



RELAZIONE ANNUALE SULLO STATO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA NELLA REGIONE TOSCANA Anno 2015

***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 2015**

Relazione annuale sullo stato della qualità dell'aria nella regione Toscana anno 2015

A cura di:

Bianca Patrizia Andreini

ARPAT – Settore Centro Regionale per la Tutela della Qualità dell'Aria

Autori :

Fiammetta Dini, Elisa Bini, Tiziana Cecconi, Claudia Cavazza, Chiara Collaveri, Dennis Dalle Mura, Stefano Fortunato, Roberto Fruzzetti, David Magliacani, Marco Stefanelli, Guglielmo Tanganelli, 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 Laboratorio delle Area Vaste Centro, Costa e Sud per la determinazione di metalli e IPA.

Sintesi

Il panorama dello stato della qualità dell'aria ambiente della regione toscana emerso dall'analisi dei dati forniti dalle rete regionale di monitoraggio, dei dati forniti dalle stazioni locali, dei risultati delle campagne indicative effettuate sul territorio regionale, dall'analisi delle serie storiche con test di Mann-Kendall è risultato nel complesso positivo.

Le criticità emerse relativamente al rispetto dei limiti o dei valori obiettivo indicati dalla normativa sono relative ai seguenti 3 inquinanti, Particolato PM 10, Biossido di Azoto e Ozono:

Particolato PM10: *Nel 2015 il limite di 35 superamenti della media giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ non è stato rispettato in 5 stazioni della Rete Regionale appartenenti alle due zone "Prato Pistoia" e "Valdarno pisano e Piana lucchese". I superamenti si sono verificati principalmente presso i siti di tipo fondo (4 stazioni su 5).*

Diversamente, il valore limite sul valore medio annuale di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è stato rispettato in tutte le trenta stazioni di Rete Regionale. I valori medi più alti sono stati rilevati presso le stazioni della "Zona Valdarno pisano e Piana lucchese".

La valutazione approfondita del trend dal 2003 al 2015 dei livelli di concentrazione in atmosfera di PM10 giornaliero indica un trend decrescente per tutte le tipologie di stazioni e per tutte le zone; fanno eccezione tre stazioni di fondo per le quali non è possibile individuare un trend statisticamente significativo (Pi- S. Croce, AR- Casa Stabbi, MS Colombarotto).

Particolato PM2,5: *Il limite normativo di $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale non è stato superato in nessuna delle stazioni della Rete Regionale. I valori più alti di PM2,5 sono stati registrati nella "Zona Valdarno pisano e Piana lucchese" e zona "Zona Prato Pistoia" da due stazioni di tipo fondo a confermare la natura secondaria di questo inquinante.*

Biossido di azoto NO₂: *Nel 2015 è stata confermata la criticità del fattore traffico sui valori medi di tale inquinante, infatti i valori medi annuali più alti sono stati registrati rispettivamente nelle 8 stazioni di traffico urbano con due superamenti della media annuale di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ verificatisi presso le due stazioni del comune di Firenze.*

Il limite di 18 superamenti della media oraria di $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è invece stato rispettato in tutte le stazioni di Rete Regionale.

Per il biossido di azoto è stato individuato un trend decrescente negli anni 2003-2015 statisticamente significativo nel 69% dei casi (18 stazioni di monitoraggio su 26). Nel 23% dei casi (6 stazioni di monitoraggio su 26) è stata osservata l'assenza di trend; una stazione di monitoraggio su 26 presenta un trend crescente.

Monossido di carbonio (CO), Biossido di zolfo (SO₂) e benzene: *Il monitoraggio relativo al 2015 ha confermato l'assenza di criticità alcuna ed il pieno rispetto dei valori limite.*

Solfuro di idrogeno (H₂S) : *I valori registrati presso le stazioni della rete regionale sono ampiamente inferiori al riferimento dell'OMS-WHO, per entrambi i siti di monitoraggio. Per quanto riguarda il disagio olfattivo invece presso PI-Montecerboli i valori sono stati superiori alla soglia di disagio per il 24% del tempo di monitoraggio.*

Ozono: *Analogamente agli anni precedenti è stata confermata la criticità di questo parametro nei confronti dei valori obiettivo previsti dal D.Lgs. 155/2010, infatti nel 2015 il limite per la protezione della popolazione non è stato rispettato nel 60% dei siti ed il limite per la protezione della vegetazione non è stato rispettato nel 70% dei siti. Durante il 2015 inoltre si sono verificati numerosi episodi di superamento della soglia di informazione (media massima oraria $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$), fenomeno che non era avvenuto nel 2014.*

Idrocarburi Policiclici Aromatici IPA: I dati mostrano che il valore obiettivo di $1,0 \text{ ng/m}^3$ per il Benzo(a)pirene come media annuale è stato rispettato in tutte le stazioni di Rete regionale, con un divario tra i valori medi registrati dalle stazioni della zona costiera e quelli registrati nelle zone interne. Infatti le medie annuali della “Zona Costiera” sono molto inferiori al valore limite (tra il 10 e 15% del VL) in tutti e tre i siti; i valori medi registrati nelle zone interne sono invece più elevati con massimo dell’80% del limite nella stazione di fondo del comune di Lucca.

Metalli pesanti (Pb, Cd, As, Ni): Il monitoraggio relativo al 2015 ha confermato l’assenza di criticità alcuna ed il pieno rispetto dei valori limite per il piombo e dei valori obiettivo per arsenico, nichel e cadmio.

Indice:

SINTESI	4
INTRODUZIONE	8
SEZIONE 1 - RETE REGIONALE	9
1. STRUTTURA DELLA RETE DI RILEVAMENTO	9
2. EFFICIENZA DELLA RETE DI RILEVAMENTO	15
3. M ateriali e M ETODI	18
3.1. Monitoraggio tramite Rete Regionale di qualità dell'aria	18
3.2. Analisi delle serie storiche	18
4 D ati rilevati nell'anno 2015. Valori degli indicatori per gli inquinanti rilevati dalle stazioni di rete regionale e confronto con i valori limite.	19
4.1. Particolato PM10	19
4.2. Particolato PM 2,5.	35
4.3. NO2 e NOx	44
4.4. CO	54
4.5. SO2	56
4.6. H ₂ S	58
4.7. Benzene	62
4.8. Ozono	65
5. D ati rilevati nell'anno 2015. Valori degli indicatori per gli inquinanti rilevati con CAMPAGNE DI MONITORAGGIO DISCONTINUE e confronto con il valore limite o obiettivo.	71
5.1. Benzo(a)pirene nel PM ₁₀	72
5.2. Metalli pesanti (As, Cd, Ni e Pb) nel PM10	77
6. Conclusioni del monitoraggio delle stazioni di Rete Regionale	80
SEZIONE 2 -STAZIONI DI INTERESSE LOCALE	82
SEZIONE 3 VERIFICHE DI QA/QC EFFETTUATE SULLA STRUMENTAZIONE DELLA RETE REGIONALE	86
3.1. Verifica allineamento e taratura degli analizzatori di ozono	87
3.2. Verifiche esterne effettuate sulla strumentazione di PM, appartenente alla Rete Regionale.	89
3.3. Verifiche interne effettuate sulla strumentazione appartenente alla Rete Regionale.	92
ALLEGATO 1:	93
Valori delle statistiche di base calcolate sui valori medi giornalieri .	93
ALLEGATO 2	98
Limiti normativi.	98
ALLEGATO 3	102
DISTRIBUZIONE DIMENSIONALE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO	102

ALLEGATO 4	113
ANALISI DELLA COMPONENTE DI TREND DELLE SERIE STORICHE DEI LIVELLI DI CONCENTRAZIONE IN ATMOSFERA DI PM10, PM2.5, NO ₂ e OZONO	113
BIBLIOGRAFIA	138

Introduzione

Il quadro conoscitivo dello stato della qualità dell'aria ambiente del 2015 in regione Toscana si basa sulle misurazioni ottenute dalle stazioni della rete regionale di rilevamento tramite strumentazione automatica e campionatori sequenziali di polveri. 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 delle Aree Vaste Centro, Costa e Sud. 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. (Sezione 1)

Sono stati riassunti anche i risultati disponibili dei monitoraggi effettuati in seguito a specifiche convenzioni con alcune province, sia tramite stazioni fisse che tramite mezzi mobili con campagne indicative (Sezione 2)

La qualità dei dati è garantita tramite le attività del laboratorio del CRTQA (Sezione 3).

L'analisi dei trend delle serie storiche è stata effettuata per i parametri PM10, PM2,5, biossido di azoto (NO2) e ozono con test di Mann-Kendall corretto per stagionalità ed è riportata in allegato 4.

Inoltre per poter caratterizzare le polveri non soltanto in termini di massa, ma anche in termini di profilo dimensionale, nel corso del 2015 sono state effettuate alcune prime campagne con un contatore ottico di particelle i cui risultati sono riportati in allegato 3.

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 D.Lgs.155/2010.

Sezione 1 - Rete regionale

1. STRUTTURA DELLA RETE DI RILEVAMENTO

La struttura delle Rete Regionale è stata modificata negli anni rispetto a quella descritta dall'allegato III della DGRT1025/2010 fino alla struttura attualmente ufficiale che è quella dell'allegato C della Delibera n.964 del 12 ottobre 2015.

Nell'arco del 2015 sono state collocate in modo definitivo due stazioni, rispettivamente del comune di Massa MS-Marina Vecchia (UF) e nel comune di Lucca LU-S.Concordio (UF), inoltre la stazione provinciale del comune di Bagni di Lucca LU-Fornoli (UF) è stata ufficialmente inserita in Rete Regionale dalla Delibera n.964 .

Nei primi mesi del 2016 sono state inoltre attivate le stazioni di GR-Sonnino (UT), nel comune di Grosseto e la stazione di FI-Figline (UF), nel comune di Figline ed Incisa Val d'Arno completando la rosa delle stazioni previste nella nuova Rete Regionale, che con la nuova delibera sono 37.

Si riportano le tabelle della delibera Delibera n.964 del 12 ottobre 2015, relative all'attuale configurazione della Rete Regionale.

Figura 1.1 Rete regionale inquinanti all.V D.Lgs 155/2010

Legenda

stazioni [37]

- RF [5]
- SF [2]
- UF [19]
- UI [1]
- ▲ UT [10]

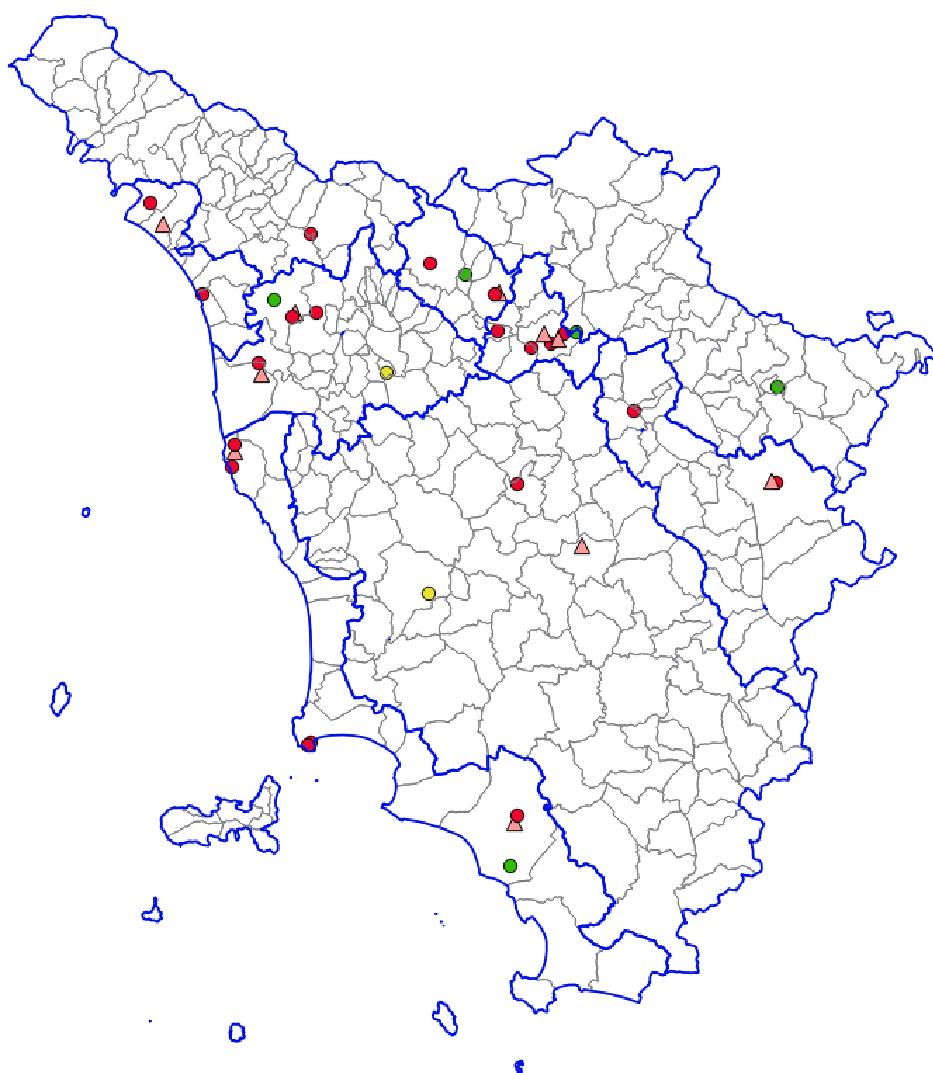


Figura 1.2 Rete regionale ozono

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 indicata nell'allegato C della Delibera n.964 del 12 ottobre 2015.

Zonizzazione inq. All V	Class.		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
	Zona	Stazione																	
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	Siana	FI-Siana	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	F	FI	Figline ed Incisa Valdarno	FI-Figline (2)	X		X											
	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	LI	Livorno	LI-Via La Pira	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	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 (1)	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 (1)	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	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										
	U	T	SI	Siena	SI-Bracci	X		X		X								
	S	F	PI	Pomarance	PI-Montecerboli (3)	X		X	X				X				X	S
	U	F	LU	Bagni di Lucca	LU-Fornoli	X		X										
	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 2015, serie non valide

(2) stazione attivata nel 2016, serie 2015 mancanti

(3) stazione con misura di H₂S

X = parametro attivo per tutto il 2015

X = parametro attivato nel corso del 2015

X = parametro non attivo nel 2015

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 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	Denomina Zione	PM₁₀	PM_{2,5}	NO₂	SO₂	CO	Benzene	IPA	As	Ni	Cd	Pb	O₃	Class	Zonizzazio ne O₃
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Boboli	100													Agglomerato Firenze
	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	99,8	95,2	98,3	96,3		85,4	80							
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	95,2	95,7	98,3		95,9	85,9	95	97	97	97	97			
	U	T	FI	Firenze	FI-Mosse	97,8		98,3											
	U	F	FI	Scandicci	FI-Scandicci	98,1		95											
	U	F	FI	Siana	FI-Siana	100		95,3									97,6	U	
	S	F	FI	Firenze	FI-Settignano			99,8									99,9	S	
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	100	100	99,8			100	87							Zona delle Pianure interne
	U	T	PO	Prato	PO-Ferrucci	100	100	93,4		90,7									

	U	F	PT	Pistoia	PT-Signorelli	100		99,1										
	S	F	PT	Montale	PT-Montale	100	100	99,8									96,1	S
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	U	F	AR	Arezzo	AR-Acropoli	100	99,5	99,7									99,6	S
	U	F	FI	Figline ed Incisa Valdarno	FI-Figline (2)	n.d.		n.d.										
	U	T	AR	Arezzo	AR-Repubblica	100		99,4		99								
Zona costiera	U	F	GR	Grosseto	GR-URSS	100	100	99,7										
	U	T	GR	Grosseto	GR-Sonnino (2)	n.d.		n.d.										
	R	F	GR	Grosseto	GR-Maremma			96,9									96,2	R
	U	F	LI	Livorno	LI-Cappiello	100	100	100										
	U	F	LI	Livorno	LI-Via La Pira	100		98,8	97,9		75,2	85	84	84	84			
	U	T	LI	Livorno	LI-Carducci	98,9	98,6	100		100								
	U	F	LI	Piombino	LI-Parco 8 Marzo	100		99,6			76,3	89	84	84	84			
	S	I	LI	Piombino	LI-Cotone	92,3		98,1		98,3	75,6	75						
	U	F	MS	Carrara	MS-Colombarotto	98,3		100										
	U	T	MS	Massa	MS-Marina vecchia (1)	69,2	9,5	67,3										
	U	F	LU	Viareggio	LU-Viareggio	100	100	99,9										
Zona Valdarno pisano e Piana di Lucca	U	F	LU	Capannori	LU-Capannori	100	100	97,4	97,9									

Zona delle
Pianure
costiere

	U	F	LU	Lucca	LU-San Concordio (1)	68,9		66,9			72,6	60						
	U	T	LU	Lucca	LU-Micheletto	100		98,9										
	R	F	LU	Lucca	LU-Carianano			98,6									99,1	S
	U	F	PI	Pisa	PI-Passi	99,2	100	98,8									98,1	S
	U	T	PI	Pisa	PI-Borghetto	98,6	61,1	99,5		100								
	S	F	PI	Santa Croce	PI-Santa Croce Coop (3)	96,3		98,8	98,8								97,7	S
Zona Collinare Montana	U	F	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	100	100	97,6										
	U	T	SI	Siena	SI-Bracci	100		100		97,9								
	S	F	PI	Pomarance	PI-Montecerboli (3)	100		99,3	98,1				X				98,7	S
	U	F	LU	Bagni di Lucca	LU-Fornoli	96,6		97,5		99,2 (4)								
	R reg	F	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	99,5		99									97,8	R
Zona Collinare Montana																		

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

(1) stazione attivata nel corso del 2015, serie non valide

(2) stazione attivata nel 2016, serie 2015 mancanti

(3) stazione con misura di H₂S

(4) il parametro non è stato inserito in rete regionale dalla Delibera 964.

X = parametro attivo per tutto il 2015

X = parametro attivato nel corso del 2015

X = parametro non attivo nel 2015

3. MATERIALI E METODI

3.1. Monitoraggio tramite Rete Regionale di qualità dell'aria

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 3.1.1. Metodi di riferimento utilizzati

Parametro	Metodo	Riferimento
PM10, PM 2,5	UNI EN 12341: 2014 UNICEN-TS 16450 :2013	Dls.155/2010 Allegato 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 ₂ S	UNI EN 14212:2012	Metodo per SO ₂ Dls.155/2010Allegato IV
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

3.2. Analisi delle serie storiche

Per l'analisi della componente di trend delle serie storiche, effettuata per i parametri PM10, PM2,5, biossido di azoto (NO₂) e ozono (O₃), è stato utilizzato un approccio di tipo statistico-probabilistico a cui è associato il relativo margine di incertezza, il test di Mann-Kendall corretto per stagionalità.

In Allegato 4 si riporta il dettaglio della metodologia utilizzata.

4 DATI RILEVATI NELL'ANNO 2015. 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 2015 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 è certificato da RINA con registrazione n° 32671/15/5.

4.1. Particolato PM10

Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2015 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 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 2015.

Zona	Class Zona stazione	Prov	Comune	Nome stazione	N° giornaliere > 50 µg/m³	media V.L.	Media annuale (µg/m³)	V.L.	
Agglomerato di Firenze	UF	FI	Firenze	FI-Boboli	5	35	22	40	
	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	9		22		
	UT	FI	Firenze	FI-Gramsci	26		31		
	UT	FI	Firenze	FI-Mosse	14		24		
	UF	FI	Scandicci	FI-Scandicci	10		23		
	UF	FI	Signa	FI-Signa	33		26		
Zona Prato Pistoia	UF	PO	Prato	PO-Roma	40		28		
	UT	PO	Prato	PO-Ferrucci	34		27		
	UF	PT	Pistoia	PT-Signorelli	15		23		
	SF	PT	Montale	PT-Montale	57		31		
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	UF	AR	Arezzo	AR-Acropoli	19		23		
	UT	AR	Arezzo	AR-Repubblica	34		30		
Zona Costiera	UF	GR	Grosseto	GR-URSS	0		17		
	UF	LI	Livorno	LI-Cappiello	0		18		
	UT	LI	Livorno	LI-Carducci	2		25		
	UF	LI	Livorno	LI-LaPira	0		21		
	SI	LI	Piombino	LI-Cotone	0		18		
	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	0		19		
	UF	MS	Carrara	MS- Colombarotto	1		23		
	UF	LU	Viareggio	LU-Viareggio	26		27		
Zona	UF	LU	Capannori	LU-Capannori	68		33		
	UT	LU	Lucca	LU-Micheletto	52		32		
	UF	PI	Pisa	PI-Passi	14		25		
	UT	PI	Pisa	PI-Borghetto	34		29		
	SF	PI	Santa Croce sull'Arno	PI-Santa Croce Coop	40		29		
Zona collinare e montana	UF	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	0		20		
	UT	SI	Siena	SI-Bracci	2		21		
	UF	LU	Bagni di Lucca	LU-Fornoli	30		25		
	SF	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	0		11		
	R regF	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	0		11		
Media annuale complessiva Rete Regionale							24		
Media annuale stazioni di tipo fondo urbano e suburbano							23		
Media anuale stazioni di tipo traffico urbano							27		

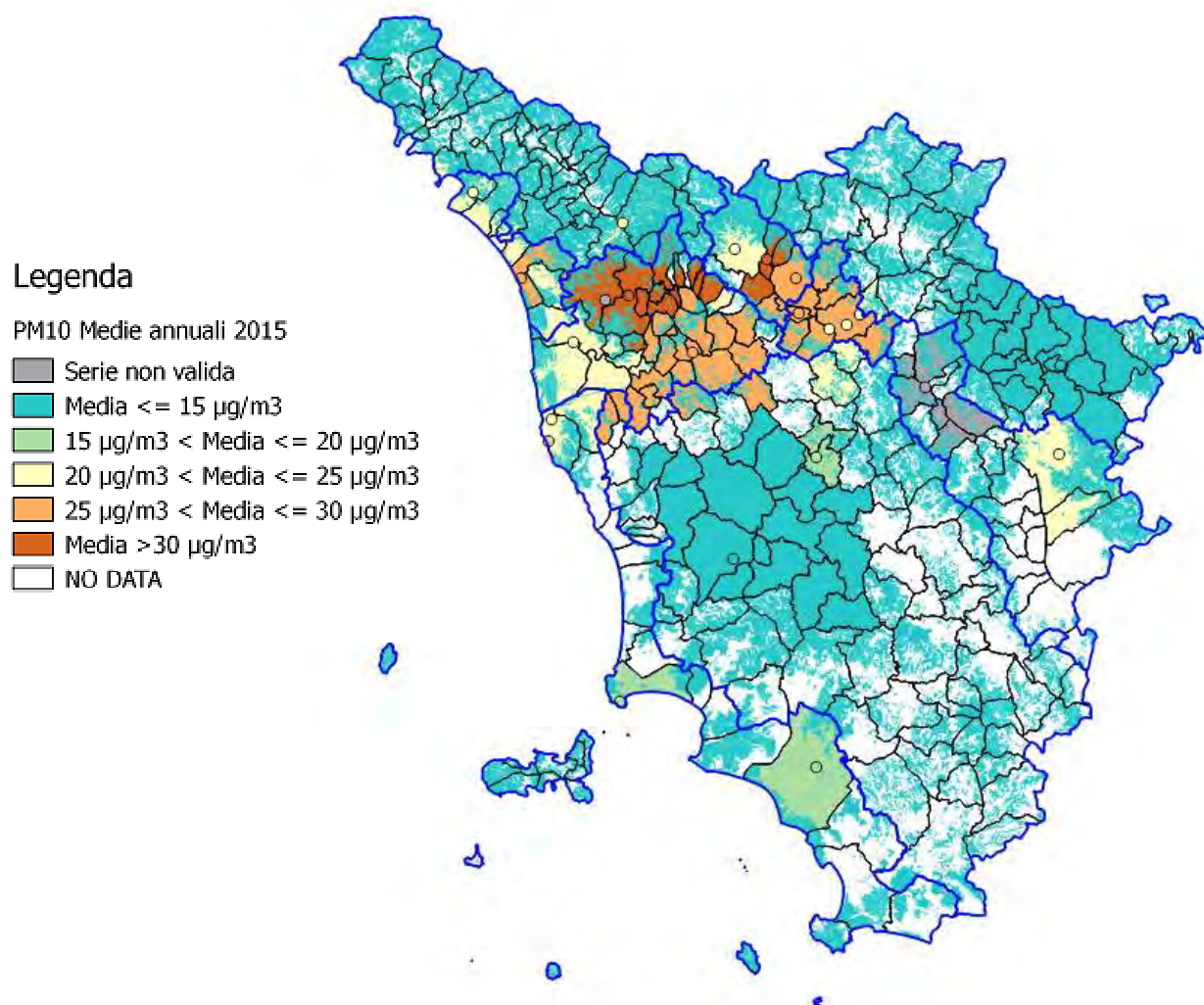
Per l'annualità 2015 è possibile rappresentare su mappa la distribuzione delle concentrazioni medie di fondo di PM 10 per tutta la Toscana. Infatti sulla base dello studio svolto da ARPAT e Lamma per la Regione Toscana, finalizzato alla stima della rappresentatività spaziale delle stazioni di monitoraggio della rete regionale è possibile rappresentare in prima approssimazione la distribuzione delle concentrazioni medie annuali nel territorio regionale.[11]

La stima della rappresentatività si applica alle sole stazioni di fondo perciò la mappa si riferisce alle stazioni di fondo della rete regionale con misura di PM10, 25 stazioni nel 2015 di cui 2 (LU-S.Concordio attivata ad aprile e FI-Figline attivata nel 2016) con serie annuali non presenti o non valide.

Ad ogni stazione sono associati i comuni che risultano rappresentati dal dato, per parte del proprio territorio, secondo soglie stabilite.

Il fondo regionale, pari a circa $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale è attribuito alle classi di uso del suolo di tipo naturale (CLC 311-521) e sovrapposto ai comuni, in modo che all'interno di ciascun comune si distinguano le aree naturali rappresentate, in maniera più verosimile, dal dato di fondo regionale. L'agglomerato è trattato come unicum, con il criterio di attribuire cautelativamente a tutti i comuni che ne fanno parte, la media annuale più alta tra tutte le stazioni che lo rappresentano. Per rendere comunque evidente il quadro dei diversi livelli di concentrazione misurati all'interno dell'agglomerato il dato puntuale di ogni singola stazione è mantenuto con propria legenda.

Figura 4.1.1 - Mappa del PM10 - media annuale 2015



Nel 2015 il limite di 35 superamenti della media giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ non è stato rispettato in 5 stazioni della Rete Regionale appartenenti alle due zone “Zona Prato Pistoia” e “Zona Valdarno pisano e Piana lucchese”. I superamenti si sono verificati principalmente presso i siti di tipo fondo, infatti l’80% delle stazioni presso le quali si è verificato il superamento del limite sono di questa tipologia.

La situazione delle zone della regione è molto diversificata:

- si è registrata una quasi totale assenza di superamenti nella “Zona Costiera” e nella “Zona Collinare e Montana” (eccetto per le due stazioni che appartengono alla provincia di Lucca);
- sono stati registrati alcuni superamenti nelle stazioni di fondo della zona dell’“Agglomerato di Firenze” e “Zona del Valdarno aretino e Valdichiana”;
- sono stati registrati un numero elevato di superamenti nelle zone “Zona Prato Pistoia” e “Zona Valdarno pisano e Piana lucchese”, in particolare dalle stazioni di fondo.

Il numero di superamenti del 2015 mediato su tutte le stazioni di Rete Regionale nel 2015 è stato pari a 19, con massimo di 68 superamenti registrato a LU-Capannori (Zona del Valdarno pisano e Piana lucchese) e minimo pari a zero, registrato da 5 stazioni della Zona Costiera e 3 della Zona Collinare e Montana .

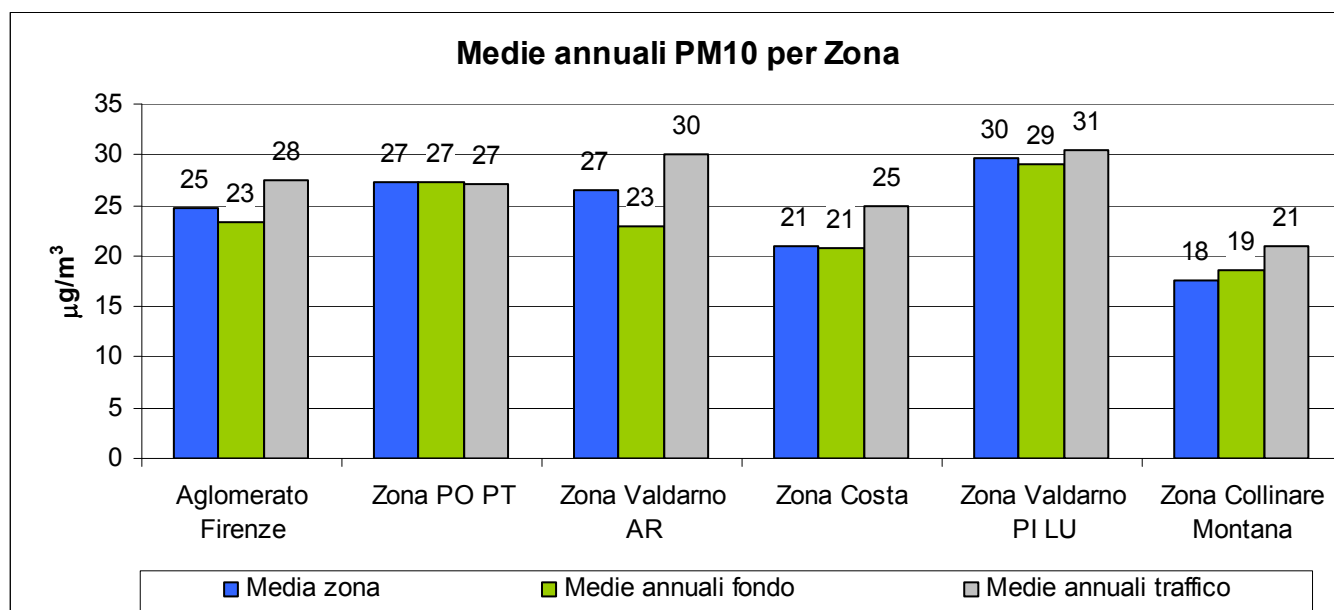
Il numero medio di superamenti registrato dalle stazioni di fondo urbano e suburbano è pari a 18 (massimo 68 e minimo 0), mentre per le traffico è pari a 25, con massimo di 52 registrato presso LU-Micheletto (urbana traffico della Zona del Valdarno pisano e Piana lucchese), e minimo di 2 superamenti registrato presso LI-Carducci (urbana traffico della Zona Costiera) e presso SI-Bracci (urbana traffico della Zona Collinare e montana).

Diversamente, il valore limite sul valore medio annuale di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è stato rispettato in tutte e 30 le stazioni di Rete Regionale. I valori medi più alti sono stati rilevati presso le stazioni della zona del Valdarno pisano e della Piana lucchese, con massima media annuale pari a $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ registrata presso il sito di Capannori e con media complessiva del fondo di zona pari a $29 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Il valore medio regionale calcolato su tutte le stazioni è stato pari a $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre il valore medio delle stazioni di tipo fondo urbano e suburbano è stato pari a $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con massimo di $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ registrato a Capannori (UF) e minimo di $11 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per la stazione di Pomarance (SF). Per le stazioni di traffico il valore medio del 2015 è stato pari a $27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con massimo per FI-Gramsci con media pari a $31 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e minimo pari a $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per SI-Bracci.

Si riporta di seguito un grafico delle medie del 2015 suddivise per zona, oltre che per fondo e traffico.

Grafico 4.1.1. PM10 – Medie annuali per zona anno 2015.



Per le stazioni presso le quali non è stato rispettato il limite annuale di 35 superamenti della media giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, si riportano i valori delle concentrazioni medie giornaliere corrispondenti al 36° giorno di superamento in ordine decrescente dalla concentrazione più alta alla più bassa.

Tabella 4.1.2. Valori delle concentrazioni medie registrate nei giorni del 36°superamento in ordine decrescente di concentrazioni .

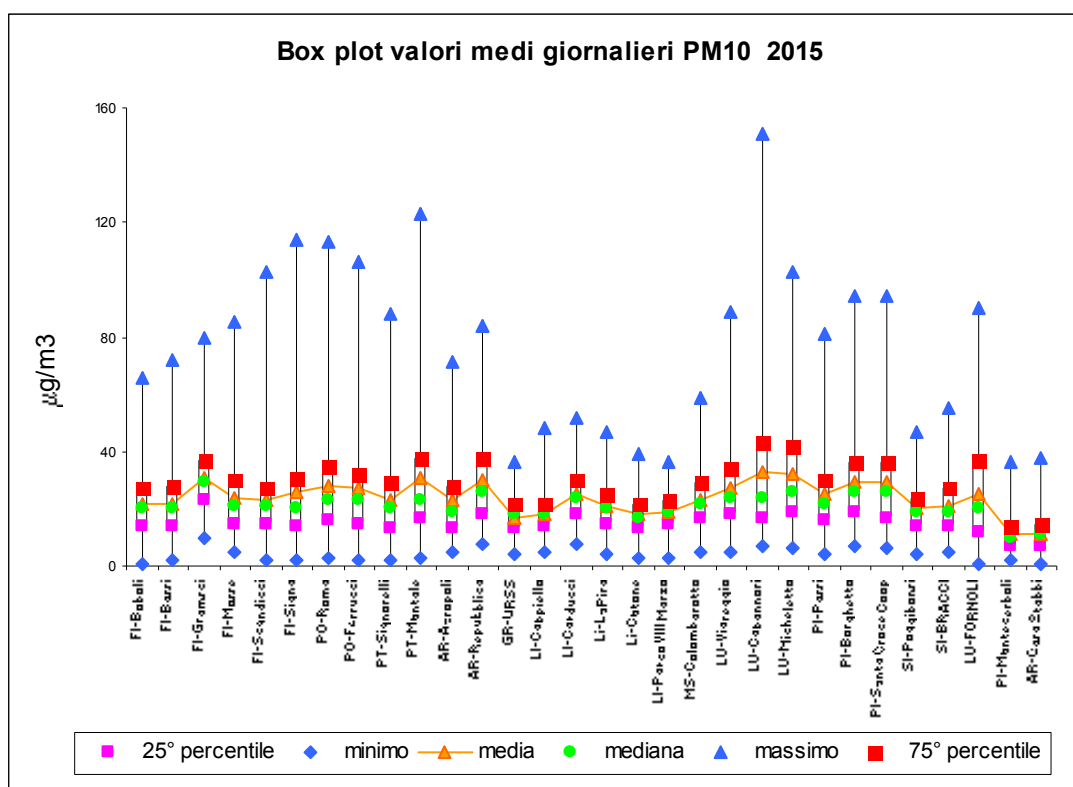
Stazioni per cui il limite di 35 superamenti non è stato rispettato	PO-Roma (UF)	PT-Montale (SF)	LU-Capannori (UF)	Lu-Micheletto (UT)	PI-S. Croce Coop (SF)
Valore medio giornaliero del 36°superamento in ordine decrescente ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	53	62	67	68	52

Dai valori riportati in tabella si può notare che per le due stazioni del comune di Prato e del comune di Santacroce sull'Arno il valore medio giornaliero ha ecceduto la soglia di pochi $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre per le tre stazioni dei comuni di Montale, Capannori e Lucca (sito traffico) il valore medio giornaliero del 36° superamento in ordine decrescente è nettamente superiore alla soglia di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

E' stato elaborato il grafico box plot ottenuto calcolando alcune statistiche di base (media, mediana, percentili) della concentrazione di PM 10 giornaliera sulle stazioni di Rete Regionale.

Grafico 4.1.2.Box plot dei valori giornalieri 2015 di PM10 [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]

Dal grafico si può notare che il 75% dei valori delle concentrazioni medie giornaliere registrate dalle stazioni di rete regionale sono inferiori a $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per tutte le stazioni con sole eccezioni di LU-Capannori e LU-Micheletto (il valore corrispondente al 75° percentile pari rispettivamente a $43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed a $42 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Le mediane sono sempre inferiori o uguali ai valori medi annuali, ciò conferma che più del 50% dei valori medi giornalieri sono stati inferiori alle medie annuali per ogni stazione. Inoltre il valore relativo al 25° percentile è per tutte le stazioni nettamente inferiore a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con eccezione della stazione di traffico do FI- Gramsci (25° percentile pari a $23 \mu\text{g}/\text{m}^3$), quindi oltre un quarto dei valori medi giornalieri registrati sono stati inferiori a 20.



