

# **La misura di inquinanti atmosferici con sensori elettrochimici**

## **Verifiche in campo di accuratezza e precisione**

Centro Tematico Regionale Ambiente Prevenzione e Salute

Direzione Tecnica

ARPAE EMILIA-ROMAGNA

**A cura di:**

Zauli Sajani Stefano

**Gruppo di lavoro:**

Colacci Annamaria, Marchesi Stefano, Zauli Sajani Stefano

**Hanno collaborato:**

Anceschi Antonella, Barbieri Carla, Canossa Enrica, Concari Teresa, de Munari Eriberto, Forti Stefano, Pinto Giancarlo, Pironi Claudia, Poluzzi Vanes, Zani Beatrice

## SINTESI

Il report presenta i principali risultati di una analisi di precisione e accuratezza condotta su alcuni strumenti per la misura di inquinanti atmosferici equipaggiati con sensori elettrochimici. Le analisi si basano su campagne di misura condotte in Emilia-Romagna nell'ambito del progetto Europeo AWAIR e in particolare i dati si riferiscono a 4 strumenti identici del tipo "AQMESH" (Environmental Instruments Ltd) collocati presso centraline fisse di diversa tipologia ubicate nelle province di Parma e di Modena. Le campagne di misura sono state condotte sia nel periodo invernale che estivo e hanno riguardato l'ozono (O<sub>3</sub>) e il biossido di azoto (NO<sub>2</sub>). Scopo principale dei test condotti è stata la verifica dell'affidabilità di una procedura basata sulla taratura in campo di tali strumenti e sul loro successivo spostamento e utilizzo in altre aree con caratteristiche simili.

Le analisi effettuate hanno evidenziato l'importanza della taratura in campo. La taratura in laboratorio che viene effettuata dalla azienda produttrice non pare infatti sufficiente per garantire una ragionevole accuratezza delle misure.

Per quanto riguarda i singoli inquinanti, i sensori di O<sub>3</sub> hanno mostrato ottime performance sia nel periodo estivo che invernale, con valori di accuratezza e precisione molto elevati.

Più complesso è il quadro che emerge dai risultati ottenuti per l'NO<sub>2</sub>. A fronte infatti di ottime performance riscontrate nel periodo invernale, si è notato un macroscopico aumento degli errori di misura nelle campagne di interconfronto estive. Occorre tuttavia tenere presente che le campagne di misura estive sono state caratterizzate da concentrazioni di NO<sub>2</sub> mediamente molto basse e da temperature molto elevate (con valori massimi prossimi ai 40 gradi). Per verificare se nelle condizioni suddette le tarature condotte con approccio lineare potessero risultare insufficienti sono state condotte prove basate sull'utilizzo di tecniche di intelligenza artificiale. Le prove hanno evidenziato un significativo incremento delle performance dei sensori.

Prove condotte su periodi di 45 giorni hanno permesso di verificare la buona stabilità nel tempo delle tarature.

In conclusione, è possibile dire che, se utilizzati previa opportuna taratura in campo, tali strumenti possono essere in grado di fornire misure con un elevato livello di precisione e accuratezza. Essi possono quindi rappresentare un utile strumento sia per mappature di inquinamento ad alta risoluzione spaziale sia per interventi tempestivi (per esempio in caso di incidenti o fenomeni localizzati nello spazio e nel tempo) in aree sprovviste di stazioni di monitoraggio. Occorre infine dire che il campo della sensoristica per la qualità dell'aria è in rapida evoluzione ed è ragionevole che ai significativi progressi raggiunti negli anni recenti possano seguirne altri in modo da rendere questi nuovi strumenti di misura più affidabili e accurati.



## **1. INTRODUZIONE**

Gli strumenti per la misura della qualità dell'aria basati su sensori sono oggetto di una attenzione crescente sia in ambito di ricerca che da parte di cittadini e associazioni. A questa attenzione crescente ha fatto seguito la comparsa sul mercato di una ampia offerta di strumentazione di nuova generazione per la misura degli inquinanti atmosferici. Il prezzo contenuto di alcuni di questi e la loro versatilità di utilizzo ne hanno poi facilitato la diffusione tra diverse categorie di utenti. Non solo tecnici e ricercatori ma anche molti cittadini e appartenenti ad associazioni hanno infatti visto in questi nuovi strumenti l'occasione per effettuare misure in autonomia e in condizioni che venivano considerate proibitive per i costi, l'ingombro e la complessità di utilizzo degli strumenti che adottano metodologie di misura indicate come riferimento dalle direttive europee.

Dal canto sua la letteratura scientifica ha rimarcato sì le nuove opportunità offerte da questi tipi di strumentazione ma anche i notevoli rischi insiti nell'utilizzo da parte di personale non professionale di strumentazione con caratteristiche estremamente variegata e caratterizzate da controlli di qualità spesso deficitari. Non solo molteplici studi ma anche le aziende più serie del settore, hanno infatti evidenziato la prudenza che occorre avere nell'utilizzo di tali strumenti e in particolare la necessità di tarature in campo che vadano ad aggiungersi a quelle in laboratorio (per altro non sempre effettuate dalle ditte produttrici).

In questa relazione si intende presentare i risultati di una analisi di precisione e accuratezza su alcuni di questi strumenti condotta in Emilia-Romagna nell'ambito del progetto Europeo AWAIR. Oggetto in particolare di questa verifica di affidabilità sono stati gli strumenti commercializzati dalla ditta inglese Environmental Instruments Ltd con il nome di AQMESH. Tali strumenti sono venduti in diverse configurazioni a seconda dei parametri di qualità dell'aria misurati. Oggetto di questa analisi sono i dati di biossido di azoto (NO<sub>2</sub>) e ozono (O<sub>3</sub>).

## 2. CARATTERISTICHE PRINCIPALI DELLA STRUMENTAZIONE UTILIZZATA

Gli AQMESH sono strumenti di facile utilizzo. Sono leggeri (circa 2 kg per lo strumento completo), di ingombro contenuto (forma prismatica di dimensioni sia di base che di altezza di circa 20 cm), rilocabili agevolmente utilizzando pali della luce, balaustre o analoghi supporti. Non necessitano di alimentazione elettrica (nel caso del monitoraggio dei soli inquinanti gassosi) essendo dotati di batteria al litio che nella configurazione utilizzata li rende autonomi per circa due anni. Due anni è anche la durata media dei sensori elettrochimici (prodotti dalla Alphasense) che ne costituiscono il cuore. La trasmissione dei dati avviene tramite GSM. Ogni strumento invia i dati ad un server gestito dalla ditta produttrice che li mette a disposizione per una prima visualizzazione e per il download tramite una piattaforma web.

La figura 1 esemplifica la modalità di collocazione degli AQMESH presso le centraline fisse (in questo caso la contestuale collocazione di tutti e quattro gli strumenti presso la stazione di Montebello a Parma). La versione degli strumenti utilizzata è la 4.2.3. Questo rappresenta un elemento importante in quanto questo tipo di strumenti sono in rapida evoluzione cosa che porta a volte a modifiche sostanziali tra una versione e l'altra.



**Figura 1:** Esempio di collocazione degli AQMESH presso una centralina di monitoraggio della qualità dell'aria (Stazione da traffico di Via Montebello a Parma)

### 3. METODI E FASI DEL CONTROLLO DI PRECISIONE E ACCURATEZZA

Al fine di verificare accuratezza e precisione degli AQMESH si è deciso di pianificare diverse campagne di monitoraggio. Le campagne di interconfronto, così come la struttura di questo report, sono state pensate prioritariamente per verificare se i sensori elettrochimici possano essere considerati un affidabile strumento di valutazione dei livelli di inquinamento atmosferico in aree sprovviste di siti di monitoraggio equipaggiati con strumentazione considerata di riferimento dalle norme europee.

Elemento comune di tutte le campagne è stata la collocazione di ogni AQMESH affianco ad una centralina della rete di monitoraggio della qualità dell'aria di Arpae. La comparazione tra i dati misurati dagli AQMESH e quelli misurati dalle centraline fisse è stata possibile per tutti i parametri e per tutte le centraline fatta eccezione per l'ozono che non è compreso tra gli inquinanti misurati dalle centraline da traffico della rete di monitoraggio dell'Emilia-Romagna e quindi nemmeno dalle stazioni "Montebello" di Parma e "Giardini" di Modena.

In particolare, in questo report vengono presentati i dati delle seguenti quattro campagne di misura condotte presso 8 stazioni di monitoraggio collocate nelle province di Parma e Modena:

<u>Parma:</u>	15/01/19 - 28/01/19	Montebello (UT), Cittadella (UB), Colorno (SB), Badia (RB)
<u>Modena:</u>	06/02/19 - 19/02/19	Giardini (UT), Parco Ferrari (UB), Carpi (SB), Gavello (RB)
<u>Parma:</u>	24/06/19 - 07/07/19	Montebello (UT), Cittadella (UB), Colorno (SB), Badia (RB)
<u>Modena:</u>	15/07/19 - 28/07/19	Giardini (UT), Parco Ferrari (UB), Carpi (SB), Gavello (RB)

con le sigle UT, UB, SB e RB che indicano rispettivamente stazioni di tipo Urbana/Traffico, Urbana/Background, Suburbana/Background, Rurale/Background.

E' stata inoltre condotta una campagna di interconfronto più prolungata nel periodo 01/03/2019 – 15/05/2019 per verificare la stabilità nel tempo delle tarature. Questa campagna di misure ha visto tutti e 4 gli AQMESH collocati presso la stazione di fondo urbano di Modena.

Gli strumenti hanno dimostrato una buona affidabilità anche se alcuni sensori sono stati sostituiti durante le campagne di misura. La campagna di misure prolungata condotta presso la stazioni di fondo urbano di Modena è stata per esempio analizzata utilizzando solo 2 dei 4 AQMESH in quanto la sostituzione di due sensori ha comportato una ricalibrazione di due strumenti, operazione che ha avuto un probabile impatto sulla continuità della serie di misure.

