ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

RELAZIONE ANNUALE
SULLO STATO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA
NELLA REGIONE TOSCANA
Anno 2014

Rete Regionale di Rilevamento della Qualità dell'Aria

AREA VASTA "COSTA"
Settore "Centro Regionale per la Tutela della Qualità dell'Aria"

Regione Toscana

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

RELAZIONE ANNUALE
SULLO STATO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA
NELLA REGIONE TOSCANA
ANNO 2014

ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

Relazione annuale sullo stato della qualità dell'aria nella regione Toscana anno 2014

A cura di:

Bianca Patrizia Andreini
ARPAT – *Settore Centro Regionale per la Tutela della Qualità dell'Aria*

Autori :
Fiammetta Dini, Tiziana Cecconi, Guglielmo Tanganelli, Elisa Bini, Chiara Collaveri, Dennis Dalle Mura, Stefano Fortunato, Roberto Fruzzetti, David Magliacani, Marco Stefanelli, Marco Bazzani*

ARPAT- *Settore Centro Regionale per la Tutela della Qualità dell'Aria*
*ARPAT- *Settore Sistema informativo regionale ambientale della Toscana*

Hanno collaborato:
I settori Chimica I e Chimica II del Laboratorio di Area Vasta Centro e del laboratorio di Area Vasta Costa per la determinazione di metalli e IPA

Regione Toscana

SINTESI

Il quadro conoscitivo dello stato della qualità dell'aria ambiente del 2014 in regione toscana si basa sulle misurazioni ottenute dalle stazioni della rete regionale di rilevamento. Le stazioni sono state gestite dal Settore Centro Regionale Tutela della Qualità dell'Aria (CRTQA) attraverso quattro centri di gestione collocati nelle tre Area Vaste. Le analisi dei campioni di IPA e dei Metalli sono state effettuate dai laboratori dell' Area Vasta Centro e dell'Area Vasta Costa. L'archivio dei dati validati è gestito dal Sistema Informativo Regionale Ambientale (SIRA) di ARPAT, che per ciascun inquinante monitorato elabora gli indicatori previsti dalla normativa.
Il riferimento normativo per la valutazione e la discussione sono i valori limite fissati dalla Direttiva europea 2008/50/CE e recepiti in Italia con il D.Lgs. 155/2010 modificato con il Decreto legislativo 24 dicembre 2012 n° 250: Modifiche e integrazioni al 155/2010.
I risultati ottenuti dal monitoraggio della qualità della aria hanno fornito per la prevalenza degli inquinanti un quadro di tendenza sul lungo termine al miglioramento della qualità dell'aria in Toscana.

In sintesi:

- *è stata registrata una diminuzione dei valori delle concentrazioni di PM10: per questo inquinante nel 2014 il limite dei 35 superamenti annuali della media giornaliera di 50 $\mu g/m^3$ è stato rispettato in tutte le stazioni eccetto LU-Capannori (UF), inoltre la media complessiva dei valori registrati è diminuita del 10 % rispetto al 2013, confermando un trend decrescente ed il rispetto del limite sulla media annuale di 40 $\mu g/m^3$ per tutti i siti di monitoraggio.*
- *per il biossido di azoto le concentrazioni registrate nel 2014 hanno confermato un trend decrescente dei valori. Non si è verificato alcun superamento della media oraria di 200 $\mu g/m^3$ presso i siti di monitoraggio ed il limite di 40 $\mu g/m^3$ sulla media annuale non è rispettato soltanto presso tre stazioni urbane di tipo traffico: LI-Carducci, FI.Mosse e FI-Gramsci. Sebbene il numero delle stazioni che non hanno rispettato il limite sia rimasto invariato, la media regionale dei valori è diminuita complessivamente del 9% rispetto al 2013.*
- *Il monitoraggio del PM2,5, del monossido di carbonio e del biossido di zolfo ha confermato il pieno rispetto dei limiti normativi per questi inquinanti.*
- *il primo anno di monitoraggio del benzene attraverso strumentazione di rilevamento in continuo ha confermato anche per questo inquinante il rispetto del limite di legge.*
- *per quanto riguarda l'ozono, nonostante le condizioni meteorologiche del 2014 non siano state particolarmente favorevoli alla sua formazione, entrambi i limiti normativi indicati dal D.Lgs.155/2010 non sono stati rispettati nella maggior parte delle stazioni di rilevamento confermando la criticità per il parametro. Dalle elaborazioni dei dati relativi alle concentrazioni di ozono registrati nel 2014 presso le 10 stazioni di rete Regionale, si evince che in media entrambi i parametri di riferimento sono diminuiti rispetto agli anni precedenti ma la media triennale 2012-2014 del numero delle medie su 8 ore superiori a 120 $\mu g/m^3$ registrata dalle stazioni non è ancora rispettata presso 6 stazioni su 9 e la media quinquiennale dell'AOT40 calcolato sui valori orari da maggio a luglio non è rispettata presso 7 stazioni su 9.*
- *i risultati delle analisi degli IPA e dei metalli su PM10 hanno confermato il rispetto dei limiti normativi in tutti i siti di rilevamento.*

Indice:

SINTESI ... 3
SINTESI ... 4

SEZIONE 1 - RETE REGIONALE ... 6

1. STRUTTURA DELLA RETE DI RILEVAMENTO ... 6

2. EFFICIENZA DELLA RETE DI RILEVAMENTO ... 11

3. METODI ... 14

4 DATI RILEVATI NELL'ANNO 2014. VALORI DEGLI INDICATORI PER GLI INQUINANTI RILEVATI DALLE STAZIONI DI RETE REGIONALE E CONFRONTO CON I VALORI LIMITE. ... 14

4.1. PARTICOLATO PM10 E PM2,5 ... 14
4.2. NO_2 E NOX ... 34
4.2. NO_2 E NOX ... 35
4.3. CO ... 43
4.4. SO_2 E H_2S ... 46
4.5. BENZENE ... 52
4.6. OZONO ... 54

5.CAMPAGNE DI MONITORAGGIO DISCONTINUE: BENZO(A)PIRENE E METALLI PESANTI ... 59

5.1.BENZO(A)PIRENE NEL PM_{10} ... 61
GRAFICO 5.1.1. BENZO(A)PIRENE. MEDIE ANNUALI _ ANDAMENTI 2007-2014 ... 63
5.2. METALLI PESANTI (AS, CD, NI E PB) NEL PM_{10} ... 67

6. CONCLUSIONI DEL MONITORAGGIO DELLE STAZIONI DI RETE REGIONALE ... 70

SEZIONE 2 -STAZIONI DI INTERESSE LOCALE ... 71

SEZIONE 3 VERIFICHE DI QA/QC EFFETTUATE SULLA STRUMENTAZIONE DELLA RETE REGIONALE ... 75

3.1. VERIFICA ALLINEAMENTO E TARATURA DEGLI ANALIZZATORI DI OZONO ... 76
3.2A AUDIT PM10 SU CAMPIONATORI/ANALIZZATORI F.A.I. "SWAM 5A DUAL CHANNEL" E "SWAM 5A MONO CHANNEL" ... 77
3.2B. AUDIT PM2.5 SU CAMPIONATORI/ANALIZZATORI F.A.I. "SWAM 5A DUAL CHANNEL. ... 78
3.3. AUDIT PM10 SU ANALIZZATORI IN CONTINUO CON RIFERIMENTO SKYPOST. ... 80

ALLEGATO 1. CONTRIBUTI SAHARIANI AL PARTICOLATO ... 82

ALLEGATO 2 LIMITI NORMATIVI ... 100

Sezione 1 - Rete regionale

1. STRUTTURA DELLA RETE DI RILEVAMENTO

La struttura delle Rete Regionale è stata modificata negli anni rispetto a quella decritta dall'allegato III della DGRT1025/2010 fino alla struttura attiva nel 2014 che ha compreso 32 stazioni. Nell'arco del 2014 sono state collocate in modo definitivo altre tre stazioni , SI-Bracci (UT), LI- La Pira (UFI) e LI-Parco VIII Marzo (UF) a Piombino, in aggiunta alla stazione di FI-Signa (UF) che è stata attiva fin dall'inizio dell'2014 essendo stata ricollocata a fine 2013. Ulteriori tre stazioni quali GR-Sonnino (UT), LU- S.Concordio (UF) e MS -Marina Vecchia(UF) saranno attivate a breve, raggiungendo la configurazione della rete regionale completa che conta 35 stazioni di rilevamento.

Si riportano le tabelle della delibera DGRT 1025/10 modificate e le mappe relative.

Rete regionale inquinanti all.V D.Lgs 155/2010

TIPOLOGIA

- Fondo o industria
- Traffico

Zonizzazione ex D.Lgs 155/2010

- Zona collinare montana
- Zona del valdarno pisano e piana lucchese
- Zona costiera
- Zona Prato-Pistoia
- Zona del valdarno aretino e Val di Chiana
- Agglomerato

Rete regionale ozono

Rete ozono

- R
- S
- U

Zonizzazione ex D.Lgs 155/2010

- Zona collinare montana
- Zona del valdarno pisano e piana lucchese; Zona costiera
- Zona Prato-Pistoia; Zona del valdarno aretino e Val di Chiana
- Agglomerato

Tabella 1.1. Rete regionale delle stazioni di misura degli inquinanti Allegato V e Allegato IX del D.Lgs.155/2010 del D.Lgs.155/2010 completa delle modifiche concordate con il Ministero al 29.07.14.

Zonizzazione inq. All V	*Class.* *Zona*	*Stazione*	*Provincia*	*Comune*	*Denominazione*	*PM_{10}*	*$PM_{2,5}$*	*NO_2*	*SO_2*	*CO*	*Benzene*	*IPA*	*As*	*Ni*	*Cd*	*Pb*	*O_3*	*Class*	*Zonizzazione O_3*
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Boboli	X													Agglomerato Firenze
	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	X	X	X	X		X	X							
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X			
	U	T	FI	Firenze	FI-Mosse	X		X											
	U	F	FI	Scandicci	FI-Scandicci	X		X											
	U	F	FI	Signa	FI-Signa	X		X									X	U	
	S	F	FI	Firenze	FI-Settignano			X									X	S	
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	*X*	*X*	*X*			*X*	*X*							Zona delle Pianure interne
	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	*X*	*X*	*X*		*X*									
	U	F	PT	Pistoia	PT-Signorelli	X		X											
	S	F	PT	Montale	PT-Montale	X	X	X									*X*	*S*	
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	F	AR	Arezzo	AR-Acropoli	*X*	*X*	*X*									*X*	*S*	
	U	T	AR	Arezzo	AR-Repubblica	*X*		*X*		*X*									
Zona costiera	U	F	GR	Grosseto	GR-URSS	X	X	X											Zona delle Pianure costiere
	U	T	GR	Grosseto	GR-Sonnino (2)	x		x											
	R	F	GR	Grosseto	GR-Maremma			X									*X*	*R*	
	U	F	LI	Livorno	LI-Cappiello	X	X	X											
	U	F/I	LI	Livorno	LI-Via La Pira (1)	X		X	X		X	X	X	X	X				

	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	X	X	X		X									
	U	F	LI	Piombino	LI-Parco 8 Marzo (1)	X		X			X	X	X	X	X				
	s	I	LI	Piombino	LI-Cotone	X		X		X	X	X							
	U	F	MS	Carrara	MS-Colombarotto	X		X											
	U	T	MS	Massa	MS-Marina vecchia (2)	X	X	X											
	U	F	LU	Viareggio	LU-Viareggio	X	X	X											
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Capannori	LU-Capannori	X	X	X	X										
	U	F	LU	Lucca	LU-San Concordio (2)	X		X			X	X							
	U	T	LU	Lucca	LU-Micheletto	x		x											
	R	F	LU	Lucca	LU-Carignano			X									x	S	
	U	F	PI	Pisa	PI-Passi	X	X	X									x	S	
	U	T	PI	Pisa	PI-Borghetto	X	x	X		X									
	S	F/I	PI	Santa Croce	PI-Santa Croce Coop (3)	X		X	X								x	S	
Zona Collinare Montana	U	F	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	X	X	X											Zona Collinare Montana
	U	T	SI	Siena	SI-Bracci (1)	X		X		X									
	S	F/I	PI	Pomarance	PI-Montecerboli (3)	X		X	X				X				x	S	
	R reg	F	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	X		X									x	R	

Legenda: F - Fondo, T - Traffico, I - Industriale, U - Urbana, S - Suburbana, R - Rurale, R reg – Rurale fondo regionale.

(1) stazione attivata nel corso del 2014, serie non valide
(2) stazione non ancora attiva nel 2014, serie non valide
(3) stazione con misura di H_2S
X = parametro attivo per tutto il 2014
X = parametro attivato nel corso del 2014, serie non valida
X = parametro da attivare

2. EFFICIENZA DELLA RETE DI RILEVAMENTO

Nelle tabelle seguenti si riporta la percentuale di rendimento degli analizzatori relativi agli inquinanti inseriti nella rete regionale per il monitoraggio degli inquinanti dell'Allegato V del D.Lgs.155/2010 e s.m.i. e per l'ozono secondo i criteri definiti dalla normativa (D.Lgs. 155/2010 e s.m.i.). Ai fini della valutazione della qualità dell'aria su base annua, per ogni analizzatore in continuo l'insieme dei dati raccolti è considerato conforme ed utilizzabile per il calcolo dei parametri statistici quando il periodo minimo di copertura (rendimento strumentale) è almeno pari al 90% , eccetto che per il benzene per il quale nelle stazioni di tipo traffico e fondo è necessaria la copertura del 35%. Nelle stazioni di tipo industriale invece la copertura deve essere almeno del 90 % anche per il benzene.
Il rendimento è calcolato come percentuale di dati generati e rispetto al totale teorico (al netto delle ore dedicate alla calibrazione degli analizzatori).

Tabella 2.1. Efficienza della rete regionale delle stazioni di misura degli inquinanti .

Zonizzazione inq. All V	*Class.* *Zona*	*Stazione*	Provincia	Comune	Denominazione	PM_{10}	$PM_{2,5}$	NO_2	SO_2	CO	Benzene	IPA	As	Ni	Cd	Pb	O_3	Class	Zonizzazione O_3
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Boboli	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		Agglomerato Firenze
	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	96.6	96.6	94.0	94.3	-	89.4	82.7	-	-	-	-	-		
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	95.5	96	94.0	-	91.3	84.9	86.7	82.0	82.0	82.0	82.0	-		
	U	T	FI	Firenze	FI-Mosse	100	-	97.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	U	F	FI	Scandicci	FI-Scandicci	100	-	98.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	U	F	FI	Signa	FI-Signa	90.3	-	94.2	-	-	-	-	-	-	-	-	98.4	U	
	S	F	FI	Firenze	FI-Settignano	-	-	98.2	-	-	-	-	-	-	-	-	98.2	S	
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	*100*	*100*	*99.0*	-	-	*96.5*	-	-	-	-	-	-		Zona delle Pianure interne
	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	*95.5*	87.4[1]	*98.0*	-	*97.7*	-	-	-	-	-	-	-		

	U	F	PT	Pistoia	PT-Signorelli	100	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-		interne
	S	F	PT	Montale	PT-Montale	100	100	94.2	-	-	-	-	-	-	-	-	*98.1*	*S*	
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	F	AR	Arezzo	AR-Acropoli	*100*	*100*	*99.4*	-	-	-	-	-	-	-	-	*97.6*	*S*	
	U	T	AR	Arezzo	AR-Repubblica	*100*	-	*98.8*	-	*100*	-	-	-	-	-	-	-		
Zona costiera	U	F	GR	Grosseto	GR-URSS	100	100	99.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-		Zona delle Pianure costiere
	U	T	GR	Grosseto	GR-Sonnino (2)	-	-	.-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	R	F	GR	Grosseto	GR-Maremma	-	-	98.6	-	-	-	-	-	-	-	-	*97.9*	*R*	
	U	F	LI	Livorno	LI-Cappiello	100	100	99.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	U	F/I	LI	Livorno	LI-Via La Pira (1)	24.2	-	24.4	24.5	-	25.7	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5	-		
	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	100	100	100	-	100	-	-	-	-	-	-	-		
	U	F	LI	Piombino	LI-Parco 8 Marzo (1)	72.7	-	71.6	-	-	-	52.7	52.0	52.0	52.0	52.0	-		
	S	I	LI	Piombino	LI-Cotone	100	-	99.0	-	100	-	86.7	-	-	-	-	-		
	U	F	MS	Carrara	MS-Colombarotto	100	-	98.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	U	T	MS	Massa	MS-Marina vecchia (2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	U	F	LU	Viareggio	LU-Viareggio	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Capannori	LU-Capannori	99.5	97.8	98.0	98.0	-	-	-	-	-	-	-	-		

[1] Parametro attivato il 30 gennaio 2014

	U	F	LU	Lucca	LU-San Concordio (2)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
	U	T	LU	Lucca	LU-Micheletto	100	-	99.3	-	-	-	96.5[2]	-	-	-	-	-		
	R	F	LU	Lucca	LU-Carignano	-	-	96.1	-	-	-	-	-	-	-	-	*96.9*	*S*	
	U	F	PI	Pisa	PI-Passi	100	100	98.4	-	-	-	-	-	-	-	-	*98.0*	*S*	
	U	t	PI	Pisa	PI-Borghetto	100	-	99.6	-	100	-	-	-	-	-	-	-		
	S	F/I	PI	Santa Croce	PI-Santa Croce Coop (3)	100	-	99.3	97.3	-	-	-	-	-	-	-	*99.0*	*S*	
Zona Collinare Montana	U	F	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	100	99.8	98.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-		Zona Collinare Montana
	U	T	SI	Siena	SI-Bracci (1)	30.3	-	29.6	-	19.4	-	-	-	-	-	-	-		
	S	F/I	PI	Pomarance	PI-Montecerboli (3)	100	-	99.6	99.6	-	-	-	-	-	-	-	*97.5*	*S*	
	R reg	F	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	99.5	-	96.8	-	-	-	-	-	-	-	-	*97.6*	*R*	

Legenda: F - Fondo, T - Traffico, I - Industriale, U - Urbana, S - Suburbana, R - Rurale, R reg – Rurale fondo regionale.

(1) stazione attivata nel corso del 2014, serie non valide
(2) stazione non ancora attiva nel 2014, serie non valide
(3) stazione con misura di H_2S
blu = parametro attivato nel corso del 2014, serie non valida perché non è stata raggiunta l'efficienza minima

[2] l'analizzatore di benzene che è stato attivo nel 2014, è destinato ad essere spostato a LU-San Concordio

3. METODI

I metodi utilizzati per il campionamento e l'analisi di tutti i parametri rilevati tramite la strumentazione di Rete Regionale sono quelli indicati dal D.Lgs 155/2010 nell' allegato IV e s.m.i..

Tabella 3.1 Metodi di riferimento utilizzati

Parametro	Metodo	Riferimento
PM10	**UNI EN 12341: 2014** **UNICEN-TS 16450 :2013**	**Dls.155/2010 Allegato IV**
PM2,5	**UNI EN 14907:2005**	**Dls.155/2010Allegato IV**
NO_2/NO_x	**UNI EN 14211:2012**	**Dls.155/2010Allegato IV**
CO	**UNI EN 14626:2012**	**Dls.155/2010Allegato IV**
SO_2	**UNI EN 14212:2012**	**Dls.155/2010Allegato IV**
H_2S	**UNI EN 14212:2012**	**Metodo per SO_2**
Benzene	**UNI EN 14662:2005**	**Dls.155/2010Allegato IV**
Benzo(a)pirene	**UNI EN 15549:2008**	**Dls.155/2010Allegato IV**
AS, NI, Cd, Pb	**UNI EN 14902:2005**	**Dls.155/2010Allegato IV**
Ozono	**UNI EN 14625:2012**	**Dls.155/2010Allegato IV**

4 DATI RILEVATI NELL'ANNO 2014. Valori degli indicatori per gli inquinanti rilevati dalle stazioni di rete regionale e confronto con i valori limite.

Di seguito sono descritti e riportati su mappa gli indicatori relativi ai parametri rilevati durante il 2014 dalle stazioni di rete regionale.
Il processo di monitoraggio della qualità dell'aria è inserito nel sistema di gestione per la qualità di ARPAT ed è conforme alla UNI EN ISO 9001:2008 e certificato da CERMET con registrazione n° 3198-A.

4.1. Particolato PM10 e PM2,5

Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2014 sono stati confrontati con i valori limite di legge (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.) che per il PM10 corrispondono al numero delle medie giornaliere con concentrazione superiore a 50 $\mu g/m^3$ e alla media annuale, mentre per il PM2,5 corrisponde alla media annuale.

Tabella 4.1.1. PM10 - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2014.

Zona	Class. Zona	Class. Stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	N° medie giornaliere > 50 µg/m^3	V.L.	Media annuale (µg/m^3)	V.L.
Aggl. Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Boboli	3	35	19	40 µg/m^3
	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	4		18	
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	19		29	
	U	T	FI	Firenze	FI-Mosse	11		23	
	U	F	FI	Scandicci	FI-Scandicci	5		20	
	U	F	FI	Signa	FI-Signa[3]	26		25	
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	30		25	
	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	28		25	
	U	F	PT	Pistoia	PT-Signorelli	12		21	
	S	F	PT	Montale	PT-Montale	32		26	
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	F	AR	Arezzo	AR-Acropoli	9		21	
	U	T	AR	Arezzo	AR-Repubblica	31		27	
Zona costiera	U	F	GR	Grosseto	GR-URSS	3		17	
	U	F	LI	Livorno	LI-Cappiello	0		17	
	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	0		23	
	S	I	LI	Piombino	Li-Cotone	8		21	
	U	F	MS	Carrara	MS-Colombarotto	2		22	
	U	F	LU	Viareggio	LU-Viareggio	11		24	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Capannori	LU-Capannori	60		29	
	U	T	LU	Lucca	LU-Micheletto	34		28	
	U	F	PI	Pisa	PI-Passi	10		21	
	U	t	PI	Pisa	PI-Borghetto	18		25	
	S	F/I	PI	Santa Croce sull'Arno	PI-Santa Croce Coop	22		27	
Zona collinare e montana	U	F	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	1		18	
	S	F/I	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	0		8	
	R reg	F	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	4		11	

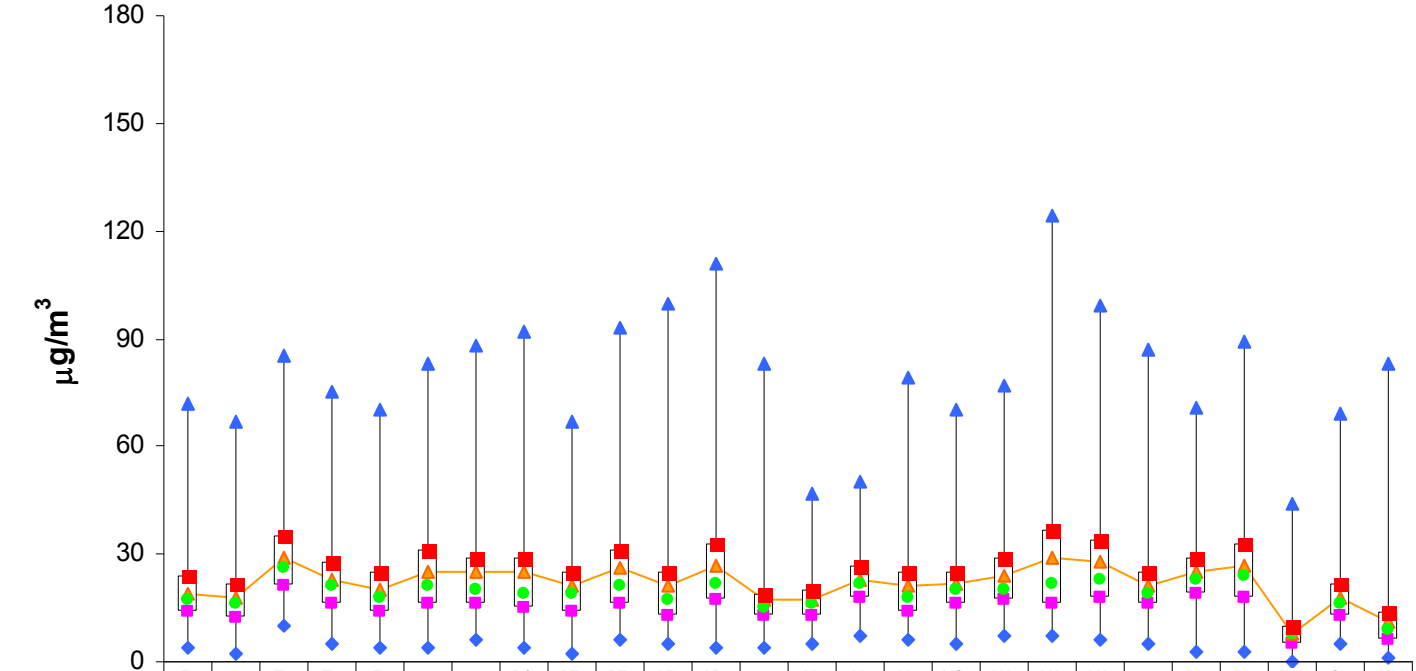
[3] Gli indicatori relativi alla stazione di FI-Signa sono stati calcolati in base:
- ai dati forniti in continuo dallo strumento di stazione per la maggior parte dei giorni del 2014,
- ai dati ottenuti tramite campionatore Skypost con metodo gravimetrico di riferimento nei periodi dal 1 al 15 febbraio, dal 28 agosto al 10 settembre, dal 30 ottobre al 23 novembre, dal 4 al 25 dicembre.

Figura 4.1.1.Media annuale di PM10 [µg/m^3]

Gli indicatori riportati in tabella 4.1.1 indicano che il valore limite di 35 superamenti annuali della media giornaliera di 50 µg/m^3 è stato rispettato in tutte le stazioni di Rete Regionale con la sola eccezione della stazione urbana di fondo di Lu-Capannori presso la quale sono stati registrati 60 superamenti.
Il valore limite di 40 µg/m^3 relativo alla media annuale è stato invece rispettato in tutte le zone della regione e nell'agglomerato di Firenze, sia nelle stazioni di fondo che nelle stazioni di traffico, con media annuale massima pari a 29 µg/m^3 registrata presso due stazioni: il sito urbano di traffico di FI-Gramsci ed il sito di fondo urbano di LU-Capannori.

E’ stato elaborato quindi il grafico box plot ottenuto calcolando alcune statistiche di base (media, mediana, percentili) della concentrazione di PM 10 giornaliera per le stazioni di rete regionale.

Grafico 4.1.1.Box plot dei valori giornalieri 2014 di PM10 [µg/m^3]



	FI-BOBOLI	FI-BASSI	FI-GRAMSCI	FI-MOSSE	FI-SCANDICCI	FI-SIGNA	PO-ROMA	PO-FERRUCCI	PT-SIGNORELLI	PT-MONTALE	AR-ACROPOLI	AR-REPUBBLIC	GR-URSS	LI-CAPPIELLO	LI-CARDUCCI	LI-COTONE	MS-COLOMBAR	LU-VIAREGGIO	LU-CAPANNORI	LU-MICHELETTO	PI-PASSI	PI-BORGHETTO	PI-SANTA-	PI-MONTECER	SI-POGGIBONSI	AR-CASA-STAB
25°percentile	14	12	21	16	14	16	16	15	14	16	13	17	13	13	18	14	16	17	16	18	16	19	18	5	13	6
minimo	4	2	10	5	4	4	6	4	2	6	5	4	4	5	7	6	5	7	7	6	5	3	3	0	5	1
media	19	18	29	23	20	25	25	25	21	26	21	27	17	17	23	21	22	24	29	28	21	25	27	8	18	11
mediana	17	16	26	21	18	21	20	19	19	21	17	22	15	16	22	18	20	20	22	23	19	23	24	8	16	9
massimo	72	67	85	75	70	83	88	92	67	93	100	111	83	47	50	79	70	77	124	99	87	71	89	44	69	83
75°percentile	24	22	35	28	25	31	29	29	25	31	25	33	19	20	27	25	25	29	37	34	25	29	33	10	22	14

Il grafico precedente mostra la distribuzione dei valori medi giornalieri di PM10 nei quattro quartili, evidenziando che il 75% dei valori è inferiore a 35 µg/m^3 per quasi tutte le stazioni. Per ogni sito di rilevamento la mediana del valore della media giornaliera è inferiore alla media annuale. Inoltre, escludendo tre stazioni di traffico e tre di fondo, le rimanenti 20 stazioni di rete regionale sulle 26 attive nel 2014 per il monitoraggio del PM 10 (77%) presentano valori della media annua inferiori o uguali a 25 µg/m^3 . Mentre nel 31% delle stazioni il valore medio annuale è inferiore o uguale a 20 µg/m^3.

Tabella 4.1.2. PM10 - n° superamenti valore giornaliero 50 μg/m^3 - Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Class. Zona	Class. Stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	N° superamenti media giornaliera di 50 μg/m^3 V.L. = 35 gg/anno							
						2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Boboli	25	19	13	10	17	7	18	3
	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	37	33	23	13	19	11	17	4
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	76	98	88	65	55	46	38	19
	U	T	FI	Firenze	FI-Mosse	37	88	*	66	59	69	46	11
	U	F	FI	Scandicci	FI-Scandicci	76	49	48	38	37	23	22	5
	U	F	FI	Signa	FI-Signa	-	-	-	-	-	-	-	26
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	-	29	27	30	43	43	35	30
	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	-	41	51	45	50	44	37	28
	U	F	PT	Pistoia	PT-Signorelli	-	-	-	19	25	22	28	12
	S	F	PT	Montale	PT-Montale	82	70	*	*	65	63	45	32
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	F	AR	Arezzo	AR-Acropoli	-	-	-	-	-	-	-	9
	U	T	AR	Arezzo	Ar- Repubblica	23	17	15	20	34	29	26	31
Zona costiera	U	F	GR	Grosseto	GR-URSS	0	3	4	0	0	0	0	3
	U	F	LI	Livorno	LI-Cappiello	-	-	-	-	-	-	-	0
	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	47	40	20	11	7	4	1	0
	S	I	LI	Piombino	Li-Cotone	42	29	21	27	14	6	8	8
	U	F	MS	Carrara	MS-Colombarotto	-	18	5	2	2	3	9	2
	U	F	LU	Viareggio	LU-Viareggio	63	59	27	9	37	15	21	11
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Capannori	LU-Capannori	61	40	35	38	57	36	30	60
	U	T	LU	Lucca	LU-Micheletto	50	41	50	48	65	54	41	34
	U	F	PI	Pisa	PI-Passi	-	-	-	13	28	17	22	10
	U	t	PI	Pisa	PI-Borghetto	45	36	31	31	44	35	31	18
	S	F/I	PI	Santa Croce sull'Arno	PI-S. Croce Coop	42	35	32	33	47	33	27	22
Zona Collinare e montana	U	F	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	-	-	-	-	20	0	1	1
	S	F/I	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	3	1	0	0	0	1	0	0
	R reg	F	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	0	1	0	0	0	1	*	4

* efficienza minore del 90%

- parametro non attivo

Si evidenzia su tutto il territorio regionale il trend di riduzione del numero di superamenti della soglia giornaliera per le polveri PM10. Le elaborazioni relative ai dati di PM10 registrati in 26 stazioni di regionale infatti indicano che nel 2014 il limite dei 35 superamenti della soglia media giornaliera di 50 μg/m^3 è stato superato soltanto presso la

stazione di Lu-Capannori. Nel 2013 il limite era stato superato presso 4 siti, nel 2012 presso 6 siti e nel 2011 presso 10 postazioni.
Successivamente si riportano i grafici per zona, nei quali si osserva che il numero di superamenti è diminuito in tutto il territorio toscano, in particolare per le stazioni caratterizzate da valori alti.
Le uniche due stazioni che hanno avuto un aumento rispetto al 2013 sono state AR-Repubblica e LU-Capannori.

Grafico 4.1.2.PM10 - n° superamenti valore giornaliero 50 μg/m³ - Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.

