localmente e nell'altro classificare, ove possibile, la provenienza delle masse d'aria di lungo raggio che caratterizzano l'area d'interesse. In mancanza di una centralina meteorologica presso Pintotecno, per l'individuazione delle direzioni prevalenti del vento, sono stati considerati ed analizzati i dati meteorologici forniti

CAPITOLO 3 – DESCRIZIONE E CARATTERIZZAZIONE ANEMOLOGICA DELL'ARIA IN PROSSIMITÀ DEL SITO

dall'Agencia Lucana di Sviluppo e di Innovazione in Agricoltura (ALSIA) relativi alla stazione di Ripacandida che è la più prossima al sito di interesse (Fig.3.1), la cui distanza dal sito di misura è di circa 2.5 Km. Al fine di verificare la possibilità di estendere il campo di vento da Ripacandida alla sede della Pintotecno si sono analizzati, per lo stesso periodo, i dati anemometrici (forniti dall'Agencia per la Protezione dell'Ambiente della Regionale Basilicata, ARPAB) della stazione meteorologica di proprietà della cementeria Costantinopoli di Barile (PZ) la cui distanza dal sito di misura è di circa 10 Km. La caratterizzazione dell'area che ospita l'azienda è proseguita con la valutazione delle rose dei venti. In particolare, in Fig. 3.4 (a) è riportata la rosa dei venti per la stazione di Ripacandida, relativa all'intero periodo (febbraio-luglio 2021), in Fig. 3.4 (b) quella relativa alla stagione fredda (febbraio – aprile 2021) ed in Fig. 3.4 (c) quella relativa alla stagione calda (maggio – luglio 2021). Analogamente nelle Fig. 3.5 (a-c), vengono riportate le rose dei venti relative alla stazione di Barile.

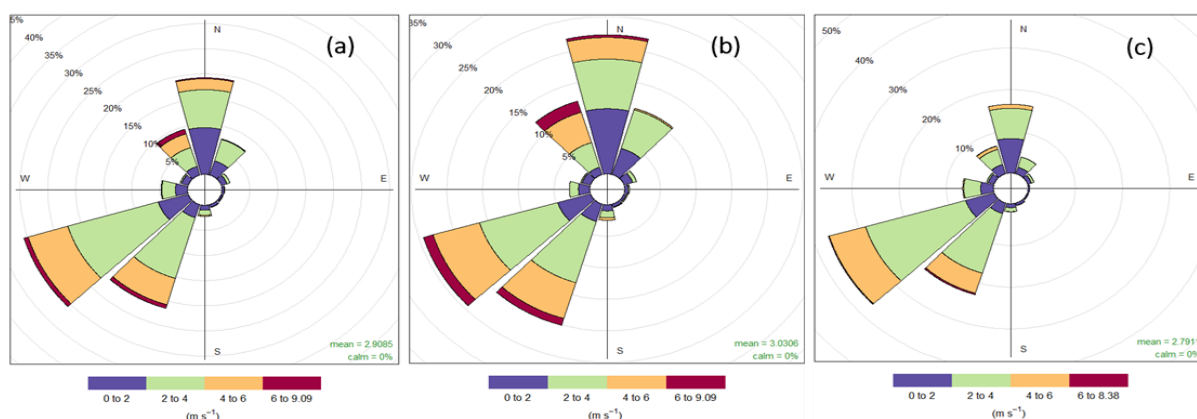


Figura 3.4 (a-c): Rosa dei venti per la stazione di Ripacandida in (a) per l'intero periodo di misure, (b) per la stagione fredda e in (c) per la stagione calda.

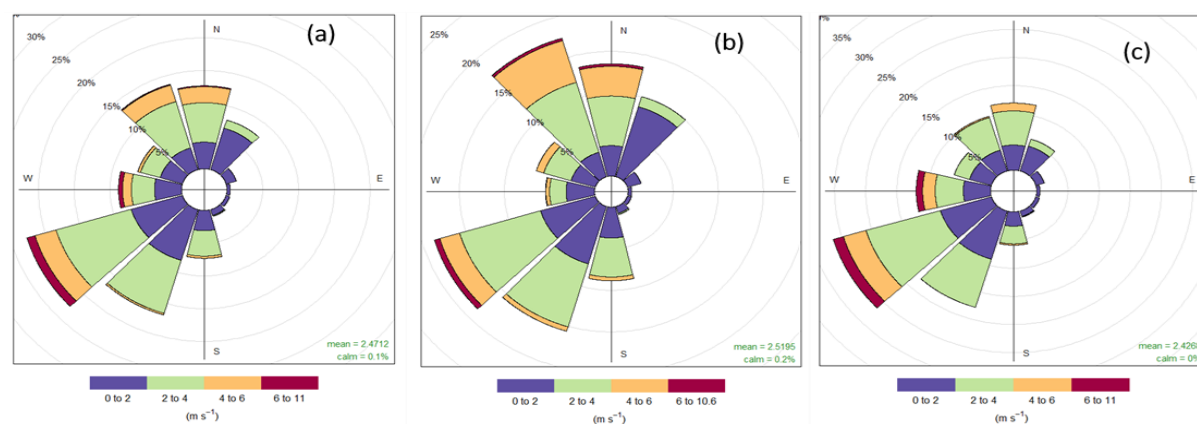


Figura 3.5 (a-c): Rosa dei venti per la stazione di Barile in (a) per l'intero periodo di misure, (b) per la stagione fredda e in (c) per la stagione calda.

Osservando le Fig. 3.4 (a-c), è possibile notare che la direzione prevalente del vento ha origine da sud-ovest. Durante la stagione fredda si osserva una seconda componente con frequenza non trascurabile da nord ed un'altra da nord-ovest. Anche per le rose dei venti relative alla stazione di Barile, Fig. 3.5 (a-c), si osserva una frequenza maggiore dei venti con provenienze da sud-ovest e, in misura minore, da nord, nord-ovest e nord-est. In particolare, nella stagione fredda, è rilevante il contributo dalle direzioni nord – nord-ovest, mentre nella stagione calda su tutte domina la direzione sud-ovest. Questo confronto e la vicinanza del sito di Ripacandida a quello di Ginestra, supportano quindi la scelta di considerare le direzioni prevalenti del vento rilevate nel sito di Ripacandida, come rappresentative di quelle del sito di misura.

Per la stazione di Ripacandida sono state calcolate le medie mensili dei principali parametri meteo quali: temperatura (T), umidità relativa (RH) ed intensità del vento (ws), ottenuti per l'anno 2019, 2020 e parte del 2021 al fine di caratterizzare la variabilità meteorologica in prossimità del sito. Per la stazione di Barile, data l'indisponibilità dei dati meteorologici di temperatura e umidità relativa, ci si è limitati alla sola costruzione delle rose dei venti. In Fig. 3.6 (a-c), sono riportati i valori medi mensili di Temperatura, Umidità Relativa e velocità del vento e le loro deviazioni standard per la stazione di Ripacandida.

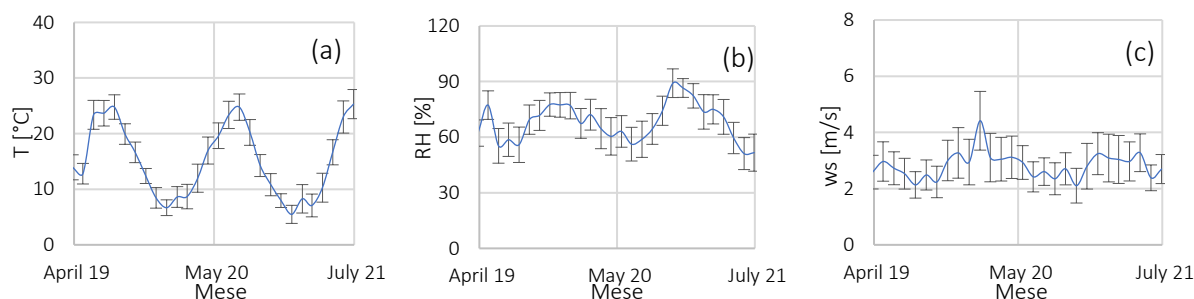


Figura 3.6 (a-c): Valori medi mensili di Temperatura (a), Umidità Relativa (b) e velocità del vento (c) e le loro deviazioni standard per la stazione di Ripacandida.

In Fig. 3.6 (a), si osserva che il valore minimo della temperatura media è stata osservata nel mese di gennaio 2021 ($5.5 \pm 3.3^{\circ}\text{C}$) e, rispettivamente, il valore massimo nel mese di luglio 2021 ($25.3 \pm 5.2^{\circ}\text{C}$). In Fig. 3.6 (b), si nota che il valore minimo dell'umidità relativa media è stata registrata nel mese di giugno 2021 ($51.1 \pm 17.3\%$) ed il valore massimo a novembre 2020 ($89.1 \pm 15.5\%$). Dalla Fig. 3.6 (c), si rileva che il minimo valore della velocità del vento si osserva nel mese di agosto 2019 e novembre 2020, rispettivamente, pari a 2.1 ± 0.9 m/s e 2.1 ± 1.2 m/s,

mentre, il valore massimo il mese di febbraio 2020 (4.4 ± 2.1 m/s). Osservando gli andamenti medi mensili dei principali parametri meteo si nota che il sito è caratterizzato da inverni rigidi e da estati brevi e da intensità del vento medio-alte.

La caratterizzazione atmosferica del sito di interesse è stata integrata con lo studio della circolazione delle masse d'aria di lungo raggio. Con questa analisi, infatti, raggruppando in cluster le back-trajectories delle masse d'aria, si individuano le provenienze di quelle che più frequentemente interessano l'area di Ginestra. Tale studio è stato effettuato mediante il modello open-access HYSPLIT (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) dal quale si ottengono delle mappe in cui sono riportate i cluster delle back-trajectories, con associate le percentuali di occorrenza per ognuno di essi. Il modello utilizza i dati meteorologici dell'archivio ARL/GLS (risoluzione spaziale 1° e risoluzione temporale 6 ore) ([NOAA's HYSPLIT Atmospheric Transport and Dispersion Modeling System](#)) (Stein et al., 2015). Il database è stato costruito acquisendo quattro file al giorno e la singola back-trajectory è stata calcolata ricostruendo la circolazione a ritroso di cinque giorni con quota di arrivo fissata a 500 m s.l.m.. In particolare si sono considerate le masse d'arie relative ai due anni che precedono le misure (2019 e 2020) ed i mesi compresi tra gennaio 2021 fino al termine delle misure (luglio 2021). In Fig. 3.7 (a-c), vengono riportati per il 2019 i cluster relativi all'intero anno e distinti per stagione fredda (1° gennaio – 30 aprile, 1° ottobre – 31 dicembre) e calda (1° maggio – 30 settembre).

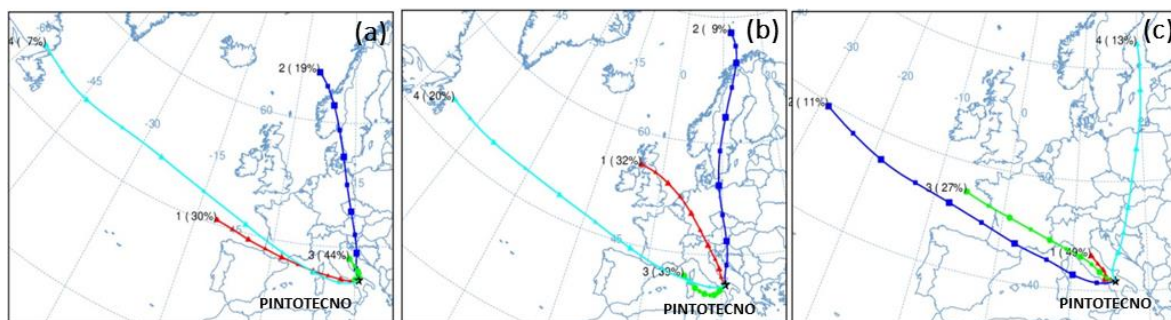


Figura 3.7 (a-c): Cluster Analysis in (a) per l'intero anno 2019, in (b) per la stagione fredda e in (c) per la stagione calda.

Osservando la Fig. 3.7 (a), si evidenziano quattro gruppi, due dei quali, cluster 1 e 4, sono di provenienza atlantica, uno di provenienza nord europea (cluster 2) ed il cluster 3 più localizzato sull'area adriatica. Poiché la circolazione delle masse d'aria potrebbe essere legata anche alla

ciclicità stagionale, è interessante verificarne le variazioni su base stagionale, come mostrato in Fig. 3.7 (b-c), dove si riportano i risultati della cluster suddivisi per stagione fredda e calda. Indipendentemente dalla stagione considerata, le componenti atlantica e nord-europea sono sempre presenti; la principale differenza tra le Fig. 3.7 (b-c), è la presenza della componente localizzata sul Mediterraneo durante la stagione fredda (con contributo pari al 39%) e di quella localizzata nel Nord Italia (con contributo pari al 49%) nella stagione calda. Analogamente, nelle Fig. 3.8 (a-c), vengono riportate le suddivisioni in cluster relative all'anno 2020.

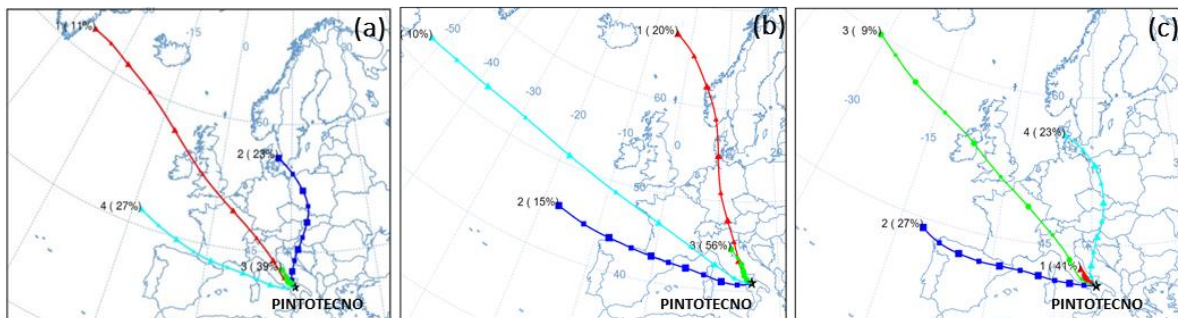


Figura 3.8 (a-c): Cluster Analysis in (a) per l'intero anno 2020, in (b) per la stagione fredda e in (c) per la stagione calda.

Anche per il 2020 si osserva, in Fig. 3.8 (a), la presenza di componenti di origine atlantica e nord-europea. Inoltre, dalla Fig. 3.8 (b) è evidente una componente di origine nord-europea, prossima all'artico mentre, per la stagione calda in Fig. 3.8 (c), è presente una componente più localizzata sull'Italia (cluster 1) con contributo pari al 41% del totale. In Fig. 3.8 (a-b), infine, si ritrovano le traiettorie provenienti dall'area adriatica (cluster 3).

Infine, in Fig. 3.9 si mostra la suddivisione in cluster relativa al periodo di misura.

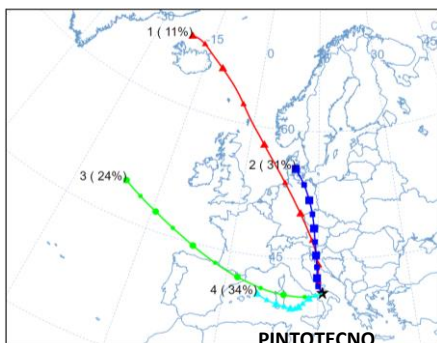


Figura 3.9: Cluster Analysis per il periodo gennaio – luglio 2021.

Sebbene stimata su un periodo inferiore all'anno solare la ripartizione in gruppi prevalenti mostra caratteristiche simili a quelle riscontrate per gli anni 2019 e 2020.

3.2 DESCRIZIONE DEL SITO "2"

Il secondo sito nel quale si è completata l'attività sperimentale indoor è l'IMAA-CNR (Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale - Consiglio Nazionale delle Ricerche) posto nell'area industriale del comune di Tito Scalo (40°.36' N, 15°.43' E, 750 m s.l.m.) che può definirsi semi-rurale. L'area circostante l'IMAA è influenzata da sorgenti locali di aerosol antropici per la presenza della strada E847 "Basentana", di un'area commerciale e di qualche piccola fabbrica. Il sito inoltre è caratterizzato dalla circolazione di masse d'aria di origine continentale (Pavese G., et al, 2004) e da frequenti intrusioni di polveri sahariane, specialmente nel periodo estivo (Calvello et al., 2010). La prossimità ai mari Tirreno, Adriatico e Ionio distanti, rispettivamente, 70 km, 90 km e 95 km comporta anche la presenza di aerosol marino.

In Fig. 3.10 un indicatore in rosso individua il sito di misura, al centro di un cerchio di 8 km di raggio, che copre un'area di circa 168 km². Mentre, nell'immagine espansa a destra, si evidenzia l'area circostante il sito stesso con i centri urbani (in blu) ivi presenti.



Figura 3.10: A sinistra collocazione geografica del sito di misura. A destra dettaglio sull'area (Google Earth).

In Fig. 3.11 (a-b) si riporta la planimetria, generale dell'Area di Ricerca – CNR e il dettaglio del laboratorio/ufficio in cui ha avuto luogo la campagna di misure.

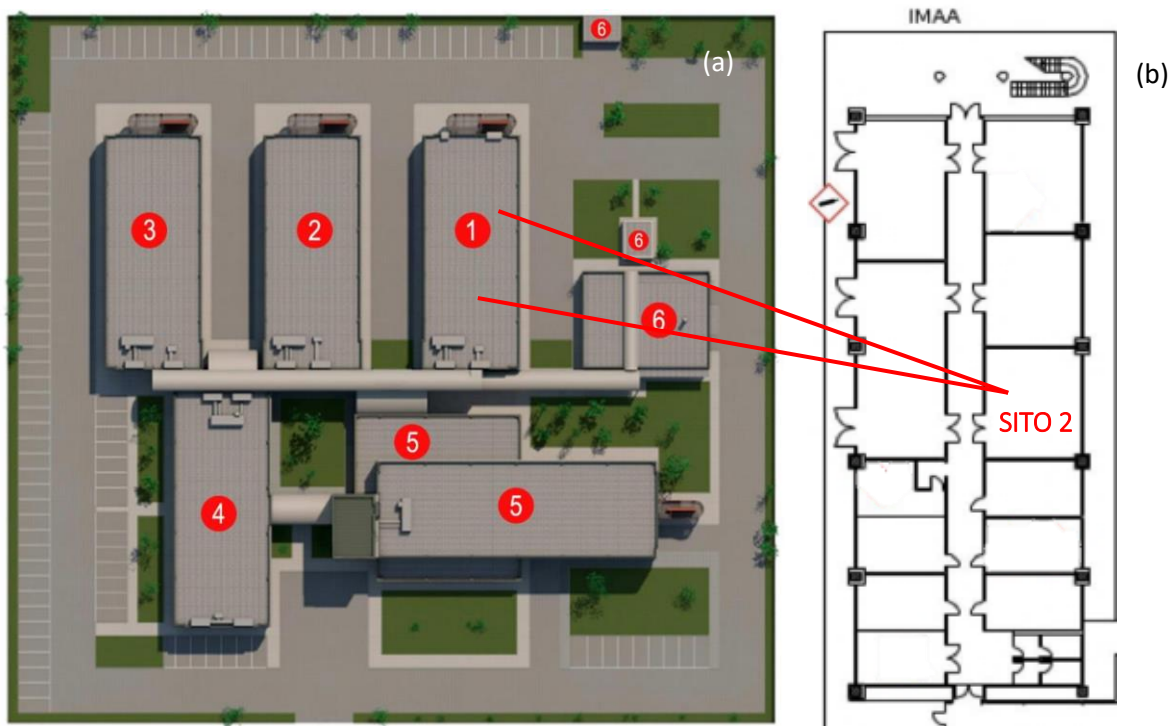


Figura 3.11 (a-b): Planimetria generale dell'Area di Ricerca – CNR in (a) e in (b) dettaglio del laboratorio/ufficio in cui ha avuto luogo la campagna di misure.

La struttura è composta da 5 edifici principali, collegati fra di loro, che ospitano uffici e laboratori di ricerca e da un locale destinato agli impianti, come mostrato in Fig. 3.11(a). Mediamente, ogni giorno, sono presenti un centinaio di lavoratori, ai quali vanno ad aggiungersi eventuali ospiti temporanei. In virtù di questo una zona dell'Area è occupata da una foresteria.

In Fig. 3.11 (b) viene riportata la planimetria del piano terra dell'edificio 1 (IMAA) su cui è evidenziato l'ufficio/laboratorio che ha ospitato la strumentazione necessaria per la realizzazione della campagna di monitoraggio. Durante l'intera campagna, in ufficio, erano presenti mediamente nei giorni feriali uno/due dipendenti.

In particolare in Fig. 3.12 si riporta l'immagine degli strumenti utilizzati nella campagna indoor presso l'IMAA.

CAPITOLO 3 – DESCRIZIONE E CARATTERIZZAZIONE ANEMOLOGICA DELL'ARIA IN PROSSIMITÀ DEL SITO

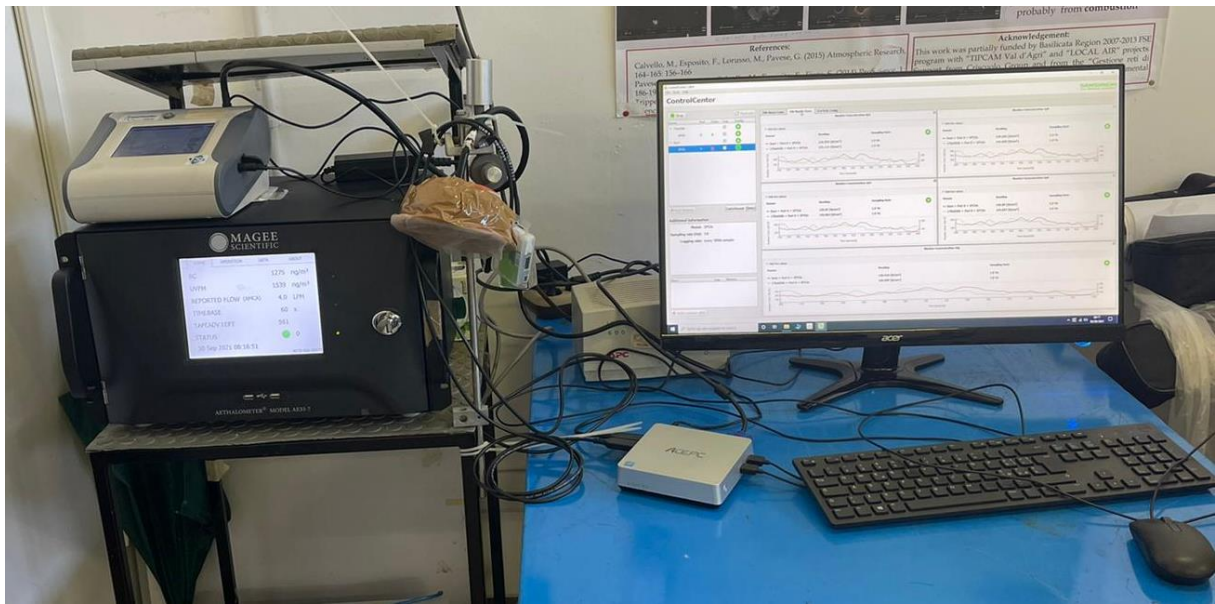


Figura 3.12: Strumentazione utilizzata per le misure indoor.

CAPITOLO 4 - ANALISI DEI DATI SITO “1”

4.1 CAMPAGNA SPERIMENTALE

La campagna di misure è stata realizzata nel periodo compreso tra il 4 febbraio ed il 27 luglio 2021.

Le misure outdoor delle distribuzioni dimensionali sono state realizzate dal 4 febbraio al 7 giugno per un totale di 108 giorni di misure, mentre il monitoraggio indoor ha avuto inizio il 9 giugno e fine il 18 giugno per un totale di 10 giorni di misure.

Per la valutazione della composizione dell'aerosol indoor è stato sufficiente effettuare misure su un periodo più breve in virtù del fatto che la principale sorgente di particolato all'interno dell'azienda è strettamente correlata ai processi di lavorazione manuale dei componenti metallici prodotti. Inoltre, avendo effettuato, dal 4 febbraio al 27 luglio, misure contemporanee della concentrazione di particolato carbonioso (122 giorni outdoor, 150 giorni indoor), è stato possibile valutare l'effetto delle principali sorgenti outdoor sulla composizione del particolato indoor.

4.2 DISTRIBUZIONI E FRAZIONI DIMENSIONALI DELL'AEROSOL

L'estensione temporale, dalla stagione fredda alla calda, del dataset di distribuzioni dimensionali e delle corrispondenti frazioni dimensionali “*fine*” e “*coarse*” ha consentito di identificare le sorgenti di particolato atmosferico legate alle attività che si svolgono nell'area della Pintotecnò, ma non sempre strettamente correlate alle attività produttive, e che principalmente contribuiscono alla composizione dell'aerosol atmosferico.

4.2.1 MISURE OUTDOOR

Per definire le caratteristiche del sito e le sorgenti presenti nell'area, ci si è concentrati sull'analisi delle frazioni dimensionali NC_1 e NC_{1-10} che sono le concentrazioni numeriche delle

particelle con $0.3 \mu\text{m} \leq d_{\text{eq}} < 1 \mu\text{m}$ e con $1 \mu\text{m} \leq d_{\text{eq}} < 10 \mu\text{m}$. In Fig. 4.1 (a) e 4.1(b) si riporta, rispettivamente, l'andamento temporale delle medie giornaliere della frazione dimensionale NC_1 e NC_{1-10} . Si precisa che l'assenza di dati tra il 1° e il 16 marzo e fra il 2 e il 3 giugno, è stata causata da lavori di manutenzione all'impianto elettrico. In Fig. 4.1 (c) e 4.2 (d) viene mostrata, per NC_1 e NC_{1-10} , l'evoluzione media settimanale e le deviazioni standard associate.