ANDAMENTI DEGLI INDICATORI (2007-2015)

Tabella 4.1.3. PM10 - n° superamenti valore giornaliero di 50 µg/m³ - Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale.

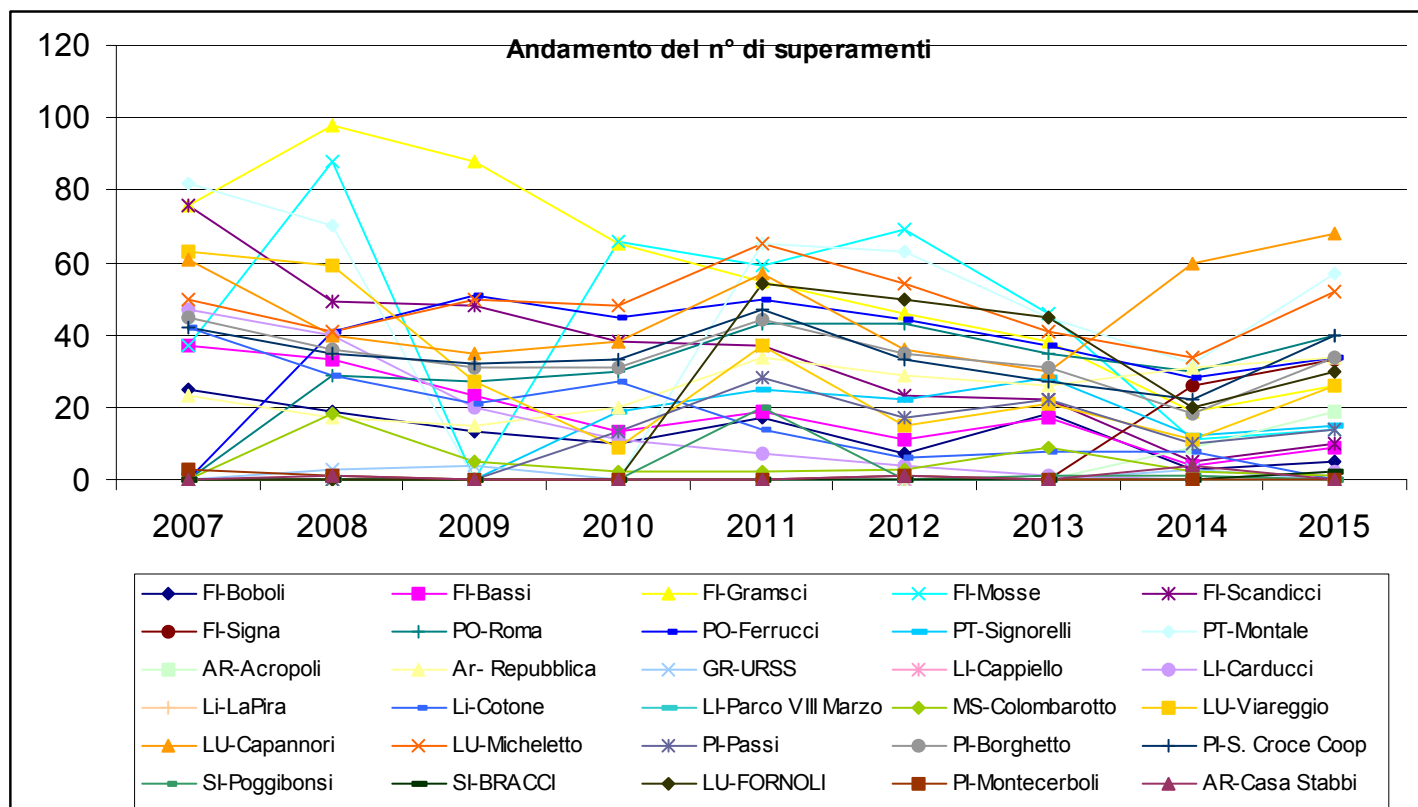
Zona	Class. Zona stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	N° superamenti media giornaliera di 50 µg/m³								
					V.L. = 35 gg/anno								
					2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Agglomerato Firenze	UF	FI	Firenze	FI-Boboli	25	19	13	10	17	7	18	3	5
	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	37	33	23	13	19	11	17	4	9
	UT	FI	Firenze	FI-Gramsci	76	98	88	65	55	46	38	19	26
	UT	FI	Firenze	FI-Mosse	37	88	*	66	59	69	46	11	14
	UF	FI	Scandicci	FI-Scandicci	76	49	48	38	37	23	22	5	10
	UF	FI	Signa	FI-Signa	-	-	-	-	-	-	-	26	33
Zona Prato Pistoia	UF	PO	Prato	PO-Roma	-	29	27	30	43	43	35	30	40
	UT	PO	Prato	PO-Ferrucci	-	41	51	45	50	44	37	28	34
	UF	PT	Pistoia	PT-Signorelli	-	-	-	19	25	22	28	12	15
	SF	PT	Montale	PT-Montale	82	70	*	*	65	63	45	32	57
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	UF	AR	Arezzo	AR-Acropoli	-	-	-	-	-	-	-	9	19
	UT	AR	Arezzo	Ar- Repubblica	23	17	15	20	34	29	26	31	34
Zona costiera	UF	GR	Grosseto	GR-URSS	0	3	4	0	0	0	0	3	0
	UF	LI	Livorno	LI-Cappiello	-	-	-	-	-	-	-	0	0
	UI	LI	Livorno	LI-Carducci	47	40	20	11	7	4	1	0	2
	UF	LI	Livorno	LI-LaPira	-	-	-	-	-	-	-	*	0
	SI	LI	Piombino	LI-Cotone	42	29	21	27	14	6	8	8	0
	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	-	-	-	-	-	-	-	*	0
	UF	MS	Carrara	MS-Colombarotto	-	18	5	2	2	3	9	2	1
	UF	LU	Viareggio	LU-Viareggio	63	59	27	9	37	15	21	11	26
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	UF	LU	Capannori	LU-Capannori	61	40	35	38	57	36	30	60	68
	UT	LU	Lucca	LU-Micheletto	50	41	50	48	65	54	41	34	52
	UF	PI	Pisa	PI-Passi	-	-	-	13	28	17	22	10	14
	UT	PI	Pisa	PI-Borghetto	45	36	31	31	44	35	31	18	34
	SF	PI	Santa Croce sull'Arno	PI-S. Croce Coop	42	35	32	33	47	33	27	22	40
Zona Collinare e montana	UF	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	-	-	-	-	20	0	1	1	0
	UI	SI	Siena	SI-Bracci	-	-	-	-	-	-	-	*	2
	UF	LU	Bagni di Lucca	LU-Fornoli	-	-	-	*	54	50	45	20	30
	SF	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	3	1	0	0	0	1	0	0	0
	R regF	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	0	1	0	0	0	1	*	4	0

* efficienza minore del 90%

- parametro non attivo

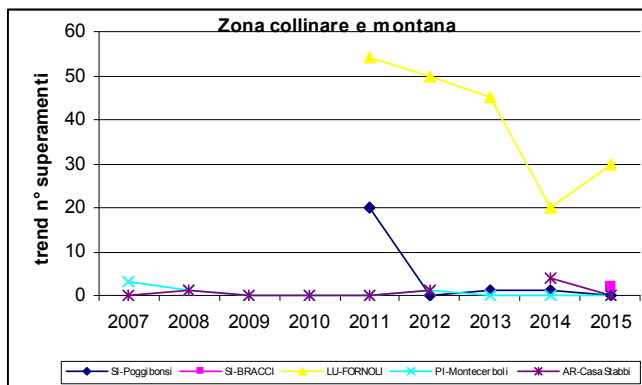
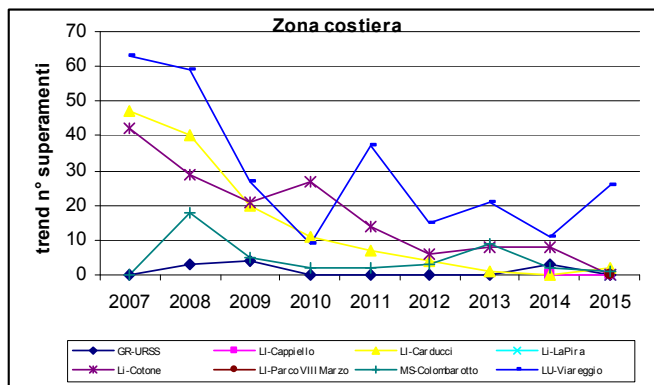
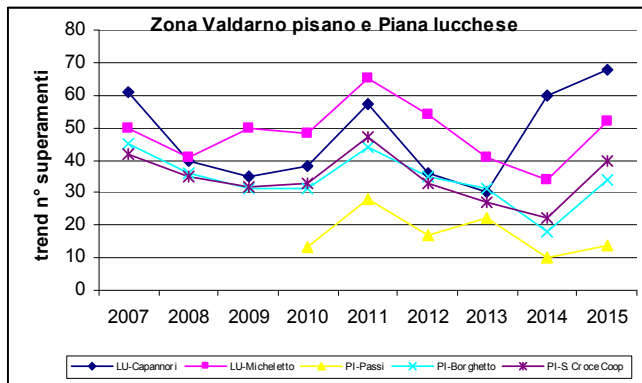
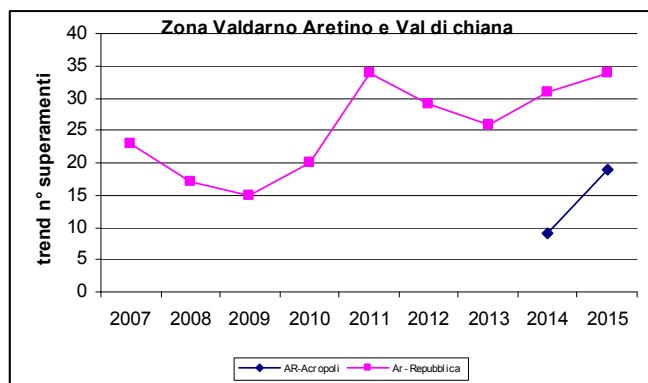
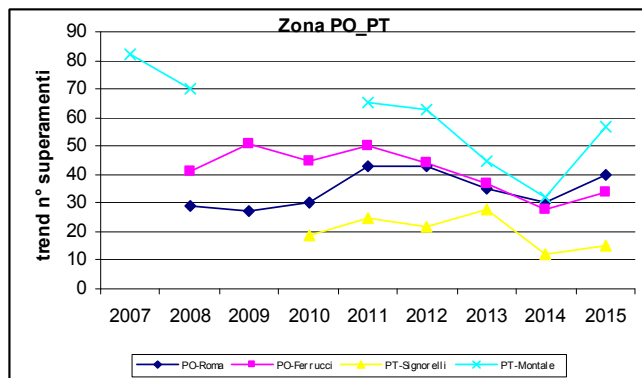
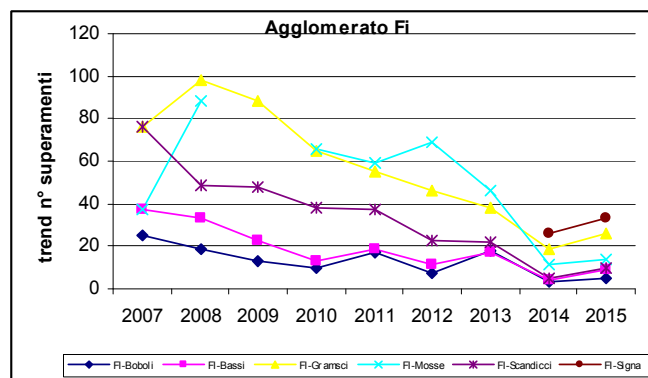
Nel 2015 si sono verificati un elevato numero di episodi di concentrazioni medie giornaliere di PM10 superiori al valore soglia $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Il totale del numero di episodi di superamento verificatosi su scala regionale, calcolato sulle stazioni attive sia nel 2014 che nel 2015, è aumentato in misura pari al 40%. In particolare gli episodi acuti sono concentrati nelle Zone del Valdarno Pisano e Piana lucchese e di Prato-Pistoia, con episodi più numerosi presso i siti di tipo fondo, ma comunque nettamente più numerosi rispetto al 2014 per tutte le tipologie di stazioni.

Grafico 4.1.3. PM10 - n° superamenti valore giornaliero $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale.



Anche dal grafico si evince un trend in aumento dal 2014 al 2015 con un ritorno ai valori degli anni precedenti al 2014.

Grafico 4.1.4. PM10 - n° superamenti valore giornaliero 50 µg/m³ - Andamenti 2007-2015 per zone.



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 $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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). E' interessante osservare che la situazione nettamente positiva dei trend di PM10 che era stata registrata nel 2014, non è stata confermata nel 2015, se pure l'andamento complessivo dell'ultimo decennio indichi una tendenza alla diminuzione.

Grafico 4.1.5 PM10 – Andamenti del numero massimo e minimodi superamenti dal 2007 al 2015 per tipologia di stazione.

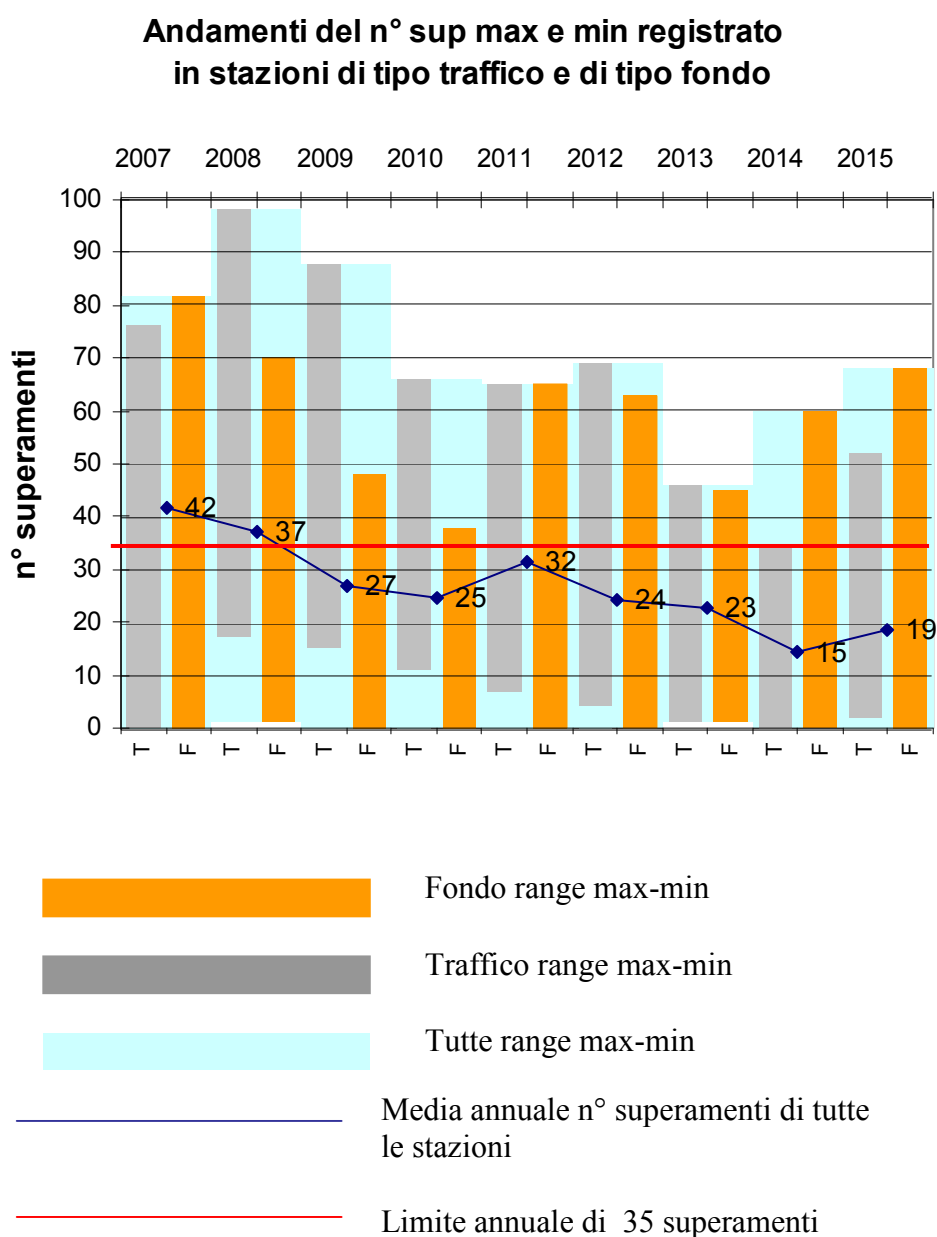


Tabella 4.1.4. PM10 – Medie annuali - Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Class. Zona stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Medie annuali in $\mu\text{g}/\text{m}^3$								
					V.L. = $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$								
					2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Agglomerato Firenze	UF	FI	Firenze	FI-Boboli	26	25	25	23	26	23	20	19	22
	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	34	29	27	22	24	23	20	18	22
	UT	FI	Firenze	FI-Gramsci	41	44	43	38	38	36	34	29	31
	UT	FI	Firenze	FI-Mosse	32	42	*	39	38	39	30	23	24
	UF	FI	Scandicci	FI-Scandicci	39	35	35	33	29	27	24	20	23
	UF	FI	Signa	FI-Signa	-	-	-	-	-	-	-	25	26
Zona Prato Pistoia	UF	PO	Prato	PO-Roma	-	26	25	31	30	30	27	25	28
	UT	PO	Prato	PO-Ferrucci	-	32	34	33	35	31	30	25	27
	UF	PT	Pistoia	PT-Signorelli				26	25	24	23	21	23
	SF	PT	Montale	PT-Montale	42	39	*	*	34	34	29	26	31
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	UF	AR	Arezzo	AR-Acropoli	-	-	-	-	-	-	-	21	23
	UT	AR	Arezzo	Ar- Repubblica	33	32	30	27	28	28	27	27	30
Zona costiera	UF	GR	Grosseto	GR-URSS	17	22	23	18	19	19	17	17	17
	UF	LI	Livorno	LI-Cappiello	-	-	-	-	-	-	-	17	18
	UI	LI	Livorno	LI-Carducci	36	35	32	27	28	27	23	23	25
	UF	LI	Livorno	LI-LaPira	-	-	-	-	-	-	-	*	21
	SI	LI	Piombino	LI-Cotone	32	31	29	27	27	25	23	21	18
	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	-	-	-	-	-	-	-	*	19
	UF	MS	Carrara	MS- Colombarotto	-	26	25	22	24	24	24	22	23
	UF	LU	Viareggio	LU-Viareggio	38	35	31	26	30	28	27	24	27
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	UF	LU	Capannori	LU-Capannori	31	29	27	27	31	26	24	29	33
	UT	LU	Lucca	LU-Micheletto	34	31	33	31	33	33	29	28	32
	UF	PI	Pisa	PI-Passi	-	-	-	25	26	25	23	21	25
	UT	PI	Pisa	PI-Borghetto	31	29	32	29	30	28	26	25	29
	SF	PI	Santa Croce sull'Arno	PI-S. Croce Coop	30	29	29	30	31	28	27	27	29
Zona Collinare e montana	UF	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	-	-	-	-	29	22	18	18	20
	UI	SI	Siena	SI-Bracci	-	-	-	-	-	-	-	*	21
	UF	LU	Bagni di Lucca	LU-Fornoli	-	-	-	*	29	28	27	23	25
	SF	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	17	15	15	13	15	14	10	8	11
	R regF	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	12	12	11	10	13	13	*	11	11

* efficienza minore del 90%

- parametro non attivo

Per quanto riguarda la media di concentrazione di PM10 registrata nel corso dell'anno 2015, essa è aumentata rispetto al 2014 di $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ passando da 22 a $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media regionale totale (calcolata sulle stazioni attive sia nel 2014 che nel 2015). Nonostante l'aumento rispetto all'anno precedente del 10 %, che ha riportato i valori medi ai livelli del 2013, il limite di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è stato rispettato in tutte le stazioni di Rete Regionale. La media annuale più alta è stata registrata presso il sito UF di LU-Capannori ed è pari a $33 \mu\text{g}/\text{m}^3$, segue la media registrata presso il sito UT di LU-Micheletto pari a $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$, che conferma la criticità dell'inquinante per tale zona. Si riportano di seguito i grafici rappresentati tutte le stazioni della regione e le stazioni suddivise per zona.

Grafico 4.1.6. PM10 - Medie annuali - Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale

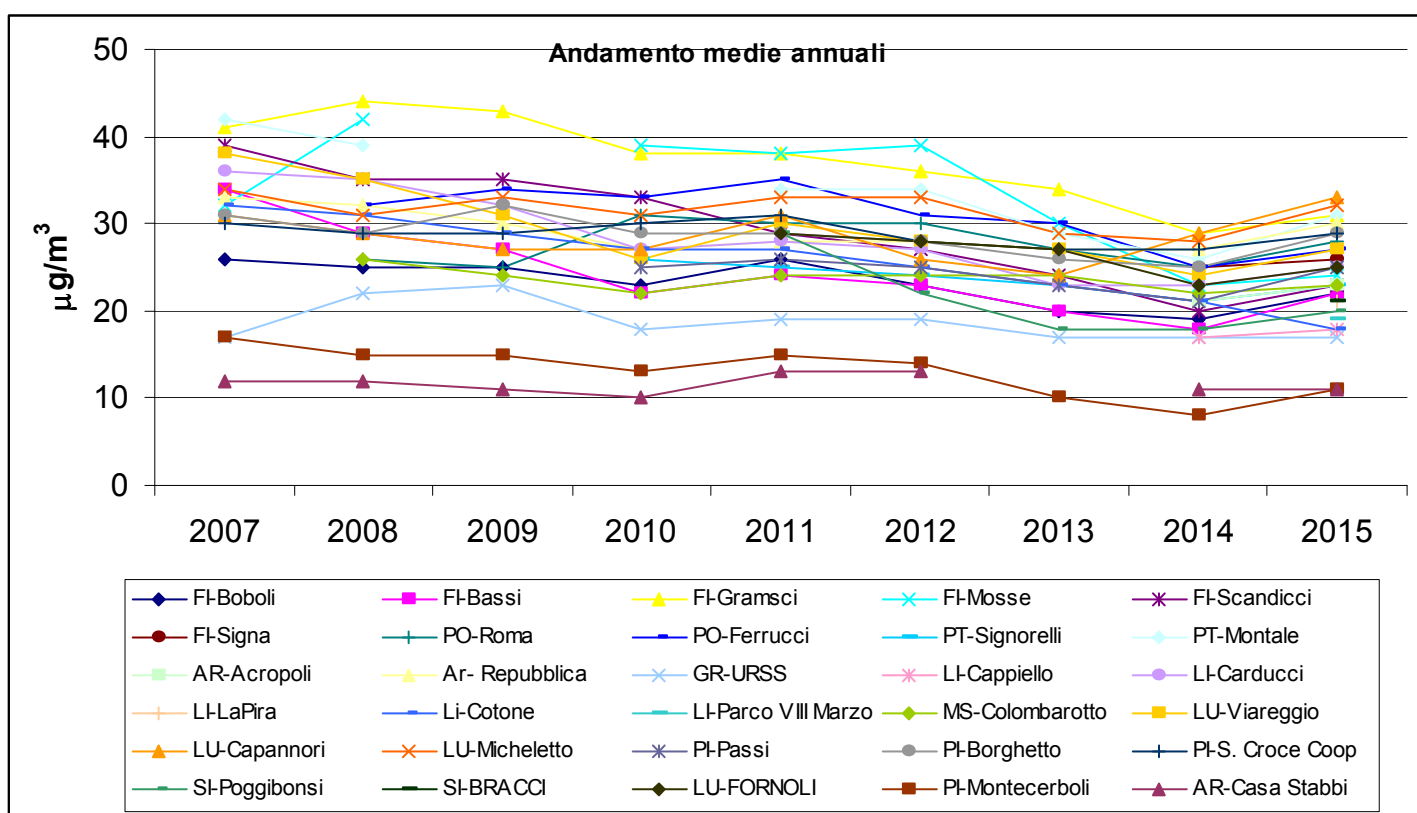
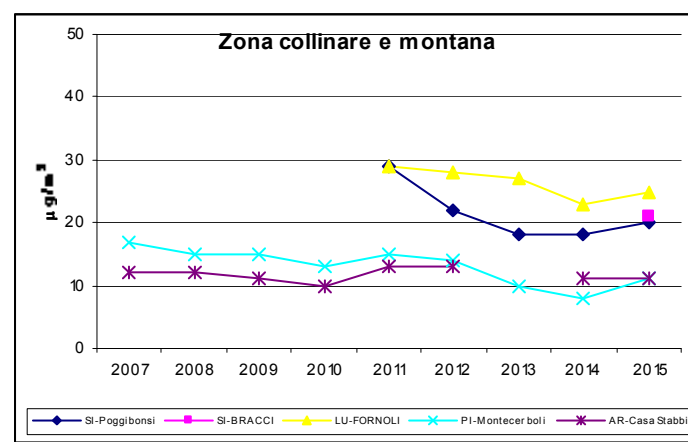
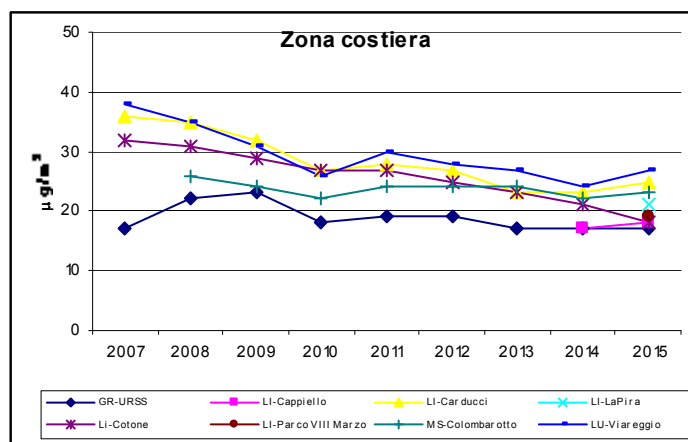
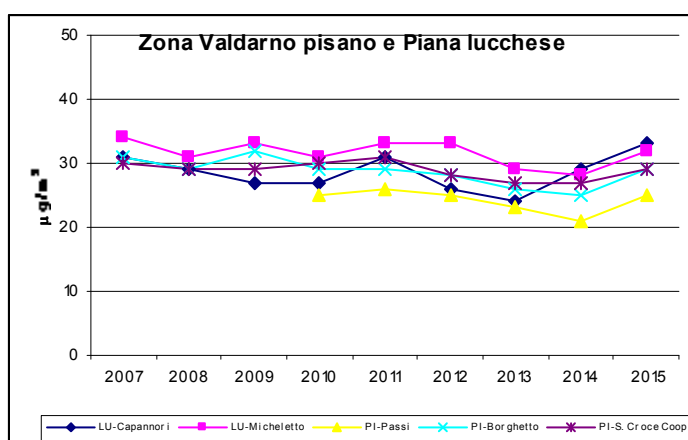
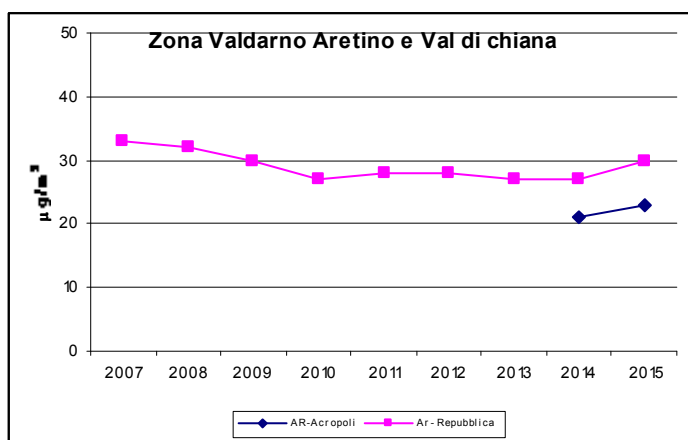
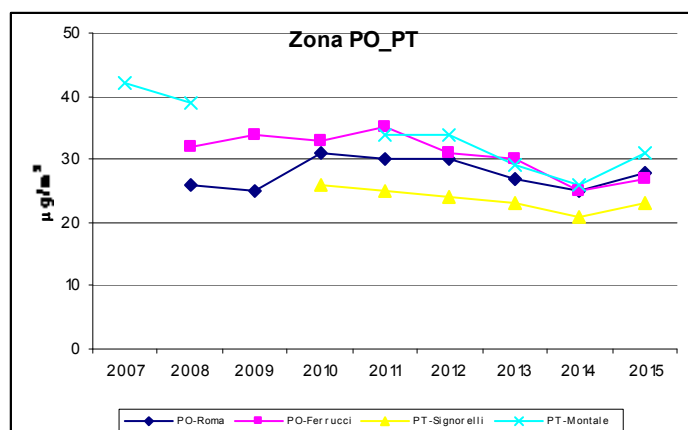
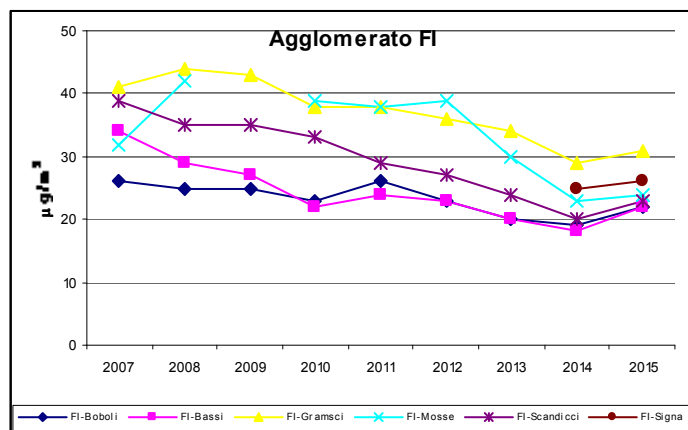
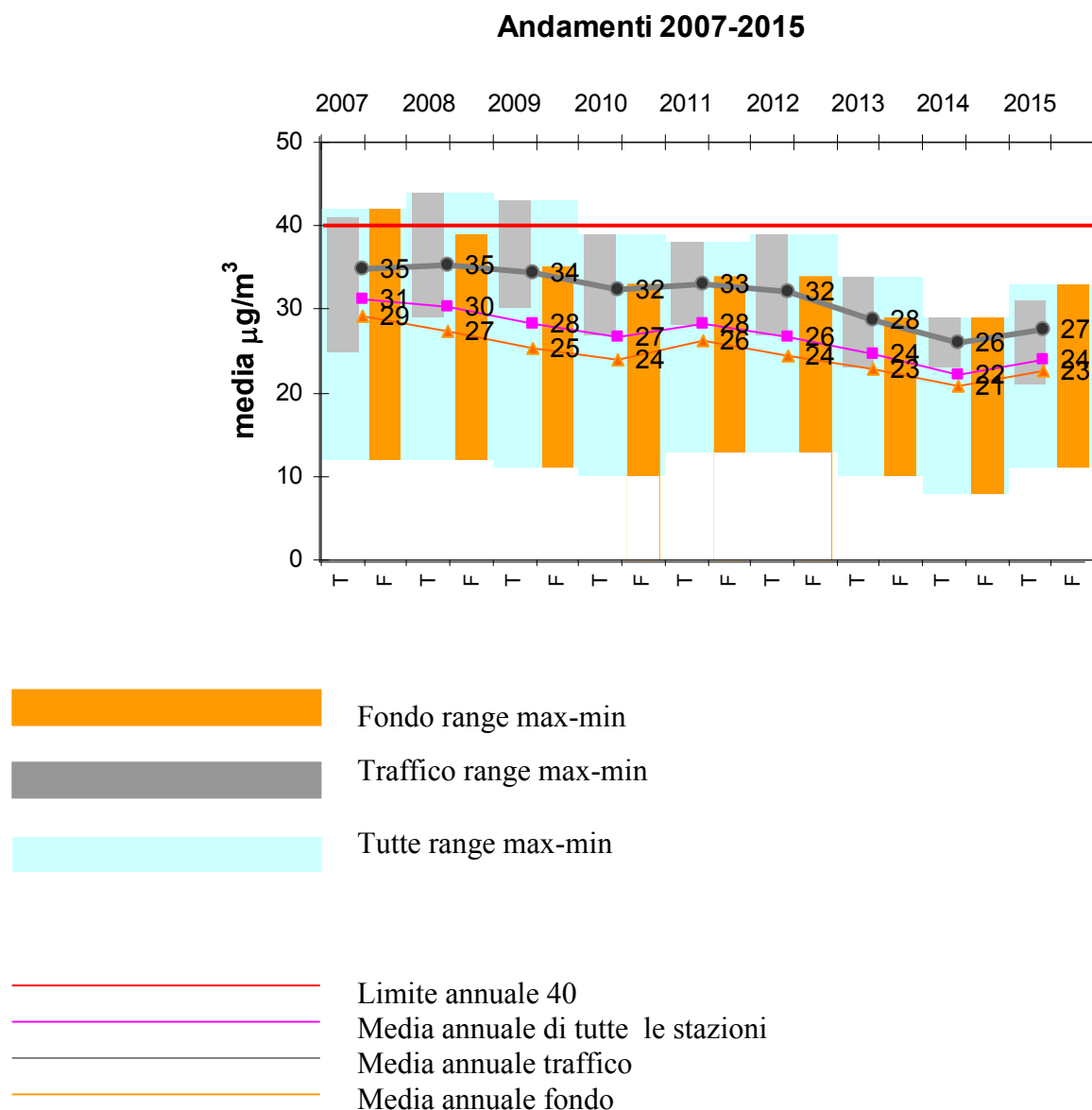


Grafico 4.1.7. PM10 - Medie annuali - Andamenti 2007-2015 per zone.



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). Nonostante il valore della media massima annuale registrata presso i siti di fondo e presso i siti di traffico evidenzia che il trend positivo di diminuzione è stato interrotto, è comunque evidente il pieno rispetto del limite di normativa. Dal trend delle medie annuali riportato dal grafico appare come la differenza tra valori medi massimi registrati presso i siti di traffico e valori medi massimi del fondo sia diminuita negli anni fino al 2015, anno nel quale la situazione si è invertita. La differenza nel tempo tra i valori registrati presso le due diverse tipologie di sito consiste principalmente nel range di valori tra media massima e minima che per le stazioni di traffico tende alla diminuzione, mentre per le stazioni di fondo si osserva un costante ampio range di valori.

Grafico 4.1.8. PM10 – Andamenti del massimo e del minimo delle medie annuali dal 2007 al 2015 per tipologia di stazione.



Analisi del trend di PM10 (2003-2015)

In allegato 4 si riportano i risultati del test di Mann-Kendall destagionalizzato per la stima della riduzione/aumento della concentrazione su base annua a partire dal 2003. Di seguito sono sintetizzati su mappa i risultati per il PM10, sia relativamente a ciascuna stazione di monitoraggio che relativamente a ciascuna zona.

Per ciascuna stazione viene individuato il tipo di trend in base alla direzione della freccia (la freccia rossa verso l'alto individua un trend crescente statisticamente significativo, quella verde verso il basso un trend decrescente statisticamente significativo). Nel caso di assenza di trend statisticamente significativo (no trend) la stazione sarà identificata con una freccia orizzontale di colore giallo.

Il trend della zona viene identificato con un colore, il colore verde indica un andamento decrescente statisticamente significativo, il colore grigio l'assenza di trend statisticamente significativo (no trend).

Nel caso del PM10 è stato individuato un trend decrescente statisticamente significativo nell'87% dei casi (20 stazioni di monitoraggio su 23 analizzate). Nel restante 13% dei casi (3 stazioni di monitoraggio su 23) non è stato possibile escludere l'ipotesi nulla (assenza di trend) al livello di confidenza fissato (95%).

Il trend dei livelli di concentrazione in atmosfera di PM10 risulta essere decrescente per tutte le tipologie di stazioni e per tutte le zone; fanno eccezione tre stazioni di fondo per le quali non è possibile individuare un trend statisticamente significativo (Pi- S. Croce, AR- Casa Stabbi, MS Colombarotto).