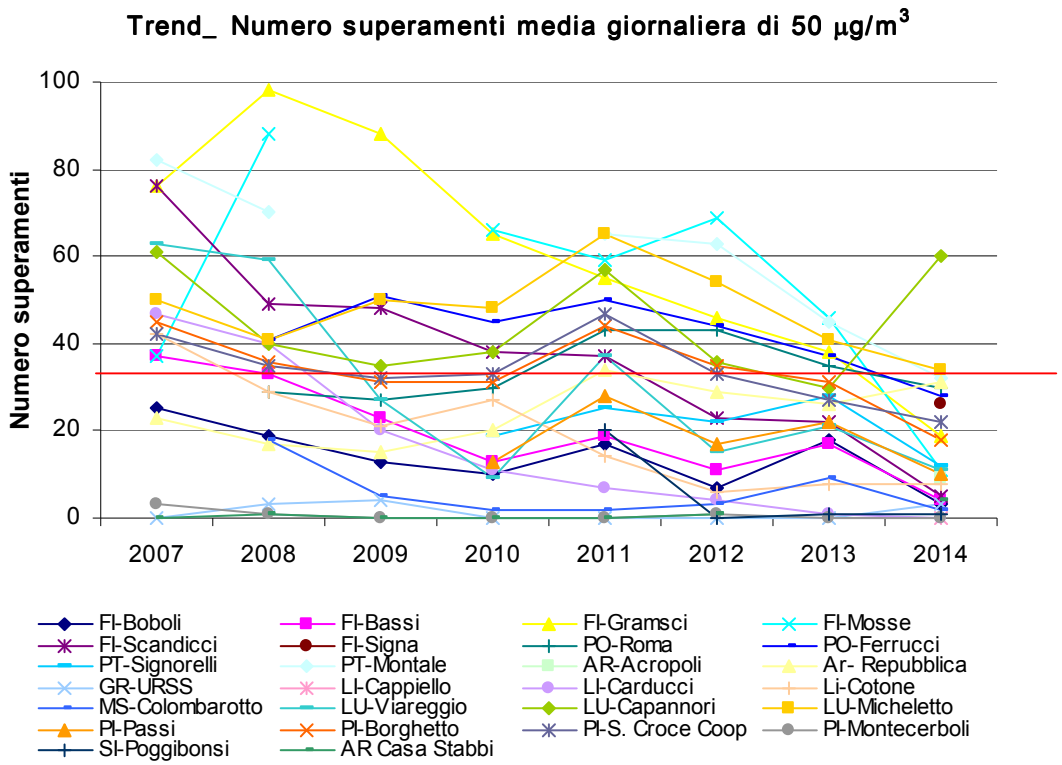
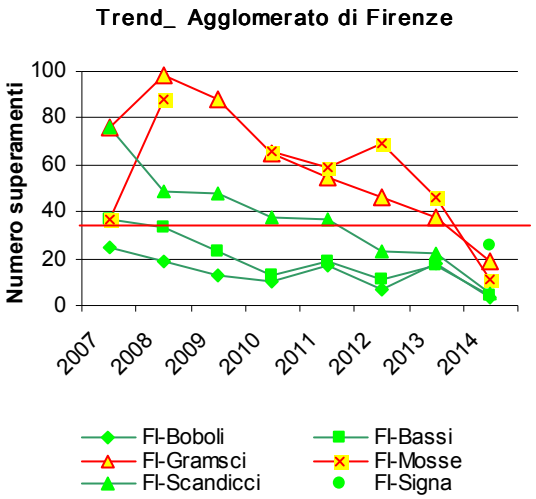
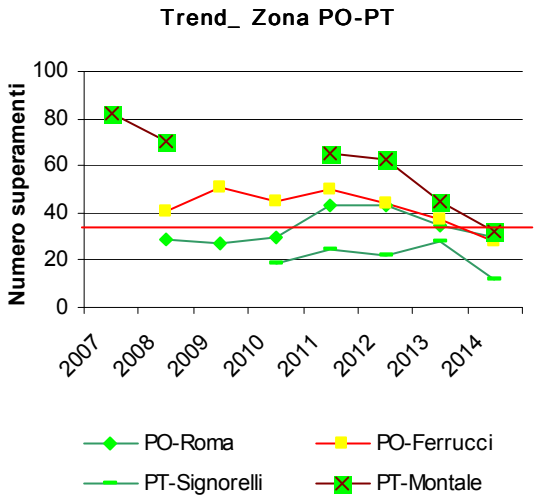
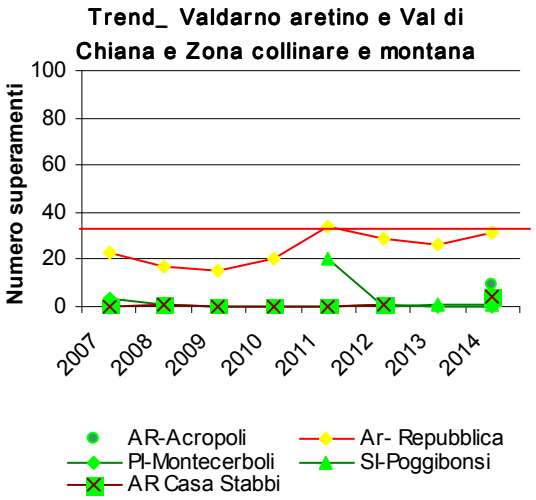
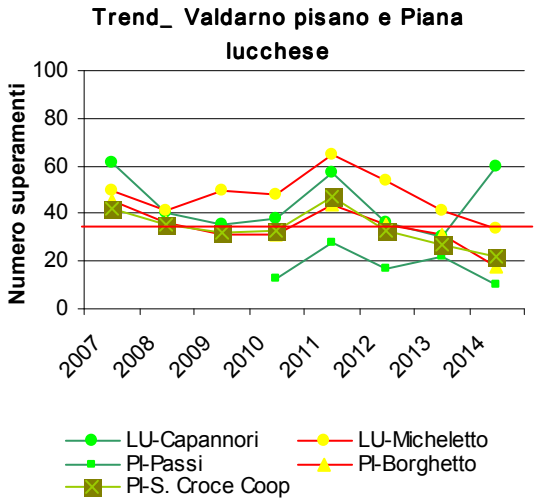


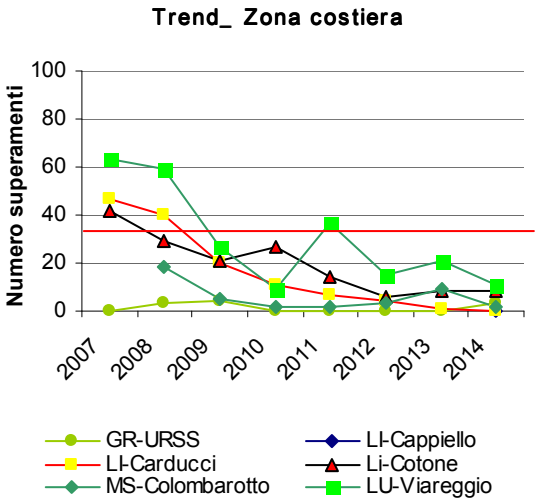
Grafico 4.1.3. PM10 - n° superamenti valore giornaliero 50 $\mu g/m^3$ - Andamenti 2007-2014 per zone.











Nel corso dell'anno 2014 nella stazione rurale fondo regionale di AR-Casa Stabbi sono stati registrati quattro superamenti del valore limite per l'indicatore della media giornaliera di PM10 di 50 µg/m^3. Dato che dall'anno 2008, anno di attivazione della misura del PM10 nella stazione, sono stati registrati soltanto due superamenti (uno nel 2008 e uno nel 2012) è stato effettuato un approfondimento riportato in allegato 1.
Per la stazione di LU-Capannori, l'unico sito presso il quale sono stati registrati più di 35 superamenti della media giornaliera di 50 µg/m^3, si riportano i valori delle concentrazioni medie giornaliere superiori a 50 µg/m^3 in ordine decrescente evidenziando il valore della concentrazione del 36° superamento .

Tabella 4.1.3. Valori delle concentrazioni medie registrate nei giorni di superamento a LU-Capannori.

Valori delle concentrazioni medie registrate nei giorni di superamento della media giornaliera di 50 µg/m^3 in ordine crescente					
Numero superamento	**LU Capannori (UF)**	**Numero superamento**	**LU Capannori (UF)**	**Numero superamento**	**LU Capannori (UF)**
1	124	21	65	41	57
2	102	22	65	42	57
3	101	23	63	43	55
4	101	24	63	44	54
5	100	25	62	45	54
6	87	26	62	46	54
7	76	27	62	47	54
8	76	28	62	48	54
9	75	29	61	49	53
10	75	30	60	50	53
11	75	31	60	51	53
12	74	32	60	52	53
13	73	33	60	53	52
14	73	34	60	54	52
15	70	35	59	55	52
16	69	36	59	56	52
17	68	37	59	57	51
18	68	38	59	58	51
19	66	39	59	59	51
20	66	40	58	60	50

Il valore di concentrazione di PM10 registrata il giorno del 36° superamento, se si ordinano in senso decrescente, è pari a 59 µg/m^3.

La serie del numero di superamenti registrati presso LU-Capannori negli ultimi anni ha un andamento altalenante con grandi differenze di valori negli anni che vanno da un numero minimo di 30 (2013) a un massimo di 61 (2007).

Tabella 4.1.4. PM10 - n° superamenti valore giornaliero 50 μg/m^3 - Andamenti 2007-2014 per la stazione di LU-Capannori.

Dati stazione				N° superamenti della media giornaliera di 50 μg/m^3							
Zona	Prov.	Comune	Nome e class. stazione	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Valdarno pisano e Piana lucchese	LU	Capannori	LU-Capannori	61	40	35	38	57	36	30	60

Come si nota dalla tabella, il numero dei superamenti avvenuti durante il 2007 (61) e durante il 2011 (57) è molto simile al numero verificatosi nel 2014 (60).

Per osservare la regione nel suo complesso, di seguito si riporta in grafico l'andamento pluriennale del numero di superamenti del valore limite giornaliero di 50 μg/m^3 calcolato come numero medio dei superamenti conteggiati su tutte le stazioni di rete regionale (linea blu continua in figura) e l'intervallo di variazione massimo e minimo del numero di superamenti del valore limite giornaliero per tipologia di stazione (traffico e fondo) (barre verticali). Tenendo comunque in considerazione possibili differenze sul numero di stazioni attive ogni anno, è comunque evidente la diminuzione della media del numero di superamenti rispetto al limite di 35. E' interessante osservare che nel 2014 sono presenti stazioni di traffico in cui non è avvenuto alcun superamento del limite giornaliero e tutte le stazioni hanno presentato il rispetto del limite. Per le stazioni di fondo si osserva che, indipendentemente dalla localizzazione della stazione, il valore massimo del numero di superamenti supera ampiamente il valore limite per tutti gli anni riportati.

Grafico 4.1.4. PM10 – Andamento del numero di superamenti del limite giornaliero di per tipologia di stazione (2007-2014).

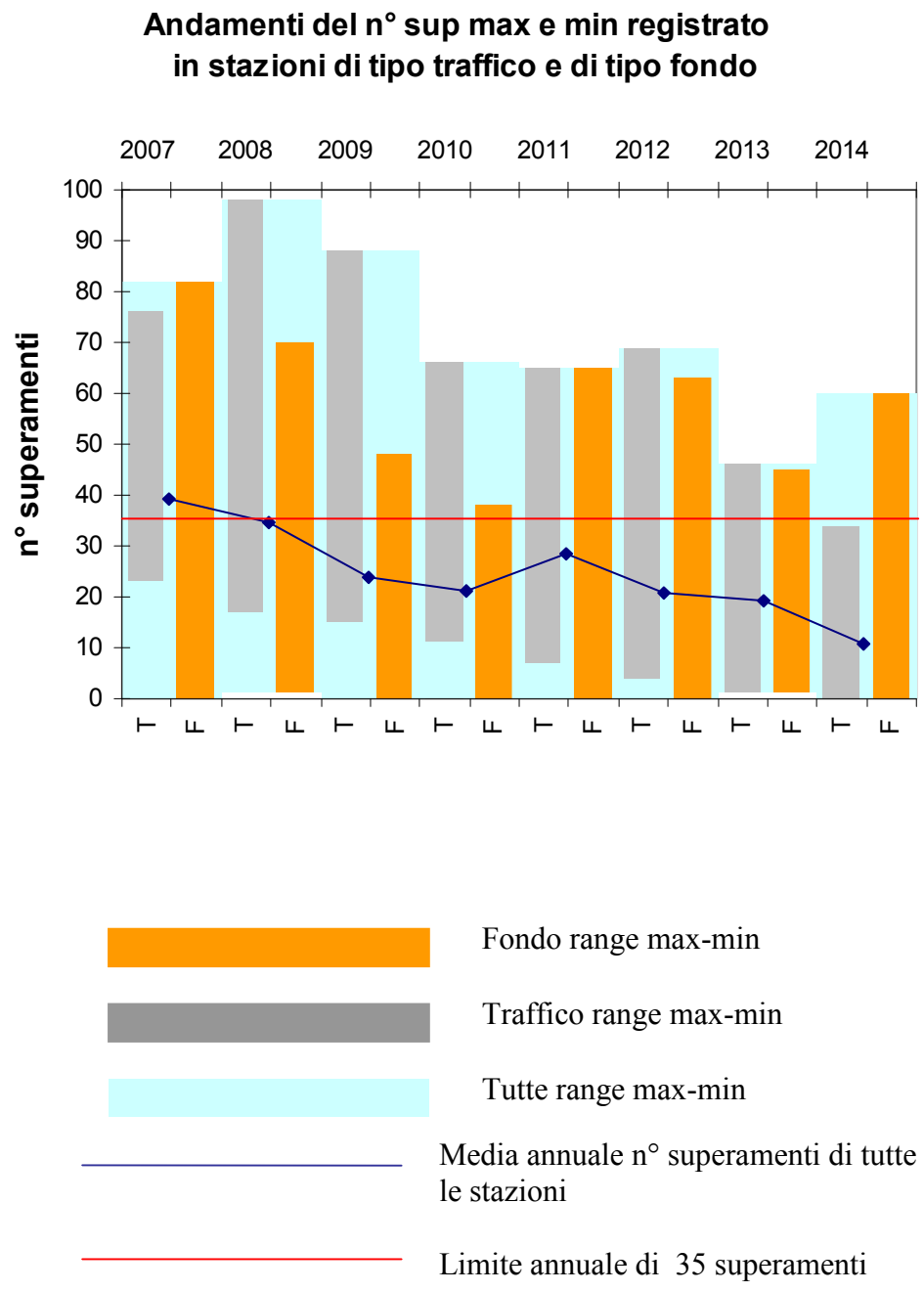


Tabella 4.1.5. PM10 – Medie annuali - Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Class. Zona	Class. Stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Medie annuali V.L. = 40 μg/m³							
						2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Boboli	26	25	25	23	26	23	20	19
	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	34	29	27	22	24	23	20	18
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	41	44	43	38	38	36	34	29
	U	T	FI	Firenze	FI-Mosse	32	42	*	39	38	39	30	23
	U	F	FI	Scandicci	FI-Scandicci	39	35	35	33	29	27	24	20
	U	F	FI	Signa	FI-Signa	-	-	-	-	-	-	-	25
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	-	26	25	31	30	30	27	25
	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	-	32	34	33	35	31	30	25
	U	F	PT	Pistoia	PT-Signorelli				26	25	24	23	21
	S	F	PT	Montale	PT-Montale	42	39	*	*	34	34	29	26
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	F	AR	Arezzo	AR-Acropoli	-	-	-	-	-	-	-	21
	U	T	AR	Arezzo	Ar- Repubblica	33	32	30	27	28	28	27	27
Zona costiera	U	F	GR	Grosseto	GR-URSS	17	22	23	18	19	19	17	17
	U	F	LI	Livorno	LI-Cappiello	-	-	-	-	-	-	-	17
	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	36	35	32	27	28	27	23	23
	S	I	LI	Piombino	Li-Cotone	32	31	29	27	27	25	23	21
	U	F	MS	Carrara	MS-Colombarotto	-	26	24	22	24	24	24	22
	U	F	LU	Viareggio	LU-Viareggio	38	35	31	26	30	28	27	24
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Capannori	LU-Capannori	31	29	27	27	31	26	24	29
	U	T	LU	Lucca	LU-Micheletto	34	31	33	31	33	33	29	28
	U	F	PI	Pisa	PI-Passi	-	-	-	25	26	25	23	21
	U	t	PI	Pisa	PI-Borghetto	31	29	32	29	29	28	26	25
	S	F/I	PI	Santa Croce sull'Arno	PI-S. Croce Coop	30	29	29	30	31	28	27	27
Zona Collinare e montana	U	F	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	-	-	-	-	29	22	18	18
	S	F/I	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	17	15	15	13	15	14	10	8
	R reg	F	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	12	12	11	10	13	13	*	11
Media rete regionale 2014													22

* efficienza minore del 90%

- parametro non attivo

Per quanto riguarda la media di concentrazione di PM10 registrata nel corso dell'anno 2014,la diminuzione rispetto all'anno precedente è stato pari al 10 %. Il limite di 40 μg/m³ è stato rispettato in tutte le stazioni di Rete Regionale con media annuale massima pari a

29 μg/m^3 registrata presso due stazioni: il sito urbano di traffico di FI-Gramsci ed il sito di fondo urbano di LU-Capannori.

Quasi tutte le stazioni di rete regionale hanno registrato valori medi inferiori all'anno precedente, in 5 casi il valore medio è stato invece pari a quello dell'anno precedente ed in un solo caso, LU-Capannori, la media annuale è aumentata rispetto al 2013 di 5 μg/m^3, pari al 20 %.
Si riportano di seguito i grafici relativi agli andamenti delle medie annuali di PM10 dal 2007 al 2014 per ogni stazione di rete regionale, suddivisi per zone.

Grafico 4.1.5. PM10 - Medie annuali - Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale

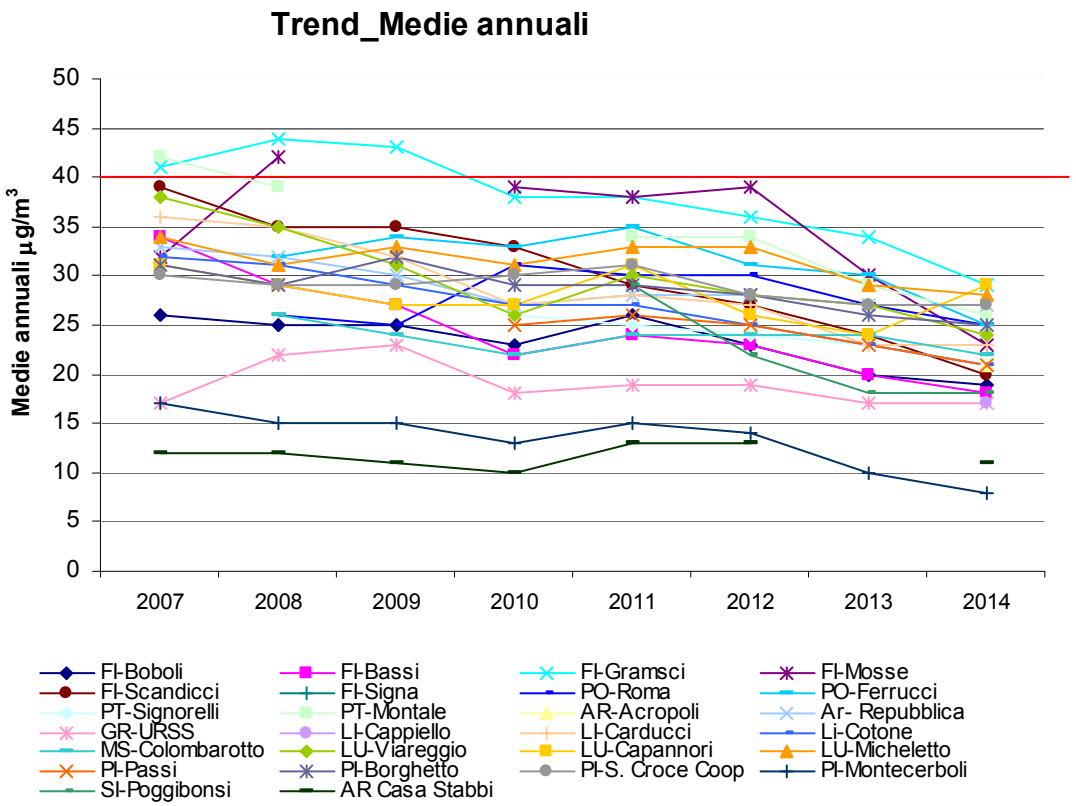
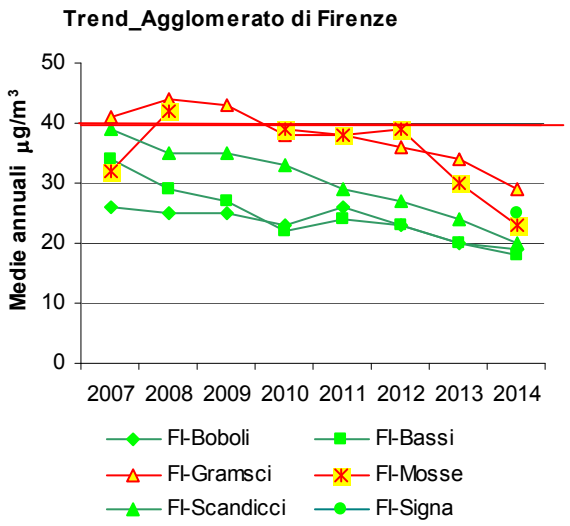
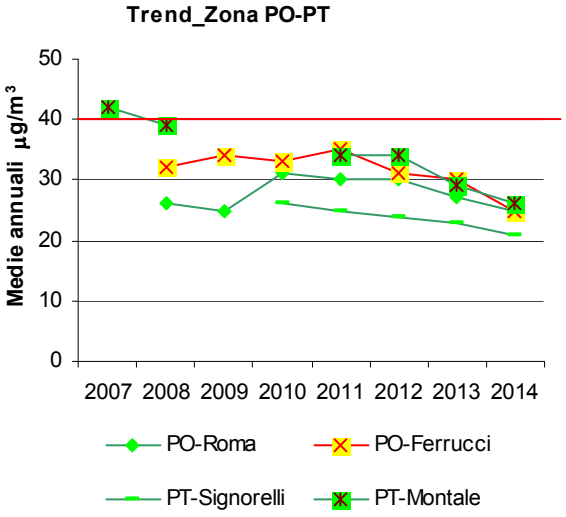
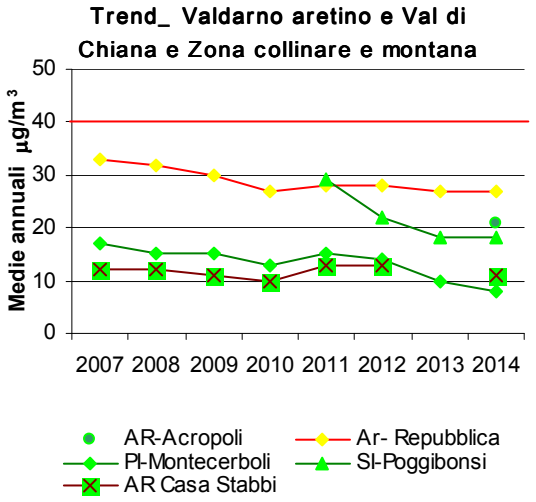
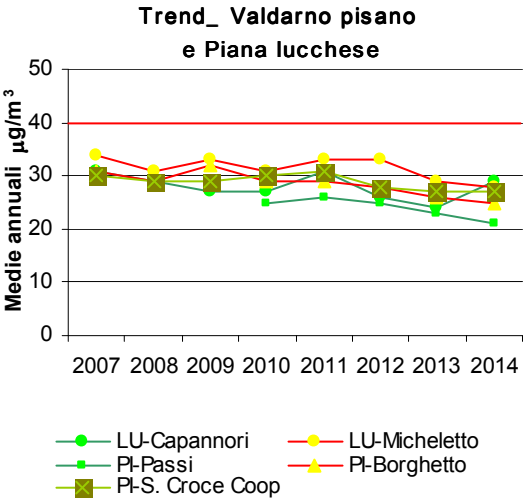


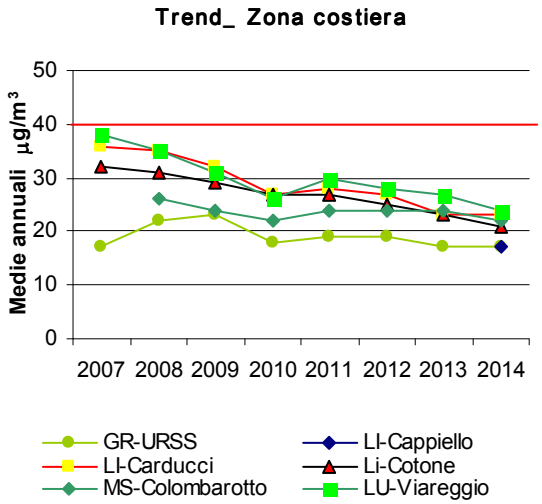
Grafico 4.1.6. PM10 - Medie annuali - Andamenti 2007-2014 per zone.











Per osservare la regione nel suo complesso, di seguito si riporta in grafico l'andamento pluriennale delle medie annuali conteggiate su tutte le stazioni di rete regionale (linea rosa continua in figura) e l'intervallo di variazione massimo e minimo delle medie per tipologia di stazione (traffico e fondo) (barre verticali). Tenendo comunque in considerazione possibili differenze sul numero di stazioni attive ogni anno, è comunque evidente la diminuzione della media delle medie annuali ed anche il pieno rispetto del valore limite per tutte le stazioni già dal 2010. Il grafico mostra inoltre che la media massima annuale registrata presso i siti di fondo e presso i siti di traffico sia nettamente diminuita. Infatti nel 2007 le medie annuali massime sono state rispettivamente di 41 $\mu g/m^3$ e di 42 $\mu g/m^3$ per siti di fondo e traffico, mentre nel 2014 esse sono state entrambi pari a 29 $\mu g/m^3$ con una diminuzione di circa il 30% del valore iniziale.

Grafico 4.1.7. PM10 – Andamenti della massima e minima media annuale dal 2007 al 2014 per tipologia di stazione.

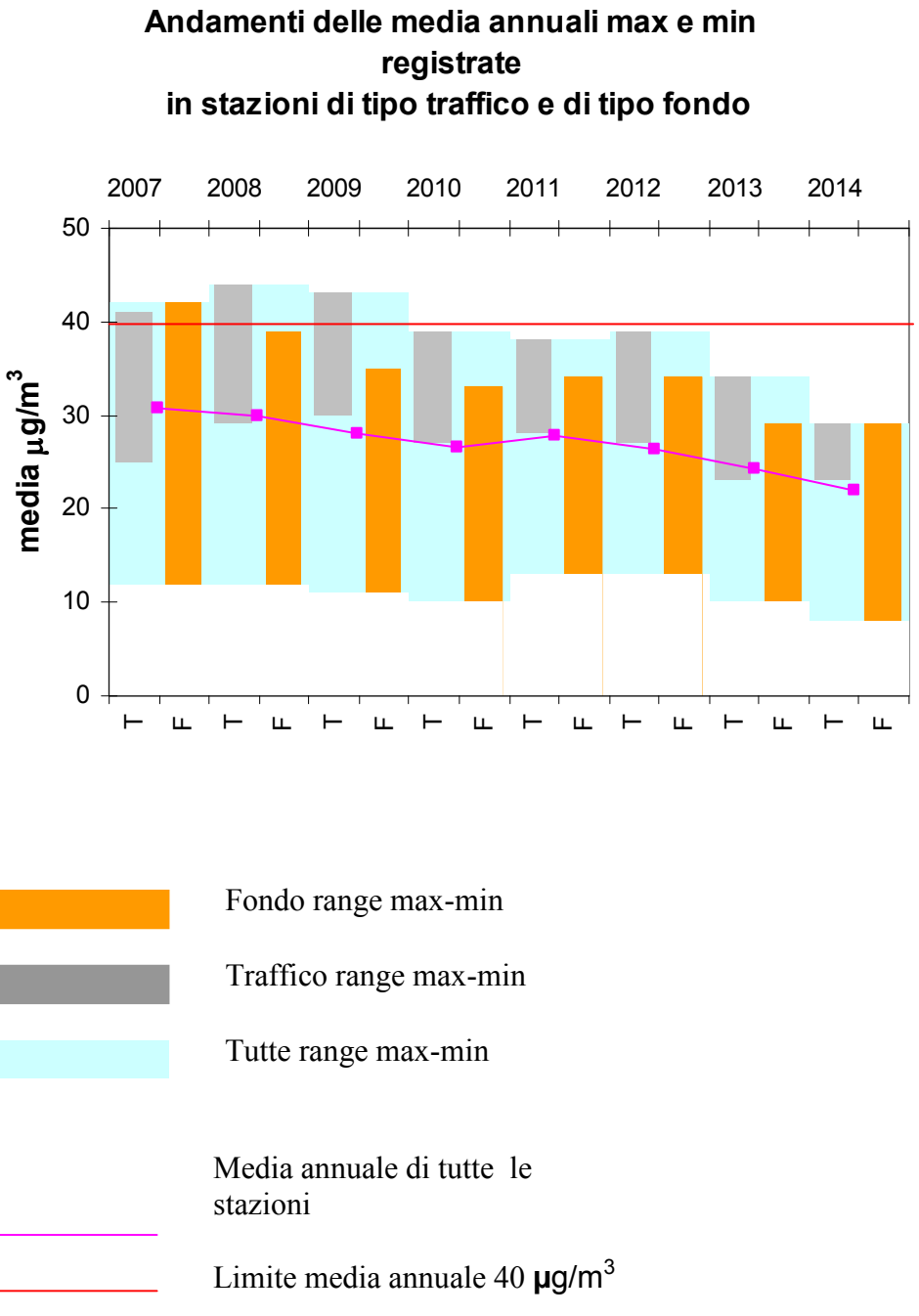


Tabella 4.1.6. PM2.5 - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2014.

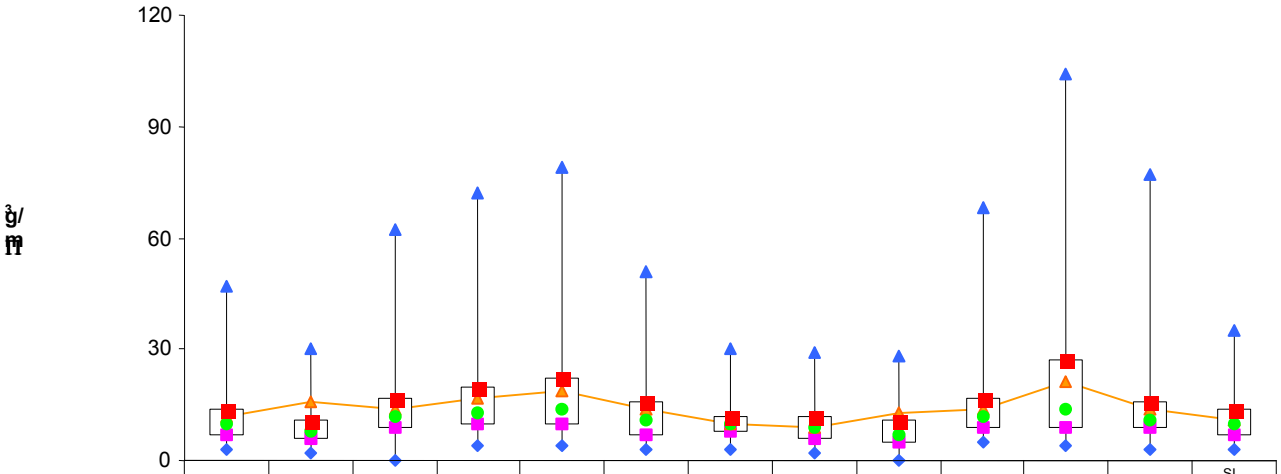
Zona	Class. zona	Class. stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale (µg/m^3)	V.L.
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	12	**25 µg/m^3**
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	16	
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	17	
	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	14[4]	
	S	F	PT	Montale	PT-Montale	19	
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	F	AR	Arezzo	AR-Acropoli	14	
Zona costiera	U	F	GR	Grosseto	GR-URSS	10	
	U	F	LI	Livorno	LI-Cappiello	9	
	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	13	
	U	F	LU	Viareggio	LU-Viareggio	14	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Capannori	LU-Capannori	21	
	U	F	PI	Pisa	PI-Passi	14	
Zona collinare e montana	U	F	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	11	

[4] la serie non è valida perché l'efficienza < 90%. Dato puramente conoscitivo.

Figura 4.1.2 PM2,5 media annuale [µg/m^3]

Il limite di 25 µg/m^3 non è stato superato in nessuna delle stazioni di Rete Regionale, mentre il valore massimo medio annuale è stato registrato nel nuovo sito di LU-Capannori (UF) (21 µg/m^3) , analogamente a quanto avvenuto per il PM10. Il valore medio rilevato in questa stazione è superiore al valore definito come "obbligo di concentrazione dell'esposizione" di 20 µg/m^3 calcolato come IEM (Indicatore di Esposizione Media nazionale) da rispettare a livello nazionale entro il 2015 (D.Lgs 155/10 All. XIV).
Anche per il PM2,5 è stato elaborato il grafico box plot ottenuto calcolando alcune statistiche di base (media, mediana, percentili) della concentrazione giornaliera per le stazioni di rete regionale.
Il grafico mostra che la distribuzione dei valori medi giornalieri è spostata verso valori bassi, con media annuale superiore al valore della mediana delle medie giornaliere. Più di tre quarti dei valori delle concentrazioni sono inferiori a 20 µg/m^3 per tutte le stazioni con l'eccezione delle due stazioni di fondo di Montale (75° percentile pari a 22 µg/m^3) e Capannori (75° percentile pari a 27 µg/m^3).

Grafico 4.1.8. PM2.5 – Box plot malori medi giornalieri - Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale



	FI-BASSI	FI-GRAMSCI	PO-FERRUCCI	PO-ROMA	PT-MONTALE	AR-ACROPOLI	GR-URSS	LI-CAPPIELLO	LI-CARDUCCI	LU-VIAREGGIO	LU-CAPANNORI	PI-PASSI	SI-POGGIBONSI
25° percentile	7	6	9	10	10	7	8	6	5	9	9	9	7
minimo	3	2	0	4	4	3	3	2	0	5	4	3	3
media	12	16	14	17	19	14	10	9	13	14	21	14	11
mediana	10	8	12	13	14	11	10	9	7	12	14	11	10
massimo	47	30	62	72	79	51	30	29	28	68	104	77	35
75° percentile	14	11	17	20	22	16	12	12	11	17	27	16	14

* La serie di PO-Ferrucci del 2014 non è valida perché non è stata raggiunta l'efficienza del 90%. In dato è riportato a scopo conoscitivo

Si riportano in tabella i rapporti percentuali tra le medie annuali di PM2,5 e di PM10 registrate nel 2014 presso le stazioni di tipo fondo e quelle di tipo traffico.