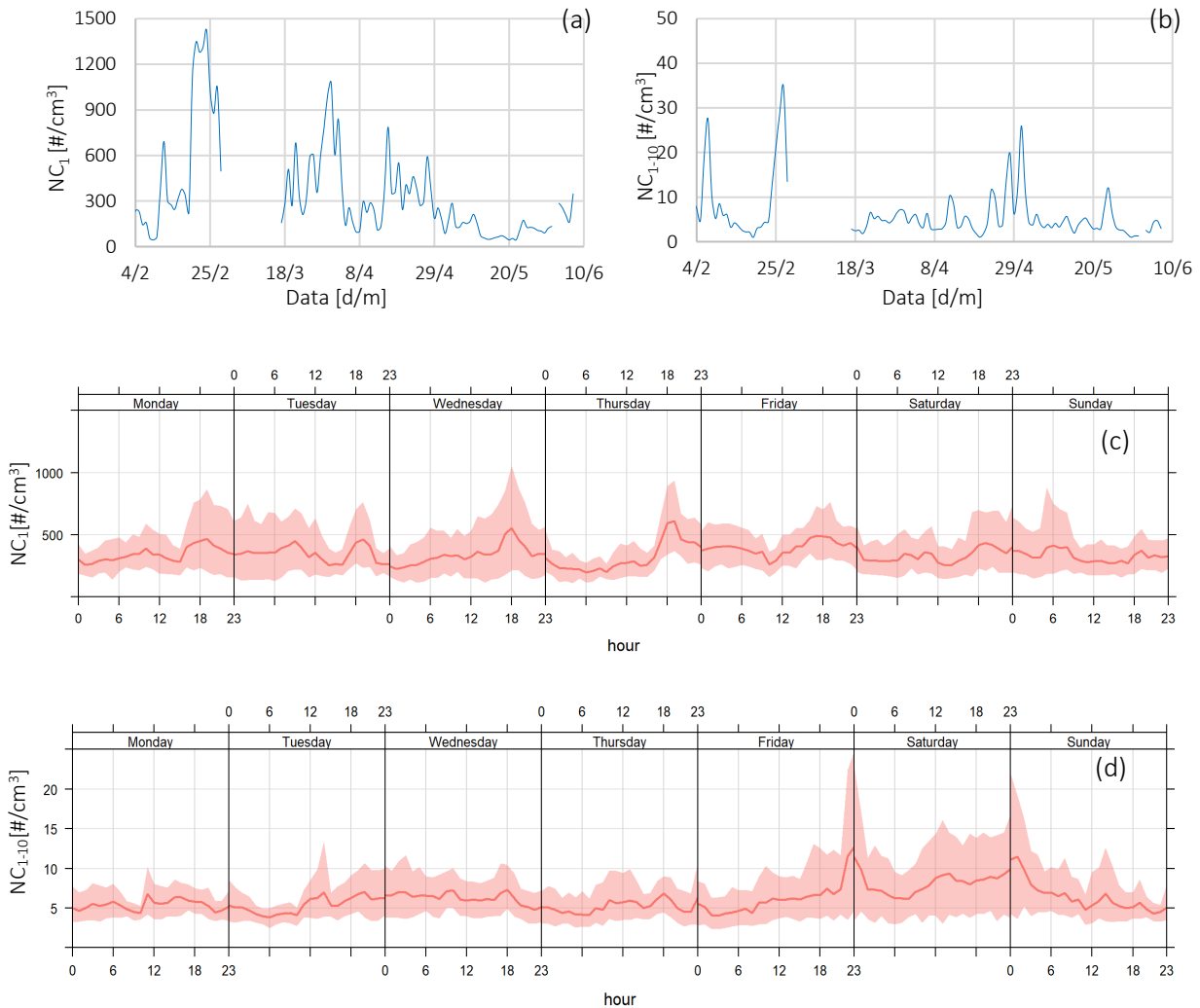


Figura 4.1 (a-d): Andamento temporale della frazione dimensionale di NC_1 (a) e NC_{1-10} (b); evoluzione media settimanale e le deviazioni standard associate di NC_1 (c) e di NC_{1-10} (d) per le misure outdoor.

L'evoluzione della media settimana di NC_1 , mostrata in Fig. 4.1 (c), evidenzia un picco nelle ore notturne che potrebbe essere un probabile effetto dell'abbassamento del boundary layer legato all'assenza di irraggiamento solare (Ramachandran, 2017). Per NC_{1-10} , Fig. 4.1 (d), si osserva una tendenza all'aumento nel fine settimana che potrebbe attribuirsi ad un incremento

delle attività agricole. In Tab. 4.1 si riportano i valori medi di NC_1 e di NC_{1-10} per le giornate di massimo e di minimo a cui sono associati i valori di significatività con un livello di confidenza del 95%.

	Massimo ($\#/cm^3$)	Minimo ($\#/cm^3$)
NC_1	1420 \pm 352 (24 febbraio)	45 \pm 8 (20 maggio)
NC_{1-10}	35 \pm 3 (27 febbraio)	1 \pm 0.12 (20 aprile)

Tabella 4.1: Valori medi giornalieri di NC_1 e NC_{1-10} , rispettivamente, per le giornate di massimo e minimo con livello di confidenza al 95%.

Le distribuzioni dimensionali medie giornaliere e le loro deviazioni standard corrispondenti alle giornate di massimo e di minimo di NC_1 e NC_{1-10} sono rappresentate in Fig. 4.2.

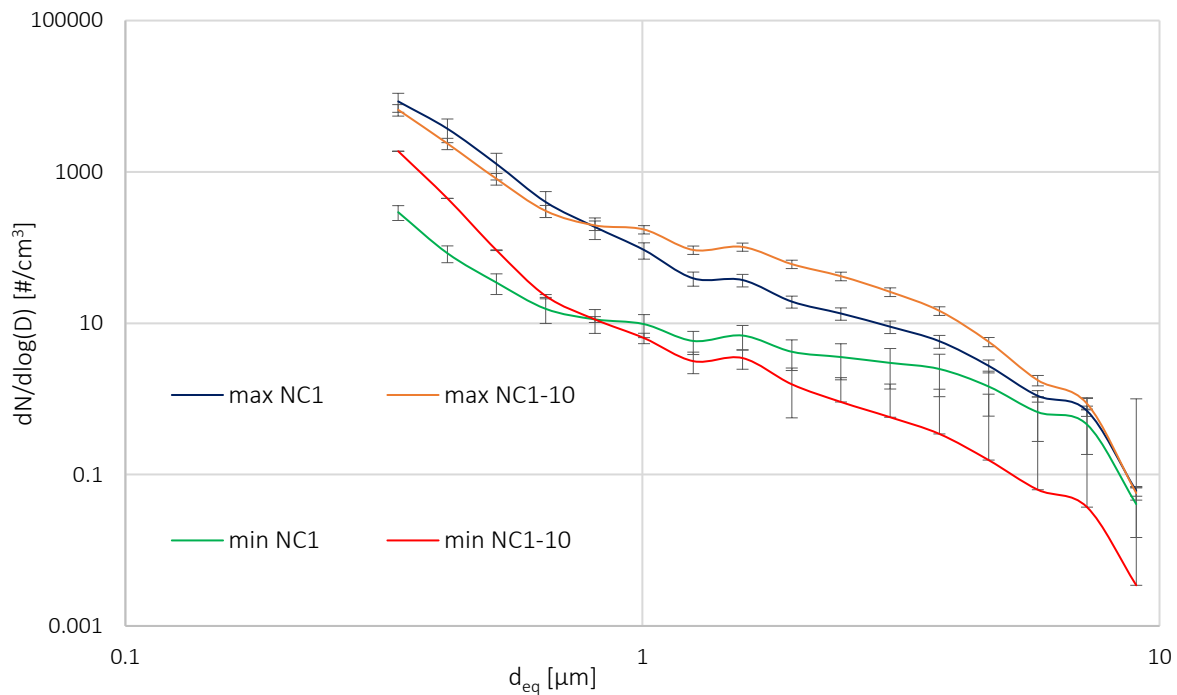


Figura 4.2: Distribuzioni dimensionali per le giornate di massimo e di minimo di NC_1 e NC_{1-10} .

La caratteristica comune delle distribuzioni è data da un modo centrato a 1.56 μm , (la cui probabile sorgente sarà discussa in seguito).

In Fig. 4.3 (a-d) sono mostrate le distribuzioni dimensionali mediate su sei ore per le giornate di massimo e minimo di NC_1 e NC_{1-10} , mentre in Fig. 4.4 (a-d) si riportano le corrispondenti mappe NAAPS per le polveri ed i fumi.

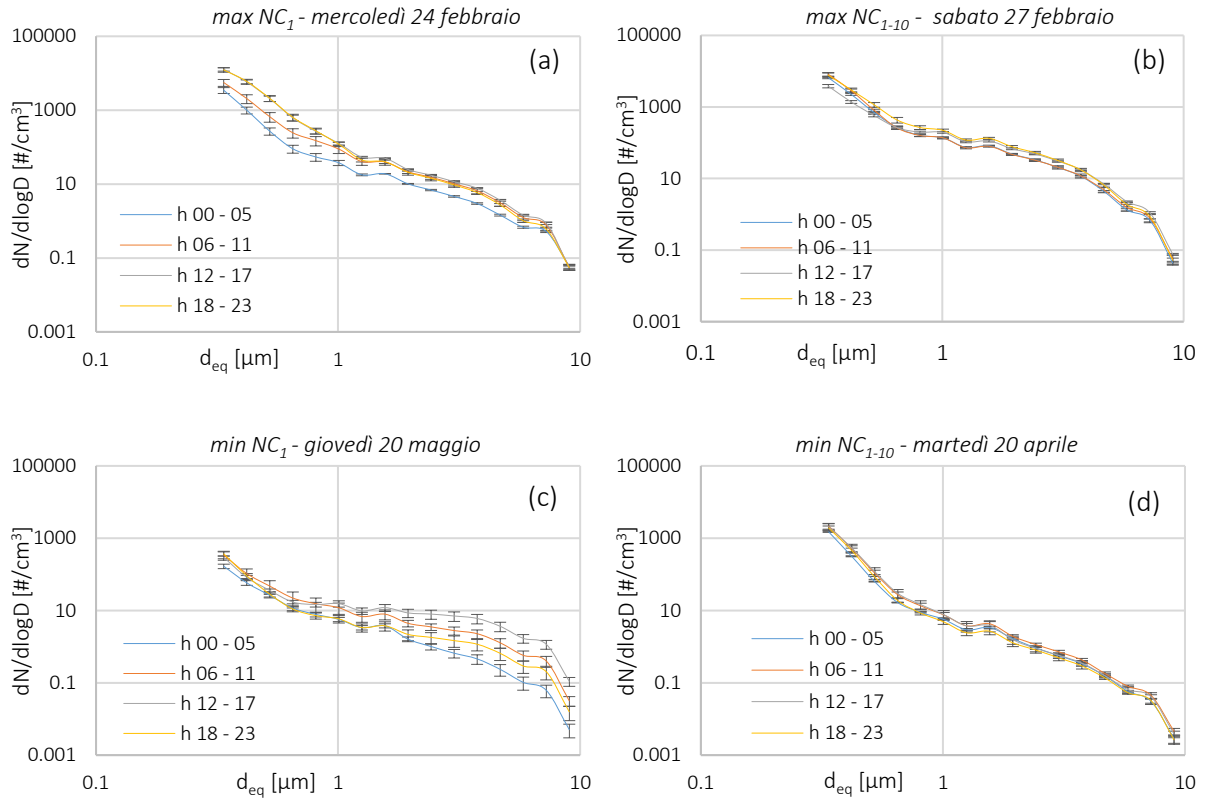
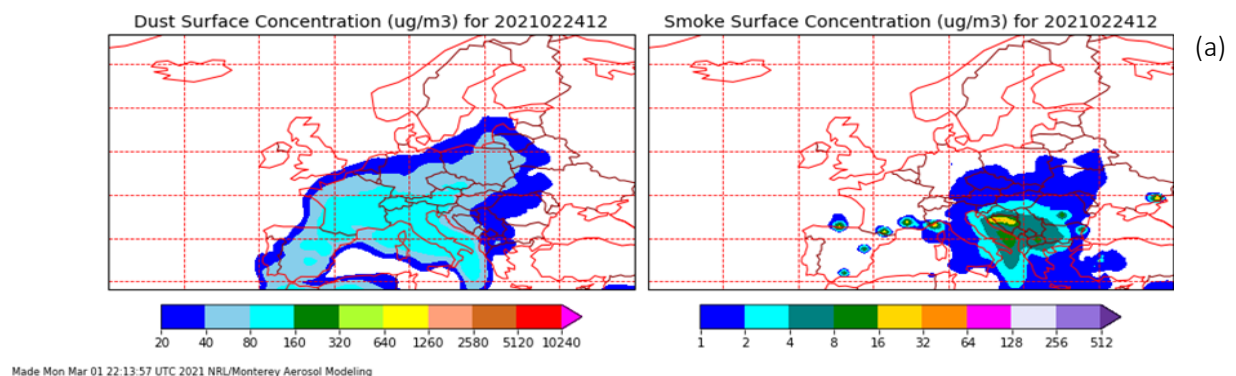


Figura 4.3 (a-d): Distribuzioni dimensionali mediate su sei ore per le giornate di massimo e di minimo di NC_1 (a,c) e NC_{1-10} (b,d).



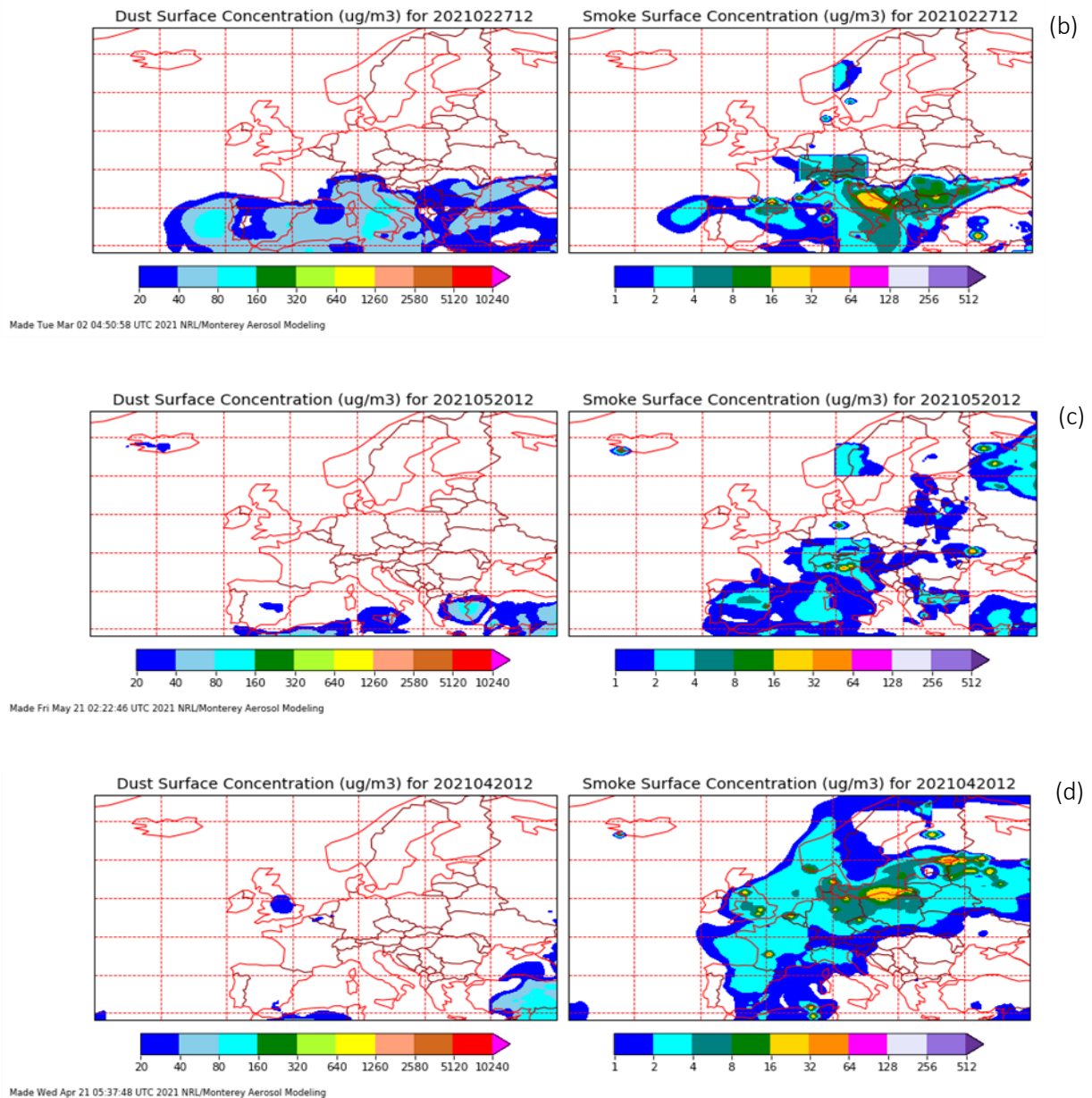


Figura 4.4 (a-d): Mappe NAAPS per le giornate di massimo e di minimo di NC_1 (a,c) e NC_{1-10} (b,d).

Dalle figure è interessante osservare come sia per il 24 febbraio che per il 27 febbraio sono presenti polveri e fumi, tanto che la frazione *coarse* del 24 febbraio è di poco più bassa rispetto a quella del 27. Se si osserva il loop di immagini NAAPS

(https://www.nrlmry.navy.mil/aerosol_temp/loop_html/aer_globaer_europe_loop_2021022800.html ultimo accesso 24/11/2022) per i giorni precedenti il 27 febbraio, si può notare come il trasporto di polveri inizi nei giorni precedenti, provocando un effetto di accumulo e deposizione nei giorni successivi. Al contrario, e coerentemente con i risultati, le giornate

corrispondenti ai minimi di NC_1 e NC_{1-10} , non mostrano né presenza di polveri, né di fumi, confermando come i fenomeni di trasporto contribuiscano, in modo non trascurabile, alla composizione dell'aerosol. Le distribuzioni corrispondenti al 20 maggio (minimo di NC_1), Fig. 4.3 (c), mostrano un'evoluzione temporale della frazione *coarse* con valori più bassi nella fascia oraria 0-6, crescenti fino alla fascia 12-17, per poi ridiscendere. Questo andamento potrebbe essere legato alla movimentazione di mezzi in prossimità dell'azienda che si manifesta, per l'appunto, nelle ore di attività lavorativa.

La ricchezza del dataset di misure ha evidenziato anche altre giornate fortemente caratterizzate da fenomeni di trasporto di polveri sahariane. In particolare, nelle ore notturne a cavallo del 22-23 aprile e del 23-24 aprile si sono osservati aumenti progressivi della frazione *coarse*, come mostrato in Fig. 4.5 (a-b).

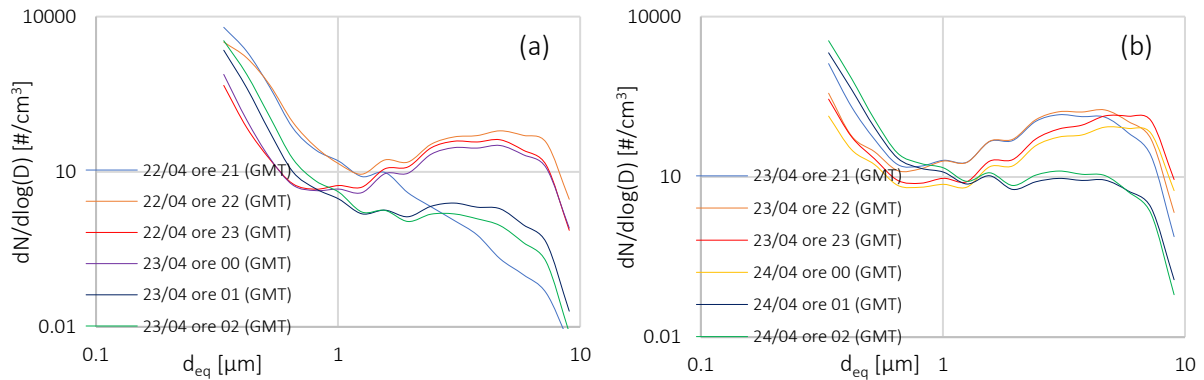


Figura 4.5 (a-b): Distribuzioni dimensionali medie orarie per le fasce orarie in cui si è osservato un aumento dei conteggi per la frazione *coarse*.

Una prima verifica dell'ipotesi di trasporto di polveri sahariane è stata fatta calcolando le back-trajectories a ritroso di 5 giorni con arrivo nel sito di misura. Le quote di arrivo scelte sono 250 m s.l.m. (sul livello del mare), per tener conto del trasporto in prossimità del suolo, e 750 e 1500 m, in quanto studi precedenti (Cuspilici et., al 2007; Lyamani et al., 2008) hanno osservato il trasporto di polveri a quote distanti dal suolo.

In Fig. 4.6 (a-d) si osservano le traiettorie a cavallo delle notti tra il 22 ed il 23 aprile e il 23 e 24 aprile (ending point 750 e 1500 m) attraversare il Nord-Africa, dando un primo supporto alla ipotesi fatta.

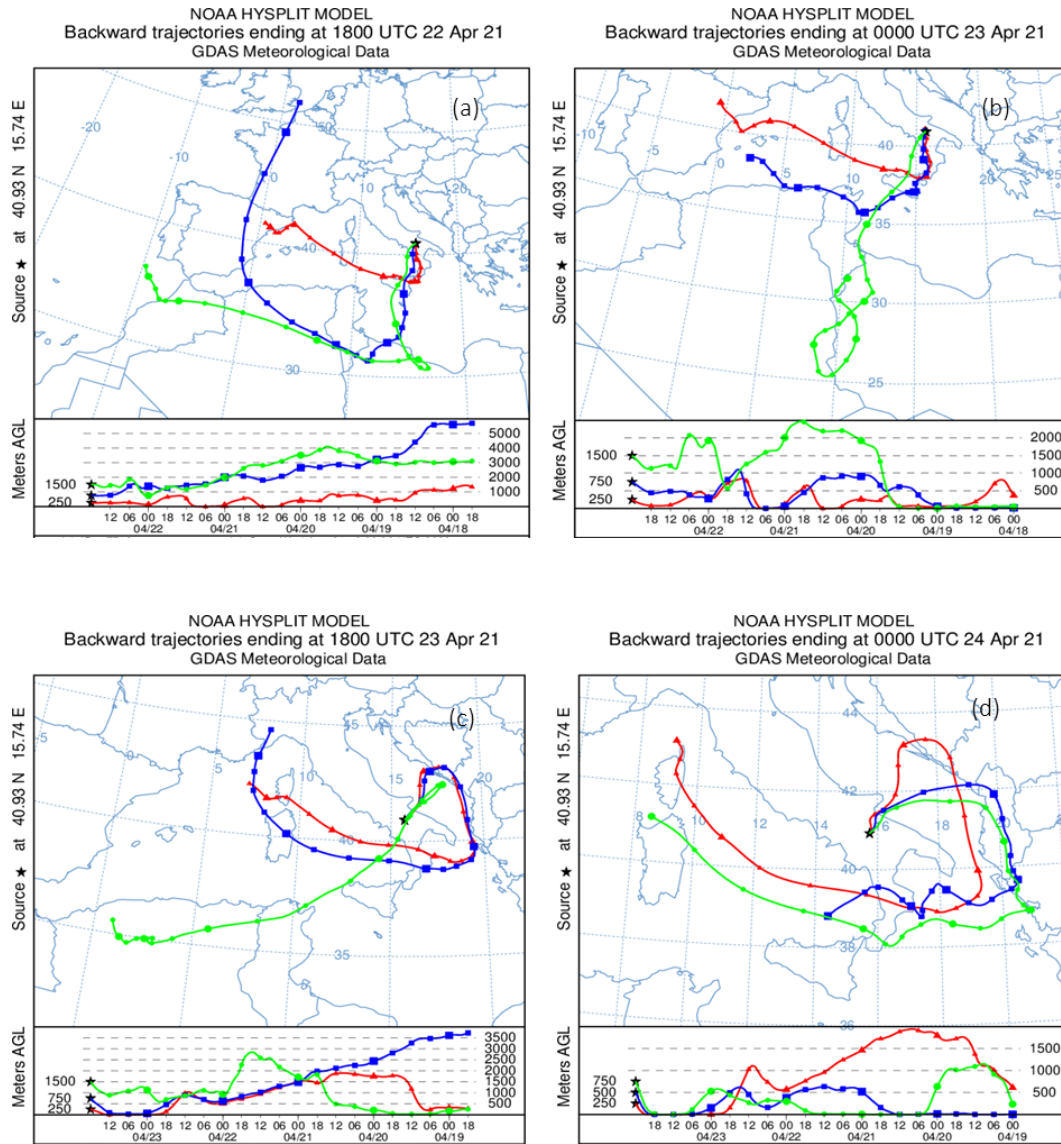


Figura 4.6 (a-d): Back-trajectories per le ore 18:00 (GMT) del 22 aprile, le ore 00:00 (GMT) del 23 aprile, per le ore 18:00 (GMT) del 23 aprile per le ore 00:00 (GMT) del 24 aprile.

Anche il modello previsionale DREAM mostra un “*plume*” di polveri sahariane investire l’Italia meridionale, come si può osservare in Fig. 4.7 (a-d).

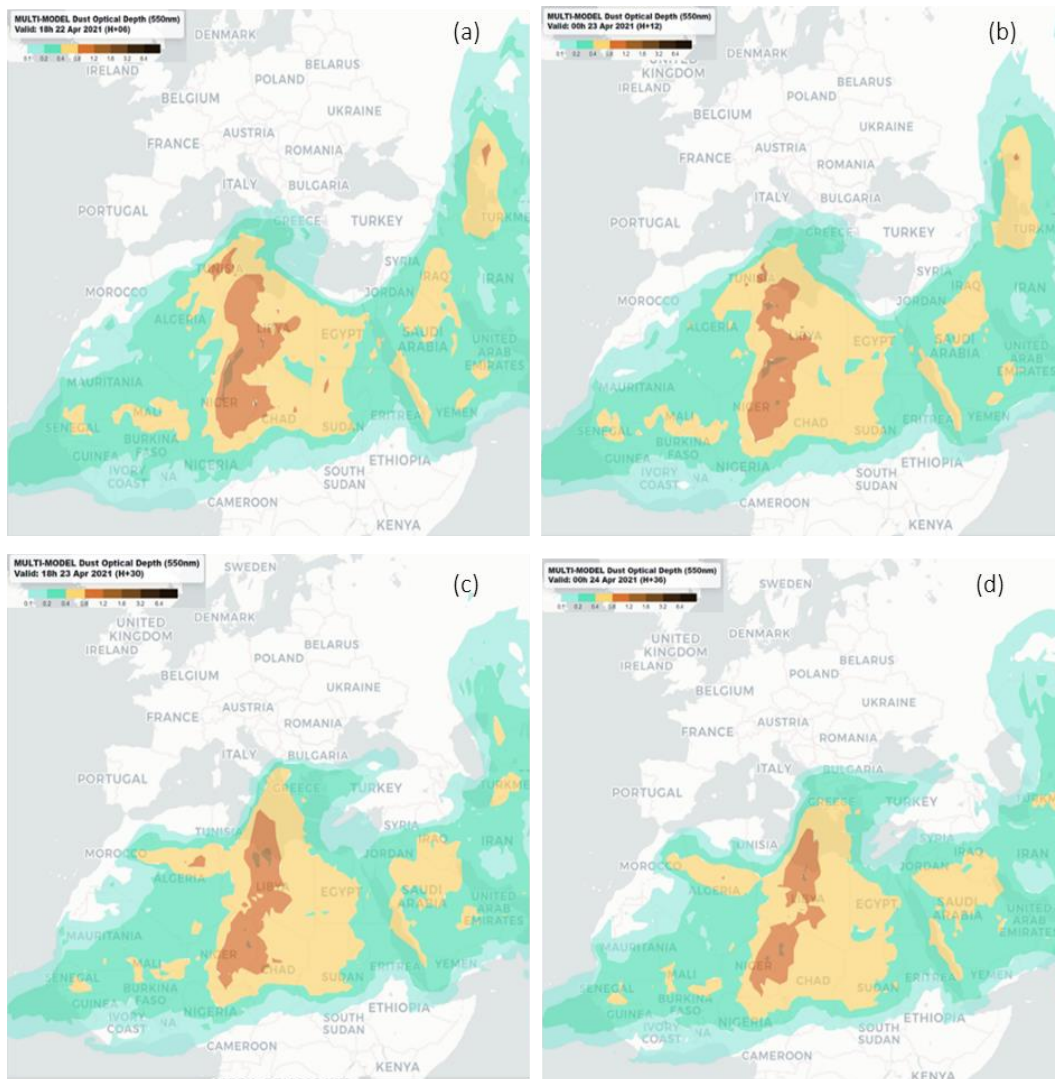


Figura 4.7 (a-d): Mappe DREAM che evidenziano l’evento di polveri Sahariane per il 22, 23 e 24 aprile. In particolare per il 22 aprile ore 18:00 (GMT), 23 aprile ore 00:00 (GMT) e 18:00 (GMT) e 24 aprile ore 00:00 (GMT).