In particolare, le analisi, condotte separatamente per i diversi inquinanti e per inverno/estate, sono state scandite dalle seguenti fasi:

**Fase 1:** Verifica di accuratezza e precisione in mancanza di preventiva taratura in campo.

**Fase 2:** Verifica di accuratezza e precisione dopo opportuna taratura in campo.

**Fase 3:** Verifica di accuratezza e precisione in un nuovo sito con caratteristiche simili a quelle dove è stata ricavata la retta di taratura.

**Fase 4:** Verifica della stabilità nel tempo dei parametri di taratura.

Le campagne di monitoraggio hanno coperto uno spettro molto ampio delle condizioni meteorologiche tipicamente presenti nel territorio pianeggiante della regione. La tabella 1 riporta, per le diverse campagne di misura, i valori orari minimi, medi e massimi della temperatura e dell'umidità relativa misurati dai sensori nei vari siti di monitoraggio. Come si evince dalla tabella, entrambe le campagne estive sono state caratterizzate da valori di temperatura molto elevati, con valori massimi superiori ai 40°C.

			Tmin	Tmed	Tmax	URmin	URmed	URmax
15/1 - 28/1	Parma							
	Montebello	UB	-3.2	3.2	15.1	35	78	94
	Cittadella	UT	-2.7	3.2	11.1	43	78	93
	Colorno	SB	-5.3	2.4	12	48	83	95
	Badia	RB	-4	2.1	13	33	76	88
6/2 - 19/2	Modena							
	Giardini	UB	-3.1	6	19.1	27	69	93
	Ferrari	UT	0.2	7.7	18.8	32	63	87
	Carpi	SB	-0.9	6.5	17.4	34	70	91
	Gavello	RB	-3.2	5.3	17.8	37	72	88
24/6 - 7/7	Parma							
	Montebello	UB	19.3	28.6	39.1	32	57	82
	Cittadella	UT	20.2	30.6	41.6	34	55	80
	Colorno	SB	18.4	29.7	41.3	27	56	89
	Badia	RB	17.5	28	40.8	33	59	82
15/7 - 28/7	Modena							
	Giardini	UB	15.4	26.5	41.3	31	61	89
	Ferrari	UT	17.2	27.3	41	34	60	90
	Carpi	SB	15.7	26.8	40.8	27	62	91
	Gavello	RB	14.6	26.8	41.5	40	68	91
1/3 - 15/5	Modena							
	Ferrari	UB	-0.5	12.7	28.3	20	66	94

**Tabella 1:** Valori minimi, medi e massimi di temperatura e umidità misurati nelle diverse campagne di monitoraggio

L'approccio statistico utilizzato per tutte le analisi è stato quello lineare. In particolare è stata utilizzata la regressione lineare ortogonale considerata più appropriata rispetto a quella ai minimi quadrati in considerazione della presenza di errori di misura anche nella variabile indipendente considerata come riferimento (la centralina fissa)<sup>1</sup>. Le analisi di regressione sono state condotte rispetto ai dati orari anche se gli AQMESH possono fornire dati con risoluzione temporale fino al minuto.

I parametri utilizzati per l'analisi di precisione e accuratezza sono stati: il coefficiente di determinazione lineare  $R^2$ , il Root Mean Square Error (RMSE), la pendenza e l'intercetta della regressione lineare.

L'incertezza tra campionatori *ubs* è stata definita come:

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,I} - y_{i,C})^2}{n}}$$

dove  $y_{i,I}$  e  $y_{i,C}$  rappresentano le concentrazioni medie orarie di ogni AQMESH e della rispettiva centralina di riferimento e  $n$  il numero totale di dati. Occorre evidenziare che l'uso di tale indice sottintende l'idea che la misura effettuata tramite la centralina fissa rappresenti il valore "vero" mentre la misura effettuata con i sensori elettrochimici rappresenti una stima. E' ovvio che questo non sia vero in senso assoluto in quanto le centraline stesse sono affette da errore e che tale errore sarebbe da sottrarre al dato di RMSE per avere una valutazione più corretta dell'errore associato ai sensori elettrochimici.

Un altro indicatore statistico utilizzato nello studio è il Normalized Root Mean Square Error (nRMSE). Tale indicatore è definito come l'RMSE diviso per la media delle concentrazioni misurate dalla stazione fissa nel periodo considerato. E' quindi interpretabile come una sorta di errore relativo medio.

Sono state inoltre condotte alcune prove di applicazione di tecniche di correzione delle misure dei sensori basate su metodi di Intelligenza Artificiale e in particolare di modelli "Random Forest".

---

<sup>1</sup> Guide to the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods. Report by an EC Working Group. 2010

## 4. RISULTATI

### 4.1 Ozono (O<sub>3</sub>)

#### Inverno

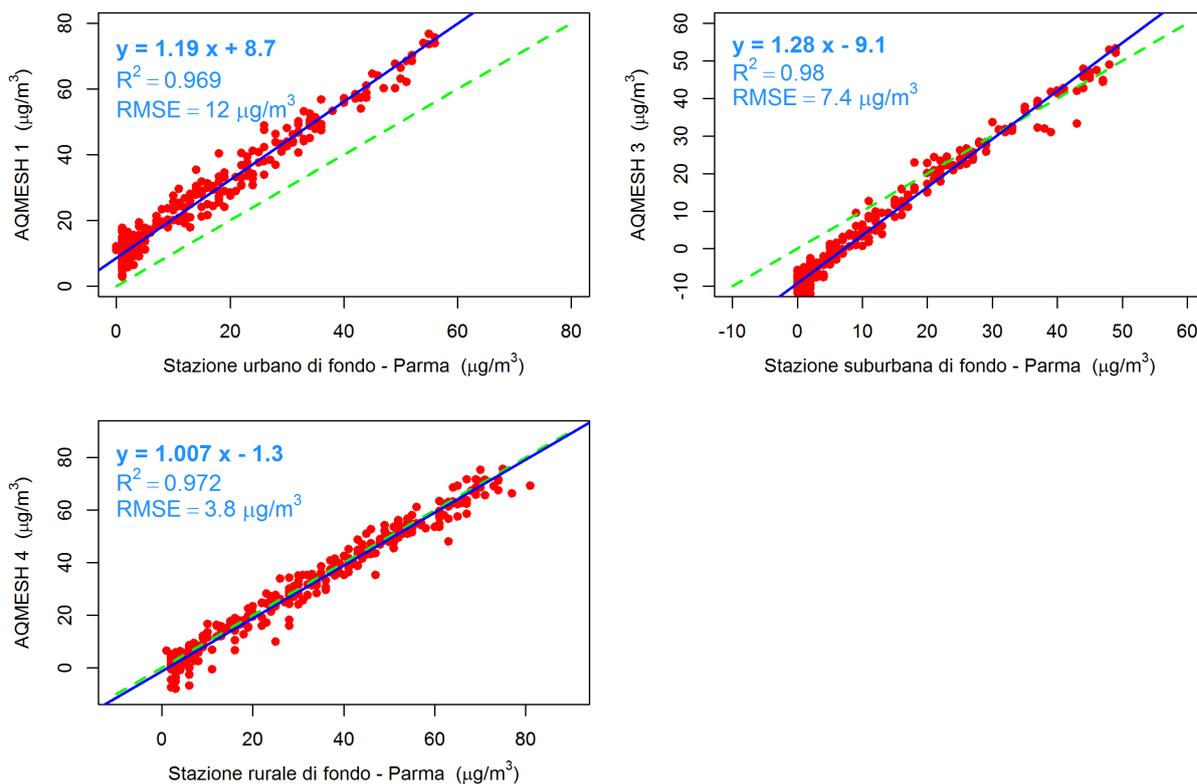
- I livelli di concentrazione misurati dai sensori in assenza di taratura in campo sono risultati sensibilmente diversi da quelli misurati dalle stazioni fisse.
- I coefficienti di determinazione lineare ( $R^2$ ) calcolati tra i dati misurati dai sensori e quelli rilevati dalle centraline fisse sono risultati molto elevati, con valori compresi tra 0.969 e 0.980 (figura 2).
- L'approccio lineare è risultato appropriato.
- La taratura in campo ha portato un sostanziale miglioramento dell'accuratezza con un decremento dell'RMSE nelle 3 postazioni di interconfronto da valori pari a 12, 7.4 e 3.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a 2.7, 1.9 e 3.7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , rispettivamente.
- I sensori tarati presso le centraline di Parma hanno mostrato ottime performance se ricollocati e comparati con i dati misurati nelle centraline di Modena nel periodo 6/2/2019 - 20/2/2019. Gli  $R^2$  sono risultati compresi tra 0.907 e 0.986 e gli RMSE tra 3.3 e 7.9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (figure 4 e 5).