Tabella 4.1.7 Rapporto % tra PM2,5 e PM10 nella stazioni di tipo fondo ed in quelle di tipo traffico

Zona	Tipo zona e stazione	Nome stazione	Media 2014 (µg/m^3)		% PM2,5/PM10
			PM2,5	PM10	
Aggl. Firenze	(UF)	Fi-Bassi	12	18	67%
	(UT)	Fi-Gramsci	16	29	55%
Zona PO PT	(UF)	PO-Roma	17	25	68%
	(SF)	PT-Montale	19	26	73%
	(UT)	PO-Ferrucci	14[5]	25	56%
Valdarno pisano e piana lucchese	(UF)	Lu-Capannori	21	29	72%
	(UF)	PI-Passi	14	21	66%
Zona collinare e montana	(UF)	SI-Poggibonsi	11	18	61%
Valdarno Aretino e Val di Chiana	(UF)	Ar-Acropoli	14	21	67%
Zona costiera	(UF)	GR-URSS	10	17	59%
	(UF)	LI- Cappiello	9	17	53%
	(UF)	Lu-Viareggio	14	24	58%
	(UT)	LI-Carducci	13	23	57%
Media fondo					64%
Media traffico					56%

Si può notare che mediamente la percentuale di PM2,5 nel pM 10 è più alta nelle stazioni di fondo che non in quelle di tipo traffico .
Tra le stazioni di fondo, le percentuali più alte della frazione di PM2,5 sono state registrate presso le stazioni di PT-Montale (73% di PM10 composto da PM2,5) e di LU-Capannori (72% di PM10 composto da PM2,5), che coincidono con le medie di PM2,5 più elevate registrate nel 2014.
Si può inoltre notare che le percentuali di PM2,5 nel PM10 sono mediamente più alte nelle stazioni della Zona di PO e PT e dell'Agglomerato fiorentino, secondariamente nelle stazioni della zona del Valdarno pisano e Piana lucchese che comprende appunto la stazione di LU-Capannori. Le percentuali più basse invece appartengono alle stazioni che si trovano nella Zona Costiera.

[5] Effifienza < del 90%

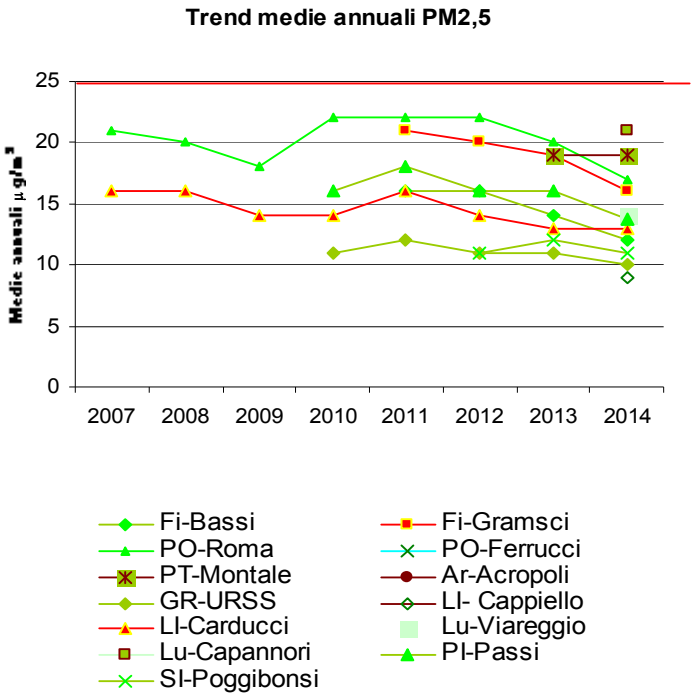
Si riportano di seguito le tabelle ed i grafici relativi agli andamenti delle medie annuali di PM 2.5 dal 2007 al 2014 per ogni stazione di rete regionale.

Tabella 4.1.8. PM2,5 Medie annuali - Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Class. zona	Class. stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Medie annuali V.L. = 25 μg/m^3							
						2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	-	-	-	*	16	16	14	12
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	-	-	-	*	21	20	19	16
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	21	20	18	22	22	22	20	17
	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	-	-	-	-	-	-	-	14[6]
	S	F	PT	Montale	PT-Montale	-	-	-	-	-	-	19	19
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	F	AR	Arezzo	AR-Acropoli	-	-	-	-	-	-	*	14
Zona costiera	U	F	GR	Grosseto	GR-URSS	-	-	-	11	12	11	11	10
	U	F	LI	Livorno	LI-Cappiello	-	-	-	-	-	-	-	9
	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	16	16	14	14	16	14	13	13
	U	F	LU	Viareggio	LU-Viareggio	-	-	-	-	-	-	-	14
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Capannori	LU-Capannori	-	-	-	-	-	-	-	21
	U	F	PI	Pisa	PI-Passi	-	-	-	16	18	16	16	14
Zona collinare e montana	U	F	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	-	-	-	-	-	11	12	11
Media rete regionale 2014													14

[6] Serie non valida perché efficienza inferiore al 90%. Dato solo conoscitivo

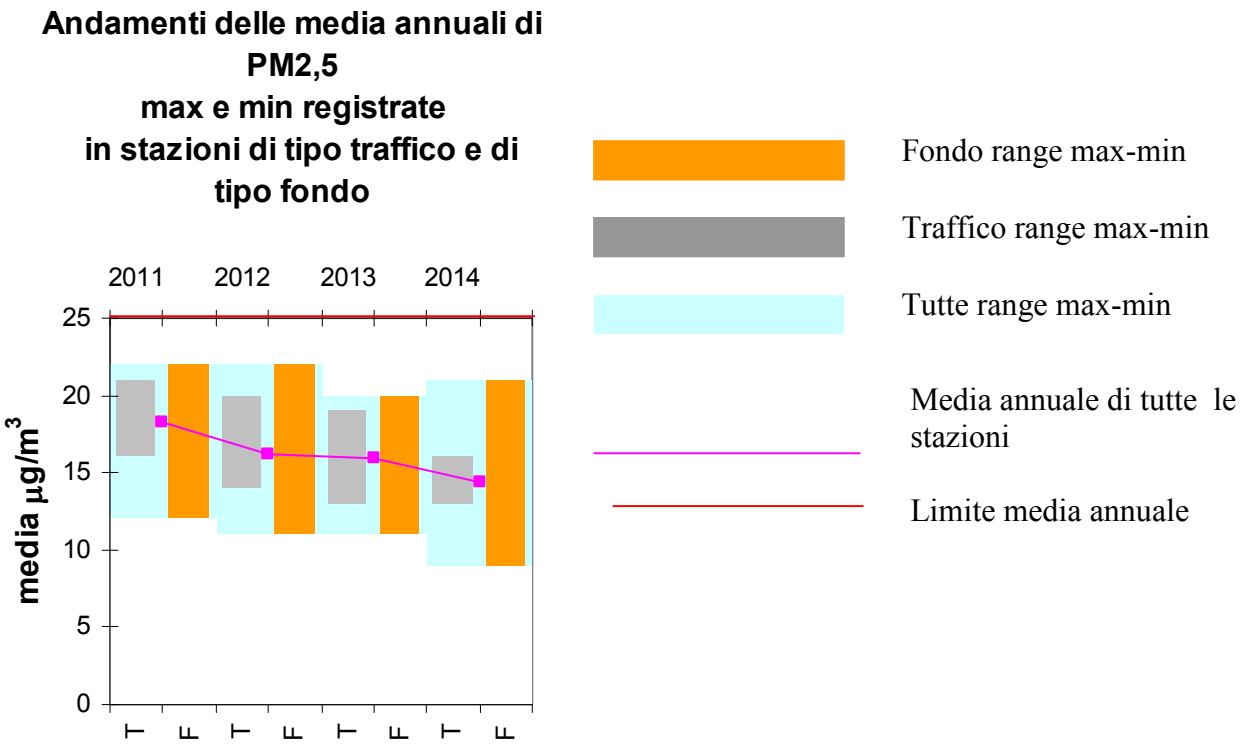
Grafico 4.1.9. PM2.5 - Medie annuali - Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.



* La serie di PO-Ferrucci del 2014 non è valida perché non è stata raggiunta l'efficienza del 90%. In dato è riportato a scopo conoscitivo

Si riporta in grafico l'andamento pluriennale delle medie annuali di PM2,5 dal 2011 al 2014, conteggiate su tutte le stazioni di rete regionale attive(linea rosa continua in figura) e l'intervallo di variazione massimo e minimo delle medie per tipologia di stazione (traffico e fondo) (barre verticali). E' evidente una leggera diminuzione della media delle medie annuali ed anche il pieno rispetto del valore limite per tutte le stazioni da quando è cominciato il monitoraggio.

Grafico 4.1.10. PM2.5 – Andamenti della massima e minima media annuale dal 2007 al 2014 per tipologia di stazione.



4.2. NO_2 e NOx

Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2014 sono stati confrontati con i valori limite di legge (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.) che per L'NO_2 corrispondono al numero delle medie orarie con concentrazione superiore a 200 µg/m^3 e alla media annuale, mentre per l'NOx corrisponde alla media annuale.

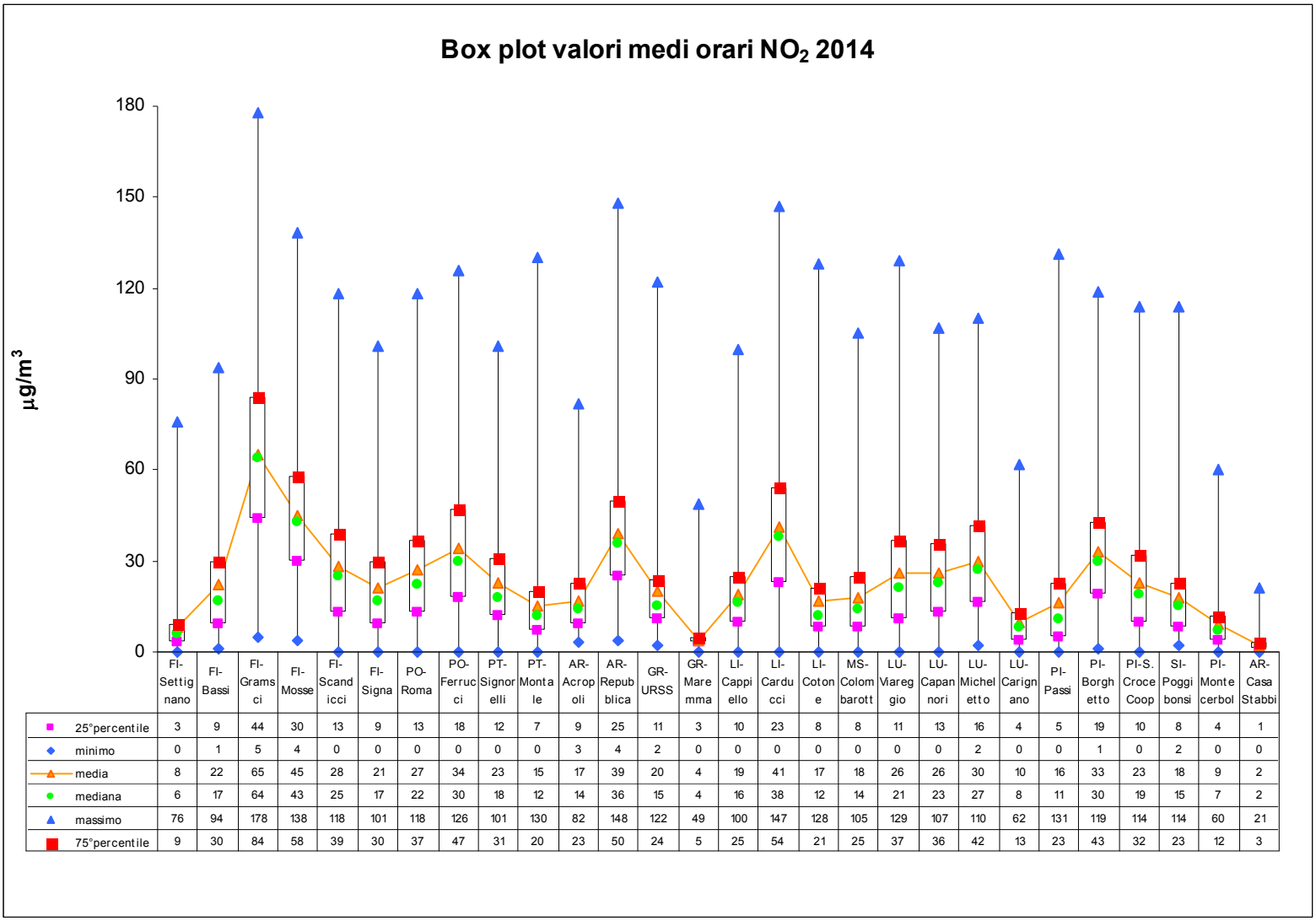
Tabella 4.2.1. NO_2 - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2014.

Zona	Class. Zona	Class. Stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	N° medie orarie > 200 µg/m^3	V.L.	Media annuale (µg/m^3)	V.L.
Aggl. Firenze	S	F	FI	Firenze	FI-Settignano	0	18	8	40 µg/m^3
	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	0		22	
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	0		65	
	U	T	FI	Firenze	FI-Mosse	0		45	
	U	F	FI	Scandicci	FI-Scandicci	0		28	
	U	F	FI	Signa	FI-Signa	0		21	
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	0		27	
	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	0		34	
	U	F	PT	Pistoia	PT-Signorelli	0		23	
	S	F	PT	Montale	PT-Montale	0		15	
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	F	AR	Arezzo	AR-Acropoli	0		17	
	U	T	AR	Arezzo	AR-Repubblica	0		39	
Zona costiera	U	F	GR	Grosseto	GR-URSS	0		20	
	R	F	GR	Grosseto	GR-Maremma	0		4	
	U	F	LI	Livorno	LI-Cappiello	0		19	
	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	0		41	
	S	I	LI	Piombino	Li-Cotone	0		17	
	U	F	MS	Carrara	MS-Colombarotto	0		18	
	U	F	LU	Viareggio	LU-Viareggio	0		26	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Capannori	LU-Capannori	0		26	
	U	T	LU	Lucca	LU-Micheletto	0		30	
	R	F	LU	Lucca	LU-Carignano	0		10	
	U	F	PI	Pisa	PI-Passi	0		16	
	U	t	PI	Pisa	PI-Borghetto	0		33	
	S	F/I	PI	Santa Croce sull'Arno	PI-Santa Croce Coop	0		23	
Zona collinare e montana	U	F	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	0		18	
	S	F/I	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	0		9	
	R reg	F	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	0		2	

Figura 4.2.1. Media annuale di NO_2 [µg/m^3]

Da una prima analisi dei valori di concentrazione di Biossido di azoto registrati dalle stazioni di Rete Regionale, si evince che il limite sulla media annuale di NO_2, è stato superato soltanto presso le due stazioni di tipo urbane traffico del comune di Firenze ed in quella di Livorno. La concentrazione media oraria di 200 $\mu g/m^3$, altro parametro di normativa, non è stata raggiunta invece in nessuna stazione nel 2014.
E' stato elaborato quindi il grafico box plot ottenuto calcolando alcune statistiche di base (media, mediana, percentili) sulle concentrazioni medie orarie di NO_2 per le stazioni di rete regionale.

Grafico 4.2.1. Box plot dei valori medi orari di NO_2 [$\mu g/m^3$]



	FI-Settignano	FI-Bassi	FI-Gramsci	FI-Mosse	FI-Scandicci	FI-Signa	PO-Roma	PO-Ferrucci	PT-Signorelli	PT-Montale	AR-Acropoli	AR-Repubblica	GR-URSS	GR-Maremma	LI-Cappiello	LI-Carducci	LI-Coton e	MS-Colombarott	LU-Maregg io	LU-Capanori	LU-Michelet to	LU-Carignano	PI-Passi	PI-Borghetto	PI-S. Croce Coop	SI-Poggibonsi	PI-Montecerbol	AR-Casa Stabbi
25°percentile	3	9	44	30	13	9	13	18	12	7	9	25	11	3	10	23	8	8	11	13	16	4	5	19	10	8	4	1
minimo	0	1	5	4	0	0	0	0	0	0	3	4	2	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	1	0	2	0	0
media	8	22	65	45	28	21	27	34	23	15	17	39	20	4	19	41	17	18	26	26	30	10	16	33	23	18	9	2
mediana	6	17	64	43	25	17	22	30	18	12	14	36	15	4	16	38	12	14	21	23	27	8	11	30	19	15	7	2
massimo	76	94	178	138	118	101	118	126	101	130	82	148	122	49	100	147	128	105	129	107	110	62	131	119	114	114	60	21
75°percentile	9	30	84	58	39	30	37	47	31	20	23	50	24	5	25	54	21	25	37	36	42	13	23	43	32	23	12	3

Il grafico mostra che per tutte le stazioni di tipo fondo il valore corrispondente al 75° percentile è inferiore a 40 $\mu g/m^3$ (limite per la media annuale), quindi più di tre quarti dei valori orari registrati sono stati inferiori a tale concentrazione.
Per tutte le stazioni di traffico invece il valore relativo al 75° percentile è superiore a 40 $\mu g/m^3$ ed i valori sono spostati verso concentrazioni mediamente meno contenute.

Tabella 4.2.2. Biossido di azoto – Medie annuali - Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Class. Zona	Class. Stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Medie annuali V.L. = 40 μg/m^3							
						2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Agglomerato Firenze	S	F	FI	Firenze	FI-Settignano	16	16	16	13	13	14	10	8
	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	46	50	45	34	38	30	23	22
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	83	92	98	102	103	82	62	65
	U	T	FI	Firenze	FI-Mosse	67	68	*	87	67	67	59	45
	U	F	FI	Scandicci	FI-Scandicci	44	40	38	34	33	33	29	28
	U	F	FI	Signa	FI-Signa	-	-	-	-	-	-	-	21
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	-	36	33	30	32	36	33	27
	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	*	*	45	48	*	*	27	34
	U	F	PT	Pistoia	PT-Signorelli	23	27	30	26	26	25	25	23
	S	F	PT	Montale	PT-Montale	24	21	24	26	20	17	18	15
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	F	AR	Arezzo	AR-Acropoli	20	24	22	22	25	24	20	17
	U	T	AR	Arezzo	AR-Repubblica	46	50	46	45	48	44	39	39
Zona costiera	U	F	GR	Grosseto	GR-URSS	*	21	22	20	19	20	20	20
	R	F	GR	Grosseto	GR-Maremma	-	-	-	5	3	5	5	4
	U	F	LI	Livorno	LI-Cappiello	24	21	*	-	*	26	29	19
	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	49	53	56	44	48	60	50	41
	S	I	LI	Piombino	Li-Cotone	23	24	24	19	18	17	16	17
	U	F	MS	Carrara	MS-Colombarotto	-	21	27	34	24	*	20	18
	U	F	LU	Viareggio	LU-Viareggio	60	50	37	32	32	38	26	26
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Capannori	LU-Capannori	47	41	43	32	35	38	27	26
	U	T	LU	Lucca	LU-Micheletto	-	-	-	35	35	37	30	30
	R	F	LU	Lucca	LU-Carignano	-	-	-	-	*	14	13	10
	U	F	PI	Pisa	PI-Passi	22	21	20	19	21	21	20	16
	U	T	PI	Pisa	PI-Borghetto	40	36	39	39	43	37	36	33
	S	F/I	PI	Santa Croce sull'Arno	PI-Santa Croce Coop	29	25	29	29	25	28	28	23
Zona Collinare e montana	S	F/I	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	-	-	-	-	-	*	5	9
	U	F	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	-	-	-	-	21	19	20	18
	R reg	F	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	6	7	7	6	5	5	3	2
Media rete regionale 2014													23

* efficienza minore del 90%

\- parametro non attivo

Da una prima analisi dei valori di concentrazione di Biossido di azoto registrati dalle stazioni di Rete Regionale, si evince che anche le concentrazioni medie annue sono

diminuite, rispetto ai livelli degli anni precedenti. Dal 2013 al 2014 i valori delle medie registrate sono diminuiti del 9%, con il limite sulla media annuale di NO_2, che è stato superato presso le medesime tre stazioni presso le quali il non rispetto del limite si era verificato l'anno precedente.

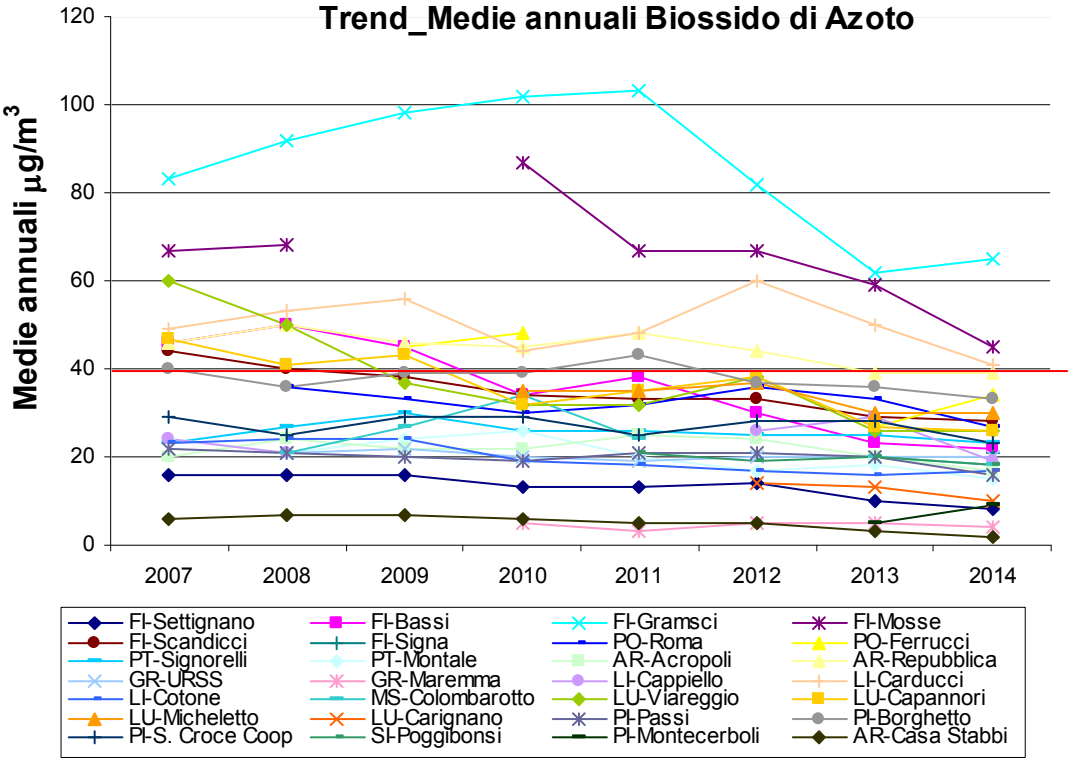
Per quanto riguarda le tre stazioni presso le quali si è verificato il non rispetto del limite:

- presso la stazione di Fi-Gramsci (urbana traffico del comune di Firenze) il valore medio annuale si mantiene ancora a valori molto alti, con media superiore al limite del 62.5% (+25 $\mu g/m^3$);

- presso FI-Mosse (urbana traffico del comune di Firenze) il valore medio annuale è nettamente diminuito nel triennio 2012-2013-2014, passando dal 67% (+27 $\mu g/m^3$) in eccesso nel 2012 rispetto al limite, al 47,5 %(+19 $\mu g/m^3$) in più del 2013, a soltanto il 12,5% di eccesso del 2014 (+5 $\mu g/m^3$);

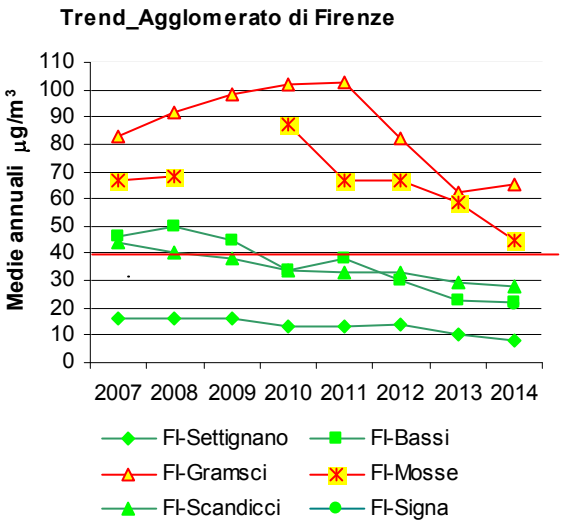
- presso la stazione di LI-Carducci (urbana traffico del comune di Livorno), il limite nel 2014 è stato superato soltanto del 2,5% (+1 $\mu g/m^3$), mentre nel 2013 del 25% (+10 $\mu g/m^3$) e nel 2012 era stato superato del 50% (+20 $\mu g/m^3$).

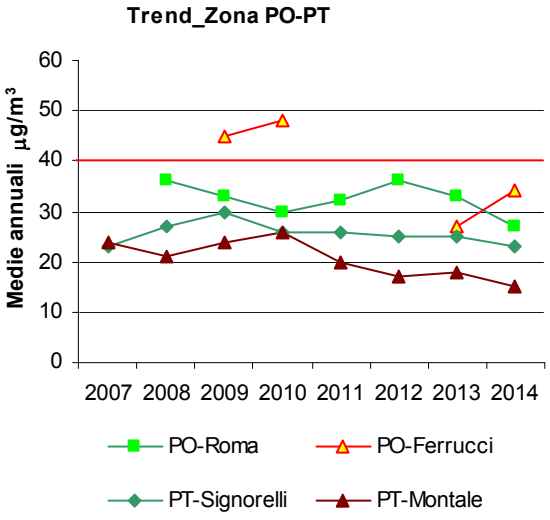
Grafico 4.2.2.NO_2 - Medie annuali - Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.

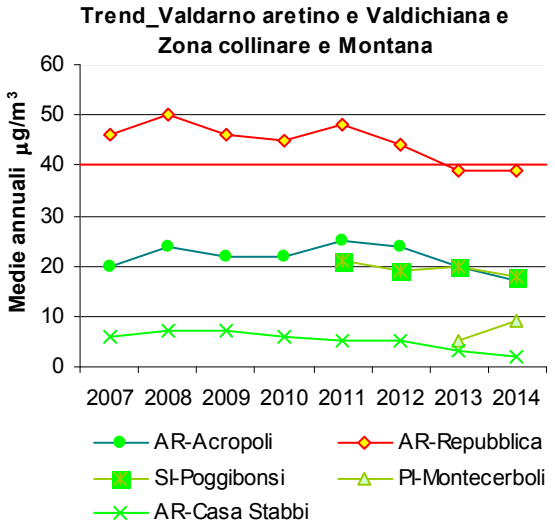


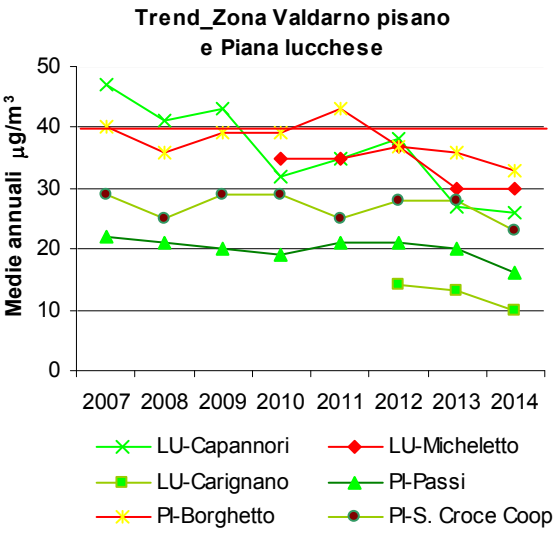
Si riportano di seguito i grafici relativi agli andamenti delle medie annuali di NO_2 dal 2007 al 2014 per ogni stazione di rete regionale, suddivisi per zone.

Grafico 4.2.3.NO_2 - Medie annuali - Andamenti 2007-2014 per zone.









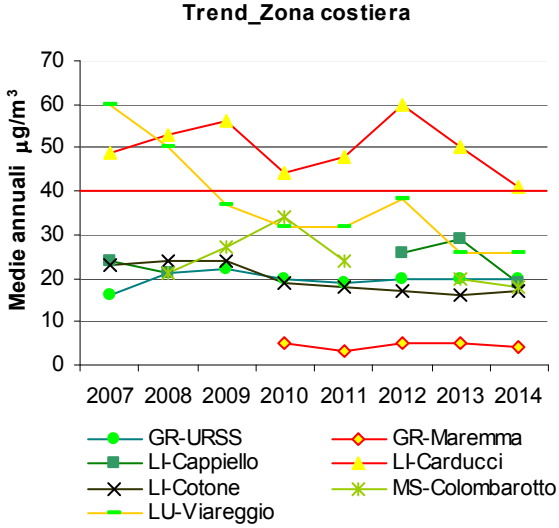
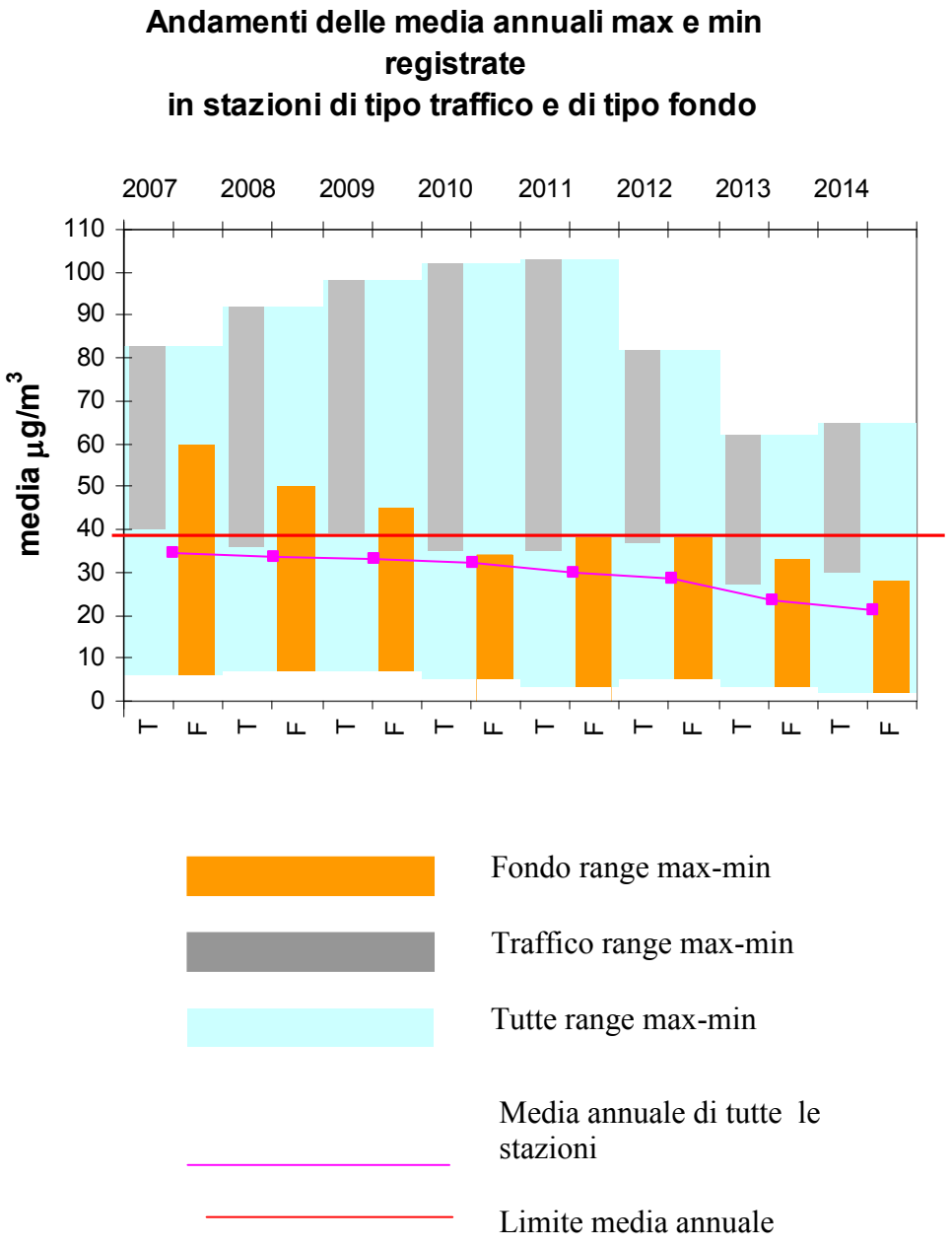


Grafico 4.2.4. NO_2 – Andamenti della concentrazione media annuale dal 2007 al 2014 per tipologia di stazione.



Questo grafico mostra la differenza netta di valori di concentrazioni di biossido di azoto misurata presso i siti di fondo e presso i siti di traffico. Presso questi ultimi le barre grigie mostrano come le medie siano caratterizzate tutte da valori elevati, con minimi nell'intorno di 30 µg/m^3 e una tendenza alla diminuzione dei valori massimi.

Tabella 4.2.3. NOx - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2014.

Zona	**Class. Zona**	**Class. Stazione**	**Prov.**	**Comune**	**Nome stazione**	Media annuale ($\mu g/m^3$)	Valore limite ($\mu g/m^3$)
Zona collinare e montana	R reg	F	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	4	30

Questo indicatore viene calcolato solo per le stazioni che rispettano i parametri di rappresentatività per la protezione della vegetazione. In Toscana l'unica stazione che rispetta il criterio è la rurale fondo di Chitignano, presso la quale i valori di NOx sono costantemente a livelli molto inferiori al valore limite

4.3. CO

Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2014 sono stati confrontati con i valori limite di legge (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.) che per il CO corrisponde alla media massima giornaliera calcolata su 8 ore che deve essere minore di 10 mg/m^3.