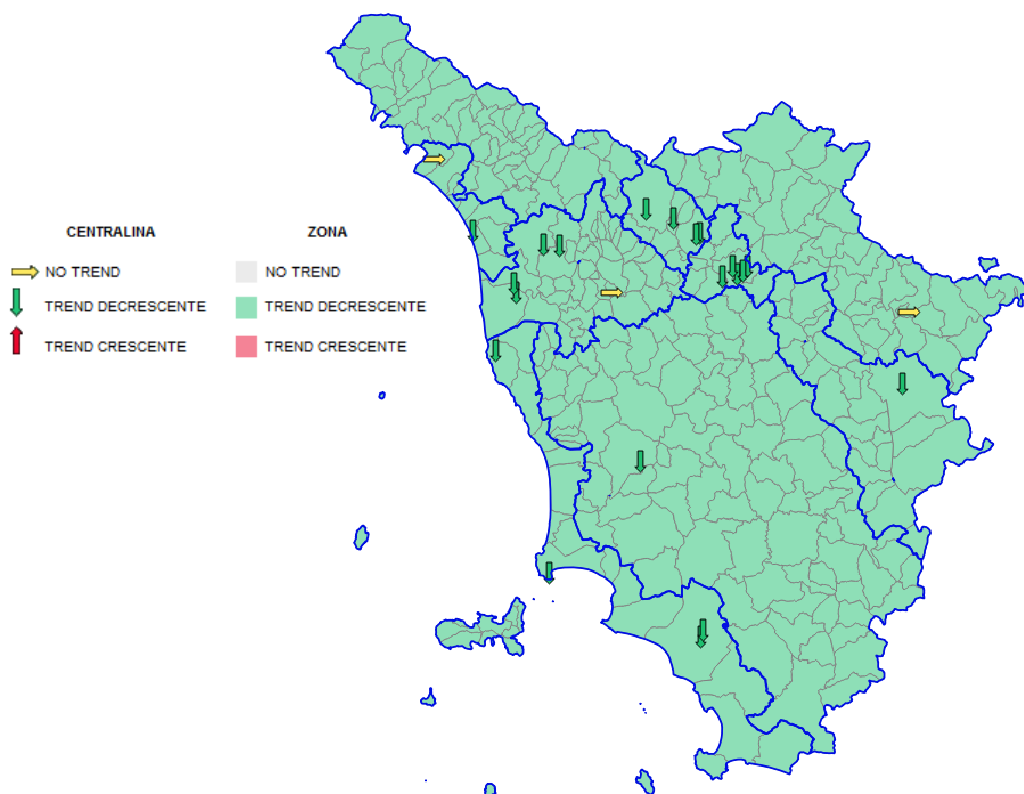


Figura 4.1.2 PM10 2003-2015. Risultati dell'analisi dei trend con il test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità. Distribuzione sul territorio regionale delle stazioni analizzate.

4.2. Particolato PM 2,5.

Per il PM2,5 gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2015 sono stati confrontati con i valori limite di legge (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.) che per il PM2.5 coincidono con le medie annuali.

Tabella 4.2.1. PM2.5 - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2015.

Zona	Class Zona stazione	Prov	Comune	Nome stazione	Media annuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	V.L.
Agglomerato di Firenze	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	16	25
	UT	FI	Firenze	FI-Gramsci	20	
Zona Prato Pistoia	UF	PO	Prato	PO-Roma	20	
	UT	PO	Prato	PO-Ferrucci	19	
	SF	PT	Montale	PT-Montale	23	
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	UF	AR	Arezzo	AR-Acropoli	16	
Zona Costiera	UF	GR	Grosseto	GR-URSS	11	
	UF	LI	Livorno	LI-Cappiello	11	
	UI	LI	Livorno	LI-Carducci	15	
	UF	LU	Viareggio	LU-Viareggio	18	
Zona	UF	LU	Capannori	LU-Capannori	25	
	UF	PI	Pisa	PI-Passi	17	
Zona collinare e montana	UF	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	13	
Media regionale PM2,5					17	

Il limite normativo di $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale non è stato superato in nessuna delle stazioni della Rete Regionale. Per il primo anno dall'inizio del monitoraggio di questo inquinante però è stato raggiunto il valore medio annuale di $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$. I valori più alti di PM2,5 sono stati registrati nelle zone del Valdarno pisano e della Piana lucchese e di Prato e Pistoia da due stazioni di tipo fondo (LU-Capannori, UF e PT-Montale, SF), a confermare la natura secondaria di questo inquinante.

Il valore medio regionale di PM2,5 è stato nell'anno 2015 pari a $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con media del fondo pari a $17 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e media delle stazioni di traffico pari a $18 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Nonostante mediamente i valori registrati dalle stazioni di traffico siano leggermente superiori ai valori medi del fondo, la media massima delle stazioni di traffico è stata quella registrata presso la stazione di FI-Gramsci pari a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 20% inferiore alla media massima regionale rilevata in una stazione di fondo.

Figura 4.2.1- PM 2,5 - Mappa delle concentrazioni medie annue



Legenda

stazioni

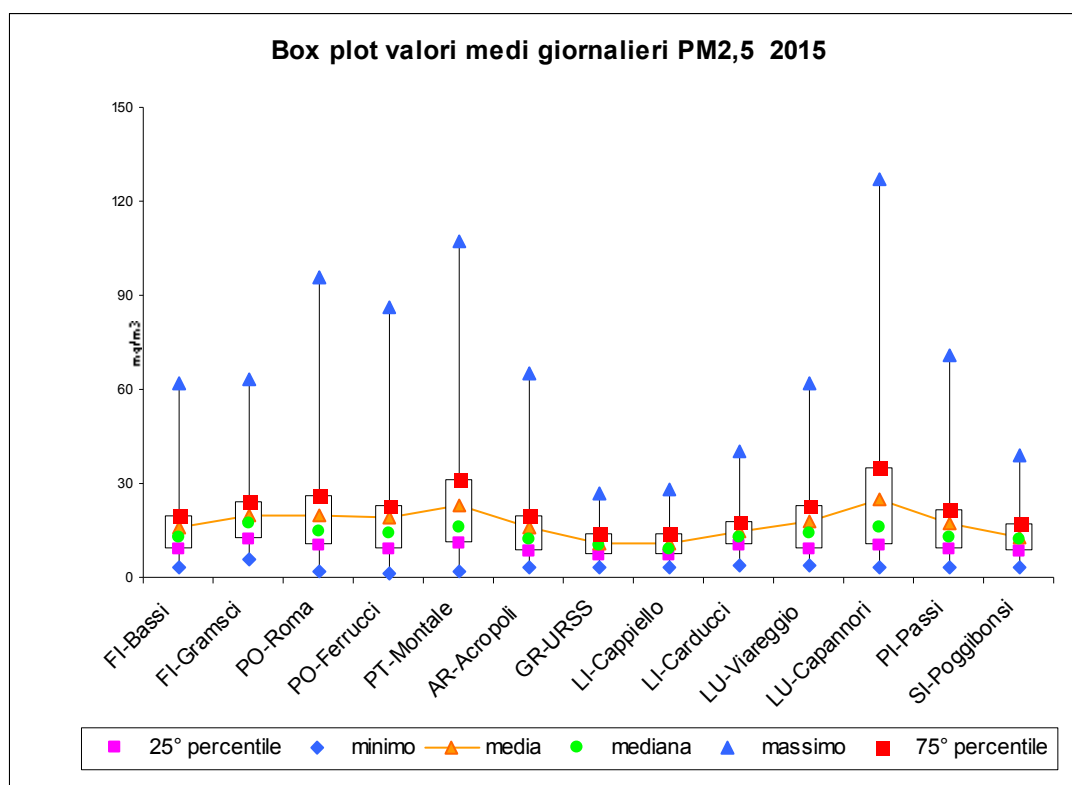
- 0-4
- 4-9
- 10-14
- 15 - 19
- 20 - 25
- >25

Anche per il PM_{2,5} 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 anche per il 2015 la distribuzione dei valori medi giornalieri è spostata verso valori inferiori alla media per ogni stazione, con media annuale superiore al valore della mediana delle medie giornaliere.

I primi due quartili sono popolati per tutte le stazioni da concentrazioni giornaliere inferiori a 15 µg/m³, leggermente più elevate le medie giornaliere di LU-Capannori e PT-Montale per le quali il valore corrispondente al 50° percentile è pari a 16 µg/m³. In ogni caso il grafico mostra una certa omogeneità tra i primi due quartili per tutte le stazioni, mentre nel terzo e nel quarto quartile le distribuzioni cominciano a diversificarsi con i valori relativi al 75° percentile e il valore del massimo di LU-Capannori e PT-Montale nettamente superiori a quelli delle altre stazioni.

Grafico 4.2.1. PM_{2,5} – Box plot valori medi giornalieri - Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale



Si riportano in tabella i rapporti percentuali tra le medie annuali di PM_{2,5} e di PM₁₀ registrate presso le stazioni di tipo fondo e quelle di tipo traffico.

Tabella 4.2.2. Rapporto % tra PM_{2,5} e PM₁₀ nella stazioni di tipo fondo ed in quelle di tipo traffico

Zona	Tipo zona e stazione	Nome stazione	Media 2015 (µg/m ³)		% PM _{2,5} /PM ₁₀
			PM _{2,5}	PM ₁₀	
Aggl. Firenze	UF	FI-Bassi	16	22	73%
	UT	FI-Gramsci	20	31	65%
Zona PO PT	UF	PO-Roma	20	28	71%
	UT	PO-Ferrucci	19	27	70%
	SF	PT-Montale	23	31	74%
Valdarno Aretino e Val di Chiana	UF	AR-Acropoli	16	23	70%
Zona costiera	UF	GR-URSS	11	17	65%
	UF	LI-Cappiello	11	18	61%
	UT	LI-Carducci	15	25	60%
	UF	LU-Viareggio	18	27	67%
Valdarno pisano e piana lucchese	UF	LU-Capannori	25	33	76%
	UF	PI-Passi	17	25	68%
Zona collinare e montana	UF	SI-Poggibonsi	13	20	65%
Media fondo					69%
Media traffico					65%

Tabella 4.2.3. Confronto percentuale di PM_{2,5} nel PM₁₀ tra anno 2014 e 2015.

Zona	Tipo zona e stazione	Nome stazione	% PM _{2,5} /PM ₁₀	
			2014	2015
Aggl. Firenze	UF	FI-Bassi	67%	73%
	UT	FI-Gramsci	55%	65%
Zona PO PT	UF	PO-Roma	68%	71%
	UT	PO-Ferrucci	56%	70%
	SF	PT-Montale	73%	74%
Valdarno Aretino e Val di Chiana	UF	AR-Acropoli	67%	70%
Zona costiera	UF	GR-URSS	59%	65%
	UF	LI-Cappiello	53%	61%
	UT	LI-Carducci	57%	60%
	UF	LU-Viareggio	58%	67%
Valdarno pisano e piana lucchese	UF	LU-Capannori	72%	76%
	UF	PI-Passi	66%	68%
Zona collinare e montana	UF	SI-Poggibonsi	61%	65%

I dati ottenuti dalle elaborazioni dei dati delle media annuali di PM10 e di PM2,5 indicano una percentuale di PM2,5 nel PM10 elevata in tutti i tipo di stazione, con media regionale pari al 68%, media delle stazioni di fondo pari a 69% e media delle stazioni di traffico pari a 65%. Dal confronto con i dati del 2014 si nota un aumento della frazione PM2,5 per tutte le stazioni in cui è fatto il monitoraggio del particolato, con un minimo di 60% per la stazione di traffico di LI-Carducci ed un massimo di 76% per la stazione di fondo di LU-Capannori (UF).

La frazione di PM2,5 nel PM10 è stata mediamente più elevata nelle stazioni di fondo delle zone interne e pianeggianti con:

- 73% nella Zona PO-PT e dell'agglomerato di FI;
 - 72% nel Valdarno pisano e della Piana lucchese;
 - 70% nella zona del Valdarno aretino e Val di Chiana;
- mentre leggermente più bassa nelle zone della costa e collinari e montane con:
- 65% nella zona collinare e montana;
 - 64% nella zona costiera.

ANDAMENTI DEGLI INDICATORI (2007-2015)

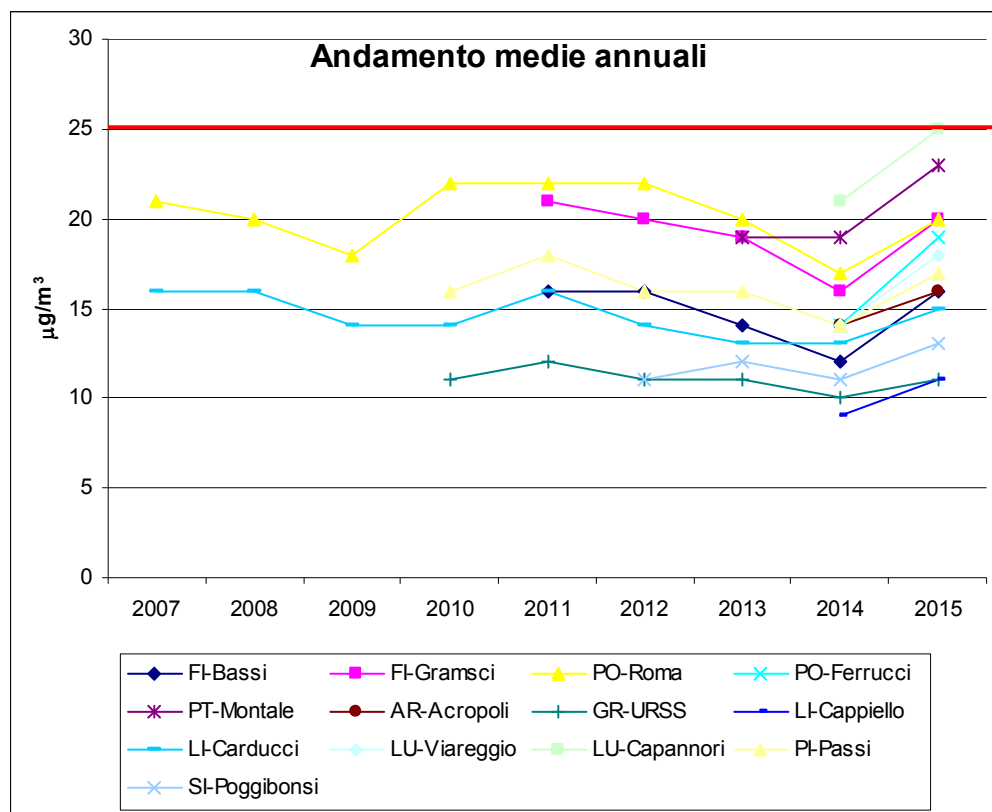
Si riportano di seguito le tabelle ed i grafici relativi agli andamenti delle medie annuali di PM 2.5 dal 2007 al 2015 per ogni stazione di rete regionale.

Tabella 4.2.4. PM_{2,5} Medie annuali - Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Class. Zona stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Medie annuali in $\mu\text{g}/\text{m}^3$								
					V.L. = $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$								
					2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Agglomerato Firenze	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	-	-	-	*	16	16	14	12	16
	UT	FI	Firenze	FI-Gramsci	-	-	-	*	21	20	19	16	20
Zona Prato Pistoia	UF	PO	Prato	PO-Roma	21	20	18	22	22	22	20	17	20
	UT	PO	Prato	PO-Ferrucci	-	-	-	-	-	-	-	14 ¹	19
	SF	PT	Montale	PT-Montale	-	-	-	-	-	-	19	19	23
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	UF	AR	Arezzo	AR-Acropoli	-	-	-	-	-	-	*	14	16
Zona costiera	UF	GR	Grosseto	GR-URSS	-	-	-	11	12	11	11	10	11
	UF	LI	Livorno	LI-Cappiello	-	-	-	-	-	-	-	9	11
	UI	LI	Livorno	LI-Carducci	16	16	14	14	16	14	13	13	15
	UF	LU	Viareggio	LU-Viareggio	-	-	-	-	-	-	-	14	18
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	UF	LU	Capannori	LU-Capannori	-	-	-	-	-	-	-	21	25
	UF	PI	Pisa	PI-Passi	-	-	-	16	18	16	16	14	17
Zona Collinare e montana	UF	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	-	-	-	-	-	11	12	11	13

¹ Serie incompleta, dato non ufficiale

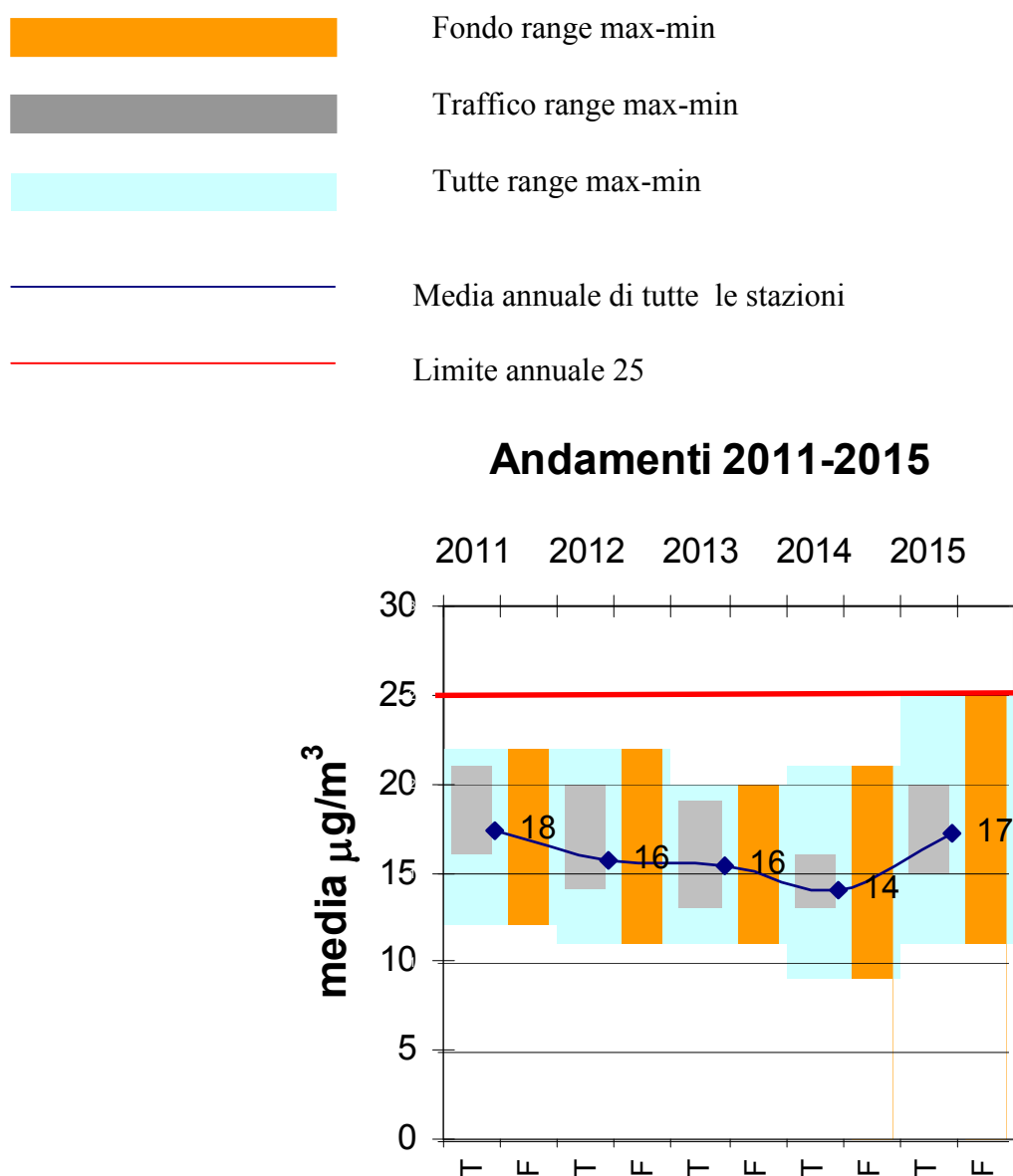
Grafico 4.2.2. PM2.5 - Medie annuali - Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale.



Come per il PM10, nonostante il limite normativo sulle medie annuali sia stato nuovamente rispettato, il trend positivo di diminuzione dell'ultimo triennio è stato interrotto dai valori registrati nel 2015.

Si riporta in grafico l'andamento pluriennale delle medie annuali di PM_{2,5} dal 2011 al 2015, conteggiate su tutte le stazioni di rete regionale attive (linea blu continua in figura) e l'intervallo di variazione massimo e minimo delle medie per tipologia di stazione (traffico e fondo) (barre verticali). E' evidente che la leggera diminuzione della media delle medie annuali registrata nel 2014 ha subito un arresto, pur confermando il pieno rispetto del valore limite per tutte le stazioni in tutti gli anni di monitoraggio. Si nota inoltre che il range relativo ai valori delle concentrazioni medie registrate presso i siti traffico è inferiore al range dei valori delle concentrazioni medie registrate presso i siti di fondo. Si osserva inoltre che il valore del media massima osservata è stato sempre rilevato in stazioni di fondo.

Grafico 4.2.3. PM_{2,5} – Andamenti della massima e minima media annuale dal 2007 al 2015 per tipologia di stazione.



Analisi del trend di PM 2,5

In allegato 4 si riportano i risultati del test di Mann-Kendall destagionalizzato sintetizzati di seguito su mappa per il PM_{2,5} (Fig. 3.2.2) relativamente a ciascuna stazione di monitoraggio.

Per ciascuna stazione viene individuato il tipo di trend in base alla direzione della freccia (la freccia rossa verso l'alto individua un trend crescente statisticamente significativo, quella verde verso il basso un trend decrescente statisticamente significativo). Nel caso di assenza di trend statisticamente significativo (no trend) la stazione sarà identificata con una freccia orizzontale di colore giallo.

Per il PM_{2,5} è stato individuato un trend decrescente statisticamente significativo nel 50% dei casi (3 stazioni di monitoraggio su 6). Nei restanti casi non è stato possibile escludere l'ipotesi nulla (assenza di trend) al dato livello di confidenza (95%).

Una sola delle stazioni di tipo urbana fondo presenta un andamento decrescente (PI-Passi) mentre entrambe le stazioni di tipo traffico hanno un trend decrescente.



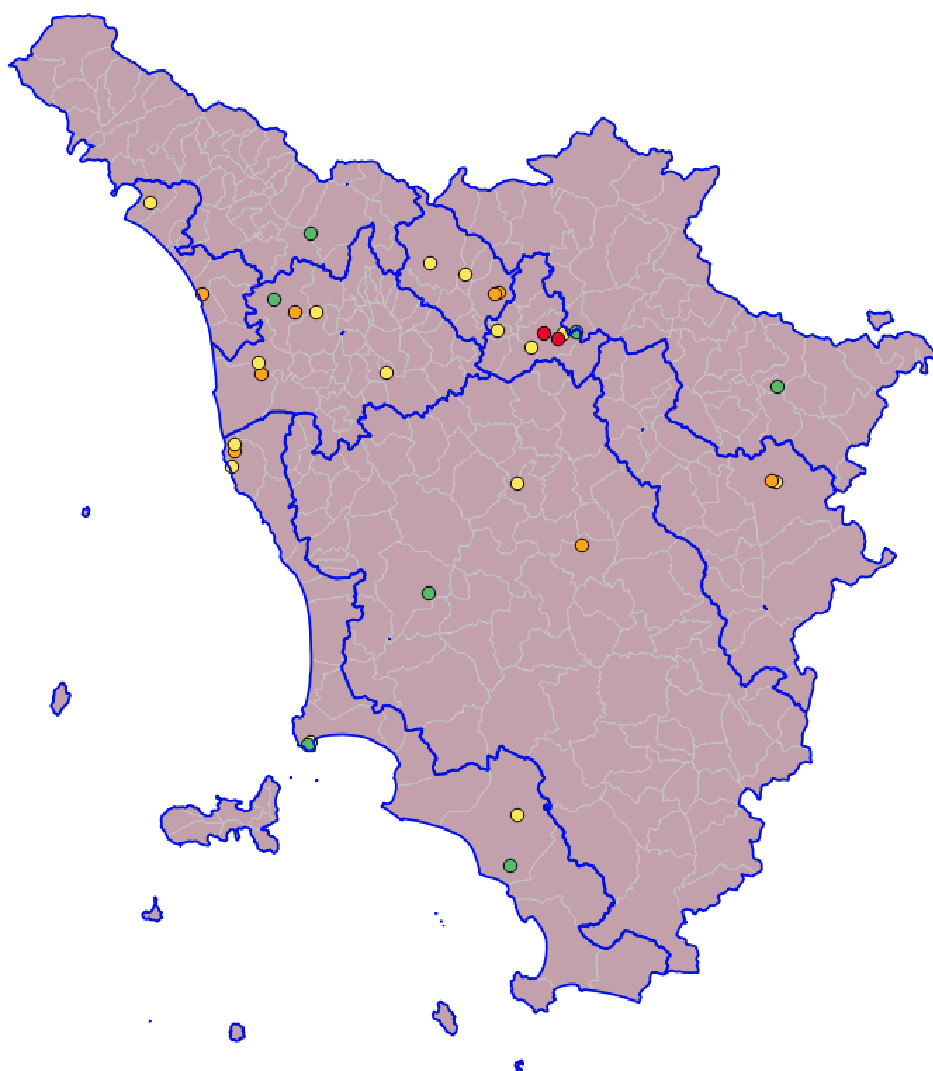
Figura 3.2.2 PM_{2,5} 2003-2015. Risultati dell'analisi dei trend con il test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità. Distribuzione sul territorio regionale delle stazioni analizzate.

4.3. NO₂ e NO_x

Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2015 sono stati confrontati con i valori limite di legge (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.) che per il biossido di azoto corrispondono al numero delle medie orarie con concentrazione superiore a 200 µg/m³ e alla media annuale, mentre per l'NO_x corrisponde alla media annuale.

Tabella 4.3.1. NO₂ - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2015

Zona	Class Zona stazione	Prov	Comune	Nome stazione	N° medie orarie > 200 µg/m³	V.L.	Media annuale (µg/m³)	V.L.	
Agglomerato di Firenze	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	0	18	25	40	
	UT	FI	Firenze	FI-Gramsci	1		63		
	UT	FI	Firenze	FI-Mosse	0		46		
	UF	FI	Scandicci	FI-Scandicci	0		30		
	UF	FI	Signa	FI-Signa	0		24		
	SF	FI	Firenze	FI-Settignano	0		10		
Zona Prato Pistoia	UF	PO	Prato	PO-Roma	0		32		
	UT	PO	Prato	PO-Ferrucci	0		32		
	UF	PT	Pistoia	PT-Signorelli	0		25		
	SF	PT	Montale	PT-Montale	0		20		
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	UF	AR	Arezzo	AR-Acropoli	0		18		
	UT	AR	Arezzo	AR-Repubblica	0		40		
Zona Costiera	RF	GR	Grosseto	GR-Maremma	0		3		
	UF	GR	Grosseto	GR-URSS	0		16		
	UF	LI	Livorno	LI-Cappiello	0		19		
	UT	LI	Livorno	LI-Carducci	0		40		
	UF	LI	Livorno	LI-LaPira	0		23		
	SI	LI	Piombino	Li-Cotone	0		17		
	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	0		15		
	UF	MS	Carrara	MS- Colombarotto	0		21		
	UF	LU	Viareggio	LU-Viareggio	0		31		
Zona	UF	LU	Capannori	LU-Capannori	0		29		
	UT	LU	Lucca	LU-Micheletto	0		33		
	RF	LU	Lucca	LU-Carignano	0		12		
	UF	PI	Pisa	PI-Passi	0		21		
	UT	PI	Pisa	PI-Borghetto	0		37		
	SF	PI	Santa Croce sull'Arno	PI-Santa Croce Coop	0		25		
Zona collinare e montana	UF	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	0		18		
	UT	SI	Siena	SI-Bracci	0		39		
	UF	LU	Bagni di Lucca	LU-Fornoli	0		13		
	SF	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	0		9		
	R regF	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	0		2		
Media annuale complessiva Rete Regionale							25		
Media annuale stazioni di tipo fondo urbano e suburbano							21		
Media annuale stazioni di tipo traffico urbano							41		



Legenda

stazioni

- NO₂ ≤ 15 [7]
- 15 < NO₂ ≤ 30 [15]
- 30 < NO₂ ≤ 40 [8]
- NO₂ > 40 [2]

Figura 4.3.1- Biossido di azoto- medie annuali 2015

Nel 2015 è stata confermata la criticità del fattore traffico sui valori medi orari di tale inquinante, infatti i valori medi annuali più alti sono stati registrati rispettivamente nelle 8 stazioni di traffico urbano (bordo grigio negli istogrammi del grafico sopra), con due superamenti della media annuale di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ verificatisi presso le due stazioni di Firenze di FI-Gramsci e FI-Mosse e due medie annuali che hanno raggiunto il valore limite senza superarlo, le stazioni di LI-Carducci e di AR-Repubblica .

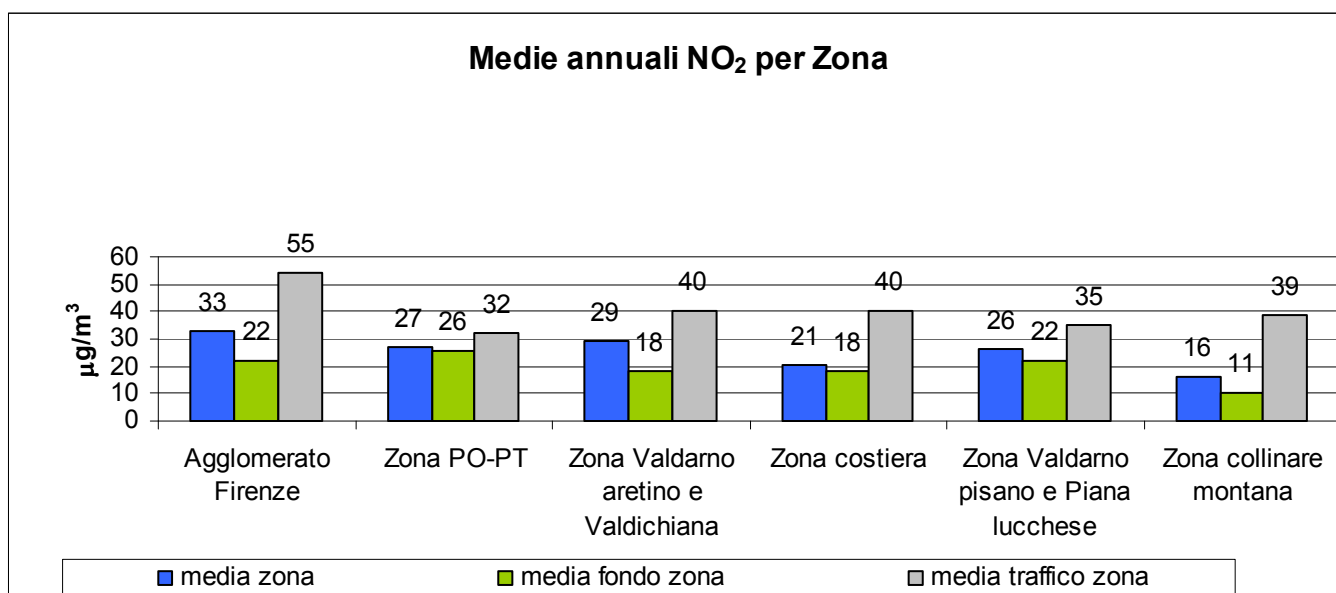
Il valore medio annuale di NO_2 registrato da tutte le stazioni di rete regionali è stato pari a $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con massima di $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (FI-Gramsci UT) e minima di $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (AR-Casa Stabbi RF).

La media registrata dalle stazioni di fondo urbano e suburbano è stata pari a $21 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con massimo pari a $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PO-Roma) e minimo pari a $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (PI-Montecerboli).

Le stazioni di traffico hanno registrato mediamente nel 2015 un valore di 41, la media massima è stata registrata presso FI-Gramsci con $63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e la minima presso PO-Ferrucci con $32 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

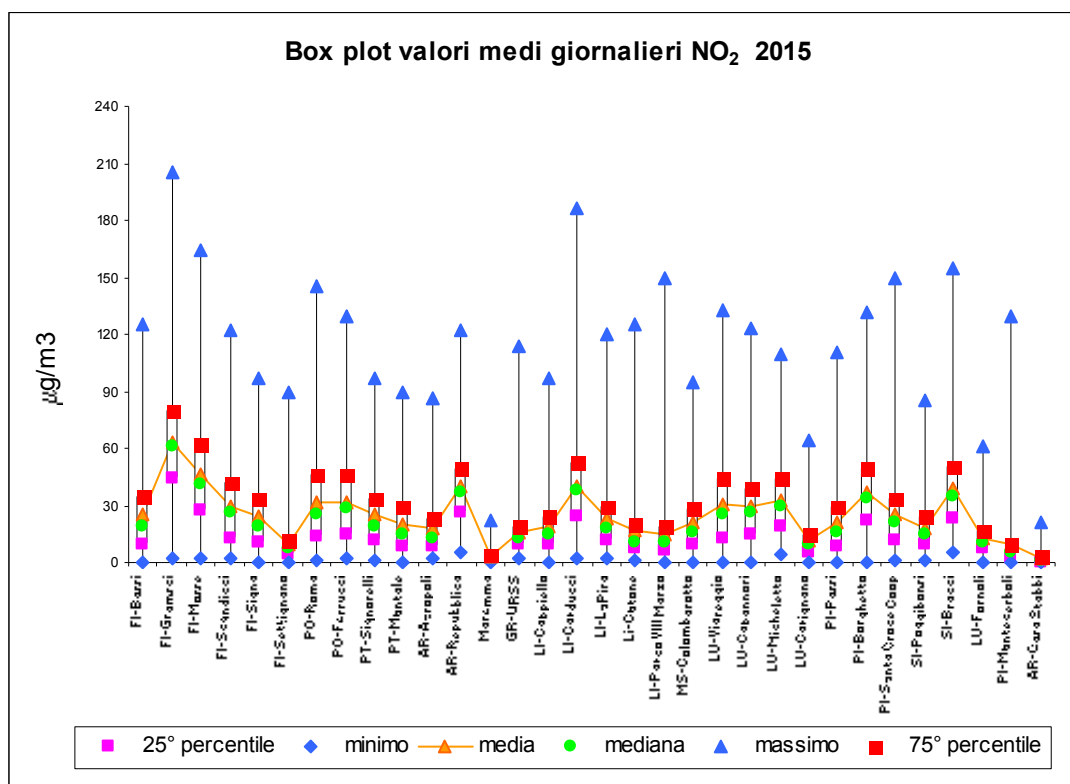
Il limite di 18 superamenti della media oraria di $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è invece stato rispettato in tutte le stazioni di Rete Regionale. Nessuna stazione ha raggiunto questo valore orario, si è verificato un unico superamento nell'anno della media orario presso FI-Gramsci.

Grafico 4.3.1. Medie annuali per zona, 2015.



E' stato elaborato il grafico box plot ottenuto calcolando alcune statistiche di base (media, mediana, percentili) sulle concentrazioni medie orarie di NO₂ per le stazioni di rete regionale.

Grafico 4.3.2. Box plot dei valori medi orari di NO₂ [µg/m³]



Dal grafico si nota nettamente la distinzione tra concentrazioni medie orarie registrate in siti di diversa tipologia, infatti già i valori del primo quartile per le stazioni di traffico si distribuiscono fino a valori più alti, con il valore corrispondente al 25° percentile superiore a 20 µg/m³ per quasi tutti i siti, fanno eccezione la stazione di LU-Micheletto per cui il 25° percentile è pari a 19 µg/m³ e la stazione di PO-Ferrucci pari a 15 µg/m³ (tra le traffico si distingue per concentrazioni più basse). La zona di PO e PT differisce per la distribuzione dei valori orari di NO₂ ed in particolare per le stazioni del comune di Prato, per le quali i valori delle concentrazioni di NO₂ sono molto simili tra traffico urbano e fondo urbano, con valori di concentrazione intermedi tra quelli registrati dalle stazioni di traffico e dalle stazioni di fondo di rete regionale.