#### Estate

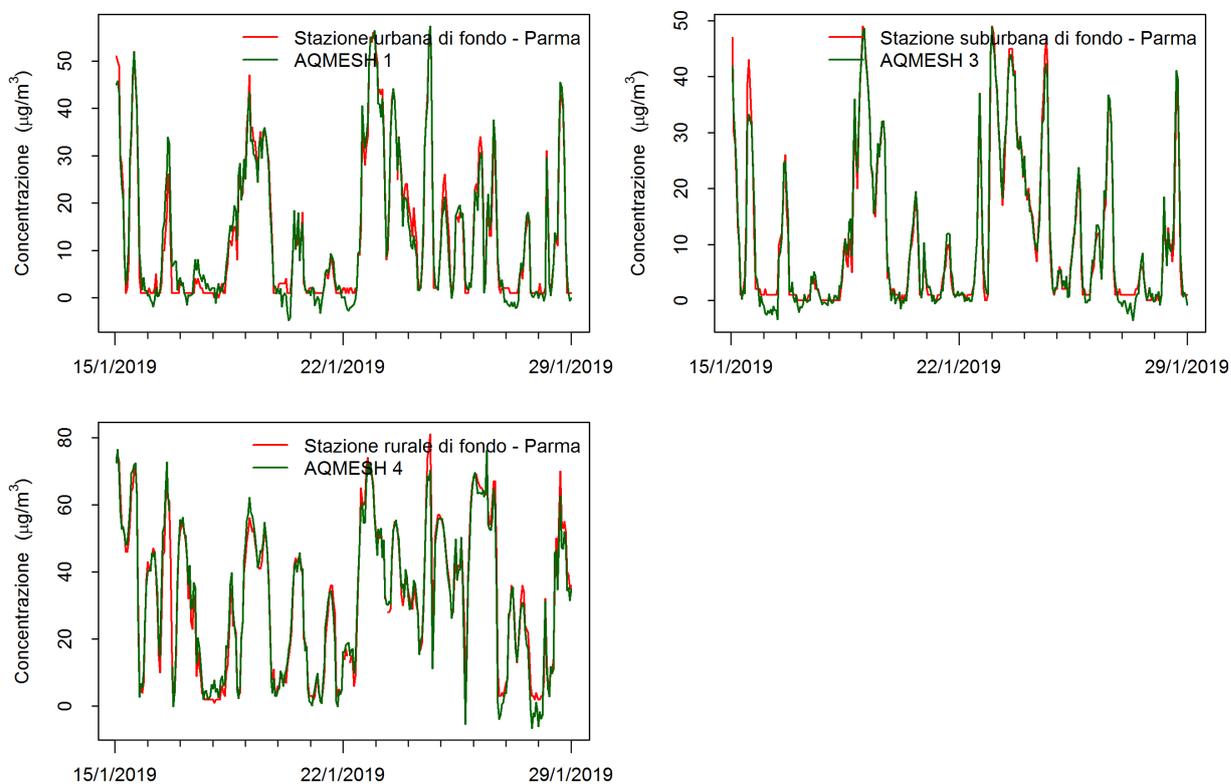
- Le performance dei sensori di O<sub>3</sub> nel periodo estivo sono risultate paragonabili a quelle riscontrate nel periodo invernale.
- E' emersa una leggera non-linearità nelle rette di taratura.
- Gli  $R^2$  calcolati tra i dati misurati dai sensori e quelli rilevati dalle centraline fisse nel periodo di taratura estivo sono risultati compresi tra 0.969 e 0.980 (figura 6).
- Gli RMSE sono risultati compresi tra 10.5 e 15.2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (figure 8 e 9).

#### Stabilità nel tempo delle tarature

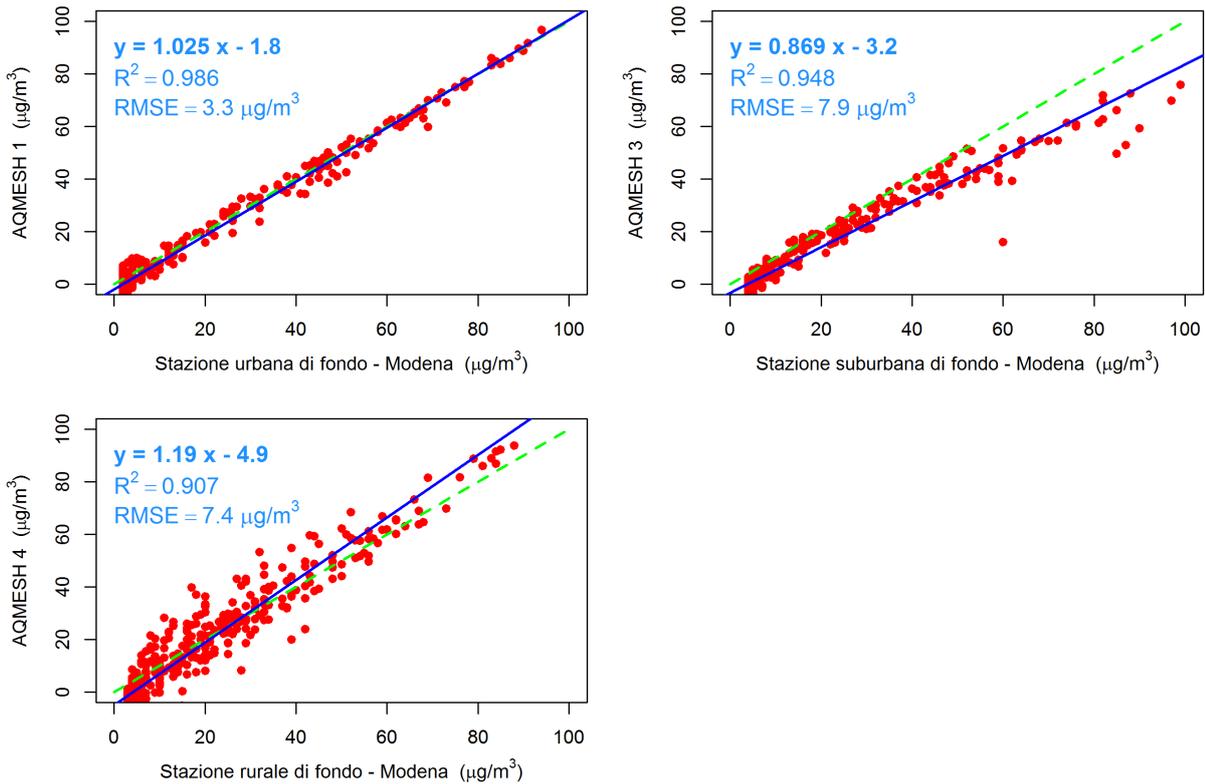
- E' stata riscontrata una ottima stabilità nel tempo dei livelli di correlazione con la centraline fissa con valori di  $R^2$  per l'intero periodo superiori a 0.970.
- Degno di nota è l'andamento dell'nMRSE che mostra valori molto bassi (dell'ordine del 5-10%) e leggermente decrescenti all'approssimarsi della stagione calda.



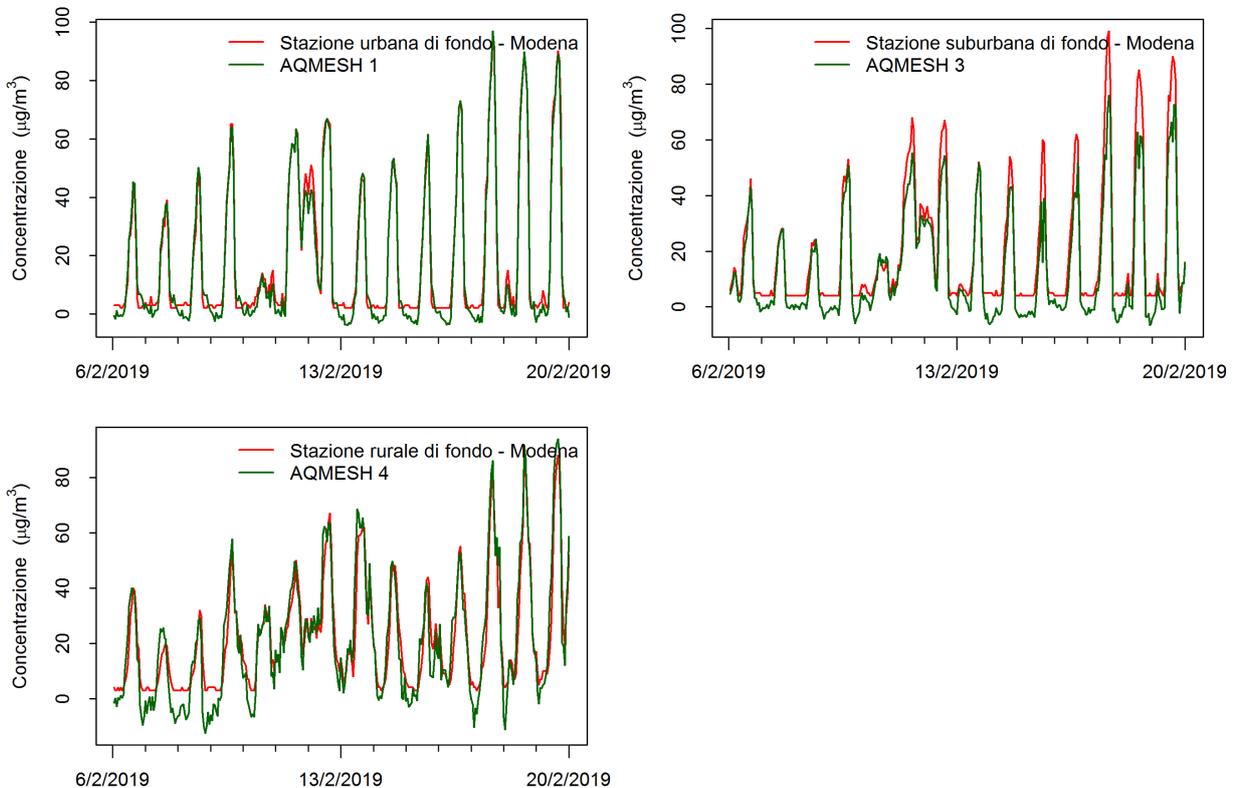
**Figura 2:** Analisi di regressione nel periodo invernale tra i dati di  $O_3$  (in assenza di taratura in campo) rilevati da 3 AQMESH e i corrispondenti dati delle centraline fisse della provincia di Parma. In verde la retta con pendenza 1 e intercetta 0.