Infine, anche un report dell’Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale (ARPA) della regione Campania, riferisce di un notevole afflusso di polveri sahariane che ha raggiunto l’intera penisola con evidenti ripercussioni sulla stessa regione, per le giornate del 24 e 25 aprile 2021.

(http://cemec.arpacampania.it/meteoambientecampania/php/eventi/20210424/evento_sahariano_24_aprile_2021.pdf ultimo accesso 04/10/2022).

4.2.2 MISURE INDOOR

Gli andamenti delle medie giornaliere delle frazioni dimensionali NC_1 e NC_{1-10} relative alle misure realizzate indoor sono mostrati in Fig. 4.8 (a-b).

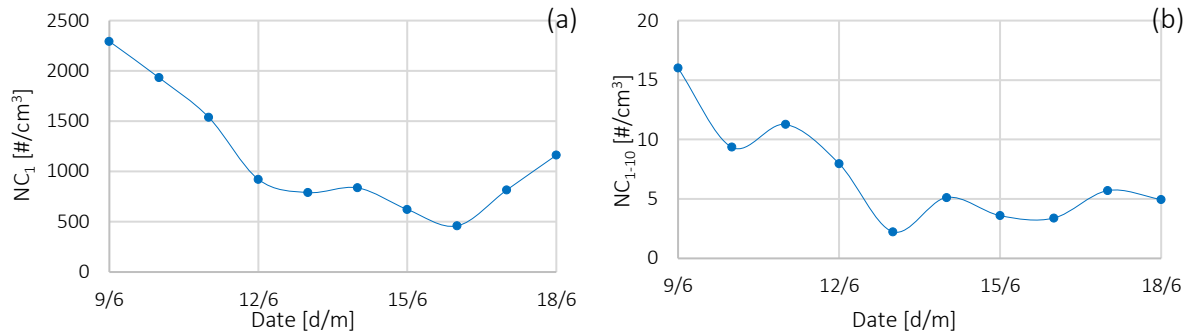


Figura 4.8 (a-b): Andamento temporale della frazione dimensionale NC_1 in (a) e NC_{1-10} in (b) per le misure indoor.

In Fig. 4.8 (a), si osserva che il valore massimo medio giornaliero di NC_1 è stato registrato mercoledì 9 giugno ($2299 \text{ \#/cm}^3 \pm 128 \text{ \#/cm}^3$ con livello di confidenza del 95%), mentre il valore minimo medio giornaliero è stato registrato mercoledì 16 giugno ($458 \text{ \#/cm}^3 \pm 64 \text{ \#/cm}^3$ con livello di confidenza del 95%).

Per la frazione dimensionale NC_{1-10} , riportata in Fig. 4.8 (b), si nota che il valore massimo medio giornaliero è stato rilevato mercoledì 9 giugno ($16 \text{ \#/cm}^3 \pm 2 \text{ \#/cm}^3$ con livello di confidenza del 95%) e il valore minimo medio giornaliero è stato rilevato domenica 13 giugno ($2.2 \text{ \#/cm}^3 \pm 0.14 \text{ \#/cm}^3$ con livello di confidenza del 95%). Probabilmente il fermo delle attività nel fine settimana riduce notevolmente la possibilità di penetrazione all'interno di particolato *coarse* che, in assenza di movimento dell'aria, tende a depositarsi al suolo. Per converso, si rileva che il numero dei conteggi di NC_{1-10} tende ad aumentare nei giorni lavorativi.

In Fig. 4.9 si riporta l'andamento delle distribuzioni dimensionali medie e le loro deviazioni standard per le sopraccitate giornate di massimo e di minimo in funzione del d_{eq} .

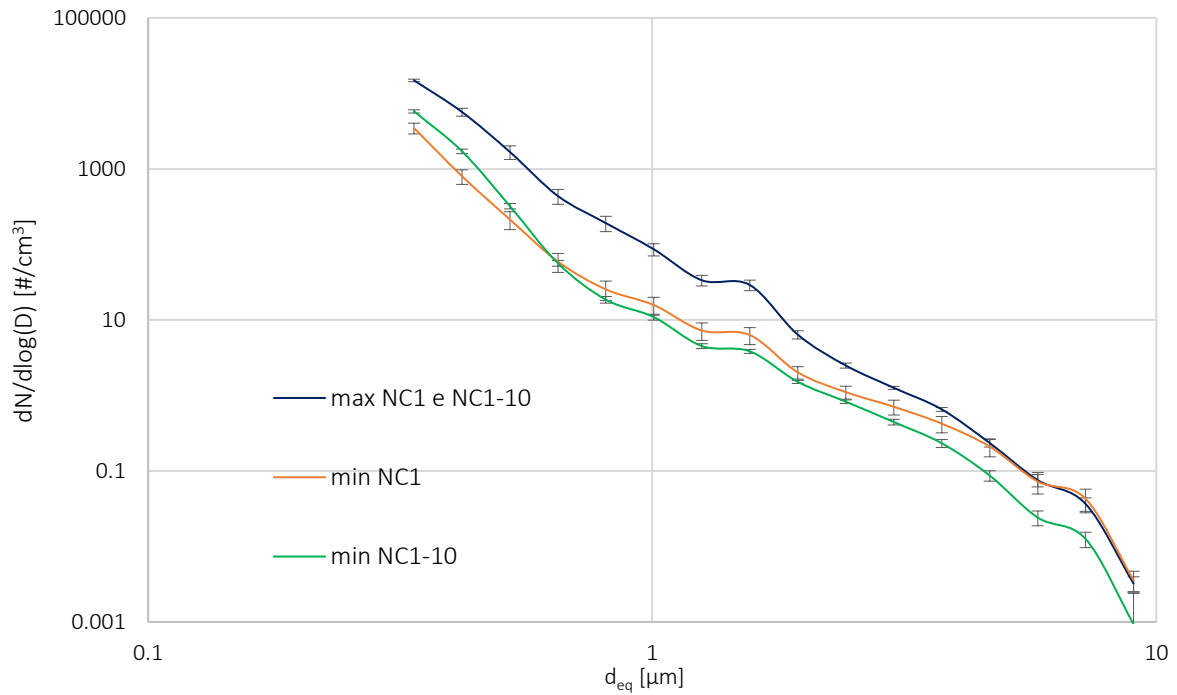


Figura 4.9: Distribuzioni dimensionale indoor per le giornate di massimo e di minimo di NC_1 e NC_{1-10} .

Anche in questo caso, le distribuzioni dimensionali sono caratterizzate da un modo centrato intorno a $d_{eq} = 1.56 \mu\text{m}$.

4.2.3 CONFRONTO TRA LE MISURE OUTDOOR ED INDOOR

In Fig. 4.10, si mostrano le distribuzioni dimensionali medie e le loro deviazioni standard, relative all'intero periodo di misure realizzate sia outdoor che indoor in funzione del d_{eq} .

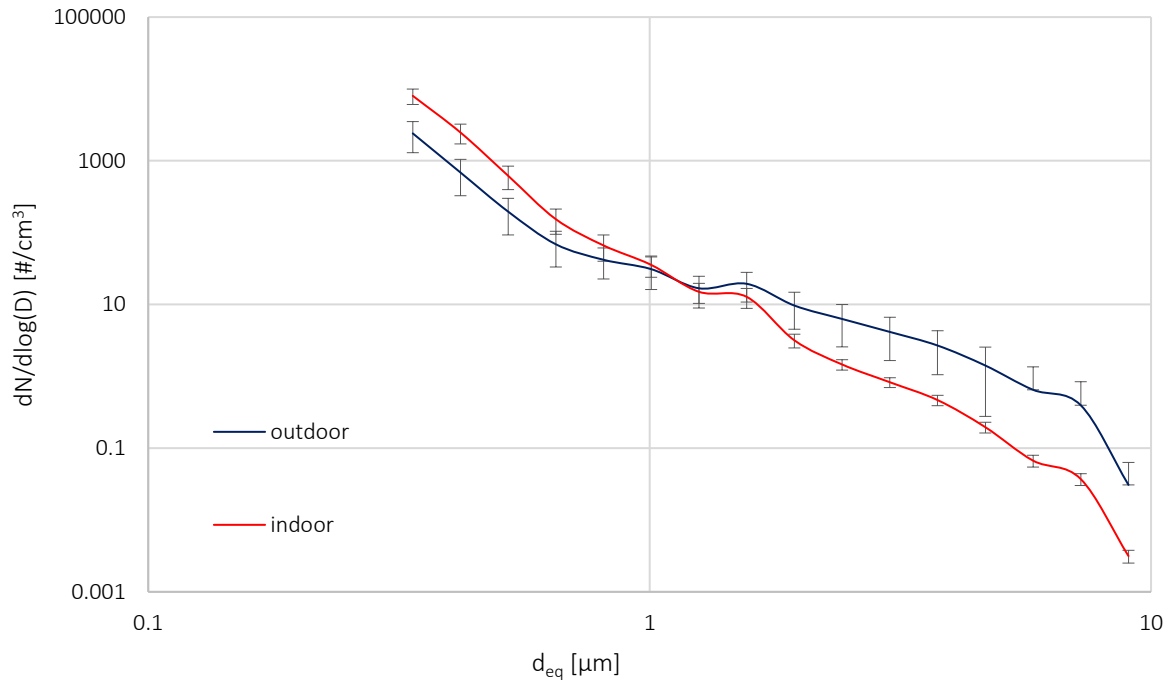


Figura 4.10: Distribuzioni dimensionali medie per l'intero periodo nelle configurazioni outdoor e indoor.

La principale differenza tra le due distribuzioni è legata alla maggiore concentrazione di particolato *fine* ($d_{eq} < 1 \mu\text{m}$) per la configurazione indoor, a fronte di una maggiore concentrazione di NC_{1-10} per la configurazione outdoor. Valori più alti indoor potrebbero suggerire che le operazioni di rifinitura manuale dei prodotti metallici realizzati all'interno dell'azienda stessa possano essere una sorgente di particolato con $d_{eq} \leq 1 \mu\text{m}$. In letteratura sono state osservate situazioni simili legate all'influenza delle attività produttive in alcuni luoghi di lavoro, come in Jensen et al., 2020. In questo lavoro si è realizzata una campagna di misura di distribuzioni dimensionali in numero, della durata di un giorno, durante la produzione di oggetti metallici mediante stampa 3D. Nello specifico, le attività di pulizia post-stampa e la preparazione del nuovo substrato di base per le stampe successive, hanno causato, rispetto alle condizioni di fondo, un aumento delle concentrazioni di particelle con diametro minore di 200 nm. Inoltre, è evidente un modo centrato a $d_{eq} = 1.56 \mu\text{m}$ comune alle due configurazioni. Pugatsova et al., 2007, Aatmeeyata et al., 2009 indicano alcuni processi meccanici come l'erosione del suolo dovuto al vento, l'usura delle parti meccaniche degli autoveicoli, l'abrasione degli pneumatici quali possibili sorgenti di particelle con $d_{eq} > 1 \mu\text{m}$. Questo

consente di ipotizzare un effetto sulla composizione dell'aerosol prodotto dal traffico autoveicolare nell'area circostante l'azienda che potrebbe spiegare anche la maggiore concentrazione outdoor della frazione *coarse*.

Le particelle outdoor, come già detto nella sezione 1.3, possono penetrare negli ambienti interni attraverso i processi di ricambio d'aria tra l'ambiente interno ed esterno che, molto spesso, sono influenzati dal tipo di ventilazione adottata e dalle caratteristiche dell'edificio stesso (Chen and Zhao, 2011; Hussein et. al., 2015; Liu and Zhang 2019; Hopke and Liu, 2022; Persily, 2022). Quindi, valori più alti della frazione *fine* indoor rispetto alla configurazione outdoor potrebbero essere attribuibili ai processi di infiltrazione dall'esterno, alle attività produttive e all'apertura e alla chiusura delle porte per il carico e scarico merci.

In Fig. 4.11 (a-b) sono riportate le distribuzioni dimensionali medie relative all'intero periodo di misura e nelle due configurazioni, distinte tra giornate lavorative e fine settimana.

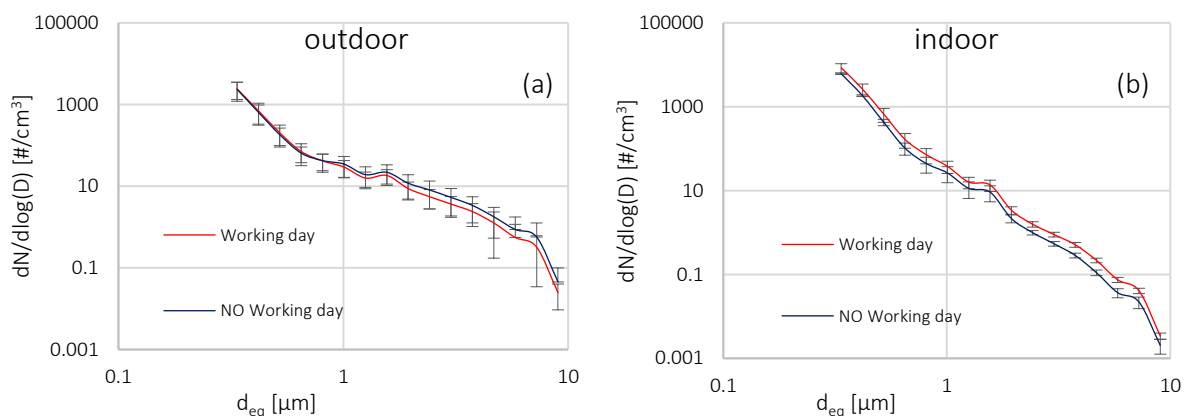


Figura 4.11 (a-b): Distribuzioni dimensionali medie sia per la configurazione in (a) outdoor e in (b) indoor. In rosso sono mostrate le distribuzioni dimensionali relative alle giornate lavorative, mentre in blu quelle relative al weekend.

In Fig. 4.11 (a) si osservano, per la frazione dimensionale *coarse*, valori più alti dei conteggi nel fine settimana, rispetto a quelli registrati nelle giornate lavorative. Questo potrebbe essere causato dalle attività agricole, quali la coltivazione di viti ed ulivi, condotte dagli abitanti dell'area durante il fine settimana. Queste attività implicano anche l'utilizzo di mezzi agricoli che provocano e favoriscono la risospensione delle particelle più grossolane. Nella configurazione indoor, (Fig. 4.11 (b)), si nota nel fine settimana una distribuzione più bassa su

tutto il range dimensionale, che rende evidente il contributo delle attività indoor alla composizione dell’aerosol.

4.3 ANALISI DI eBC ED AAE OUTDOOR/INDOOR

La campagna di misure di eBC, è stata preceduta da misure di confronto dei due etalometri, ponendoli in misura nella stessa configurazione indoor per 17 giorni, dal 19 febbraio al 28 febbraio e dal 28 maggio al 4 giugno. Il grafico cumulativo viene mostrato in Fig. 4.12 e, nonostante la distanza temporale tra le due acquisizioni, è evidente un’alta correlazione con $R^2 = 0.998$ a cui è associata un’alta significatività statistica (p-value). In questo caso il p-value risulta inferiore a 0.05, pertanto il modello descrive bene le variazioni dei dati.

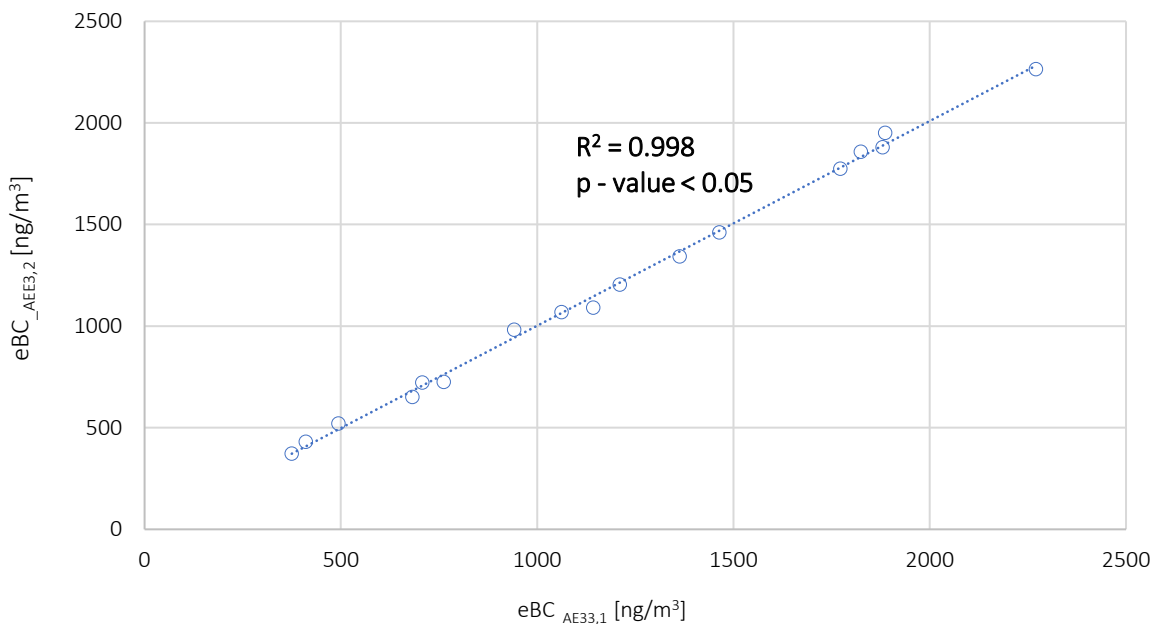


Figura 4.12: Grafico di correlazione delle medie giornaliere delle concentrazioni di eBC misurate dai due etalometri.

Per l’analisi del dataset si sono considerati gli andamenti temporali delle concentrazioni medie giornaliere di eBC sia outdoor che indoor. In Fig. 4.13 (a) sono mostrate, per l’intera campagna di misure, le concentrazioni medie giornaliere di eBC outdoor ed indoor, mentre in Fig. 4.13 (b) viene riportato il grafico di correlazione.

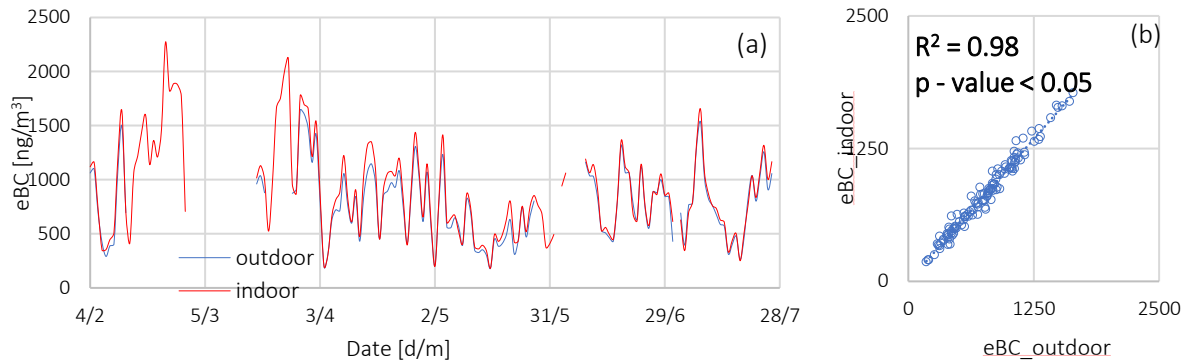


Figura 4.13 (a-b): Andamento temporale delle concentrazioni medie giornaliere di eBC sia outdoor che indoor in (a) ed in (b) grafico di correlazione delle concentrazioni.

I giorni di misura disponibili sono, rispettivamente, 122 per la configurazione outdoor e 150 per quella indoor. Dalla Fig. 4.13 (a) si nota un buon accordo negli andamenti delle concentrazioni tra l'ambiente esterno ed interno, accordo confermato dal grafico di correlazione riportato in Fig. 4.13 (b), in cui il valore di R^2 risulta pari a 0.98, con $p\text{-value} < 0.05$. L'assenza di una fonte interna di particelle carboniose giustifica le correlazioni molto elevate.

In letteratura sono stati effettuati studi simili come in Polidori et al., 2006 dove si sono misurate le concentrazioni di EC ed OC, sia indoor che outdoor, in 176 abitazioni dell'area urbana degli Stati Uniti. In questo caso sono state osservate correlazioni, tra le misure realizzate indoor ed outdoor, più basse per l'EC, con valori di compresi tra 0.43 e 0.79. In Tran et al., 2018 è stata realizzata una campagna di misure di eBC, sia indoor che outdoor, in quattro siti della città di Hanoi (Vietnam) nella quale il principale mezzo di trasporto è rappresentato dalle motociclette. Nello specifico è stata rilevata un'alta correlazione tra le misure effettuate in ambiente interno e quelle effettuate in ambiente esterno, con $R = 0.79$.

Inoltre, è possibile notare dalla Fig. 4.13 (a) che i valori indoor sono leggermente più alti rispetto a quelli outdoor. In particolare, i valori medi delle concentrazioni outdoor risultano pari a $771 \text{ ng/m}^3 \pm 58 \text{ ng/m}^3$ con livello di confidenza del 95% e indoor pari a $825 \text{ ng/m}^3 \pm 57 \text{ ng/m}^3$ con livello di confidenza del 95%. In assenza di sorgenti indoor di particolato carbonioso e con una forte correlazione dei dati di eBC nelle due configurazioni, si può innanzitutto evidenziare l'effetto delle emissioni esterne nell'ambiente indoor, come l'ingresso di BC prodotto all'esterno. Quanto osservato è in accordo con Isiuo et al., 2019 dove si indica l'infiltrazione dall'esterno come sorgente prevalente di BC indoor. I valori più alti registrati all'interno sono

da attribuire all’assenza di un sistema di ventilazione forzata che favorisce l’accumulo di particolato. Tale assunto può essere confermato dal rapporto tra le concentrazioni medie di eBC misurate indoor e quelle outdoor (I/O), i cui valori per l’intero dataset e suddivisi per giorni lavorativi e per fine settimana sono mostrati in Tab. 4.2.

	Intero data-set	Workind Day	NO Working Day
I/O	1.07 ± 0.19	1.19 ± 0.23	1.10 ± 0.35

Tabella 4.2: Valori medi del rapporto I/O delle concentrazioni di eBC per l’intero data set e, rispettivamente, suddivisi in giornate lavorative e fine settimana con livello di confidenza al 95%.

Il rapporto di eBC (I/O) > 1, anche durante il fine settimana, potrebbe indicare l'effetto di accumulo delle particelle all'interno dell'azienda che, come indicato da Rivas et al., 2015, all'esterno è meno favorito a causa della presenza del vento. Solitamente il rapporto I/O delle concentrazioni degli inquinanti è < 1 se non sono presenti sorgenti indoor di BC. Infatti, Tunno et al., 2015 con la loro campagna di misure realizzata, sia indoor che outdoor, in alcune residenze di un sito industriale nei pressi di Pittsburgh (USA) hanno ottenuto rapporti I/O sia per il PM_{2.5} che per BC > 1, a causa dell’abitudine di fumare in ambiente indoor.

A supporto dello studio delle possibili sorgenti di eBC si riporta, in Fig. 4.14 (a-b), l’evoluzione media settimanale e le deviazioni standard associate per le configurazioni outdoor e indoor.

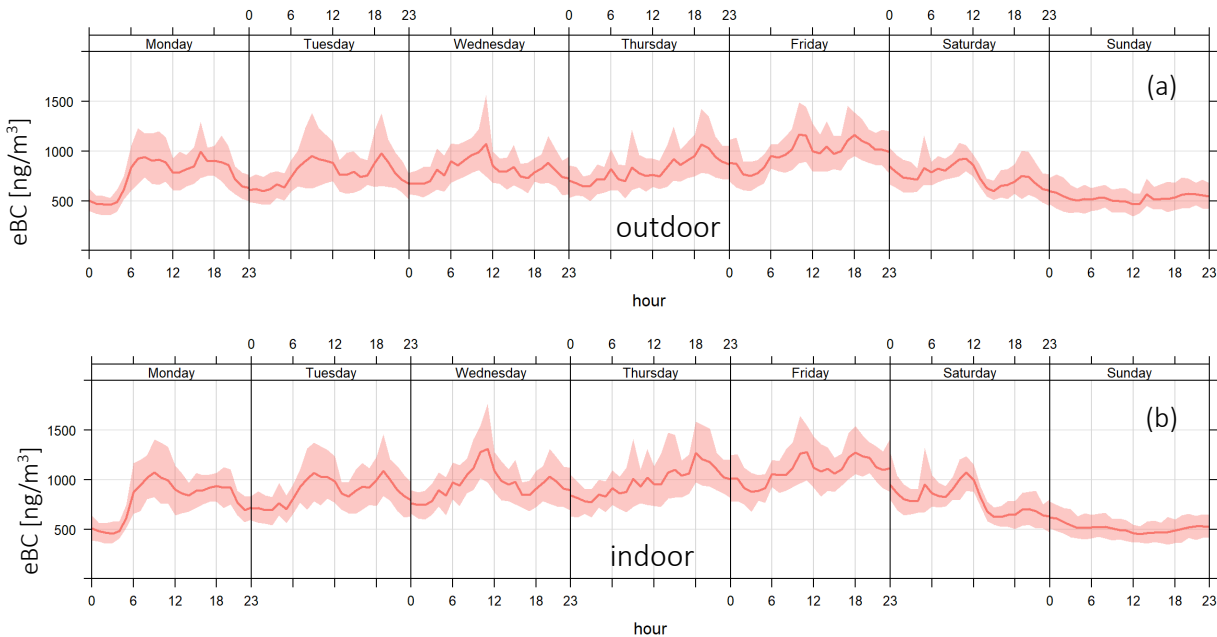


Figura 4.14 (a-b): Evoluzione media settimanale delle concentrazioni di eBC e le deviazioni standard associate, in (a) per la configurazione outdoor e in (b) per la configurazione indoor.

Nei giorni feriali si osservano due picchi centrati, rispettivamente, tra le 06:00 e le 12:00 (GMT) e tra le 17:00 e le 21:00 (GMT). La loro scomparsa nel fine settimana suggerisce emissioni legate al traffico autoveicolare che con regolarità si presenta contemporaneamente all’avvio di attività quali apertura di esercizi commerciali e scuole, avvio di attività produttive, etc... Tale andamento è confermato da numerosi studi riportati in letteratura come in Cao et al., 2009; Retama et al., 2015; De Miranda et al., 2017; Hussain et al., 2017; Liakakou et al., 2020; Xiao et al., 2020; Zheng et al., 2020; Şahin et al., 2020; Liñán-Abanto et al., 2021. In particolare, uno studio effettuato in un tunnel urbano di Braga (Blanco-Alegre et al., 2019), ha rilevato due picchi di eBC nei giorni feriali, legati al pendolarismo ed all’accumulo negli strati bassi dell’atmosfera ed un singolo picco nel mattino del week end, attribuito al traffico per attività commerciali e di svago.