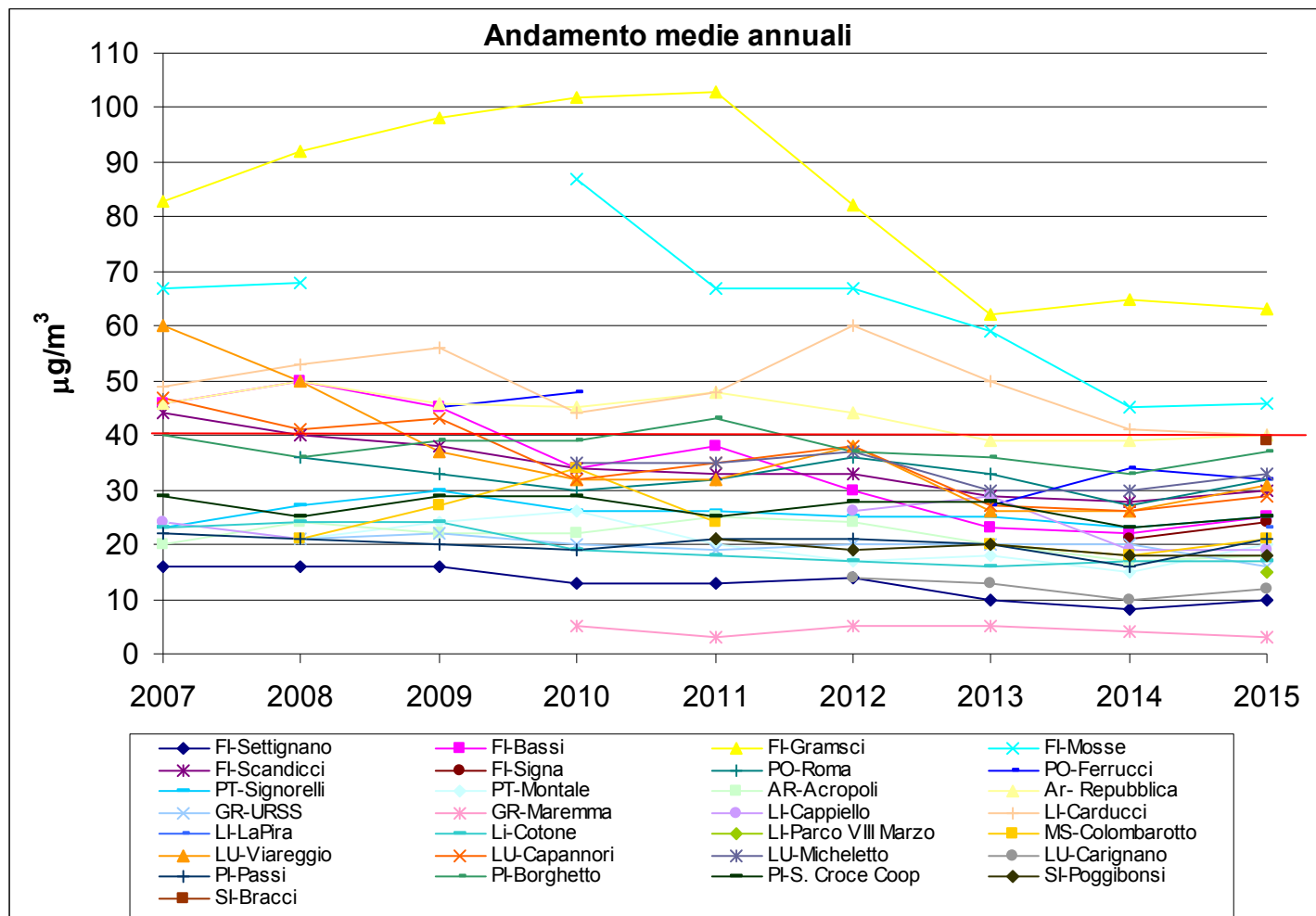
**ANDAMENTI DEGLI INDICATORI (2007-2015) Tabella 4.3.2. Biossido di azoto –
Medie annuali - Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale.**

Zona	Class. Zona stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Medie annuali in $\mu\text{g}/\text{m}^3$								
					V.L. = $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$								
					2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Agglomerato Firenze	SF	FI	Firenze	FI-Settignano	16	16	16	13	13	14	10	8	10
	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	46	50	45	34	38	30	23	22	25
	UT	FI	Firenze	FI-Gramsci	83	92	98	102	103	82	62	65	63
	UT	FI	Firenze	FI-Mosse	67	68	*	87	67	67	59	45	46
	UF	FI	Scandicci	FI-Scandicci	44	40	38	34	33	33	29	28	30
	UF	FI	Signa	FI-Signa	-	-	-	-	-	-	-	21	24
Zona Prato Pistoia	UF	PO	Prato	PO-Roma	-	36	33	30	32	36	33	27	32
	UT	PO	Prato	PO-Ferrucci	*	*	45	48	*	*	27	34	32
	UF	PT	Pistoia	PT-Signorelli	23	27	30	26	26	25	25	23	25
	SF	PT	Montale	PT-Montale	24	21	24	26	20	17	18	15	20
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	UF	AR	Arezzo	AR-Acropoli	20	24	22	22	25	24	20	17	18
	UT	AR	Arezzo	Ar- Repubblica	46	50	46	45	48	44	39	39	40
Zona costiera	UF	GR	Grosseto	GR-URSS	*	21	22	20	19	20	20	20	16
	RF	GR	Grosseto	GR-Maremma	-	-	-	5	3	5	5	4	3
	UF	LI	Livorno	LI-Cappiello	24	21	*	-	*	26	29	19	19
	UT	LI	Livorno	LI-Carducci	49	53	56	44	48	60	50	41	40
	UF	LI	Livorno	LI-LaPira	-	-	-	-	-	-	-	*	23
	SI	LI	Piombino	LI-Cotone	23	24	24	19	18	17	16	17	17
	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	-	-	-	-	-	-	-	*	15
	UF	MS	Carrara	MS-Colombarotto	-	21	27	34	24	*	20	18	21
	UF	LU	Viareggio	LU-Viareggio	60	50	37	34	32	38	26	26	31
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	UF	LU	Capannori	LU-Capannori	*	41	43	32	35	38	27	26	29
	UT	LU	Lucca	LU-Micheletto	-	-	-	35	35	37	30	30	33
	RF	LU	Lucca	LU-Carignano	-	-	-	-	*	14	13	10	12
	UF	PI	Pisa	PI-Passi	22	21	20	19	21	21	20	16	21
	UT	PI	Pisa	PI-Borghetto	40	36	39	39	43	37	36	33	37
	SF	PI	Santa Croce sull'Arno	PI-S. Croce Coop	29	25	29	29	25	28	28	23	25
Zona Collinare e montana	UF	SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	-	-	-	-	21	19	20	18	18
	UT	SI	Siena	SI-Bracci	-	-	-	-	-	-	-	*	39
	UF	LU	Bagni di Lucca	LU-Fornoli	-	-	-	*	21	17	15	12	13
	SF	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	-	-	-	-	-	*	5	9	9
	R regF	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	6	7	7	6	5	5	3	2	2
Media regionale complessiva													25
Media fondo urbano e suburbano													21
Media traffico													41

* efficienza minore del 90%
- parametro non attivo

L'andamento dei trend delle concentrazioni medie annuali mostra un aumento generale del valore medio annuale di NO₂ rispetto al 2014, anche se per una delle tre stazioni che nel 2014 non aveva rispettato il limite di normativa, il parametro rispetta il limite normativo (LI-Carducci). L'aumento delle concentrazioni medie nel 2015, diversamente dall'andamento della media annuale del PM₁₀, è stato molto contenuto.

Grafico 4.3.3. NO₂ - Medie annuali - Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale.



Si riportano di seguito i grafici relativi agli andamenti delle medie annuali di NO₂ dal 2007 al 2015 per ogni stazione di rete regionale, suddivisi per zone.

Grafico 4.3.4. NO₂ Medie annuali - Andamenti 2007-2015 per zone.

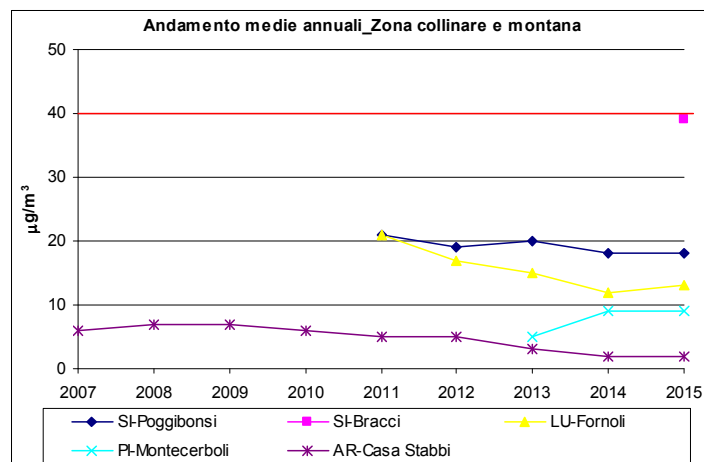
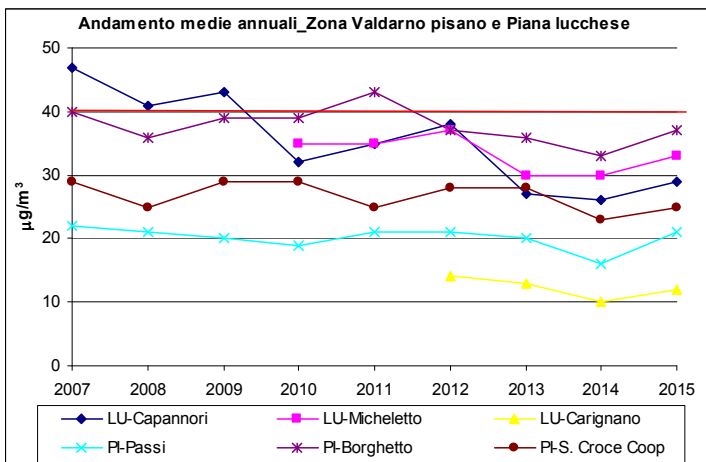
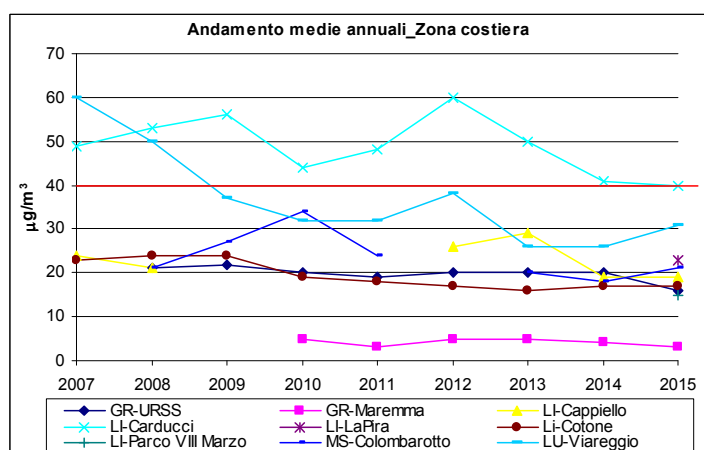
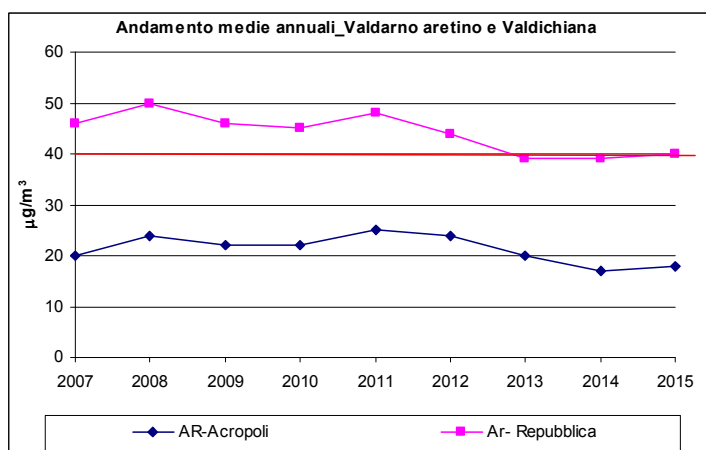
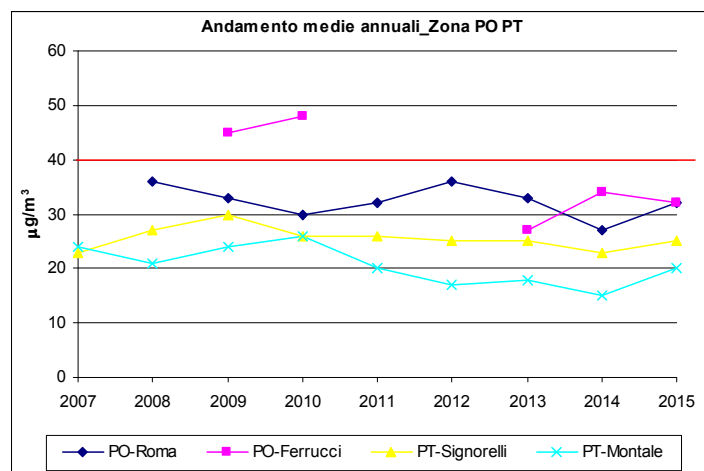
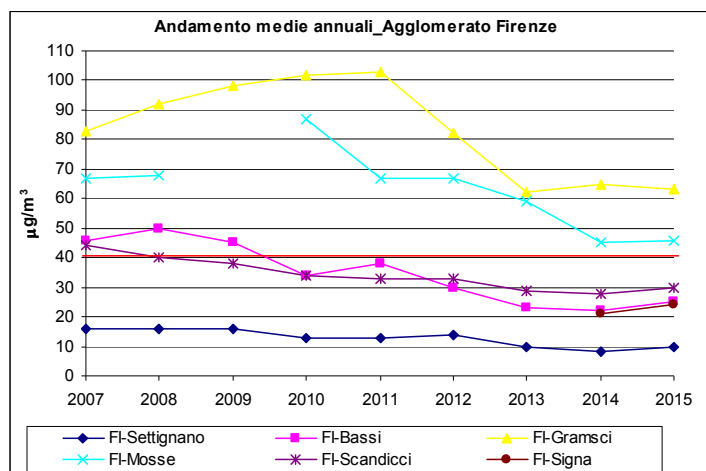
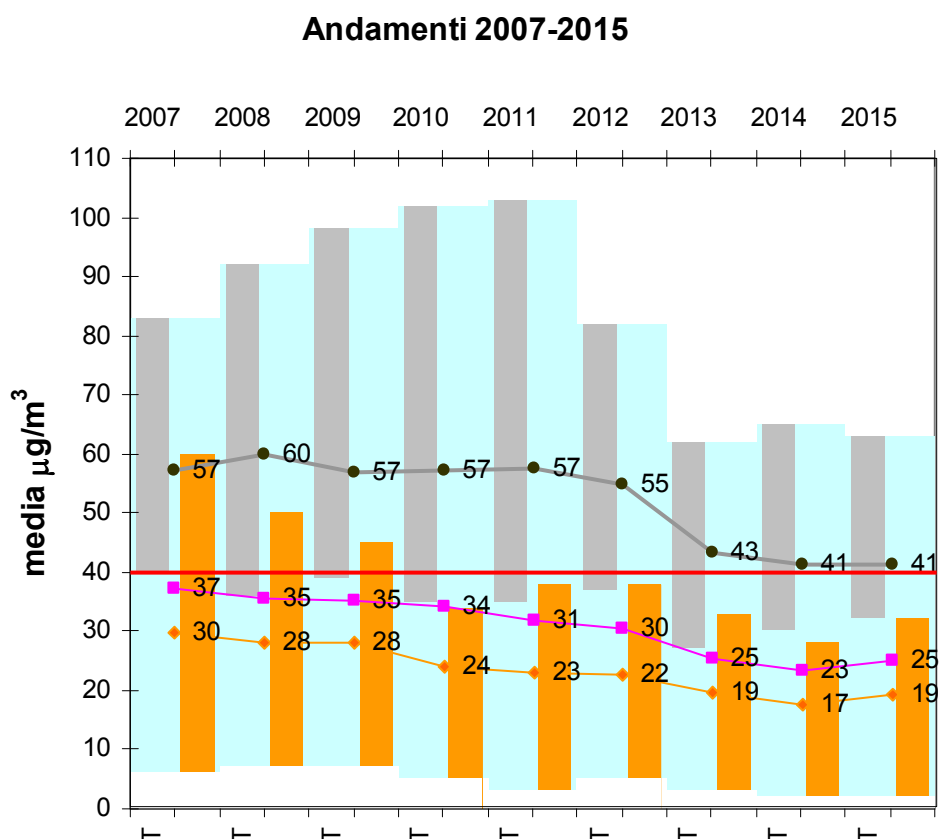
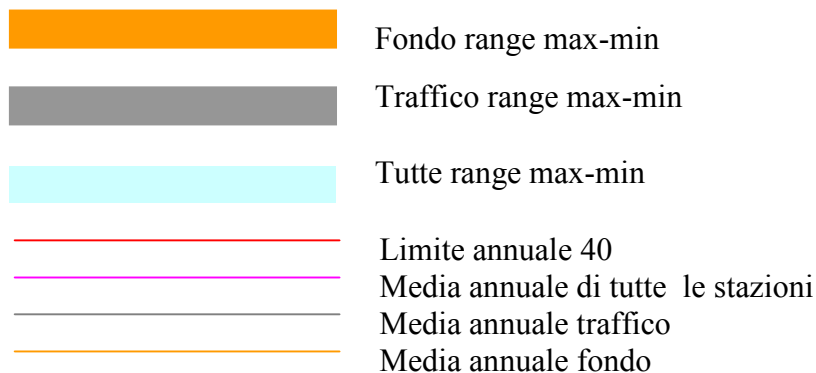


Grafico 4.3.5. NO₂ – Andamenti della concentrazione media annuale dal 2007 al 2015 per tipologia di stazione.



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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e una tendenza alla diminuzione dei valori massimi.

Tabella 4.3.3. NOx - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2015.

Zona	Class. Zona	Class. Stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
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.

Analisi del trend di Biossido di Azoto (2003-2015)

Di seguito si riportano i risultati del test di Mann-Kendall destagionalizzato sintetizzati su mappa per l'NO₂ relativamente a ciascuna stazione di monitoraggio e a ciascuna zona (vedi allegato 4) a partire dal 2003.

Per ciascuna stazione viene individuato il tipo di trend in base alla direzione della freccia (la freccia rossa verso l'alto individua un trend crescente statisticamente significativo, quella verde verso il basso un trend decrescente statisticamente significativo). Nel caso di assenza di trend statisticamente significativo (no trend) la stazione sarà identificata con una freccia orizzontale di colore grigio.

Per ciascuna zona, invece, il colore verde indica un andamento decrescente statisticamente significativo, il colore grigio l'assenza di trend statisticamente significativo (no trend).

Per il biossido di azoto è stato individuato un trend decrescente statisticamente significativo nel 69% dei casi (18 stazioni di monitoraggio su 26). Nel 23% dei casi (6 stazioni di monitoraggio su 26) non è stato possibile escludere l'ipotesi nulla (assenza di trend) per il dato livello di confidenza (95%); solo una stazione di monitoraggio su 26 presenta un trend crescente (PI-SANTA CROCE COOP).

L'andamento della serie storica dei livelli di concentrazione di biossido di azoto (NO₂) è di tipo decrescente per il 60% delle stazioni di fondo della rete regionale di monitoraggio; una sola stazione di tipo fondo presenta un trend crescente per gli anni considerati nell'analisi.

L'andamento della serie storica dei livelli di concentrazione di biossido di azoto (NO₂) in stazioni di tipo traffico/industriale è di tipo decrescente in quasi tutte le stazioni della rete regionale di monitoraggio (6 stazioni su 8); solo due stazioni non presentano un trend statisticamente significativo.

Fatta eccezione per la zona del Valdarno pisano e della Piana lucchese, il trend dei livelli di concentrazione in atmosfera del biossido di azoto delle zone è di tipo decrescente.

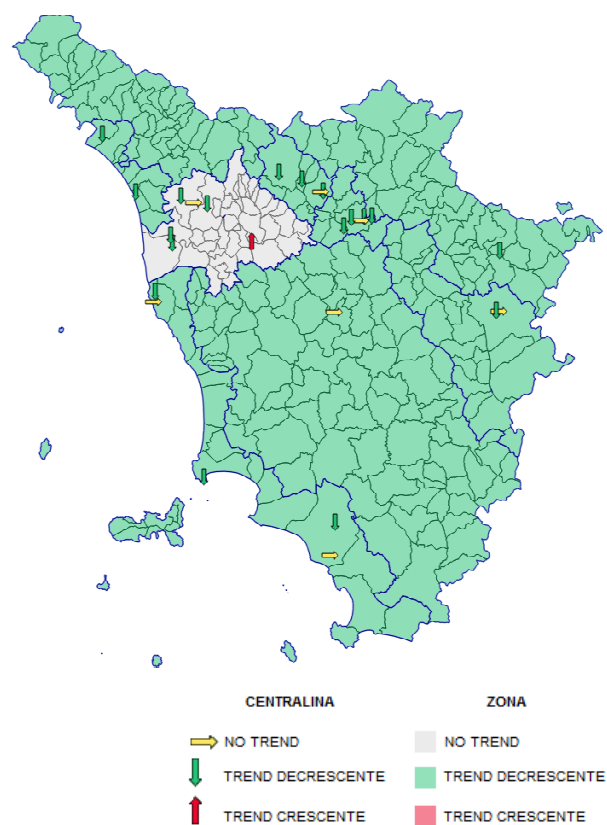


Figura 4.3.2 NO₂ 2003-2015. Risultati dell'analisi dei trend con il test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità. Distribuzione sul territorio regionale delle stazioni analizzate.

4.4. CO

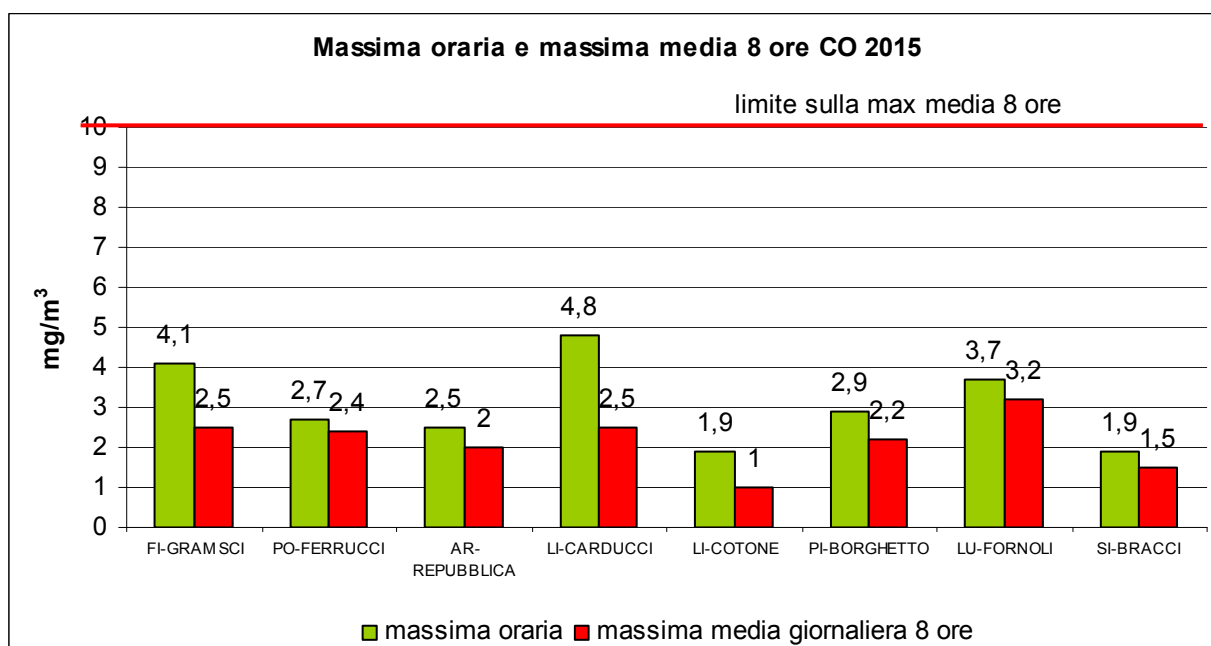
Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2014 sono stati confrontati con i valori limite di legge (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.) che per il CO corrisponde alla media massima giornaliera calcolata su 8 ore che deve essere minore di 10 mg/m³.

Tabella 4.4.1. CO - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2015.

Zona	Class. Zona stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Anno 2015 Media giornaliera calcolata su 8 ore (mg/m ³)	massima V.L.
Agglomerato Firenze	UT	FI	Firenze	FI-Gramsci	2,5	10 mg/m ³
Zona Prato Pistoia	UT	PO	Prato	PO-Ferrucci	2,4	
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	UT	AR	Arezzo	AR-Repubblica	2	
Zona costiera	UT	LI	Livorno	LI-Carducci	2,5	
	SI	LI	Piombino	LI-Cotone	1	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	UT	PI	Pisa	PI-Borghetto	2,2	
Zona collinare e montana	UF	LU	Bagni di Lucca	LU-Fornoli	3,2	
	UT	SI	Siena	SI-Bracci	1,5	

Come si evince dalla tabella i valori di CO registrati da tutte le stazioni di rete regionale nel 2015 sono ampiamente sotto il limite imposto dal D.lgs.155/2010. Si riportano in grafico i valori dell'indicatore (massime medie giornaliere di 8 ore) e le massime medie orarie registrate nel 2015, a conferma del fatto non ci sono stati casi di concentrazioni di CO rilevanti durante tutto l'anno ed in tutto il territorio toscano.

Grafico 4.4.1. CO_ massime orarie e medie massime giornaliere su 8 ore, 2015.



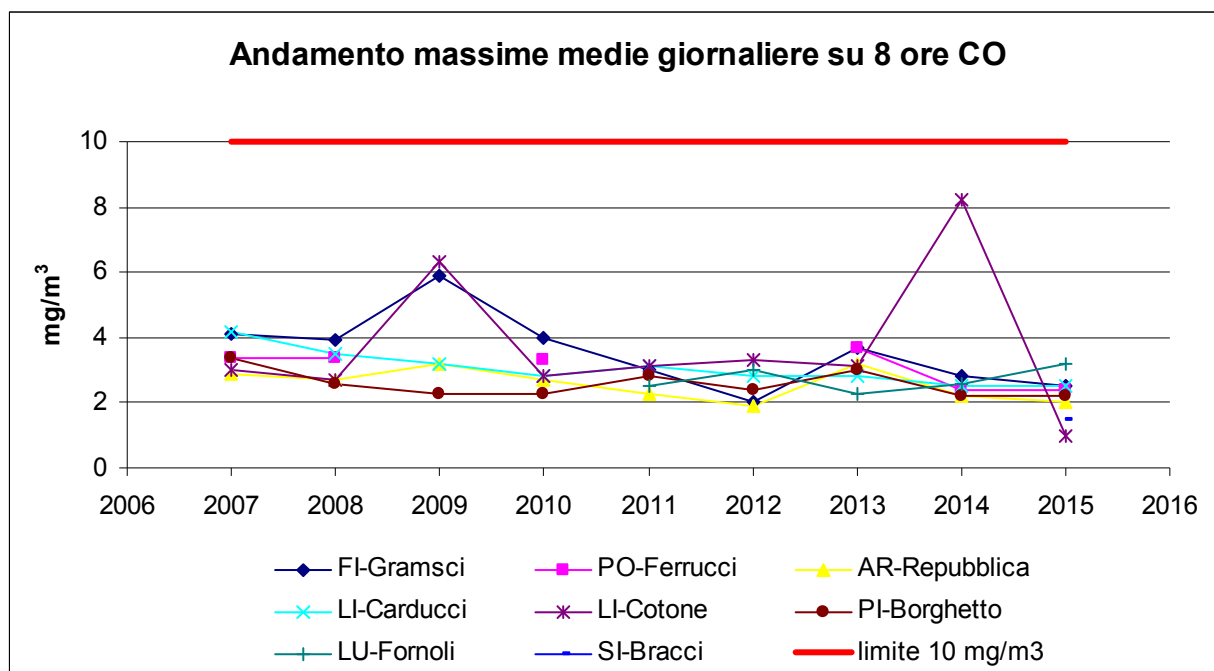
ANDAMENTI DEGLI INDICATORI (2007-2015)

Tabella 4.4.2. Ossido di carbonio – Massima media giornaliera su 8 ore _ Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Class. Zona	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	2015
Agglomerato Firenze	UT	FI	Firenze	FI-Gramsci	FI-Gramsci	4,1	3,9	5,9	4,0	3,0	3,0	3,7	2,8	2,5
Zona Prato Pistoia	UT	PO	Prato	PO-Ferrucci	PO-Ferrucci	3,4	3,4	*	3,3	*	*	3,7	2,4	2,4
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	UT	AR	Arezzo	AR-Repubblica	AR-Repubblica	2,9	2,7	3,2	2,7	2,3	1,9	3,2	2,2	2
Zona costiera	UT	LI	Livorno	LI-Carducci	LI-Carducci	4,2	3,5	3,2	2,8	3,1	2,8	2,8	2,5	2,5
	SI	LI	Piombino	LI-Cotone	LI-Cotone	3,0	2,7	6,3	2,8	3,1	3,3	3,1	8,2	1
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	UT	PI	Pisa	PI-Borghetto	PI-Borghetto	3,4	2,6	2,3	2,3	2,8	2,4	3,0	2,2	2,2
Zona Collinare Montana	UF	LU	Bagni di Lucca	LU-Fornoli	LU-Fornoli	-	-	-	*	2,5	3	2,3	2,6	3,2
	UT	SI	Siena	SI-Bracci	SI-Bracci	-	-	-	-	-	-	-	*	1,5

Grafico 4.4.2. Ossido di carbonio – Massima media giornaliera su 8 ore _ Andamenti 2007-2015 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.



4.5. SO₂

Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2015 sono stati confrontati con i valori limite di legge (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.) che per l' SO₂ corrisponde al numero di superamenti della media massima giornaliera di 125 µg/m³ e della massima media oraria di 350 µg/m³.

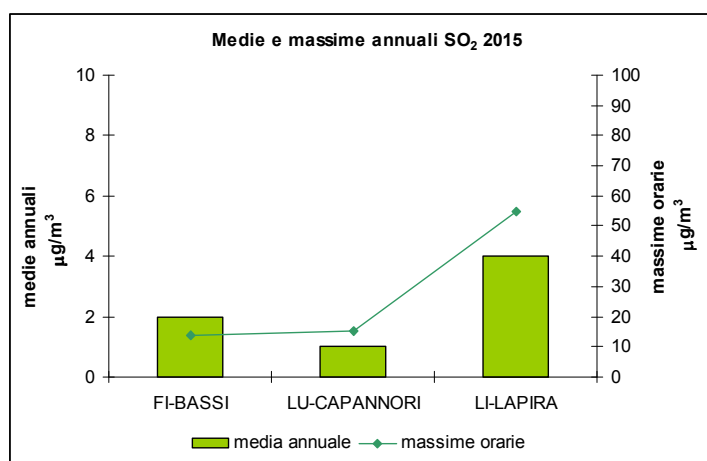
Tabella 4.5.1. SO₂ - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2015.

Zona	Class. Zona 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	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	0	24	0	3
Valdarno pisano e Piana lucchese	UF	LU	Capannori	LU-Capannori	0		0	
Zona Costiera	UF	LI	Livorno	LI-La Pira	0		0	

Le medie annuali registrate per le tre stazioni urbane di fondo sono state rispettivamente: 2 µg/m³ per FI-Bassi, 1 µg/m³ per LU-Capannori e 4 µg/m³ per LI-LaPira, mentre i massimi valori orari registrati sono stati: 14 µg/m³ per FI-Bassi, 15 µg/m³ per LU-Capannori e 55 µg/m³ per LI-LaPira, pari a circa il 15% della soglia fissata dalla normativa (da non superarsi più di tre volte nell'anno).

Si ripostano in grafico i valori di massime medie orarie e di media annuali relative alle tre stazioni di rete regionali per il 2015.

Grafico 4.5.1. SO₂ – Medie e massime orarie annuali 2015.



Il biossido di zolfo non rappresenta da diversi anni un problema per la qualità dell'aria in Toscana, si continua infatti cautelativamente a rilevarne le concentrazioni ma non viene registrato alcun superamento delle soglie imposte dalla normativa, in nessuno dei siti di rilevamento.

ANDAMENTI DEGLI INDICATORI (2007-2015)

Tabella 4.5.2. SO₂ - Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Class. Zona 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	2015
Agglomerato Firenze	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	0	0	0	0	0	0	*	0	0
Valdarno pisano e Piana lucchese	UF	LU	Capannori	LU-Capannori	-	-	-	-	-	*	0	0	0
Zona Costiera	UF	LI	Livorno	LI-La Pira	-	-	-	-	-	-	-	*	0

Zona	Class. Zona 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	2015
Agglomerato Firenze	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	0	0	0	0	0	0	*	0	0
Valdarno pisano e Piana lucchese	UF	LU	Capannori	LU-Capannori	-	-	-	-	-	*	0	0	0
Zona Costiera	UF	LI	Livorno	LI-La Pira	-	-	-	-	-	-	-	*	0

Zona	Class. Zona Stazione	Prov	Comune	Nome stazione	Media annuale µg/m ³								
					2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Agglomerato Firenze	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	2	2	2	1	1	2	*	3	2
Valdarno pisano e Piana lucchese	UF	LU	Capannori	LU-Capannori	-	-	-	-	-	*	2	2	1
Zona Costiera	UF	LI	Livorno	LI-La Pira	-	-	-	-	-	-	-	*	4

4.6. H₂S

Nelle stazioni di tipo fondo industriale situate nei comuni di Santa Croce e Pomarance viene monitorato l'H₂S, 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 riportati in tabella 4.6.1:

Tabella 4.6.1. H₂S _ valori di riferimento indicati dalla OMS-WHO.

Riferimento WHO Guidelines (2000) per la tutela della salute	Media giornaliera 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 4.6.2. H₂S _ Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2015.

Zona	Class. Zona 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	6	50
Zona collinare e montana	S F I	Pisa	Pomarance	PI-Montecerboli	6	32	144

ANDAMENTI DEGLI INDICATORI (2007-2015)

Tabella 4.6.3. H₂S Medie annuali _Trend 2007-2015

Zona	Class. Zona stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
					2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
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	1
Zona collinare e montana	S F I	Pisa	Pomarance	PI-Montecerboli	12	8	5	6	5	6	6	7	6

Tabella 4.6.4. H₂S_Medie massime giornaliere registrate_Trend 2007-2015

Zona	Class. Zona stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Massima media giornaliera ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
					2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
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	6
Zona collinare e montana	S F I	Pisa	Pomarance	PI-Montecerboli	68	32	24	41	47	26	47	36	32

Tabella 4.6.5. H₂S Massime medie orarie Trend 2007-2015

Zona	Class. Zona stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Massima media oraria ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)								
					2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015
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	50
Zona collinare e montana	S F I	Pisa	Pomarance	PI-Montecerboli	203	136	66	157	225	146	205	111	144

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 H₂S. Infatti la media giornaliera massima registrata è stata pari a 32 µg/m³, circa il 21% della soglia del WHO

Grafico 4.6.1. Medie massime giornaliera ed oraria _Trend 2007-2015 per l'acido solfidrico.