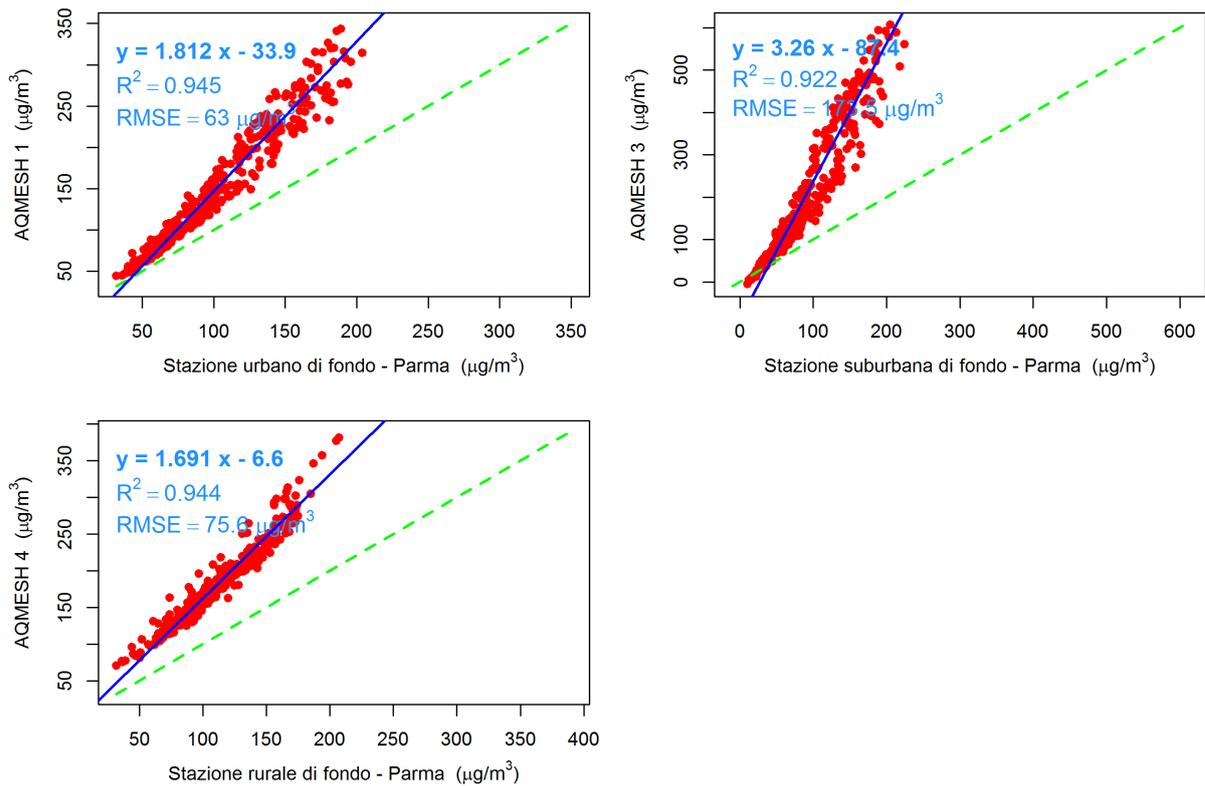
**Figura 3:** Comparazione degli andamenti temporali delle concentrazioni di  $O_3$  misurate dalle stazioni fisse di Parma e dagli AQMESH dopo opportuna taratura in campo – Periodo di taratura invernale.



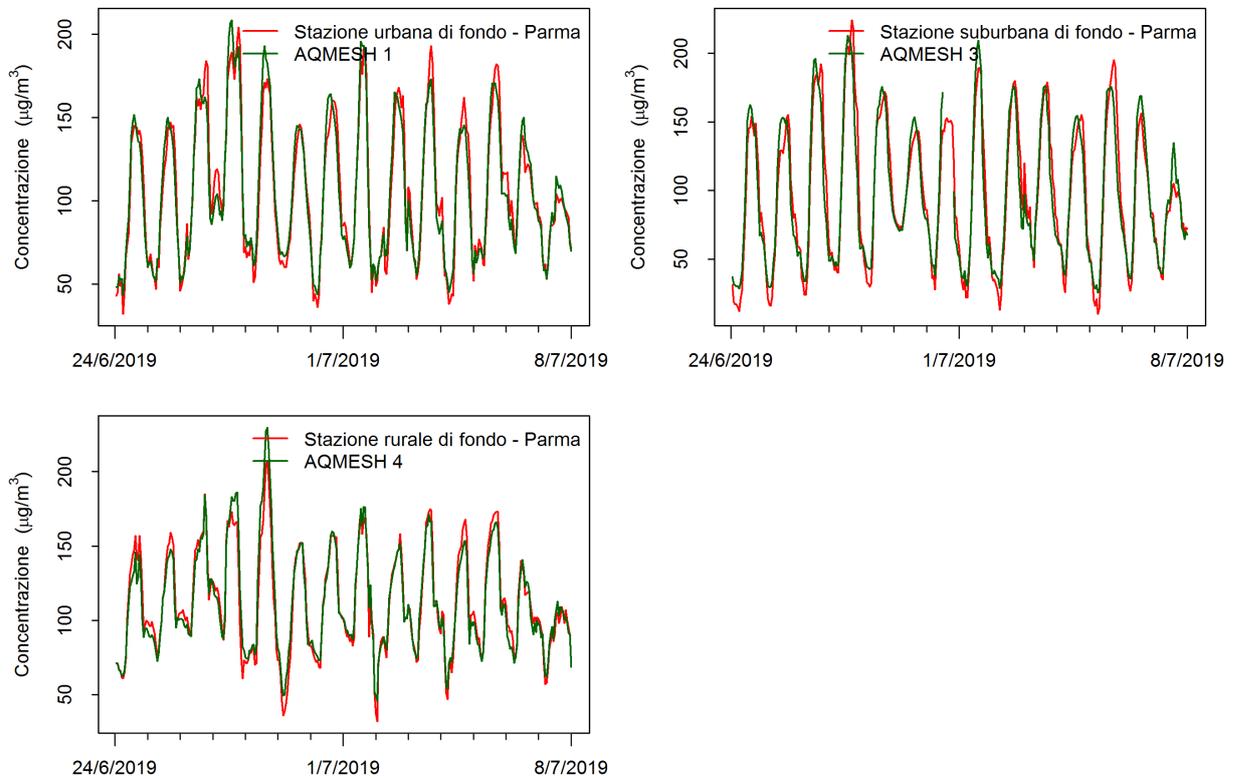
**Figura 4:** Analisi di regressione nel periodo invernale tra i dati di O<sub>3</sub> rilevati da 3 AQMESH tarati presso le centraline di Parma e i corrispondenti dati delle centraline fisse della provincia di Modena.



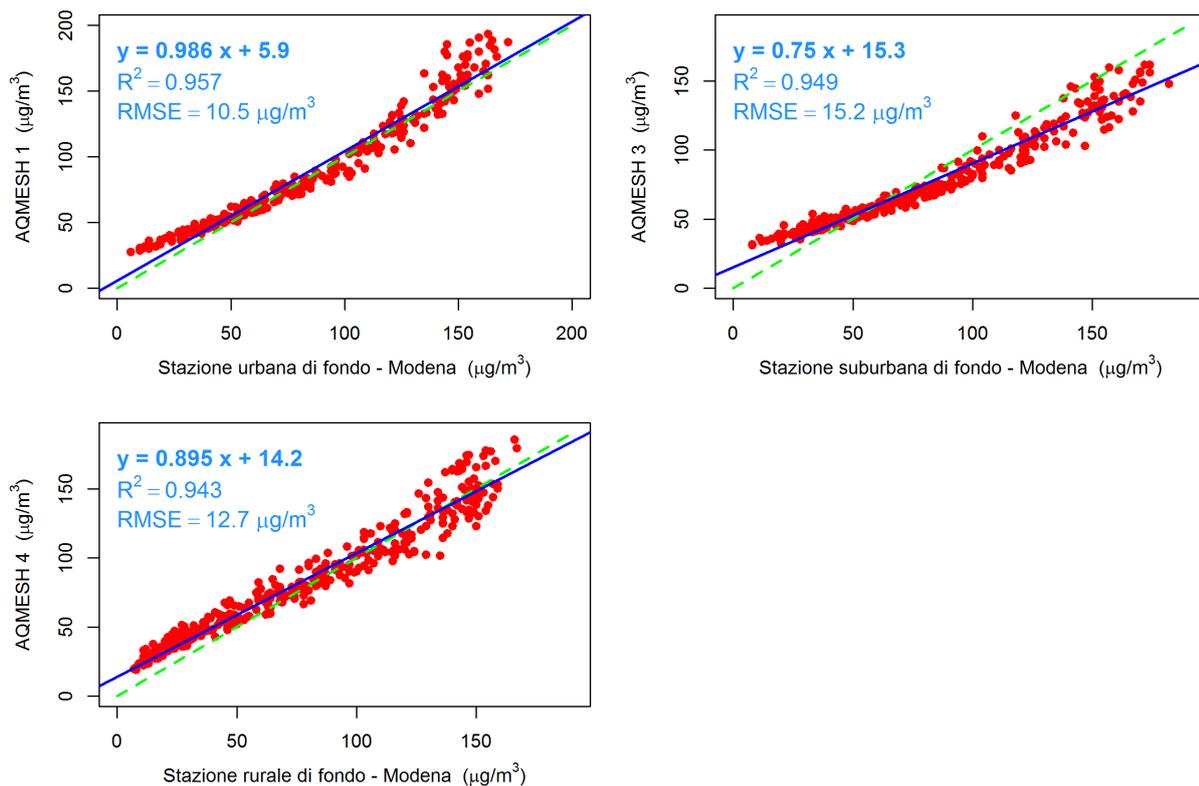
**Figura 5:** Comparazione degli andamenti temporali dei dati di O<sub>3</sub> rilevati da 3 AQMESH tarati presso le centraline di Parma e i corrispondenti dati delle centraline fisse della provincia di Modena.