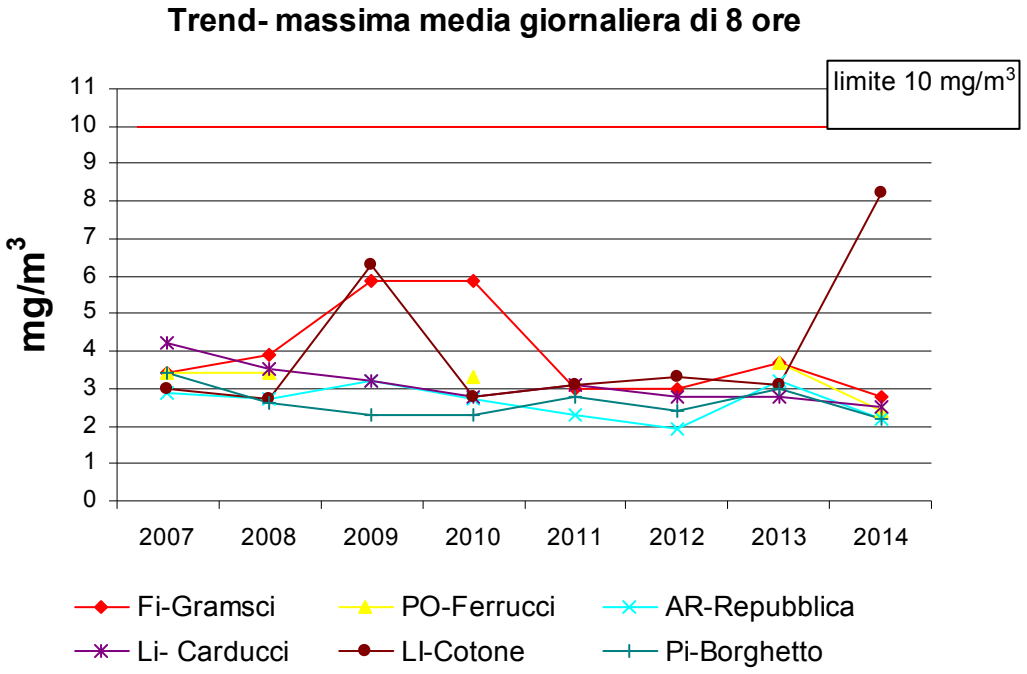
Tabella 4.3.1. CO - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2014.

Zona	Class. Zona	Class. Stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Anno 2014 Media massima giornaliera calcolata su 8 ore (mg/m^3)	V.L.
Agglomerato Firenze	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	2.8	**10 mg/m^3**
Zona Prato Pistoia	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	2.4	
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	T	AR	Arezzo	AR-Repubblica	2.2	
Zona costiera	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	2.5	
	S	I	LI	Piombino	LI-Cotone	8.2	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	T	PI	Pisa	PI-Borghetto	2.2	

Tabella 4.3.2. Ossido di carbonio – Massima media giornaliera su 8 ore _ Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Class. Zona	Class. Stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media massima giornaliera calcolata su 8 ore (mg/m^3) V.L. (10 mg/m^3)							
						2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Agglomerato Firenze	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	3,4	3,9	5,9	5,9	3,0	3,0	3,7	2,8
Zona Prato Pistoia	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	3,4	3,4	*	3,3	*	*	3,7	2,4
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	T	AR	Arezzo	AR-Repubblica	2,9	2,7	3,2	2,7	2,3	1,9	3,2	2,2
Zona costiera	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	4,2	3,5	3,2	2,8	3,1	2,8	2,8	2,5
	S	I	LI	Piombino	LI-Cotone	3,0	2,7	6,3	2,8	3,1	3,3	3,1	8,2
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	T	PI	Pisa	PI-Borghetto	3,4	2,6	2,3	2,3	2,8	2,4	3,0	2,2

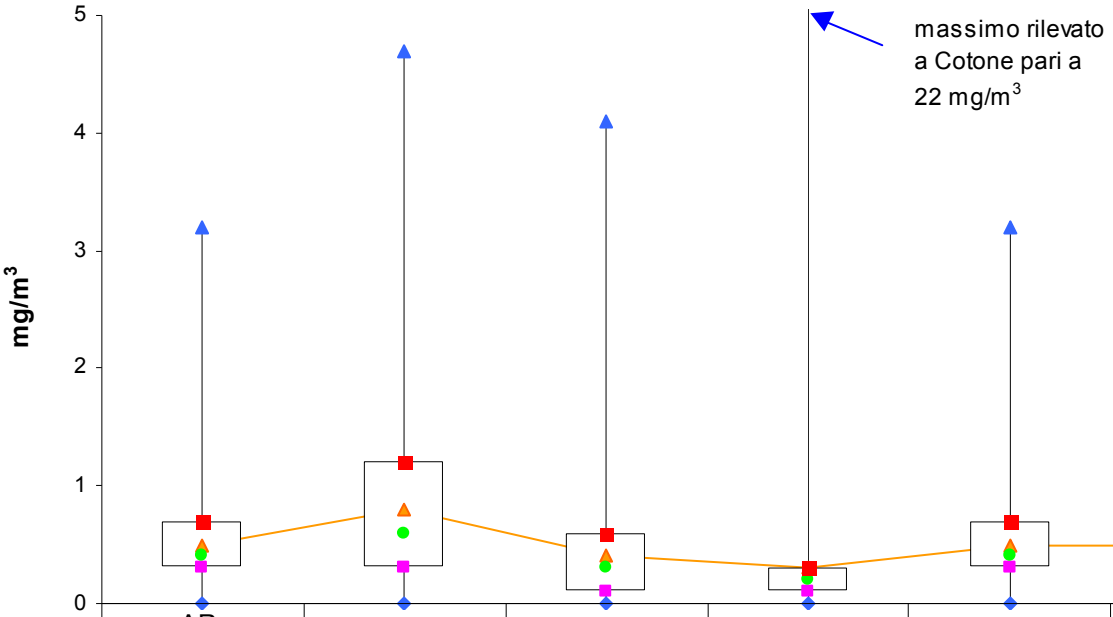
Grafico 4.3.1. Ossido di carbonio – Massima media giornaliera su 8 ore _ Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.



Come negli ultimi anni la massima media giornaliera su 8 ore si è mantenuta in tutte la stazioni di Rete Regionale ben al di sotto dei parametri di normativa. E' stato registrato un unico picco pari all'80% del limite, presso la stazione periferica industriale di Piombino, si tratta però di un evento singolo ed isolato verificatosi a gennaio 2014.

E’ stato elaborato il grafico relativo ai valori orari di monossido di carbonio registrati presso le stazioni di RR, che riporta in grafico la distribuzione delle concentrazioni medie orarie di CO nei quattro quartili.
Il grafico mostra che le concentrazioni sono state inferiori a 1 mg/m^3 per più di tre quarti delle ore (con eccezione di FI-Gramsci che ha il 75° percentile pari a 1,2 mg/m^3). Inoltre sono completamente assenti valori di concentrazione media oraria superiore al 50% del valore limite come media annuale in tutte le stazioni di traffico. Per la stazione industriale di Cotone, il valore massimo orario di 22 mg/m^3 rappresenta un picco isolato, infatti in valore del 99,9° percentile è pari a 5,8 mg/m^3 ed il 99,8° percentile è pari a 4,2 mg/m^3.

Grafico 4.3.2. Ossido di carbonio – Box plot dei valori medi orari_ Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.



	AR-REPUBBLICA	FI-GRAMSCI	LI-CARDUCCI	LI-COTONE	PI-BORGHETTO	PO-FERRUCCI
25° percentile	0,3	0,3	0,1	0,1	0,3	0,3
minimo	0	0	0	0	0	0
media	0,5	0,8	0,4	0,3	0,5	0,5
mediana	0,4	0,6	0,3	0,2	0,4	0,4
massimo	3,2	4,7	4,1	22	3,2	2,6
75° percentile	0,7	1,2	0,6	0,3	0,7	0,6

4.4. SO_2 e H_2S

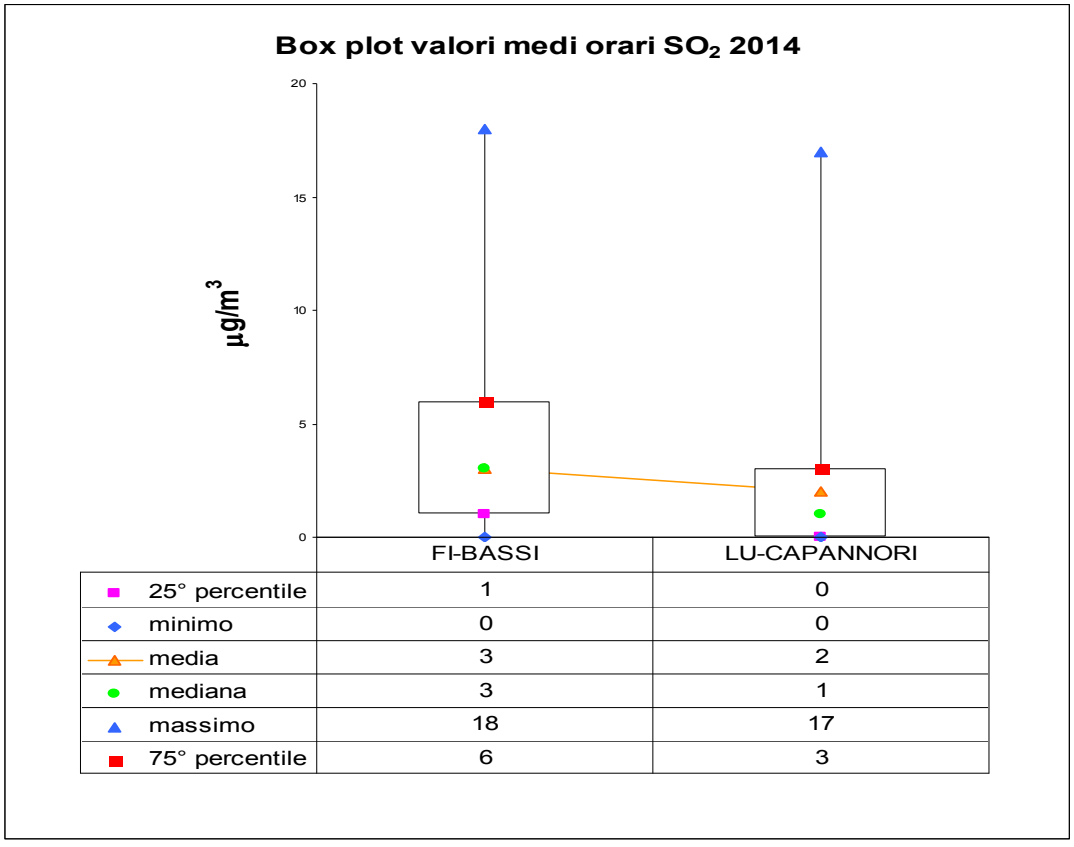
Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2014 sono stati confrontati con i valori limite di legge (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.) che per l' **SO_2** corrisponde al numero di superamenti della media massima giornaliera di 125 µg/m^3 e della massima media oraria di 350 µg/m^3.

Tabella 4.4.1. SO_2 - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2014.

Zona	Class. Zona	Class. stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	N° medie orarie > 350 µg/m^3	V.L.	N° medie giornaliere > 125 µg/m^3	V.L.
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	0 (max 18)	24	0 (max 13)	3
Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Capannori	LU-Capannori	0 (max 17)		0 (max 9)	

Il biossido di zolfo non rappresenta un problema per la qualità dell'aria in Toscana, si continua infatti cautelativamente a rilevarne le concentrazioni solo in alcuni siti in cui gli indicatori indicano che le soglie sono ampiamente rispettate, infatti già da diversi anni non viene registrato alcun superamento delle soglie imposte dalla normativa in nessuno dei siti di rilevamento.

Grafico 4.4.1. Biossido di zolfo – Box plot dei valori medi orari_ Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.



	FI-BASSI	LU-CAPANNORI
25° percentile	1	0
minimo	0	0
media	3	2
mediana	3	1
massimo	18	17
75° percentile	6	3

Tabella 4.4.2. SO_2 - Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Class. Zona	Class. stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Numero superamenti massima media oraria 350 µg/m^3							
						Valore Limite= 24 superamenti							
						2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Agglomerato Firenze	**U**	**F**	**FI**	**Firenze**	FI-Bassi	0	0	0	0	0	0	*	0
Valdarno pisano e Piana lucchese	**U**	**F**	**LU**	**Capannori**	LU-Capannori	-	-	-	-	-	*	0	0
Zona	**Class. Zona**	**Class. stazione**	**Prov.**	**Comune**	**Nome stazione**	Numero superamenti media giornaliera di 125 µg/m^3							
						Valore Limite= 3 superamenti							
						2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Agglomerato Firenze	**U**	**F**	**FI**	**Firenze**	FI-Bassi	0	0	0	0	0	0	*	0
Valdarno pisano e Piana lucchese	**U**	**F**	**LU**	**Capannori**	LU-Capannori	-	-	-	-	-	*	0	0

Nelle stazioni di tipo fondo industriale situate nei comuni di Santa Croce e Pomarance viene monitorato l'H_2S, parametro per il quale la normativa europea e quella nazionale non stabiliscono valori limite, soglie di allarme e/o valori obiettivo di qualità dell'aria.
In mancanza di riferimenti normativi è una prassi consolidata, a livello nazionale ed internazionale, riferirsi ai valori guida indicati dalla OMS-WHO che riporta la tabella seguente:

Tabella 4.4.3. H_2S _ valori di riferimento indicati dalla OMS-WHO.

Riferimento WHO Guidelines (2000) per la tutela della salute	Media giornaliera di 150 µg/m^3
Riferimento WHO Guidelines (1999) come soglia olfattiva in corrispondenza della quale quasi la totalità dei soggetti ha percezione dell'odore	7 µg/m^3

Tabella 4.4.4. H_2S _ Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2014.

Zona	Class. Zona	Class. stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale (µg/m^3)	Massima media giornaliera (µg/m^3)	Massima media oraria (µg/m^3)
Zona del Valdarno pisano e piana lucchese	S	F I	Pisa	Santa Croce sull'Arno	PI-SantaCroce	1	5	33
Zona collinare e montana	S	F I	Pisa	Pomarance	PI-Montecerboli	7	36	111

Tabella 4.4.5. H_2S Medie annuali _Trend 2007-2014

Zona	Class. Zona	Class. stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale (µg/m^3)							
						2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Zona del Valdarno pisano e piana lucchese	S	F I	Pisa	Santa Croce sull'Arno	PI-SantaCroce	1	1	1	1	1	1	1	1
Zona collinare e montana	S	F I	Pisa	Pomarance	PI-Montecerboli	12	8	5	6	5	6	6	7

Tabella 4.4.6. H_2S Medie massime giornaliere registrate_Trend 2007-2014

Zona	Class. Zona	Class. stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Massima media giornaliera (µg/m^3)							
						2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Zona del Valdarno pisano e piana lucchese	S	F I	Pisa	Santa Croce sull'Arno	PI-SantaCroce	4	5	6	4	6	5	7	5
Zona collinare e montana	S	F I	Pisa	Pomarance	PI-Montecerboli	68	32	24	41	47	26	47	36

Tabella 4.4.7. H_2S Massime medie orarie_Trend 2007-2014

Zona	Class. Zona	Class. stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Massima media oraria (µg/m^3)							
						2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Zona del Valdarno pisano e piana lucchese	S	F I	Pisa	Santa Croce sull'Arno	PI-SantaCroce	29	32	42	29	38	28	26	33
Zona collinare e montana	S	F I	Pisa	Pomarance	PI-Montecerboli	203	136	66	157	225	146	205	111

Confrontando le medie massime giornaliere registrate nei due siti con il limite dell' OMS-WHO si nota che i valori registrati presso le stazioni della rete regionale sono ampiamente inferiori al riferimento anche presso la stazione di PI-Montecerboli dove non sono assenti picchi rilevanti di concentrazione di H_2S.

Grafico 4.4.2. Medie massime giornaliera ed oraria _Trend 2007-2014 per l'acido solfidrico.

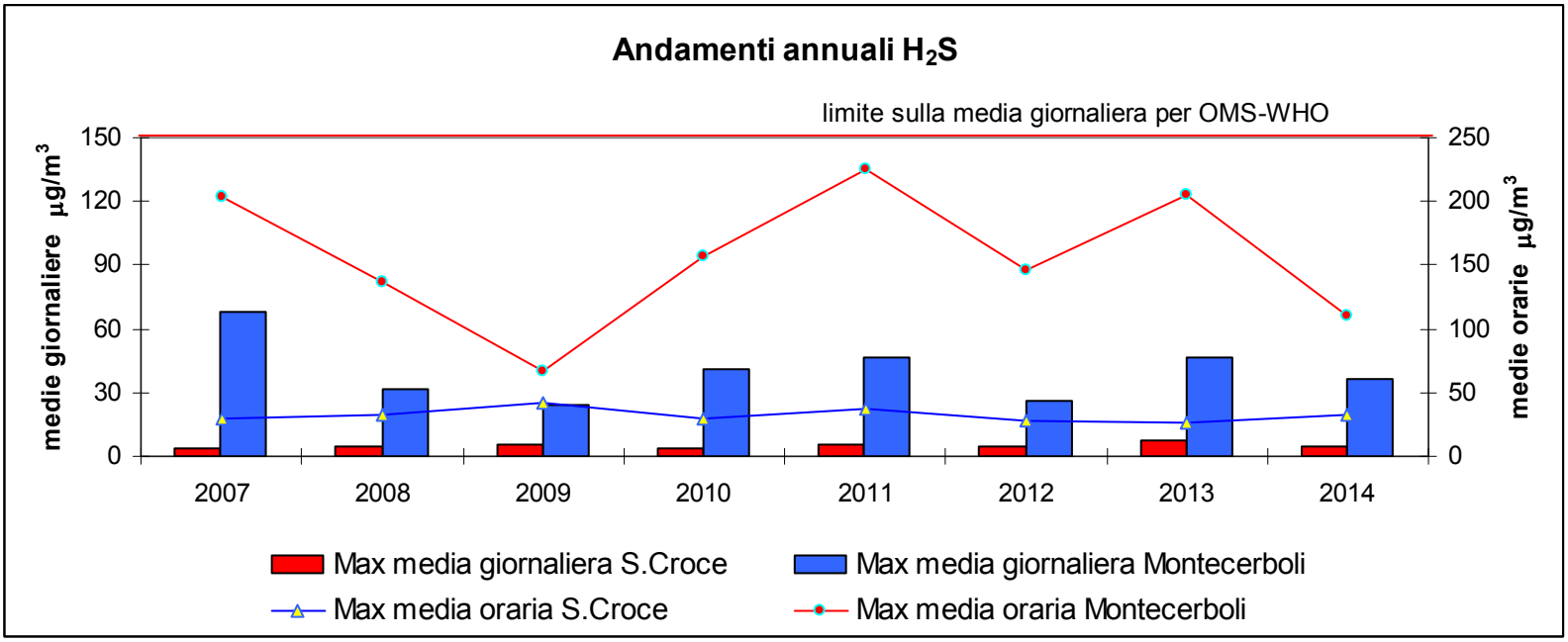
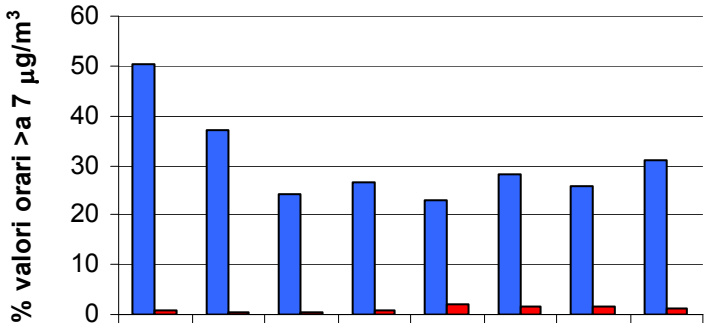


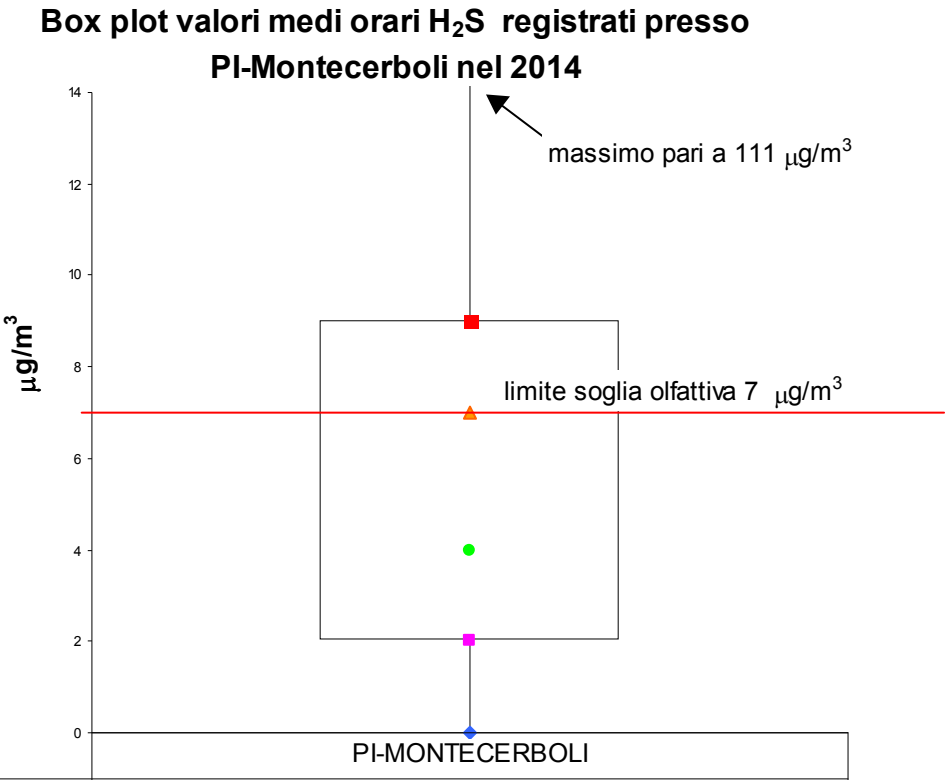
Grafico 4.4.3. H_2S _Percentuali orarie con valori sopra la soglia olfattiva_Trend 2007-2014



	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
PI-Montecerboli	50	37	24	27	23	28	26	31
PI-Santa Croce Coop	0,9	0,5	0,6	0,8	2,1	1,6	1,7	1,1

Il grafico mostra che:
-la zona rappresentata dalla stazione di PI-Santa Croce è stata caratterizzata negli ultimi 7 anni da valori di concentrazioni tali da non provocare un effettivo disagio alla popolazione locale, infatti il periodo di tempo in cui in la popolazione ha mediamente percepito un disagio olfattivo è stato pari all' 1 o al 2%;
-la popolazione della zona rappresentata dalla stazione di PI-Montecerboli è stata sottoposta a dei disagi di tipo olfattivo dal 2007 ad oggi, in quanto la percentuale di tempo in cui si è verificato un disagio olfattivo è stata sempre superiore al 25%.

Grafico 4.4.4. Box plot dei valori medi orari di H_2S registrati presso la stazione di Pomarance



	PI-MONTECERBOLI
25° percentile	2
minimo	0
media	7
mediana	4
massimo	111
75° percentile	9

Il grafico mostra come la media annuale dei valori registrati presso il sito di Pomarance sia pari al valore di riferimento per la molestia di tipo olfattivo che si trova circa a metà tra il 50° ed il 75° percentile.

4.5. Benzene

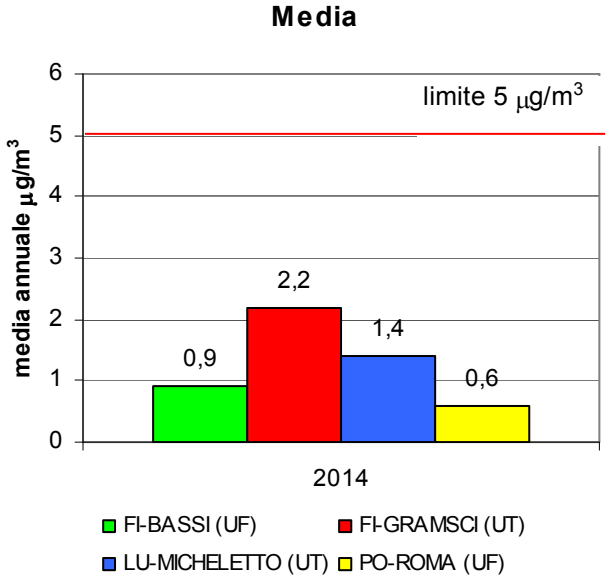
Il 2014 è stato il primo anno di monitoraggio in continuo del benzene presso 4 siti di Rete Regionale.
Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2014 sono stati confrontati con i valori limite di legge (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.) che per il Benzene corrisponde alla media annuale.

Tabella 4.5.1. Benzene - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2014.

Zona	Class. Zona	Class. stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale ($\mu g/m^3$)	V.L.
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	0.9	5 $\mu g/m^3$
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	2.2	
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	0.6	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	T	LU	Lucca	LU-Micheletto	1.4	

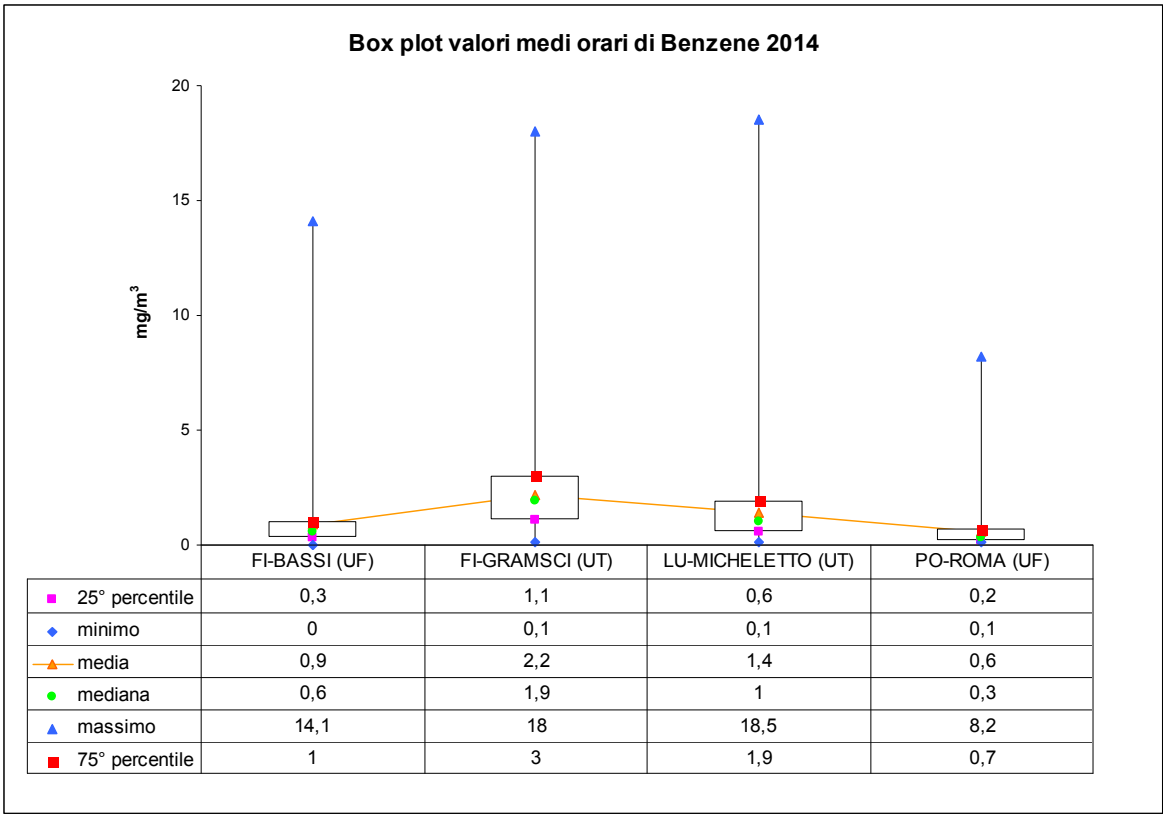
Presso le due stazioni di Firenze il monitoraggio è stato attivato il 7 aprile 2014, quindi sebbene le serie relative al 2014 siano valide dal punto di vista della copertura e dell'efficienza %, le medie annuali di FI-Bassi e di FI-Gramsci potrebbero sottostimare l'effettiva concentrazione annuale.

Grafico 4.5.1. Benzene_ valori delle medie annuali registrate nel 2014.



In ogni caso i valori di concentrazione registrati presso i due siti di traffico e presso i due siti di fondo mostrano che i livelli di benzene sono nettamente inferiori ai limiti normativi. Presso le due stazioni di traffico i valori medi annuali sono risultati superiori, come ci si aspettava, ai valori medi dei due siti di fondo.

Grafico 4.5.2. Box plot dei valori medi orari di Benzene registrati nel 2014.



	FI-BASSI (UF)	FI-GRAMSCI (UT)	LU-MICHELETTO (UT)	PO-ROMA (UF)
25° percentile	0,3	1,1	0,6	0,2
minimo	0	0,1	0,1	0,1
media	0,9	2,2	1,4	0,6
mediana	0,6	1,9	1	0,3
massimo	14,1	18	18,5	8,2
75° percentile	1	3	1,9	0,7

4.6. Ozono

Gli indicatori elaborati sui dati di ozono misurati sono stati confrontati con i parametri indicati dalla normativa (allegati VII e VIII del D.Lgs.155/2010 e s.m.i.):
- valore obiettivo per la protezione della salute umana -N° medie massime giornaliere di 8 ore superiori a 120 µg/m^3 , l'indicatore è dato dalla media dei valori degli ultimi tre anni;
- valore obiettivo per la protezione della vegetazione AOT40 - somma della differenza tra le concentrazioni orarie superiori a 80 µg/m^3 e 80 µg/m^3 tra maggio e luglio, rilevate ogni giorno tra le 8.00 e le 20.00, l'indicatore è dato dalla media dei valori degli ultimi cinque anni;
- superamenti della soglia di informazione pari alla media oraria di 180 µg/m^3;
- superamenti della soglia di allarme pari alla media oraria di 240 µg/m^3 .

Tabella 4.6.1. O_3 - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2014.

Zona	Classificazione zona	Provincia	Comune	Nome stazione	N° medie su 8 ore massime giornaliere >120 µg/m^3			AOT40 Maggio/Luglio		
					2014	Media 2012-2013-2014	Valore obiettivo per la protezione della salute umana	2014	Media 2010-2014	Valore obiettivo per la protezione della vegetazione (µg/m^{3}h)
Agg. Firenze	S	FI	Firenze	FI-Settignano	18	36	**25 superamenti** come media su 3 anni	19843	21693	**18000 come media su 5 anni**
	U	FI	Signa	FI-Signa	17	-[7]		21481	-[8]	
Zona pianure interne	S	PT	Montale	PT-Montale	16	22		18148	22585	
	S	AR	Arezzo	AR-Acropoli	16	30		20498	19952	
Zona pianure costiere	R	GR	Grosseto	GR-Maremma	15	28		20973	20830	
	S	LU	Lucca	LU-Carignano	18	34		22462	22420	
	S	PI	Pisa	PI-Passi	2	13		8197	14177	
	S	PI	Sanra Croce sull'Arno	PI-Santacroce	2	4		8084	8249	
Zona Collinare Montana	RF	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	24	32		24084	19429	
	S	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	19	49		23683	28747	

[7] Non disponibili 2 serie su 3, necessarie per calcolare l'indicatore
[8] Non disponibili 3 serie su 5, necessarie per calcolare l'indicatore

Figura 4.6.1. Ozono ***Indicatore per la protezione della salute umana (media 2012-2014)***

Presso il 66% dei siti non è stato rispettato il limite per la protezione della popolazione e presso il 78% non è stato rispettato il limite per la protezione della vegetazione, confermando la criticità di questo parametro.
Per quanto riguarda le soglie di informazione e di allarme, nel corso del 2014 si sono verificati soltanto tre superamenti della soglia di 180 µg/m^3 presso la stazione di FI-Signa.