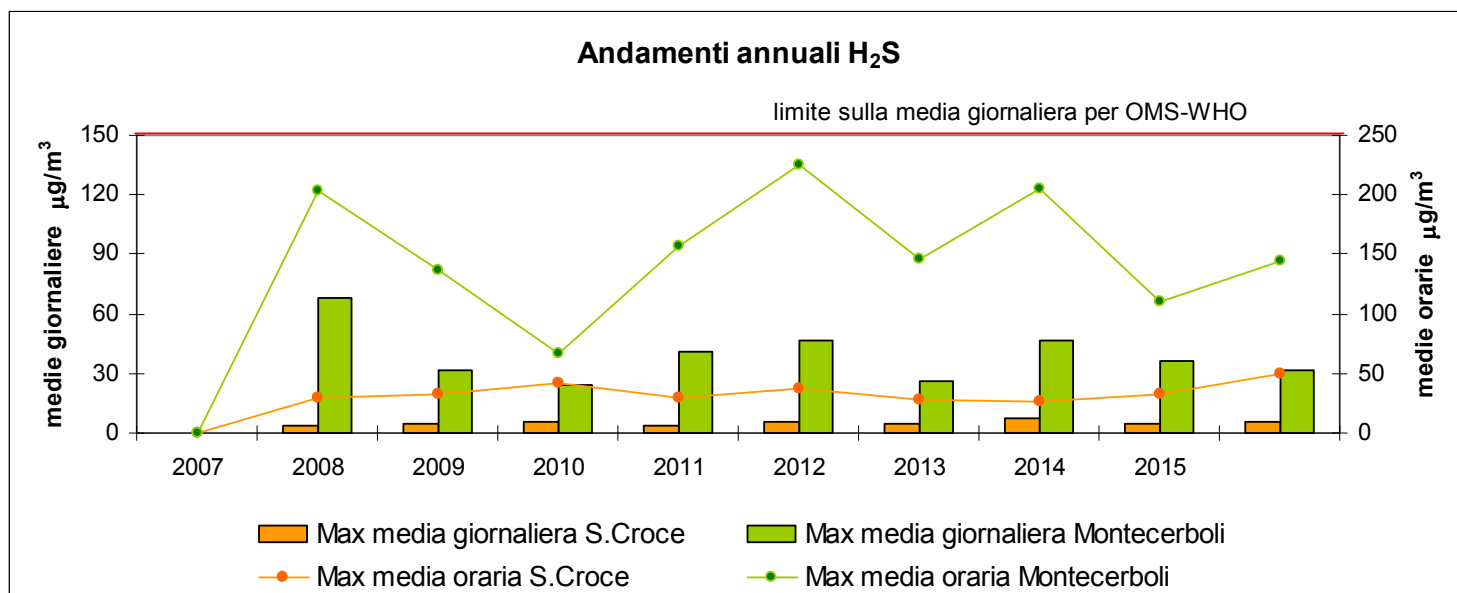
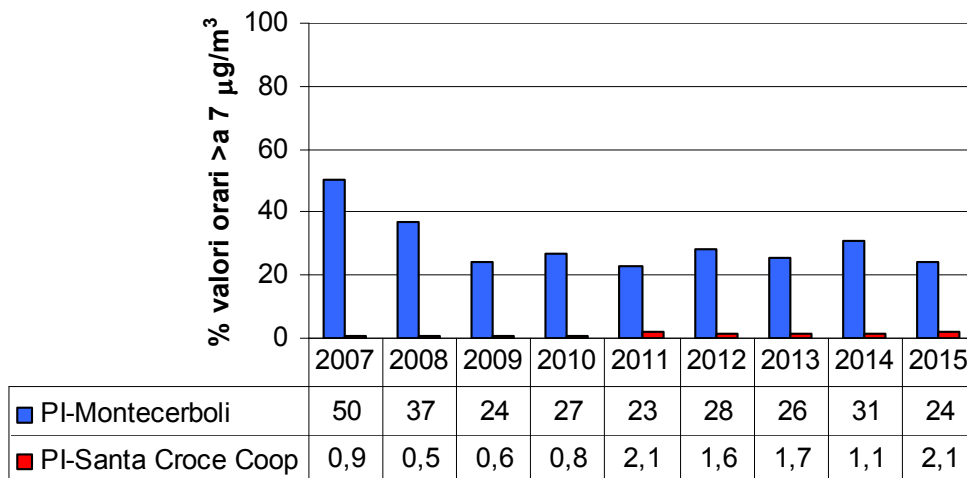


Grafico 4.6.2. H₂S _Percentuali orarie con valori sopra la soglia olfattiva_Trend 2007-2015



Il grafico mostra che negli anni :

- 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 24%.

4.7. Benzene

Dal 2014 il monitoraggio del benzene viene effettuato dalle stazioni di rete regionale in modo continuo.

Alle 4 stazioni già attive nel 2014 nell'arco del 2015 sono state aggiunte altre 3 stazioni, rispettivamente LI-Parco VIII Marzo (UF) e LI-Cotone (PI) che si trovano nel comune di Piombino e sono state attivate per il monitoraggio del benzene il 1 aprile 2015, e LU-San Concordio (UF) che si trova nel comune di Lucca ed è stata attivata il 17 aprile 2015.

Per le due nuove stazioni di tipo fondo, le serie relative al 2015 hanno raggiunto la copertura richiesta dalla normativa (30%) ma non essendo distribuite uniformemente nell'arco dell'anno, il valore annuale stimato potrebbe sottostimare il valore effettivo di concentrazione di benzene. Per la stazione industriale del sito di Cotone non è stata raggiunta la percentuale di dati necessari per rendere la serie accettabile (90%), quindi l'indicatore riportato in tabella è discusso soltanto a scopo esemplificativo.

Il monitoraggio effettuato presso la stazione di LI-La Pira, sebbene abbia subito delle interruzioni a causa di problemi tecnici, ha comunque ottenuto una percentuale di valori orari sufficienti e ben distribuiti tale da poter essere considerata valida.

Per le serie valide gli indicatori 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 4.7.1. Benzene - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2014.

Zona	Class. Zona	Class. stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	V.L.
Agglomerato Firenze	U	F	FI	Firenze	FI-Bassi	1,6	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	U	T	FI	Firenze	FI-Gramsci	2,6	
Zona Prato Pistoia	U	F	PO	Prato	PO-Roma	0,7	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	U	F	LU	Lucca	LU-San Concordio	1,1 ²	
Zona costiera	U	F	LI	Livorno	LI-LaPira	0,8	
	U	F	LI	Piombino	LI-ParcoVIII III	0,4 ³	
	S	I	LI	Piombino	LI-Cotone	0,4 ⁴	

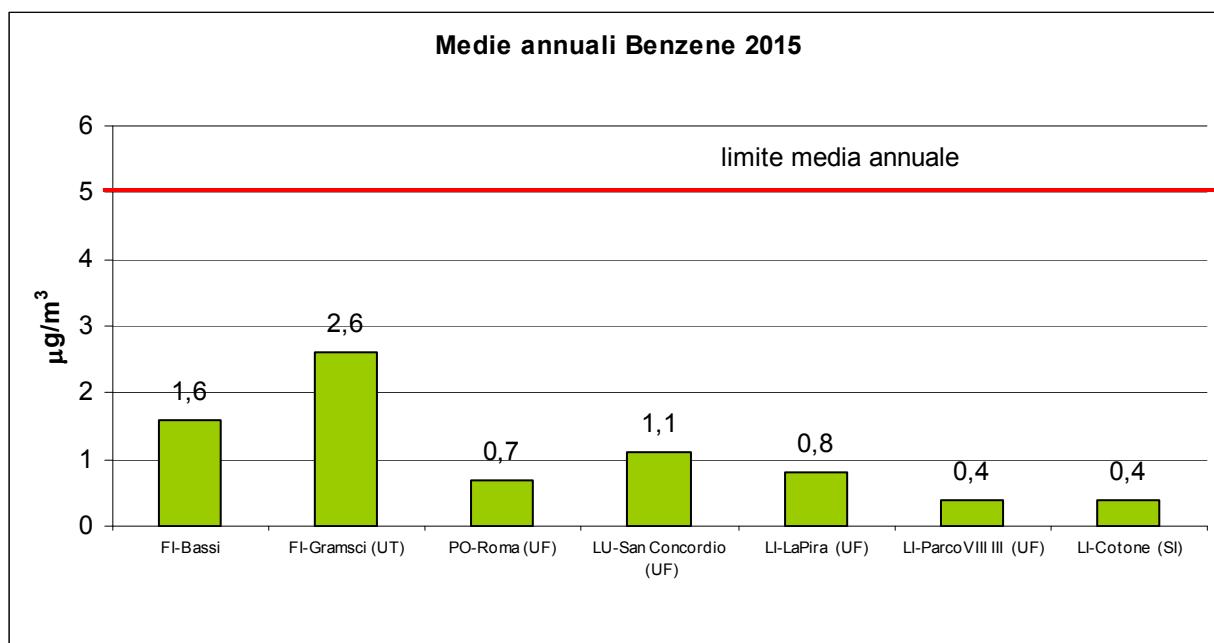
I valori riportati in tabella mostrano che il limite del D.Lgs 155/2010 è ampiamente rispettato in tutte le stazioni di Rete Regionale, compreso il sito di traffico di Viale Gramsci che ha registrato la media massima regionale, pari a circa il 50% del limite.

² la serie ha raggiunto l'efficienza per essere considerata valida ma non è stata distribuita equamente nell'arco dell'anno, manca la stagione invernale ed il dato medio annuale potrebbe sottostimare la concentrazione effettiva del sito

³ la serie ha raggiunto l'efficienza per essere considerata valida ma non è stata distribuita equamente nell'arco dell'anno, manca la stagione invernale ed il dato medio annuale potrebbe sottostimare la concentrazione effettiva del sito

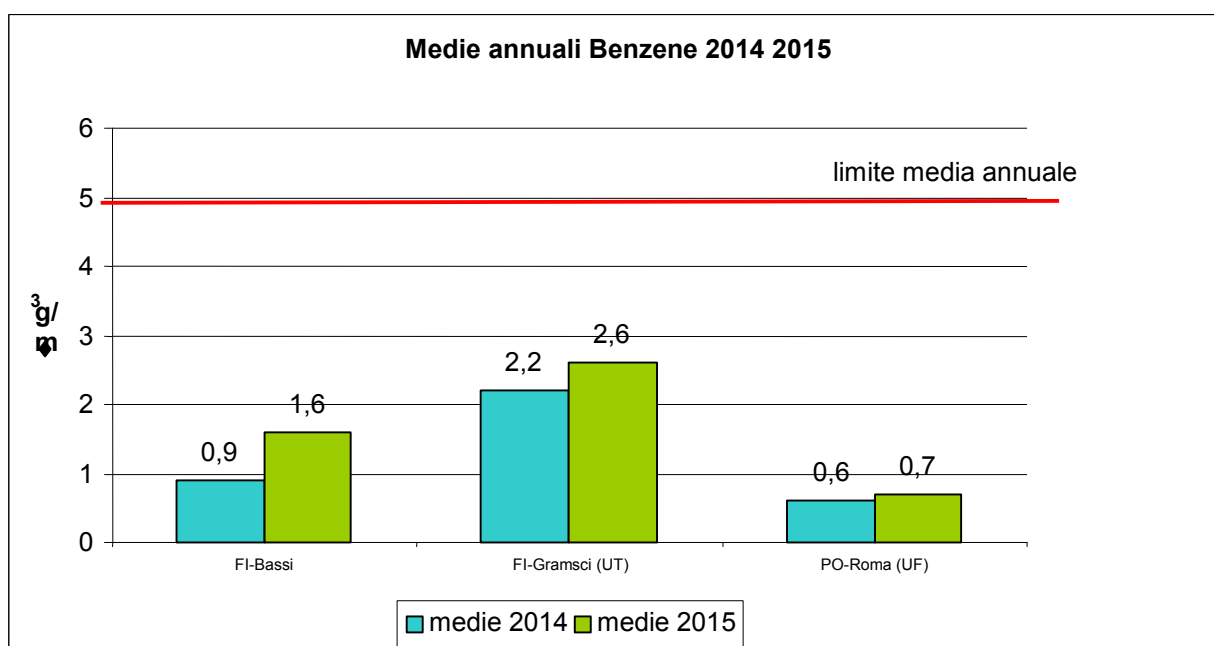
⁴ la serie non ha raggiunto l'efficienza necessaria ai siti industriale per essere considerata valida, inoltre non è stata distribuita equamente nell'arco dell'anno, manca la stagione invernale ed il dato medio annuale potrebbe sottostimare la concentrazione effettiva del sito.

Grafico 4.7.1.Valori medi di benzene 2015.



Per le stazioni per cui sono disponibili i dati degli ultimi due anni è stato effettuato il confronto tra concentrazioni medie del 2014 e del 2015, dal quale si evince che nel 2015 sono state registrati valori medi leggermente più elevati sia nel sito di traffico che nei siti di fondo urbano.

Grafico 4.7.2. Benzene_ confronto valori delle medie annuali registrate nel 2014 e nel 2015.

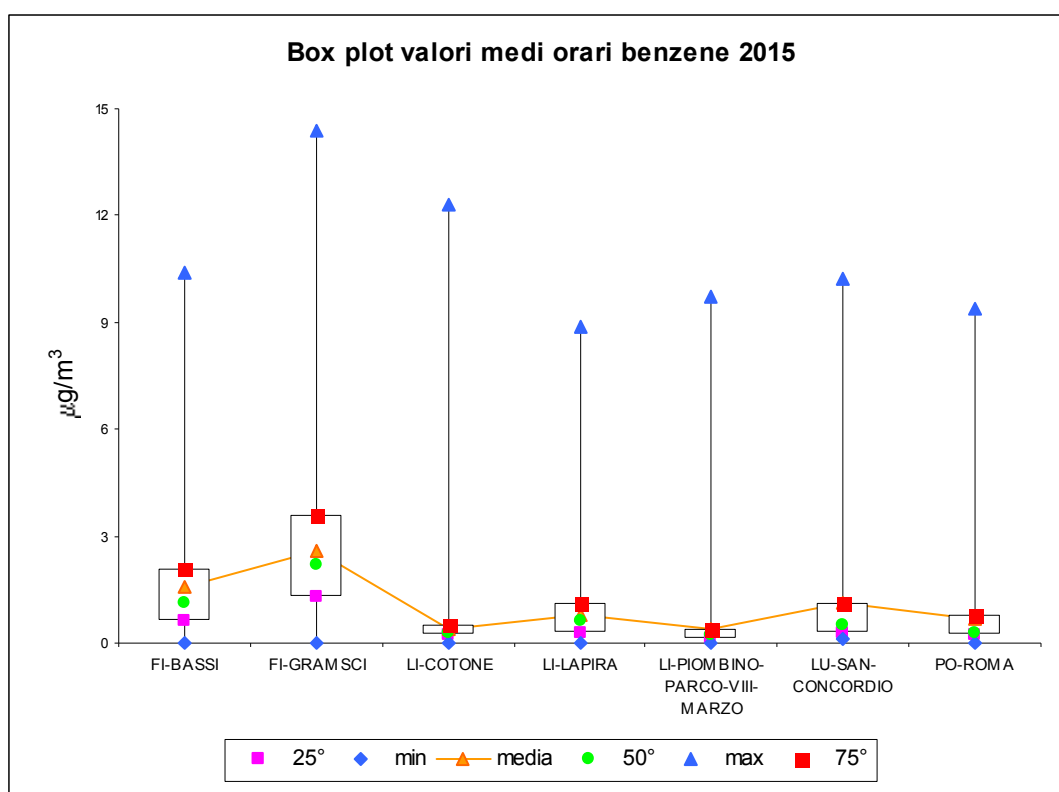


E' stato elaborato il grafico box plot ottenuto calcolando alcune statistiche di base (media, mediana, percentili) della concentrazioni di benzene orarie sulle stazioni di Rete Regionale. Dal grafico si nota che;

- presso i siti di PO-Roma (UF), LI-Parco VIII Marzo (UF) e LI-Cotone (SI) la distribuzione dei valori orari è stata pressochè costante con valori nell'intorno della mediana (50° percentile pari a 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 0.3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
- presso i siti di LI-LaPira (UF) e LU-SanConcordio (UF) la distribuzione è analoga con valori nell'intorno della mediana (50° percentile pari a 0.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$),
- I siti di FI-Bassi (UF) e FI-Gramsci (UT) hanno registrato una certa variabilità nella distribuzione delle concentrazioni di benzene, con mediane pari a 1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per il sito di fondo e 2.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per il sito di traffico.

Nel panorama regionale il comune di Firenze risulta attualmente l'unico con un livello di fondo di valori medi orari di benzene di fondo sensibilmente diversi da zero.

Grafico 4.7.3. Box plot dei valori medi orari di Benzene registrati nel 2015.



4.8. 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.):

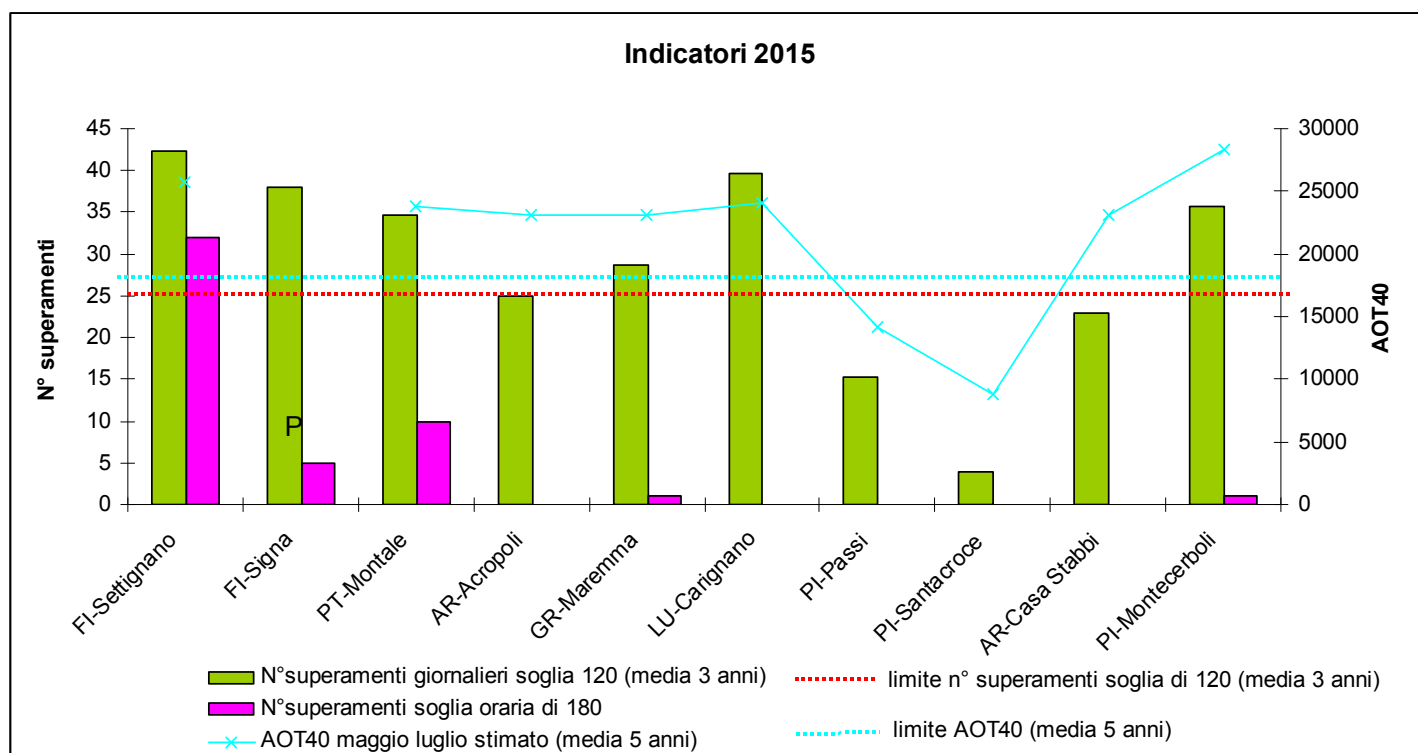
- valore obiettivo per la protezione della salute umana -N° medie massime giornaliere di 8 ore superiori a $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$, l'indicatore è dato dalla media dei valori degli ultimi tre anni;
- valore obiettivo per la protezione della vegetazione AOT40 - somma della differenza tra le concentrazioni orarie superiori a $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
- superamenti della soglia di allarme pari alla media oraria di $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tabella 4.8.1. O₃ - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2015.

Zona	Classificazione zona	Provincia	Comune	Nome stazione	N° medie su 8 ore massime giornaliere >120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		Valore obiettivo per la protezione della salute umana	AOT40 Maggio/Luglio		Valore obiettivo per la protezione della vegetazione ($\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$)
					2015	Media 2013-2014-2015		2015	Media 2011-2015	
Agg. Firenze	S	FI	Firenze	FI-Settignano	78	42	25 superamenti come media su 3 anni	41609	25748	18000 come media su 5 anni
	U	FI	Signa	FI-Signa	59	38		32804	- ⁵	
Zona pianure interne	S	PT	Montale	PT-Montale	73	35		36122	23746	
	S	AR	Arezzo	AR-Acropoli	42	25		27989	23179	
Zona pianure costiere	R	GR	Grosseto	GR-Maremma	42	29		32970	23053	
	S	LU	Lucca	LU-Carignano	52	40		29211	24075	
	S	PI	Pisa	PI-Passi	12	15		13998	14229	
	S	PI	Sanra Croce sull'Arno	PI-Santacroce	4	4		10426	8793	
Zona Collinare Montana	RF	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	38	23		24854	23101	
	S	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	37	36		23727	28344	

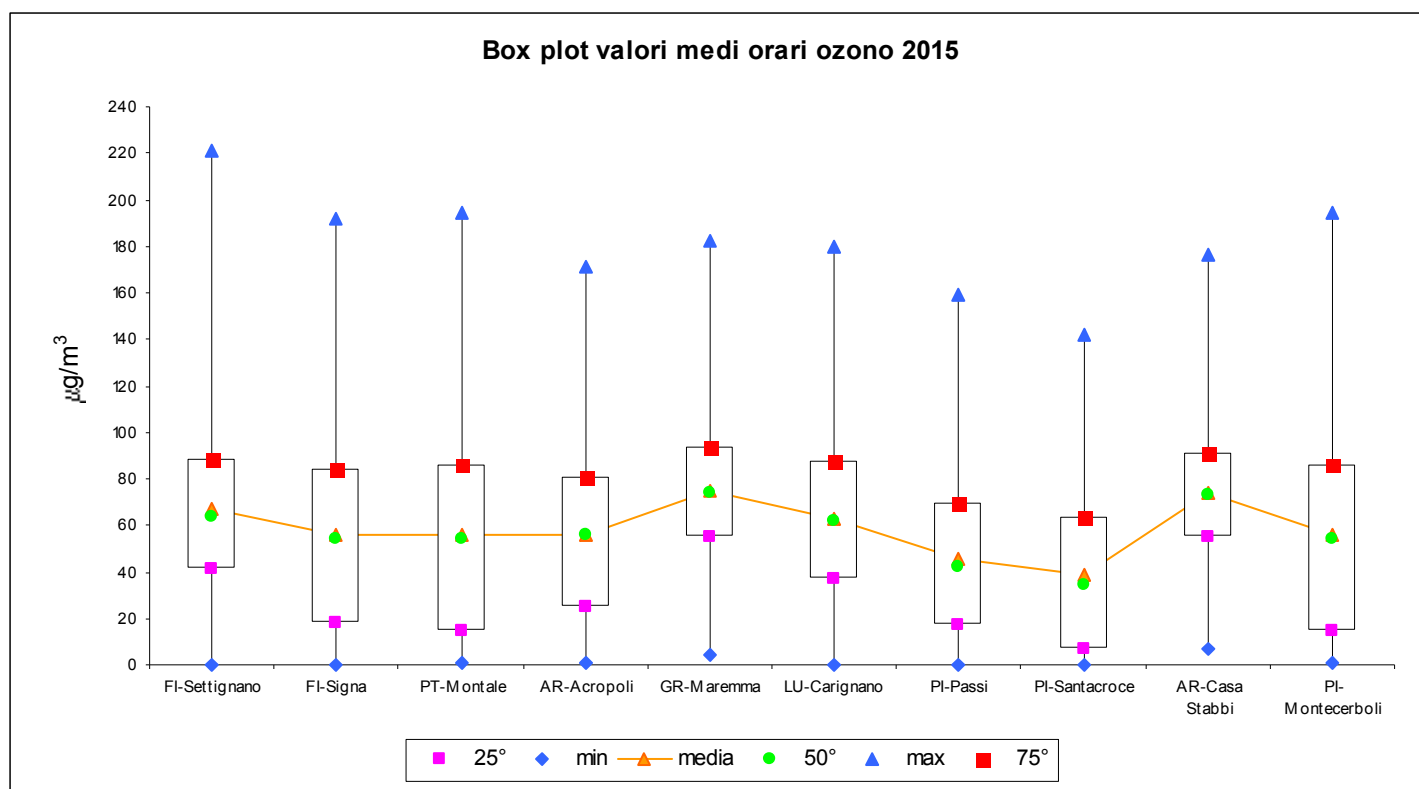
Analogamente agli anni precedenti è stata confermata la criticità di questo parametro nei confronti dei valori previsti dal D-Lgs155/2010, infatti nel 2015 il limite per la protezione della popolazione non è stato rispettato nel 60% dei siti ed il limite per la protezione della vegetazione, non è stato rispettato nel 70% dei siti. Durante il 2015 inoltre si sono verificati numerosi episodi di superamento della soglia di informazione (media massima oraria $180\mu\text{g}/\text{m}^3$), fenomeno che non era avvenuto nel 2014. I superamenti sono avvenuti nelle seguenti stazioni: FI-Settignano 32 ore di superamento, PT-Montale 10 ore, FI-Signa 5 ore e infine GR-Maremma e PI-Montecerboli 1 ora.

Grafico 4.8.1. O₃ _Indicatori di ozono 2015.



Sono stati calcolati alcuni valori statistici di base sui valori orari di ozono registrati durante l'anno e sono poi stati elaborati i grafici box plot relativi. In allegato sono riportati in tabella i dati. Il grafico mostra che i valori medi orari di ozono registrati durante il 2015 sono distribuiti in 4 quartili caratterizzati ognuno da un intervallo di concentrazione piuttosto ampio, con le medie annuali molto simili alle mediane, che vanno da un minimo di 34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per PI-Santacroce ed un massimo di 74 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per GR-Maremma. Non ci sono differenze sostanziali tra le dieci stazioni per le distribuzioni nei quartili: i valori relativi al 75° percentile vanno da un minimo di 64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per PI-Santacroce ad un massimo di 94 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per GR-Maremma ed i valori massimi registrati sono stati elevati in ogni sito.

Grafico 4.8.2. Box plot dei valori medi orari di ozono registrati nel 2015.



ANDAMENTI DEGLI INDICATORI (2007-2015)

Si riportano in tabella i trend degli indicatori di Ozono calcolati dal 2007 al 2015.

Tabella 4.8.2. O₃ – Valore obiettivo per la protezione della salute umana_ Andamenti 2007-2015 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	Media 2013-2015
Agglomerato Firenze	S	FI	Firenze	FI-Settignano	59	42	41	43	43	36	42
	U	FI	Signa	FI-Signa	-	-	-	-	-	-	38
Zona pianure interne	S	PT	Montale	PT-Montale	52	60	58	47	33	22	35
	S	AR	Arezzo	AR-Acropoli	16	11	8	32	37	30	25
Zona pianure costiere	R	GR	Grosseto	GR-Maremma	5	12	13	25	26	28	29
	S	LU	Lucca	LU-Carignano	38	24	30	36	43	34	40
	S	PI	Pisa	PI-Passi	14	12	9	9	16	13	15
	S	PI	Sanra Croce sull'Arno	PI-Santacroce					5	4	4
Zona Collinare Montana	RF	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	17	11	21	40	41	32	23
	S	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	28	29	35	52	54	49	36

Tabella 4.8.3. O₃ - Valore obiettivo per la protezione della vegetazione_ Andamenti 2007-2015 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	Media 2011-2015
Agglomerato Firenze	S	FI	Firenze	FI-Settignano	24736	24011	22938	21693	25748
	U	FI	Signa	FI-Signa	-	-	-	-	-
Zona pianure interne	S	PT	Montale	PT-Montale	27715	27325	25352	22585	23746
	S	AR	Arezzo	AR-Acropoli	15458	18749	18252	19952	23179
Zona pianure costiere	R	GR	Grosseto	GR-Maremma	14857	17186	19254	20830	23053
	S	LU	Lucca	LU-Carignano	23044	22020	22300	22420	24075
	S	PI	Pisa	PI-Passi	15084	14792	15871	14177	14229
	S	PI	Sanra Croce sull'Arno	PI-Santacroce	-	-	-	8249	8793
Zona Collinare Montana	RF	AR	Chitignano	AR-Casa Stabbi	17271	19945	17784	19429	23101
	S	PI	Pomarance	PI-Montecerboli	23214	26603	28371	28747	28344

Dalle elaborazioni dei dati relativi alle concentrazioni di ozono registrati nel 2015 presso le dieci stazioni di rete regionale, si evince che il rispetto dei limiti normativi dell'ozono è critico in tutta l'area della Toscana.

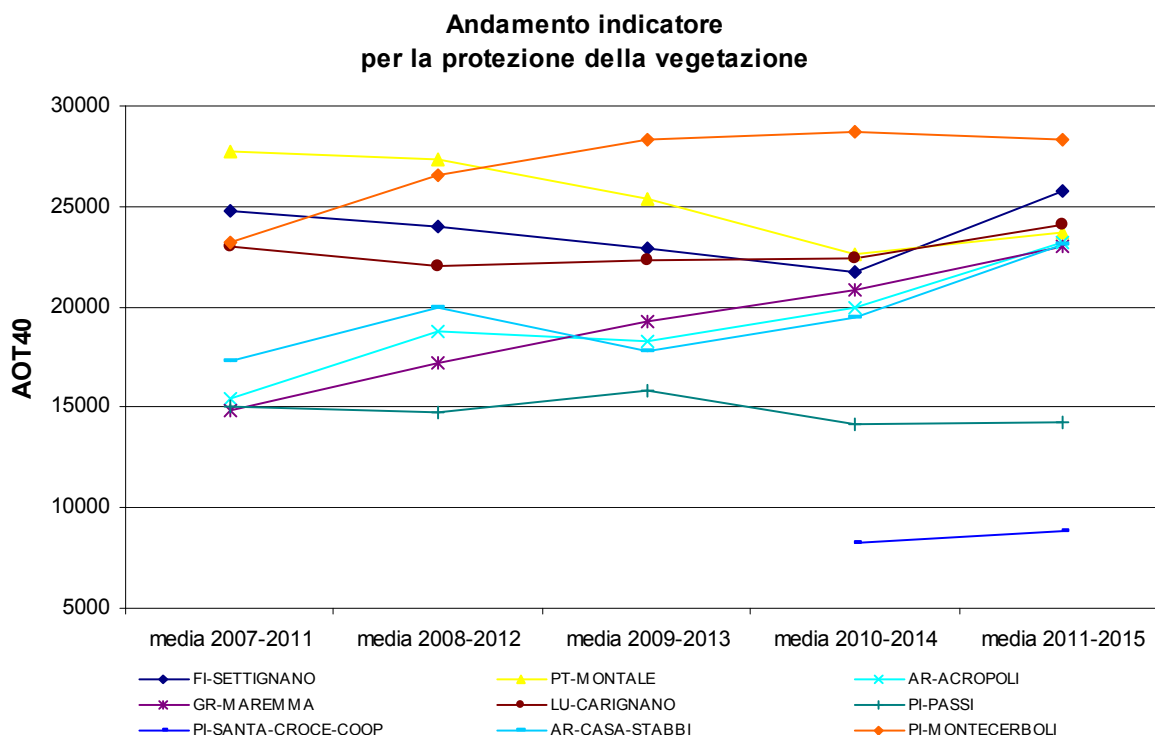
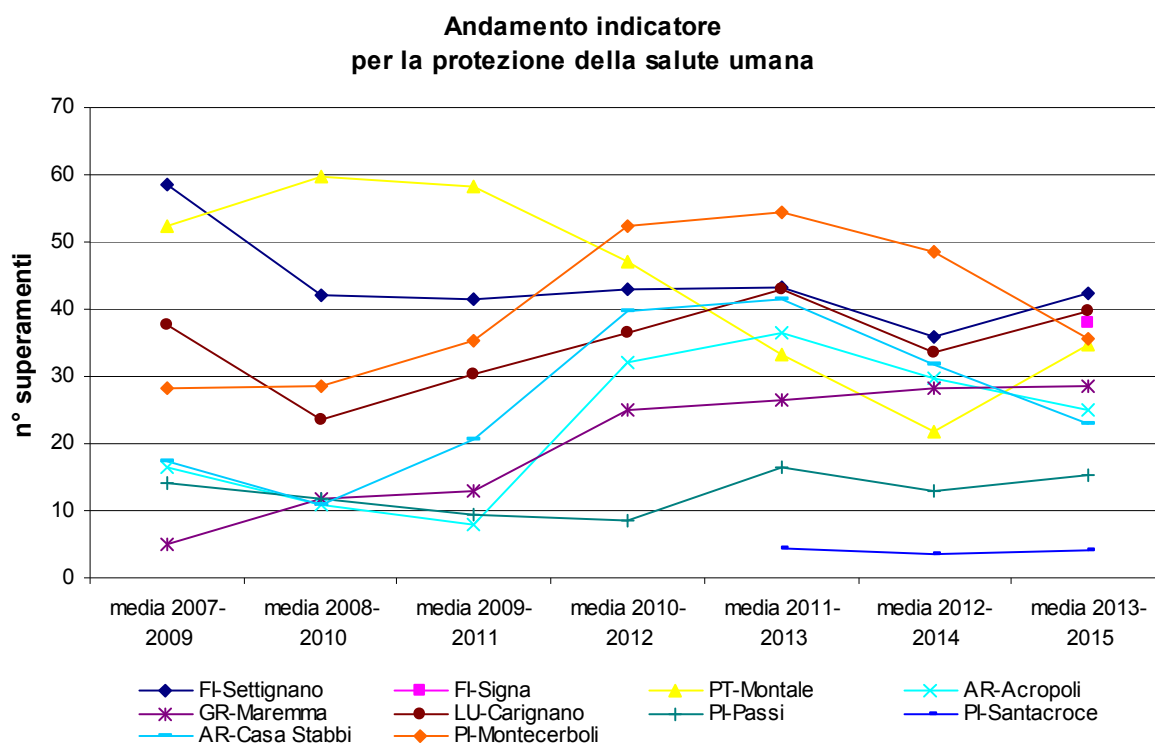
E' quindi confermata la criticità per questo inquinante.

Nel periodo da maggio a settembre ARPAT, oltre alla pubblicazione quotidiana del bollettino regionale ozono, realizza con il Consorzio LAMMA giornalmente un pagina web

che riporta su mappa le concentrazioni di ozono registrate in Toscana dalla Rete Regionale di rilevamento in base alla rappresentatività delle singole stazioni. La mappa 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 l'accumulo.

(http://www.arpat.toscana.it/temi-ambientali/aria/qualita-aria/mappa_ozono_lamma).

Grafico 4.8.3. O₃ – Valore obiettivo per la protezione della salute umana e per la protezione della vegetazione_ Andamenti 2007-2015 per le stazioni di rete regionale (Valore obiettivo: 25 superamenti).



Analisi del trend di Ozono (come SOMO 0)

Di seguito si riportano i risultati del test di Mann-Kendall destagionalizzato sintetizzati su mappa per l'ozono, sia relativamente a ciascuna stazione di monitoraggio che relativamente a ciascuna zona (vedi Allegato 4). L'analisi dei dati di ozono è stata condotta sulla base dei valori di un indicatore di esposizione (Sum of Mean Over Zero, SOMO0) con riferimento al periodo stagionale tipico di questo inquinante (aprile – settembre), considerato il più rilevante ai fini dell'esposizione della popolazione.

Per ciascuna stazione viene individuato il tipo di trend in base alla direzione della freccia (la freccia rossa verso l'alto individua un trend crescente statisticamente significativo, quella verde verso il basso un trend decrescente statisticamente significativo). Nel caso di assenza di trend statisticamente significativo (no trend) la stazione sarà identificata con una freccia orizzontale di colore grigio.

Per ciascuna zona, invece, il colore verde indica un andamento decrescente statisticamente significativo, il colore grigio l'assenza di trend statisticamente significativo (no trend).

Nel caso dei livelli di concentrazione di ozono, per quasi tutte le stazioni di monitoraggio (7 su 8) non è stato possibile escludere l'ipotesi nulla (assenza di trend) per il dato livello di confidenza (95%); solo una stazione presenta un trend crescente statisticamente significativo (GR-MAREMMA).

Come atteso in base alle elaborazioni sui dati delle singole stazioni per tutte le zone, fatta eccezione per la zona Costiera, non è possibile individuare un trend dei livelli di concentrazione in atmosfera di ozono statisticamente significativo.

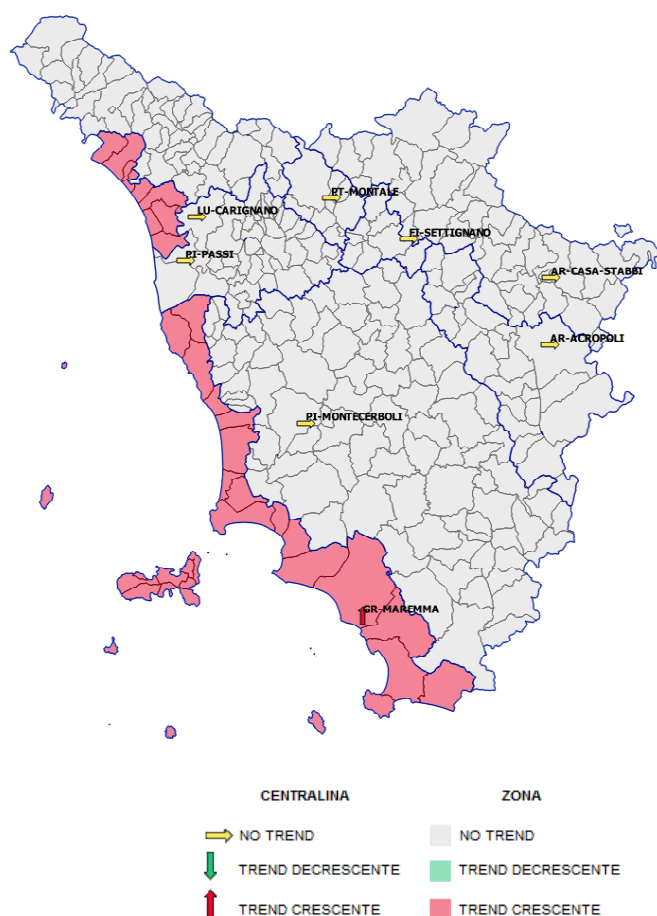


Figura 4.8.1 O₃ - SOMO2003-2015. Risultati dell'analisi dei trend con il test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità. Distribuzione sul territorio regionale delle stazioni analizzate

5. DATI RILEVATI NELL'ANNO 2015. VALORI DEGLI INDICATORI PER GLI INQUINANTI RILEVATI CON CAMPAGNE DI MONITORAGGIO DISCONTINUE E CONFRONTO CON IL VALORE LIMITE O OBIETTIVO.