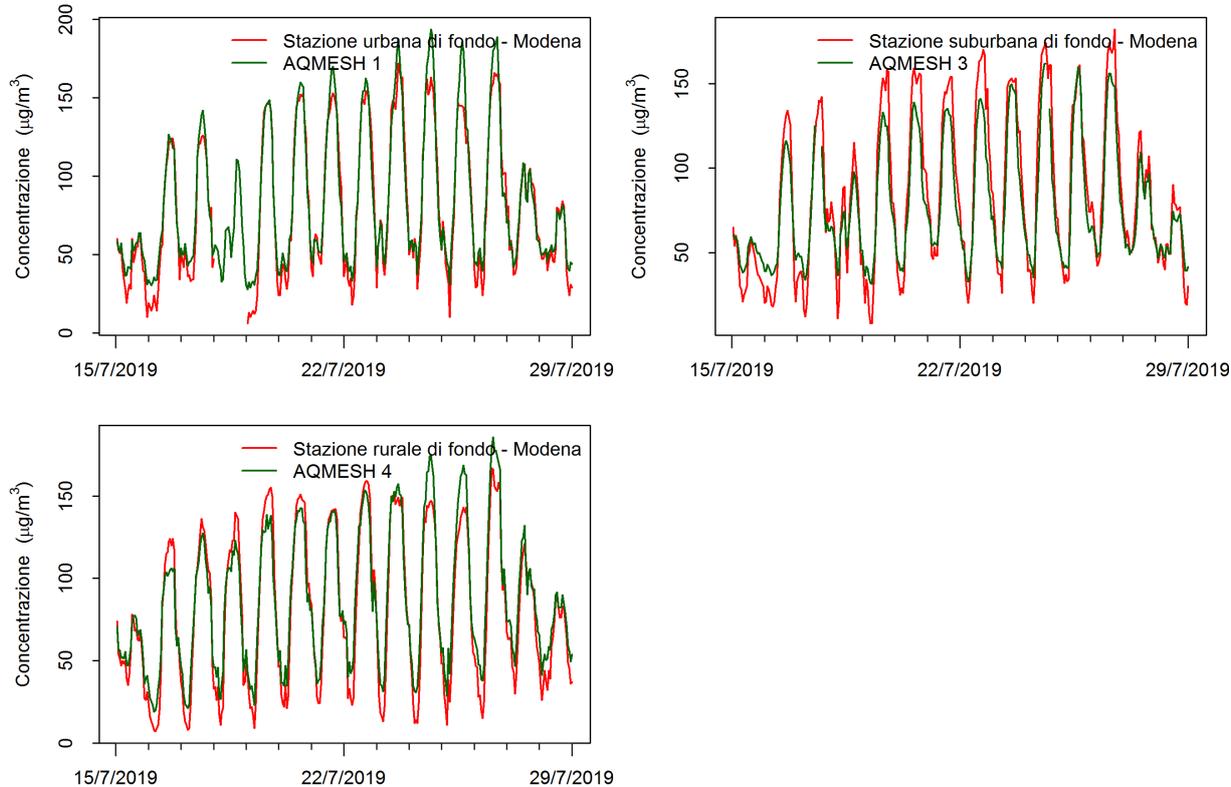
**Figura 6:** Analisi di regressione nel periodo estivo tra i dati di O<sub>3</sub> (in assenza di taratura in campo) rilevati da 3 AQMESH e i corrispondenti dati delle centraline fisse della provincia di Parma.



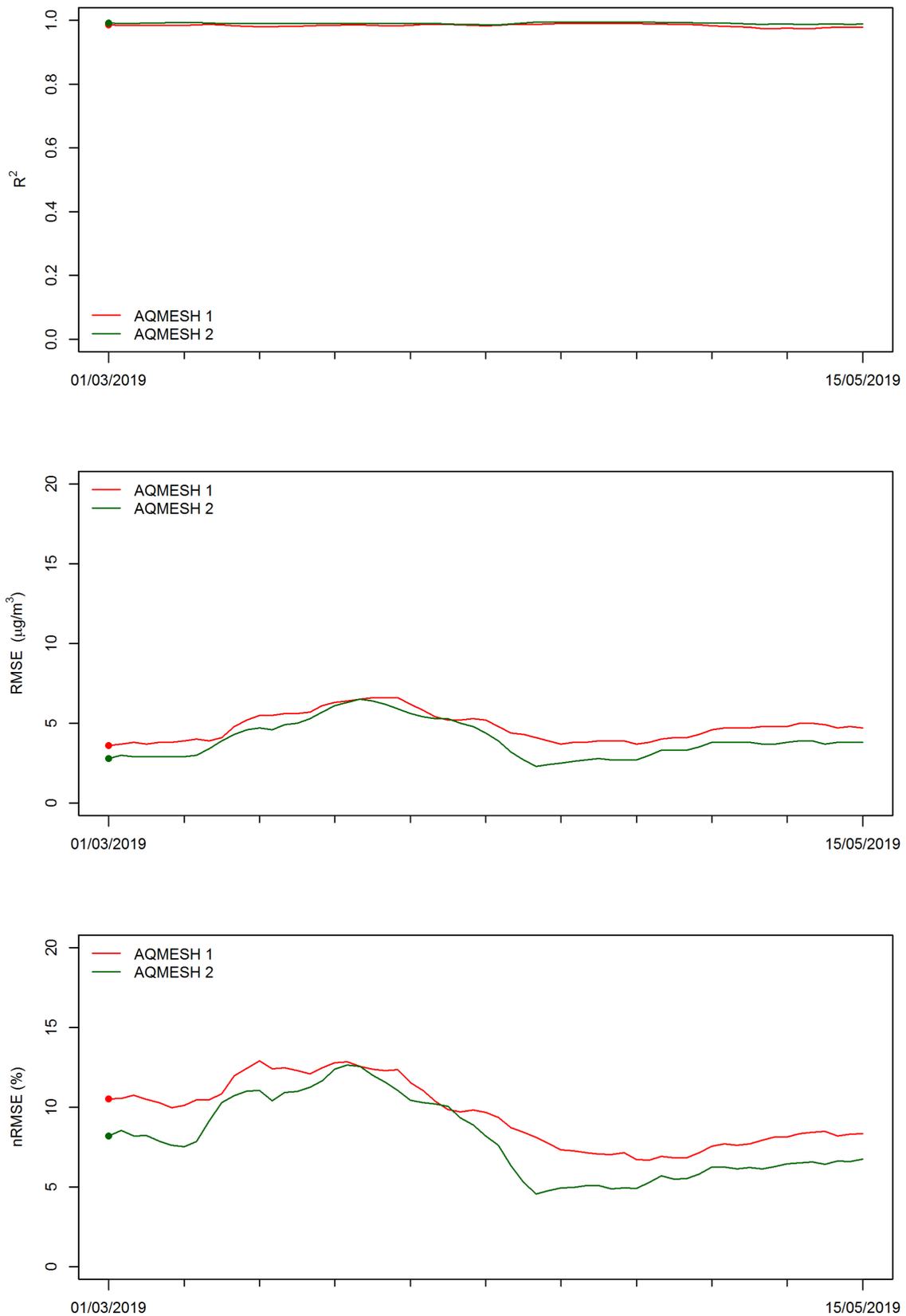
**Figura 7:** Comparazione degli andamenti temporali delle concentrazioni di O<sub>3</sub> misurate dalle stazioni fisse di Parma e dagli AQMESH dopo opportuna taratura in campo – Periodo di taratura estivo.



**Figura 8:** Analisi di regressione nel periodo estivo tra i dati di O<sub>3</sub> rilevati da 3 AQMESH tarati presso le centraline di Parma e i corrispondenti dati delle centraline fisse della provincia di Modena.



**Figura 9:** Comparazione degli andamenti temporali delle concentrazioni di O<sub>3</sub> misurate dalle stazioni fisse di Modena e dai sensori tarati sulla base delle centraline di Parma – Periodo estivo.



**Figura 10:** Andamento temporale nel periodo 1/3/2019 – 15/6/2019 di  $R^2$ , RMSE e nRMSE calcolati su una media mobile di 14 giorni. Gli indici sono calcolati sui dati di  $\text{O}_3$  misurati da due AQMESH e dalla centralina fissa di fondo urbano di Modena

## 4.2 Biossido di Azoto (NO<sub>2</sub>)

### Inverno

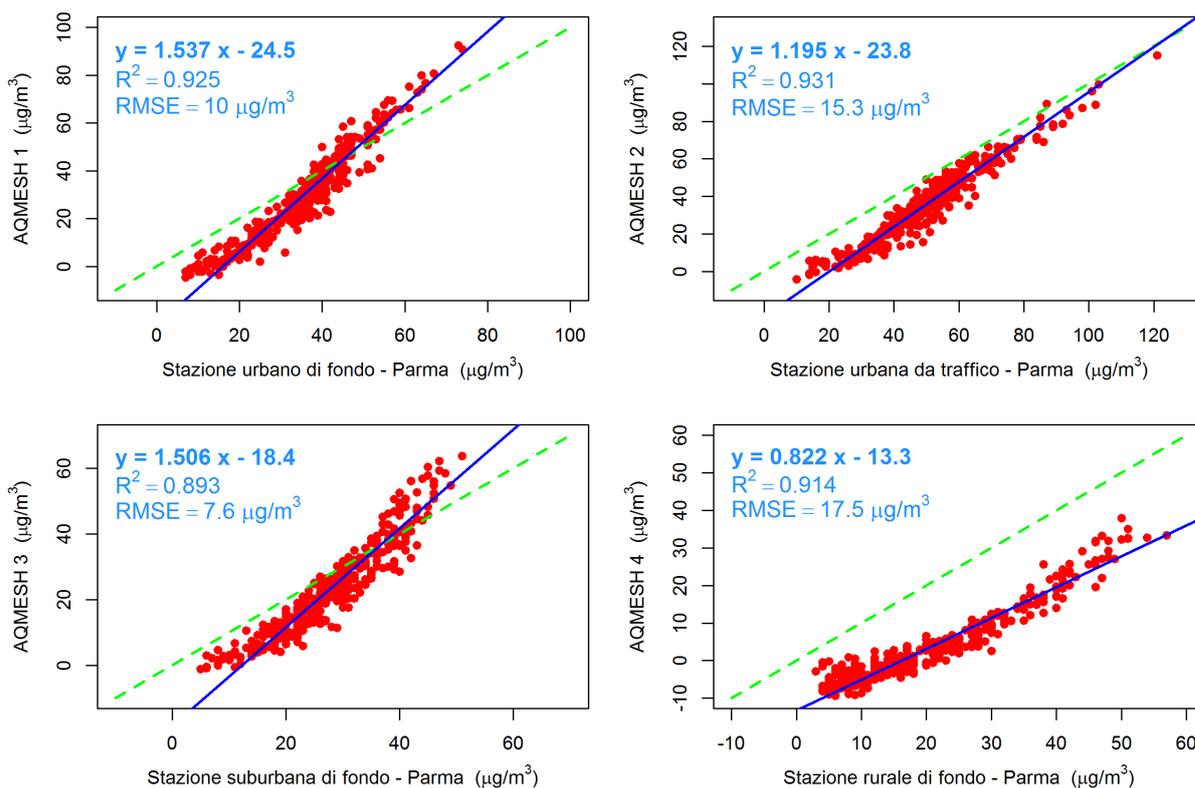
- I livelli di concentrazione misurati dai sensori senza taratura in campo sono risultati sensibilmente diversi in termini di concentrazioni assolute.
- I coefficienti di determinazione lineare ( $R^2$ ) calcolati tra i dati misurati dai sensori e quelli rilevati dalle centraline fisse sono risultati compresi tra 0.893 e 0.931 (figura 11).
- La taratura in campo ha portato un sostanziale miglioramento dell'accuratezza con l'RMSE nelle 4 postazioni di interconfronto da valori pari a 10, 15.3, 7.6 e 17.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  rispettivamente a 3.6, 4.5, 3.2 e 3.7.5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .
- I sensori tarati presso le centraline di Parma hanno mostrato ottime performance se comparati con i dati delle centraline di Modena. Gli  $R^2$  sono risultati compresi tra 0.738 e 0.973 e l'RMSE compresi tra 4.6 e 13.8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (figure 13 e 14).
- Si è notata anche una biforcazione degli scatter plot nella stazione di fondo urbano di Modena dovuta forse ad una ritaratura della centralina fissa (si nota infatti una interruzione dei dati della centralina fissa – figura 14).
- I livelli più bassi di precisione e accuratezza sono stati riscontrati nella stazione di fondo rurale.