Poiché le principali fonti di eBC nell’area di interesse sono la combustione di combustibili fossili e quella di biomassa, sono stati stimati i valori dell’esponente di assorbimento Ångström (AAE), al fine di individuare il contributo di particolato carbonioso legato a queste sorgenti. In Fig. 4.15 (a) sono mostrati gli andamenti temporali delle medie giornaliere di AAE outdoor ed indoor, insieme al grafico di correlazione dei valori assunti da AAE, in Fig. 4.15 (b).

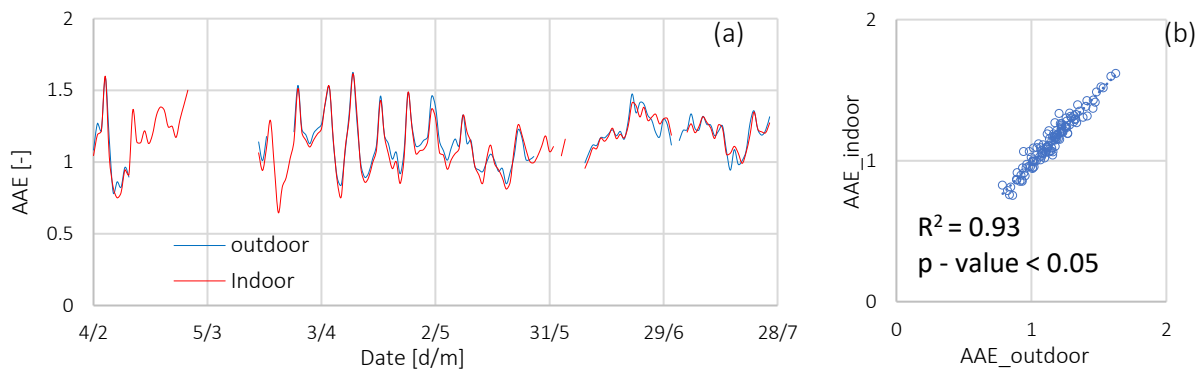


Figura 4.15 (a-b): Andamento temporale delle medie giornaliere di AAE sia outdoor che indoor in (a) ed in (b) grafico a dispersione dei valori.

Come per l’eBC, si nota un buon accordo negli andamenti dei valori di AAE tra ambiente esterno ed interno, come confermato dall’alta correlazione e dall’ alta significatività statistica ($R^2 = 0.93$ e $p\text{-value} < 0.05$). Il valore medio di AAE per l’intero periodo di misure risulta pari a, 1.16 ± 0.20 (outdoor) e 1.14 ± 0.21 (indoor), suggerendo proprietà ottiche simili per le particelle outdoor e

indoor. Anche per i valori di AAE viene riportato in Fig. 4.16 (a-b) l'evoluzione media settimanale e le deviazioni standard associate, rispettivamente, per l'ambiente outdoor ed indoor.

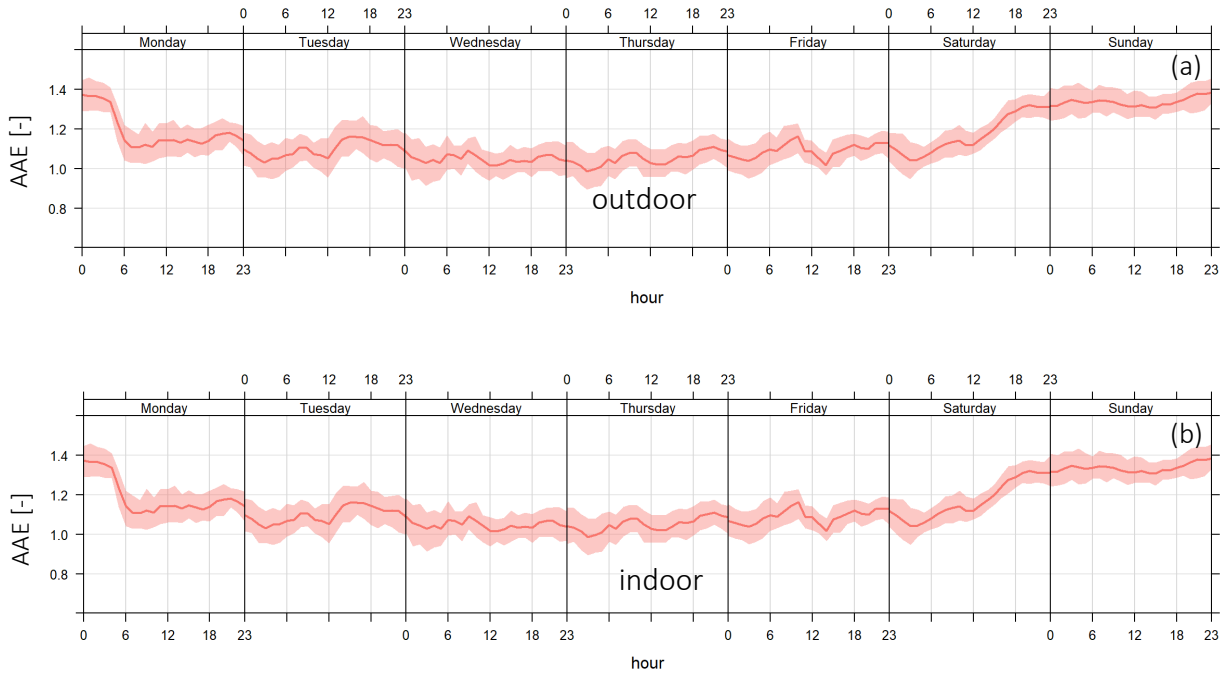


Figura 4.16 (a-b): Evoluzione media settimanale dei valori di AAE e le deviazioni standard associate per l'intero dataset, rispettivamente, outdoor ed indoor.

In Fig. 4.16 (a-b) si osserva che i valori di AAE outdoor e indoor, mediamente oscillano tra 1 e 1.2 nei giorni feriali, mentre nel fine settimana raggiunge valori prossimi a 1.4. Tale aumento nel fine settimana potrebbe essere attribuito ad un incremento delle attività agricole svolte nelle zone circostanti a quelle del sito di monitoraggio. Per una stima più precisa delle variazioni si rimanda alla successiva Tab. 4.3. I valori medi osservati di AAE sono confrontabili con quelli presenti in letteratura (Kirchstetter et al., 2004; Sandradewi et al., 2008; Russell et al., 2010; Marìn et al., 2017), per cui $AAE > 1$ suggerisce il contributo legato al riscaldamento domestico e alle attività agricole. A proposito di queste ultime, è utile rilevare la consuetudine di effettuare la potatura e la combustione dei sarmenti di vite ed ulivo nel periodo febbraio-aprile, con la possibilità di estendere tali attività fino al mese di maggio, a causa di una più lunga stagione fredda che caratterizza l'area di interesse. In Fig. 4.17 (a-b) sono mostrati gli andamenti temporali delle medie giornaliere di AAE suddiviso su base stagionale, ovvero stagione fredda (4 febbraio - 30 aprile) e stagione calda (1° maggio - 27 luglio), e i relativi grafici di correlazione, per le due configurazioni.

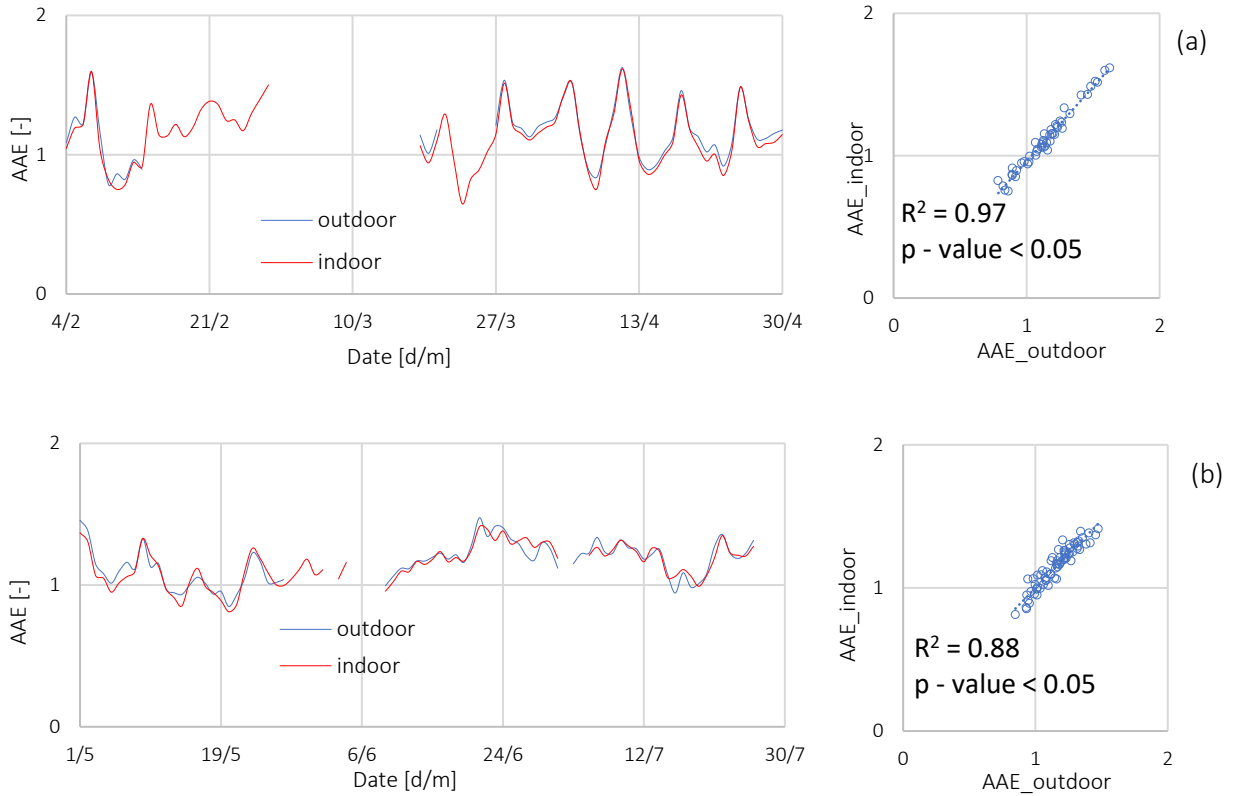


Figura 4.17 (a-b): Andamento temporale delle medie giornaliere e grafico a dispersione dei valori di AAE in (a) per la stagione fredda (febbraio-aprile) e in (b) per la stagione calda (maggio-luglio).

In entrambi i periodi si osserva un buon accordo negli andamenti, con $R^2 = 0.97$ per la stagione fredda e $R^2 = 0.88$ per quella calda, ed un’alta significatività statistica mostrando che il modello descrive bene le variazioni dei dati. In Tab. 4.3 si riportano i valori medi di AAE con livello di confidenza del 95% ed i corrispondenti intervalli di variazione, relativi alle due configurazioni, per l’intero dataset e suddivisi per stagione fredda e calda.

	Outdoor	Indoor
<AAE> dataset	1.16 ± 0.035	1.14 ± 0.034
<AAE> st. fredda	1.15 ± 0.068	1.13 ± 0.059
<AAE> st. calda	1.16 ± 0.039	1.14 ± 0.037
Δ AAE st. fredda	0.78 - 1.62	0.64 - 1.62
Δ AAE st. calda	0.85 - 1.47	0.81 - 1.41

Tabella 4.3: Valori medi (p -value < 0.05) di AAE ed i corrispettivi intervalli di variazione, sia per la configurazione outdoor che indoor, per l’intero data set e suddividi in stagione fredda e calda.

I valori ottenuti per la stagione fredda indicano il traffico veicolare ($AAE \leq 1.1$) ed il riscaldamento domestico e le attività agricole ($AAE > 1.1$) quali sorgenti del particolato carbonioso. In assenza delle sorgenti di “biomass burning” nel periodo estivo, i valori di $AAE > 1.1$ potrebbero essere attribuiti, per esempio, ad incendi boschivi o ad incendi di aree coltivate. Uno strumento utile per verificare la presenza di incendi nelle aree di interesse è il sistema FIRMS (Fire Information for Resource Management System, <https://firms.modaps.eosdis.nasa.gov/map/> ultimo accesso 21/11/2022) sviluppato dalla NASA che, a partire da dati satellitari, elabora mappe con l’indicazione degli incendi rilevati. In Fig. 4.18 (a-b) vengono riportate le immagini elaborate, rispettivamente, per i mesi di giugno e luglio dove un indicatore di colore nero individua il sito di misura.

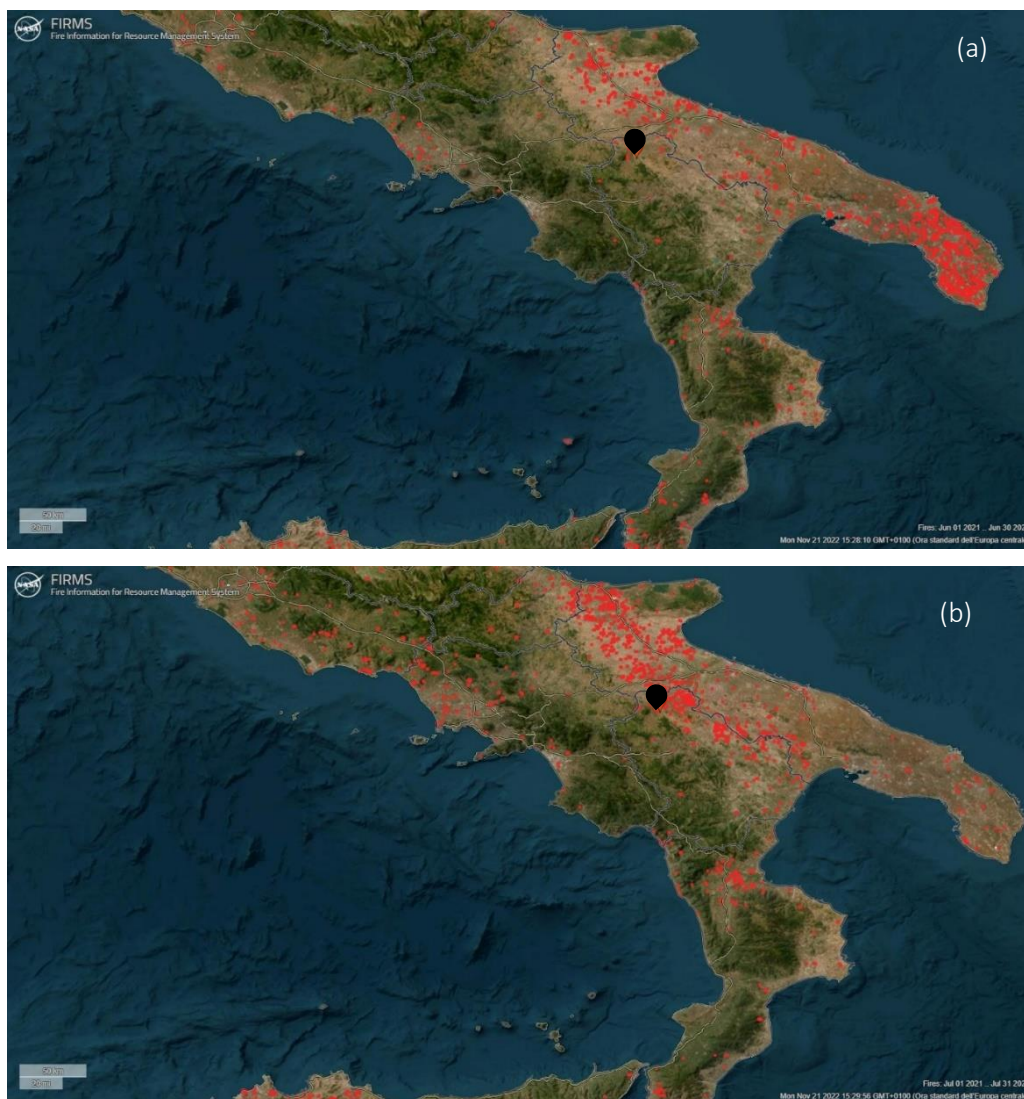
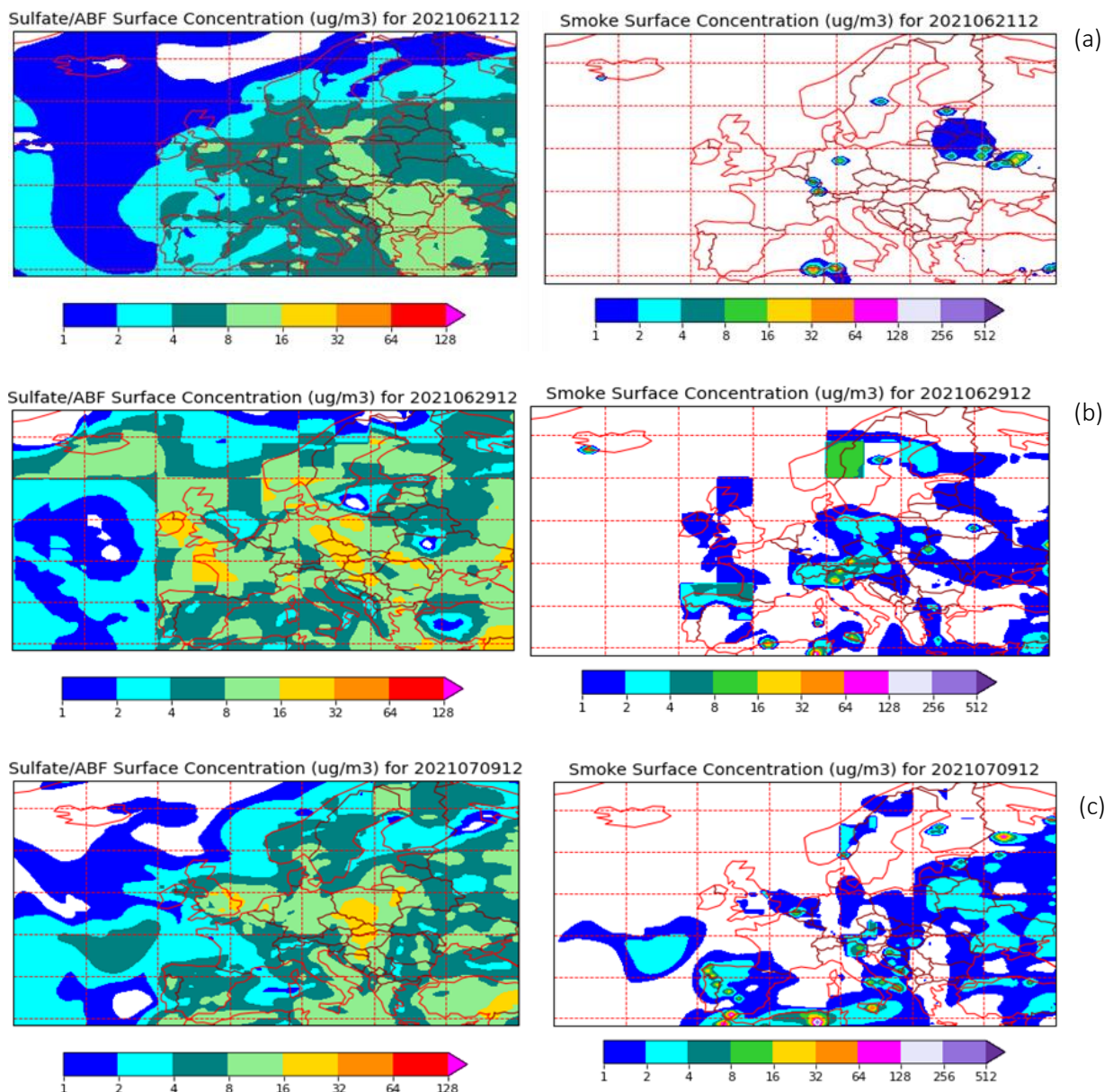


Figura 4.18 (a-b): Immagini FIRMS: (a) indicazione incendi attivi registrati per giugno 2021 e (b) per luglio 2021. L’ indicatore in nero individua il sito di misura.

In Fig. 4.18 (a-b) si osserva la prossimità del sito di misura alla regione Puglia, un’area investita da numerosi incendi nel corso dell’estate 2021, la cui diffusione è stata favorita dalle alte temperature, ben oltre i 40°C, per diversi giorni consecutivi. In Fig. 4.19 (a-d), vengono riportate le mappe NAAPS che mostrano le concentrazioni di solfati e fumi al suolo per le giornate del 21 giugno, 29 giugno, 9 luglio e 22 luglio alle ore 12 GMT. In questi giorni i valori di AAE, outdoor e indoor, sono stati superiori a 1.2-1.3, valore che in letteratura viene considerato indicativo di un contributo al particolato carbonioso da biomass burning (Kaskaoutis et al., 2021).



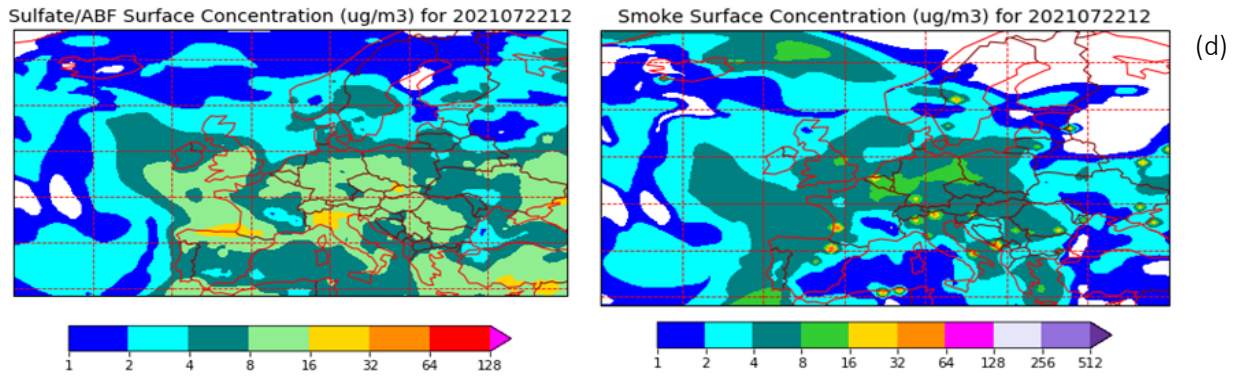


Figura 4.19 (a-d): Mappe NAAPS delle concentrazioni al suolo di solfati e delle concentrazioni superficiali dei fumi per alcune giornate in cui AAE > 1.2.: (a) per il 21 giugno, (b) il 29 giugno, (c) il 9 luglio e (d) per il 22 luglio alle ore 12:00 (GMT).

Nella progressione temporale mostrata in Fig. 4.19 (a-d) è possibile notare una crescente concentrazione di fumo in tutta Europa, ma è anche possibile identificare fonti di fumo prossime all'area di interesse.

4.4 CONFRONTO TRA NC_1 , NC_{1-10} ed eBC.

Il particolato carbonioso, subito dopo la sua emissione, contribuisce alla composizione del particolato *fine* (Jacobson, 2001; Bond et al., 2013; Ramachandran, 2017; Grivas et al., 2018; Hamdan et al., 2018). Ricordiamo che l'etalometro è munito di una testa di prelievo a $2.5 \mu\text{m}$ che esclude la frazione *coarse*. Pertanto, per comprendere il contributo dell'eBC all'aerosol che caratterizza il sito di misura, sono state verificate eventuali correlazioni, outdoor e indoor, tra eBC e quella che, in questo lavoro, è stata considerata la frazione *fine*, ovvero NC_1 , come mostrato in Fig. 4.20 (a-d).

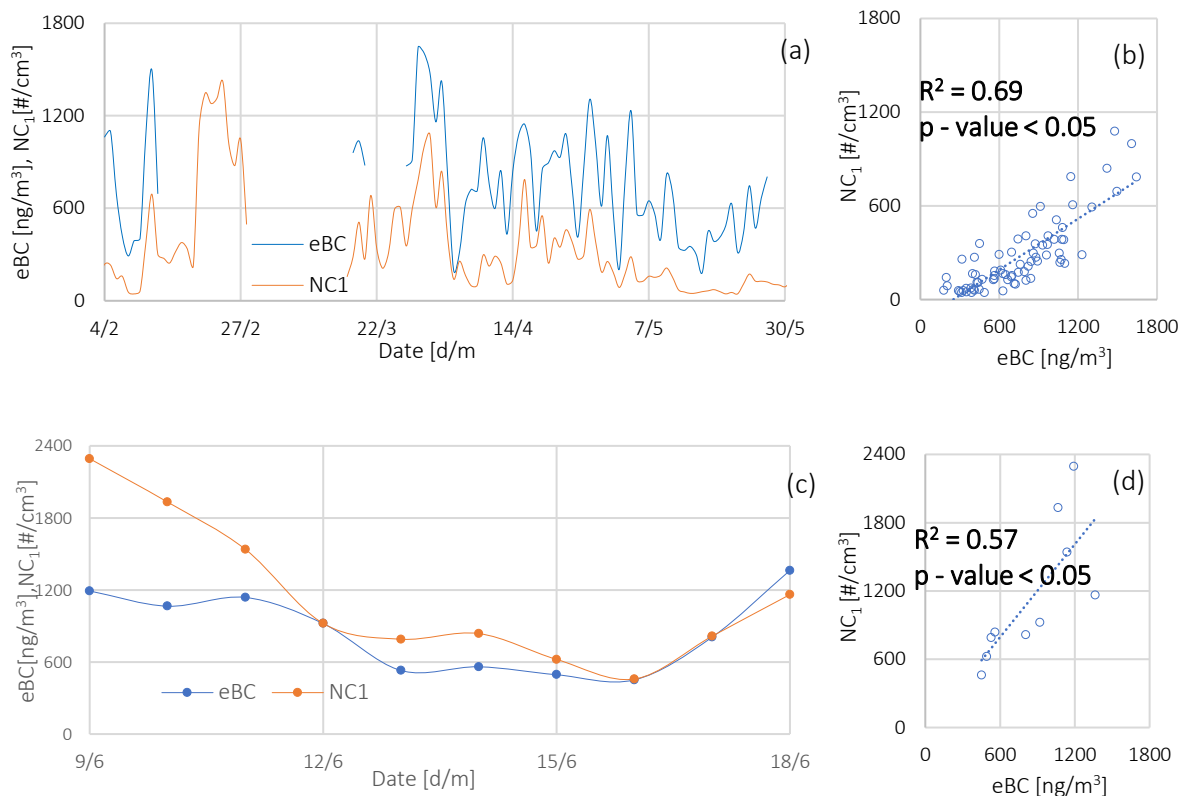
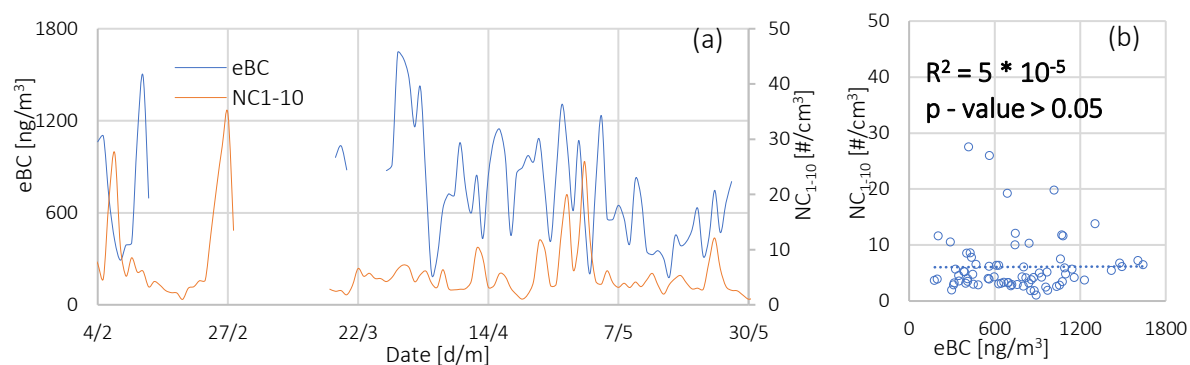


Figura 4.20 (a-d): Confronto tra gli andamenti delle concentrazioni di eBC e la frazione dimensionale NC₁ ed a destra grafico di correlazione tra NC₁ ed eBC: (a,b) per la configurazione outdoor e (c,d) indoor.