Tabella 4.6.2. O_3 – Valore obiettivo per la protezione della salute umana_ Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Classificazione zona	Provincia	Comune	Nome stazione	N° medie su 8 ore massime giornaliere >120 µg/m^3 Valore obiettivo per la protezione della salute umana limite 25 superamenti come media di tre anni					
					media 2007-2009	media 2008-2010	media 2009-2011	media 2010-2012	media 2011-2013	media 2012-2014
Agglomerato Firenze	S	FI	Firenze	FI-Settignano	59	42	41	43	43	36
	U	FI	Signa	FI-Signa	-	-	-	-	-	-
Zona pianure interne	S	PT	Montale	PT-Montale	52	60	58	47	33	22
	S	AR	Arezzo	AR-Acropoli	16	11	8	32	37	30
Zona pianure costiere	R	GR	Grosseto	GR-Maremma	5	12	13	25	26	28
	S	LU	Lucca	LU-Carignano	38	24	30	36	43	34
	S	PI	Pisa	PI-Passi	14	12	9	9	16	13
	S	PI	Sanra Croce sull'Arno	PI-Santacroce					5	4
Zona Collinare Montana	RF	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	17	11	21	40	41	32
	S	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	28	29	35	52	54	49

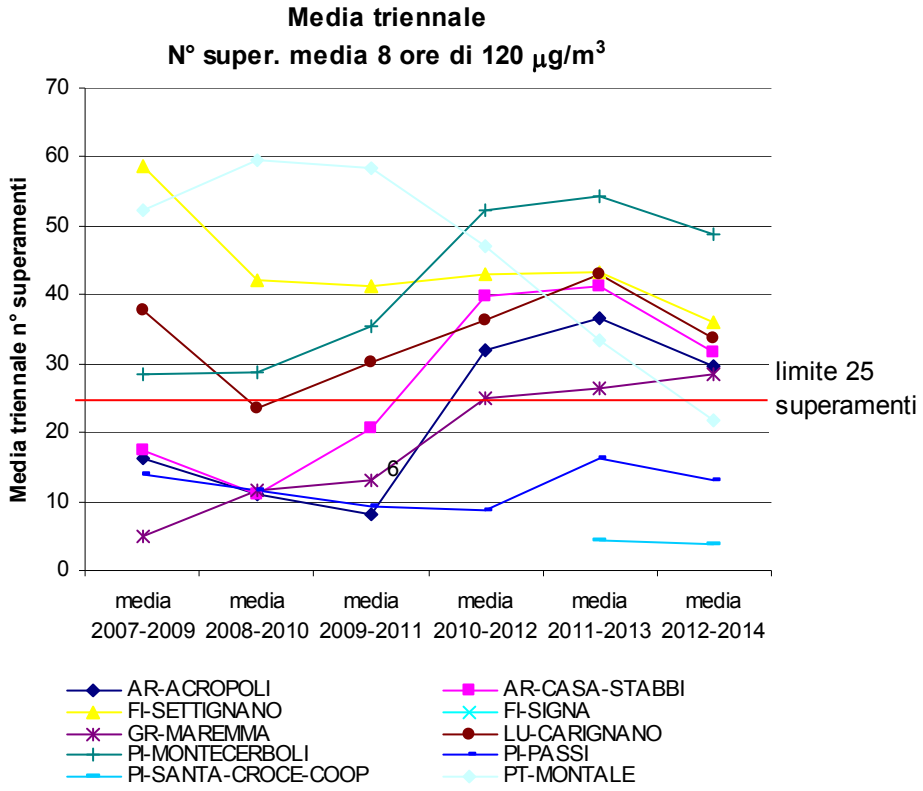
Tabella 4.6.3. O_3 - Valore obiettivo per la protezione della vegetazione_ Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.

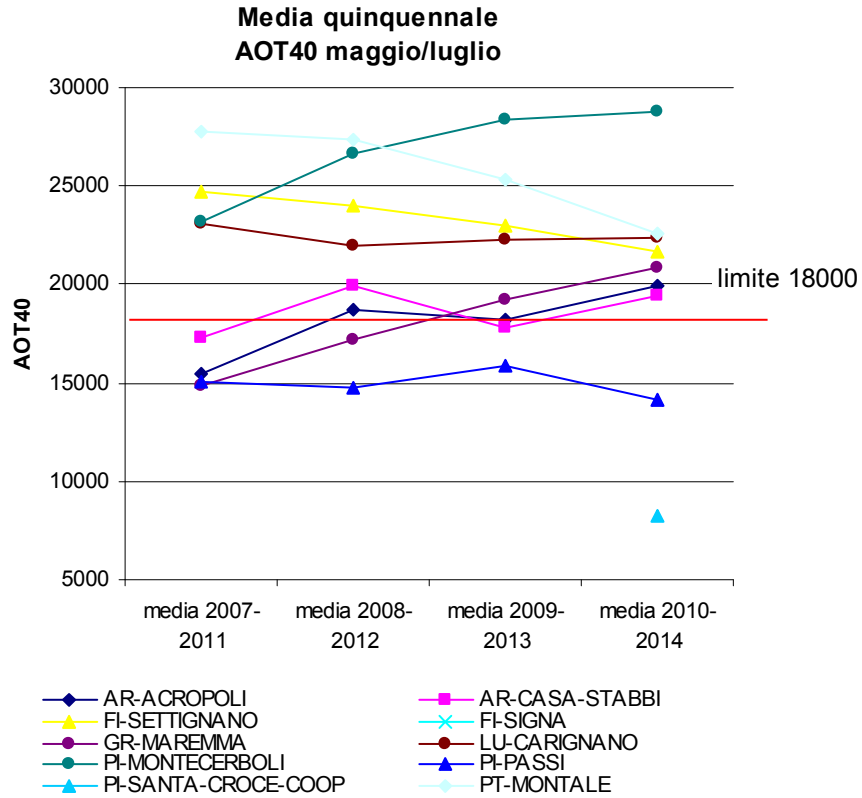
Zona	Classificazione zona	Provincia	Comune	Nome stazione	AOT40 Maggio/Luglio Valore obiettivo per la protezione della vegetazione (µg/m^{3}h) limite 18000 come media su 5 anni			
					media 2007-2011	media 2008-2012	media 2009-2013	media 2010-2014
Agglomerato Firenze	S	FI	Firenze	FI-Settignano	24736	24011	22938	21693
	U	FI	Signa	FI-Signa	-	-	-	-
Zona pianure interne	S	PT	Montale	PT-Montale	27715	27325	25352	22585
	S	AR	Arezzo	AR-Acropoli	15458	18749	18251	19952
Zona pianure costiere	R	GR	Grosseto	GR-Maremma	14857	17186	19254	20830
	S	LU	Lucca	LU-Carignano	23044	22020	22300	22420
	S	PI	Pisa	PI-Passi	15084	14792	15871	14177
	S	PI	Sanra Croce sull'Arno	PI-Santacroce	-	-	-	8249
Zona Collinare Montana	RF	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	17271	19945	17784	19429
	S	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	23214	26603	28371	28747

Dalle elaborazioni dei dati relativi alle concentrazioni di ozono registrati nel 2014 presso le 10 stazioni di rete Regionale, si evince che in media entrambi i parametri di riferimento sono diminuiti rispetto agli anni precedenti . Infatti la media triennale 2012-2014 del numero delle medie su 8 ore superiori a 120 $\mu g/m^3$ registrata dalle stazioni è inferiore del 16% rispetto alla media del 2011-2013 e la media quinquiennale dell'AOT40 calcolato sui valori orari da maggio a luglio è diminuita del 6%.

Nonostante ciò è confermata la criticità per questo inquinante, infatti nonostante le condizioni meteorologiche del 2014 che non siano state particolarmente favorevole alla formazione di ozono, entrambi i limiti normativi indicati dal D.Lgs.155/2010 non sono stati rispettati nella maggior parte delle stazioni di rete regionale.
Nel periodo da inizio maggio a fine settembre ARPAT, oltre alla pubblicazione quotidiana del bollettino regionale ozono, realizza con il Consorzio LAMMA giornalmente un bollettino che riporta le concentrazioni di ozono registrate in Toscana dalla Rete Regionale di rilevamento. Il bollettino riporta i livelli delle concentrazioni di ozono misurati il giorno precedente e fornisce un'indicazione sulla probabile tendenza della concentrazione di ozono, in base alle previsioni su alcuni parametri meteo che ne influenzano o meno l'accumulo.
In base ai livelli delle concentrazioni di ozono misurati il giorno precedente è possibile attribuire all'area di rappresentatività spaziale risultante per le stazioni uno specifico livello: livello nella norma, livello di attenzione e livello di allarme.
(http://www.lamma.rete.toscana.it/meteo/ozono)

Grafico 4.6.1. O_3 – Valore obiettivo per la protezione della salute umana e per la protezione della vegetazione_ Andamenti 2007-2014 per le stazioni di rete regionale.





5.CAMPAGNE DI MONITORAGGIO DISCONTINUE: benzo(a)pirene e metalli pesanti

Come descritto nella DGRT n.1025/2010, in alcune stazioni della rete regionale della Toscana è previsto il monitoraggio di idrocarburi policiclici aromatici, in particolare del benzo(a)pirene, e di metalli pesanti quali arsenico, nichel, cadmio e piombo.
Una volta che la strumentazione della rete regionale sarà completa, il benzo(a)pirene sarà monitorato in 7 siti mentre i metalli in 4, secondo quanto indicato in tabella 5.1

Tabella 5.1. Stazioni di rete regionale in cui è previsto il monitoraggio di B(a)P e metalli pesanti

Zona	Classificazione zona	Classificazione stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Parametri monitorati				
						B(a)P	*As*	*Ni*	*Cd*	*Pb*
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	x				
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	x	x	x	x	x
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma[(1)]	x				
Zona costiera	U	FI	PI	Livorno	LI-La Pira	x	x	x	x	
	S	I	LI	Piombino	LI-Cotone	x				
	U	F	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	x	x	x	x	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Lucca	LU-San Concordio[(2)]	x				
Zona collinare e montana	S	FI	PI	Pomarance	PI-Montecerboli [(2)]		x			

[(1)] Monitoraggio attivo da gennaio 2015
[(2)] Strumentazione in fase di installazione, il monitoraggio partirà nel corso del 2015

Le stazioni indicate in tabella sono dotate di strumentazione idonea al monitoraggio secondo quanto previsto dalle norme tecniche in vigore. A partire dal 2012 sono stati sostituiti i campionatori già in uso nella rete ed attrezzati i siti in cui il monitoraggio non era ancora attivo. Entro il 2015 tutte le stazioni saranno a regime.

Per le stazioni di FI- Bassi, FI-Gramsci e LI-Cotone il monitoraggio è stato già a regime nel 2014, mentre le stazioni di LI-Parco VIII Marzo e LI-La Pira sono state attivate nel corso del 2014. Per le ultime due nuove postazioni sono state utilizzate le vecchie stazioni di

monitoraggio di LI-Gobetti e LI-Giardini pubblici (rispettivamente Livorno e Piombino-ex rete provinciale di Livorno) che sono state ricollocate, per adeguare le postazioni a quanto previsto dalla normativa. In dettaglio, LI-Giardini pubblici (urbana traffico) collocata a Piombino in viale Unità d'Italia è stata trasferita il 06/04/2014 nella nuova postazione di LI-Parco VIII marzo (urbana fondo) e la stazione di LI-Gobetti (urbana industriale), collocata a Livorno è stata ricollocata il 29/09/2014 nel nuovo sito di LI-La Pira (urbana fondo). Il monitoraggio di B(a)P e metalli pesanti era già attivo nei due siti provinciali ed è stato quindi condotto per tutto il 2014, ma ogni serie di dati risulta effettuata in due siti differenti e non potranno pertanto essere elaborati gli indicatori previsti dalla norma per il confronto con i limiti.

Infine, nella stazione di PO-Roma il monitoraggio è stato attivato a partire da gennaio 2015 e per il sito di Lucca è in fase di installazione la stazione di monitoraggio che verrà nel corso del 2015 adeguatamente attrezzata.

Le campagne di monitoraggio di *benzo(a)pirene* e metalli pesanti (Cd, Ni, As, Pb) sono state gestite nel corso del 2014 dal Settore CRTQA - *Centro Regionale per la Tutela della Qualità dell'Aria* di ARPAT, con il supporto dei Laboratori dell'Area Vasta Centro e dell'Area vasta Costa per l'analisi dei campioni prelevati.

5.1.Benzo(a)pirene nel PM_{10}

La concentrazione atmosferica degli idrocarburi policiclici aromatici viene determinata su campioni di polvere, frazione PM_{10}, prelevati con cicli di campionamento di 24 ore, con le stesse modalità con cui avviene il campionamento per la determinazione della concentrazione atmosferica del PM_{10}.
I siti di monitoraggio sono stati quindi attrezzati per il prelievo di campioni di polveri, PM10, che in seguito al campionamento vengono trasferiti in laboratorio per la determinazione del banzo(a)pirene. Le analisi chimiche per la determinazione degli IPA sono state condotte presso i laboratori ARPAT di AVC con sede a Firenze e di AVL con sede a Livorno ed è stato utilizzato il metodo UNI EN 15549:2008 tecnica associata: gascromatografica con spettrometro di massa.

In tabella 5.1.1. è riportato il prospetto della percentuale di copertura temporale del monitoraggio nel 2014 per le stazioni già attrezzate, viene inoltre riportata la percentuale di copertura anche per i quattro trimestri dell'anno, per valutare l'omogeneità della distribuzione dei campioni durante l'anno.

Tabella 5.1.1. IPA 2014 - percentuale di copertura del monitoraggio

monitoraggio IPA percentuale di copertura temporale per i campionamenti 2014					
Stazione	I° trimestre	II° trimestre	III° trimestre	IV° trimestre	Anno 2014
FI-Bassi	79	91	88	73	**83**
FI-Gramsci	87	92	90	78	**87**
LI-Cotone	67	69	84	67	**72**
LI-Parco VIII Marzo[9]	---	77	73	61	**53**
LI-La Pira[10]	---	---	---	90	**23**
LI-Giardini (rete prov. LI)[11]	48	8	---	---	**14**
LI-Gobetti (rete prov. LI)[12]	52	80	61	---	**48**

Le campagne di monitoraggio di FI-Bassi, FI-Gramsci e LI-Cotone soddisfano i criteri previsti dall'allegato 1 del D.Lgs 155/2010 per il periodo minimo di copertura delle campagne di indagine nell'arco dell'anno (minimo 35%), inoltre i dati sono distribuiti in modo omogeneo nell'anno e quindi gli indicatori possono ritenersi rappresentativi.

[9] Sito regionale attivato il 9 aprile
[10] Sito regionale attivato il 29 settembre
[11] Sito disattivato il 6 aprile
[12] Sito disattivato il 28 settembre

Per Li-Parco VIII Marzo la percentuale di rendimento è superiore al 35%, ma il monitoraggio non è distribuito in modo omogeneo in quanto manca del tutto il primo trimestre poiché la stazione è stata attivata il 9 aprile, perciò la serie non è valida per le elaborazioni degli indicatori. Analogamente la serie di valori relativa alla stazione di LI-La Pira non è valida perché ha una copertura di monitoraggio inferiore al 35%, oltre a non essere distribuita omogeneamente nell'arco dell'anno.

Anche per le due stazioni provinciali di LI-Gobetti e LI-Giardini le serie non sono valide per le elaborazioni.
I risultati ottenuti dai dati delle campagne di indagine sono stati confrontati con il valore obiettivo per il benzo(a)pirene che corrisponde a 1.0 ng/m^3 come media annua, (Allegato XIII D.Lgs.155/2010 e s.m.i.).

Tabella 5.1.2 . Benzo(a)pirene - 2014. Elaborazione degli indicatori

Zona	Class. zona	Class. stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale 2014 (ng/m^3)	Valore obiettivo (ng/m^3)
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	Fi-Bassi	0.26	1.0
	U	T	FI	Firenze	Fi-Gramsci	0.58	
Zona costiera	S	I	LI	Piombino	LI-Cotone	0.33	

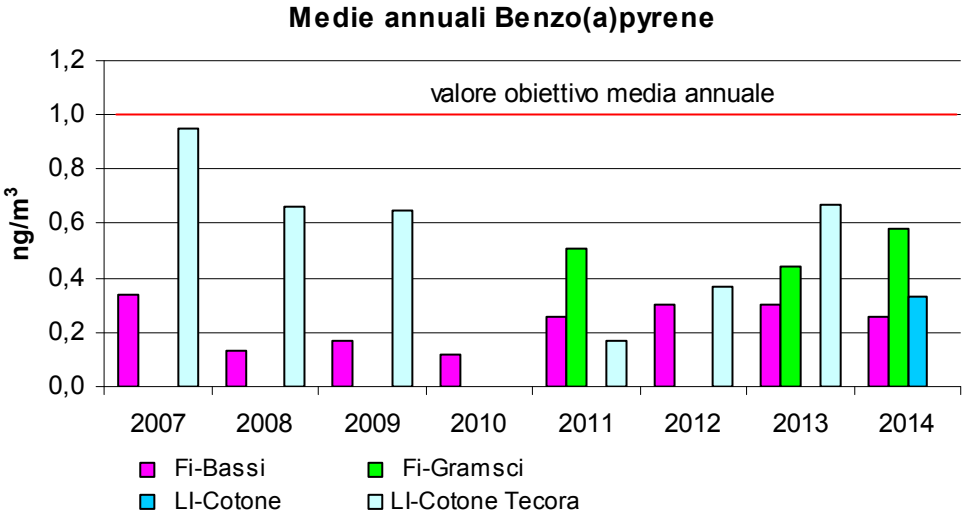
In tutti i siti di monitoraggio il valore della media è inferiore al valore obiettivo, la stazione di Gramsci, sito di traffico, registra il valore più elevato.
A scopo indicativo indichiamo che per quanto riguarda le stazioni regionali di LI-Parco VII Marzo e LI-La Pira le medie registrate nel periodo di funzionamento sono rispettivamente di 0.08 ng/m^3 e 0.32 ng/m^3, mentre per le stazioni provinciali di LI-Giardini e LI-Gobetti le medie registrate nel periodo di funzionamento sono rispettivamente di 0.31 ng/m^3 e 0.07 ng/m^3.
Di seguito sono riportati gli andamenti temporali delle medie annuali di benzo(a)pirene dal 2007 al 2014 laddove disponibili.

Tabella 5.1.3.Benzo(a)pirene. Andamenti 2007-2014

Zona	Class.zona	Class. stazione	Prov	Comune	Nome stazione	Concentrazioni medie annue (ng/m^3)							
						Valore Obiettivo 1.0 ng/m^3							
						2007	*2008*	*2009*	*2010*	*2011*	*2012*	*2013*	*2014*
Agg Firenze	U	F	FI	Firenze	Fi-Bassi	0,34	0,13	0,17	0,12	0,26	0,30	0,30	0,26
	U	T	FI	Firenze	Fi-Gramsci	-	-	-	-	0,51	-	0,44	0,58
Zona costiera	S	I	LI	Piombino	LI-Cotone	0,95*	0,66*	0,65*	-	0,17*	0,37*	0,67*	0,33

*=dati ottenuti attraverso campionamento discontinuo, con campionatore ad alto volume Tecora.

Grafico 5.1.1. Benzo(a)pirene. Medie annuali _ Andamenti 2007-2014



La concentrazione atmosferica media del B(a)P registrata nel sito di FI-Bassi risulta tendenzialmente stazionaria per gli ultimi quattro anni, così come quella relativa al sito di traffico di FI-Gramsci.
Per quanto riguarda il sito industriale di Piombino Località Cotone(LI), i valori delle concentrazioni medie annuali registrate sono risultati sempre al di sotto del limite di legge. L'andamento presenta un trend discendente dal 2007 al 2009, mentre nel triennio dal 2011 al 2013 un trend crescente. La concentrazione media annuale registrata nel 2014 ha interrotto questa tendenza, infatti rispetto al 2013 le concentrazioni medie sono diminuite del 50%.
Si ricorda che i dati relativi alle concentrazioni di Benzo(a)pirene a LI-Cotone dal 2007 al 2013, sono stati ottenuti tramite campionatore al alto volume Tecora.
Riferimento:
http://www.arpat.toscana.it/notizie/arpatnews/2013/072-13/072-13-piombino-monitoraggio-della-concentrazione-di-benzo-a-pirene-aerodisperso per i dati dal 2007 al 2012,
http://www.arpat.toscana.it/documentazione/report/monitoraggio-della-concentrazione-di-benzo-a-pirene-aerodisperso-a-piombino e report "Monitoraggio della concentrazione di Benzo(a)pirene aerodisperso gen2013-dic2013, Comune di Piombino".

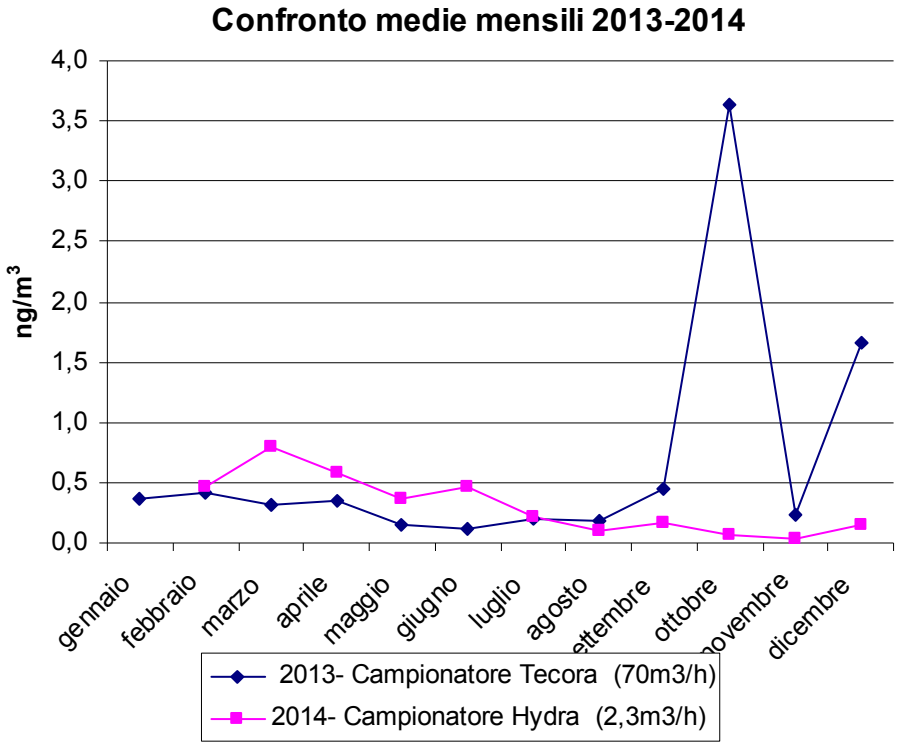
Il 2014 è stato il primo anno nel quale presso la stazione di LI-Cotone (SI) il Benzo(a)pirene è stato campionato tramite campionatore automatico Hydra, che funziona a 2.3 m^3/h. Per il mese di febbraio 2014 i due sistemi di campionamento hanno funzionato in parallelo, e le elaborazioni dei risultati delle analisi dei relativi campioni hanno fornito i seguenti risultati:

Tabella 5.1.4. Medie attenute nel mese di febbraio 2014 dai campionatori Tecora ed Hydra in parallelo

Campionatore	Media mensile febbraio 2014
Tecora _campionatore ad alto volume 70 3m^3/h	0.6 ng/ m^3
Hydra- campionatore a medio volume 2.3m^3/h	0.5 ng/ m^3

I risultati rilevati dai due sistemi di campionamento sono simili.
Si riporta la rappresentazione grafica relativa alle medie mensili registrate nel biennio 2013-2014 presso LI-Cotone.

***Grafico 5.1.2. Confronto medie mensili di Benzo(a)pirene campionate con i* due differenti campionatori**



Si nota che i valori medi mensili di Benzo(a)pirene sono stati simili nei due anni, a parte i due picchi registrati a ottobre 2013 ed a dicembre 2013 nel sito industriale che nel 2014 non sono stati rilevati.

L'articolo 6 del D.Lgs 155/2010 prevede che venga definita una rete nazionale dove monitorare oltre al benzo(a)pirene, anche altri 6 IPA di rilevanza tossicologica (benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene e dibenzo(a,h)antracene), al fine di verificare la costanza dei rapporti nel tempo e nello spazio tra il benzo(a)pirene e gli altri idrocarburi policiclici aromatici di rilevanza tossicologica. Con Decreto Ministeriale del 29/11/12 è stata istituita tale rete nazionale, di cui fa parte anche il sito di di FI-Bassi e dal 2013 sono stati quindi determinati per la stazione di FI-Bassi tutti e sette gli IPA richiesti dal D.Lgs. 155/10.

In tabella sono riportati i valori delle medie annue del 2013 e 2014 di B(a)P e degli altri sei congeneri determinati per il sito di Bassi e, come si vede anche dal grafico 2, nel 2014 la media annua dei vari IPA ha subito una leggera diminuzione rispetto ai valori del 2013. Per quanto riguarda l'impronta del sito, data dai rapporti tra i sei congeneri previsti dal D.Lgs. 155/10 e il B(a)P, il 2014 appare del tutto simile al 2013.

Tabella 5.1.5. IPA FI-Bassi - medie annue 2013 e 2014

	media annua ng/m^3		Rapporto tra i vari congeneri e il benzo(a)pirene	
IPA	***2013***	***2014***	***2013***	***2014***
benzo(a)pirene	0.30	0.26	---	---
benzo(a)antracene	0.22	0.20	0.73	0.77
benzo(b)fluorantene	0.41	0.33	1.37	1.27
benzo(j)fluorantene	0.29	0.20	0.97	0.77
benzo(k)fluorantene	0.22	0.17	0.73	0.65
indeno(1,2,3-cd)pirene	0.42	0.36	1.40	1.39
dibenzo(a,h)antracene	0.03	0.03	0.10	0.11

Grafico 5.1.3. IPA FI-Bassi - Medie annue 2013 e 2014

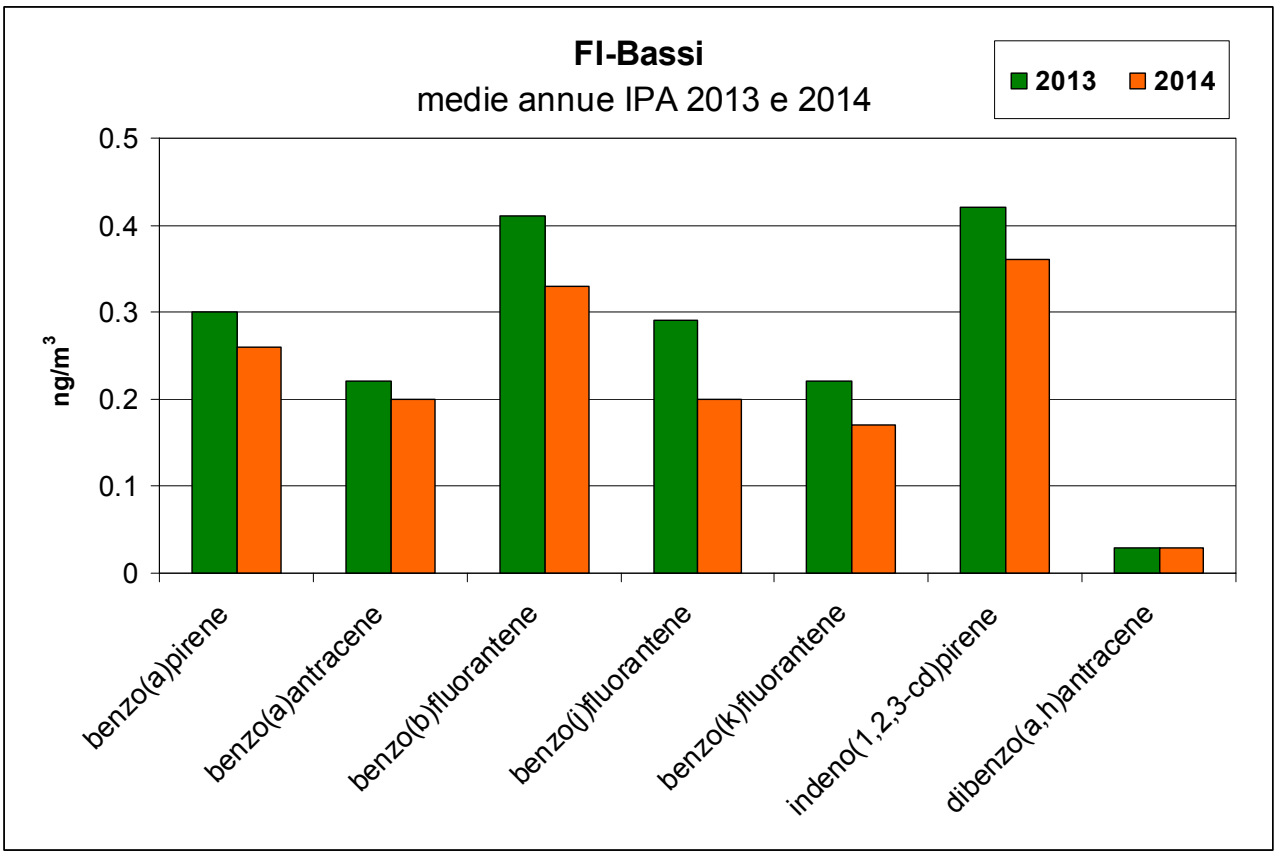
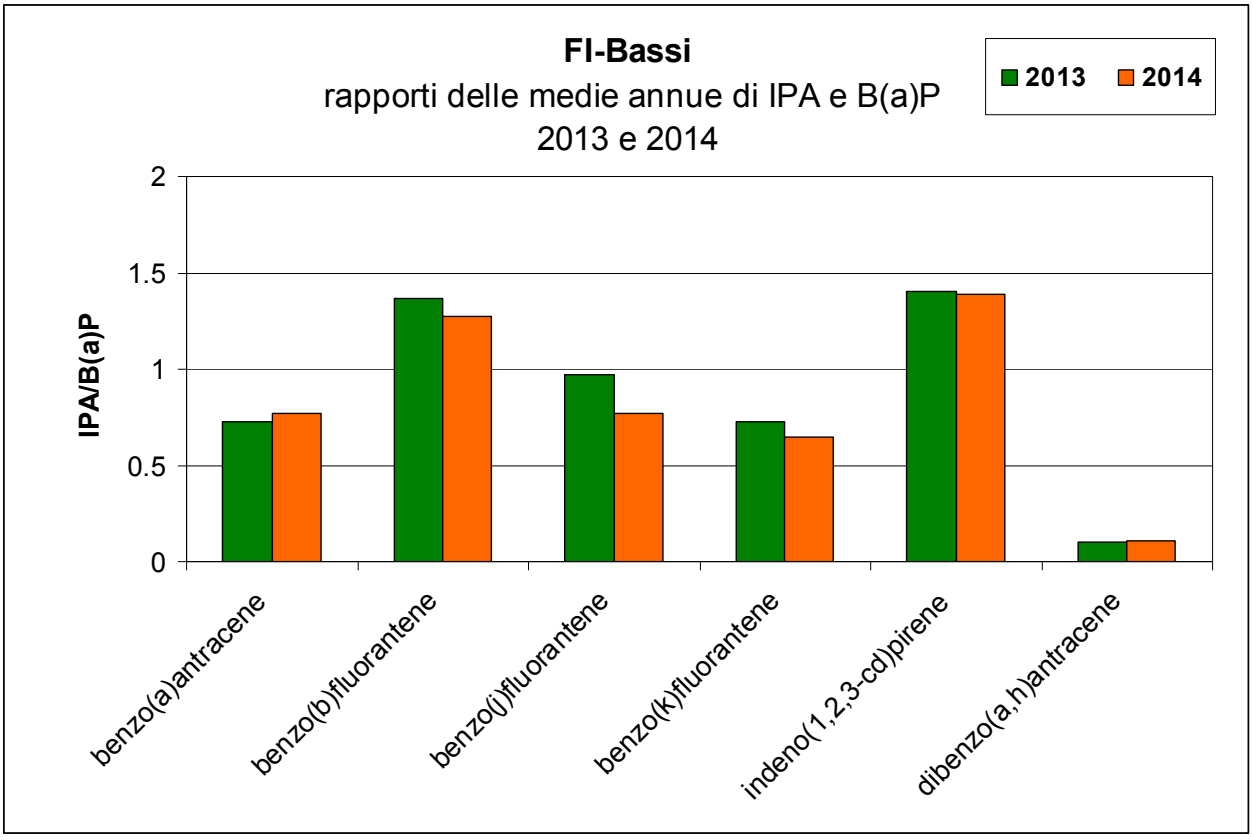


Grafico 5.1.4. FI-Bassi – rapporti tra le medie annue dei vari congeneri determinati e B(a)P nel 2013 e 2014



5.2. Metalli pesanti (As, Cd, Ni e Pb) nel PM_{10}

Analogamente a quanto previsto per il B(a)P, anche la concentrazione atmosferica di arsenico, cadmio, nichel e piombo è determinata su campioni di polvere, frazione PM_{10}, prelevati con le stesse modalità con cui avviene il campionamento per la determinazione della concentrazione atmosferica del PM_{10}.
Le analisi chimiche per la determinazione dei metalli sono state fatte presso i laboratori ARPAT di AVC con sede a Firenze e di AVL con sede a Livorno ed è stato utilizzato il metodo UNI EN 14902:2005.

In tabella è riportato il prospetto della percentuale di copertura temporale del monitoraggio dei metalli per il 2014, si riportata anche la percentuale di copertura per i quattro trimestri dell'anno, per valutare l'omogeneità della distribuzione dei campioni nel corso dell'anno. Le percentuali indicate in tabella 6 sono relative a tutti e quattro i metalli monitorati, in quanto vengono determinati sullo stesso campione.

Tabella 5.2.1. Metalli pesanti 2014 - percentuale di copertura del monitoraggio

monitoraggio Metalli Pesanti (As, Cd, Ni e Pb) percentuale di copertura temporale per i campionamenti 2014					
	I° trimestre	II° trimestre	III° trimestre	IV° trimestre	Anno 2014
FI-Gramsci	53	92	95	88	**82**
LI-Parco VIII Marzo[13]	---	71	77	60	**52**
LI-La Pira[14]				74	**19**
LI-Giardini (rete prov. LI)[15]	51	8	---	---	**15**
LI-Gobetti (rete prov. LI)[16]	52	78	61	---	**48**

L'unico sito con una copertura di monitoraggio omogenea e maggiore del 50%, è quello di FI-Gramsci. Per la stazione di LI-Parco VIII Marzo, è stata raggiunta la copertura del 50 % di giorni di campionamento ma esso non è stato distribuito omogeneamente nell'arco del 2014. Per la stazione di Li-La Pira, che è stata anche essa ricollocata nel corso del 2014, oltre al fatto che le misure non risultano distribuite in modo omogeneo nell'anno, manca la copertura del 50 % di giorni di campionamento, pertanto gli indicatori calcolati da queste serie di dati non possono essere considerati rappresentativi dei livelli medi delle concentrazioni atmosferiche di Cd, Ni e As. Analogamente per le serie delle due stazioni di ex rete provinciale di LI-Giardini e LI-Gobetti.