Come descritto nella DGRT n.1025/2010 e nella DGRT 964/15, 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.

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

Zona	Class. zona e stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Parametri monitorati				
					B(a)P	As	Ni	Cd	Pb
Agglomerato Firenze	UF	FI	Firenze	FI-Bassi	x				
	UT	FI	Firenze	FI-Gramsci	x	x	x	x	x
Zona Prato Pistoia	UF	PO	Prato	PO-Roma	x				
Zona costiera	UF	PI	Livorno	LI-La Pira	x	x	x	x	
	SI	LI	Piombino	LI-Cotone	x				
	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	x	x	x	x	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	UF	LU	Lucca	LU-San Concordio ⁽¹⁾	x				
Zona collinare e montana	SF	PI	Pomarance	PI-Montecerboli ⁽²⁾		x			

⁽¹⁾ Monitoraggio attivo da aprile 2015

⁽²⁾ Strumentazione in fase di installazione, monitoraggio non ancora effettivo

Le stazioni indicate in tabella sono dotate di strumentazione idonea al monitoraggio secondo quanto previsto dalle norme tecniche in vigore.

Nel 2015 i monitoraggi annuali sono stati effettuati presso le stazioni di:

FI- Bassi, FI-Gramsci, PO-Roma, LI-ParcoVIII III, LI-Cotone e LI-LaPira mentre la stazione di LU-San Concordio è stata attivata ad aprile del 2015 e il monitoraggio è iniziata da maggio.

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

5.1. Benzo(a)pirene nel PM₁₀

La concentrazione atmosferica degli idrocarburi policiclici aromatici viene determinata su campioni di polvere, frazione PM₁₀, prelevati con cicli di campionamento di 24 ore, con le stesse modalità con cui avviene il campionamento per la determinazione della concentrazione atmosferica del PM₁₀.

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 benzo(a)pirene che avviene su campioni composti di 7 filtri ciascuno. Il metodo utilizzato è l'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 2015 per le stazioni di RR, 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 2015 - percentuale di copertura del monitoraggio

monitoraggio IPA percentuale di copertura temporale per i campionamenti 2015					
Stazione	I° trimestre	II° trimestre	III° trimestre	IV° trimestre	Anno 2015
FI-Bassi	72%	67%	83%	99%	80%
FI-Gramsci	96%	98%	89%	96%	95%
PO-Roma	89%	74%	93%	91%	87%
LI-Cotone	84%	78%	53%	86%	75%
LI-Parco VIII Marzo	72%	91%	90%	98%	89%
LI-La Pira	62%	86%	99%	93%	85%
LU-San Concordio	0%	40%	100%	100%	60%

Le campagne di monitoraggio di FI-Bassi, FI-Gramsci, PO-Roma, LI-LaPira, LI-ParcoVIII III 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 33%), inoltre i dati sono distribuiti in modo omogeneo nell'anno e quindi gli indicatori sono da ritenersi rappresentativi.

Per LU-San Concordio la percentuale di rendimento è nettamente superiore al 33%, ma il monitoraggio non è distribuito in modo omogeneo in quanto manca del tutto il primo trimestre poiché la stazione è stata attivata ad aprile, perciò la serie non è valida e vengono calcolati gli indicatori solo a scopo esemplificativo.

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/m³ come media annua, (Allegato XIII D.Lgs.155/2010 e s.m.i.).

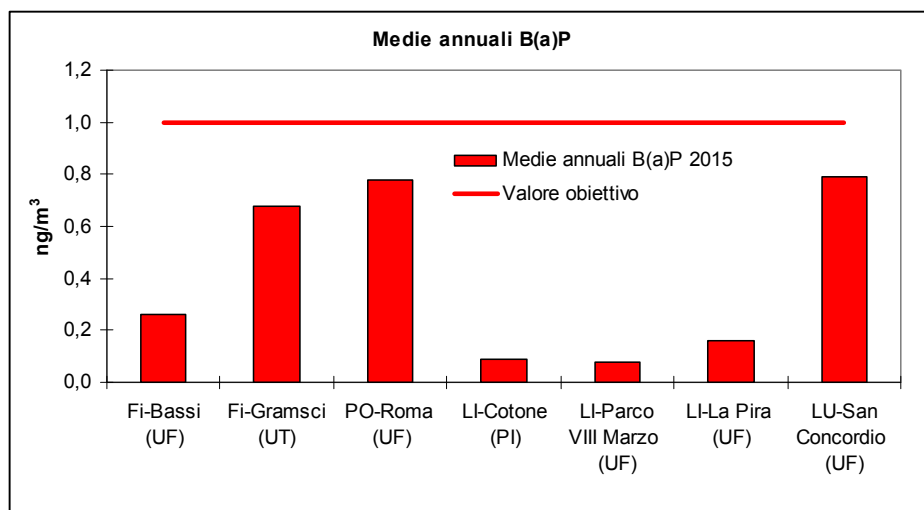
Tabella 5.1.2 . Benzo(a)pirene - 2015. Elaborazione degli indicatori

Zona	Class. zona e stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale 2015 (ng/m ³)	Valore obiettivo (ng/m ³)
Agglomerato Firenze	UF	FI	Firenze	Fi-Bassi	0,26	1,0
	UT	FI	Firenze	Fi-Gramsci	0,68	
Zona PO-PT	UF	PO	Prato	PO-Roma	0,78	
Zona costiera	SI	LI	Piombino	LI-Cotone	0,09	
	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	0,08	
	UF	LI	Livorno	LI-La Pira	0,16	
Zona valdarno pisano e Piana lucchese	UF	LU	Lucca	LU-San Concordio	0,79 ⁶	

I risultati delle analisi di laboratorio relative a campionamenti in periodo primaverile o estivo sono risultati per molte stazioni inferiori al limite di rivelabilità.

I dati mostrano che il valore obiettivo di 1,0 ng/m³ come media annuale è stato rispettato in tutte le stazioni di Rete regionale. Si nota inoltre un divario tra i valori medi registrati dalle stazioni della zona costiera e quelli registrati nelle zone interne. Infatti le medie annuali della Zona Costiera sono stati piuttosto contenuti in tutti e tre i siti con minimo pari a 0,08 ng/m³ della stazione di fondo di Piombino e massimo pari a 0,16 ng/m³ della stazione di fondo del comune di Livorno; i valori medi registrati nelle zone interne sono invece più elevati ed oscillano da un minimo di 0,26 ng/m³ del sito di fondo di FI-Bassi (più del doppio della media della Zona Costiera) ed un massimo di 0,79 ng/m³ della stazione di fondo di Lucca. Si ricorda che per questa stazione la media annuale è stata calcolata in assenza dei dati relativi ai campioni invernali e quindi con buona probabilità è sottostimata. Anche nella Zona di PO-PT e dell'Agglomerato di Firenze le concentrazioni medie di Benzo(a)pirene sono state più elevate rispetto alla costa sia nelle stazioni di fondo che di traffico.

Grafico 5.1.1. Benzo(a)pirene. Medie annuali 2015.



⁶ la serie non è distribuita in modo omogeneo durante l'anno, il valore potrebbe essere sottostimato in quanto mancano i mesi invernali.

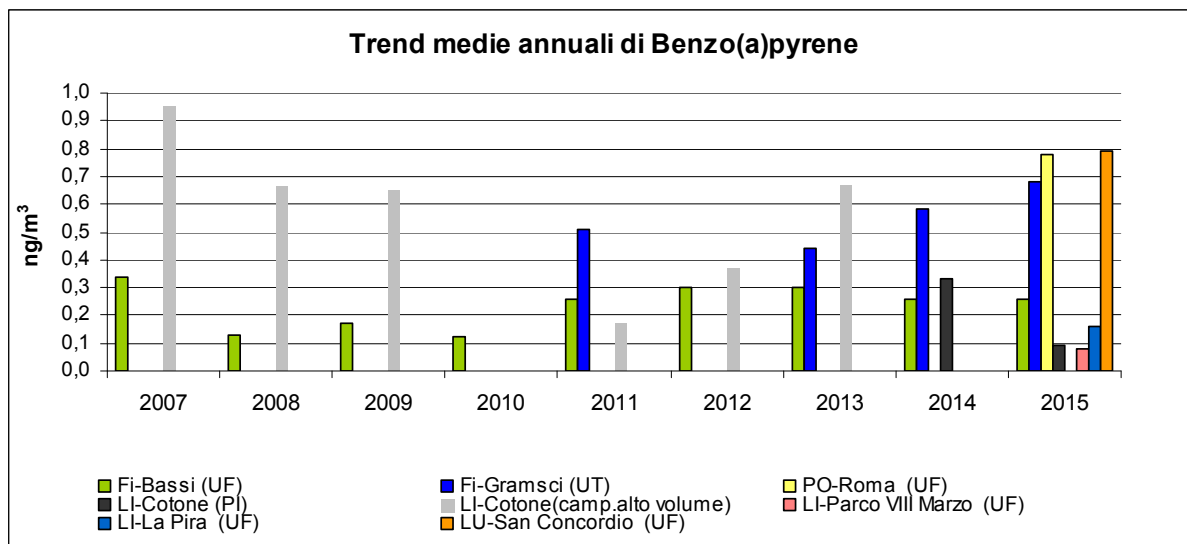
Di seguito sono riportati gli andamenti temporali delle medie annuali di benzo(a)pirene dal 2007 laddove disponibili.

Tabella 5.1.3. Benzo(a)pirene. Andamenti 2007-2015

Zona	Class.zona 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	2015
Agg Firenze	UF	FI	Firenze	Fi-Bassi	0,34	0,13	0,17	0,12	0,26	0,30	0,30	0,26	0,26
	UT	FI	Firenze	Fi-Gramsci	-	-	-	-	0,51	-	0,44	0,58	0,68
Zona PO-PT	UF	PO	Prato	PO-Roma	-	-	-	-	-	-	-	-	0,78
Zona costiera	SI	LI	Piombino	LI-Cotone	0,95*	0,66*	0,65*	-	0,17*	0,37*	0,67*	0,33	0,09
	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII III	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08
	UF	LI	Livorno	LI-LaPira	-	-	-	-	-	-	-	-	0,16
Zona valdarno pisano e Piana lucchese	UH	LU	Lucca	LU-San Concordio	-	-	-	-	-	-	-	-	0,79 ⁷

* dato ottenuto attraverso campionatori ad alto volume.

Grafico 5.1.2. Benzo(a)pirene. Medie annuali _ Andamenti 2007-2015



Nel 2015 è stato effettuato il monitoraggio del Benzo(a)pyrene su tutti i siti previsti dal programma di valutazione approvato da ministero MATTM. Rispetto ai valori registrati negli anni precedenti, si può notare la diminuzione della concentrazione media registrata

⁷ la serie non è distribuita in modo omogeneo durante l'anno, il valore potrebbe essere sottostimato in quanto mancano i mesi invernali.

presso il sito industriale di Piombino Cotone in cui la concentrazione media annuale è pressochè pari a quella registrata nel sito di fondo.

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 FI-Bassi e dal 2013 sono stati quindi determinati per la stazione di FI-Bassi i sette gli IPA richiesti dal D.Lgs. 155/10.

In tabella sono riportati i valori delle medie annue registrate dal 2013 al 2015 per il B(a)P e degli altri sei congeneri determinati per il sito di Bassi.

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 2015 appare simile ai due anni precedenti. Le differenze osservate dovranno essere valutate nel tempo.

Tabella 5.1.4. IPA FI-Bassi - medie annue 2013 – 2015

IPA	media annua ng/m ³			Rapporto tra i vari congeneri e il benzo(a)pirene		
	2013	2014	2015	2013	2014	2015
benzo(a)pirene	0,30	0,26	0,26	---	---	---
benzo(a)antracene	0,22	0,20	0,18	0,73	0,77	0,69
benzo(b)fluorantene	0,41	0,33	0,34	1,37	1,27	1,31
benzo(j)fluorantene	0,29	0,20	0,23	0,97	0,77	0,88
benzo(k)fluorantene	0,22	0,17	0,20	0,73	0,65	0,77
indeno(1,2,3-cd)pirene	0,42	0,36	0,28	1,40	1,39	1,08
dibenzo(a,h)antracene	0,03	0,03	0,05	0,10	0,11	0,19

Grafico 5.1.3. IPA FI-Bassi - Medie annue 2013 - 2015

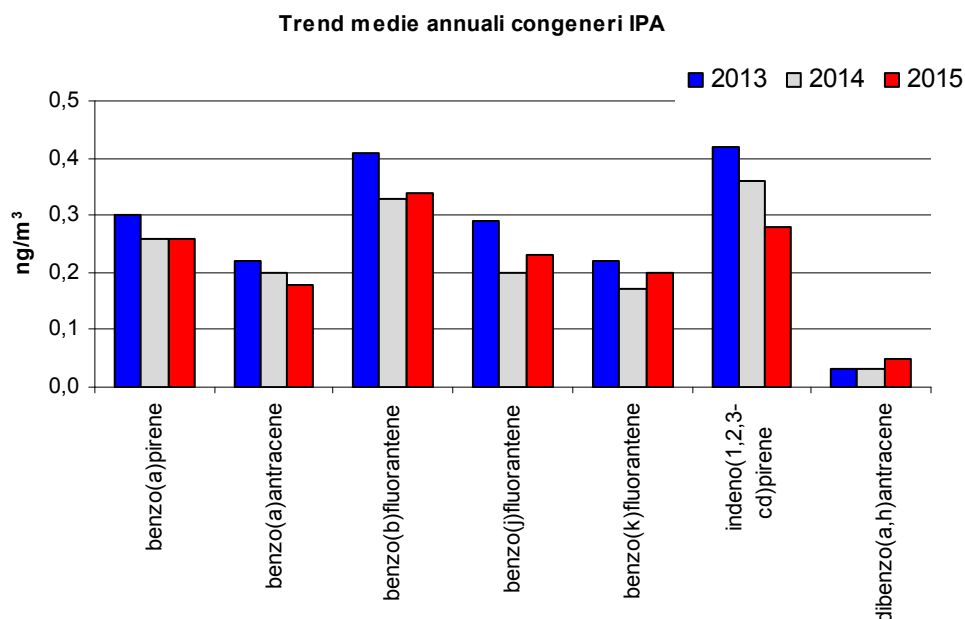
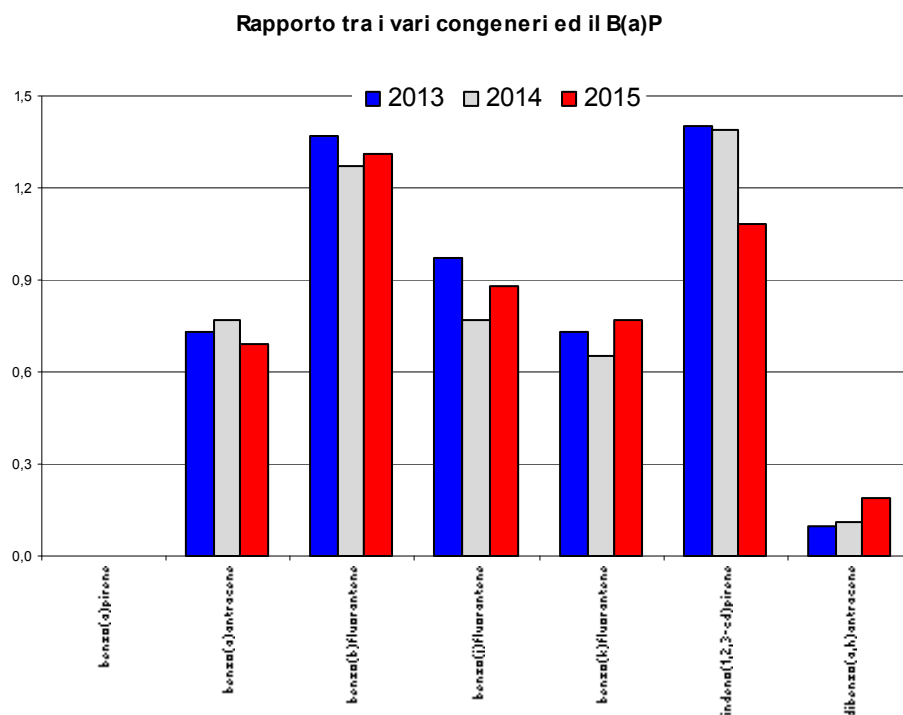


Grafico 5.1.4. FI-Bassi – rapporti tra le medie annue dei vari congeneri determinati e B(a)P anni 2013 - 2015



5.2. Metalli pesanti (As, Cd, Ni e Pb) nel PM10

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 PM₁₀, prelevati con le stesse modalità con cui avviene il campionamento per la determinazione della concentrazione atmosferica del PM₁₀.

Le analisi chimiche per la determinazione dei metalli sono state fatte presso i laboratori ARPAT delle Aree Vaste Centro, Costa e Sud 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 2015, 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 5.2.1 sono relative a tutti e quattro i metalli monitorati, in quanto vengono determinati sullo stesso campione.

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 2015
FI-Gramsci	99%	97%	93%	98%	97%
LI-Parco VIII Marzo	68%	91%	78%	100%	84%
LI-La Pira	64%	77%	100%	92%	84%

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. Si riportano comunque anche i risultati del monitoraggio del Piombo effettuato negli altri siti, dato che le analisi vengono effettuate simultaneamente alle analisi degli altri metalli.

Gli indicatori ottenuti dai dati delle campagne di indagine sono stati confrontati con il valore limite del piombo (Allegato XI D.Lgs.155/10) e con i valori obiettivo per l'arsenico, cadmio e nichel, (Allegato XIII D.Lgs.155/10).

Tabella 5.2.2 . Piombo- 2015. Elaborazione degli indicatori

Zona	Class. zona e stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale Piombo 2015 (ng/m ³)	Valore limite Piombo (ng/m ³)
Agglomerato Firenze	UT	FI	Firenze	Fi-Gramsci	4,8	500
Zona costiera	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	3,2	
	UF	LI	Livorno	LI-La Pira	5,6	

Tabella 5.2.3 . Arsenico- 2015. Elaborazione degli indicatori

Zona	Class. zona e stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale Arsenico 2015 (ng/m ³)	Valore obiettivo Arsenico (ng/m ³)
Agglomerato Firenze	UT	FI	Firenze	Fi-Gramsci	0,5	6,0
Zona costiera	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	0,7	
	UF	LI	Livorno	LI-La Pira	1,1	

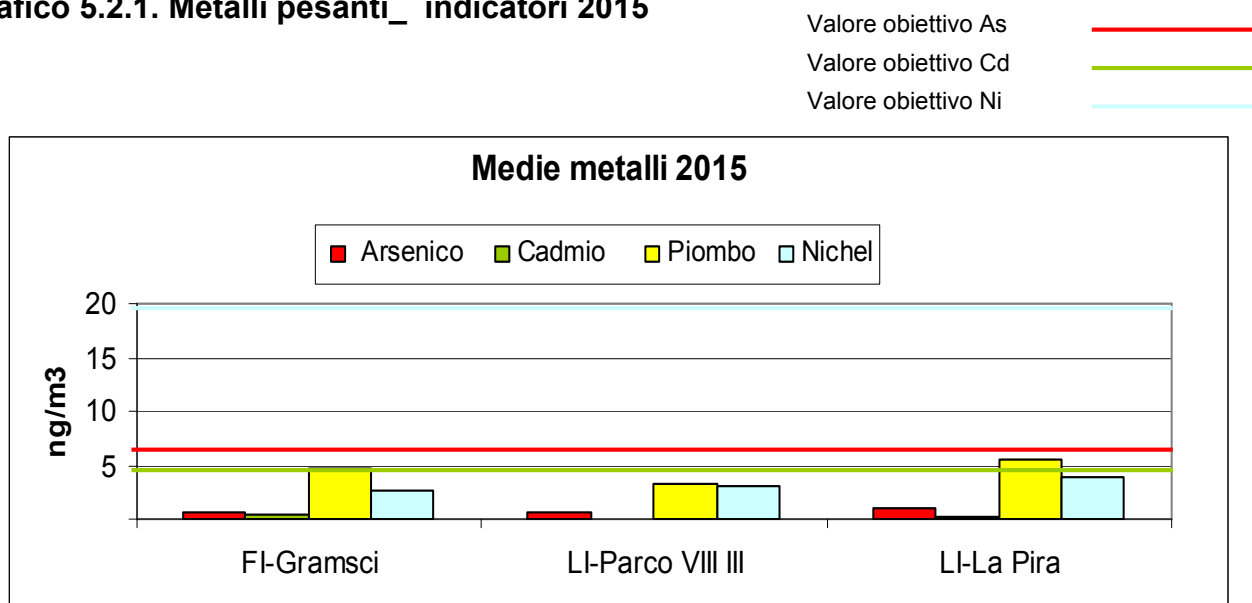
Tabella 5.2.4 . Cadmio- 2015. Elaborazione degli indicatori

Zona	Class. zona e stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale Cadmio 2015 (ng/m ³)	Valore obiettivo Cadmio (ng/m ³)
Agglomerato Firenze	UT	FI	Firenze	Fi-Gramsci	0,5	5,0
Zona costiera	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	0,1	
	UF	LI	Livorno	LI-La Pira	0,2	

Tabella 5.2.5 . Nichel- 2015. Elaborazione degli indicatori

Zona	Class. zona e stazione	Prov.	Comune	Nome stazione	Media annuale Nichel 2015 (ng/m ³)	Valore obiettivo Nichel (ng/m ³)
Agglomerato Firenze	UT	FI	Firenze	Fi-Gramsci	2,7	20,0
Zona costiera	UF	LI	Piombino	LI-Parco VIII Marzo	3,1	
	UF	LI	Livorno	LI-La Pira	4,0	

Grafico 5.2.1. Metalli pesanti_ indicatori 2015



Come mostrano i dati riportati nelle tabelle e nei grafici i parametri sono ampiamente entro il valore limite per il Pb ed i valori obiettivo per As, Cd e Ni.

Per la stazione di FI-Gramsci sono state confrontate le medie annuali ottenute nel 2015 con quelle dell'anno precedente, unico sito di monitoraggio nel 2014. I dati in tabella mostrano che i valori medi sono rimasti pressochè costanti e nettamente inferiori al limite per il Pb ed ai valori obiettivo per As, Cd e Ni.

Tabella 5.2.6. FI-Gramsci (UT) confronto indicatori 2014 e 2015.

Metalli	Media annuale 2014 (ng/m ³)	Media annuale 2015 (ng/m ³)	Valore obiettivo (ng/m ³)
PIOMBO	5,0	4,8	500
ARSENICO	0,6	0,5	6,0
CADMIO	0,4	0,5	5,0
NICHEL	2,7	2,7	20,0

6. CONCLUSIONI DEL MONITORAGGIO DELLE STAZIONI DI RETE REGIONALE

L'analisi degli indicatori di monitoraggio della qualità della aria nell'anno 2015 ottenuti nella Rete Regionale evidenzia una situazione complessivamente positiva per la Toscana, con alcune criticità relativamente a 3 inquinanti: PM₁₀, NO₂ ed O₃.

Particolato PM₁₀: Nel 2015 il limite di 35 superamenti della media giornaliera di 50 µg/m³ non è stato rispettato in 5 stazioni della Rete Regionale appartenenti alle due zone "Prato Pistoia" e "Valdarno pisano e Piana lucchese". I superamenti si sono verificati principalmente presso i siti di tipo fondo (4 stazioni su 5).

Diversamente, il valore limite sul valore medio annuale di 40 µg/m³ è stato rispettato in tutte le trenta stazioni di Rete Regionale. I valori medi più alti sono stati rilevati presso le stazioni della "Zona Valdarno pisano e Piana lucchese".

La valutazione approfondita del trend dal 2003 al 2015 dei livelli di concentrazione in atmosfera di PM₁₀ giornaliero indica un trend decrescente per tutte le tipologie di stazioni e per tutte le zone; fanno eccezione tre stazioni di fondo per le quali non è possibile individuare un trend statisticamente significativo (Pi- S. Croce, AR- Casa Stabbi, MS Colombarotto).

Particolato PM_{2,5}: Il limite normativo di 25 µg/m³ come media annuale non è stato superato in nessuna delle stazioni della Rete Regionale. I valori più alti di PM_{2,5} sono stati registrati nella "Zona Valdarno pisano e Piana lucchese" e zona "Zona Prato Pistoia" da due stazioni di tipo fondo a confermare la natura secondaria di questo inquinante.

Biossido di azoto NO₂: Nel 2015 è stata confermata la criticità del fattore traffico sui valori medi di tale inquinante, infatti i valori medi annuali più alti sono stati registrati rispettivamente nelle 8 stazioni di traffico urbano con due superamenti della media annuale di 40 µg/m³ verificatisi presso le due stazioni del comune di Firenze.

Il limite di 18 superamenti della media oraria di 200 µg/m³ è invece stato rispettato in tutte le stazioni di Rete Regionale.

Per il biossido di azoto è stato individuato un trend decrescente negli anni statisticamente significativo nel 69% dei casi (18 stazioni di monitoraggio su 26). Nel 23% dei casi (6 stazioni di monitoraggio su 26) è stata osservata l'assenza di trend; una stazione di monitoraggio su 26 presenta un trend crescente.

Monossido di carbonio (CO), Biossido di zolfo (SO₂) e benzene : Il monitoraggio relativo al 2015 ha confermato l'assenza di criticità alcuna ed il pieno rispetto dei valori limite.

Solfuro di idrogeno (H₂S) : I valori registrati presso le stazioni della rete regionale sono ampiamente inferiori al riferimento dell'OMS-WHO, per entrambi i siti di monitoraggio. Per quanto riguarda il disagio olfattivo invece presso PI-Montecerboli i valori sono stati superiori alla soglia di disagio per il 24% del tempo di monitoraggio.

Ozono: Analogamente agli anni precedenti è stata confermata la criticità di questo parametro nei confronti dei valori obiettivo previsti dal D.Lgs. 155/2010, infatti nel 2015 il limite per la protezione della popolazione non è stato rispettato nel 60% dei siti ed il limite per la protezione della vegetazione non è stato rispettato nel 70% dei siti. Durante il 2015 inoltre si sono verificati numerosi episodi di superamento della soglia di informazione (media massima oraria 180 µg/m³), fenomeno che non era avvenuto nel 2014.

Idrocarburi Policiclici Aromatici IPA: I dati mostrano che il valore obiettivo di 1,0 ng/m³ per il Benzo(a)pirene come media annuale è stato rispettato in tutte le stazioni di Rete regionale, con un divario tra i valori medi registrati dalle stazioni della zona costiera e quelli registrati nelle zone

interne. Infatti le medie annuali della “Zona Costiera” sono molto inferiori al valore limite (tra il 10 e 15% del VL) in tutti e tre i siti; i valori medi registrati nelle zone interne sono invece più elevati con massimo dell’80% del limite nella stazione di fondo del comune di Lucca.

Metalli pesanti (Pb, Cd, As, Ni): Il monitoraggio relativo al 2015 ha confermato l’assenza di criticità alcuna ed il pieno rispetto dei valori limite per il piombo e dei valori obiettivo per arsenico, nichel e cadmio.

Sezione 2 -Stazioni di interesse locale

Si riportano le elaborazioni relative ai monitoraggi effettuati tramite la strumentazione presente in altre stazioni attive nell'arco del 2015 e gestite da ARPAT ma non facenti parte della rete regionale.

Tabella 2.1. Stazioni locali _analizzatori attivi nel 2015 - efficienza

Prov.	Comune	Class.	Stazione	PM10	PM2,5	NO ₂	CO	O ₃
PI	Pontedera	Urbana Traffico	PI- Pontedera	100%	-	100%	100%	-
FI	Pontassieve	Urbana Fondo	FI- Pontassiev e	96,6%	100%	99,6%	-	-
LI	Rosignano M.mo	Urbana Fondo	LI-Poggio SanRocco	-	98,1%	88,8%*	-	97%
MS	Massa	Urbana Traffico	MS-Galvani	33%	-	32%*	-	-

*Serie non valida per le elaborazioni

Le prime 3 stazioni sono state attive in virtù di convenzioni con enti locali e le elaborazioni dei relativi dati sono riportate nelle relative relazioni.

La stazione di MS-Galvani è stata attiva nel sito i primi mesi dell'anno in attesa di essere collocata nella postazione di Rete Regionale di MS-Marina Vecchia. Le serie relative non hanno raggiunto l'efficienza per poter essere elaborate.

Tabella 2.2. Stazioni locali _ indicatori 2015

Stazione	Classific azione	PM10 media annuale µg/m ³	PM10 n. sup. media di 50 µg/m ³	PM2,5 media annuale µg/m ³	NO ₂ media annuale µg/m ³	NO ₂ n.Sup.m ax orario di 200 µg/m ³	CO media massima su 8 mg/m ³	O ₃ AOT40	O ₃ n.Sup.max media su 8 ore 120 µg/m ³	O ₃ n.Sup Soglia di infor. media oraria 180 µg/m ³
PI- Urbana Traffico		24	12	-	33	0	2,6	-	-	-
FI- Pontassieve	Urbana Fondo	20	0	12	14	0	-	-	-	-
LI-Poggio SanRocco	Urbana Fondo	-	-	11	10	0	-	42763*	86*	4*

*Serie non valida per le elaborazioni

Non si sono verificati superamenti dei limiti imposti dalla normativa per nessuno dei parametri monitorati eccetto che per l'ozono, per il quale tuttavia non è stata raggiunta l'efficienza del 90%; tenendo conto della insufficiente copertura di dati ottenuta per quest'ultimo parametro, i limiti di legge sono stati ampiamente superati.

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 2015.

Tabella 2.3. Indagini relative al 2015

Prov.	Comune / Postazione	Parametri monitorati	Inizio campagna	Fine campagna	Campagna indicativa
Lucca	Fabbriche di Vergemoli – Loc. Isola	NOx, PM10, SO ₂ , O ₃	Marzo 2015	Febbraio 2016	Sì
Lucca	Barga – Fraz. Fornaci di Barga	NOx, PM10, SO ₂ , O ₃	Maggio 2015	Gennaio 2016	Sì
Pisa	Cascina Navacchio (MM1)	NOx, PM10 (Campionatore), CO, BTEX, SO ₂ ; DV, VV	Febbraio 2015	Marzo 2015	No
Pisa	Castelfranco di Sotto - Via Usciana (MM1)	NOx, PM10 (Campionatore), CO, BTEX*, SO ₂ /H ₂ S; DV, VV	6 marzo 2015	5 marzo 2016	Sì
Pisa	Montopoli in Val d'Arno fraz. San Romano (MM3)	NOx, PM10/PM2,5 (Campionatore), SO ₂ /H ₂ S; DV, VV	Dicembre 2014	Settembre 2015	Sì
Pisa	Santa Croce sull'Arno – Loc. Cerri (MM3)	NOx, PM10/PM2,5 (Campionatore), SO ₂ /H ₂ S; DV, VV	Dicembre 2014	Ottobre 2015	Sì
Pisa	Fucecchio (FI), Via del Ronzinello (MM3)	NOx, PM10/PM2,5 (Campionatore), SO ₂ /H ₂ S; DV, VV	Gennaio 2015	Novembre 2015	Sì
Pisa	Castelfranco di Sotto – Via dell'Acacia (MM3)	NOx, PM10/PM2,5 (Campionatore), SO ₂ /H ₂ S; DV, VV	Febbraio 2015	Novembre 2015	Sì
Pisa	Montopoli in Val d'Arno fraz. San Romano (MM3)	NOx, PM10/PM2,5 (Campionatore), SO ₂ /H ₂ S; DV, VV	Dicembre 2015	In corso (utile per l'anno 2016)	Sì
Pisa	Castelfranco di Sotto – Via dell'Acacia (MM3)	NOx, PM10/PM2,5 (Campionatore), SO ₂ /H ₂ S; DV, VV	Dicembre 2015	In corso (utile per l'anno 2016)	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, metalli	Giugno 2014	Marzo 2015	Sì
Arezzo	Montevarchi Levane – Via Giove	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	Giugno 2015	Sì
Arezzo	Bibbiena Piazzale Jhon Lennon	CO, NO ₂ , SO ₂ , PM10; PM2,5, BTEX	Dicembre 2015	In corso	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 2016 il rapporto sarà disponibile soltanto a fine monitoraggio ed elaborazioni.

Per le campagne concluse sono riportati gli indicatori ottenuti:

Comune / Postazione		PM10		PM2,5	NO ₂		SO ₂		CO		Benzene	H ₂ S		O ₃	
		media	90,4° perc.	media	media	Max oraria	media	Max oraria	Media max 8 ore	Max oraria	media	media	Max oraria	Media max 8 ore	Max oraria
Lucca	Fabbriche di Vergemoli – Loc. Isola	17	27	/	7	33	1	36	/	/	/	/	/	89	112
	Barga – Fraz. Fornaci di Barga	43	90	/	19	73	1	11	/	/	/	/	/	111	127
Pisa	Castelfranco di Sotto - Via Usciana (MM1)	23	34	/	16	77	1	17	1,1	1,3	n.d.*	2	352	/	/
	Montopoli in Val d'Arno fraz. San Romano (MM3)	27	50	18	21	94	4	14	/	/	/	3	93	/	/
	Santa Croce sull'Arno – Loc. Cerri (MM3)	29	49	19	21	96	1	11	/	/	/	3	120	/	/
	Fucecchio (FI), Via del Ronzinello (MM3)	25	41	17	21	88	2	11	/	/	/	2	113	/	/
	Castelfranco di Sotto – Via dell'Acacia (MM3)	23	45	16	22	115	1	49	/	/	/	1	19	/	/
Arezzo	Arezzo Zona Ind.le San Zeno	20	33	--	22	109	4	12	1,2	1,7	0,5	--	--	110	115
	Civitella in Val di Chiana Badia al Pino	20	32	--	29	107	4	11	1,2	2,0	0,8	--	--	121	141
	Montevarchi Levane – Via Giove	22	38	--	23	106	3	14	1,6	1,9	1,0	--	--	113	121
	Sansepolcro Via del Campo Sportivo	26	43	--	24	78	5	16	2,6	3,6	1,6	--	--	129	138

* strumento guasto e irreparabile a partire dal 26 novembre 2015: rendimento inferiore al 90%

Per la campagna di Civitella Val di Chiana sono stati analizzati i filtri di PM10 per calcolare le concentrazioni di metalli pesanti (e non) contenuti.

Si riportano le medie annuali relative ai metalli _Civitella in Val di Chiana - Badia al Pino (Arezzo)

Metalli	media annuale nel PM10
Arsenico	0,5 (ng/m ³)
Cadmio	0,4 (ng/m ³)
Nichel	3,2 (ng/m ³)
Piombo	4,6 (ng/m ³)
Alluminio	0,14 (µg/m ³)
Antimonio	0,002 (µg/m ³)
Argento	0,001 (µg/m ³)
Bario	0,02 (µg/m ³)
Berillo	< LOQ
Cobalto	< 0,001 (µg/m ³)
Cromo	0,004 (µg/m ³)
Ferro	0,2 (µg/m ³)
Manganese	0,004 (µg/m ³)
Palladio	0,0001 (µg/m ³)
Platino	< LOQ
Rame	0,02 (µg/m ³)
Rodio	< LOQ
Selenio	0,002 (µg/m ³)
Stagno	0,002 (µg/m ³)
Tallio	0,00004 (µg/m ³)
Tellurio	0,001 (µg/m ³)
Titanio	0,01 (µg/m ³)
Vanadio	0,001 (µg/m ³)
Zinco	0,02 (µg/m ³)

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 della rete:

- 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,
- annualmente come taratura annuale.