In Fig. 4.20 (a-b) è possibile notare buona correlazione ed un’alta significatività statistica tra eBC e NC₁, con coefficiente di correlazione outdoor pari a 0.69 e p-value < 0.05, ed indoor pari a 0.57 e p-value < 0.05. Questa differenza nel coefficiente di correlazione, oltre che ai dataset di differente lunghezza, (75 punti outdoor, 10 punti indoor), può essere attribuita alla diversa composizione della frazione fine nei due casi. Inoltre, si è valutata anche la correlazione tra eBC e NC₁₋₁₀, come mostrato in Fig. 4.21 (a-d) per le due configurazioni.



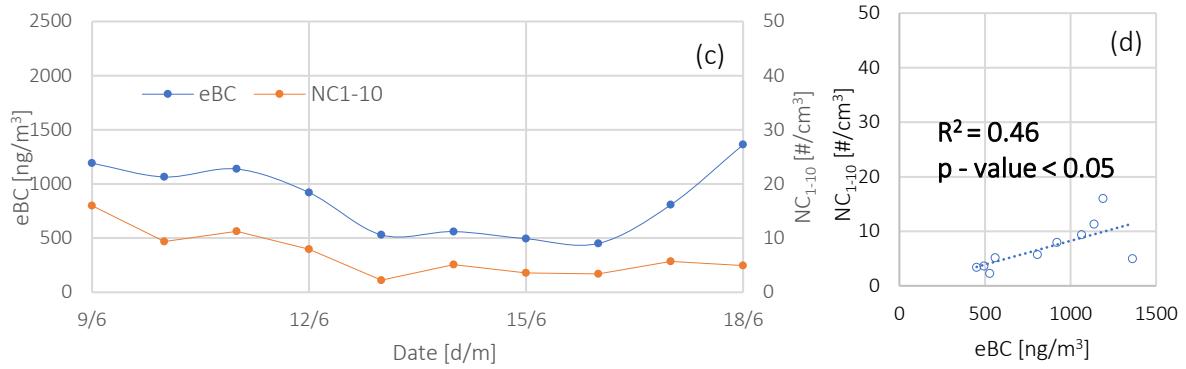


Figura 4.21 (a-d): Confronto tra gli andamenti delle concentrazioni di eBC e la frazione dimensionale NC_{1-10} ed a destra grafico di correlazione tra NC_{1-10} ed eBC: (a,b) per la configurazione outdoor e (c,d) indoor.

In Fig. 4.21 (a) si osserva sia una scarsa correlazione tra la frazione NC_{1-10}/eBC , con R^2 pari a $5 \cdot 10^{-5}$, che una scarsa significatività statistica (p -value > 0.05). Questo suggerisce che l'eBC misurato outdoor è prevalentemente fresco e contribuisce quindi maggiormente alla frazione *fine*. Invece, per la configurazione indoor la correlazione è pari a 0.46 e p -value < 0.05 ed è ipotizzabile che la risospensione delle particelle *coarse* possa favorire la loro aggregazione con particelle di BC come suggerito da Martins et al., 2020.

4.5 INDIVIDUAZIONE DELLE SORGENTI DI PARTICOLATO MEDIANTE POLAR PLOT

Al fine di ottenere maggiori dettagli sulle possibili fonti di inquinamento outdoor vengono di seguito riportati i polar-plot delle concentrazioni numeriche di NC_1 e NC_{1-10} e di eBC, divisi per stagione fredda e stagione calda.

4.5.1 FRAZIONI DIMENSIONALI DELL'AEROSOL

In Fig. 4.22 (a-d) sono raffigurati i polar-plot delle concentrazioni numeriche medie orarie delle particelle per le frazioni dimensionali NC_1 e NC_{1-10} , per la stagione fredda (febbraio – aprile) e calda (1° maggio al 28 maggio).

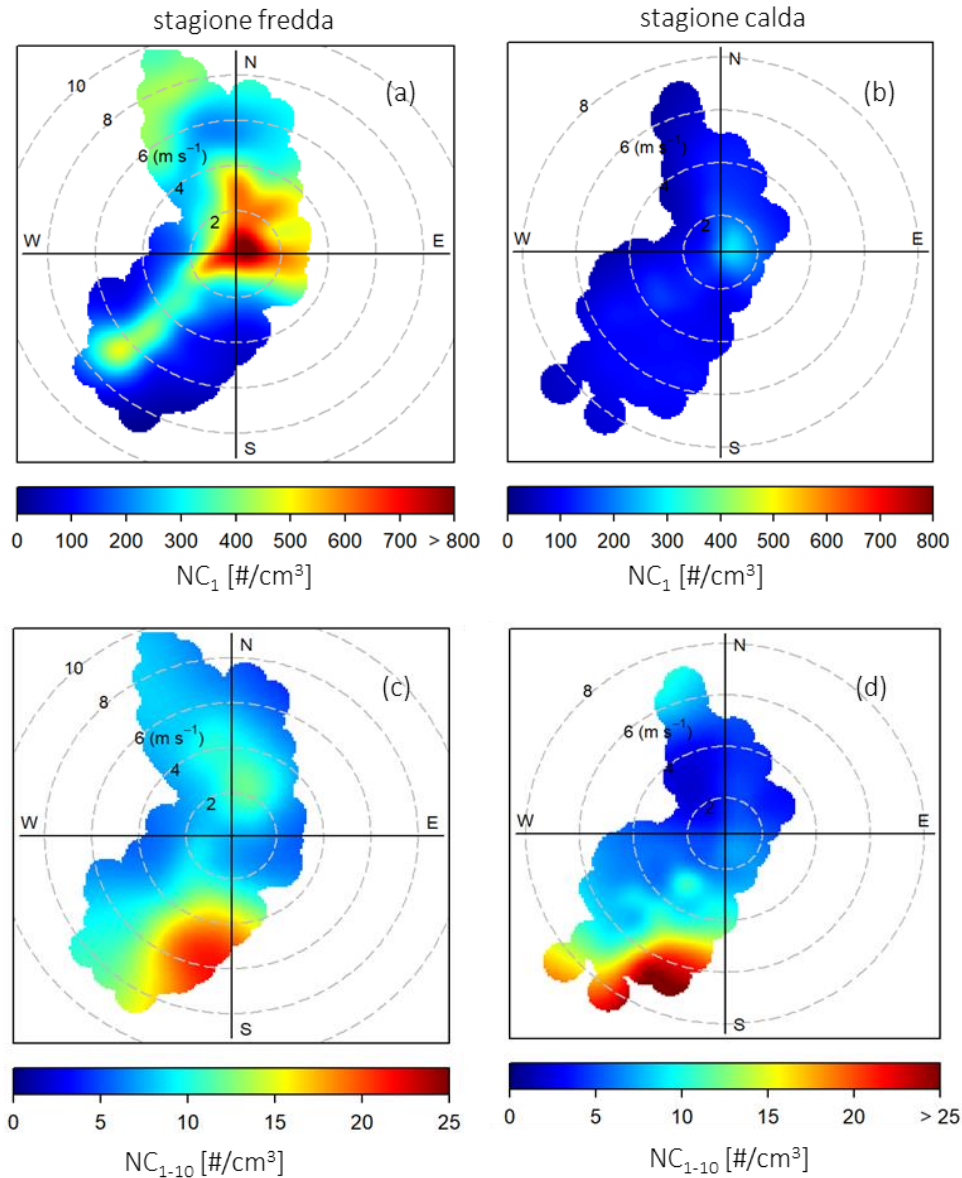


Figura 4.22 (a-d): Polar-plot delle concentrazioni numeriche medie orarie delle frazioni dimensionali di NC₁ (a,b) e di NC₁₋₁₀ (c,d) per stagione fredda e calda.

In Fig. 4.22(a) è possibile osservare che concentrazioni più elevate di NC₁, nella stagione fredda, sono di origine locale per bassi valori dell'intensità del vento (tra 0 m/s e 2 m/s), probabilmente legate alle attività nell'area della Pintoteco. Un hotspot è osservato in direzione sud-ovest, in corrispondenza del comune di Ripacandida ed un'altra possibile sorgente è posta in direzione nord-ovest, in corrispondenza del comune di Ginestra. Per completezza viene riportato il polar-plot della stagione calda, (Fig. 4.22 (b)), sebbene di scarsa significatività statistica poiché, rispetto alla stagione fredda, si dispone di una serie temporale relativamente breve. Per la

frazione NC_{1-10} (Fig. 4.22 (c)) le concentrazioni più elevate sono presenti in direzione sud-ovest per intensità del vento più elevate (tra 4m/s e 10 m/s).

In Fig. 4.23 (a-b) si mostrano i polar-plot delle concentrazioni medie orarie di eBC per la stagione fredda (febbraio-aprile) e calda (maggio-luglio).

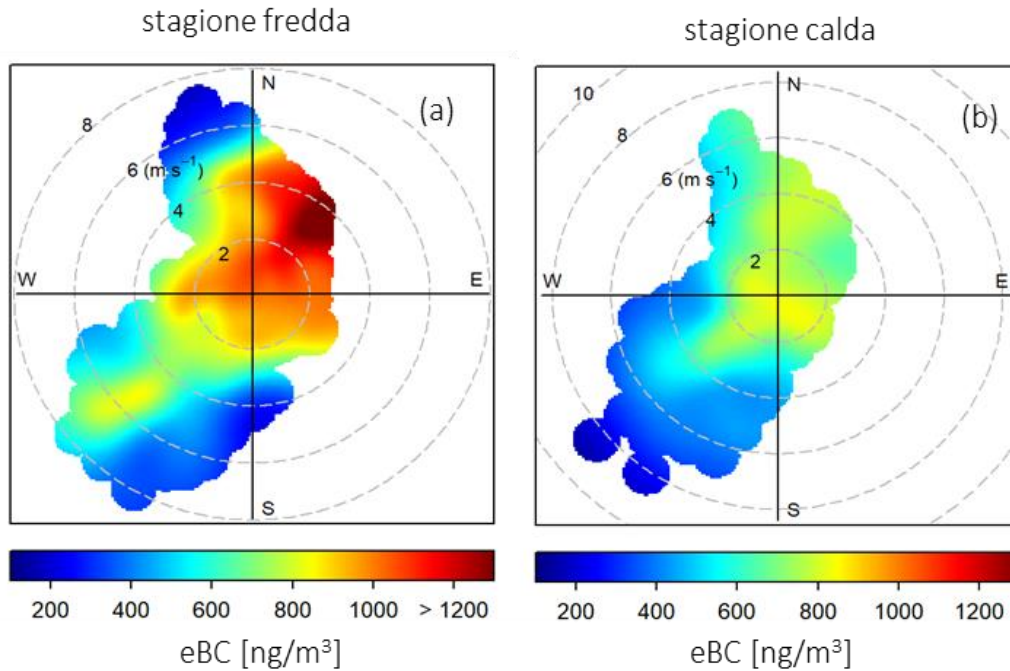


Figura 4.23 (a-b): Polar-plot delle concentrazioni medie orarie di eBC per la stagione fredda in (a) e in (b) per la stagione calda.

In Fig. 4.23 (a) (stagione fredda) le concentrazioni più elevate di eBC si osservano per basse velocità del vento (2-4 m/s) e nei dintorni dell’azienda, dando conferma del traffico autoveicolare come una delle sorgenti. È possibile, inoltre, osservare un hotspot in direzione sud-ovest per alte velocità del vento (8 m/s). Questo settore corrisponde sia alla SP 10 (distante circa 600 m), che al comune di Ripacandida (distante circa 2 km) che potrebbe contribuire con il riscaldamento domestico. Analogamente, in direzione nord-ovest, potrebbe esserci un contributo all’eBC da biomass burning prodotto nel comune di Ginestra (distante circa 1 km). In Fig. 4.23 (b) (stagione calda) si può notare, in generale, una riduzione delle concentrazioni di eBC rispetto alla stagione fredda, legata all’assenza delle emissioni da riscaldamento domestico. Le attività che si svolgono intorno all’azienda ed il traffico autoveicolare sulla SP10 sono le sorgenti presenti in questo periodo.

4.6 ANALISI MORFOLOGICA E CHIMICA DELL’AEROSOL

Per una caratterizzazione morfologica e chimica, seppure qualitativa, del particolato caratterizzante l’area di interesse, sono stati osservati al SEM i filtri interni prelevati dal TSI 3330 al termine sia della campagna di misure outdoor che di quella indoor. Questi filtri hanno il compito di proteggere le ottiche dello strumento da eventuali depositi di particolato. La struttura del filtro bianco, ovvero senza alcun deposito, è mostrata in Fig. 4.24 (a) utilizzando il detector per elettroni secondari (SED).

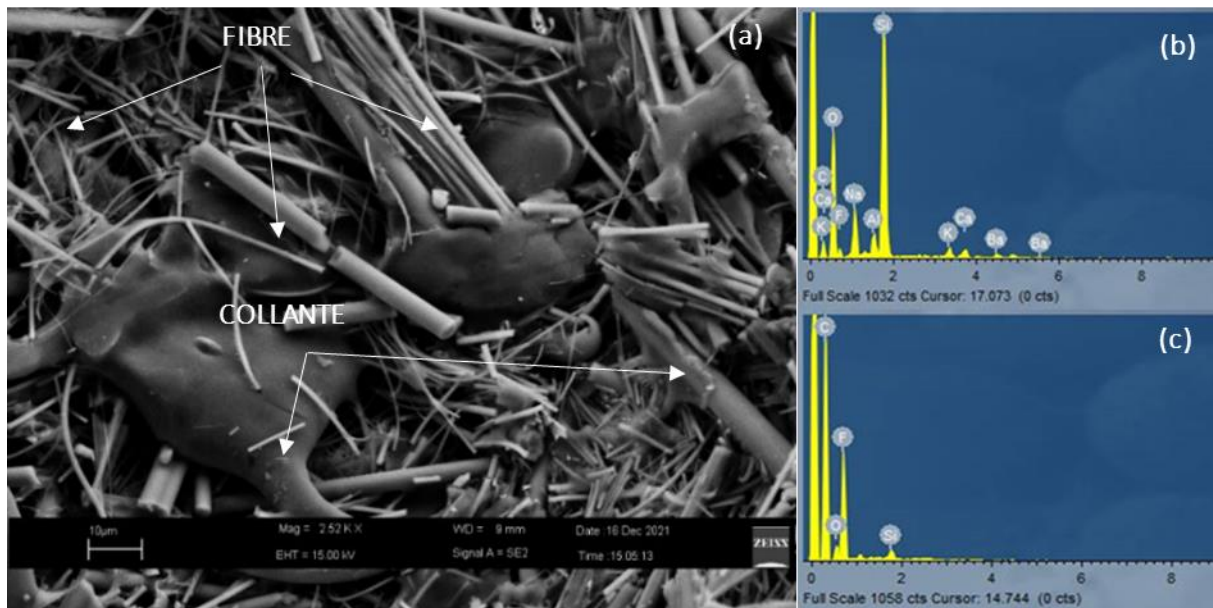


Figura 4.24 (a-c): Struttura del filtro bianco in (a) e in (b) e (c) gli spettri compositivi, rispettivamente, del filtro e del collante.

Il filtro si presenta con una struttura a fibre tenute insieme da un collante. In Fig. 4.24 (b) si osserva che le fibre risultano composte da Si, Na, Mg, Ca, Al e, in minor quantità, da K e Ba; invece in Fig. 4.24 (c) viene mostrato lo spettro compositivo del collante, da cui si nota la prevalenza di F.

In Fig. 4.25 (a-b), viene mostrata una porzione del filtro, rispettivamente, outdoor ed indoor.

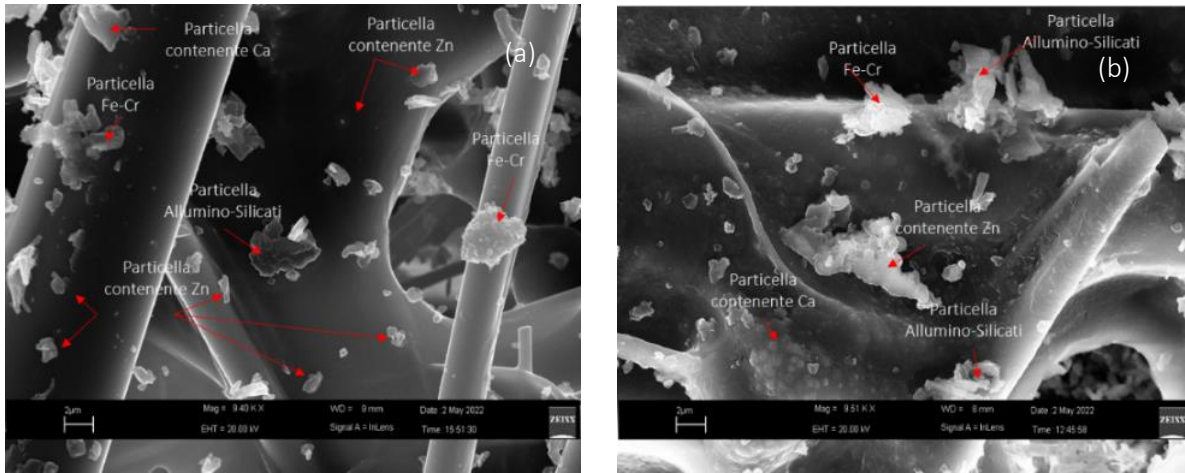
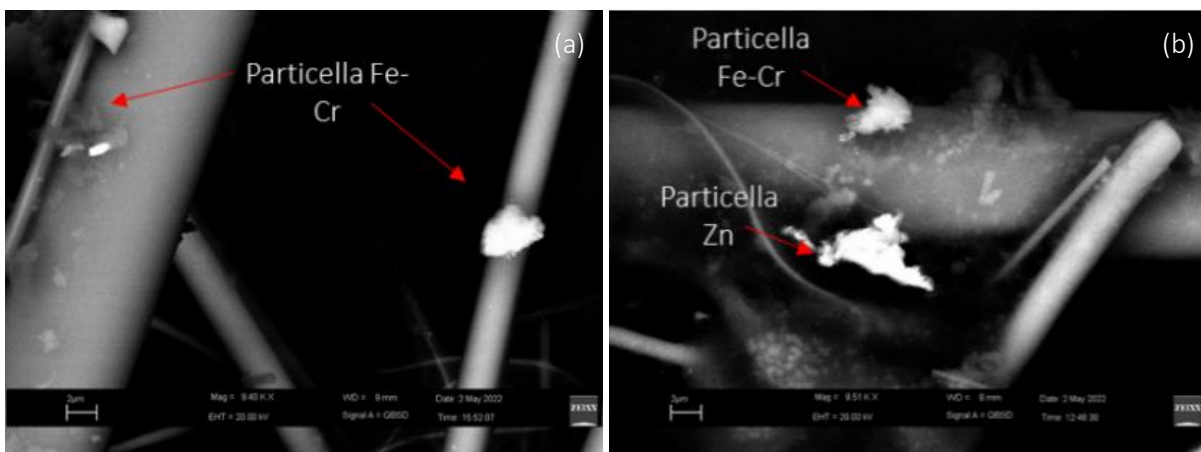


Figura 4.25 (a-b): Immagine SEM di una porzione di filtro: (a) outdoor e (b) indoor.

Le immagini in Fig. 4.25 (a-b) mostrano alcune particelle metalliche composte da Fe-Cr o da Zn. Inoltre, nella configurazione indoor, si osservano particelle allumino-silicate di origine crostale la cui presenza potrebbe essere attribuita all’apertura e alla chiusura delle porte in seguito al carico e scarico merci.

L’utilizzo del SEM nella configurazione con fascio di elettroni retrodiffusi (Back Scattered Electrons, BSE) consente di evidenziare con maggiore chiarezza la presenza di particelle metalliche, come mostrato in Fig. 4.26 (a-b), rispettivamente, per la configurazione outdoor che indoor. In Fig. 4.26 (c-d) vengono riportate, per entrambe le configurazioni, le immagini delle particelle composte da Fe, Cr e Ni osservate al SED – InLens.



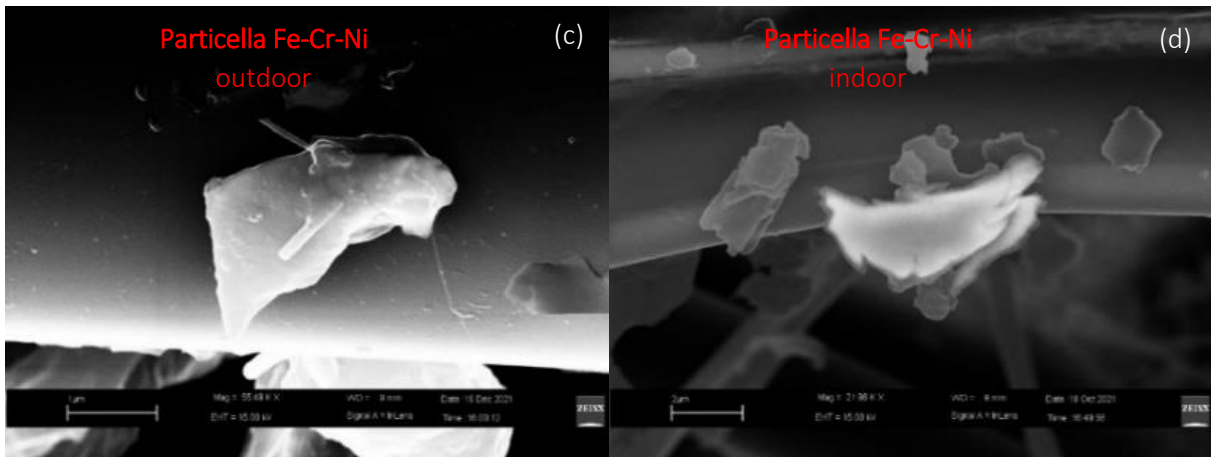


Figura 4.26 (a-d): Immagine al SEM nella configurazione BSE (a) outdoor, (b) indoor. Le immagini (c-d) mostrano due particelle con morfologia a scaglie e stessa composizione (Fe-Ni-Cr) per le misure outdoor e indoor.

La morfologia delle particelle mostrate in Fig. 4.26 (c-d) simile ad una scaglia, suggerisce una loro derivazione dalle lavorazioni manuali di rifinitura effettuate all'interno dell'azienda. Le dimensioni delle particelle metalliche contenenti Fe-Cr sono di dimensioni superiori a $2\ \mu\text{m}$, mentre quelle costituite da Zn risultano avere dimensioni inferiori ai $2\ \mu\text{m}$ ma, in entrambi i casi, trattandosi di particelle facilmente inalabili, pongono il problema della salvaguardia della salute dei lavoratori.

CAPITOLO 5 – PERFORMANCE DEI SENSORI LOW-COST PER IL MONITORAGGIO DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

5.1 CAMPAGNA SPERIMENTALE

La campagna di misure è stata realizzata nel periodo compreso tra il 1° ottobre 2021 e l'11 agosto 2022. Come per la campagna realizzata presso Pintotecno, anche in questo caso si è utilizzato un OPS modello TSI 3330 che ha coperto 276 giorni di misure, mentre i due SPS30 (SPS_F65C e SPS_B687) hanno misurato, rispettivamente, per 276 e 264 giorni. I dataset acquisiti hanno consentito di ottenere una statistica consistente per analizzarne le performance strumentali. Sia il TSI 3330 che gli SPS30 coprono lo stesso intervallo dimensionale (0.3 e 10 μm), ma con risoluzioni differenti, come descritto nel capitolo 2. Pertanto, per il confronto delle misure fornite dai diversi gli strumenti, si è fatto riferimento alle frazioni dimensionali *fine* (NC₁) e *coarse* (NC₁₋₁₀). Inoltre, i test di affidabilità e durata delle misure sono stati eseguiti secondo le indicazioni riportate da Zimmerman, 2022.

5.1.1 PARAMETRI PER LA VALUTAZIONE DELLA PRESTAZIONE DEGLI LCS

La letteratura riguardante la valutazione delle prestazioni degli LCS, seppur ricca, è in continua evoluzione (Williams et al., 2014; Feinberg et al., 2018; Zimmerman et al., 2018; Duvall et al., 2021). L'indicazione fondamentale che se ne deriva è legata all'uso congiunto di LCS con uno strumento di riferimento e/o alla possibilità di effettuare prove di laboratorio sulla base di sorgenti note.

Infatti, in Duvall et al., 2021, vengono suggeriti due tipi di test: quelli di base e quelli avanzati o "enhanced". I primi valutano l'efficienza degli LCS, mentre i test avanzati sono volti a determinare la risposta degli stessi a concentrazioni note di aerosol generati in ambiente controllato. EPA (Environmental Protection Agency, agenzia di protezione ambientale americana) consiglia di effettuare i test di base in continua con durata minima di 30 giorni e

con una validità dei dati non inferiore al 75%, il che corrisponde ad avere un numero di 23 coppie di dati validi nel corso dei 30 giorni di utilizzo.

Per la valutazione in laboratorio, invece, si riproducono condizioni reali di campionamento (Duvall et al., 2021), con una durata delle prove di almeno tre ore. Per le finalità del presente lavoro si sono effettuati i test di base.

I parametri derivanti dalla tecnica della regressione lineare che consentono di valutare le prestazioni dei sensori LCS, come indicato da Zimmerman, 2022 sono:

- il *coefficiente di determinazione* (R^2) che descrive la correlazione tra due variabili, viene definito attraverso la seguente relazione:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum(y_i - x_i)^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} \quad (5.1)$$

dove, nel nostro caso, x_i rappresenta la concentrazione numerica *i-esima* rilevata dallo strumento di riferimento (TSI 3330), y_i rappresenta le concentrazioni numeriche misurate, rispettivamente, dai due LCS e con \bar{y} indichiamo la media delle concentrazioni in numero rivelate dalle unità dello stesso LCS con la medesima risoluzione temporale (medie orarie o giornaliere).