### Estate

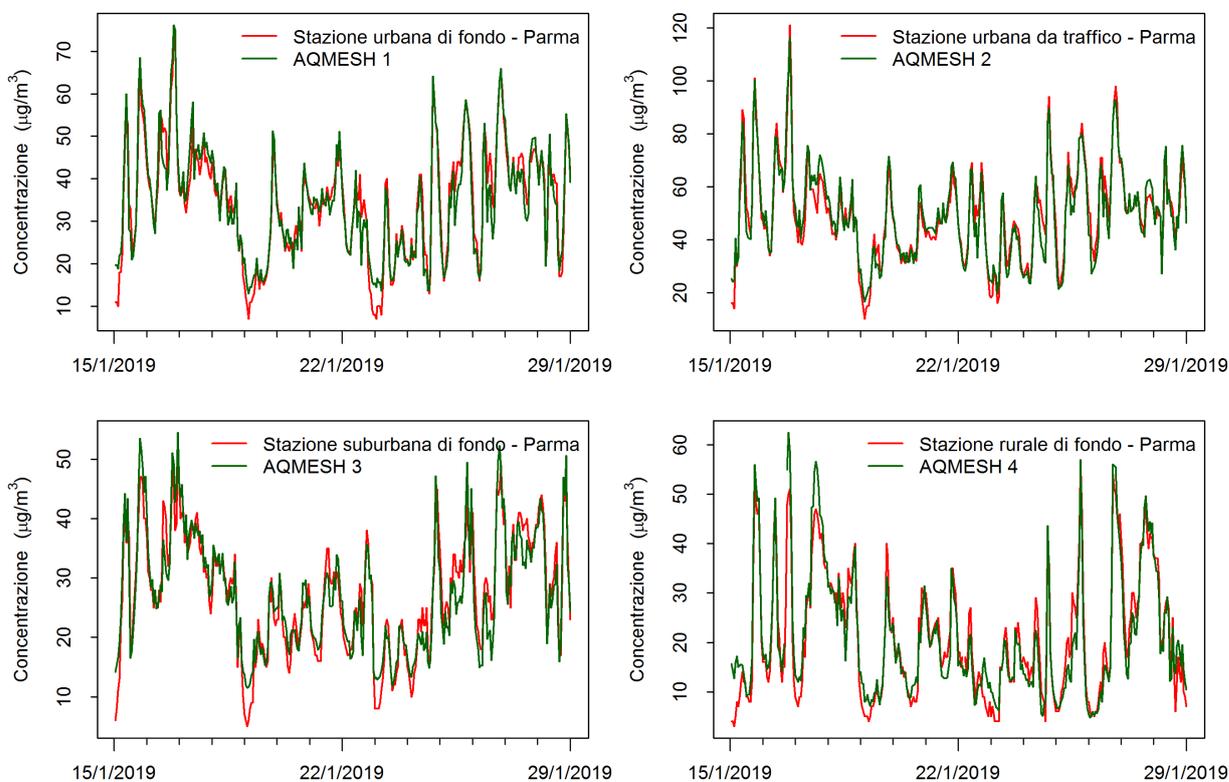
- Le performance dei sensori di NO<sub>2</sub> sono risultate nel periodo estivo nettamente inferiori rispetto al periodo invernale con coefficienti di determinazione lineare ( $R^2$ ) calcolati tra i dati misurati dai sensori e quelli rilevati dalle centraline fisse nel periodo di taratura estivo sono risultati estremamente bassi (figura 15).
- Le rette di taratura non possono quindi essere considerate affidabili e per questo motivo si è verificato se l'utilizzo di modelli "Random Forest" multivariati e non lineari potessero incrementare le performance dei sensori. Le figure 17 e 18 mostrano gli incoraggianti risultati delle prove condotte sulle centraline urbane di fondo e da traffico.

### Stabilità nel tempo delle tarature

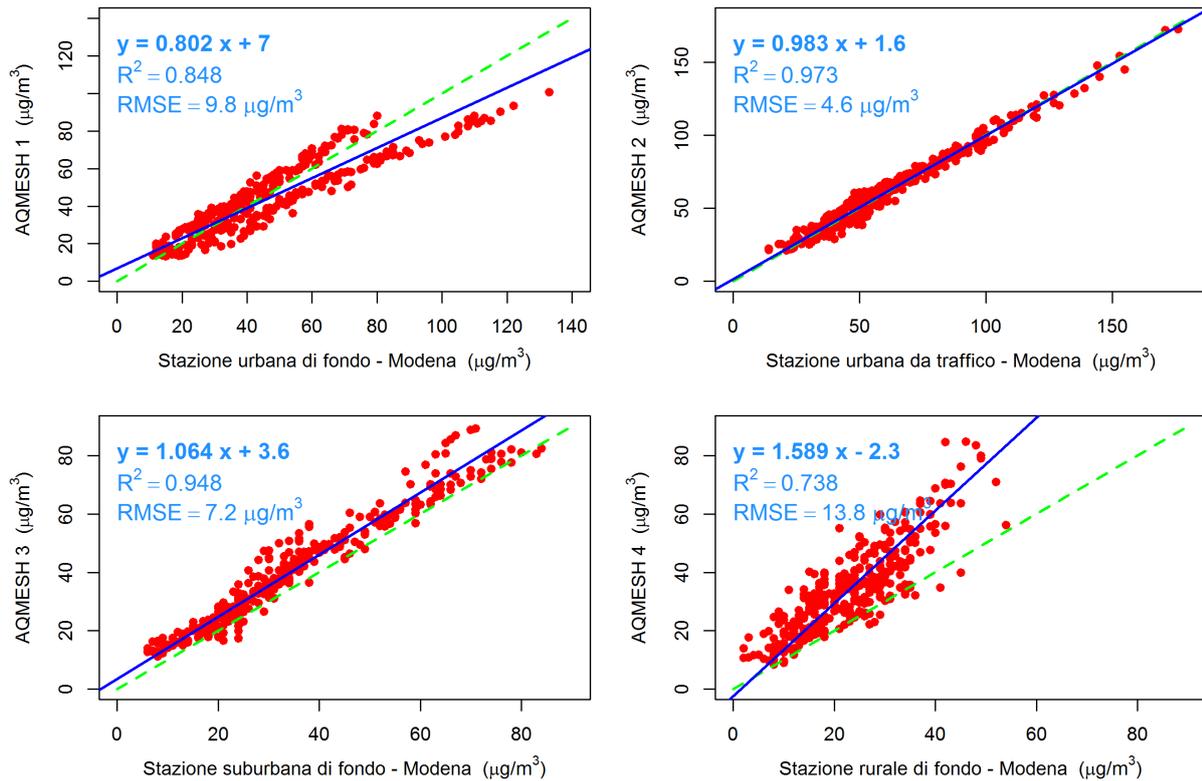
- La figura 19 mostra l'andamento di  $R^2$ , RMSE e nRMSE relativamente al periodo 1/3/2019 – 15/5/2019. Si evidenzia dal grafico una leggera tendenza alla diminuzione nel tempo dei livelli di correlazione con le centraline fisse.
- Degno di nota è l'andamento dell'nMRSE che mostra un importante incremento all'avvicinarsi al periodo estivo con "errori relativi" pari a circa il 60%.