Oltre alle verifiche della ditta dedicata, anche il personale del Centro Regionale di Tutela della Qualità dell'Aria effettua verifiche sulla strumentazione in base ad una programmazione annuale sia per gli analizzatori di gas che per gli analizzatori di particolato.

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. Nel corso del 2015 molte delle verifiche effettuate sulla strumentazione di Rete regionale sono state finalizzate al collaudo di strumenti nuovi.

Nelle seguenti tabelle sono state sinteticamente riassunte le verifiche effettuate sugli analizzatori di particolato e sugli analizzatori di ozono da parte del laboratorio del CRTQA.

Tabella 3.1. – Riepilogo delle verifiche di assicurazione qualità dei dati sulla strumentazione della Rete Regionale

Tipologia	Principio funzionamento e norma di riferimento	Metodologia utilizzata	Verifiche effettuate
Analizzatori di ozono	Metodo di assorbimento UV, UNI EN 14625:2005	Taratura diretta con riferimento primario del CRTQA	11 analizzatori: 8 appartenenti alla Rete Regionale, 1 campione del laboratorio. 2 analizzatori nuovi (AR-Casa Stabbi e FI-Settignano)
Campionatori PM10/PM2,5 bicanali e PM10 monocanali	Metodo gravimetrico, UNI EN 12341 :2014	Verifica esterna: Campionamento in parallelo con campionatore gravimetrico Skypost di riferimento e confronto con i dati ottenuti dal campionatore campione	3 campionatore monocanale (Hydra mono channel di LI-cotone, PO-Roma e LU-San Concordio) 2 campionatori bicanali (Hydra dual channel FI-Bassi e MM Arezzo)
Analizzatori/ Campionatori PM10/PM2,5 bicanali	Metodo in automatico di lettura con sorgente beta, UNICEN-TS16450 e Metodo gravimetrico, UNI EN 12341 :2014	1) Verifica esterna: Campionamento in parallelo con campionatore gravimetrico Skypost di riferimento e confronto con i dati ottenuti dal campione con la lettura in continuo ; 2) Verifica esterna: Campionamento in parallelo con campionatore gravimetrico Skypost di riferimento e confronto con i dati ottenuti dal campionatore campione gravimetricamente	2 campionatori bicanali (Swam dual channel di PO-Roma e di FI-Bassi)
Analizzatori di PM10	Metodo in automatico di lettura con sorgente	Verifica esterna: Lettura in parallelo con	6 analizzatori PM10 monocanali (5 MP101M di AR-Repubblica,

MP101M	beta, UNICEN-TS16450	campionatore gravimetrico Skypost di riferimento e confronto con i dati forniti dalle letture in continuo	LU-Micheletto, PT-Signorelli, FI-Boboli e SI-Bracci ed un Opsi di LU-Fornoli)
Analizzatori/ Campionatori PM10/PM2,5 bicanali e PM10 monocanali	Metodo in automatico di lettura con sorgente beta, UNICEN-TS16450 e Metodo gravimetrico, UNI EN 12341 :2014	Verifica Interna: Determinazione gravimetrica delle membrane di campionamento interne e confronto con i dati forniti dalle letture in continuo	6 Analizzatori/ Campionatori PM10/PM2,5 bicanali di cui 5 di RR ed uno di una rete locale (SI-Poggibonsi, FI-Gramsci, FI- Bassi, GR-URSS, PO-Roma e FI-Pontassieve); 4 analizzatori/campionatori monocanali (FI-Mosse, FI-Scandicci, LI-LaPira e LI-Parco VIII III)
Analizzatori/ Campionatori PM10/PM2,5 bicanali e monocanali PM10	Metodo in automatico di lettura con sorgente beta, UNICEN-TS16450 e Metodo gravimetrico, UNI EN 12341 :2014	1) Verifica esterna: Campionamento in parallelo con campionatore gravimetrico Skypost di riferimento e confronto con i dati ottenuti dal campione con la lettura in continuo ; 2) Verifica esterna: Campionamento in parallelo con campionatore gravimetrico Skypost di riferimento e confronto con i dati ottenuti dal campionatore campione gravimetricamente	6 strumenti nuovi: 2 Analizzatori/ Campionatori PM10/PM2,5 bicanali (PI-Borghetto e MS-MarinaVecchia) e 4 Analizzatori/ Campionatori PM10 monocanali (FI-Signa, PI-SantaCroce, LI-Cotone e LU-San Concordio)

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.

La campagna di indagine e verifica sugli analizzatori di ozono è stata organizzata nei primi mesi del 2015 per terminare prima dell'inizio dell'estate, in modo da assicurare il funzionamento degli analizzatori nei mesi di maggiore interesse.

I collaudi dei nuovi strumenti sono invece stati eseguiti al loro arrivo, prima di essere installati nella Rete Regionale.

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 riporta il riassunto dei risultati ottenuti.

Tabella 3.1.1.a. – Risultati verifiche analizzatori ozono 2015

Stazione del campione	Modello analizzatore	R ² coefficiente di correlazione lineare	Esito verifica
Lab CRTQA	TEI 49 C	0,997	Positivo
Fi-Signa	API 400A	0,999	Positivo
Pt-Montale	API 400A	0,985	Positivo
AR-Acropoli	API 400 E	0,986	Positivo
GR-Maremma	API 400E	0,971	Positivo
LU-Carignano	API 400E	0,999	Positivo
PI-Santa Croce COOP	API 400 E	0,99	Positivo
PI-Passi	API 400 E	0,997	Positivo
PI-Montecerboli	API 400E	0,999	Positivo
FI-Settignano	TEI 49 i	0,999	Positivo
AR-Casa Stabbi	TEI 49 i	0,999	Positivo

Tutte le verifiche hanno avuto un esito positivo.

3.2. VERIFICHE ESTERNE EFFETTUATE SULLA STRUMENTAZIONE DI PM, APPARTENENTE ALLA RETE REGIONALE.

Nel corso del 2015 sono state effettuate le verifiche sugli analizzatori di PM10 e di PM2,5 come riportato in tabella 3.1. Le verifiche esterne sulla strumentazione delle rete vengono effettuate tramite campionamento in parallelo al campione di uno dei due strumenti di riferimento del CRTQA, campionatori Tecora Skypost dotati di testa PM10 e di testa PM2,5 .

I campionatori di riferimento vengono periodicamente confrontati con i riferimenti nazionali dell'Ispra, in modo da mantenere attiva la catena metrologica.

- n.3 campionatore Hydra mono Channel, situati nelle stazioni di LI-Cotone PO-Roma e di LU-San Concondio ed utilizzati per il monitoraggio degli IPA nel PM10,
- n.1 campionatore Hydra dual Channel destinato alla stazione di FI-Bassi per il monitoraggio degli IPA e dei metalli nel PM10;
- n.1 campionatore Hydra dual Channel destinato al Mezzo Mobile di Arezzo (ARPAT), per la determinazione del PM10 e del PM2,5;
- n.4 campionatori/analizzatori Swam mono Channel, destinati alle stazioni di FI-Signa, PI-SantaCroce, LI-Cotone e LU-San Concordio, per la determinazione del PM10;
- n.4 campionatori/analizzatori Swam dual Channel, situati nella stazione di PO-Roma, FI-Bassi, PI-Borghetto e MS-MarinaVecchia, per la determinazione del PM10 e del PM2,5;
- 5 analizzatori MP101M appartenenti alle stazioni di AR-Repubblica, LU-Micheletto, PT-Signorelli, FI-Boboli e SI-Bracci, che forniscono in continuo i dati di PM10,
- 1 analizzatore OPSIS appartenente alle stazione di LU-Fornoli, che fornisce in continuo i dati di PM10.

Si riporta di seguito il riassunto dei risultati ottenuti dagli Audit elencati precedentemente. Il criterio di accettabilità dell'incertezza estesa: < 25% al valore limite.

Tabella 3.2.1. – Risultati verifiche esterne con Skypost di riferimento, anno 2015

Stazione del campione	Modello	Incertezza estesa al valore limite %	Esito verifica
LI-Cotone	Hydra mono Channel, PM10	7,7%	Positivo
PO-Roma	Hydra mono Channel linea PM10	7%	Positivo
LU-San Concondio	Hydra mono Channel linea PM10	7%	Positivo
FI-Bassi	Hydra dual Channel linea PM10	15%	Positivo
FI-Bassi	Hydra dual Channel linea PM2,5	8%	Positivo
Mezzo Mobile di Arezzo	Hydra dual Channel linea PM10	16%	Positivo
PO-Roma	Swam dual Channel, PM10 linea beta	18%	Positivo
PO-Roma	Swam dual Channel, PM10 controllo gravimetrico	3%	Positivo
FI-Signa	Swam mono Channel linea beta PM10	12%	Positivo
FI-Signa	Swam mono Channel PM10 controllo gravimetrico	17%	Positivo
PI-SantaCroce	Swam mono Channel linea beta PM10	11%	Positivo
PI-SantaCroce	Swam mono Channel PM10 controllo gravimetrico	19%	Positivo
LI-Cotone	Swam mono Channel linea beta PM10	16%	Positivo
LI-Cotone	Swam mono Channel PM10 controllo gravimetrico	12%	Positivo
LU-San Concordio	Swam mono Channel linea beta PM10	8%	Positivo
LU-San Concordio	Swam mono Channel PM10 controllo gravimetrico	5%	Positivo
PI-Borghetto	Swam dual Channel linea beta PM10	7%	Positivo
PI-Borghetto	Swam dual Channel PM10 controllo gravimetrico	15%	Positivo
MS-MarinaVecchia	Swam dual Channel linea beta PM10	12%	Positivo
MS-MarinaVecchia	Swam dual Channel PM10 controllo gravimetrico	14%	Positivo
FI-Bassi	Swam dual Channel, linea beta PM10	14%	Positivo
FI-Bassi	Swam dual Channel, linea beta PM2,5	13%	Positivo
FI-Bassi	Swam dual Channel, PM10 controllo gravimetrico	12%	Positivo
FI-Bassi	Swam dual Channel, PM2,5 controllo gravimetrico	12%	Positivo
AR-Repubblica	MP101M, PM10	13%	Positivo
LU-Micheletto	MP101M, PM10	14%	Positivo

PT-Signorelli	MP101M, PM10	10%	Positivo
FI-Boboli	MP101M, PM10	6%	Positivo
SI-Bracci	MP101M, PM10	7%	Positivo
LU-Fornoli	OPSIS , PM10	13%	Positivo

Il singolo audit (almeno 15 giorni) viene effettuato:

- nel caso degli Hydra tramite il confronto tra i dati di concentrazione della frazione di PM10 o PM2,5 ricavati mediante determinazione gravimetrica della massa di polvere raccolta con il riferimento e con il campione;
- per gli Swam il confronto viene effettuato per entrambe le linee (gravimetrica e in continuo) tramite il confronto tra i dati di concentrazione della frazione di PM10 o PM2,5 ricavati mediante determinazione gravimetrica (manuale) della massa di polvere raccolta con il riferimento ed i dati ottenuti con il campione sia per determinazione gravimetrica sui filtri che mediante il metodo automatico di attenuazione della radiazione beta;
- nel caso degli MP101M e dell'OPSIS il confronto viene effettuato tra i dati ottenuti con il riferimento per via gravimetrica ed i dati forniti dal campione mediante il metodo automatico di attenuazione della radiazione beta.

Tutte le verifiche hanno dato esito positivo con il parametro incertezza entro i limiti normativi (incertezza calcolata al valore limite di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ inferiore a 25%).

3.3. VERIFICHE INTERNE EFFETTUATE SULLA STRUMENTAZIONE APPARTENENTE ALLA RETE REGIONALE.

Nel corso del 2015 sono state effettuati anche alcuni controlli interni sugli analizzatori Swam mono e dual Channel, verificando i dati forniti in continuo dagli analizzatori con i dati ottenuti con il metodo gravimetrico sui filtri degli stessi del campionatore/analizzatore.

Sono stati verificati rispettivamente:

- 6 linee di PM10 e 8 linee di PM 2,5 per gli Swam dual channel appartenenti alle stazioni di SI-Poggibonsi, FI-Gramsci, FI- Bassi, GR-URSS, PO-Roma, FI-Pontassieve, MS-MarinaVecchia e PI-Borghetto.
- 4 linee di PM10 per gli Swam mono channel delle stazioni di FI-Mosse, FI-Scandicci, LI-LaPira e LI-Parco VIII III.

Si riporta di seguito il riassunto dei risultati ottenuti:

Tabella 3.3.1. – Risultati verifiche interne sugli Swam, anno 2015

Stazione del campione	Linea	Incertezza estesa al valore limite %	Esito verifica
SI-Poggibonsi	PM10	5%	Positivo
SI-Poggibonsi	PM2,5	10%	Positivo
FI-Gramsci	PM10	4%	Positivo
FI-Gramsci	PM2,5	13%	Positivo
FI- Bassi	PM10	6%	Positivo
FI- Bassi	PM2,5	5%	Positivo
GR-URSS	PM10	4%	Positivo
GR-URSS	PM2,5	4%	Positivo
PO-Roma	PM10	15%	Positivo
PO-Roma	PM2,5	10%	Positivo
FI-Pontassieve	PM10	10%	Positivo
FI-Pontassieve	PM2,5	12%	Positivo
PI-Borghetto	PM2,5	10%	Positivo
MS- MarinaVecchia	PM2,5	5%	Positivo
FI-Mosse	PM10	18%	Positivo
FI-Scandicci	PM10	21%	Positivo
LI-LaPira	PM10	14%	Positivo
LI-Parco VIII III	PM10	6%	Positivo

Gli audit hanno avuto durata minima di 15 giorni e si sono svolti confrontando le coppie di dati ottenuti con il metodo gravimetrico sui filtri interni degli Swam e tramite lettura in continuo dallo stesso analizzatore. Tutte le verifiche hanno dato esito positivo con il parametro incertezza entro i limiti normativi (incertezza calcolata al valore limite inferiore a 25%).

Allegato 1:

Valori delle statistiche di base calcolate sui valori medi giornalieri .

Tabella 1. PM10

Valori statistici sulle medie giornaliere PM10						
Stazione	minimo	25° percentile	50° percentile	75° percentile	90,4° percentile	massimo
FI-Boboli	1	14	20	27	35	66
FI-Bassi	2	14	20	28	38	72
FI-Gramsci	10	23	29	37	48	80
FI-Mosse	5	15	21	30	40	85
FI-Scandicci	2	15	21	27	38	103
FI-Signa	2	14	20	31	50	114
PO-Roma	3	16	23	35	54	113
PO-Ferrucci	2	15	23	32	51	106
PT-Signorelli	2	13	20	29	41	88
PT-Montale	3	17	23	38	62	123
AR-Acropoli	5	13	19	28	41	71
AR-Repubblica	8	18	26	38	51	84
GR-URSS	4	13	18	22	25	36
LI-Cappiello	5	14	18	22	27	48
LI-Carducci	8	18	24	30	37	52
LI-LaPira	4	15	20	25	31	47
LI-Cotone	3	13	17	22	26	39
LI-Parco VIII Marzo	3	15	19	23	27	36
MS-Colombarotto	5	17	22	29	35	59
LU-Viareggio	5	18	24	34	46	89
LU-Capannori	7	17	24	43	69	151
LU-Micheletto	6	19	26	42	58	103
PI-Passi	4	16	22	30	45	81
PI-Borghetto	7	19	26	36	51	94
PI-Santa Croce Coop	6	17	26	36	53	94
SI-Poggibonsi	4	14	19	24	30	47
SI-BRACCI	5	14	19	27	36	55
LU-FORNOLI	1	12	20	37	50	90
PI-Montecerboli	2	7	10	14	18	36
AR-Casa Stabbi	1	7	11	15	21	38

Tabella 2. PM 2.5

Valori statistici sulle medie giornaliere ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) PM2,5					
Stazione	minimo	25° percentile	50° percentile	75° percentile	massimo
FI-Bassi	3	9	13	20	62
FI-Gramsci	6	12	17	24	63
PO-Roma	2	10	15	26	96
PO-Ferrucci	1	9	14	23	86
PT-Montale	2	11	16	31	107
AR-Acropoli	3	8	12	20	65
GR-URSS	3	7	10	14	27
LI-Cappiello	3	7	9	14	28
LI-Carducci	4	10	13	18	40
LU-Viareggio	4	9	14	23	62
LU-Capannori	3	10	16	35	127
PI-Passi	3	9	13	22	71
SI-Poggibonsi	3	8	12	17	39

Tabella 3. NO₂

Valori statistici sulle medie orarie (µg/m ³) NO ₂						
Stazione	minimo	25° percentile	50° percentile	75° percentile	98,8° percentile	massimo
FI-Bassi	0	9	19	35	100	125
FI-Gramsci	2	44	61	80	148	205
FI-Mosse	2	27	41	62	127	164
FI-Scandicci	2	13	26	42	101	122
FI-Signa	0	11	19	34	84	97
FI-Settignano	0	4	7	12	69	89
PO-Roma	1	14	25	46	121	145
PO-Ferrucci	2	15	28	46	110	129
PT-Signorelli	1	12	19	34	85	97
PT-Montale	0	8	15	29	79	89
AR-Acropoli	2	8	13	23	69	86
AR-Repubblica	5	26	37	50	109	122
Maremma	0	2	3	4	16	22
GR-URSS	2	9	13	19	95	114
LI-Cappiello	0	9	15	24	77	97
LI-Carducci	2	24	38	53	128	186
LI-LaPira	2	12	18	29	94	120
LI-Cotone	1	7	11	20	94	125
LI-Parco VIII Marzo	0	6	11	19	78	150
MS-Colombarotto	0	10	16	28	79	95
LU-Viareggio	0	13	25	44	108	133
LU-Capannori	0	15	26	39	104	123
LU-Micheletto	4	19	30	44	95	109
LU-Carignano	0	5	9	15	54	64
PI-Passi	0	8	16	29	91	111
PI-Borghetto	0	22	34	50	113	132
PI-Santa Croce Coop	1	12	21	34	102	149
SI-Poggibonsi	1	9	15	24	69	85
SI-Bracci	5	23	35	51	123	155
LU-Fornoli	0	7	11	17	49	61
PI-Montecerboli	0	2	5	10	77	129
AR-Casa Stabbi	0	0	1	3	13	21

Tabella 4. Benzene

Valori statistici sulle medie orarie Benzene					
Stazione	minimo	25° percentile	50° percentile	75° percentile	massimo
FI-BASSI	0	0,6	1,1	2,1	10,4
FI-GRAMSCI	0	1,3	2,2	3,6	14,4
LI-COTONE	0	0,2	0,3	0,5	12,3
LI-LAPIRA	0	0,3	0,6	1,1	8,9
LI-PIOMBINO- PARCO-VIII-MARZO	0	0,1	0,2	0,4	9,7
LU-SAN-CONCORDIO	0,1	0,3	0,5	1,1	10,2
PO-ROMA	0	0,2	0,3	0,8	9,4

Tabella 5. Ozono

Valori statistici sulle medie orarie Ozono						
Stazione	minimo	25° percentile	media	50° percentile	75° percentile	massimo
FI-Settignano	0	41	67	64	89	221
FI-Signa	0	18	56	54	84	192
PT-Montale	1	15	56	54	86	194
AR-Acropoli	1	25	56	56	81	171
GR-Maremma	4	55	75	74	94	182
LU-Carignano	0	37	63	62	88	180
PI-Passi	0	17	46	42	70	159
PI-Santacroce	0	7	39	34	64	142
AR-Casa Stabbi	7	55	74	73	91	176
PI-Montecerboli	1	15	56	54	86	194

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 ⁸

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 nelle 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 nelle stazioni scelte dal DM 13.03.2013, negli anni 2013-2014-2015.

⁸ 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 PM_{2,5} rilevata nelle stazioni scelte dal DM 13.03.2013, negli anni 2018-2019-2020.

Tabella 3. Biossido di azoto NO₂ – 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/m ³ da non superare più di 18 volte per anno civile
Valore limite annuale per la protezione della salute umana	anno civile	40 µg/m ³

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 NO_x – 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 NO _x

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/m ³

Tabella 6. Biossido di zolfo SO₂ – 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/m ³ 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/m ³ 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 $500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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 RIFERIMENTO	DI	Periodo di mediazione	Valori di riferimento
Valore obiettivo per la protezione della salute umana		Media su 8 ore massima giornaliera	$120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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	$18.000 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media su 5 anni

AOT40: somma della differenza tra le concentrazioni orarie superiori a $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 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.	$180 \mu\text{g}/\text{m}^3$
Soglia di allarme	Media massima oraria	$240 \mu\text{g}/\text{m}^3$

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	$5 \mu\text{g}/\text{m}^3$

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/m ³

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/m ³
Cadmio	Anno civile	5,0 ng/m ³
Nichel	Anno civile	20,0 ng/m ³

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

Allegato 3

DISTRIBUZIONE DIMENSIONALE DEL PARTICOLATO ATMOSFERICO

Premessa

Per la definizione dello stato della qualità dell'aria il D.Lgs.155 del 2010 richiede per le polveri la misura della concentrazione in massa delle frazioni PM10 e PM2.5. Questo tipo di misura, per sua natura, non dà indicazioni riguardo alla distribuzione granulometrica delle polveri campionate, a prescindere dal taglio iniziale effettuato dalla testa utilizzata per il campionamento: PM10 o PM2.5. Nel 2015 è stato effettuato un primo studio per poter caratterizzare le polveri non soltanto in termini di massa, ma anche in termini di profilo dimensionale delle particelle che costituiscono il campione. Sono quindi state condotte una serie di misure con un *contatore ottico di particelle* (OPC- GRIMM AEROSOL per 15 classi dimensionali nel range 0.30µm - 20µm.) in parallelo alle misure di massa in sei siti di monitoraggio della rete regionale: PT-MONTALE, PO-ROMA, FI-BOBOLI, FI-GRAMSCI, FI-BASSI, LU-CAPANNORI. L'acquisizione avviene in tempo reale e ciò permette di osservare anche il profilo giornaliero della concentrazione numerica delle polveri, mentre gli strumenti utilizzati per il monitoraggio in continuo danno esclusivamente un valore medio giornaliero in massa.

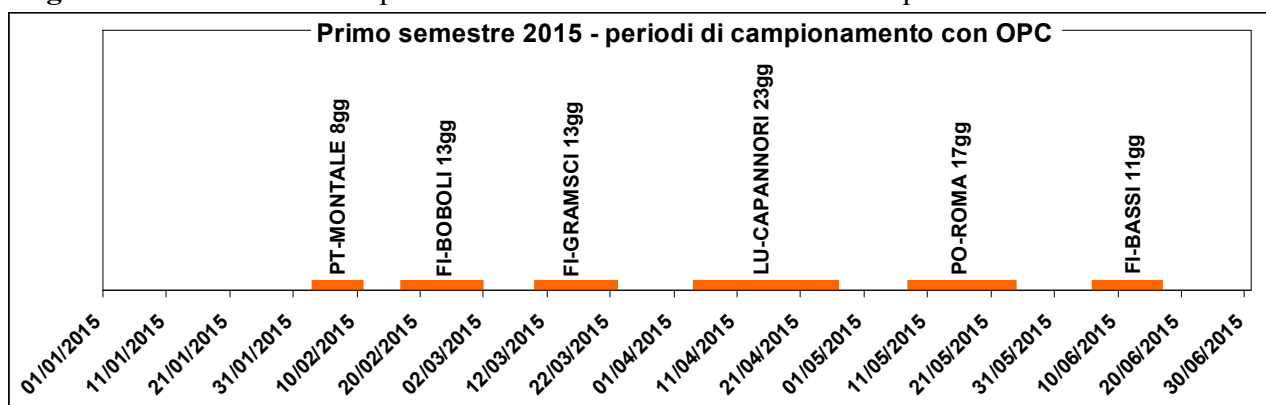
Campagne di misura

Sono state condotte sei campagne di misura in corrispondenza di sei siti di monitoraggio regionali appartenenti a tre zone diverse: agglomerato fiorentino, zona Prato - Pistoia e zona del valdarno pisano e piana lucchese, tabella 1. Per quanto riguarda la distribuzione temporale delle campagne, le misure sono state fatte tutte nel primo semestre del 2015, con un totale di 85 giorni di campionamento, di cui il 40% nella stagione invernale (34 giorni) e il 60% in primavera (51 giorni), figura 1.

Tabella 1 Postazioni e periodi di misura con contatore ottico di particelle OPC.

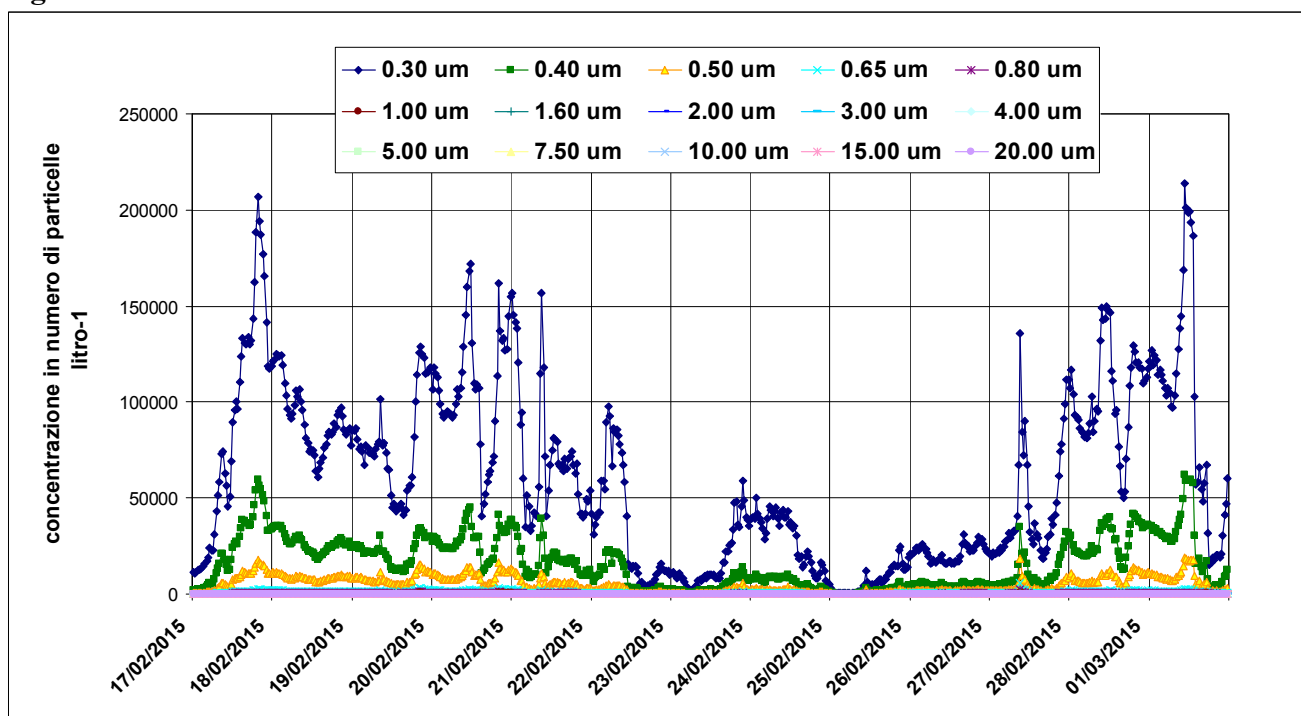
Zona	Sito di campionamento	Classificazione zona	Periodo di campionamento
Prato – Pistoia	PT-MONTALE	SF	03-10/02/2015
	PO-ROMA	UF	8-24/05/2015
Agglomerato di Firenze	FI-BOBOLI	UF	17/02/2015 - 01/03/2015
	FI-GRAMSCI	UT	10-22/03/2015
	FI-BASSI	UF	06-16/06/2015
Valdarno pisano e piana lucchese	LU-CAPANNORI	UF	04-26/04/2015

Figura 1. Distribuzione dei periodi di misura con OPC nel corso del primo semestre 2015



Lo strumento utilizzato è in grado di distinguere 15 classi dimensionali differenti: 0.30 μm , 0.40 μm , 0.50 μm , 0.65 μm , 0.80 μm , 1.00 μm , 1.60 μm , 2.00 μm , 3.00 μm , 4.00 μm , 5.00 μm , 7.50 μm , 10.00 μm , 15.00 μm , 20.00 μm , e misurare la concentrazione numerica delle particelle per litro di aria campionata per ognuna delle classi dimensionali discriminate. I dati sono stati acquisiti come medie di 15', con l'unica eccezione delle campagne di PT-Montale e FI-Boboli: per la prima l'acquisizione è stata oraria, mentre per la seconda semioraria. La figura 2 riporta l'andamento del livello di concentrazione numerica delle particelle per le varie classi dimensionali discriminate per la campagna di FI-Boboli.

Figura 2. FI-BOBOLI - 17/02/2015 - 01/03/2015



Il grafico mostra una netta prevalenza delle classi dimensionali più piccole e le particelle campionate sono distribuite quasi esclusivamente nelle classi dimensionali da $0.30\mu\text{m}$ a $0.65\mu\text{m}$. Anche per gli altri siti il profilo dimensionale delle polveri campionate è simile, pertanto nella descrizione delle singole campagne verranno presi in esame esclusivamente gli andamenti delle tre classi dimensionali più piccole ($0.30\mu\text{m}$, $0.40\mu\text{m}$ e $0.50\mu\text{m}$). Inoltre, per un confronto tra l'andamento delle concentrazioni in numero di particelle e l'andamento delle concentrazioni in massa, saranno riportati nei grafici anche i valori delle medie giornaliere determinate con gli strumenti installati in cabina per le misure in continuo di PM10 e, se presente, di PM2.5.

Infine, per poter valutare l'andamento del profilo giornaliero del numero di particelle è stato determinato per ogni campagna di misura il giorno medio per le tre classi dimensionali prese in esame, che permette di ottenere un profilo giornaliero che risulta meno condizionato dalle caratteristiche meteo-emissive peculiari del singolo giorno di campionamento.

Campagne di misura nella Zona Prato-Pistoia

PT-MONTALE

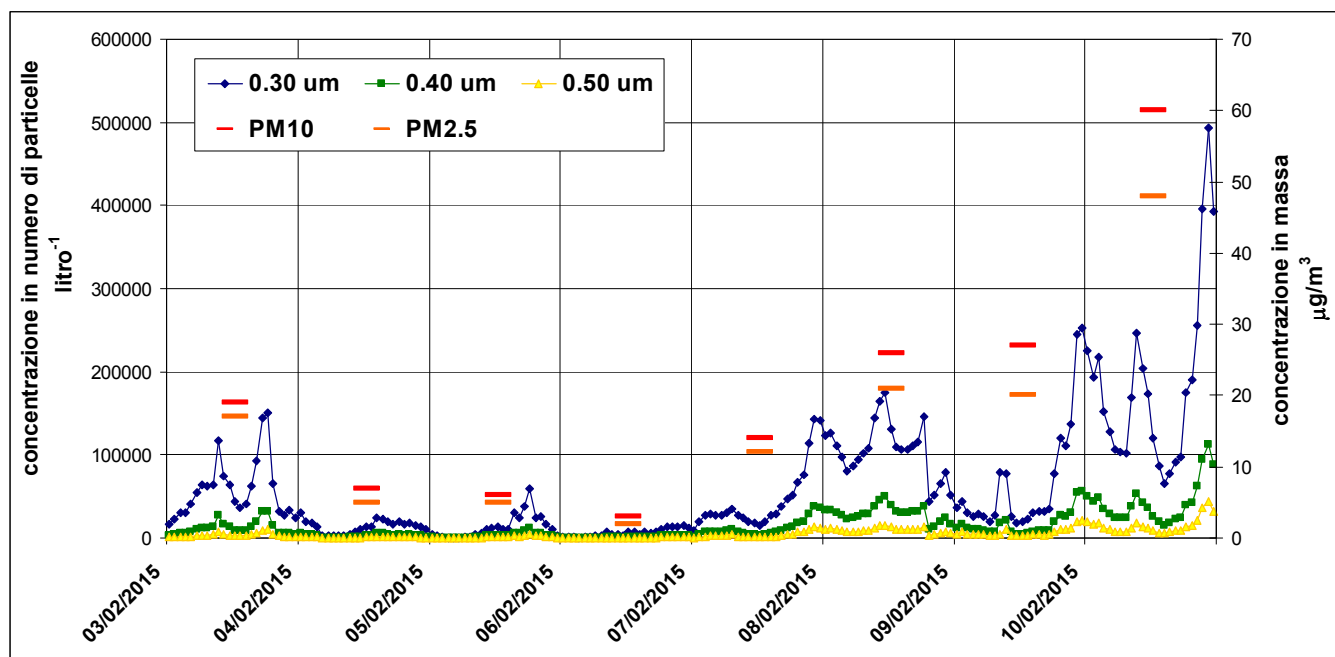
Periodo di campionamento 03-10 febbraio 2015

Nel sito di Montale le misure si sono svolte dal 3 al 10 febbraio 2015, l'OPC è stato installato sul tetto della stazione di monitoraggio, a fianco delle linee di prelievo di PM10 e PM2.5 per il monitoraggio in continuo delle polveri.

Il grafico in figura 3 mostra i valori di concentrazione registrati nel periodo considerato, espressi sia come numero di particelle/litro per le tre frazioni dimensionali $0.30\mu\text{m}$, $0.40\mu\text{m}$ e $0.50\mu\text{m}$, sia in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM10 e PM2.5. Per entrambe le tipologie di misura si osserva lo stesso tipo di andamento dei livelli di concentrazione medi, mentre i profili di concentrazione dei singoli giorni sono molto diversi tra loro, anche in giorni con valori di concentrazione in massa simili (es: 8 e 9 febbraio). Il periodo è stato infatti caratterizzato da una forte variabilità delle condizioni meteorologiche, che ha portato a repentine ed ampie variazioni nei livelli di concentrazione delle polveri. In considerazione di questa forte variabilità e visto anche il numero di misure disponibili limitato rispetto alle altre campagne (otto giorni di misure e con frequenza di acquisizione oraria), in questo caso non è stato elaborato il profilo del giorno medio.

Figura 3. PT-MONTALE 03-10 febbraio 2015

Livelli di concentrazione in numero di particelle/litro per le classi dimensionali 0.30 μm , 0.40 μm e 0.50 μm (asse secondario concentrazioni in massa $\mu\text{g}/\text{m}^3$).



PO-ROMA

Periodo di campionamento 8-24 maggio 2015

In figura 4 è riportato l'andamento dei dati acquisiti durante la campagna condotta dall'8 al 24 maggio a PO-Roma, nel grafico le concentrazioni in numero di particelle/litro per le tre classi dimensionali prese in esame (0.30 μm , 0.40 μm e 0.50 μm) e le concentrazioni in massa del PM10 e PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Per questa campagna le variazioni dei livelli medi di concentrazione sono meno ampie rispetto a quanto visto per PT-Montale. Il grafico del giorno medio mostra un picco dei livelli di concentrazione che si sviluppa nel corso della mattinata ed i valori minimi intorno a metà pomeriggio, con una modesto aumento nella tarda serata, figura 5.