Perché si ottenga una buona performance degli LCS, EPA raccomanda un valore di $R^2 \geq$ di 0.70 (Zimmerman, 2022; Duvall et al., 2021);

- la *pendenza* (m), individua il grado di variazione lungo la retta di regressione, descrive il livello di precisione degli LCS rispetto allo strumento di riferimento ed è data dalla formula:

$$m = \frac{\sum(y_i - \bar{y}) \cdot (x_i - \bar{x})}{\sum(x_i - \bar{x})^2} \quad (5.2)$$

dove con \bar{x} indichiamo la media delle concentrazioni in numero rivelate dallo strumento di riferimento (TSI 3330) e, rispettivamente, con \bar{y} indichiamo la media delle

concentrazioni in numero rivelate dalle unità dello stesso LCS con la medesima risoluzione temporale (medie orarie o giornaliere).

Il valore che EPA ritiene appropriato per m è che sia compreso tra 0.65 e 1.35. Nello specifico, Zimmerman, 2022 ha osservato che l'utilizzo di LCS, modello PurpleAir, in atmosfere con basse concentrazioni di particolato porta alla sovrastima delle misure ($m > 1$). Invece, durante eventi ad alto carico aerosolico come gli incendi, si tende a sottostimare le concentrazioni ($m < 1$) rispetto alla strumentazione di riferimento.

Inoltre, per determinare l'accordo tra le misure effettuate da unità diverse dello stesso LCS, Bulot et al., 2019, Kang et al., 2022 e Zimmerman, 2022 consigliano di valutare il *coefficiente di variazione* (CV). Tale coefficiente consente di misurare il grado di precisione tra le misure rilevate da più sensori dello stesso modello che si esprime con la seguente relazione:

$$CV = \frac{SD}{\bar{y}} \cdot 100 \quad (5.3)$$

dove \bar{y} è la media delle concentrazioni in numero rivelate dalle unità dello stesso LCS con la medesima risoluzione temporale (medie orarie o giornaliere), e SD è la deviazione standard media data dalla seguente espressione:

$$SD = \sqrt{\frac{1}{(N \cdot M)} \sum_{j=1}^M \sum_{d=1}^N (y_{dj} - \bar{y}_d)^2} \quad (5.4)$$

Nella relazione 5.4, M rappresenta il numero di sensori utilizzati simultaneamente, N è il numero di misure coincidenti, y_{dj} è la concentrazione media per il sensore j e \bar{y}_d rappresenta la concentrazione media, dei due LCS.

In particolare, affinché i sensori presentino un buon accordo nelle misure, il valore percentuale di CV consigliato da EPA deve essere < del 30% (Alfano et al., 2020; Duvall et al., 2021); in altri studi come in Badura et al., 2018 e Bulot et al., 2019 si consiglia, per le concentrazioni in massa, che non venga superato il 10%.

5.1.2 CONFRONTO DEI DATASET DI MISURA

Gli andamenti e gli scatter plot delle concentrazioni medie orarie di NC_1 registrate dai due Sensorion denominati rispettivamente, SPS30_5F65C e SPS30_BB687, e dal OPS TSI 3330 sono mostrati in Fig. 5.1 (a, b). Analogamente alle Fig. 5.1 (a, b), in Fig. 5.1 (c, d) si riportano gli andamenti e il grafico di correlazione per le medie giornaliere.

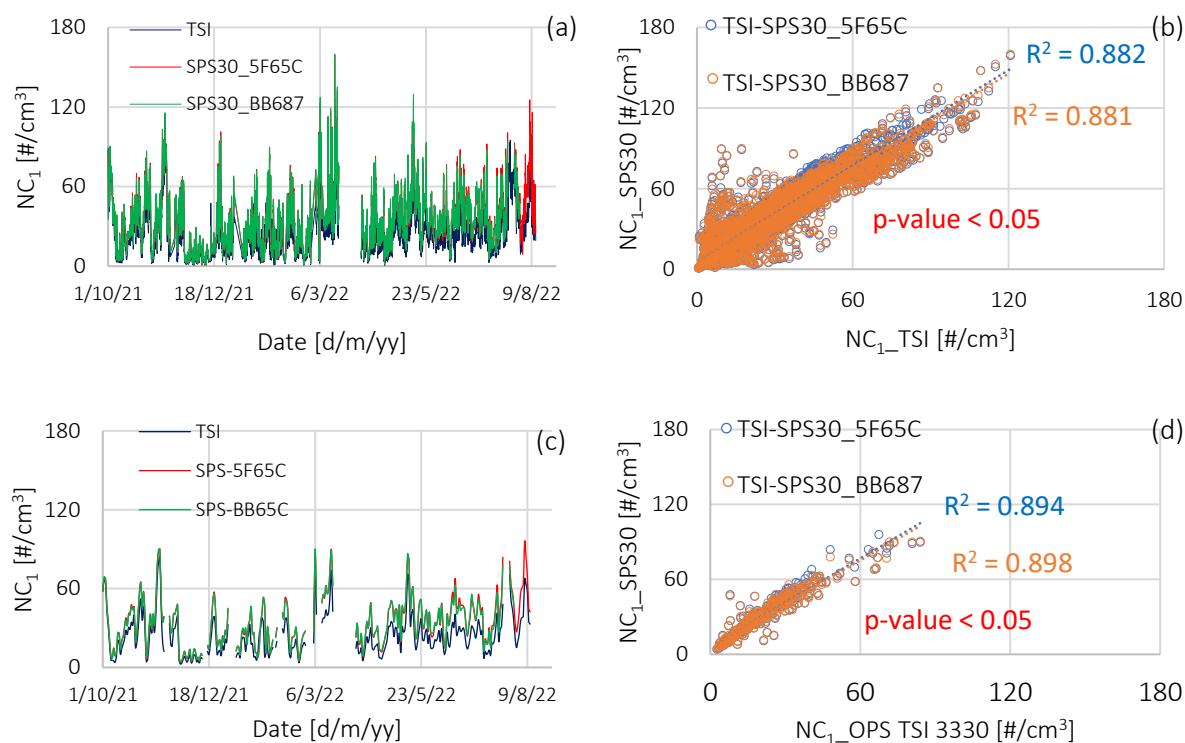


Figura 5.1 (a-d): Andamento delle concentrazioni e degli scatter plot di NC_1 in (a) e (b) delle medie orarie e in (c) e (d) delle medie giornaliere registrate dagli LCS-SPS e dal TSI 3330.

In Fig. 5.1 (a,c) si osserva, nel complesso, una buona replicabilità negli andamenti, orari e giornalieri, sia tra i due sensori low-cost e lo strumento di riferimento, che tra gli stessi LCS, con una leggera sovrastima rispetto al TSI. L'accordo generale è confermato dai grafici di correlazione riportati in Fig. 5.1 (b, d). Il confronto tra i due LCS è riportato in Fig.5.2 (a-b), con i grafici di correlazione delle concentrazioni medie orarie e medie giornaliere che mostrano, in entrambi i casi, sia un'elevata correlazione ($R^2 = 0.994$, dati orari, e $R^2 = 0.995$, dati giornalieri) che un'elevata significatività statistica ($p\text{-value} < 0.05$).

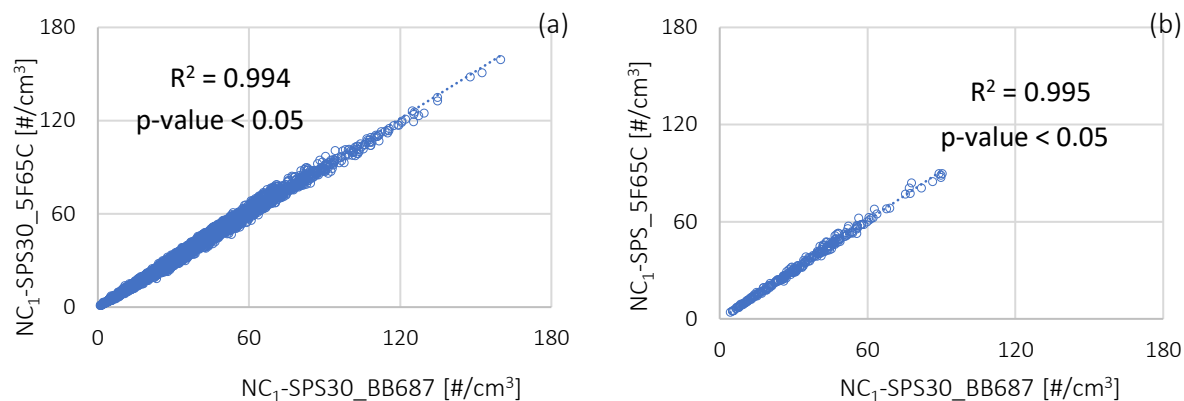


Figura 5.2 (a-b): Grafico di confronto tra le concentrazioni di NC_1 misurate dai sensori low-cost, in (a) delle medie orarie e in (b) delle medie giornaliere.

Per una valutazione più dettagliata delle performance degli LCS, in Fig. 5.3 (a-b) e Fig. 5.4 (a-b), si riportano i grafici di correlazione con la strumentazione standard, suddivisi su base stagionale, delle concentrazioni medie, orarie e giornaliere di NC_1 , ovvero stagione fredda (1° ottobre - 30 aprile) e stagione calda (1° maggio - 11 agosto).

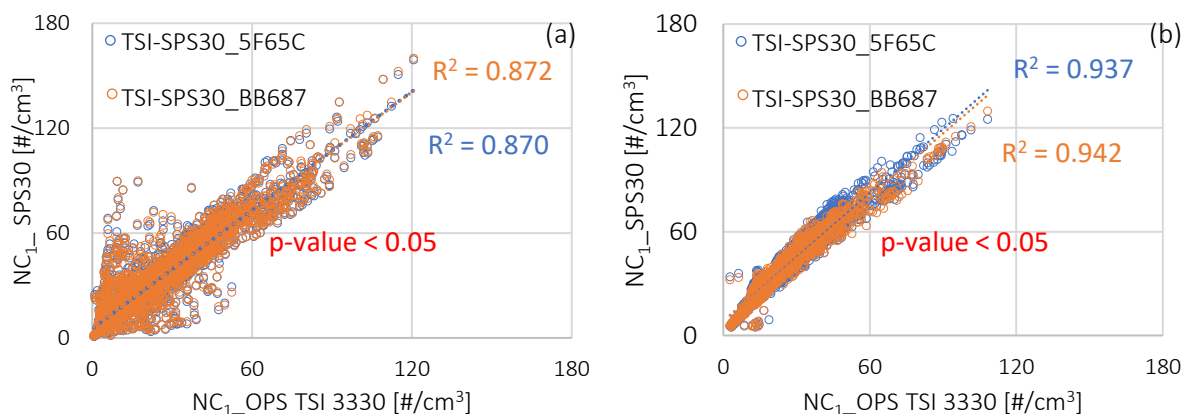


Figura 5.3 (a-b): Grafici a dispersione delle concentrazioni medie orarie di NC_1 misurate dai sensori low-cost ed il TSI, in (a) per la stagione fredda (ottobre-aprile) e in (b) per la stagione calda (maggio-agosto).

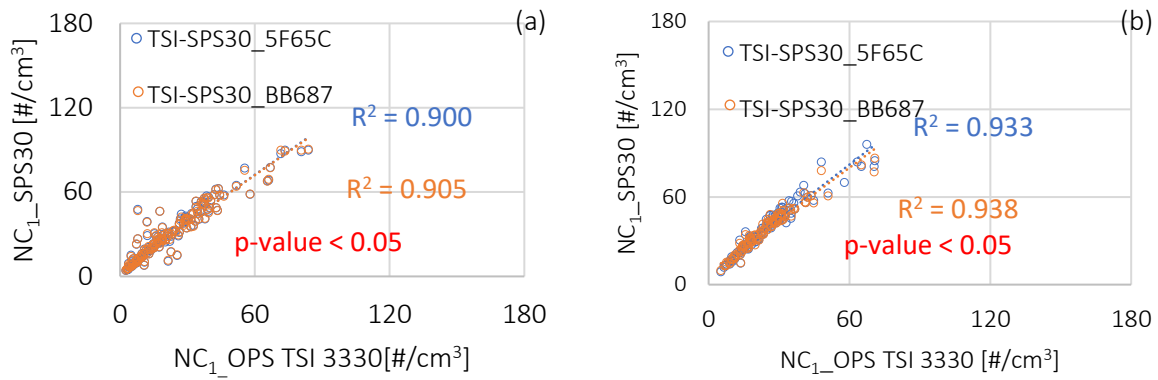


Figura 5.4 (a-b): Grafici a dispersione delle concentrazioni medie giornaliere di NC_1 misurate dai sensori low-cost ed il TSI, in (a) per la stagione fredda (ottobre-aprile) e in (b) per la stagione calda (maggio-agosto).

Dai grafici si osserva un'alta significatività statistica ($p\text{-value} < 0.05$) ed un buon accordo tra le misure dei due LCS con lo strumento di riferimento, con valori di R^2 compresi tra 0.87 e 0.94, anche se, in generale, il coefficiente di determinazione risulta più basso nella stagione fredda. La possibile diminuzione di affidabilità delle misure dei sensori di particolato atmosferico nella stagione fredda potrebbe essere legata ad una maggiore variabilità dell'umidità relativa in questo periodo (Laquai and Saur, 2017; Bulot et al., 2020) che potrebbe ridurre l'efficacia dello scattering della radiazione all'interno degli LCS. In particolare Manikonda et al., 2016; Kelly et al., 2017; Laquai and Saur, 2017 hanno osservato una sovrastima delle concentrazioni di particolato legata alla crescita igroscopica delle particelle e, in presenza di nebbia, ad un aumento dello scattering misurato dai sensori, causato dalle particelle di acqua aerodisperse. Nel nostro caso tale ipotesi non può essere verificata in quanto non si dispone dei dati di umidità relativa.

La valutazione delle performance degli LCS, sia per le medie orarie che per le giornaliere, è riassunta nelle tabelle 5.1(a,b) dove si riportano, per la frazione dimensionale *fine*, i valori di R^2 , di m e di CV, determinati utilizzando le equazioni descritte in precedenza.

**CAPITOLO 5 – PERFORMANCE DEI SENSORI LOW-COST PER IL MONITORAGGIO DEL
PARTICOLATO ATMOSFERICO**

	NC ₁ - dati orari			(a)
	TSI vs SPS_5F65C	TSI vs SPS_BB687	SPS_5F65C vs SPS_BB687	
R ²	0.882	0.881	0.994	
m	1.184	1.159	1.014	
CV (%)			2.982	

	NC ₁ - dati giornalieri			(b)
	TSI vs SPS_5F65C	TSI vs SPS_BB687	SPS_5F65C vs SPS_BB687	
R ²	0.894	0.898	0.995	
m	1.163	1.141	1.023	
CV (%)			2.207	

Tabella 5.1(a,b): Riepilogo dei parametri per la valutazione delle prestazioni dei due LCS (SPS30_5F65C e SPS30_BB687) per le concentrazioni medie orarie e giornaliere.

Sia i valori di R², superiori a 0.70, che quelli di *m*, minori di 1.35, come suggerito da EPA e da Zimmerman, 2022, indicano una buona prestazione dei sensori sul lungo periodo.

Oltre ai parametri di accuratezza, si riporta in tabella, come percentuale, il coefficiente di variazione (CV) che esprime il grado di variabilità relativa tra i due sensori low-cost. Considerato che CV=0 corrisponde all'assenza di variabilità tra gli LCS, i valori di CV pari a 2.982% e a 2.207 % (concentrazioni medie orarie e giornaliere) indicano una buona stabilità dei sensori. Per questo parametro EPA richiede, per le concentrazioni in massa, un coefficiente di variazione pari al 10% (Bulot et al., 2020). In Fig. 5.5 viene mostrato l'andamento del valore di CV medio mensile, da ottobre 2021 a luglio 2022.

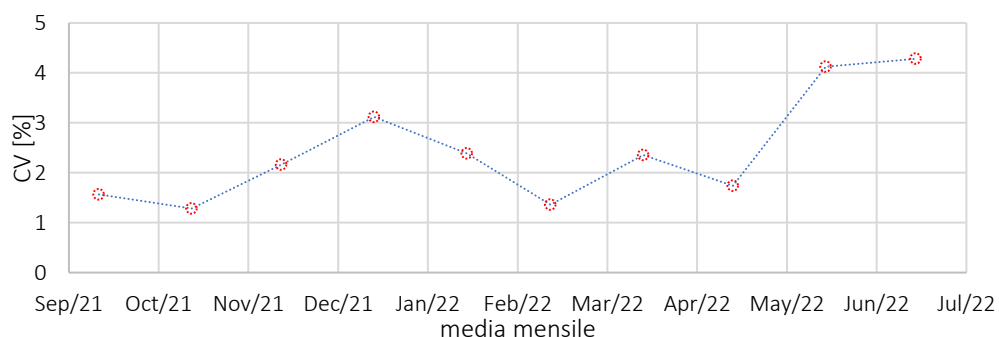


Figura 5.5: Andamento dei valori medi mensili del coefficiente di variazione calcolati da ottobre 2021 a luglio 2022.

In Figura 5.5 si nota, da maggio a luglio, un aumento dei valori percentuali di CV che, passando da 1.7 % a 4.3 %, suggeriscono un possibile deterioramento degli LCS nella fase finale della campagna.

Come già detto nella sezione 2.2.1, per i sensori SPS30, la stima del numero di particelle nella frazione dimensionale compresa tra 1 e 10 μm deriva da estrapolazioni matematiche ottenute a partire da misure della frazione *fine*. Per questo motivo, per la frazione *coarse* (NC_{1-10}) non si è proceduto al calcolo dei parametri statistici necessari alla valutazione delle performance ma ci si è limitati a mostrare i soli andamenti temporali e le rispettive correlazioni.

Gli andamenti e gli scatter plots delle medie orarie per la frazione dimensionale NC_{1-10} registrati dai due LCS e dal TSI 3330 sono illustrati in Fig. 5.6 (a, b). Inoltre, in Fig. 5.6 (c, d) si riportano gli andamenti e il grafico di correlazione delle concentrazioni medie giornaliere tra i tre strumenti.

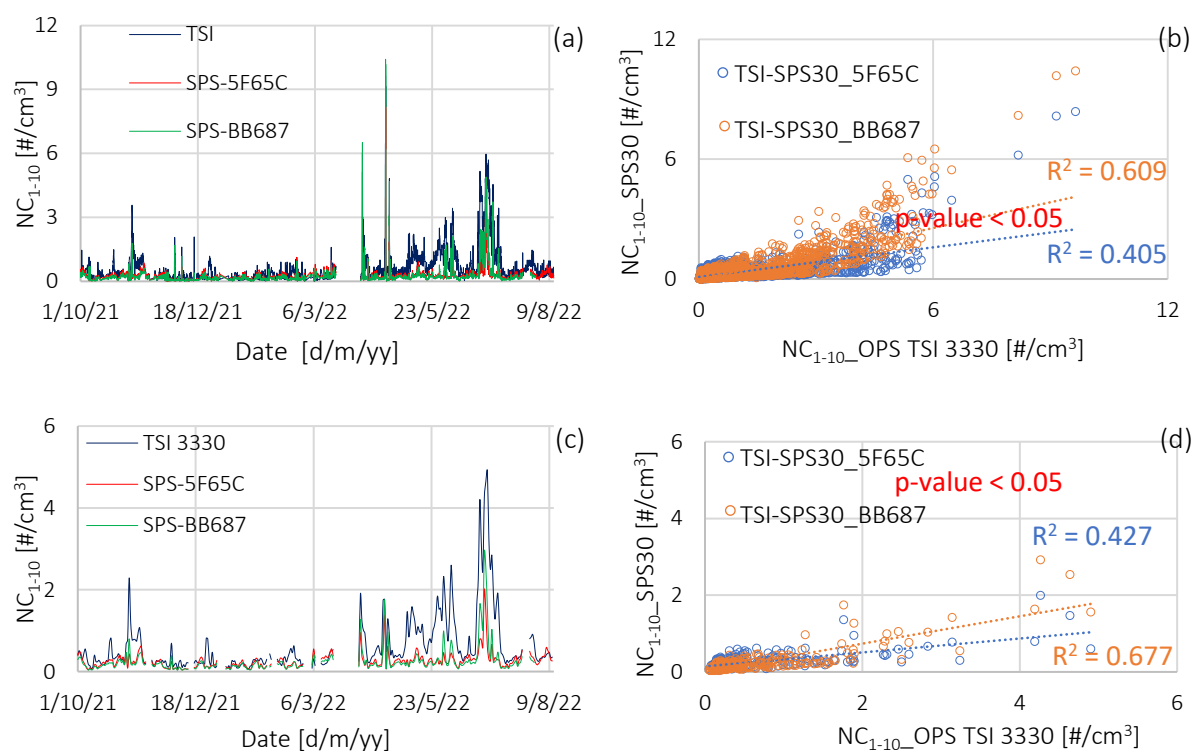


Figura 5.6 (a-d): Andamento delle concentrazioni e degli scatter plots di NC_{1-10} in (a) e (b) delle medie orarie e in (c) e (d) delle medie giornaliere registrate dagli LCS-SPS30 e dal TSI 3330.

Dalla Fig. 5.6 (a, c) si osserva, tra i due LCS e lo strumento di riferimento, una buona coerenza negli andamenti. Nonostante ciò, le differenze nelle concentrazioni registrate dai due strumenti risultano più marcate con una sottostima degli LCS in confronto con il TSI 3330. I grafici di

correlazione riportati in Fig. 5.6 (b, d) confermano un abbassamento della correlazione, con valori di R^2 pari a 0.609 (TSI/SPS_BB687) e 0.405 (TSI/SPS_5F65C) per le medie orarie, a 0.677 (TSI/SPS_BB687) e 0.472 (TSI/SPS_5F65C) per le medie giornaliere, al di sotto del valore consigliato da EPA e con p-value > 0.05 per un livello di confidenza del 95%.

I valori di correlazione tra LCS e strumenti di riferimento ottenuti nella presente tesi, sono stati comparati con quelli riportati in letteratura da studi che hanno utilizzato gli SPS30. In questi lavori, però, non si è testata l'affidabilità su tempi di misura lunghi (ordine dei mesi), ma si è valutata la risposta a distribuzioni di aerosol di dimensioni differenti in condizioni controllate. In particolare, Kuula et al., 2020 hanno osservato valori di R^2 pari a 0.91, 0.83 e 0.12, rispettivamente per le concentrazioni di PM_{10} , $PM_{2.5}$ e $PM_{1.0}$, con uno spettrometro Grimm 1.108 come strumento di riferimento. In Tryner et al., 2020 la risposta degli SPS30 è stata confrontata con un TEOM 1405 Ambient Air Monitor (ThermoFisher Scientific). In questo caso sono state comparate le concentrazioni di $PM_{2.5}$, e si sono ottenuti valori di $R^2 \geq 0.98$. In altri studi come in Bulot et al., 2020, le misure di PM ottenute in laboratorio da circa quaranta unità di cinque diversi modelli di LCS, sono state confrontate con strumentazione di riferimento. In particolare gli autori hanno osservato che tali dispositivi presentano buone prestazioni per identificare e seguire gli eventi di inquinamento transienti se utilizzati per il monitoraggio in rete. È opportuno sottolineare che nella maggior parte degli studi realizzati sulla sensoristica a basso costo, la valutazione delle performance è effettuata a partire dalle distribuzioni in massa e non da quelle in numero come nel nostro caso.

CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi ha avuto come obiettivo la caratterizzazione microfisica, sia indoor che outdoor, del particolato in un'area produttiva, individuandone le sorgenti mediante l'utilizzo di tecnologie innovative. Questa attività si inserisce in un ambito più ampio di ricerca sulla qualità dell'aria negli ambienti di lavoro, portata avanti dalla comunità scientifica internazionale, con la finalità di caratterizzare i componenti che influenzano la qualità dell'aria indoor e, conseguentemente, la salute dei lavoratori. Nella seconda parte del progetto di ricerca è stato svolto un lavoro di caratterizzazione dei sensori low-cost (LCS) per il particolato ambientale, finalizzato all'implementazione e allo sviluppo di questi dispositivi, per il monitoraggio della qualità dell'aria indoor, all'interno dei sistemi di vita produttivi.

La prima campagna di misure è stata effettuata presso la Pintotecnò Srl, azienda che opera nel settore metalmeccanico ed è specializzata nella produzione di componenti idraulici attraverso lavorazioni meccaniche di precisione, posta nella zona industriale del comune di Ginestra (40°.93' N, 15°.74' E, 620 m s.l.m). Lo stabilimento è costituito da un capannone di 1200 m², all'interno del quale l'area destinata alla produzione si compone di una serie di macchine a controllo numerico utilizzate per la realizzazione automatica dei manufatti, alla quale seguono operazioni di rifinitura manuale su una serie di banchi di lavoro. Il sito di misura è classificabile come semi-rurale con alcune fonti locali di aerosol antropici quali le strade Oraziana e SS 658, alcuni piccoli centri urbani e le emissioni derivanti dalla coltivazione di uliveti e vigneti. Il sito risulta anche interessato da fenomeni di trasporto di aerosol di natura antropica (Nord Europa) e aerosol marino (Oceano Atlantico).

Gli strumenti utilizzati sono stati un contatore ottico di particelle (Optical Particle Spectrometer, TSI 3330) e due etalometri AE33 prodotti dalla Magee Scientific and Aerosol che hanno misurato in continuo per tutto il periodo della campagna. Il contatore ottico di particelle ha consentito di rilevare le distribuzioni dimensionali in numero del particolato con diametro compreso tra 0.3 e 10 µm, su 16 canali dimensionali. Tramite l'utilizzo dei due etalometri si sono invece misurate, simultaneamente, le concentrazioni di particolato carbonioso o equivalent Black Carbon (eBC) sia indoor che outdoor.

L'attività di ricerca svolta ha previsto una fase iniziale di realizzazione delle misure con il contatore ottico di particelle ed i due etalometri. In particolare la campagna di misure è stata realizzata nel periodo compreso tra il 4 febbraio ed il 27 luglio 2021, in modo da ottenere un database con una casistica ampia di tipologie di aerosol presenti nel sito di misura. Nello specifico le misure outdoor delle distribuzioni dimensionali sono state realizzate dal 4 febbraio al 7 giugno, mentre il monitoraggio indoor ha avuto inizio il 9 giugno e fine il 18 giugno. Le misure contemporanee della concentrazione di particolato carbonioso, sia outdoor che indoor, sono state effettuate dal 4 febbraio al 27 luglio 2021.

Per la valutazione delle frazioni dimensionali, l'attenzione è stata focalizzata sulle frazioni *fine* (NC_1) e *coarse* (NC_{1-10}) che sono, rispettivamente, le concentrazioni numeriche delle particelle con diametro $0.3 \leq D < 1 \mu m$ e con $1 \mu m \leq D < 10 \mu m$, di cui si sono analizzati gli andamenti sia delle medie orarie, che di quelle giornaliere. L'andamento in funzione del tempo dei parametri in questione, in generale non ha evidenziato ciclicità particolari. L'analisi dell'andamento settimanale di NC_1 ha mostrato un aumento delle concentrazioni nelle ore notturne, probabilmente dovuto all'abbassamento del boundary layer, la cui dinamica è legata all'irraggiamento solare. Per la frazione NC_{1-10} si è osservata la tendenza all'aumento nel fine settimana, probabilmente da attribuire alle attività di coltivazione.