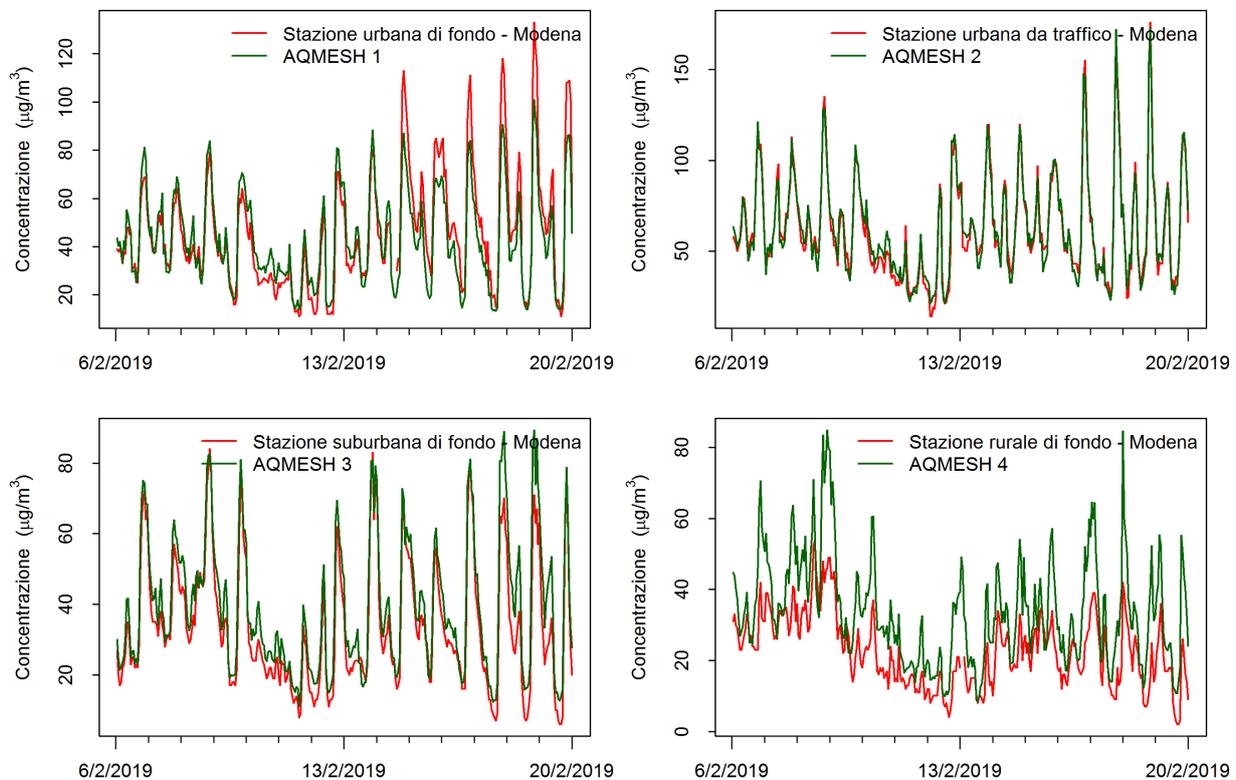
**Figura 11:** Analisi di regressione nel periodo invernale tra i dati di NO<sub>2</sub> (in assenza di taratura in campo) rilevati dagli AQMESH e i corrispondenti dati delle centraline fisse della provincia di Parma.



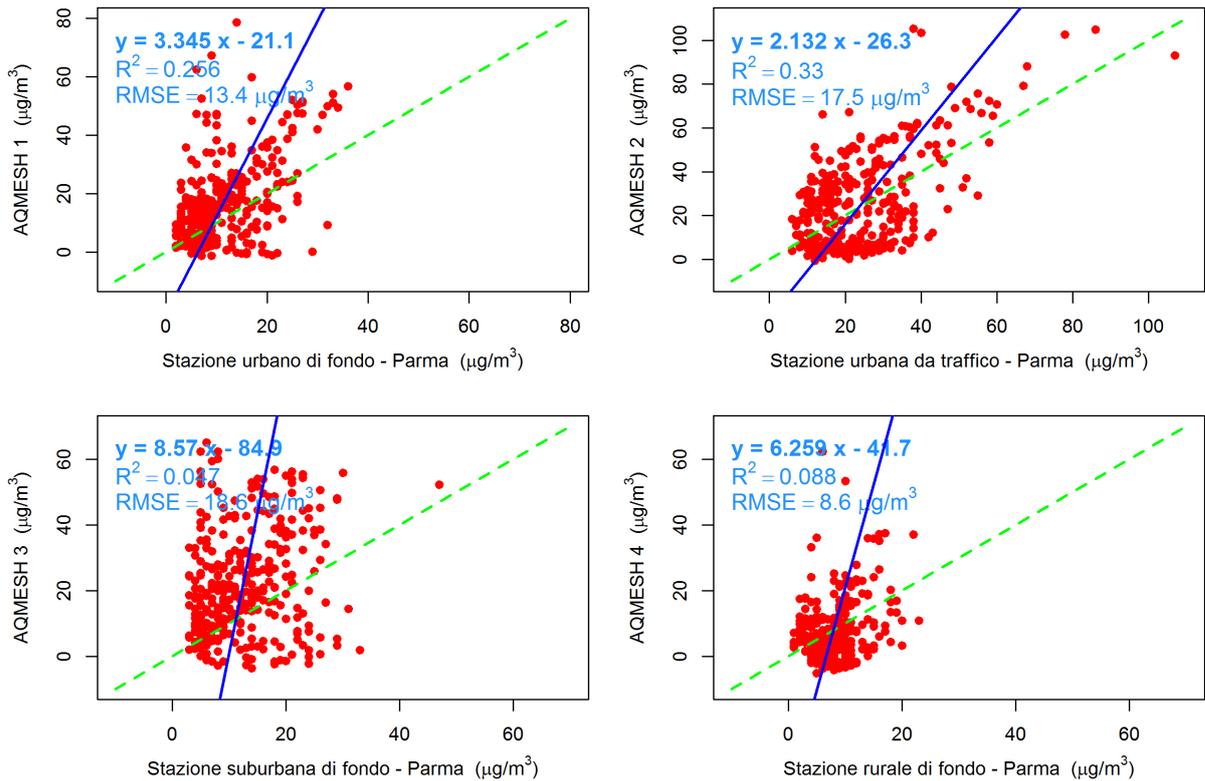
**Figura 12:** Comparazione degli andamenti temporali delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> misurate dalle stazioni fisse di Parma e dagli AQMESH dopo opportuna taratura in campo – Periodo di taratura invernale.



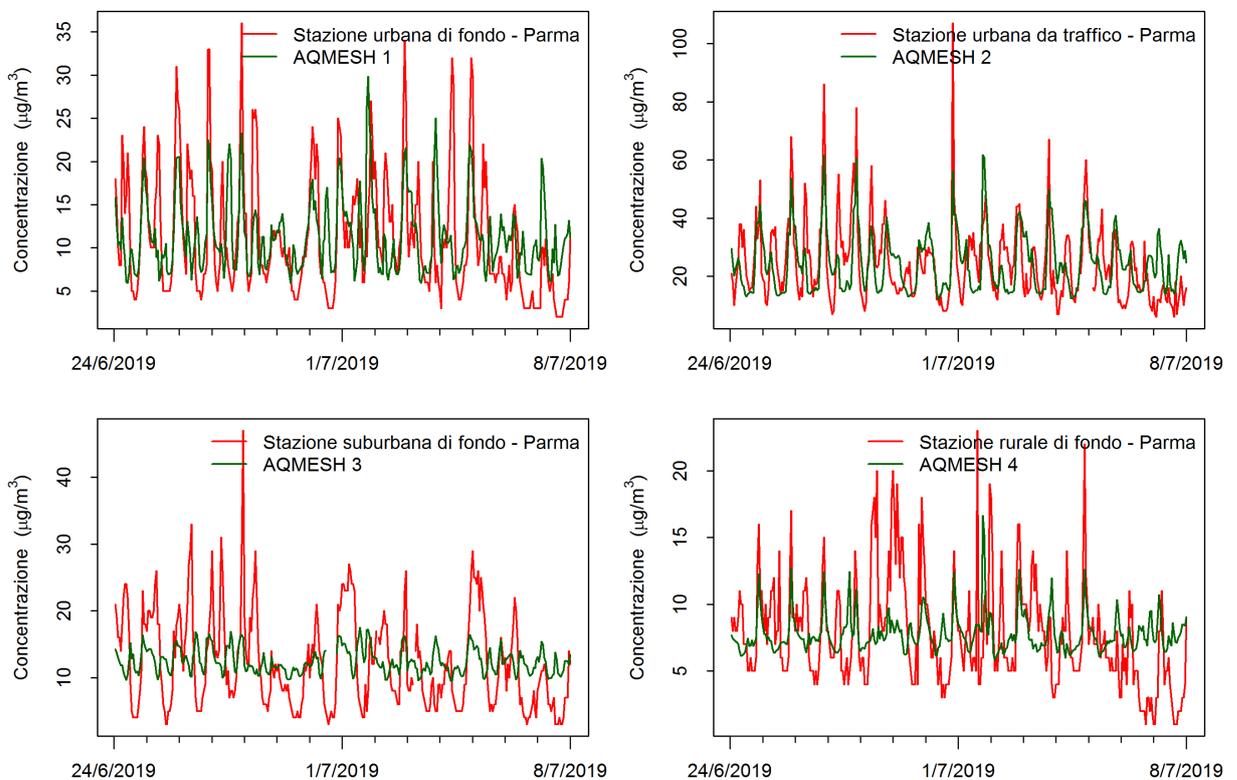
**Figura 13:** Analisi di regressione nel periodo invernale tra i dati di NO<sub>2</sub> rilevati da 4 AQMESH tarati presso le centraline di Parma e i corrispondenti dati delle centraline fisse della provincia di Modena.