Il D.Lgs 155/2010, allegato 1, indica che per la misurazione del Pb in siti fissi è richiesto un periodo minimo di copertura di almeno il 90%, ma come precisa la norma se tale obiettivo di qualità non è stato raggiunto è possibile applicare i criteri previsti per le misurazioni

[13] Sito regionale attivato il 9 aprile
[14] Sito regionale attivato il 29 settembre
[15] Sito disattivato il 6 aprile
[16] Sito disattivato il 28 settembre

indicative, per le quali si richiede un periodo minimo di copertura del 14%, con misure distribuite equamente nel corso dell'anno per evitare di falsare i risultati.

La stazione di Gramsci è l'unico sito regionale per il quale è previsto il monitoraggio del piombo, per monitorare i livelli di fondo di tale parametro in un sito di traffico[(1)]. Nel corso del 2014 la stazione è stata attrezzata con un campionatore dedicato ed il monitoraggio è partito ad inizio febbraio, pertanto la percentuale di copertura del primo trimestre non è stata elevata, abbassando di conseguenza il valore annuale, che non raggiunge per poco il 90%, tabella 6.
I dati raccolti sono invece più che sufficienti per applicare i criteri previsti per le misure indicative, potranno quindi comunque essere elaborati per questo parametro indicatori rappresentativi del sito.
Per il monitoraggio di arsenico, cadmio e nichel in siti fissi è richiesto un periodo minimo di copertura di almeno il 50% (D.Lgs 155/2010, allegato 1). Tale percentuale di copertura è stata raggiunta dalle stazioni di Gramsci e di La Pira, ma per quest'ultima i dati non sono distribuiti equamente nell'anno pertanto gli indicatori ricavati da questa serie di dati non possono ritenersi rappresentativi.

Gli indicatori ottenuti dai dati delle campagne di indagine sono stati confrontati con il valore limite del piombo, espresso come media annua di 0.5 $\mu g/m^3$ (Allegato XI D.Lgs.155/10) e con i valori obbiettivo di arsenico, cadmio e nichel, dati come media annua e rispettivamente di 6.0 ng/m^3, 5.0 ng/m^3 e 20.0 ng/m^3 (Allegato XIII D.Lgs.155/10).

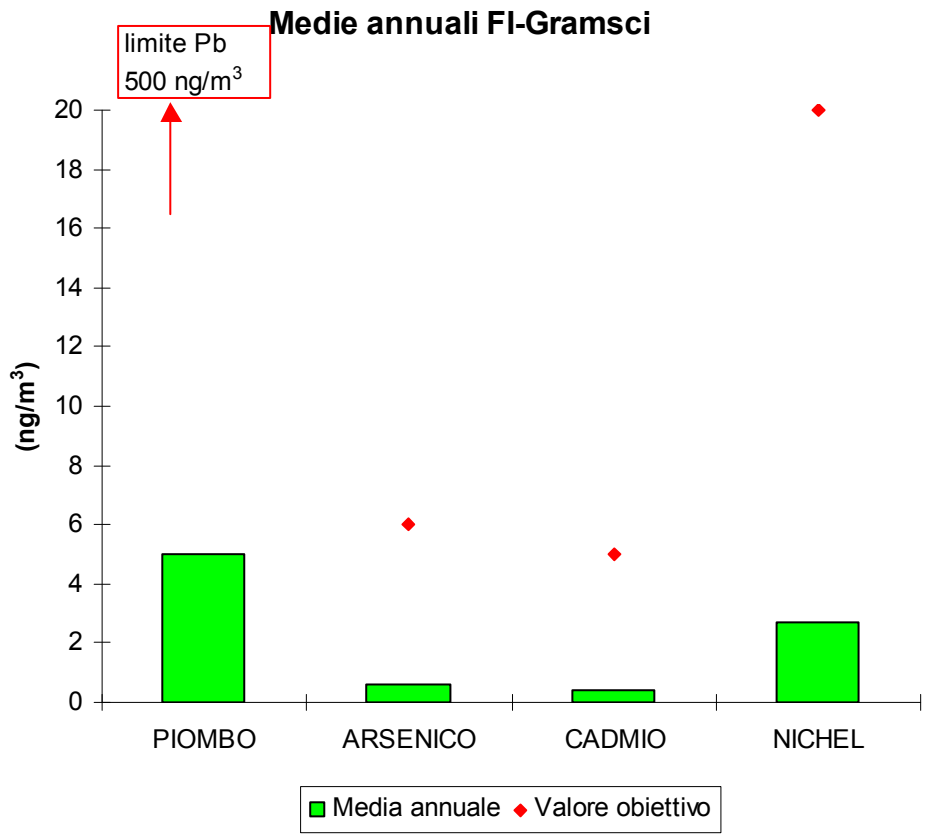
Tabella 5.2.2. FI-Gramsci (UT) anno 2014. Elaborazione degli indicatori per i metalli pesanti

metalli	Media annuale 2014 (ng/m^3)	Valore obiettivo (ng/m^3)
PIOMBO	5.0	500
ARSENICO	0.6	6.0
CADMIO	0.4	5.0
NICHEL	2.7	20.0

Dai dati riportati in tabella relativi al monitoraggio presso la stazione di FI-Gramsci, vediamo che il livello medio della concentrazione del piombo in atmosfera risulta di due ordini di grandezza inferiore al limite previsto dalla norma e anche per gli altri metalli i valori ottenuti dal monitoraggio sono tutti molto inferiori ai relativi valori obiettivo.

(1) Il piombo è stato comunque determinato anche per gli altri siti.

Grafico 5.2.1. FI-Gramsci (UT) anno 2014. Elaborazione degli indicatori per i metalli pesanti



Per quanto riguarda le altre stazioni per il 2014 abbiamo solo valori relativi a periodi parziali di monitoraggio senza una copertura omogenea delle quattro stagionalità, i valori medi possono quindi risultare falsati. Riportiamo comunque per i rispettivi periodi di campionamento i valori medi ottenuti nei vari siti di monitoraggio.

Stazioni di Rete Regionale:

LI-Parco VII Marzo (UF): Pb 2.7ng/m^3; As 0.5ng/m^3; Cd 0.1ng/m^3; Ni 3.6ng/m^3;
LI-LaPira (UFI): Pb 5.3ng/m^3; As 0.4ng/m^3; Cd 0.1ng/m^3; Ni 2.5ng/m^3;

Stazioni della Rete Provinciale di Livorno disattivate nelle date indicate in tabella 6:
LI-Giardini (UT): Pb 22.6ng/m^3; As 1.0ng/m^3; Cd 0.4ng/m^3; Ni 3.7ng/m^3;
LI-Gobetti (UI): Pb 3.8ng/m^3; As 0.5ng/m^3; Cd 0.1ng/m^3; Ni 4.4ng/m^3.

6. CONCLUSIONI DEL MONITORAGGIO DELLE STAZIONI DI RETE REGIONALE

I risultati ottenuti dal monitoraggio in continuo della qualità della aria e dal campionamento e dall'analisi dei campioni di IPA e dei Metalli su PM10 hanno fornito un quadro molto positivo per la qualità dell'aria in Toscana. In mancanza di dati meteorologici provenienti da stazioni idonee alla valutazione congiunta con i dati di qualità dell'aria non risulta possibile effettuare un'analisi approfondita degli andamenti nel tempo degli inquinanti monitorati.

In sintesi:

- è stato registrato una diminuzione dei valori delle concentrazioni di PM10: per questo inquinante nel 2014 il limite dei 35 superamenti annuali della media giornaliera di 50 $\mu g/m^3$ è stato rispettato in tutte le stazioni eccetto LU-Capannori (UF), inoltre la media complessiva dei valori registrati è diminuita del 10 % rispetto al 2013, confermando un trend decrescente ed il rispetto del limite sulla media annuale di 40 $\mu g/m^3$ per tutti i siti di monitoraggio.
- per il biossido di azoto le concentrazioni registrate nel 2014 hanno confermato un trend decrescente dei valori. Non si è verificato alcun superamento della media oraria di 200 $\mu g/m^3$ presso i siti di monitoraggio ed il limite di 40 $\mu g/m^3$ sulla media annuale non è rispettato soltanto presso tre stazioni urbane di tipo traffico: LI-Carducci, FI.Mosse e FI-Gramsci. Sebbene il numero delle stazioni che non hanno rispettato il limite sia rimaste invariato, la media regionale dei valori è diminuita complessivamente del 9% rispetto al 2013.
- Il monitoraggio del PM2,5, del monossido di carbonio e del biossido di zolfo ha confermato il pieno rispetto dei limiti normativi per questi inquinanti.
- il primo anno di monitoraggio del benzene attraverso strumentazione di rilevamento in continuo ha confermato anche per questo inquinante il rispetto del limite di legge.
- per quanto riguarda l'ozono, nonostante le condizioni meteorologiche del 2014 non siano state particolarmente favorevole alla sua formazione, entrambi i limiti normativi indicati dal D.Lgs.155/2010 non sono stati rispettati nella maggior parte delle stazioni di rilevamento confermando la criticità per il parametro. Dalle elaborazioni dei dati relativi alle concentrazioni di ozono registrati nel 2014 presso le 10 stazioni di rete Regionale, si evince che in media entrambi i parametri di riferimento sono diminuiti rispetto agli anni precedenti ma la media triennale 2012-2014 del numero delle medie su 8 ore superiori a 120 $\mu g/m^3$ registrata dalle stazioni non è ancora rispettata presso 6 stazioni su 9 e la media quinquiennale dell'AOT40 calcolato sui valori orari da maggio a luglio non è rispettata presso 7 stazioni su 9.
- i risultati delle analisi degli IPA e dei metalli su PM10 hanno confermato il rispetto dei limiti normativi in tutti i siti di rilevamento.

Sezione 2 -Stazioni di interesse locale

Si riportano le elaborazioni relative alla strumentazione presente in altre stazioni attive nell'arco del 2014 e gestite da ARPAT ma non facenti parte della rete regionale.

Tabella 2.1. Stazioni locali _analizzatori attivi nel 2014 - efficienza

Prov.	Comune	Stazione	Classificazione	PM10	PM2,5	NO_2	CO	O_3	SO_2	Benzene
PI	Pontedera	PI-Pontedera	Urbana Traffico	98.9 %	-	100 %	95.4 %	-	-	-
FI	Pontassieve	FI-Pontassieve	Urbana Fondo	100 %	100 %	99.2 %	-	-	-	-
LI	Rosignano M.mo	LI-Poggio SanRocco	Urbana Fondo	-	90.3 %	91.4 %	-	91.3 %	-	-
LU	Porcari	LU-Porcari	Periferica fondo	23.4 %	-	24.5 %	-	24.5 %	-	-
LU	Bagni di Lucca	LU-Fornoli	Urbana Fondo	100 %	-	100 %	100 %	-	-	-
MS	Massa	MS-Galvani	Urbana Traffico	100 %	-	99.1 %	-	-	-	-
LI	Piombino	LI-Giardini[17]	Urbana Traffico	24.2 %	-	24.2 %	-	-	-	-
LI	Livorno	LI-Gobetti[18]	Urbana Industriale	76.1 %	-	73.3 %	-	-	64.7 %	67.6 %[19]
SI	Siena	SI-due ponti[20]	Urbana Traffico	70.9 %	-	69.4 %	-	-	-	-

Le prime 5 stazioni sono state attive in virtù di contratti con enti locali e le elaborazioni dei relativi dati sono riportate nelle relative relazioni.

Le ultime 4 stazioni sono state tenute attive nei siti indicati in tabella in attesa dello spostamento nei siti regionali, avvenuti nelle date indicate dalle note.

[17] Disattivata il 6 aprile 2014

[18] Disattivata il 28 settembre 2014

[19] la percentuale di copertura necessaria (35%) è stata raggiunta, anche se il campionamento è stato interrotto a fine settembre e quindi la serie non è rappresentativa ai fini delle elaborazioni.

[20] Disattivata il 14 settembre 2014

Tabella 2.2. Stazioni locali _ indicatori 2014

Stazione	Classificazione	PM10 media annuale **µg/m^3**	PM10 sup. media giornaliera di 50 **µg/m^3**	PM2,5 media annuale **µg/m^3**	NO_2 media annuale **µg/m^3**	NO_2 Sup.max orario 200 **µg/m^3**	CO media massima su 8	SO_2 Sup media gior 125 **µg/m^3** e media oraria di 350 **µg/m^3**	O_3 AOT40	Benzene media annuale **µg/m^3**	O_3 Sup. max media su 8 ore 120 **µg/m^3**
PI-Pontedera	Urbana Traffico	21	4	--	32	0	0.7	-	-	-	-
FI-Pontassieve	Urbana Fondo	17	1	9	12	0	-	-	-	-	-
LI-Poggio SanRocco	Urbana Fondo	-	-	8	10	0	-	-	12001	-	3
LU-Porcari	Periferica fondo	nd		-	nd	nd	-	-	nd	-	nd
LU-Fornoli	Urbana Fondo	23	20	-	12	2.6	0	-	-	-	-
MS-Galvani	Urbana Traffico	25	9	-	19	0	-	-	-	-	-
LI-Giardini	Urbana Traffico	nd		-	nd	nd	-	-	-	-	-
LI-Gobetti	Urbana Industriale	nd	nd	-	nd	nd	-	nd	-	0,6[3]	-
SI-due ponti	Urbana Traffico	nd		-	nd	nd	-	-	-	-	-

Non si sono verificati superamenti dei limiti imposti dalla normativa per nessuno dei parametri monitorati.

Sono state effettuate inoltre alcune campagne di indagine, per le quali il monitoraggio è stato effettuato in modalità discontinua e tramite autolaboratorio attrezzato.

Si riporta il prospetto delle indagini relative al 2014.

Tabella 2.3. Indagini relative al 2014

Provincia	Comune	Parametri monitorati	Inizio campagna	Fine campagna	Campagna indicativa
Livorno	Collesalvetti Loc. Stagno	PM10, SO_2, O_3 CO, NO_2	Giugno 2013	Aprile 2014	Si
Livorno	Livorno Via Grande	PM10, SO_2, O_3 CO, NO_2	Giugno 2013	Maggio 2014	Si
Livorno	Cecina Via Susa	PM10, SO_2, O^3 CO, NO_2	Luglio 2013	Giugno 2014	Si
Livorno	Piombino Loc.Montegemoli	PM10, SO_2, O_3 CO, NO_2	Agosto 2013	Luglio 2014	Si
Lucca	Lucca Loc. San Marco	NOx, PM10, SO_2, O_3	Aprile 2014	Febbraio 2015	Sì
Pisa	Cascina Navacchio	NOx, PM10, CO, BTEX, SO_2/H_2S; DV, VV	Febbraio 2014	Marzo 2014	no
Pisa	Fucecchio (FI) Loc. Ponte a Cappiano	NOx, PM10, CO, BTEX, SO_2/H_2S; DV, VV	Marzo 2014	Maggio 2014	no
Pisa	Santa Croce sull'Arno	NOx, PM10, CO, BTEX, SO_2/H_2S; DV, VV	Maggio 2014	Novembre 2014	no
Pisa	Castelfranco di Sotto (Via Usciana)	NOx, PM10/PM2,5 (Campionatore), SO_2/H_2S; DV, VV	Luglio 2014	Dicembre 2014	no
Pisa	Montopoli in Val d'Arno fraz. San Romano	NOx, PM10/PM2,5, SO_2/H_2S; DV, VV	Dicembre 2014	In corso	Sì
Pisa	Santa Croce sull'Arno	NOx, PM10/PM2,5, SO_2/H_2S; DV, VV	Dicembre 2014	In corso	Sì
Arezzo	Arezzo Zona Ind.le San Zeno	CO, NO_2,SO_2, PM10; O_3, BTEX	Maggio 2014	Gennaio 2015	Sì
Arezzo	Civitella in Val di Chiana Badia al Pino	CO, NO_2,SO_2, PM10; O_3, BTEX	Giugno 2014	Marzo 2015	Sì
Arezzo	Montevarchi Levane	CO, NO_2,SO_2, PM10; O_3, BTEX	Agosto 2014	Aprile 2015	Sì
Arezzo	Sansepolcro Via del Campo Sportivo	CO, NO_2,SO_2, PM10; O_3, BTEX	Novembre 2014	In corso	Sì
Grosseto	Follonica	PM10, SO_2, H_2S	Aprile 2014	Settembre 2014	No
Siena	Colle Val d'Elsa Via dei Mille	PM10, PM2,5, NO_2, BTEX, SO_2	Febbraio 2014	Ottobre 2014	Sì
Siena	Poggibonsi Via Borgaccio	PM10, PM2,5, NO_2, BTEX, SO_2	Gennaio 2014	Ottobre 2014	Sì
Siena	Siena Via Banchi	PM10, PM2,5, NO_2, BTEX, SO_2	Ottobre 2013	Agosto 2014	Sì

Per alcune delle campagne è stato già prodotto il relativo rapporto di monitoraggio che è disponibile in http://www.arpat.toscana.it/temi-ambientali/aria/sistema-di-rilevamento/rapporti-annuali, per altre è ancora in fase di elaborazione. Per le campagne che non sono ancora terminate ma che stanno continuando anche nel 2015 il rapporto sarà disponibile soltanto a fine monitoraggio ed elaborazioni.

Sezione 3 Verifiche di QA/QC effettuate sulla strumentazione della Rete Regionale

Le verifiche di taratura della strumentazione di monitoraggio della rete di qualità dell'aria sono periodicamente effettuate dalla ditta di manutenzione Project Automation:

- dopo ogni intervento di manutenzione preventiva,
- dopo ogni intervento di manutenzione correttiva,
- ogni volta che la verifica di span impostata in automatico ne indica la necessità .
- verifica di taratura annuale

Oltre alle verifiche della ditta, anche il personale del Centro Regionale di Tutela della Qualità dell'Aria effettua verifiche sulla strumentazione, in base ad una programmazione annuale.
La programmazione prevede il controllo, la verifica e la successiva eventuale messa a punto della strumentazione della rete di monitoraggio della qualità dell'aria, con particolare attenzione alla strumentazione facente parte della rete regionale.
Le principali verifiche sono state sinteticamente riassunte nella tabella seguente.

Tabella 3.1. – Riepilogo delle verifiche di assicurazione qualità dei dati

Tipologia analizzatori sottoposti a verifica	Metodologia utilizzata	Riferimento	Verifiche effettuate
Analizzatori di ozono Metodo di assorbimento UV	Taratura diretta	UNI EN 14625:2005	11 analizzatori: 10 appartenenti alla Rete Regionale 1 campione del laboratorio di riferimento
Analizzatori/ Campionatori PM10/PM2,5 bicanali e PM10 mono canali	Verifica Interna_ Determinazione gravimetrica delle membrane di campionamento interne e confronto con i dati forniti dalle letture in continuo	UNI EN 14907 :2005, UNI EN 12341 :2014	9 linee di PM10 e 7 linee di PM2,5
Analizzatori di PM10 MP101M	Verifica esterna_ Lettura in parallelo con campionatore gravimetrico Skypost di riferimento e confronto con i dati forniti dalle letture in continuo	UNI EN 14907 :2005, UNI EN 12341 :2014	14 linee verificate tramite campionatore sequenziale Skypost su linee di PM10

3.1. Verifica allineamento e taratura degli analizzatori di ozono

La taratura viene effettuata allo scopo di ottimizzare l'allineamento e funzionamento degli analizzatori di ozono in base ad una catena metrologica su scala nazionale, organizzata dall'INRIM. La catena prevede il confronto del campione con lo standard "primario "TEI 49 C PS in dotazione al laboratorio del CRTQA, che viene annualmente tarato presso l'INRIM con il loro standard di riferimento nazionale. Questo standard nazionale è il riferimento ufficiale per gli standard di riferimento regionali in dotazione alle varie agenzie regionali, in modo da assicurare l'uniformità della catena metrologica su tutto il territorio

Tabella 3.1.1. – Analizzatori di Ozono soggetti a verifica nel 2014

Stazione oggetto di verifica	Analizzatore
Lab CRTQA	TEI 49 C
FI-Settignano	API 400A
Fi-Signa	API 400A
Pt-Montale	API 400A
AR-Acropoli	API 400 E
GR-Maremma	API 400E
LU-Carignano	API 400E
PI-Santa Croce COOP	API 400 E
PI-Passi	API 400 E
AR-Casa Stabbi	TEI 49 C
PI-Montecerboli	API 400E

La campagna di indagine e verifica sugli analizzatori di ozono è stata organizzata nei primi mesi del 2014 per terminare prima dell'inizio dell'estate, in modo da assicurare il funzionamento degli analizzatori nei mesi di maggiore interesse.
La prima operazione che viene effettuata sugli analizzatori campioni è la verifica alla consegna dell'allineamento con il primario, a cui segue la taratura con restituzione della retta di regressione. Viene poi calcolata l'incertezza del campione rispetto al nostro riferimento e quindi rispetto al campione primario dell'INRIM, secondo la catena metrologica seguita.

Nelle tabelle si riportano i risultati delle tarature.

Tabella 3.1.2. – Risultati verifiche analizzatori ozono 2014

Riferimento del laboratorio CRTQA	Retta di regressione	Incertezza rispetto al primario
Primario CRTQA	$C_{CRTQA} = 1{,}024 * C_{INRIM} + 0{,}2$	$U^2 = (4{,}84*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 1{,}2$
Analizzatore campione	**Retta di regressione**	**Incertezza rispetto al primario**
Lab CRTQA	$C = 0{,}99 * C_{CRTQA} + 1{,}2$	$U^2 = (5{,}04*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 2{,}6$
FI-Settignano	$C = 1{,}04 * C_{CRTQA} + 0{,}3$	$U^2 = (4{,}89*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 1{,}6$
Fi-Signa	$C = 1{,}02 * C_{CRTQA}$	$U^2 = (4{,}85*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 1{,}3$
Pt-Montale	$C = 1{,}02 * C_{CRTQA} - 1{,}2$	$U^2 = (4{,}84*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 1{,}3$
AR-Acropoli	$C = 1{,}03 * C_{CRTQA} - 3{,}3$	$U^2 = (4{,}88*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 1{,}5$
GR-Maremma	$C = 1{,}04 * C_{CRTQA} + 1{,}0$	$U^2 = (4{,}84*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 1{,}2$
LU-Carignano	$C = 1{,}02 * C_{CRTQA} - 0{,}5$	$U^2 = (4{,}86*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 1{,}3$
PI-Santa Croce COOP	$C = 1{,}02 * C_{CRTQA} - 0{,}4$	$U^2 = (4{,}90*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 1{,}7$
PI-Passi	$C = 1{,}01 * C_{CRTQA} + 1{,}1$	$U^2 = (4{,}84*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 1{,}2$
AR-Casa Stabbi	$C = 1{,}02 * C_{CRTQA} - 0{,}6$	$U^2 = (4{,}85*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 1{,}3$
PI-Montecerboli	$C = 1{,}06 * C_{CRTQA} - 3{,}1$	$U^2 = (5{,}04*10^{-04}) * C^2_{INRIM} + 2{,}6$

3.2a Audit PM10 su campionatori/analizzatori F.A.I. "Swam 5a Dual Channel" e "Swam 5a Mono Channel".

Nel corso del 2014 sono stati effettuati audit sulla linea PM10 dei campionatori/analizzatori bi-canale PM10/PM2,5 della F.A.I., modello "Swam 5a Dual Channel" e dei monocanale PM10 modello "Swam 5°", presenti presso le stazioni di Rete Regionale.

Tabella 3.2a.1. – Analizzatori/campionatori SWAM PM10/PM2,5 soggetti a verifica

Stazione oggetto di verifica di Pm10	Modello Swam
FI-Scandicci	Mono channel
LI-Carducci	Dual channel
LI-Cappiello	Dual channel
LU -Viareggio	Dual channel
LU-Capannori	Dual channel
PI-Passi	Dual channel
PO-Ferrucci	Dual channel
Ar-Acropoli	Dual channel

Il singolo audit (almeno 15 giorni) viene effettuato tramite il confronto tra i dati di concentrazione della frazione di PM10 ricavati mediante determinazione gravimetrica (manuale) della massa di polvere raccolta sui filtri dello Swam ed i valori registrati in continuo dal medesimo strumento sulla linea PM10 mediante il metodo automatico di attenuazione della radiazione beta.

Nelle tabelle e nei grafici seguenti si riportano i risultati delle verifiche effettuate.

Tabella 3.2a.2. Risultati degli Audit sulla frazione PM10.

Risultati Audit sul PM10		
Analizzatore /Campionatore Swam	Retta di regressione tra lettura Beta e metodo gravimetrico ($\mu g/m^3$)	Incertezza estesa % del PM10 alla concentrazione di 50 $\mu g/m^3$
FI-Scandicci	Y= 0,8X+4,6	13%
LI-Carducci	Y=X –1,3	8%
LI-Cappiello	Y=0,91X	8%
LU -Viareggio	Y=1,1X –0,7	17%
LU-Capannori	Y=X –0,3	19%
PI-Passi	Y=0,9X –0,7	1%
PO-Ferrucci	Y=X –2,9	21%
Ar-Acropoli	Y=X –0,5	9%
FI-Scandicci_2	Y=0,9X	4%

Il riferimento che è stato preso per valutare se l'incertezza della verifica fosse accettabile è la EN23216 (GUM) che impone che l'incertezza estesa del metodo in esame (lettura Beta) rispetto al metodo gravimetrico, alla concentrazione di 50 $\mu g/m^3$ sia inferiore al 25%.

Tutte le verifiche fatte hanno confermato che gli analizzatori fornivano in continuo dati attendibili e conformi ai criteri della GUM.
In alcuni casi è stato necessario correggere la retta di taratura impostata sullo strumento, infatti pur rispettando il criterio sull'incertezza i dati restituiti presentavano un errore sistematico in termini di precisione.

3.2b. Audit PM2.5 su campionatori/analizzatori F.A.I. "Swam 5a Dual Channel.

Nel corso del 2014 sono stati inoltre effettuati degli audit sulla linea PM2,5 dei campionatori/analizzatori bi-canale PM10/PM2,5 della F.A.I., modello "Swam 5a Dual Channel" .

Tabella 3.2b.1. – Analizzatori/campionatori SWAM PM10/PM2,5 soggetti a verifica

Stazione oggetto di verifica di Pm2,5	Modello Swam
LI-Carducci	Dual channel
LI-Cappiello	Dual channel
LU -Viareggio	Dual channel
LU-Capannori	Dual channel
PI-Passi	Dual channel
PO-Ferrucci	Dual channel
Ar-Acropoli	Dual channel

Il singolo audit viene effettuato tramite il confronto tra i dati di concentrazione della frazione di PM2,5 ricavati mediante determinazione gravimetrica (manuale) della massa di polvere raccolta sui filtri dello Swam ed i valori registrati in continuo dallo strumento sulla linea di PM2,5 mediante il metodo automatico di attenuazione della radiazione beta.

Nelle tabelle e nei grafici seguenti si riportano i risultati delle verifiche effettuate.

Tabella 3.2b.2. Risultati degli Audit sulla frazione PM2,5.

Risultati Audit sul PM2,5		
Analizzatore /Campionatore Swam	Retta di regressione tra lettura Beta e metodo gravimetrico ($\mu g/m^3$)	Incertezza estesa % del PM2,5 a concentrazione di 30 $\mu g/m^3$
LI-Carducci	Y=0,9X –0,8	18%
LI-Cappiello	Y=0,9X	8%
LU -Viareggio	Y=0,9X +1,3	4%
LU-Capannori	Y=X+0,7	19%
PI-Passi	Y=0,8X –0,5	4%
PO-Ferrucci	Y=0,9X –3	47%
Ar-Acropoli	Y=0,9X –1,2	7%

Il riferimento che è stato preso per valutare se l'incertezza della verifica fosse accettabile è la EN23216 (GUM) che impone che l'incertezza estesa del metodo in esame (lettura Beta) rispetto al metodo gravimetrico, alla concentrazione di 30 $\mu g/m^3$ sia inferiore al 25%.
L'unica verifica che ha indicato che la linea di lettura in continuo dell'analizzatore Swam dual channel stava fornendo dati non attendibili secondo i criteri della GUM, è stata quella effettuata sulla linea di campionamento del PM2,5 di PO-Ferrucci. Sono state attivate tutte le azioni correttive previste dal sistema di gestione della rete.

3.3. Audit PM10 su analizzatori in continuo con riferimento Skypost.

Nel corso del 2014 sono stati effettuati da parte del personale del CRTQA degli audit con il riferimento Skypost Tecora posizionato in parallelo agli analizzatori di stazione, in modo da confrontare i dati ottenuti dalle letture in continuo ed il metodo gravimetrico.
Il campionatore Skypost è il riferimento metrologico del CRTQA ed è stato periodicamente portato ai circuiti interlaboratorio organizzati dall'ISPRA. L'ultimo circuito al quale abbiamo partecipato come ARPAT è stato l' IC028 che si è svolto a Terni nel 2014.

Tabella 3.3.1. – Analizzatori soggetti a verifica

Stazione oggetto di verifica di Pm10	Modello
PI-Passi	Swam dual channel
PI-Borghetto	MP101M
PI-Santa Croce COOP	MP101M
AR-Autolaboratorio	FAG
FI-Boboli	MP101M
FI-Signa_1	MP101M
FI-Signa_2	MP101M
FI-Signa_3	MP101M
FI-Signa_4	MP101M
LI-Cotone	MP101M
FI-Scandicci_1	Swam mono channel
FI-Scandicci_2	Swam mono channel
SI-Bracci	MP101M
PT-Signorelli	MP101M
MM Lucca Fornoli	OPSIS 200

Il confronto tra i dati di concentrazione della frazione di PM10 ricavati mediante determinazione gravimetrica sui filtri dello Skypost ed i valori registrati parallelamente in continuo dalla strumentazione di cabina con il metodo automatico di attenuazione della radiazione beta, ha fornito i risultati riportati in tabella.

Tabella 3.3.2. Risultati degli Audit sulla frazione PM10.

Risultati Audit sul PM10		
Analizzatore	Retta di regressione	Incertezza estesa % del PM10 a concentrazione di 50 $\mu g/m^3$
PI-Passi	Y=1,2X	12%
PI-Borghetto	Y=0,8+9	13%
PI-Santa Croce COOP	Y=1,0X +0,2	7%
AR-Autolaboratorio	Y=1,1X+5,2	28%
FI-Boboli	Y=0,9X +2,4	3%
FI-Signa_1	Y=0,9X +1,1	18%
FI-Signa_2	Y=0,9X	24%
FI-Signa_3	Y=0,8X-2,7	81%
FI-Signa_4	Y=1,1X+2,1	6%
LI-Cotone	Y=1,1X-2,4	9%
FI-Scandicci 1	Y=1,0X +3,3	18%
FI-Scandicci 2	Y=1,0X –0,8	3%
SI-Bracci	Y=0,7+2,3	54%
PT-Signorelli	Y=1,1X-1,4	23%

Il riferimento che è stato preso per valutare se l'incertezza della verifica fosse accettabile è la EN23216 (GUM) che impone che l'incertezza estesa del metodo in esame (lettura Beta) rispetto al metodo gravimetrico, alla concentrazione di 50 $\mu g/m^3$ sia inferiore al 25%.
Su 14 Audit effettuati, 10 hanno restituito un'incertezza estesa calcolata a 50 $\mu g/m^3$ minore del 25% mentre 4 hanno fornito un'incertezza superiore.
Tra gli analizzatori per i quali l'audit hanno fornito risultati non accettabili:

- l'analizzatore dell' autolaboratorio di Arezzo che in seguito a verifiche che hanno confermato una deriva della lettura difficilmente correggibile è stato dismesso, in quanto vetusto.
- lo strumento della stazione di SI-Bracci è stato corretto e riallineato.
- l'analizzatore della stazione di FI-Signa è stato sostituito con strumento analogo.

Allegato 1. Contributi sahariani al particolato .