Le distribuzioni dimensionali relative alle giornate di massimo e di minimo di NC_1 e NC_{1-10} hanno evidenziato, come caratteristica comune, un modo centrato a $1.56 \mu m$. Inoltre, per ognuna di queste giornate, si è seguita l'evoluzione temporale delle distribuzioni dimensionali mediate su sei ore. In particolare, anche grazie al supporto delle corrispondenti mappe NAAPS, si è osservato che le giornate di max di NC_1 e di NC_{1-10} (24 e 27 febbraio), sono state interessate da trasporto di fumi e polveri sahariane. Il fenomeno, iniziato alcuni giorni prima del 24 febbraio, ha determinato, nei giorni successivi, un effetto di accumulo in atmosfera e di deposizione al suolo. Queste osservazioni confermano che i fenomeni di trasporto contribuiscono, in modo non trascurabile, alla composizione dell'aerosol anche nell'area studiata. Viceversa, le giornate di minimo di NC_1 e di NC_{1-10} (20 maggio e 20 aprile), non sono state caratterizzate da fenomeni di trasporto. Pertanto, l'aumento della frazione *coarse* nella fascia oraria 12:00 -17:00 (GMT),

osservato il 20 maggio, è da attribuire probabilmente allo spostamento di mezzi in prossimità dell'azienda.

Alcune giornate (22, 23 e 24 aprile) sono state caratterizzate, nelle ore notturne, da un aumento della frazione *coarse* che è stato attribuito a fenomeni di trasporto di polveri sahariane, come confermato dall'analisi delle backtrajectories per le masse d'aria e dalle mappe NAAPS e DREAM.

Il confronto tra le distribuzioni dimensionali medie per l'intero dataset, outdoor e indoor, ha messo in evidenza andamenti simili suggerendo, all'interno dell'azienda, un effetto dell'aerosol prodotto da sorgenti esterne. In particolare, il modo comune a $1.56 \mu\text{m}$, presente a prescindere dalla stagione, è stato attribuito alla risospensione di particolato prodotto dal traffico autoveicolare in prossimità dell'azienda. Le concentrazioni più alte relative a NC_1 indoor si possono attribuire alle attività di rifinitura manuale dei componenti lavorati in azienda. Il fermo delle attività di produzione nel fine settimana, invece, porta ad un abbassamento delle concentrazioni su tutto l'intervallo dimensionale causato, oltre che dall'assenza della sorgente interna, anche dalla riduzione dell'infiltrazione di particolato *coarse* dall'esterno.

Nella configurazione outdoor si hanno, in generale, concentrazioni più alte di NC_{1-10} rispetto all'indoor, attribuibili al traffico autoveicolare dei dipendenti dell'azienda. Nel fine settimana si osserva un ulteriore incremento che potrebbe essere causato dalle attività di coltivazione di uliveti e vigneti nell'area circostante.

Il confronto tra eBC misurato outdoor e indoor mostra sia un'elevata correlazione ed un'alta significatività statistica, con valore di R^2 pari a 0.98 e $p\text{-value} < 0.05$, suggerendo l'influenza delle stesse sorgenti in entrambe le configurazioni. Le caratteristiche del sito di misura indicano, come possibili sorgenti del particolato, il traffico veicolare, il riscaldamento domestico e, nel periodo tra febbraio e aprile, la combustione di biomassa derivante dalle attività agricole.

L'analisi dell'andamento settimanale ha posto in evidenza, nei giorni feriali, l'andamento a due picchi tipico del traffico autoveicolare che influenza anche l'indoor. Inoltre, il rapporto delle concentrazioni medie di eBC misurate indoor e outdoor (I/O) è pari a 1.07 ± 0.19 con livello di confidenza del 95% per l'intero periodo di misure e, considerata la distinzione tra giornate lavorative e non, si ha eBC (I/O) pari a 1.19 ± 0.23 e 1.10 ± 0.35 . Questi valori suggeriscono sia

il fenomeno di infiltrazione di particolato dall'esterno, che quello di accumulo all'interno. Anche i valori medi dell'esponente di assorbimento Ångström (AAE) sono risultati simili per entrambe le configurazioni. In particolare, nei mesi di febbraio – aprile, si è avuto un intervallo di variazione pari a 0.64 - 1.62 con la maggior parte dei picchi registrati nei giorni festivi ed attribuibili alla combustione di biomasse da riscaldamento domestico e da residui di potatura nelle aree agricole circostanti.

Durante la stagione calda, nonostante l'assenza della sorgente di riscaldamento domestico, si hanno valori di AAE > di 1.2, con punte di 1.4. L'analisi delle mappe FIRMS e NAAPS indica, per un periodo prolungato, vaste aree della Puglia settentrionale interessate da incendi, nello specifico di aree coltivate a cereali. Le elevate temperature hanno favorito la diffusione degli incendi che hanno generato un *plume* di particolato carbonioso che si è esteso al sito di misura.

L'alta correlazione ($R^2 = 0.69$ e $p\text{-value} < 0.05$) tra NC_1 ed eBC outdoor indica il particolato carbonioso come una componente importante della composizione dell'aerosol nell'area. In ambiente indoor, la correlazione è più bassa ($R^2 = 0.57$ e $p\text{-value} < 0.05$) a causa della sorgente (rifinitura manuale dei componenti idraulici) che modifica la composizione del particolato fine rispetto all'outdoor. Nella configurazione outdoor, R^2 tra eBC e NC_{1-10} è pari a $5 \cdot 10^{-5}$ con $p\text{-value} < 0.05$, mentre in quella indoor è pari a 0.46 e $p\text{-value} < 0.05$ che potrebbe indicare un processo di aggregazione del BC con particelle coarse risospese.

Per completare la caratterizzazione outdoor e indoor del particolato atmosferico si è proceduto ad un'analisi qualitativa al SEM del filtro interno dell'OPS che ha mostrato, in entrambi i casi, particelle metalliche presumibilmente prodotte durante le lavorazioni manuali. In particolare, quelle composte da Fe-Cr hanno dimensioni superiori ai 2 μm , mentre quelle composte da Zn hanno dimensioni inferiori ai 2 μm .

In conclusione, è possibile affermare che la campagna di misure realizzata con l'impiego di un contatore ottico di particelle e due etalometri ha consentito di caratterizzare il particolato atmosferico in un'area semi-rurale in cui ha sede un'azienda specializzata nella produzione di manufatti metallici. Il particolato carbonioso si è rivelato essere una componente importante della composizione della frazione *fine* dell'aerosol outdoor e indoor. Il fenomeno di accumulo

del particolato indoor suggerisce l'adozione di un efficiente sistema di aerazione per la salvaguardia della salute dei lavoratori.

Nel complesso i risultati ottenuti forniscono informazioni utili sulla caratterizzazione delle principali sorgenti di aerosol nel sito di riferimento e, di conseguenza, possono dare indicazioni per interventi mirati al miglioramento, sia della qualità dell'aria che della salute dei lavoratori, nei sistemi di vita produttivi.

La seconda campagna di misure è stata realizzata nel periodo compreso tra il 1° ottobre 2021 al 11 agosto 2022 in un ambiente (ufficio/laboratorio) dell'Istituto di Metodologie per l'Analisi Ambientale - Consiglio Nazionale delle Ricerche (IMAA-CNR), sito nell'area industriale del comune di Tito Scalo (40°.36' N, 15.43 E, 750 m s.l.m.). Il sito di misura è classificabile come semi-rurale con alcune fonti locali di aerosol antropici quali la strada E847, oltre che di un'area commerciale e dalla presenza di qualche piccola fabbrica. Il sito risulta anche interessato da fenomeni di trasporto di aerosol continentale e da frequenti intrusioni di polveri sahariane, specialmente nel periodo estivo, oltre che da aerosol marino.

Nello specifico l'attività di caratterizzazione degli LCS per il particolato ambientale è stata effettuata tra una coppia di LCS, prodotti dalla Sensirion modello SEK-SPS30, con uno strumento di riferimento, l'OPS modello 3330 prodotto dalla TSI. I Sensirion SPS30 vengono forniti dal produttore già calibrati con un OPS 3330 della TSI e con la stessa estensione dell'intervallo dimensionale, compreso tra 0.3 µm e 10 µm.

L'attività di ricerca svolta ha previsto una fase iniziale di realizzazione delle misure con il contatore ottico di particelle ed i due SPS30. Le misure delle distribuzioni dimensionali realizzate con il TSI 3330 hanno avuto una durata di 276 giorni di misure, mentre il monitoraggio effettuato con i due SPS30 denominati, rispettivamente, SPS_F65C e SPS_B687 ha avuto durata di 276 e 264 giorni.

La valutazione delle performance degli LCS si è focalizzata sulle frazioni *fine* (NC₁) e *coarse* (NC₁₋₁₀), e ha riguardato l'analisi degli andamenti temporali e il confronto statistico delle concentrazioni registrate tramite analisi di correlazione, seguendo le indicazioni riportate da Zimmerman, 2022. Come indicato dall'autore, i parametri che consentono di valutare le prestazioni degli LCS attraverso l'uso congiunto di uno strumento di riferimento sono il

coefficiente di determinazione (R^2) e la *pendenza* (m). L'accordo tra le misure effettuate da più unità dello stesso LCS, invece, è stimato attraverso il *coefficiente di variazione* o CV.

Il confronto tra i dati ottenuti dai tre strumenti su base oraria e giornaliera, ha mostrato che le concentrazioni registrate dai due LCS (SPS30_BB687 e SPS30_5F65C) hanno andamenti simili per NC_1 e NC_{1-10} ma con valori di uno dei due sensori (SPS30_BB687) tendenzialmente più elevati rispetto all'altro (SPS30_5F65C), specialmente per la frazione *coarse*. Il confronto tra gli andamenti dei due LCS e lo strumento di riferimento restituisce, per le due frazioni dimensionali, una buona replicabilità negli andamenti; sebbene nella frazione *fine* le concentrazioni misurate dai due LCS sovrastimino quelle effettuate dal TSI 3330 mentre nella frazione *coarse* si è rilevato che gli LCS sottostimano le concentrazioni rispetto al TSI 3330.

L'alta correlazione ($R^2 \geq 0.994$ e $p\text{-value} < 0.05$) tra le misure effettuate dai due LCS, per la frazione dimensionale *fine*, indica un'ottima precisione delle misure. Confrontando le misure ottenute tra i due LCS e lo strumento di riferimento si ottengono correlazioni più basse, con valori di R^2 compresi tra 0.88-0.90, rispettivamente, per le medie orarie e giornaliere delle concentrazioni di NC_1 . Invece, dal confronto su base stagionale si ottengono valori di R^2 compresi tra 0.87 e 0.94, in cui il valore più basso di R^2 si acquisisce nella stagione fredda. La possibile diminuzione di affidabilità delle misure dei sensori di particolato atmosferico nella stagione fredda potrebbe essere legata a valori più alti di umidità relativa.

In generale, i valori di R^2 con $p\text{-value} < 0.05$ sono sempre superiori a 0.70, valore che corrisponde alla soglia individuata da EPA per una buona performance degli LCS. I valori della pendenza, pari a 1.014 per le medie orarie e 1.023 per le medie giornaliere, ricadono nell'intervallo riportato da Zimmerman, 2022 ($0.65 \leq m \leq 1.35$) come indicativo di una buona prestazione degli LCS.

L'accuratezza dei due sensori low-cost è stata valutata attraverso il CV (%) che per le medie orarie e giornaliere risulta pari, rispettivamente, a 2.982% e a 2.207%. Tali valori di CV indicano una buona stabilità tra i due LCS in accordo con quanto indicato da EPA che richiede, per il monitoraggio delle concentrazioni in massa di particolato, un coefficiente di variazione pari al 10% (Bulot et al., 2020). Le misure condotte durante lo studio hanno messo in luce un peggioramento delle prestazioni dei sensori dopo 7 mesi di misure, passando da un valore di CV pari a 1.28% a 4.28% al termine della campagna di misure. Per questo motivo, data la relativa economicità di tali dispositivi e l'impossibilità di effettuare operazioni di manutenzione e di

taratura su questo tipo di sensoristica, è importante pianificare una calibrazione/sostituzione periodica per mantenere elevati gli standard di misura.

I risultati ottenuti forniscono indicazioni utili per l'utilizzo di LCS per la valutazione della qualità dell'aria in ambienti complessi, come i sistemi di vita produttivi. Con questo tipo di sensori, visto il basso costo, è possibile ampliare la copertura spaziale e temporale delle misure indoor, e quindi pianificare interventi mirati al miglioramento della qualità dell'aria stessa e della salute dei lavoratori.

BIBLIOGRAFIA

Aatmeeyata, Kaul, D.S., Sharma, M., 2009. Traffic generated non-exhaust particulate emissions from concrete pavement: A mass and particle size study for two-wheelers and small cars. *Atmos. Environ.*, 43,5691–5697. doi: [10.1016/j.atmosenv.2009.07.032](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.032).

Alfano, B., Barretta, L., Del Giudice, A., De Vito, S., Di Francia, G., Esposito, E., Formisano, F., Massera, E., Miglietta, M.L., Polichetti, T., 2020. A Review of Low-Cost Particulate Matter Sensors from the Developers' Perspectives. *Sensors*, 20, 6819. <https://doi.org/10.3390/s20236819>.

Amouei Torkmahalleh M., 2002. Cooking Aerosol. In: Zhang, Y., Hopke, P.K., Mandin, C. (eds) *Handbook of Indoor Air Quality*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-5155-5_13-1.

Badura, M., Batog, P., Drzeniecka-Osiadacz, A., Modzel, P., 2018. Evaluation of Low-Cost Sensors for Ambient PM_{2.5} Monitoring. *J. Sensors*, 1–16. <https://doi.org/10.1155/2018/5096540>.

Baron, P. A., Willeke, K., 2001. *Aerosol Measurements. Principles, Techniques, and Application*, Wiley & Sons, Inc., Publication.

Baumgartner, J., Schauer, J.J., Ezzati, M., Lu, L., Cheng, C., Patz, J., Bautista, L.E., 2011. Patterns and predictors of personal exposure to indoor air pollution from biomass combustion among women and children in rural China. *Indoor Air*, 21, 479-88, doi: [10.1111/j.1600-0668.2011.00730.x](https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2011.00730.x).

Bhanarkar, A.D., Majumdar, D., Nema, P., George, K.V., 2010. Emissions of SO₂, NO_x and particulates from a pipe manufacturing plant and prediction of impact on air quality. *Environ. Monit. Assess.* 169, 677–685. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-1207-z>.

Bhandari, J., China, S., Chandrakar, K.K. et al., 2019. Extensive Soot Compaction by Cloud Processing from Laboratory and Field Observations. *Sci. Rep.*, 9, 11824. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-48143-y>.

Blanco-Alegre C., Calvo, A.I., Alves, C., Fialho, P., Nunes, T., Gomes, J., Castro, A., Oduber, F., Coz, E., Fraile, R., 2019. Aethalometer measurements in a road tunnel: A step forward in the characterization of black carbon emissions from traffic. *Sci. Total Environ.*, 703, 135483, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135483>.

Bond, T. C., Habib, G., Bergstrom, R.W., 2006. Limitations in the enhancement of visible light absorption due to mixing state. *J. Geophys. Res.*,111, D20211, DOI: [10.1029/2006JD007315](https://doi.org/10.1029/2006JD007315).

Bond, T. C., Doherty, S.J., Fahey, D.W., Forster, P.M., Berntsen, T., DeAngelo, B.J., Flanner, M.G., Ghan, S., Kärcher, B., Koch, D., Kinne, S., Kondo, Y., Quinn, P.K., Sarofim, M.C., Schultz, M.G., Schulz, M., Venkataraman, C., Zhang, H., Zhang, S., Bellouin, N., Guttikunda, S.K., Hopke, P.K., Jacobson, M.Z., Kaiser, J.W., Klimont, Z., Lohmann, U., Schwarz, J.P., Shindell, D., Storelvmo, T., Warren, S.G., Zender C.S., 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118. 5380–5552, DOI: [10.1002/jgrd.50171](https://doi.org/10.1002/jgrd.50171).

Bulot, F.M. J., Johnston, S.J., Basford, P.J., Easton, N.H.C., Apetroaie-Cristea, M., Foster, G.L., Morris, A.K.R., Cox, S.J., Loxham, M., 2019. Long-term field comparison of multiple low-cost particulate matter sensors in an outdoor urban environment. *Sci. Rep.*, 9,7497. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43716-3>.

Bulot, F.M.J., Russell, H.S., Rezaei, M., Johnson, M.S., Ossont, S.J.J., Morris, A.K.R., Basford, P.J., Easton, N.H.C., Foster, G.L., Loxham, M., Cox, S.J., 2020. Laboratory Comparison of Low-Cost Particulate Matter Sensors to Measure Transient Events of Pollution. *Sensors*, 20, 2219. <https://doi.org/10.3390/s20082219>.

Canepari, S., Perrino, C., Astolfi, M.L., Castrambone, M., Perret, D., 2009. Determination of soluble ions and elements in ambient air suspended particulate matter: Inter-technique comparison of XRF, IC and ICP for sample-by-sample quality control. *Talanta*, 77, 1821–1829, DOI: [10.1016/j.talanta.2008.10.029](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.10.029).

Cao, J.-J., Zhu, C.-S., Chow, J.C., Watson, J.G., Han, Y.-M., Wang, G.-h., Shen, Z.-x., An, Z.-S., 2009. Black carbon relationships with emissions and meteorology in Xi'an, China. *Atmos. Research*. 94, 194-202. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.05.009>.

Cappa, C.D., Kolesa, K.R., Zhang, X., Atkinson, D.B., Pekour, M.S., Zaveri, R.A., Zelenyuk-Imre, A., Zhang Q., 2015. Understanding the Optical Properties of Ambient 1 Sub- and Supermicron

Particulate Matter: Results from 2 the CARES 2010 Field Study in Northern California. *Atmos. Chem. Phys.*, 16.10, 6511-6535.

Castellani, B., Morini, E., Filippini, M., Nicolini, A., Palombo, M., Cotana, F., Rossi, F., 2014. Comparative Analysis of Monitoring Devices for Particulate Content in Exhaust Gases. *Sustainability*, 6, 4287-4307. <https://doi.org/10.3390/su6074287>.

Chang, C., Gershwin, M.E., 2004. Indoor air quality and human health. *Clinic Rev. Allerg. Immunol.*, 27, 219–239. <https://doi.org/10.1385/CRIAI:27:3:219>.

Chatzidiakou, L., Mumovic, D., Summerfield, A.J., 2012. What do we know about indoor air quality in school classrooms? A critical review of the literature. *Intell. Build. Int.*, 4, 228-259. <https://doi.org/10.1080/17508975.2012.725530>.

Chen, C., Zhao, B., 2011. Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration factor and penetration factor. *Atmos. Environ.*, 45, 275-288, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.09.048>.

Chen, R., Yin, H., Cole, I.S., Shen, S., Zhou, X., Wang, Y., Tang, S., 2020. Exposure, assessment and health hazards of particulate matter in metal additive manufacturing: A review. *Chemosphere*, 259, 127452. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127452>.

Chen, X.C., Chuang, H.-C., Ward, T. J., Tian, L., Cao, J.-J., Ho, S. S.-H., Lau, N.-C., Hsiao, T.-C., Yim, S.H.L., Ho, K.-F., 2020. Indoor, outdoor, and personal exposure to PM_{2.5} and their bioreactivity among healthy residents of Hong Kong. *Environ. Res.*, 188, 109780. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109780>.

Chithra, V. S., Nagendra Saragur Madanayak, S., 2018. Source identification of indoor particulate matter and health risk assessment in school children. *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, 22(2), 04018002.

Chojer, H., Branco, P.T.B.S., Martins, F.G., Alvim-Ferraz, M.C.M., Sousa, S.I.V., 2020. Development of low-cost indoor air quality monitoring devices: Recent advancements, *Sci. Total Environ.*, 727, 138385. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138385>.

Christensen, J.H., 1997. The Danish eulerian hemispheric model — a three-dimensional air pollution model used for the arctic. *Atmos. Environ.*, 31, 4169-4191. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00264-1](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00264-1).

Colin, B., Michael, C., 2006. *Chimica dell'Ambiente*, Zanichelli. II edizione italiana.

Connolly, R.E., Yu, Q., Wang, Z., Chen, Y.-H., Liu, J.Z., Collier-Oxandale, A., Papapostolou, V., Polidori, A., Zhu, Y., 2022. Long-term evaluation of a low-cost air sensor network for monitoring indoor and outdoor air quality at the community scale. *Sci. Total Environ.*, 807, 150797. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150797>.

Cuspilici, A., Monforte, P., Ragusa, M.A., 2014. Study of Saharan dust influence on PM10 measures in Sicily from 2013 to 2015. *Ecol. Indic.*, 76, 297-303. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2017.01.016>.

De Miranda R.M., Perez-Martinez P.J., Andrade M.F., Dutra Ribeiro F.N., 2017. Relationship between black carbon (BC) and heavy traffic in São Paulo, Brazil. *Transp.Res.*, 68, 84-98. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2017.09.002>.

Demanege, I., Mujan, I., Singer, B.C., Anđelković, A.S., Babich, F., Licina, D., 2021. Performance assessment of low-cost environmental monitors and single sensors under variable indoor air quality and thermal conditions. *Build. and Environ.*, 187, 107415. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.107415>.

Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Karanasiou, A.A., Vratolis, S., Hermansen, O., Colbeck, I. and Lazaridis, M. 2011. Indoor and Outdoor Particle Number and Mass Concentrations in Athens. Sources, Sinks and Variability of Aerosol Parameters. *Aerosol Air Qual. Res.*, 11, 632-642. <https://doi.org/10.4209/aagr.2010.09.0080>.

Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., Hansen, A. D. A., 2015. The "dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation, *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 1965–1979. <https://doi.org/10.5194/amt-8-1965-2015>.

Dua, S.K., Hopke, P.K., 1996. Hygroscopicity of indoor aerosols and its influence on the deposition of inhaled radon decay products. *Environ. Int.*, 22, 941-947. [https://doi.org/10.1016/S0160-4120\(96\)00206-1](https://doi.org/10.1016/S0160-4120(96)00206-1).

Duvall, R., Clements, A., Hagler, G., Kamal, A., Kilaru, V. J., Goodman, L., Frederick, S., Jonhson Barkjon, K., VonWold, I., Greene, D., Dye, T., 2021. Performance testing protocols, metrics, and target values for fine particulate matter air sensors: Use in ambient, outdoor, fixed site, non-regulatory supplemental and informational monitoring applications: Technical Report, Washington, D.C.: U.S. EPA Office of Research and Development. https://cfpub.epa.gov/si/si_public_record_Report.cfm?dirEntryId=350785&Lab=CEMM.

Ehrlich, C., Noll, G., Kalkoff, W.-D., Baumbach, G., Dreiseidler, A., 2007. PM10, PM2.5 and PM1.0—emissions from industrial plants—results from measurement programmes in Germany. *Atmos. Environ.*, 41, 6236–6254. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.03.059>.

Farmer, D. K., Boedicker, E. K., DeBolt, H. M., 2021. Dry Deposition of Atmospheric Aerosols: Approaches, Observations, and Mechanisms. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 72, 375-397, DOI: [10.1146/annurev-physchem-090519-034936](https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-090519-034936).

Feinberg, S., Williams, R., Hagler, G. S. W., Rickard, J., Brown, R., Garver, D., Harshfield, G., Stauffer, P., Mattson, E., Judge, R., and Garvey, S., 2018. Long-term evaluation of air sensor technology under ambient conditions in Denver, Colorado, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 4605–4615, <https://doi.org/10.5194/amt-11-4605-2018>.

Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Facchini, M. C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J. G., Spracklen, D. V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M., Gilardoni, S., 2015. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs, *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 8217–8299. <https://doi.org/10.5194/acp-15-8217-2015>, 2015.

Gilardoni, S., Fuzzi, S., 2017. Chemical Composition of Aerosols of Different Origin. In *Atmospheric Aerosols* (eds C. Tomasi, S. Fuzzi and A. Kokhanovsky). <https://doi.org/10.1002/9783527336449.ch4>.

Goodman, N., Nematollahi, N., 2022. Fragranced Consumer Products as Sources. In: Zhang, Y., Hopke, P.K., Mandin, C. (eds) *Handbook of Indoor Air Quality*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-5155-5_14-1.

Grivas, G., Cheristanidis, S., Chaloulakou, A., Koutrakis, P., Mihalopoulos, N., 2018. Elemental Composition and Source Apportionment of Fine and Coarse Particles at Traffic and Urban

Background Locations in Athens, Greece. *Aerosol Air Qual. Res.*, 18, 1642–1659. DOI: [10.4209/aaqr.2017.12.0567](https://doi.org/10.4209/aaqr.2017.12.0567).

Hamdan, N.M., Alawadhi, H., Jisrawi, N., Shameer, M., 2018. Characterization of Fine Particulate Matter in Sharjah, United Arab Emirates Using Complementary Experimental Techniques. *Sustainability*. 10, 1088. <https://doi.org/10.3390/su10041088>.

Hopke, P. K., Liu, C., 2022. Introduction to Particles in Indoor Air. In: Zhang, Y., Hopke, P.K., Mandin, C. (eds) *Handbook of Indoor Air Quality*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-5155-5_8-1.

Hussain S., Rao, T.C., Balakrishnaiah, G., Gopal, K., Reddy, K.R.O., Reddy, N.S.K., Reddy, T.L., Kumari, S., Reddy, P., Reddy, R.R., 2017. Investigation of black carbon aerosols and their characteristics over tropical urban and semi-arid rural environments in peninsular India. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.*, 167, 48-57. DOI: [10.1016/J.JASTP.2017.10.010](https://doi.org/10.1016/J.JASTP.2017.10.010).

Hussein, T., Lubna, D., Juwhari, H., Faouri, D., 2015. Characterization, Fate, and Re-Suspension of Aerosol Particles (0.3–10 µm): The Effects of Occupancy and Carpet Use. *Aerosol Air Qual. Res.*, 15, 2367–2377. DOI: [10.4209/aaqr.2015.01.0039](https://doi.org/10.4209/aaqr.2015.01.0039).

IPCC Climate Change, 2007. *The Physical Science Basis: contribution of working group I to the fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, Cambridge.

Intergovernmental Panel on Climate Change, 2014. Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In *Climate Change 2013 – The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. pp. 659-740. Cambridge: Cambridge University Press. DOI: [10.1017/CBO9781107415324.018](https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.018).

Iqbal, M., 1983. *An introduction to Solar Radiation*, Academic press Canada.

Isiugo, K., Jandarov, R., Cox, J., Chillrud, S., Grinshpun, S.A., Hyttinen, M., Yermakov, M., Wang, J., Ross, J., Reponen T., 2019. Predicting indoor concentrations of black carbon in residential environments. *Atmos. Environ.* 201, 223-230. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.12.053>.