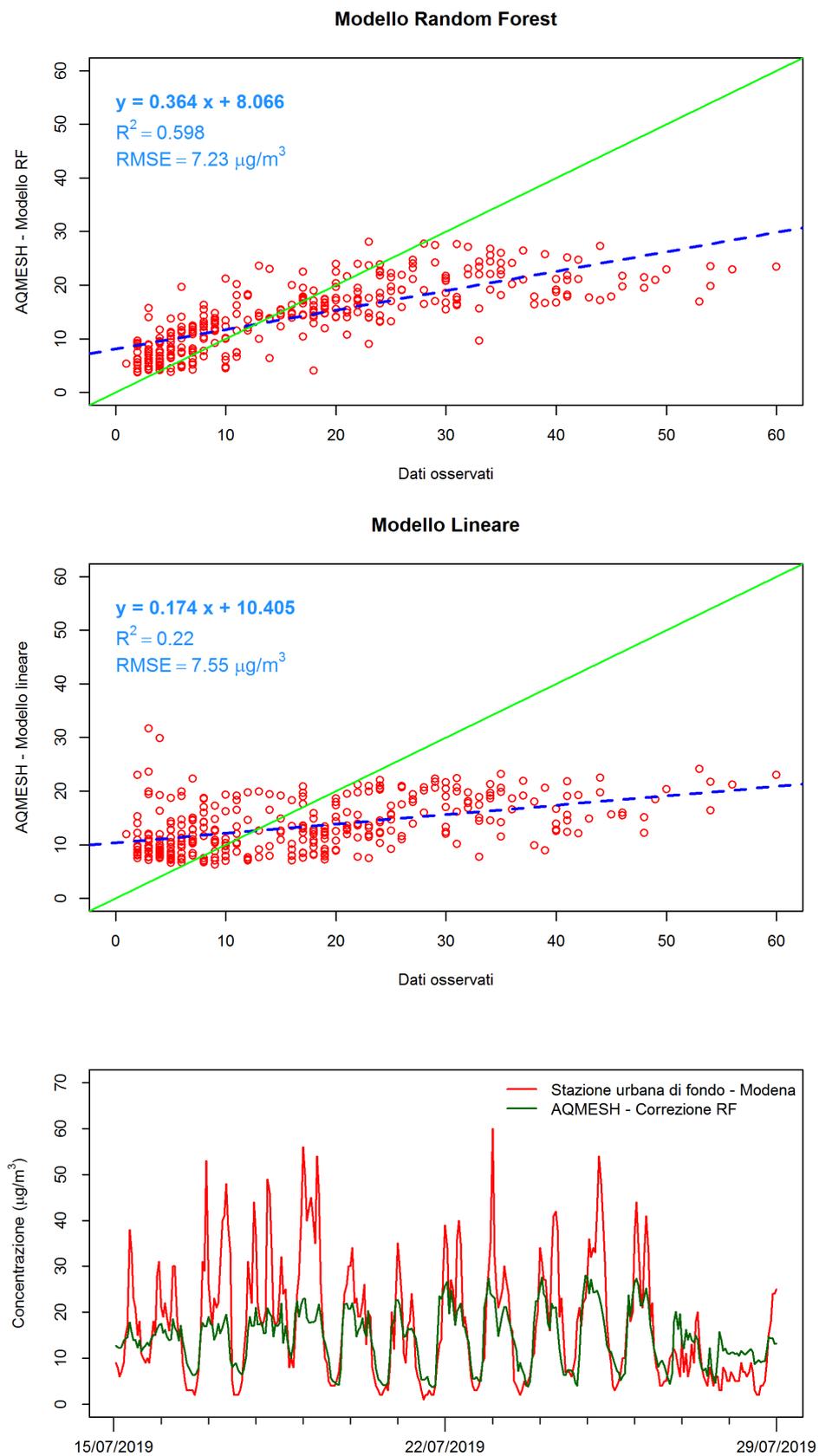
**Figura 14:** Comparazione degli andamenti temporali delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> misurate dalle stazioni fisse di Modena e dai sensori tarati sulla base delle centraline di Parma – Periodo invernale.



**Figura 15:** Analisi di regressione nel periodo estivo tra i dati di NO<sub>2</sub> (in assenza di taratura in campo) rilevati dagli AQMESH e i corrispondenti dati delle centraline fisse della provincia di Parma.

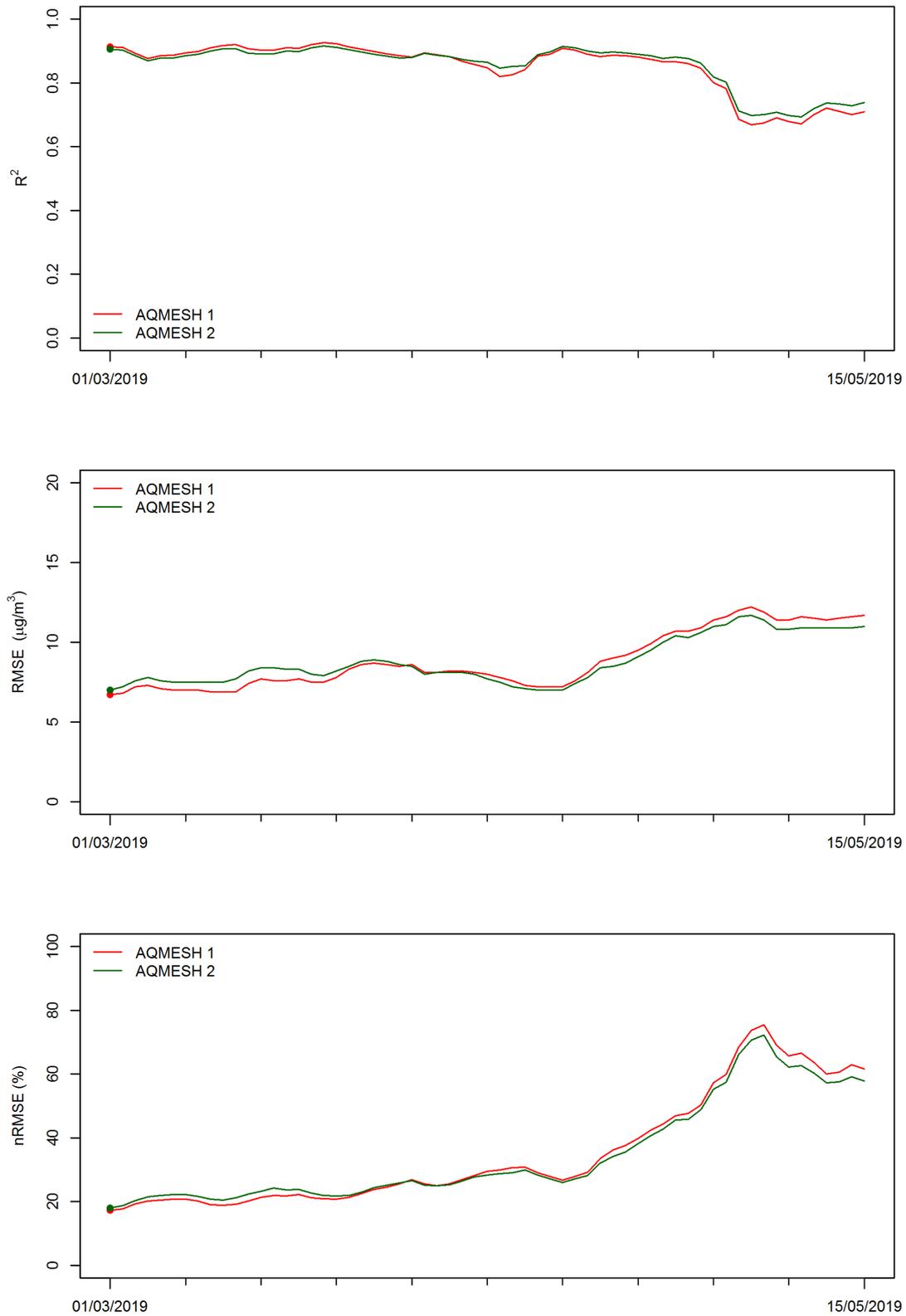


**Figura 16:** Comparazione degli andamenti temporali delle concentrazioni di NO<sub>2</sub> misurate dalle stazioni fisse di Parma e dagli AQMESH dopo opportuna taratura in campo – Periodo di taratura estivo.



**Figura 17:** Comparazione tra i dati della centralina di fondo urbano di Modena usata per verifica e i dati del sensore corretto o con approccio lineare o con tecnica Random Forest utilizzando i dati misurati dalla centralina di fondo di Parma – Periodo estivo.





**Figura 19:** Andamento temporale nel periodo 1/3/2019 – 15/6/2019 di  $R^2$ , RMSE e nRMSE calcolati su una media mobile di 14 giorni. Gli indici sono calcolati sui dati di  $\text{NO}_2$  misurati da due AQMESH e dalla centralina fissa di fondo urbano di Modena

## 5. CONCLUSIONI

Sono stati presentati i risultati di alcune campagne di interconfronto tra i dati di O<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub> misurati da centraline fisse e da alcuni strumenti equipaggiati con sensori elettrochimici (AQMESH). Gli AQMESH sono stati sottoposti a taratura in campo presso alcune centraline fisse della provincia di Parma. Gli strumenti così tarati sono stati poi riposizionati presso centraline della stesso tipo collocate in provincia di Modena.

Una prima importante conclusione delle analisi effettuate è che la taratura in campo rappresenta un passaggio importante e necessario per l'utilizzo di tali strumenti e a questo proposito i parametri di taratura sono risultati, nel periodo invernale e primaverile, ragionevolmente stabili nel tempo per tutti gli inquinanti (quantomeno su scale temporali di 45 giorni).

Rispetto ai singoli inquinanti, i dati hanno evidenziato, sia per il periodo invernale che per quello estivo, ottime performance dei sensori di O<sub>3</sub> con correlazioni molto elevate con i dati delle centraline fisse ( $R^2$  sempre superiori a 0.9) e ottimi valori di accuratezza (RMSE compresi 10 e 15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nel periodo estivo e tra 3 e 8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  nel periodo invernale).

Più complesso è il quadro emerso dai risultati ottenuti per NO<sub>2</sub>. A fronte infatti di ottime performance riscontrate nel periodo invernale, si è notato un macroscopico aumento degli errori di misura nelle campagne di interconfronto estive. Nei siti urbani e suburbani, i livelli di correlazione (espresso come  $R^2$ ) sono risultati variabili, nel periodo invernale, tra 0.848 e 0.973 e tra 0.220 e 0.611 nel periodo estivo. Macroscopiche differenze si sono riscontrate anche rispetto ai valori di accuratezza con valori di nRMSE (una possibile espressione dell'errore relativo) variabili nelle stesse stazioni tra il 7% e il 21% nel periodo invernale e tra il 37% e il 68% nel periodo estivo. Performance ancora più deludenti sono state riscontrate nel sito rurale.

Le alte temperature a cui sono stati soggetti i sensori nelle campagne estive (con temperature massime superiori ai 40 °C per diversi giorni) è possibile che siano state la causa o una con-causa delle loro scarse performance (insieme alle concentrazioni mediamente basse di NO<sub>2</sub>). Sono state condotte alcune prove basate sull'utilizzo di modelli "Random Forest" per verificare se in queste condizioni fossero necessari approcci di taratura non lineare. Le prove effettuate hanno mostrato un significativo incremento dell'accuratezza.