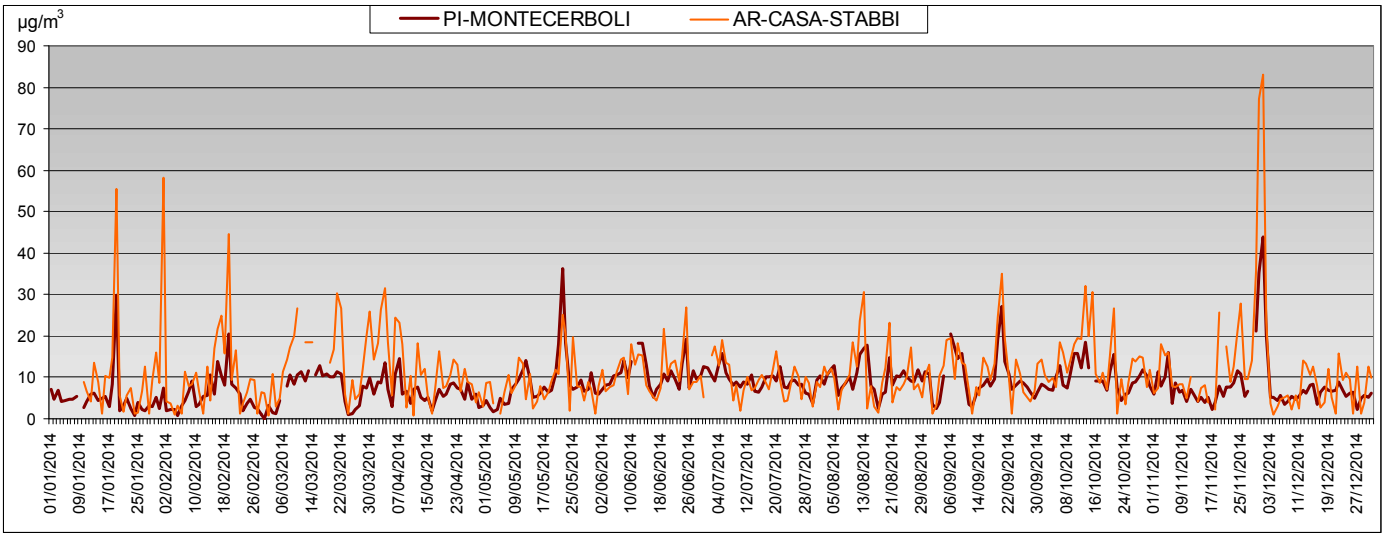
La rete di misurazione regionale dispone di due peculiari stazioni di misurazione di fondo per la misurazione del materiale particolato PM10, ubicate nella Zona collinare e montana; le due stazioni sono rappresentate dalla stazione rurale di Casa Stabbi, ubicata nell'Alpe di Catenaia nel Comune di Chitignano (Arezzo) e quella periferica di Montecerboli, situata nel Comune di Pomarance nel Comune di Pisa. In particolare, la stazioni di misurazione di Casa Stabbi è deputata a misurare il livello di fondo regionale del materiale particolato PM10.

Nel corso dell'anno 2014, proprio in questa stazione, sono stati registrati quattro superamenti del valore limite per l'indicatore della media giornaliera di PM10 fissato dalla legislazione che disciplina la qualità dell'aria (D.Lgs. 155/2010 e smi) al valore di 50 µg/m^3; dall'anno 2008, anno di attivazione della misura del PM10 nella stazione, sono stati registrati soltanto due superamenti (uno nel 2008 e uno nel 2012).

Per quanto attiene la stazione di Montecerboli, nell'anno 2014 non sono stati registrati superamenti del limite per l'indicatore della media giornaliera di PM10; l'analisi a ritroso, in particolare per gli anni sovrapponibili, mette in rilievo una situazione analoga a quella della stazione di Casa Stabbi: tre superamenti nell'anno 2007, uno nel 2008 ed uno nel 2012.

La situazione relativa all'anno 2014 è mostrata nelle elaborazioni grafiche successive:

grafico 1 – andamenti temporali medie giornaliere PM10 anno 2014 stazioni di Casa Stabbi e Montecerboli.

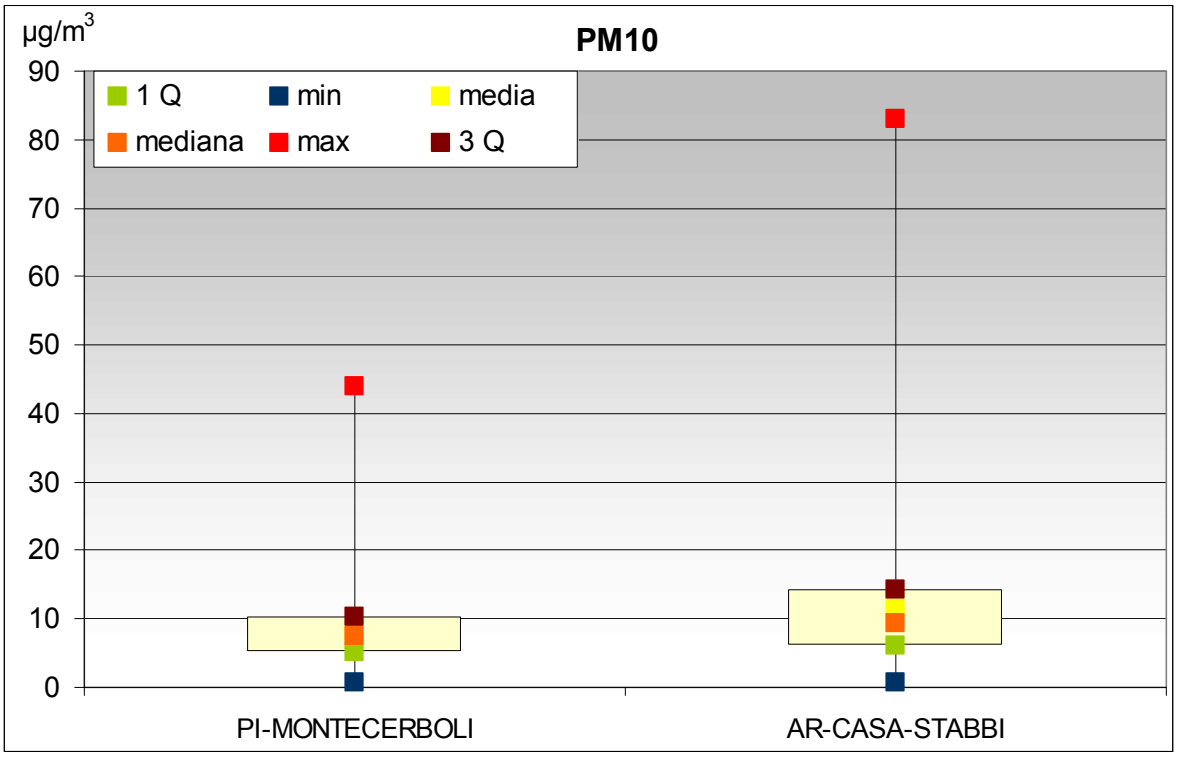


Per quanto attiene la distribuzione dei valori medi giornalieri, la tabella ed il grafico box-plot presentati nella pagina successiva mostrano i valori dei dati statistici di sintesi che inquadrano la situazione delle due stazioni di misurazione.

Tabella 1 dati di sintesi anno 2014 materiale particolato PM10 stazioni di misurazione Casa Stabbi e Montecerboli

µg/m^3	Casa Stabbi	Montecerboli
1 Quartile	6	5
Minimo	1	1
Media	11	8
Mediana	9	8
Massimo	83	44
3 Quartile	14	10
Scarto tipo	9	5

Grafico 2 Grafico Box Plot materiale particolato PM10 anno 2014 stazioni di misurazione Casa Stabbi e Montecerboli



Dall'esame del grafico 1, traspare la presenza di incrementi significativi della concentrazione di PM10 nei mesi di gennaio, febbraio, maggio, settembre, novembre e dicembre 2014 non coerenti al contesto di aria ambiente della zona che sottende le stazioni di misurazione.

La valutazione del grafico box plot ed i relativi valori dei parametri degli indicatori statistici che lo implicano (tabella 1 e grafico 2), mettono in evidenza la presenza di una significativa asimmetria nella distribuzione dei valori medi giornalieri registrati dalla stazione di misurazione di Casa Stabbi; in particolare, per questa stazione si rileva, che il valore della media è più elevato della mediana, ad indicare, che probabilmente, sotto il profilo statistico, per quest'anno i valori estremi (o dati fuori linea), hanno avuto un peso rilevante sull'andamento normale dei valori medi giornalieri.

Si rileva inoltre, che nei giorni degli eventi di picco individuati, la percentuale di PM2,5 sul PM10 relativa alla stazione di misurazione di Arezzo - Acropoli, mediamente del 38 %, è stata particolarmente bassa rispetto a quella determinata su base annuale (valori medi percentuali di PM2,5 sul PM10 per Arezzo si riferiscono al 64 %). Si può pertanto concludere che in tali giorni, nel particolato atmosferico era presente una componente più grossolana rispetto al solito.

Al fine di individuare le cause che hanno determinato tale contesto, sono state effettuate elaborazioni modellistiche finalizzate a valutare eventuali contributi provenienti da altre aree.
La valutazione modellistica è stata mirata su alcuni periodi, individuati, in relazione all'analisi dell'incremento del valore medio giornaliero rispetto alla mediana. Il criterio adottato è stato riferito a valori del rapporto tra valore medio giornaliero e la mediana dell'anno 2014, superiore al valore di 2,2.
E' stata scelta la mediana, perché è un indicatore della distribuzione che esprime meno informazioni rispetto alla media, giacché non tiene conto del valore effettivo di ogni misura, bensì considera solo la posizione ordinale di ciascun dato all'interno della distribuzione (rango); tuttavia offre il vantaggio di essere meno influenzata dai valori estremi (outliers o dati fuori linea). Per queste sue caratteristiche viene spesso preferita come indicatore della tendenza centrale quando occorre trattare dati che presentano una distribuzione fortemente asimmetrica, come nel caso in questione.
I periodi individuati dalla valutazione indicata sopra, sono stati analizzati nel quadro meteorologico mediante valutazione dei report mensili redatti da LaMMA e sono indicati assieme al relativo inquadramento meteorologico.

Per quanto attiene l'analisi modellistica, sono stati utilizzati i modelli **Hysplit Trajectory Model** (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) predisposto dalla NOAA (National Oceanics and Atmospheric Administration USA) attraverso l'Air Resources Laboratory, nel quale è possibile ricostruire a ritroso (o in previsione) il presumibile percorso delle masse di aria a partire da una data posizione e **BSC-DREAM** implementato presso l'Earth Sciences Division of the Barcelona Supercomputing Center, il quale restituisce, la distribuzione spaziale della concentrazione di polvere (mineral dust) prevista nel livello più basso dell'atmosfera.

Per l'identificazione degli eventi riguardanti gli episodi di adduzione, sono state analizzate, attraverso il modello HYSPLIT, le retrotraiettorie riferite a tre livelli di quota (500, 1000 e 1500 metri) tipicamente a 48 ore, nonché le condizioni meteorologiche del periodo di interesse.

La situazione meteorologica, relativa ai mesi nel quale sono stati registrati i livelli incoerenti di PM10 è stata estrapolata dai report mensili di LaMMA:

Domenica 19 Gennaio 2014: una profonda saccatura centrata sul Mare di Alboran (994 hPa) attiva sul Mediterraneo centrale un flusso di correnti umide meridionali. Venti: moderati meridionali, a tratti forti su costa e Arcipelago, ma in attenuazione dal pomeriggio.

Mercoledì 19 Febbraio 2014: una perturbazione atlantica accompagnata da aria mite ed instabile proveniente dai quadranti meridionali interessa l'Italia centro-settentrionale. Venti: moderati meridionali sulla costa con rinforzi fino a forti in mattinata lungo la costa meridionale e Arcipelago, deboli nell'interno.

Giovedì 22 Maggio 2014: una vasta e profonda circolazione depressionaria interessa il Mediterraneo occidentale favorendo la rimonta dinamica di un promontorio di alta pressione sulla nostra penisola. Venti: moderati di Scirocco sull'Arcipelago, lungo la costa, e dalla sera in Appennino. Deboli meridionali altrove.

Sabato 20 Settembre 2014: la pressione sul Mediterraneo centrale è livellata intorno a 1016-1018 hPa. Venti: moderati di Scirocco in Arcipelago e sulle zone costiere ma in attenuazione, deboli altrove.

Sabato 29 Novembre 2014: una profonda circolazione depressionaria si approfondisce tra la Spagna e le coste algerine con minimo fino a 990 hPa e forte gradiente barico su Mediterraneo per la presenza di un promontorio anticiclonico sull'Europa orientale. Flusso di correnti sciroccali sulla nostra penisola. Venti: moderati di Scirocco sull'Arcipelago, altrove deboli o moderati orientali.

Domenica 30 Novembre 2014: profonda circolazione depressionaria sulle Baleari con minimo fino a 990 hPa e forte gradiente barico su Mediterraneo per la presenza di un promontorio anticiclonico sull'Europa orientale. Flusso di correnti sciroccali sulla nostra penisola. Venti: da est, nord-est moderati con rinforzi sulla costa. Da moderati a forti di Scirocco sull'Arcipelago a sud dell'Elba e sulla costa grossetana.

Lunedì 1 Dicembre 2014 Situazione: una perturbazione temporalesca muove dalle Baleari alla Sardegna interessando anche la Toscana. Venti: deboli o moderati meridionali, tendenti a disporsi da est nord est

Il quadro della situazione meteorologica risulta molteplice (impulsi perturbati, circolazioni depressionarie, promontori anticiclonici), si evidenzia tuttavia, una condizione comune per i giorni valutati, caratterizzata dalla presenza di venti meridionali o di scirocco.

Le traiettorie delle masse d'aria ricostruite dall'applicativo web Hysplit riferite alle stazioni di Casa Stabbi e Montecerboli hanno permesso di valutare che sostanzialmente le masse d'aria hanno avuto origine, nella prevalenza dei casi, dal Nord Africa. Le elaborazioni grafiche mostrate successivamente, ricostruiscono le traiettorie delle masse d'aria su tre livelli di quota (500 metri, linea rossa – 1000 metri, linea blu e 1500 metri, linea verde).
È quindi presumibile che gli incrementi nelle concentrazioni di PM10 mostrati in tabella 1 siano dovuti ad un contributo di origine sahariana, cioè al trasporto di polveri sollevatisi dal deserto; ciò è in accordo con la presenza di una più elevata componente grossolana ("coarse") all'interno del PM10.
Occorre tuttavia precisare che tale evidenza è differenziata nei diversi giorni, ed appare più rilevante per alcuni giorni, mentre per altri, la provenienza delle masse d'aria appare meno univoca.

La sintesi degli episodi riguardanti gli incrementi atipici dei valori medi giornalieri di materiale particolare PM10 nelle stazioni di Casa Stabbi e Montecerboli è mostrata nella tabella 1 in pagina successiva, le caselle colorate in arancio rappresentano i casi ritenuti evidenti mentre le caselle colorate in giallo rappresentano i casi meno univoci.

Tabella 2 sintesi eventi atipici - incremento medie giornaliere di PM10 da ricondurre a contributi sahariani

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
gennaio	AR - Casa Stabbi																			55												
	PI - Montecerboli																			30												
febbraio	AR - Casa Stabbi	58															22	25		45												
	PI - Montecerboli																			21												
marzo	AR - Casa Stabbi																															
	PI - Montecerboli																															
aprile	AR - Casa Stabbi																															
	PI - Montecerboli																															
maggio	AR - Casa Stabbi																							21								
	PI - Montecerboli																							18								
giugno	AR - Casa Stabbi																															
	PI - Montecerboli																															
luglio	AR - Casa Stabbi																															
	PI - Montecerboli																															
agosto	AR - Casa Stabbi																															
	PI - Montecerboli																															
settembre	AR - Casa Stabbi																				35											
	PI - Montecerboli																				27											
ottobre	AR - Casa Stabbi											20																				
	PI - Montecerboli											16	12																			
novembre	AR - Casa Stabbi																													36	77	
	PI - Montecerboli																													21	35	
dicembre	AR - Casa Stabbi	83																														
	PI - Montecerboli	44																														

Il quadro delle informazioni raccolte fornisce pertanto sufficienti evidenze per ritenere che in cinque giorni dell'anno 2014 gli incrementi dei livelli di concentrazione di materiale particolato PM10 registrati, in primo luogo nella stazione di misurazione di Casa Stabbi (la distribuzione dei valori medi giornalieri è caratterizzata per questa stazione di misurazione da una significativa asimmetria), ma anche nella stazione di Montecerboli, siano da attribuire ad avvezioni di sabbia proveniente dal Nord Africa. Per i restanti casi, e con precisione sette, la provenienza delle masse d'aria appare meno univoca. Tuttavia, la coerenza, sia alle direzione dei venti prevalenti (meridionali e scirocco), sia alla bassa percentuale di PM2,5 sul PM10 (mediamente del 38 %) orienterebbe a considerare nel suo insieme tutti gli eventi, i quali rappresentano il 3 % dei dati annuali. Questa situazione, riferita agli anni precedenti (2008-2013), rappresenta una peculiarità per le stazioni esaminate.

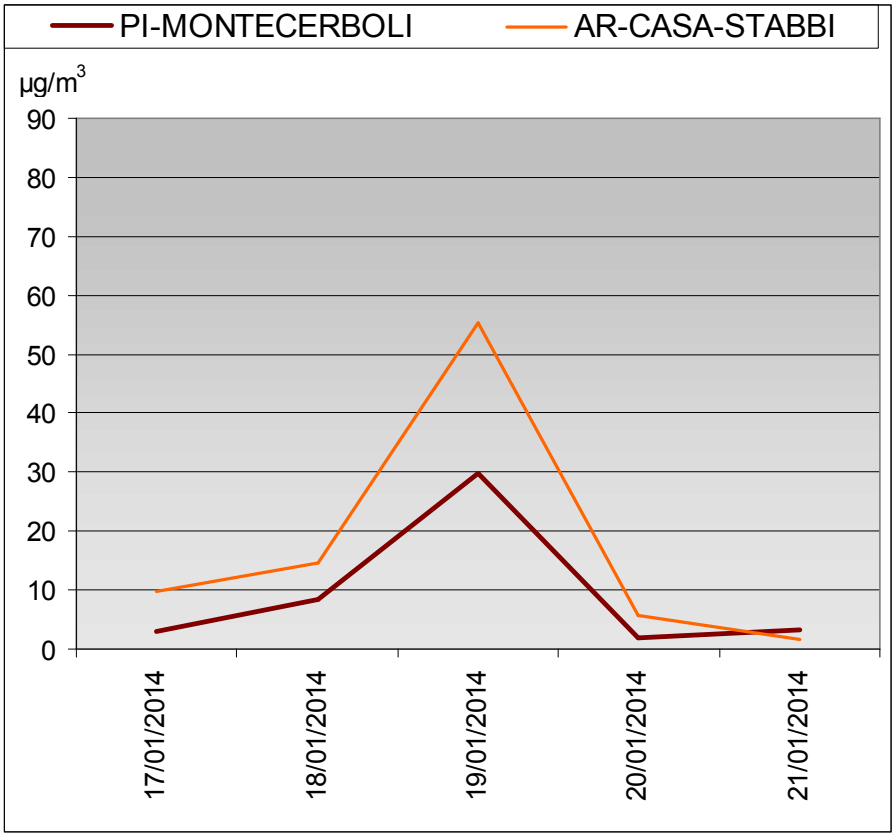
Si fa rilevare, che nel mese di febbraio 2014 una nube di sabbia ha percorso l'Italia ed ha scavalcato le Alpi per arrivare fino almeno Monaco di Baviera; in relazione a questo evento di trasporto, un report dell'Aereonautica Militare, ha evidenziato, in base alla segnalazione del Servizio Meteo Austriaco, un picco di concentrazione di sabbia nei rilevamenti sulla qualità dell'aria del giorno 19 febbraio effettuati dall'osservatorio d'alta quota di Sonnblick, che si trova a 3111 metri sul livello del mare nel cuore delle Alpi austriache. Questa situazione è stata messa in evidenza anche nel rapporto Diapason predisposto da ARPA Lazio[21].

L'analisi modellistica degli eventi più rilevanti è mostrata nelle pagine seguenti, nel quale sono mostrati, fra l'altro, gli incrementi percentuali medi (media degli incrementi registrati nelle stazioni di Casa Stabbi e Montecerboli) di PM10 rispetto al giorno precedente e la percentuale di PM2,5 sul PM10 registrata nella stazione di misurazione di Arezzo Acropoli.

[21] DIAPASON – Verso una migliore stima dell'impatto delle polveri Sahariane nelle misurazioni della qualità dell'aria – ARPA Lazio – Servizio Tecnico novembre 2014

EVENTO DEL 19 GENNAIO

Figura 2 – andamenti medi giornalieri PM10 Casa Stabbi – Montecerboli 17 – 21 gennaio 2014



incremento medio percentuale valore giornaliero PM10 sul giorno precedente	267
% PM2,5 su PM10 (relativo a Stazione Arezzo – Acropoli)	27

Figura 3: ricostruzione del percorso delle masse d'aria presenti a Casa Stabbi - Arezzo nel giorno 19 gennaio 2014.

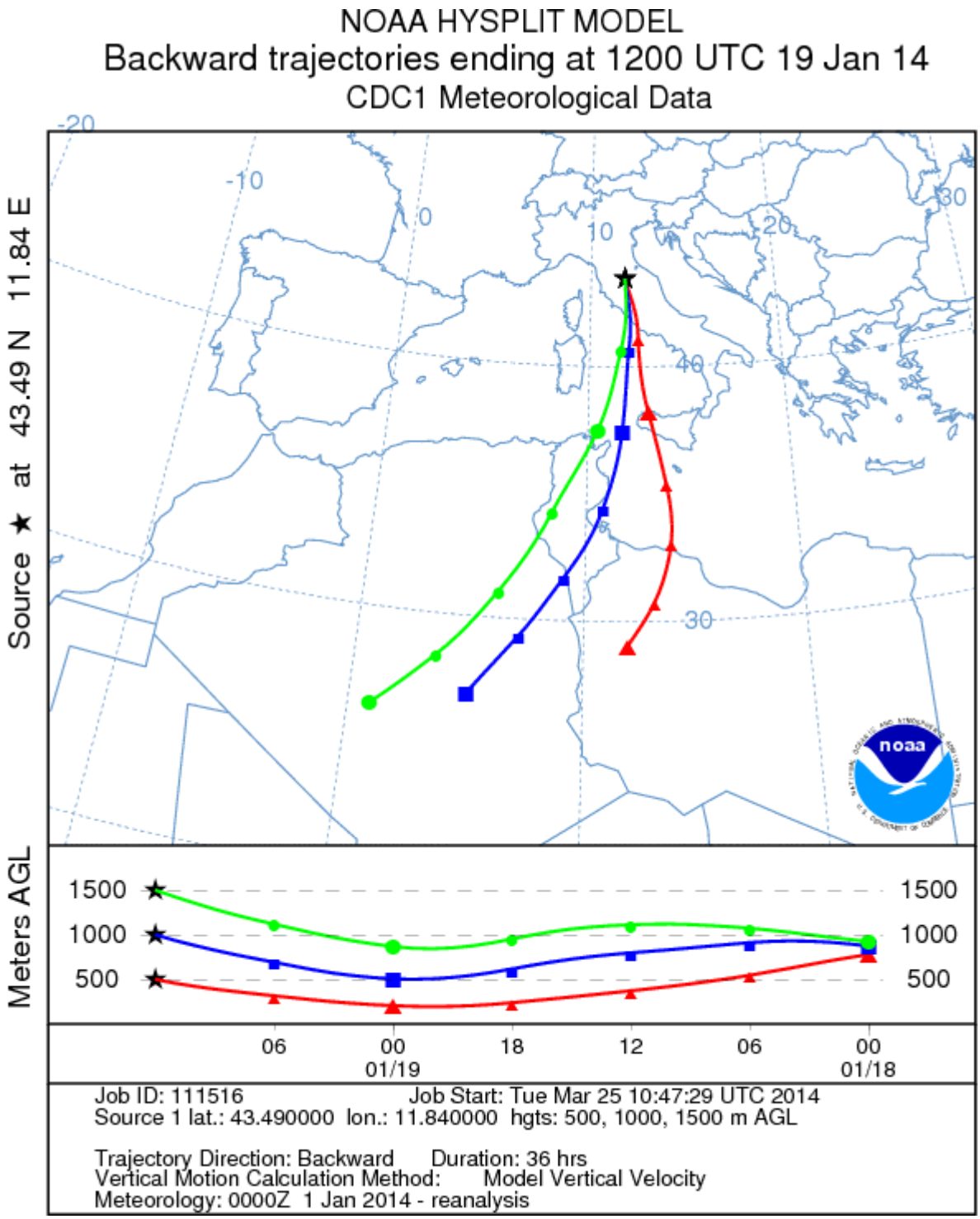
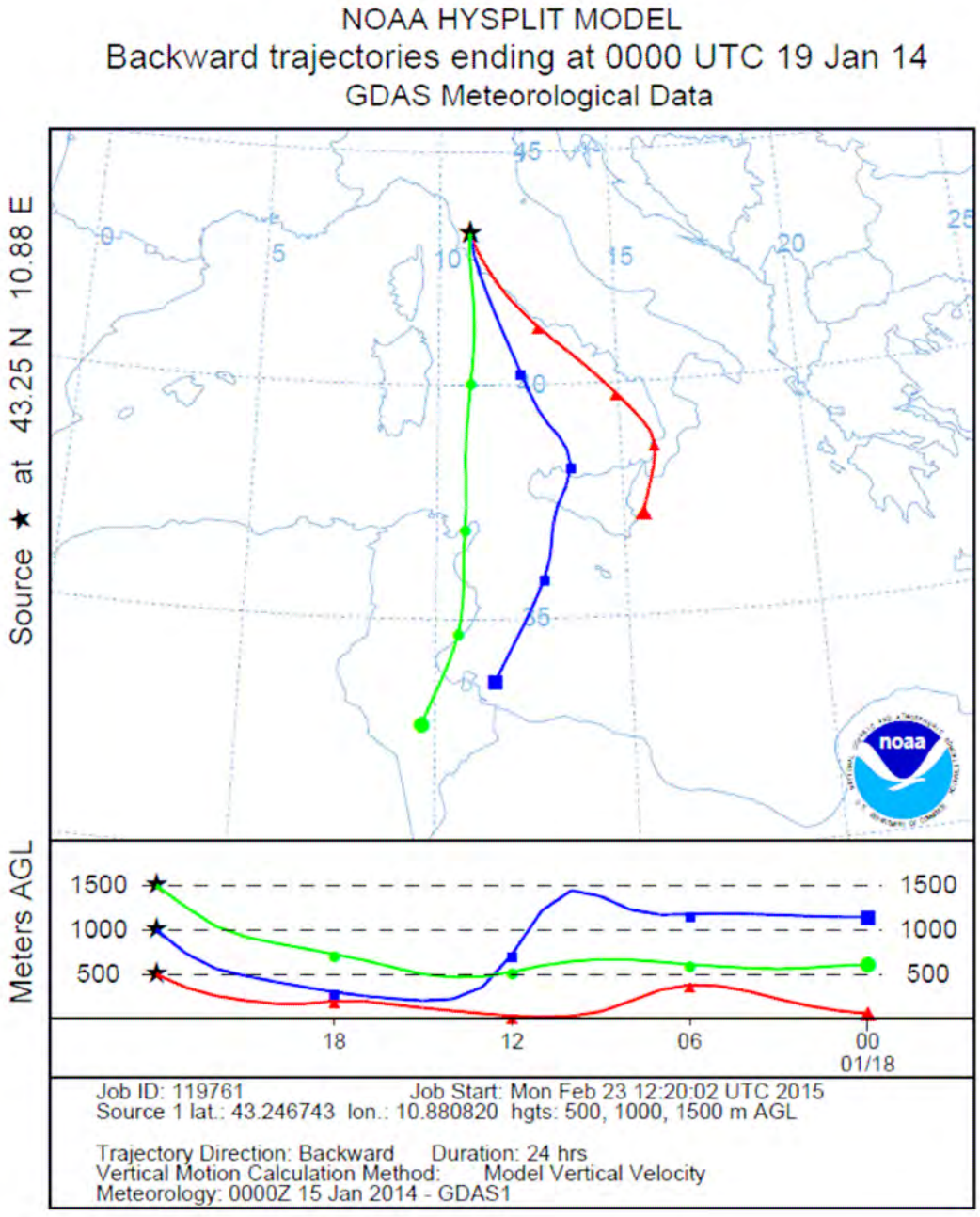
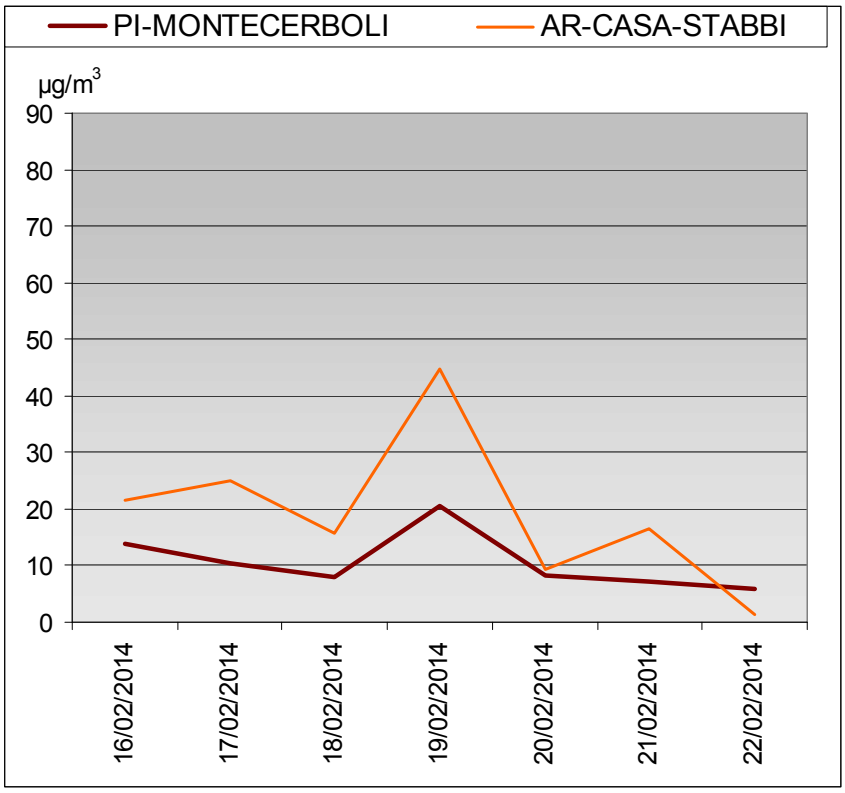


Figura 4: ricostruzione del percorso delle masse d'aria presenti a Montecerboli - Pisa nel giorno 19 gennaio 2014.



EVENTO DEL 17- 19 FEBBRAIO

Figura 5 – andamenti medi giornalieri PM10 Casa Stabbi – Montecerboli 16 – 22 febbraio 2014



incremento medio percentuale valore giornaliero PM10 sul giorno precedente	170
% PM2,5 su PM10 (relativo a Stazione Arezzo – Acropoli)	39

Figura 6: previsione dell'apporto di polvere proveniente dal deserto, espressa come concentrazione (µg/m³), prevista alle ore 12 del giorno 19 febbraio 2014 per le ore 18 dello stesso giorno dal modello BSC-DREAM.