- Jacobson, M., 2001. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols. *Nature*, 409, 695–697. <https://doi.org/10.1038/35055518>.
- Jensen, A.C.Ø., Harboe, H., Brostrøm, A., Jensen, K.A., Fonseca, A.S., 2020. Nanoparticle exposure and workplace measurements during processes related to 3D printing of a metal object. *Front. Public Health*, 8, 608718. <https://doi.org/10.3389/fpubh.2020.608718>.
- Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Stavroulas, I., Bougiatioti, A., Liakakou, E., Dumka, U.C., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., 2021. Apportionment of black and brown carbon spectral absorption sources in the urban environment of Athens, Greece, during winter. *Sci. Total Environ.*, 801, 149739, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.149739>.
- Kelly, K.E., Whitaker, J., Petty, A., Widmer, C., Dybwad, A., Sleeth, D., Martin, R., Butterfield, A., 2017. Ambient and laboratory evaluation of a low-cost particulate matter sensor. *Environ. Pollut.*, 221, 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.039>.
- Kirchstetter, T.W., Novakov, T., Hobbs, P.V., 2004. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *J. Geophys. Res. D: Atmos.* 109, 1–12. <http://dx.doi.org/10.1029/2004JD004999>.
- Küpper, M., Quass, U., John, A.C., Kaminski, H., Leinert, S., Breuer, L., Gladtko, D., Weber, S., Kuhlbusch, T.A.J., 2018. Contributions of carbonaceous particles from fossil emissions and biomass burning to PM₁₀ in the Ruhr area, Germany. *Atmos. Environ.*, 189, 174-186. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.06.039>.
- Kuula, J., Mäkelä, T., Aurela, M., Teinilä, K., Varjonen, S., González, Ó., and Timonen, H., 2020. Laboratory evaluation of particle-size selectivity of optical low-cost particulate matter sensors. *Atmos. Meas. Tech.*, 13, 2413–2423. <https://doi.org/10.5194/amt-13-2413-2020>, 2020.
- Lack, D.A., Cappa, C.D., 2010. Impact of brown and clear carbon on light absorption enhancement, single scatter albedo and absorption wavelength dependence of black carbon, *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4207-4220, doi:[10.5194/acp-10-4207-2010](https://doi.org/10.5194/acp-10-4207-2010).
- Lack, D.A., Moosmüller, H., McMeeking G.R., Chakrabarty, R.K., Baumgardner, D., 2014. Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties. *Anal. Bioanal. Chem.*, 406, 99–122. DOI: [10.1007/s00216-013-7402-3](https://doi.org/10.1007/s00216-013-7402-3).

- Lagzi, I., Mészáros, R., Gelybó, G., Leelőssy, Á., 2013. Atmospheric Chemistry. https://www.eltereader.hu/media/2014/04/Atmospheric_Chemistry_READER.pdf.
- Laquai, B., Saur, A., 2017. Development of a calibration methodology for the sds011 low-cost pm-sensor with respect to professional reference instrumentation. https://www.researchgate.net/publication/322628807_Development_of_a_Calibration_Metodology_for_the_SDS011_Low-Cost_PM-Sensor_withrespect_to_Professional_Reference_Instrumentation.
- Laskin, A., Laskin, J., Nizkorodov, S.A., 2015. Chemistry of atmospheric brown carbon. Chem. Rev., 115, 4335-82. DOI:[10.1021/cr5006167](https://doi.org/10.1021/cr5006167).
- Lee, Y. J., Lim, Y. W., Yang, J. Y., Kim, C. S., Shin, Y. C., Shin, D. C., 2011. Evaluating the PM damage cost due to urban air pollution and vehicle emissions in Seoul, Korea. J. Environ. Manage. 92, 603–609. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.09.028>.
- Liakakou E., Stavroulas, I., Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Paraskevopoulou, D., Dumka U.C., Tsagkaraki, M., Bougiatioti, A., Oikonomou, K., Sciare, J., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., 2020. Long-term variability, source apportionment and spectral properties of black carbon at an urban background site in Athens, Greece. Atmos. Environ., 222, 117137. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117137>.
- Liñán-Abanto, R.N., Salcedo, D., Arnott, P., Paredes-Miranda, G., Grutter, M., Peralta, O., Carabali, G., Serrano-Silva, N., Ruiz-Suárez, L.G., Castro, T., 2021. Temporal variations of black carbon, carbon monoxide, and carbon dioxide in Mexico City: Mutual correlations and evaluation of emissions inventories. Urban Clim., 37, 100855. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2021.100855>.
- Liu, C., Zhang, Y., 2019. Relations between indoor and outdoor PM2.5 and constituent concentrations. Front. Environ. Sci. Eng., 13, 5. <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1089-4>.
- Liu, S., Huang, Q., Chen, C., Song, Y., Zhang, X., Dong, W., Zhang, W., Zhao, B., Nan, B., Zhang, J., Shen, H., Guo, X., Deng, F., 2022. Joint effect of indoor size-fractioned particulate matters and black carbon on cardiopulmonary function and relevant metabolic mechanism: A panel study among school children. Environ. Pollut., 307, 119533. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2022.119533>.

- Lonati, G., Giuliano, M., Butelli, P., Romele, L., Tardivo R., 2005. Major chemical components of PM_{2.5} in Milan (Italy). *Atmos. Environ.*, 39, 1925–1934, DOI: [10.1016/j.atmosenv.2004.12.012](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.012).
- Löndahl, J., et al., 2006. A set-up for field studies of respiratory tract deposition of fine and ultrafine particles in humans. *J. Aerosol Sci.*, 37, 1152-1163. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2005.11.004>.
- Lyamani, H., Olmo, F. J., Alados-Arboledas, L., 2008. Light scattering and absorption properties of aerosol particles in the urban environment of Granada, Spain. *Atmos. Environ.*, 42, 2630-2642. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.070>.
- Manikonda, A., Zíková, N., Hopke, P.K., Ferro, A.R., 2016. Laboratory assessment of low-cost PM monitors. *J. Aerosol Sci.*, 102, 29–40. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2016.08.010>.
- Manoukian, A., Quivet, E., Temime-Roussel, B., Nicolas, M., Maupetit, F., Wortham, H., 2013. Emission characteristics of air pollutants from incense and candle burning in indoor atmospheres. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20, 4659–4670. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1394-y>.
- Marín J. C., Raga, G.B., Arévalo, J., Baumgardner, D., Córdova, A.M., Pozo, D., Calvo, A., Castro, A., Fraile, R., Sorribas, M., 2017. Properties of particulate pollution in the port city of Valparaíso, Chile. *Atmos. Environ.*, 171, 301-316. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.09.044>.
- Martins, V., Faria, T., Diapouli, E., Manousakas, M. I., Eleftheriadis, K., Viana, M., Almeida, S.M., 2020. Relationship between indoor and outdoor size-fractionated particulate matter in urban microenvironments: Levels, chemical composition and sources. *Environ. Res.* 183, 109203. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109203>.
- Mata, T.M., et al., 2022. Indoor Air Quality in Elderly Centers: Pollutants Emission and Health Effects. *Environ.*, 9, 86. <https://doi.org/10.3390/environments9070086>.
- Maynard, A. D., Zimmer, A. T., 2003. Development and Validation of a Simple Numerical Model for Estimating Workplace Aerosol Size Distribution Evolution Through Coagulation, Settling, and Diffusion, *Aerosol Sci. Technol.*, 37, 804-817. DOI: [10.1080/02786820300938](https://doi.org/10.1080/02786820300938).
- McMurry, P. H., Shepherd, M. F., Vickery, J. S., 2004. *Particulate Matter Science for Policy Makers: A NARSTO Assessment*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.

Moosmüller, H., Chakrabarty, R.K., Arnott, W.P., 2009. Aerosol light absorption and its measurement: A review. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 110, 844–878. DOI: [10.1016/j.jqsrt.2009.02.035](https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.02.035).

Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E., Keogh, D., Ling, X., 2008. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicle emissions: characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmos. Environ.* 42, 8113–8138.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.07.050>.

Moreno, T., et al., 2020. Using miniaturised scanning mobility particle sizers to observe size distribution patterns of quasi-ultrafine aerosols inhaled during city commuting. *Environ. Res.*, 191, 109978, 0013-9351. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109978>.

Narayana, M.V., Jaliha, D., Nagendra, S.M.S., 2022. Establishing A Sustainable Low-Cost Air Quality Monitoring Setup: A Survey of the State-of-the-Art. *Sensors* 22, 394.
<https://doi.org/10.3390/s22010394>.

Nazaroff, W.W., 2004. Indoor particle dynamics. *Indoor Air*, 14, 175-183.
<https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2004.00286.x>.

Nezis, I., et al., 2022. Linking indoor particulate matter and black carbon with sick building syndrome symptoms in a public office building. *Atmos. Pollut. Res.* 13, 101292.
<https://doi.org/10.1016/j.apr.2021.101292>.

Noth, E.M., et al., 2014. Hammond Development of a job-exposure matrix for exposure to total and fine particulate matter in the aluminum industry. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 24 (1), 89–99. <https://doi.org/10.1038/jes.2013.53>.

Pandis, S.N., Wexler, A.S., Seinfeld, J.H., 1993. Secondary organic aerosol formation and transport — II. Predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution. *Atmos. Environ.*, 27, 2403-2416. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(93\)90408-Q](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90408-Q).

Pavese, G., Calvello M., Esposito, F., 2012. Black Carbon and Organic Components in the Atmosphere of Southern Italy: Comparing Emissions from Different Sources and Production Processes of Carbonaceous Particles. *Aerosol and Air Quality Research* 12, 1146–1156. DOI: [10.4209/aaqr.2011.12.0236](https://doi.org/10.4209/aaqr.2011.12.0236).

- Persily, A., 2022. Evaluating Ventilation Performance. In: Zhang, Y., Hopke, P.K., Mandin, C. (eds) Handbook of Indoor Air Quality. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-5155-5_20-1.
- Polidori, A., Turpin, B., Meng, Q.Y., Lee, J.H., Weisel, C., Morandi, M., Colome, S., Stock, T., Pope, C., Coleman, N., Pond, Z., Burnett, R., 2020. Fine particulate air pollution and human mortality: 25+ years of cohort studies. Environ. Res. 183, 108924. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108924>.
- Pugatshova, A., Reinart, A., Tamm, E., 2007. Features of the multimodal aerosol size distribution depending on the air mass origin in the Baltic region. Atmos. Environ., 41, 4408–4422. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.01.044>.
- Ramachandran, S., 2017. Atmospheric Aerosols: Characteristics and Radiative Effects (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781315152400>.
- Retama, A., Baumgardner, D., Raga, G.B., McMeeking, G.R., Walker W., 2015. Seasonal and diurnal trends in black carbon properties and co-pollutants in Mexico City. Atmos. Chem. Phys., 15, 9693–9709. <https://doi.org/10.5194/acp-15-9693-2015>.
- Rivas, I., Fussell, J. C., Kelly, F.J., Querol, X., 2019. Indoor Sources of Air Pollutants, in Indoor Air Pollution, 1-34. DOI: [10.1002/9781118801617.ch1](https://doi.org/10.1002/9781118801617.ch1).
- Rivas, I., Viana, M., Moreno, T., Bouso, L., Pandolfi, M., Alvarez-Pedrerol, M., Forns, J., Alastuey, A., Sunyer, J., Querol, X., 2015. Outdoor infiltration and indoor contribution of UFP and BC, OC, secondary inorganic ions and metals in PM_{2.5} in schools. Atmo. Environ., 106, 129-138. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.01.055>
- Ródenas García, M., Spinazzé, A., Branco, P. T.B.S., Borghi, F., Villena, G., Cattaneo, A., Di Gilio, A., Mihucz, V. G., Gómez Álvarez, E., Lopes, S.I., Bergmans, B., Orłowski, C., Karatzas, K., Marques, G., Saffell, J., Sousa, S.I.V., 2022. Review of low-cost sensors for indoor air quality: Features and applications. Appl. Spectrosc. Rev., 57, 9-10. <https://doi.org/10.1080/05704928.2022.2085734>.

- Romano, S., Becagli, S., Lucarelli, F., Russo, M., Pietrogrande, M.C., 2020. Oxidative Potential Sensitivity to Metals, Br, P, S, and Se in PM10 Samples: New Insights from a Monitoring Campaign in Southeastern Italy. *Atmos.*, 11, 367. <https://doi.org/10.3390/atmos11040367>.
- Russell, P.B., Bergstrom, R.W., Shinozuka, Y., Clarke, A.D., DeCarlo, P.F., Jimenez, J.L., Livingston, J.M., Redemann, J., Dubovik, O., Strawa A., 2010. Absorption Angstrom Exponent in AERONET and related data as an indicator of aerosol composition. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1155–1169. <https://doi.org/10.5194/acp-10-1155-2010>.
- Sá J. P., Alvim-Ferraz M. C. M., Martins F. G., Sousa S. I.V., 2022. Application of the low-cost sensing technology for indoor air quality monitoring: A review. *Environ. Technol. Innov.*, 28, 102551. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102551>.
- Sadrizadeh, S., et al., 2022. Indoor air quality and health in schools: A critical review for developing the roadmap for the future school environment. *Journal of Building Engineering.* 57, 104908. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104908>.
- Şahin Ü.A., Onat, B., Akin, Ö., Ayvaz, C., Uzun, B., Mangır, N., Doğan, M., Harrison, R.M., 2020. Temporal variations of atmospheric black carbon and its relation to other pollutants and meteorological factors at an urban traffic site in Istanbul. *Atmos. Pollut. Res.*, 11, 1051- 1062. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2020.03.009>.
- Sandradewi, J., Prévôt, A.S.H., Szidat, S., Perron, N., Alfarra, M.R., Lanz, V.A., Weingartner, E., Baltensperger, U., 2008. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environ. Sci. Technol.* 42, 3316–3323. DOI: [10.1021/es702253](https://doi.org/10.1021/es702253).
- Schalm, O., Carro, G., Lazarov, B., Jacobs, W., Stranger, M., 2022. Reliability of Lower-Cost Sensors in the Analysis of Indoor Air Quality on Board Ships. *Atmos.*, 13, 1579. <https://doi.org/10.3390/atmos13101579>.
- Schmeisser, L., Andrews, E., Ogren, J.A., Sheridan, P., Jefferson, A., Sharma, S., Kim, J.E., Sherman, J.P., Sorribas, M., Kalapov, I., Arsov, T., Angelov, C., Mayol-Bracero, O.L., Labuschagne, C., Kim, S.-W., Hoffer, A., Lin, N.-H., Chia, H.-P., Bergin, M., Sun, J., Liu, P., Wu, H., 2017. Classifying aerosol type using in situ surface spectral aerosol optical properties. *Atmos. Chem. Phys.*, 17, [12097–12120](https://doi.org/10.5194/acp-17-12097-2017). <https://doi.org/10.5194/acp-17-12097-2017>.

- Schraufnagel, D.E., 2020. The health effects of ultrafine particles. *Exp. Mol. Med.*, 52, 311–317. <https://doi.org/10.1038/s12276-020-0403-3>.
- Seguel, J.M., Merrill, R., Seguel, D., Campagna A.C., 2016. Indoor Air Quality. *Am. J. Lifestyle Med.*, 11:4, 284-295. <https://doi.org/10.1177/1559827616653343>.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., 1998. Atmospheric chemistry and physics, J. Wiley & Sons.
- Sensirion. Datasheet SPS30. Available online: https://sensirion.com/media/documents/8600FF88/616542B5/Sensirion_PM_Sensors_Datasheet_SPS30.pdf (accessed on 21 December 2022).
- Shahpoury, P., et al., 2021. The influence of chemical composition, aerosol acidity, and metal dissolution on the oxidative potential of fine particulate matter and redox potential of the lung lining fluid. *Environ. Int.*, 148, 106343. DOI: [10.1016/j.envint.2020.106343](https://doi.org/10.1016/j.envint.2020.106343).
- Sharma, M.C., Pandey, V.K., Kumar, R., Latief, S.U., Chakrawarthy, E., Acharya, P., 2018. Seasonal characteristics of black carbon aerosol mass concentrations and influence of meteorology, New Delhi (India). *Urban Climate*, 24, 968-981. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2017.12.002>.
- Shrestha, G., Traina, S.J., Swanston, C.W., 2010. Black Carbon's Properties and Role in the Environment: A Comprehensive Review. *Sustainability*. 2, 294-320. <https://doi.org/10.3390/su2010294>.
- Sorensen, C. M., 2001. Light scattering by fractal aggregates: a review. *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 648–687, DOI: [10.1080/02786820117868](https://doi.org/10.1080/02786820117868).
- Steinemann, A., 2019. Ten questions concerning fragrance-free policies and indoor environments. *Build. Environ.*, 159, 106054, <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2019.03.052>.
- Steinemann, A., 2021. The fragranced products phenomenon: air quality and health, science and policy. *Air Qual. Atmos. Health*, 14, 235–243, <https://doi.org/10.1007/s11869-020-00928-1>.
- Steiner, S., Bisig, C., Petri-Fink, A., Rothen-Rutishauser, B., 2016. Diesel exhaust: current knowledge of adverse effects and underlying cellular mechanisms. *Arch. Toxicol.* 90 (7), 1541–1553. DOI: [10.1007/s00204-016-1736-5](https://doi.org/10.1007/s00204-016-1736-5).

- Sundell, J., 2004. On the history of indoor air quality and health. *Indoor air* 14.s 7, 51-58.
- Sylvestre, A., Mizzi, A., Mathiot, S., Masson, F., Jaffrezo, J.L., Dron, J., Mesbah, B., Wortham, H., Marchand, N., 2017. Comprehensive chemical characterization of industrial PM_{2.5} from steel industry activities. *Atmos. Environ.*, 152, 180-190.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.12.032>.
- Tham, K. W., 2016. Indoor air quality and its effects on humans—A review of challenges and developments in the last 30 years. *Energy and buildings*. 130, 637-650.
<https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2016.08.071>.
- Thoua, C., Cooper, E., Stamp, S., Mavrogianni, A., Mumovic, D., 2022. Indoor Air Quality in Schools. In: Zhang, Y., Hopke, P.K., Mandin, C. (eds) *Handbook of Indoor Air Quality*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-16-7680-2_69.
- Tran, L.K., Quang, N., Hue, N.T., Dat, M.V., Morawska, L., Nieuwenhuijsen, M., Thai, P. K., 2018. Exploratory assessment of outdoor and indoor airborne black carbon in different locations of Hanoi Vietnam. *Sci. Total. Environ.* 642, 1233–1241. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.146>.
- Tran, V.V., Park, D., Lee, Y.C., 2020. Indoor Air Pollution, Related Human Diseases, and Recent Trends in the Control and Improvement of Indoor Air Quality. *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 17, 2927. <https://doi.org/10.3390/ijerph17082927>.
- Tryner, J., Mehaffy, J., Miller-Lionberg, D., Volckens, J., 2020. Effects of aerosol type and simulated aging on performance of low-cost PM sensors. *J. Aerosol Sci.*, 150, 105654. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2020.105654>.
- Tunno, B.J., Naumoff Shields, K., Cambal, L., Tripathy, S., Holguin, F., Lioy, P., Clougherty, J.E., 2015. Indoor air sampling for fine particulate matter and black carbon in industrial communities in Pittsburgh. *Sci. Total. Environ.* 536, 108–115.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.117>.
- Turiel, I., 2021. *Indoor air quality & human health*. Routledge.

Wallace, L., 2006. Indoor Sources of Ultrafine and Accumulation Mode Particles: Size Distributions, Size-Resolved Concentrations, and Source Strengths. *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 348-360. DOI: [10.1080/02786820600612250](https://doi.org/10.1080/02786820600612250).

Wallace, L., Hopke, P.K., 2021. Measuring Particle Concentrations and Composition in Indoor Air. In: Zhang, Y., Hopke, P.K., Mandin, C. (eds) *Handbook of Indoor Air Quality*. Springer, Singapore. https://doi.org/10.1007/978-981-10-5155-5_19-2.

Wang, Z., Delp, W.W., Singer, B.C., Performance of low-cost indoor air quality monitors for PM_{2.5} and PM₁₀ from residential sources. *Build. and Environ.*, 171, 106654. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2020.106654>.

Williams, R., Watkins, T., and Long, R., 2014. Low cost sensor calibration options, *Environ. Manager*, 10–15.

Winer, A., Zhang, J., Kwon, J., Alimokhtari, S., Shendell, D., Jones, J., Farrar C., Maberti S., 2006. Fine organic particulate matter dominates indoor-generated PM_{2.5} in RIOPA homes. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 16, 321–331. <https://doi.org/10.1038/sj.jes.7500476>.

Witek, M.L., Flatau, P.J., Teixeira, J., Westphal, D. L., 2007. Coupling an ocean wave model with a global aerosol transport model: A sea salt aerosol parameterization perspective. *Geophys. Res.*, 34, 14806. DOI:[10.1029/2007GL030106](https://doi.org/10.1029/2007GL030106).

Xiao S., Yu X., Zhu B., Kumar K. R., Li M., Li L., 2020. Characterization and source apportionment of black carbon aerosol in the Nanjing Jiangbei New Area based on two years of measurements from Aethalometer. *J. Aerosol Sci.*, 139, 105461. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2019.105461>.

Yang, J., et al., 2021. Long-term exposure to black carbon and mortality: A 28-year follow-up of the GAZEL cohort. *Environ. Int.*, 157, 106805. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2021.106805>.

Yu, H., Kaufman, Y. J., Chin, M., Feingold, G., Remer, L. A., Anderson, T. L., Balkanski, Y., Bellouin, N., Boucher, O., Christopher, S., DeCola, P., Kahn, R., Koch, D., Loeb, N., Reddy, M. S., Schulz, M., Takemura, T., and Zhou, M., 2006. A review of measurement-based assessments of the

aerosol direct radiative effect and forcing, *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 613–666. <https://doi.org/10.5194/acp-6-613-2006>.

Zheng, H., Kong, S., Zheng, M., Yan, Y., Yao, L., Zheng, S., Yan, Q., Wu, J., Cheng, Y., Chen, N., Bai, Y., Zhao, T., Liu, D., Zhao, D., Qi, S., 2020. A 5.5-year observations of black carbon aerosol at a megacity in Central China: Levels, sources, and variation trends. *Atmos. Environ.*, 232, 117581. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117581>.

Zhu, Y.-d., et al., 2021. Indoor air quality in the primary school of China—results from CIEHS 2018 study. *Environ. Pollut.*, 291, 118094. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118094>.

Zimmerman, N., Presto, A. A., Kumar, S. P. N., Gu, J., Haurlyliuk, A., Robinson, E. S., Robinson, A. L., Subramanian, R., 2018. A machine learning calibration model using random forests to improve sensor performance for lower-cost air quality monitoring, *Atmos. Meas. Tech.*, 11, 291–313. <https://doi.org/10.5194/amt-11-291-2018>.

Zimmerman, N., 2022. Tutorial: Guidelines for implementing low-cost sensor networks for aerosol monitoring. *J. Aerosol Sci.*, 159, 105872. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2021.105872>.

PUBBLICAZIONI

Pavese, G., Agresti, F., Calvello, M., Esposito, F., Lettino, A., 2022. Outdoor and indoor measurements of number particles size distributions and equivalent black carbon (EBC) at a mechanical manufacturing plant. Atmospheric Pollution Research. Vol. 13, 1309-1042. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2022.101488>.

RINGRAZIAMENTI

Eccomi giunta alla fine di questa tesi e di questi tre anni che sono stati una bella ed intensa esperienza formativa sia dal punto di vista professionale che personale. Sono tante le conoscenze che ho fatto durante questo percorso, le amicizie che ho coltivato, i rapporti che ho stretto. Vorrei dedicare queste ultime pagine per ringraziare tutte le persone che in me hanno sempre creduto e che mi hanno sempre sostenuto sia nei momenti di difficoltà sia in quelli felici e spensierati. Vorrei che questi ringraziamenti siano un punto di arrivo da una parte, ma anche un punto d'inizio, perché credo che non si finisca mai di crescere e spero di poter raggiungere nuovi traguardi importanti nella mia vita con tutte loro al mio fianco.

Questa attività di ricerca è stata possibile grazie all'accordo CNR-Confindustria e si inserisce nell'ambito del corso di dottorato in "Ingegneria per l'Innovazione e lo sviluppo sostenibile" della Scuola di Ingegneria dell'Università degli Studi della Basilicata.

Il mio impegno non sarebbe stato di per sé sufficiente senza la guida della mia tutor la Dott.ssa **Giulia Pavese**, determinante si è rilevato il suo sostegno nella realizzazione di questo percorso. A lei va la mia immensa gratitudine che prima ancora di avermi fornito un'impeccabile guida scientifica è stata per me un esempio umano e morale che non dimenticherò; la ringrazio per l'attenzione e l'affetto che vanno ben al di là ed al di sopra di quanto normalmente "richiesto" ad un tutor.

Ringrazio la Dott.ssa **Mariarosaria Calvello** per l'infinita pazienza, per i preziosi consigli e la grande disponibilità che fino all'ultimo ha continuato a dimostrare nei miei riguardi.

Un grazie particolare va inoltre al Prof. **Francesco Esposito** per tutto l'aiuto e gli apporti forniti sia durante la realizzazione delle attività sperimentali che durante la stesura della tesi.

Ringrazio la Pintotecnico S.r.l., in particolare il Dott. **Domenico Pinto**, Dott. **Renzo Sarli** e il Dott. **Giuseppe Muscio** per il loro prezioso supporto al progetto di ricerca.

Ringrazio inoltre la Coordinatrice del Corso di Dottorato Prof.ssa **Aurelia Sole** e tutti i docenti del consiglio di dottorato, che si sono messi a disposizione di tutti noi studenti al fine di arricchire, ottimizzare e garantire la nostra migliore realizzazione professionale.

Gratitudine immensa va ad **Angela** e **Serena** che mi hanno accolto e fatta sentire a casa oltre ad appoggiarmi moralmente durante la scrittura della tesi.

Un ringraziamento dal cuore alla mia più cara amica **Mariarosaria** per così tanti motivi che mi è impossibile ricordarli ed elencarli tutti. Grazie perché ci sei e perché mi hai dato sostegno morale ed una spalla su cui “piangere” nei momenti più difficili. Non smetterò mai di ringraziarti per le lunghe telefonate, per le nostre serate, per le lacrime e le risate, per tutto quello che sei per me... Credo che gli anni che verranno saranno altrettanto belli e ricchi di esperienze, nei quali potremmo fare errori o raggiungere nuovi traguardi, ma che condivideremo l’una con l’altra.

Un non meno ringraziamento va alla mia dolce **Rossi** che è molto più di un’amica... Ti ringrazio perché sei sempre stata al mio fianco incoraggiandomi e supportandomi. Ti ringrazio perché con te posso confidarmi di qualsiasi cosa con la sicurezza che non mi giudicherai, ma farai di tutto per consigliarmi ed aiutarmi.

Un immenso grazie va alla persona che da 4 anni e 6 mesi ha riempito di gioia la mia vita; ovviamente sto parlando di **Donald** che mi sostiene quotidianamente in tutto quello che faccio e soprattutto non meno degli altri mi ha sempre incoraggiato a portare a termine questo lavoro. Grazie perché ci sei e perché mi sei sempre vicino pur nei miei numerosi difetti.

Un ultimo (ma non ultimo) ringraziamento, forse il più sentito, va ai miei genitori, **Antonio ed Eva**, capaci di essere un sostegno su cui contare sempre. Sono stati il mio punto di riferimento, per tutti i valori che mi hanno trasmesso e perché, con il ruolo di sostenitori morali, mi hanno permesso di raggiungere questo importante traguardo. Grazie perché senza di voi non sarei mai diventata quella che sono e non avrei potuto coronare i miei molteplici sogni. Grazie perché, pur non essendo perfetti, siete stati per me i genitori migliori del mondo.

Ringrazio poi tutte le persone che non ho nominato esplicitamente in queste pagine, ma che hanno avuto un ruolo importante nella mia vita, perché i ricordi di tutti voi sono impressi in maniera indelebile nel mio cuore.