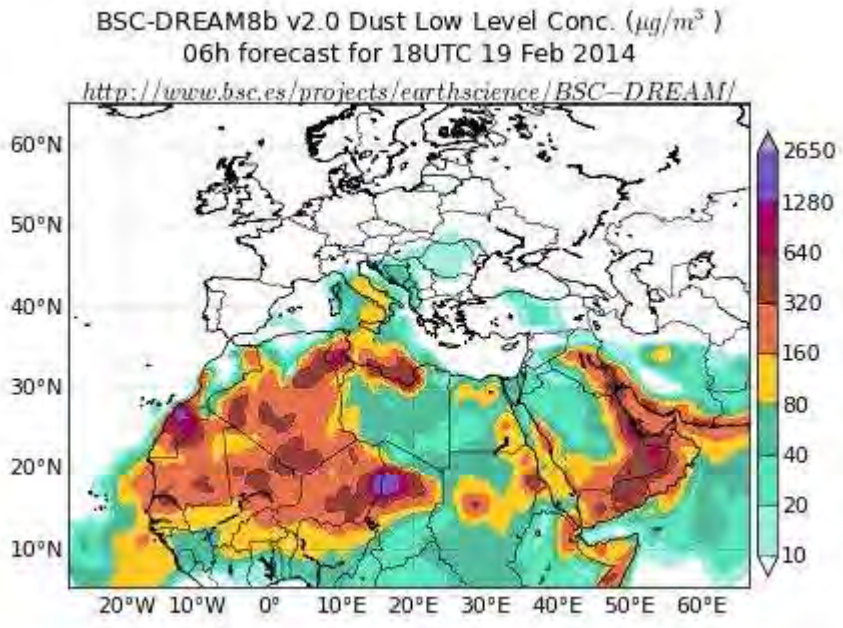


Figura 7: ricostruzione del percorso delle masse d'aria presenti a Casa Stabbi - Arezzo nel giorno 19 febbraio 2014

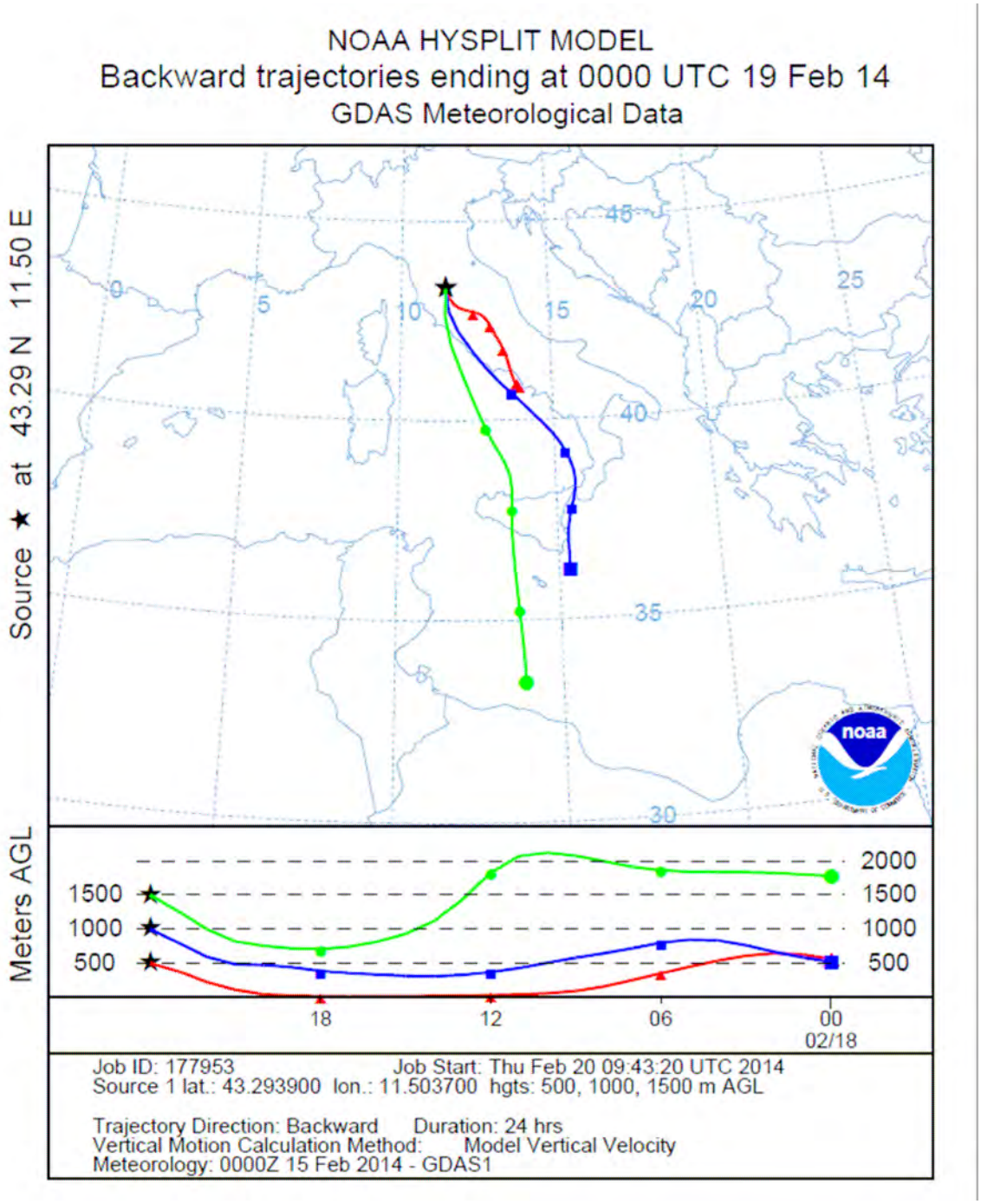
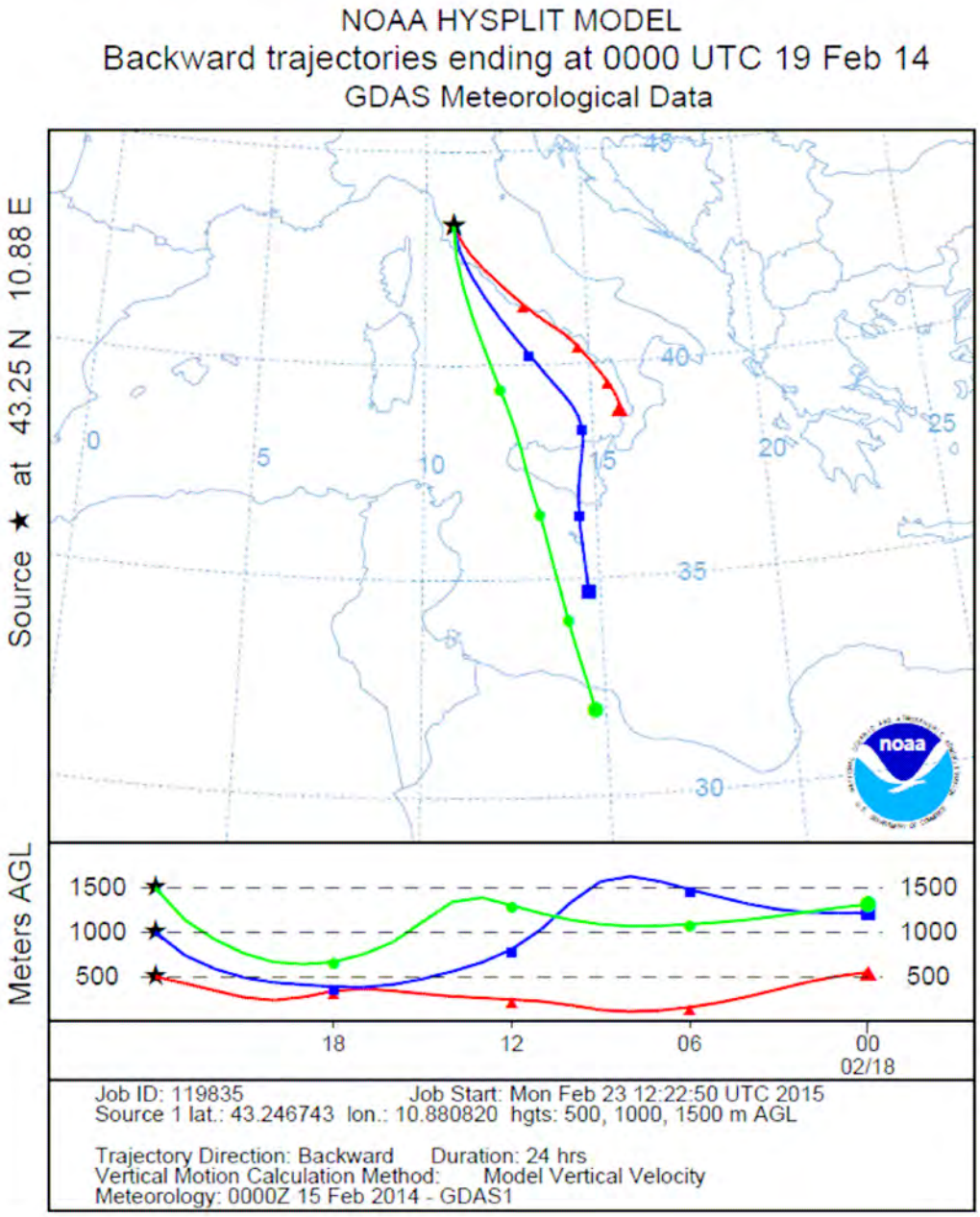
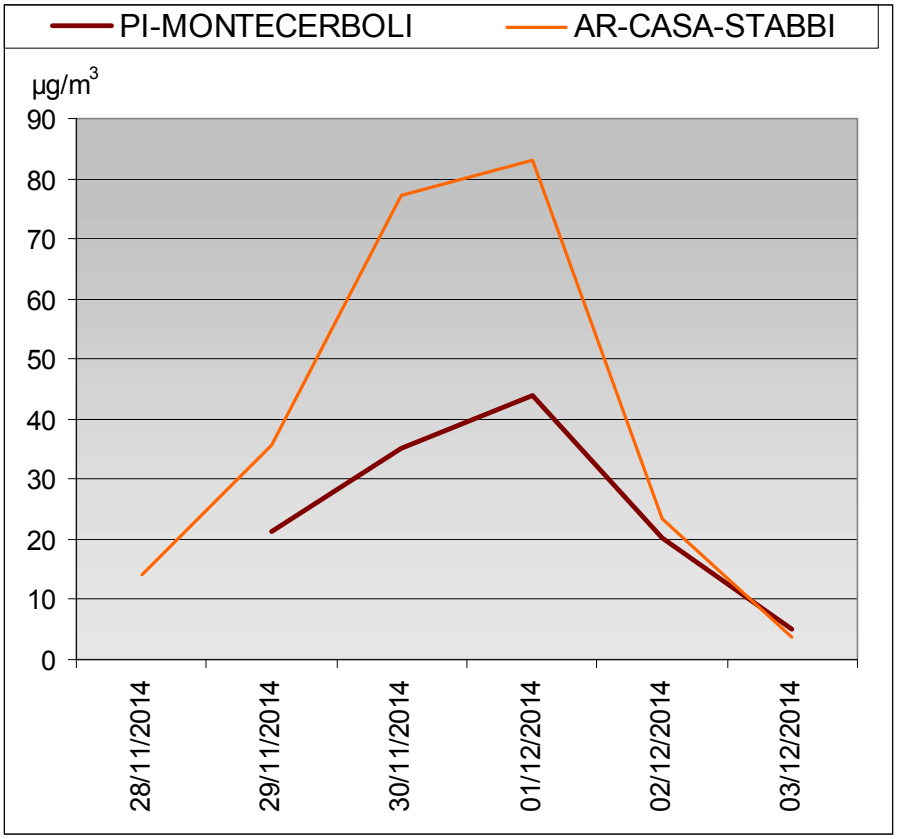


Figura 8: ricostruzione del percorso delle masse d'aria presenti a Montecerboli - Pisa nel giorno 19 gennaio 2014.



EVENTO DEL 30 NOVEMBRE E 1 DICEMBRE

Figura 9 – andamenti medi giornalieri PM10 Casa Stabbi – Montecerboli 28 novembre – 3 dicembre 2014



incremento medio percentuale valore giornaliero PM10 sul giorno precedente	105
% PM2,5 su PM10 (relativo a Stazione Arezzo – Acropoli)	40

Figura 10: ricostruzione del percorso delle masse d'aria presenti a Casa Stabbi - Arezzo nel giorno 30 novembre 2014

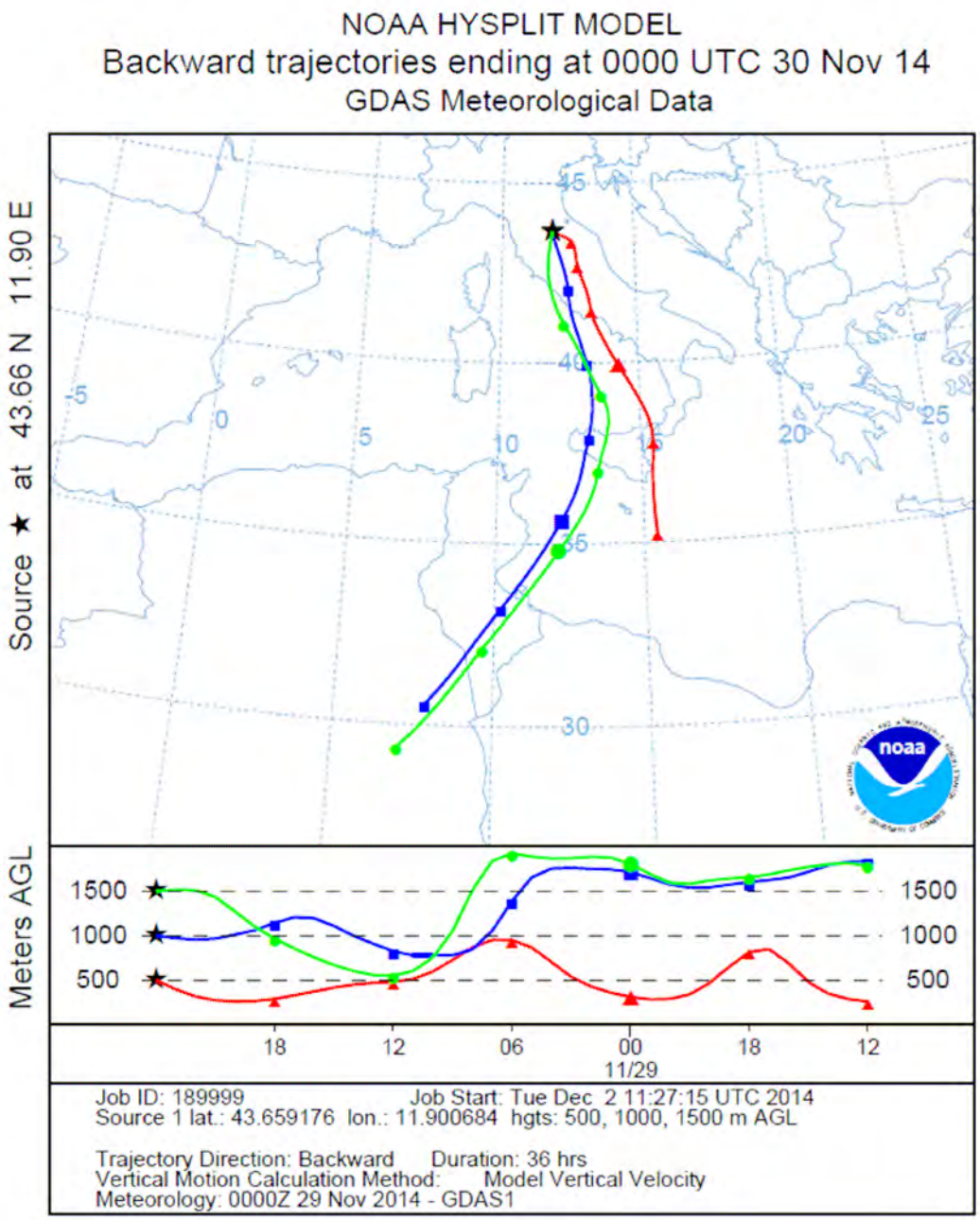


Figura 11: ricostruzione del percorso delle masse d'aria presenti a Montecerboli - Pisa nel giorno 30 novembre 2014

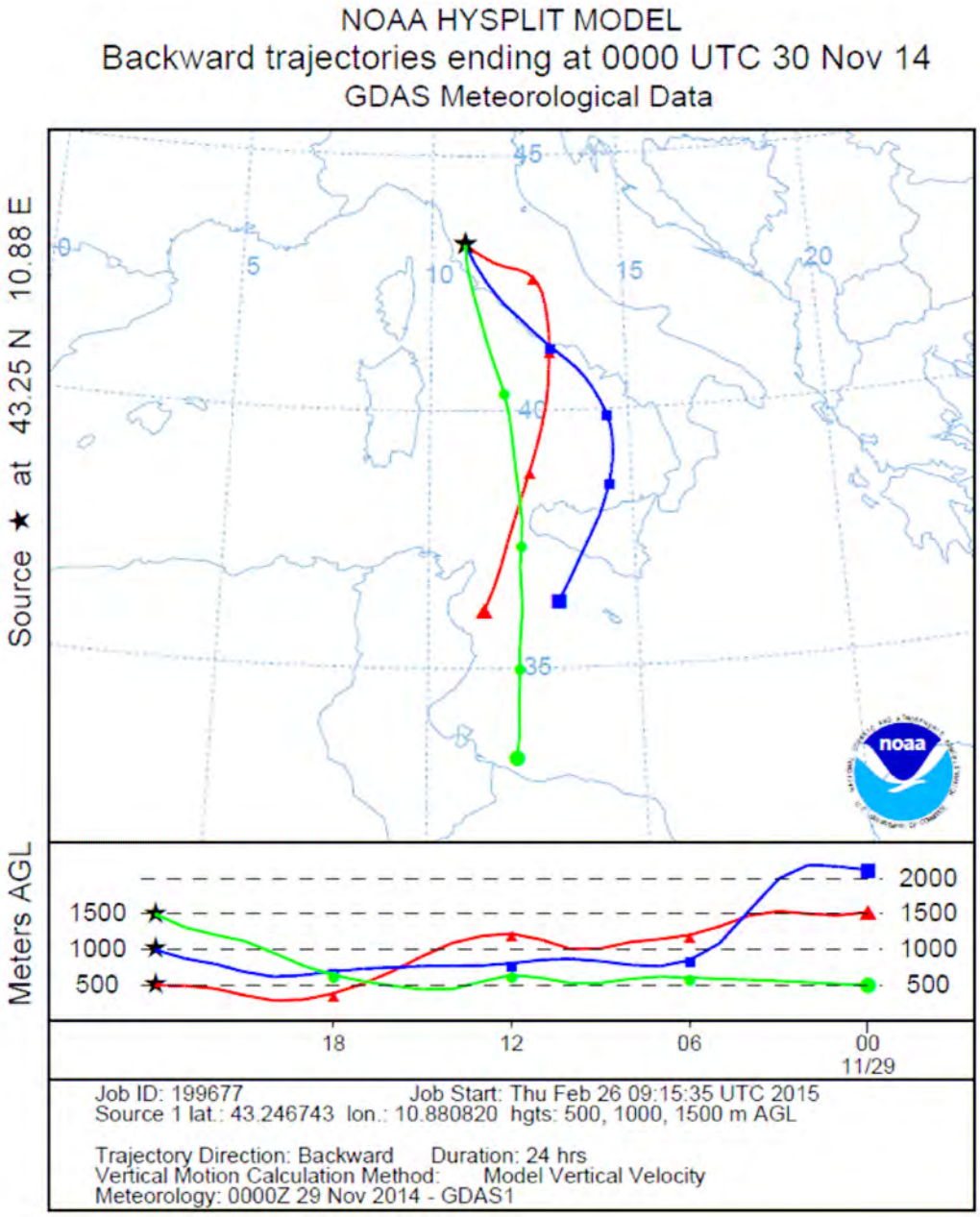


Figura 12: ricostruzione del percorso delle masse d'aria presenti a Casa Stabbi - Arezzo nel giorno 1 dicembre 2014

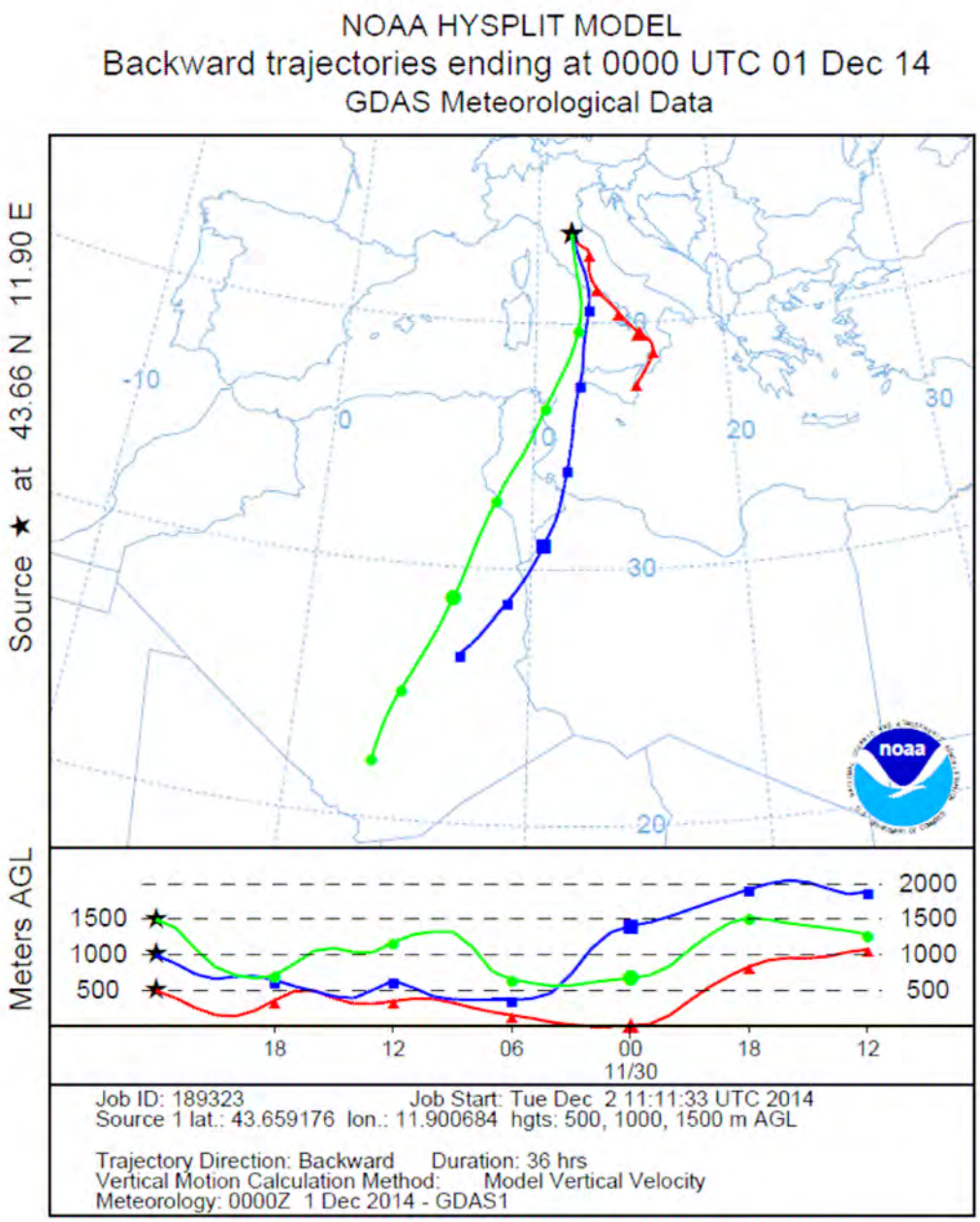


Figura 13: ricostruzione del percorso delle masse d'aria presenti a Montecerboli - Pisa nel giorno 1 dicembre 2014

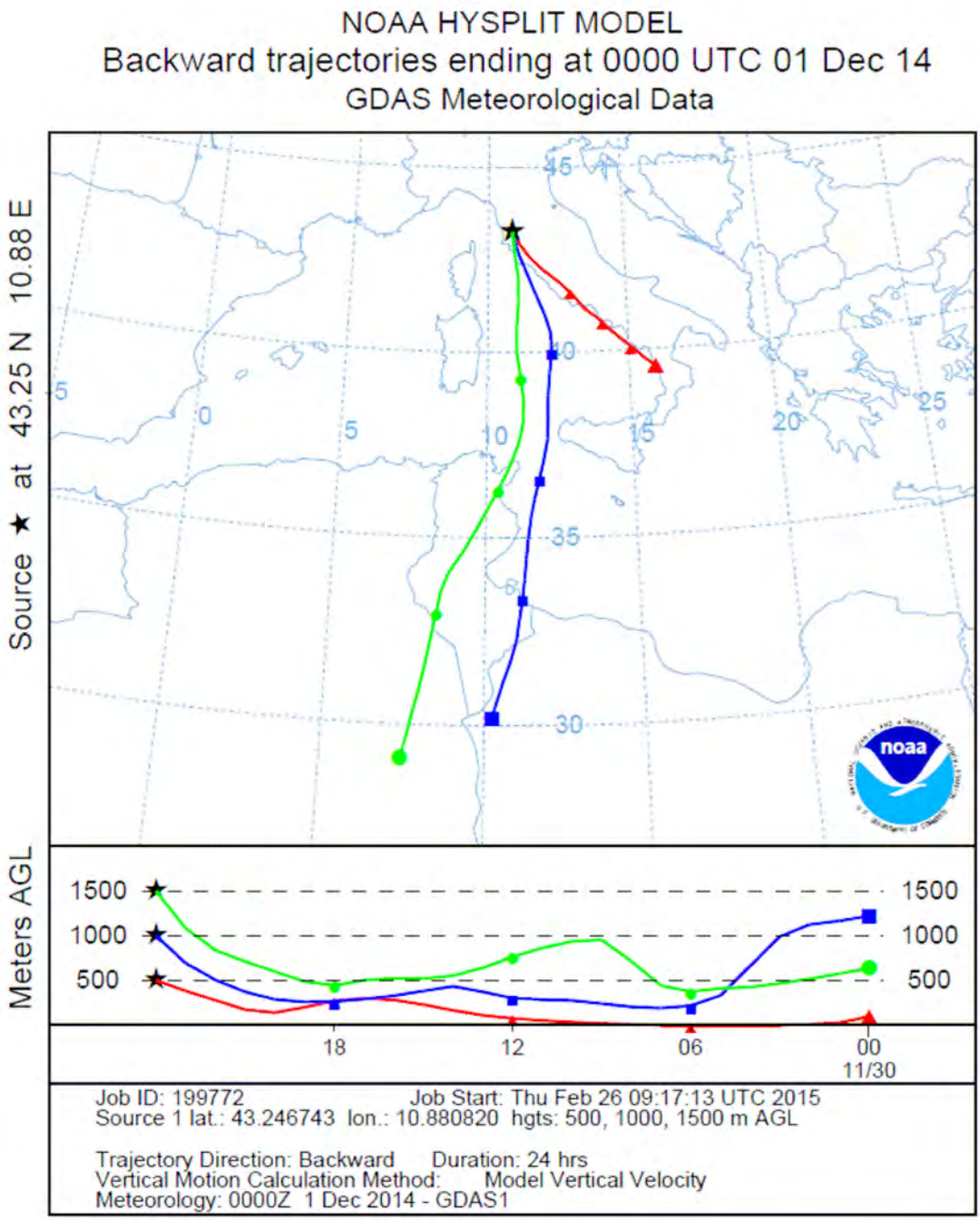
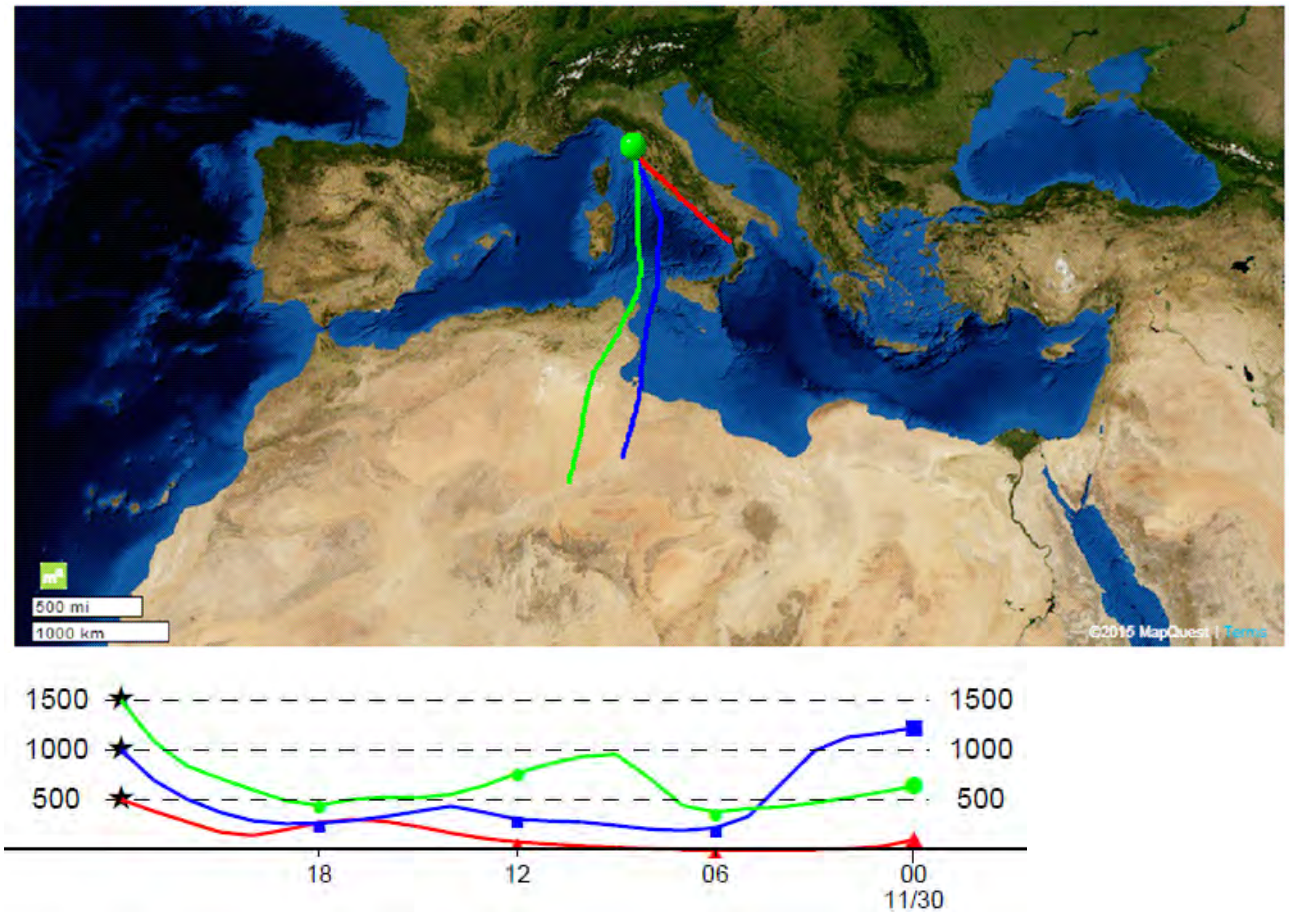


Figura 14: ricostruzione del percorso delle masse d'aria presenti a Montecerboli - Pisa nel giorno 1 dicembre 2014



Allegato 2 LIMITI NORMATIVI

Si riportano i riferimenti normativi in vigore per gli inquinanti oggetto di questo rapporto.

Tabella 1. Particolato PM10 – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori limite
Valore limite sulle 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	50 µg/m³ da non superare più di 35 volte per anno civile
Valore limite annuale per la protezione della salute umana	anno civile	40 µg/m³

Tabella 2a. Particolato PM2,5 – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI ed all.XIV e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori limite	Data alla quale il valore limite deve essere raggiunto
Valore Limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	25 µg/m³	01.01.2015[22]

Tabella 2b. Particolato PM2,5 – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XIV ed all.XIV e s.m.i.).

Obiettivo nazionale di riduzione dell'esposizione relativo all' IEM del 2010 (µg/m³)		Anno entro il quale dovrebbe essere raggiunto l'obiettivo di riduzione della concentrazione
Concentrazione iniziale (µg/m³)	Obiettivo riduzione in % 2020	
<= 8,5	0%	01.01.2020
8,5<IEM<13	10%	
13<=IEM<18	15%	
18<=IEM<22	20%	
IEM>=22	fino a 18	

Definizioni:
Indice di esposizione media IEM del 2010: si calcola come media della concentrazione di PM2,5 rilevata nella stazioni scelte dal DM 13.03.2013, negli anni 2009-2010-2011.

Indice di esposizione media IEM del 2015: si calcola come media della concentrazione di PM2,5 rilevata nella stazioni scelte dal DM 13.03.2013, negli anni 2013-2014-2015.

[22] il valore obiettivo è in vigore già dal 2010, vi è stato applicato un margine di tolleranza del 20% il 11 giugno 2008, con riduzione il 1 gennaio successivo e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0% il 1 gennaio 2015

Indice di esposizione media IEM del 2020: si calcola come media della concentrazione di PM2,5 rilevata nella stazioni scelte dal DM 13.03.2013, negli anni 2018-2019-2020.

Tabella 3. Biossido di azoto NO_2 – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori limite
Valore limite orario per la protezione della salute umana	1 ora	200 µg/m³ da non superare più di 18 volte per anno civile
Valore limite annuale per la protezione della salute umana	anno civile	40 µg/m³

Per il biossido di azoto è inoltre definita dall'allegato XII del D.Lgs. 155/2010 una soglia di allarme che è pari a 400 µg/m³ calcolata come concentrazione media da ripetersi per tre ore consecutive.

Tabella 4. Ossidi di azoto NOx – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di Mediazione	Valore limite
Livello critico per la protezione della vegetazione	Anno civile	30 µg/m^3 NOx

Tabella 5. Monossido di carbonio CO – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori limite
Valore limite orario per la protezione della salute umana	Media massima giornaliera calcolata su 8 ore	10 mg/m³

Tabella 6. Biossido di zolfo SO_2 – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori limite
Valore limite su 1 ora per la protezione della salute umana	1 ora	350 µg/m³ da non superare più di 24 volte per anno civile
Valore limite sulle 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	125 µg/m³ da non superare più di 3 volte per anno civile

Per il biossido di zolfo è inoltre definita dall'allegato XII del D.Lgs. 155/2010 una soglia di allarme che è pari a 500 µg/m³ calcolata come concentrazione media da ripetersi per tre ore consecutive.

Tabella 7a. Ozono O_3 – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori di riferimento
Valore obiettivo per la protezione della salute umana	Media su 8 ore massima giornaliera	120 µg/ m^3 da non superare più di 25 giorni per anno civile come media su tre anni
Valore obiettivo per la protezione della vegetazione	AOT40, calcolato sulla base dei valori di 1 ora da maggio a luglio	18.000 µg/ m^3 come media su 5 anni

AOT40: somma della differenza tra le concentrazioni orarie superiori a 80 µg/m^3 e 80 µg/m^3 in un dato periodo di tempo, utilizzando solo i valori di un'ora rilevati ogni giorno tra le 8.00 e le 20.00, ora dell'Europa centrale.
Per l'ozono sono inoltre definite dall'allegato XII del D.Lgs. 155/2010 :
SOGLIA DI ALLARME: livello oltre il quale sussiste un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per la popolazione nel suo complesso ed il cui raggiungimento impone di adottare provvedimenti immediati.
SOGLIA DI INFORMAZIONE: livello di ozono oltre il quale vi è un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per alcuni gruppi particolarmente sensibili della popolazione nel suo complesso impone di assicurare informazioni adeguate e tempestive.

Tabella 7b. Ozono O_3 - Valori soglia (D.Lgs. 155/2010 e s.m.i.).

VALORI SOGLIA	Periodo di mediazione	Valori di riferimento
Soglia di informazione	Media massima oraria.	180 µg/ m^3
Soglia di allarme	Media massima oraria	240 µg/ m^3

Tabella 8. Benzene – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori limite
Valore Limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	5 µg/m³

Tabella 9. Benzo(a)pirene – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XIII e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valore obiettivo
Concentrazione presente nella frazione PM10 del materiale particolato, calcolato come media su un anno civile.	Anno civile	1 ng/m³

Tabella 10. Metalli As, Cd, Ni – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XIII e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valore obiettivo
Arsenico	Anno civile	6,0 ng/m³
Cadmio	Anno civile	5,0 ng/m³
Nichel	Anno civile	20,0 ng/m³

Tabella 11. Piombo – Limite di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori limite
Piombo	Anno civile	0,5 µg/ m^3