Figura 4. PO-ROMA 08-24 maggio 2015

Livelli di concentrazione in numero di particelle/litro per le classi dimensionali 0.30 μm , 0.40 μm e 0.50 μm (asse secondario concentrazioni in massa $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

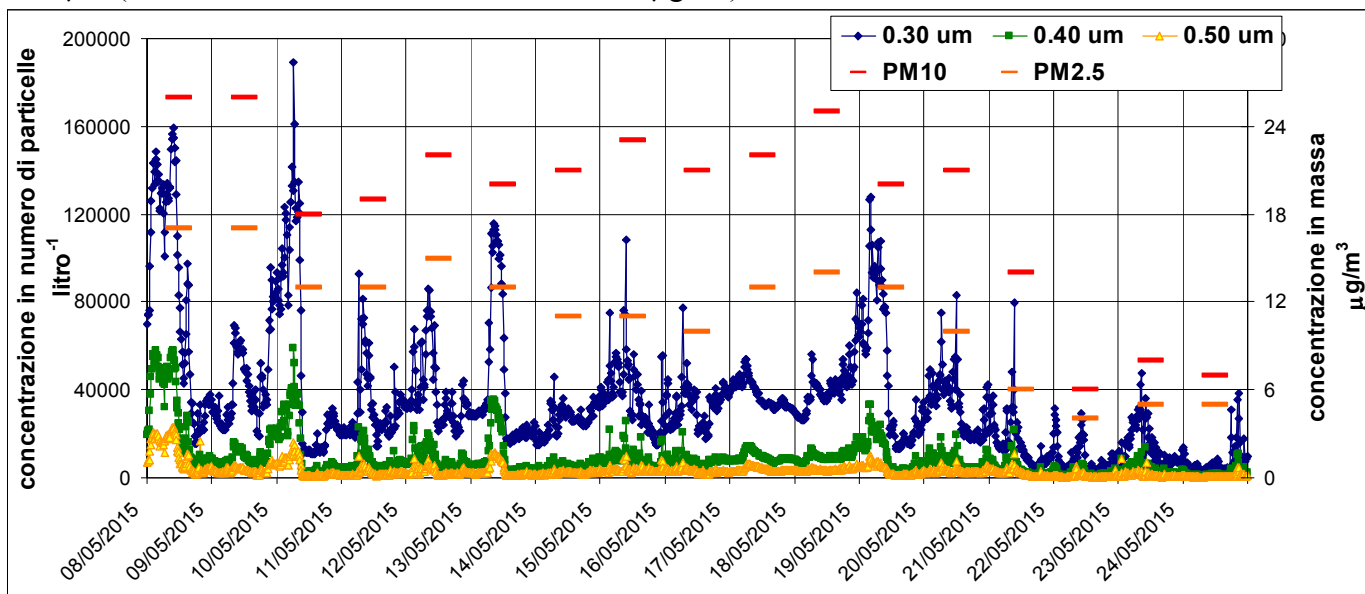
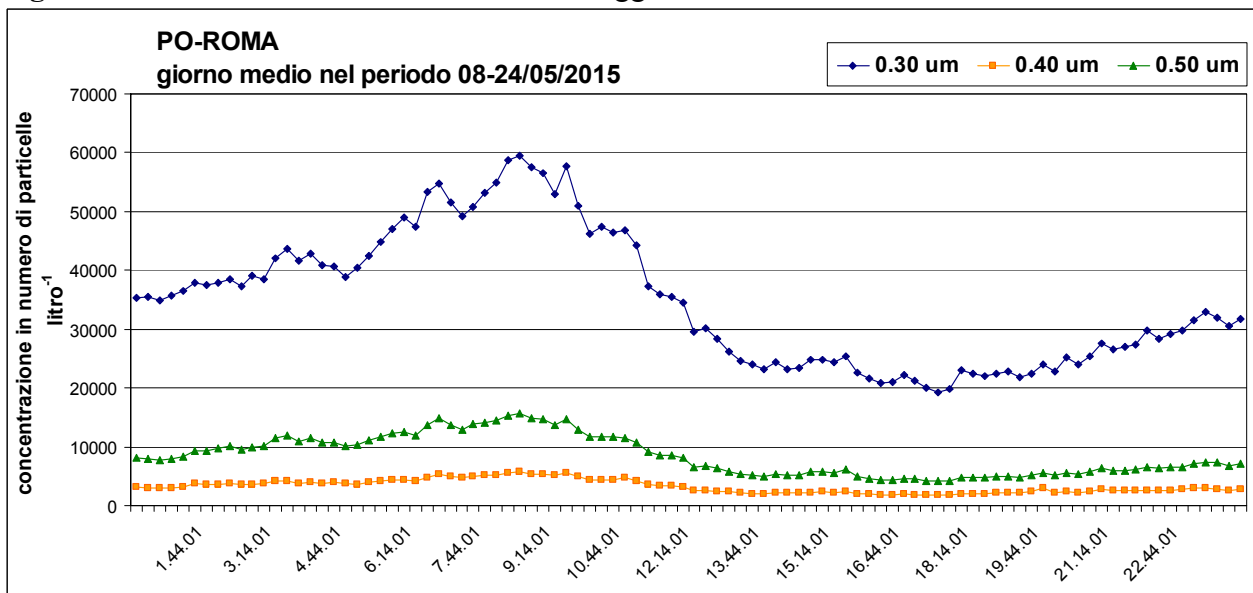


Figura 5. PO-ROMA Giorno medio 08-24 maggio 2015



Campagne di misura nell'Agglomerato di Firenze

FI-BOBOLI

Periodo di campionamento 17/02/2015 - 01/03/2015

Dal 17 febbraio al primo di marzo 2015, il contatore di particelle è stato collocato a fianco della stazione di FI-Boboli in cui è presente l'analizzatore di PM10.

Nel grafico in figura 6 sono riportati i livelli di concentrazione misurati nel periodo considerato, espressi sia come numero di particelle/litro, sia in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di PM10. Il giorno medio del periodo mostra la presenza di un picco che si sviluppa dalle prime ore del mattino fino al primo pomeriggio, quando il numero di particelle diminuisce per raggiungere a metà pomeriggio i valori minimi. Nel corso della serata si verifica una nuova fase di accumulo, che permane nelle ore notturne e si dissolve nelle prime ore del mattino, figura 7.

Figura 6. FI-BOBOLI - 17/02/2015 - 01/03/2015

Livelli di concentrazione in numero di particelle/litro per le classi dimensionali 0.30 μm , 0.40 μm e 0.50 μm (asse secondario concentrazioni in massa $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

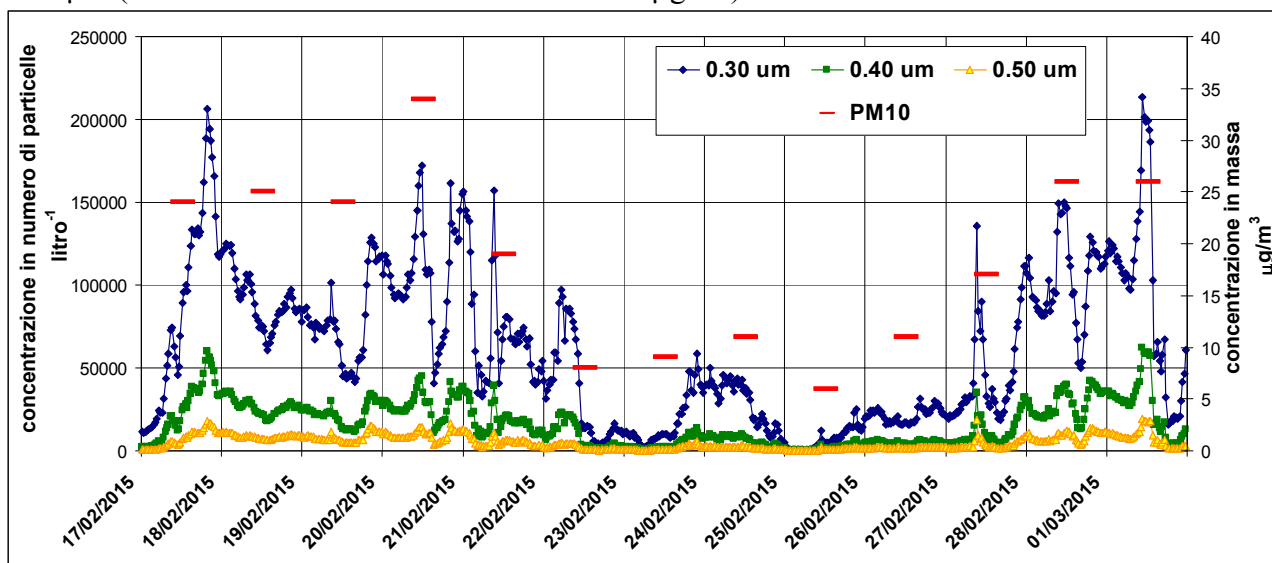
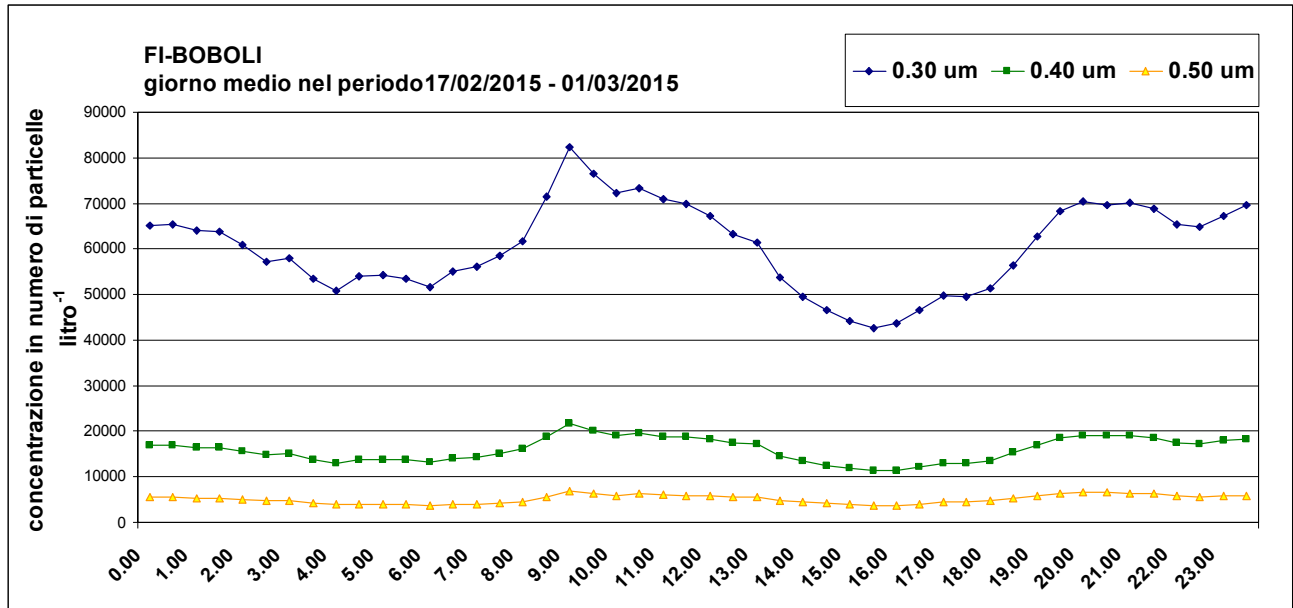


Figura 7. FI-BOBOLI Giorno medio 17/02/2015 -
01/03/2015



Dal 10 al 22 marzo, il contatore di particelle è stato installato sul tetto della stazione di FI-Gramsci in cui è presente l'analizzatore di PM 10 e PM 2,5. In figura 8 il grafico dei dati acquisiti nel periodo, sia in numero di particelle/litro per le tre classi dimensionale 0.30 μ m, 0.40 μ m e 0.50 μ m, sia in massa di PM10 e PM2.5 (μ g/m³). Anche in questo caso il giorno medio mostra lo stesso tipo di andamento visto per FI-Boboli, ma con una fase di accumulo nelle ore notturne un po' più accentuata, figura 9.

Figura 8. FI-GRAMSCI 10-22/03/2015

Livelli di concentrazione in numero di particelle/litro per le classi dimensionali 0.30 μ m, 0.40 μ m e 0.50 μ m (asse secondario concentrazioni in massa μ g/m³).

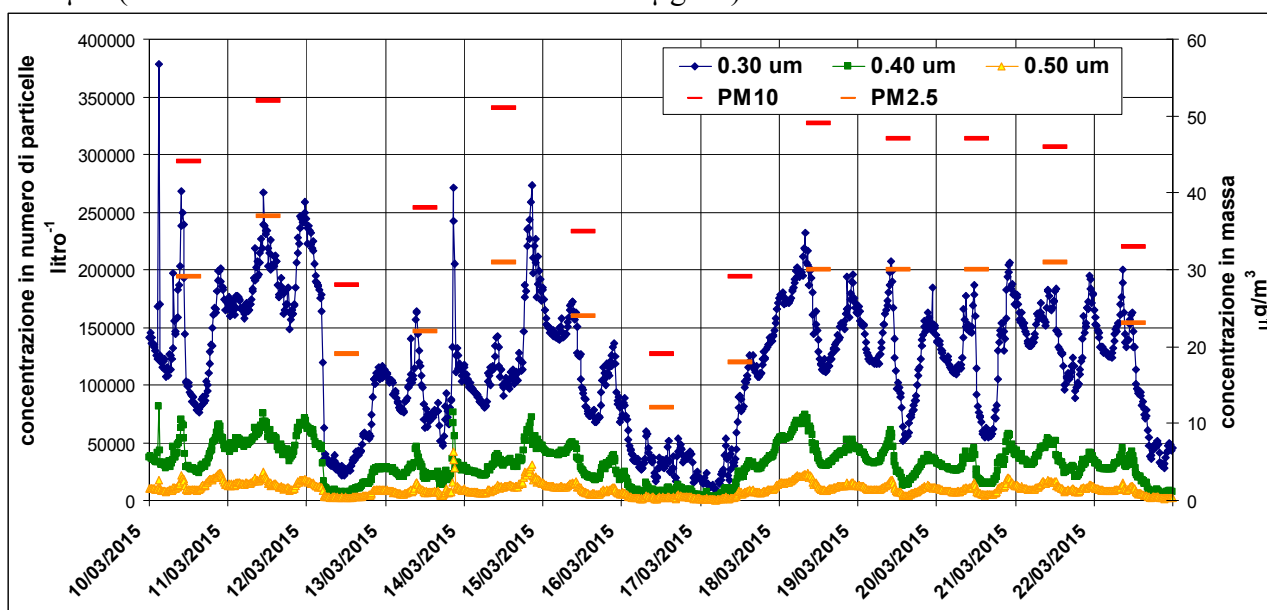
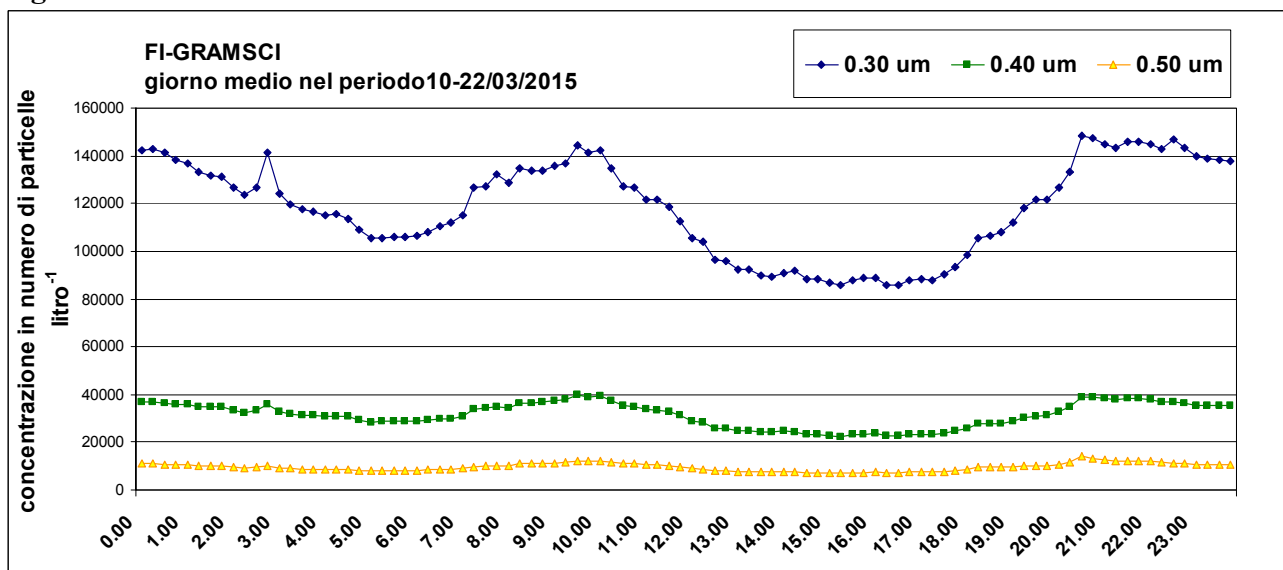


Figura 9. FI-GRAMSCI Giorno medio 10-22/03/2015

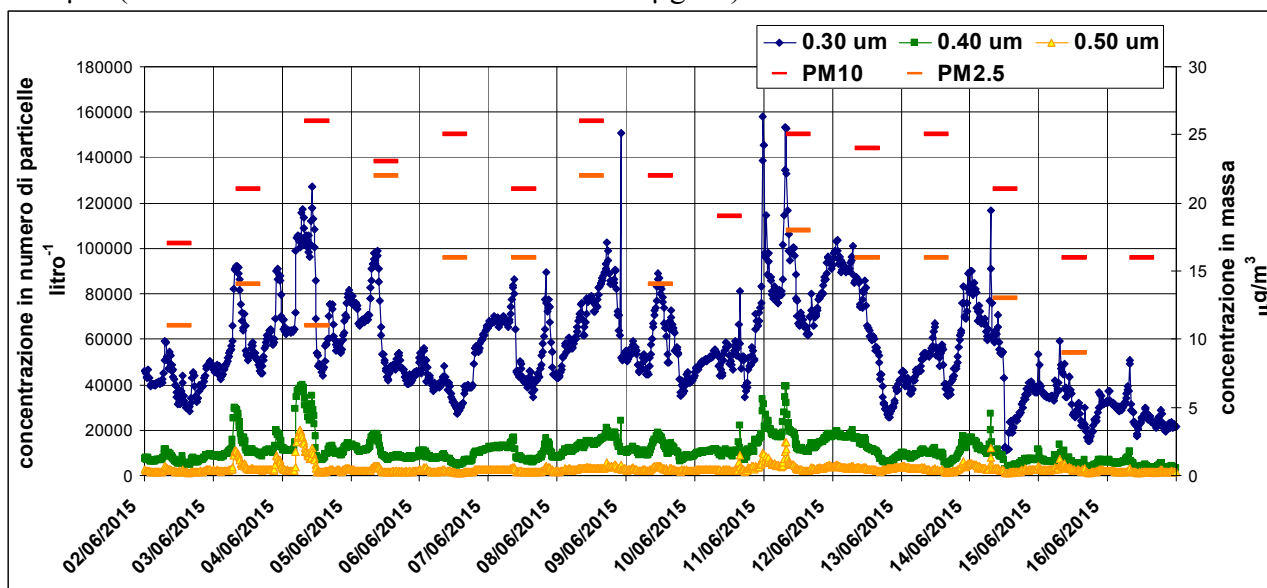
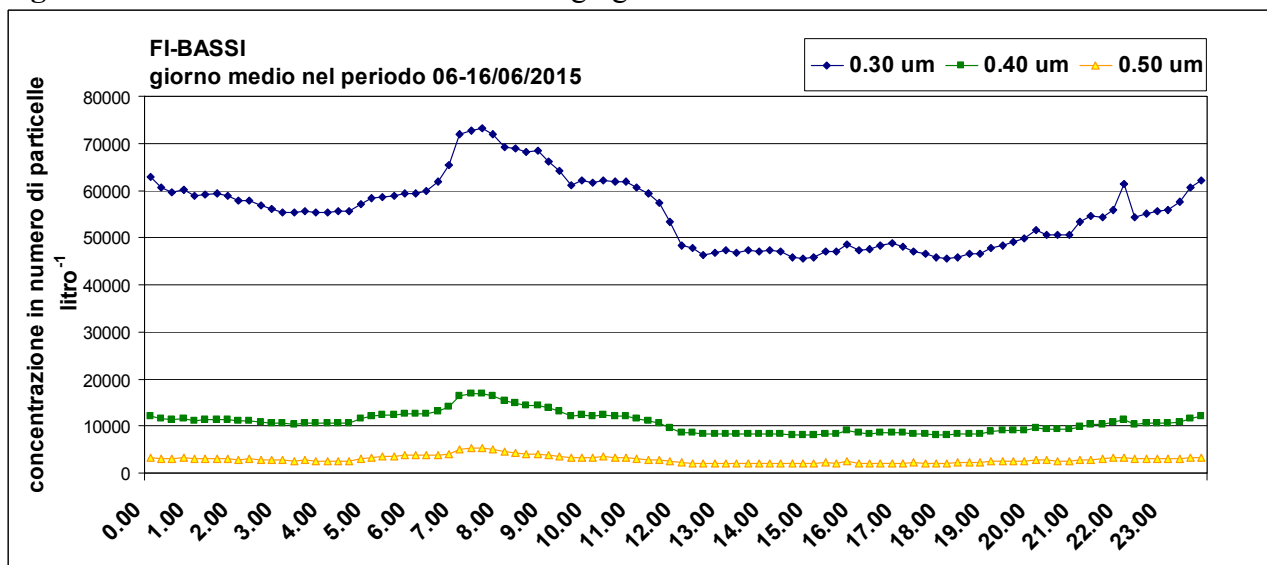


Periodo di campionamento 06-16 giugno 2015

In figura 10 l'andamento dei dati acquisiti durante la campagna di FI-Bassi, nel grafico le concentrazioni in numero di particelle/litro e le concentrazioni in massa di PM10 e PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). L'andamento del giorno medio è del tutto simile a quello ricavato per la campagna di PO-Roma, figura 11, anche in questo caso abbiamo un picco che si sviluppa nel corso della mattinata, i livelli minimi nel pomeriggio e di nuovo un lieve incremento delle concentrazioni nelle ore notturne.

Figura 10. FI-BASSI 06-16 giugno 2015

Livelli di concentrazione in numero di particelle/litro per le classi dimensionali 0.30 μm , 0.40 μm e 0.50 μm (asse secondario concentrazioni in massa $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

**Figura 11. FI-BASSI Giorno medio 06-16 giugno 2015**

Campagne di misura nella Zona del Valdarno pisano e Piana lucchese

LU-CAPANNORI

Periodo di campionamento 04-26 aprile 2015

In figura 12 l'andamento dei dati acquisiti dal 4 al 26 aprile 2015 (assente il dato del 12 aprile). Il giorno medio nel periodo di campionamento, figura 13, mostra una rilevante fase di accumulo notturno che parte dal tardo pomeriggio e si allunga fino alle prime ore del mattino, dove non si ha quasi interruzione, se non per un lieve accenno, con la fase di accumulo della mattinata.

Figura 12. LU-CAPANNORI 04-26 aprile 2015

Livelli di concentrazione in numero di particelle/litro per le classi dimensionali 0.30 μm , 0.40 μm e 0.50 μm (asse secondario concentrazioni in massa $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

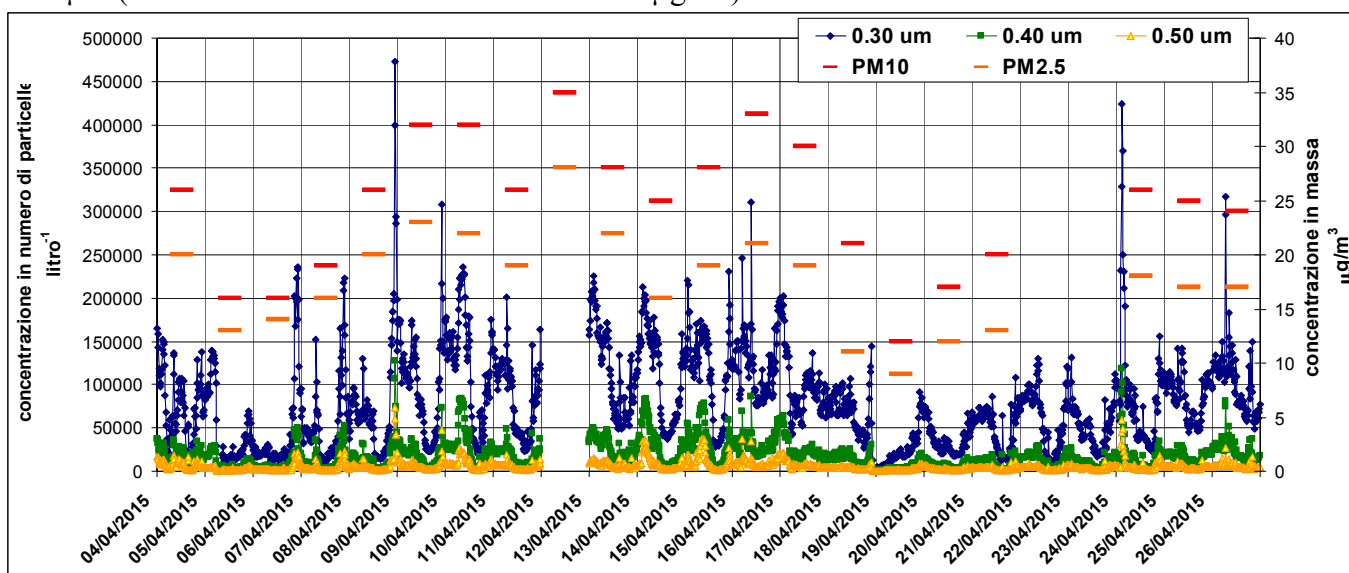
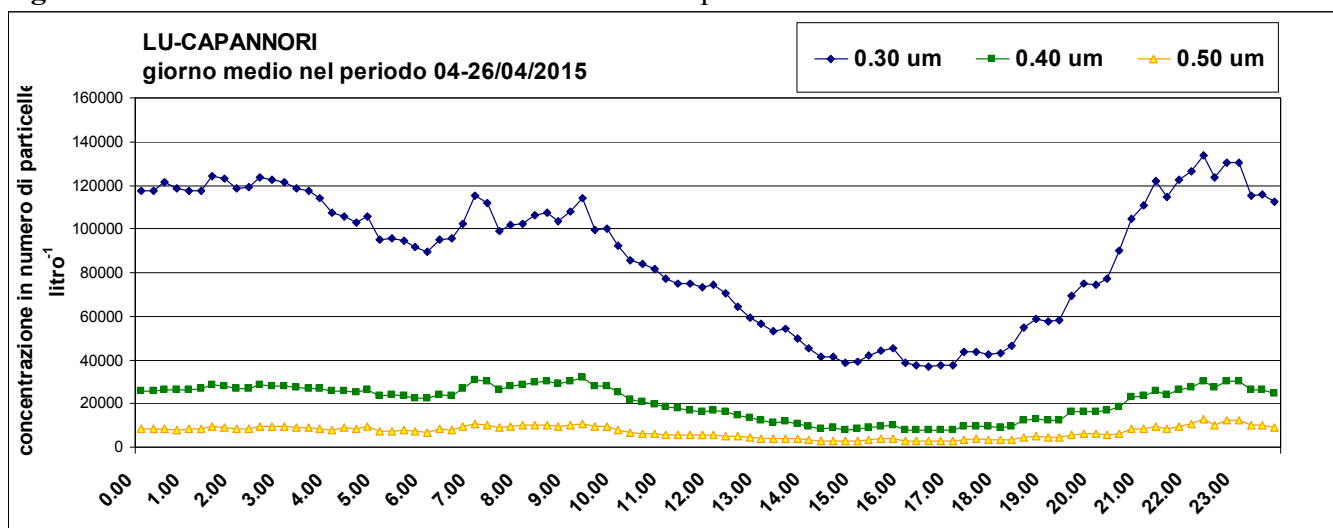


Figura 13. LU-CAPANNORI Giorno medio 04-26 aprile 2015



Conclusioni

I risultati delle sei campagne di misura effettuate con OPC hanno permesso di ottenere informazioni utili a seguire le dinamiche di evoluzione giornaliera del particolato nelle classi dimensionali rilevate e indicano che le polveri atmosferiche sono prevalentemente composte da particelle con granulometria fine e, rispetto alle classi dimensionali determinate dal tipo di strumento utilizzato, la quasi totalità delle particelle campionate hanno dimensioni inferiori a $0.50\ \mu\text{m}$, con una netta prevalenza della classe dimensionale più piccola, $0.30\ \mu\text{m}$. I profili del giorno medio ottenuti per le varie campagne di misura mostrano alcune caratteristiche che in modo più o meno marcato sono costanti, in particolare: un picco di concentrazione che si sviluppa dalle prime ore del mattino fino al primo pomeriggio, una fase di minimo che si verifica intorno a metà pomeriggio ed una nuova fase di accumulo nel corso delle ore notturne; si delinea quindi un ciclo giornaliero che appare tipico e che si osserva per tutte le campagne di misura effettuate. Ulteriori approfondimenti saranno effettuati per caratterizzare la distribuzione dimensionale nelle varie stagioni dell'anno e anche in altre zone della rete di monitoraggio.

Allegato 4

ANALISI DELLA COMPONENTE DI TREND DELLE SERIE STORICHE DEI LIVELLI DI CONCENTRAZIONE IN ATMOSFERA DI PM₁₀, PM_{2.5}, NO₂ e OZONO

Una serie storica di concentrazioni di un inquinante aerodisperso può essere immaginata come costituita da quattro componenti: una tendenza di fondo o trend più o meno marcata, una componente stagionale, una componente ciclica e una componente residuale o irregolare.

La componente di trend individua l'andamento generale e persistente dei dati a crescere o a decrescere sul lungo periodo, la componente stagionale individua le eventuali fluttuazioni periodiche regolari che si verificano nel corso di ogni anno, la componente ciclica rappresenta le ripetute oscillazioni dei dati mentre la componente residuale individua le fluttuazioni erratiche che si possono verificare nei dati una volta considerati gli effetti sistematici di trend, stagionalità e ciclicità.

Di seguito viene approfondita la componente di fondo (trend) delle serie storiche dei livelli di concentrazione in atmosfera di PM₁₀, PM_{2.5}, biossido di azoto (NO₂) e ozono monitorati presso le stazioni di rete regionale (DGRT 964/2015) nel corso degli ultimi 13 anni (2003-2015). In particolare, la finalità del presente approfondimento è quella di individuare la presenza o meno di trend statisticamente significativi delle serie storiche dei dati di qualità dell'aria.

Al fine di potere effettuare valutazioni oggettive sullo stato della qualità dell'aria in relazione al suo andamento nel tempo (trend), l'approccio adottato per la stima della componente di fondo delle serie storiche dei dati è di tipo statistico-probabilistico; tale tipo di approccio offre il vantaggio non solo di descrivere e interpretare l'evoluzione nel tempo dei livelli registrati, ma permette anche di associare all'analisi effettuata il relativo margine di incertezza.

Viene, in questo modo, affiancata alla necessaria analisi dei trend di tipo qualitativo un'analisi di tipo quantitativo finalizzata a verificare l'esistenza o meno di una tendenza all'aumento o alla diminuzione nel tempo delle concentrazioni di alcuni inquinanti aerodispersi e la sua significatività statistica.

Il presente lavoro prende spunto dallo studio effettuato da ISPRA per l'analisi dei trend delle concentrazioni in atmosfera dei principali inquinanti rilevati presso numerose centraline di monitoraggio, "Analisi dei trend dei principali inquinanti atmosferici in Italia" [8].

I METODI ADOTTATI

Esistono differenti metodi per la stima e la ricerca dell'evoluzione di fondo o trend statistico di un qualsiasi parametro variabile nel tempo; nella presente analisi sono stati usati due differenti approcci, il primo finalizzato all'individuazione dell'andamento indicativo della componente di trend delle diverse serie storiche analizzate, il secondo con l'obiettivo di valutare la significatività statistica del trend individuato e la sua entità.

Il primo metodo (di seguito indicato come "metodo 1") utilizza la perequazione meccanica con medie mobili al fine di detrendizzare le serie temporali dei dati di qualità dell'aria. Il metodo adottato non è raffinato come il metodo analitico ai fini dell'individuazione della serie di dati relativi alla componente di trend di una serie storica ma ai fini del presente studio, ossia ai fini dell'individuazione della presenza o meno di trend statisticamente significativi delle serie storiche dei dati di qualità dell'aria, è stato ritenuto sufficiente e utile al completamento grafico delle informazioni ottenute tramite l'applicazione del secondo metodo di analisi adottato.

Tale metodo stima la componente di trend tramite un'opportuna ponderazione dei valori della serie (X_t):

$$T_t = \frac{1}{2a+1} \sum_{-a}^a X_t$$

Al fine di eliminare la stagionalità e mettere in risalto solo la componente di fondo è stata applicata ai dati originari della serie una media mobile ponderata a n termini con n pari alla frequenza della serie analizzata (ad esempio $n = 8760$, nel caso delle serie composte dalle medie orarie dei livelli di concentrazione, $n = 365$ nel caso delle serie composte da medie giornaliere).

Il secondo metodo adottato è il test di Mann-Kendall corretto per stagionalità. Tale metodo è un test ad ipotesi statistiche di tipo non parametrico. Il test restituisce una stima della riduzione/aumento della concentrazione su base annua cui è associata la relativa incertezza a un dato livello di confidenza. Tale test si basa sul confronto delle coppie di osservazioni x_i, x_j ($i > j$) per accertare se $x_i > x_j$ ovvero $x_i < x_j$. L'ipotesi nulla H_0 è che la serie sia priva di trend statisticamente significativo.

È stato dimostrato che tra i vari test parametrici e non parametrici disponibili per l'analisi dei trend il test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità è tra quelli che ottiene le performance migliori rispetto ad altri test valutati utilizzando serie storiche fittizie [1].

Esso è in grado di predire l'esistenza di un trend statisticamente significativo mantenendo la percentuale di errore al di sotto del valore prefissato e, al contempo, di individuare deboli tendenze statisticamente significative laddove effettivamente presenti nella serie fittizia. Trattandosi di un test non parametrico non è necessario fare alcuna assunzione a priori sulle caratteristiche della popolazione di dati e dunque non è richiesto che i dati sperimentali seguano una particolare distribuzione di probabilità come ad esempio quella normale, a questo si aggiunge la robustezza del metodo nel caso di presenza di dati anomali (outliers) e di dati mancanti e la relativa semplicità di implementazione [1]. Inoltre rimuovere la componente stagionale (destagionalizzazione), come previsto dal metodo, può migliorare la stima delle tendenze di fondo riducendo l'incertezza associata alla stima [2].

Al fine di stimare l'entità del trend, inoltre, è stato utilizzato un parametro sviluppato da Hirsch et al. [12] noto come SK slope estimator; tale parametro può essere determinato calcolando:

$$m_{ijk} = (x_{ik} - x_{jk}) / (i - j)$$

per tutte le coppie di (x_{jk}, x_{ik})

Dove $k = 1, 2, 3, \dots, p$;

$$1 \leq i < j \leq n_k$$

Il parametro SK slope estimator è determinato calcolando la mediana dei valori m_{ijk} ottenuti; un valore positivo dello slope indica un trend crescente mentre un valore negativo un andamento decrescente.

Il test di Mann-Kendall destagionalizzato è stato recentemente applicato in numerosi studi [2, 3, 4, 5, 6, 7] tra cui quello sviluppato dall'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) relativo all'analisi dei trend delle serie di dati rilevati presso numerose stazioni i monitoraggio della qualità dell'aria in Italia negli anni 2003-2012 [8].

Tutte le elaborazioni sono state effettuate usando il software open-source R - package Openair [9].

CRITERI DI SELEZIONE DELLE SERIE STORICHE

Per effettuare un'analisi dei trend sufficientemente solida è necessario disporre di serie storiche sufficientemente lunghe in modo da limitare l'effetto di anni caratterizzati da condizioni meteorologiche atipiche che possono mascherare la tendenza di fondo; l'incertezza nella determinazione dell'esistenza di un trend statisticamente significativo aumenta, infatti, esponenzialmente con il diminuire della lunghezza della serie.

Per poter apprezzare tendenze di riduzione o aumento molto piccole (dell'ordine di $0,3 \mu\text{g m}^{-3} \text{y}^{-1}$) è necessario disporre di serie di dati lunghe circa 15 anni. Con serie più brevi la tendenza diventa apprezzabile se risulta più significativa ($1 \mu\text{g m}^{-3} \text{y}^{-1}$) ma la serie deve essere lunga almeno sette anni. La normalizzazione dei dati per gli effetti della meteorologia, ottenuta applicando il test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità, permette di ridurre l'incertezza associata alla stima e quindi di apprezzare l'esistenza di un trend dello stesso ordine di grandezza a partire da serie di dati relativamente meno estese (11 anni nel primo caso, 5 anni nel secondo) [10].

Per tale motivo, al fine di effettuare analisi statistiche sufficientemente solide, sono state utilizzate serie storiche con un numero di anni non inferiore a cinque.

Le serie storiche sulle quali valutare il trend sono quelle relative alle stazioni appartenenti alla rete regionale di qualità dell'aria (DGRT 964/2015). In particolare sono stati analizzati i trend degli inquinanti ritenuti ad oggi "critici" in quanto in alcuni casi superano i limiti stabiliti dalla normativa in vigore: materiale particolato (PM10, PM2.5), biossido di azoto (NO₂), ozono (O₃).

I dati utilizzati per le elaborazioni statistiche effettuate sono di due tipi:

- dati "grezzi" (medie orarie per NO₂ e ozono, medie giornaliere per PM10 e PM2,5);
- dati aggregati (medie mensili).

Il primo gruppo di dati è stato utilizzato per effettuare le valutazioni della componente di trend delle serie storiche con il primo metodo statistico (metodo 1), mentre il secondo gruppo è stato utilizzato per valutare l'esistenza di un trend statisticamente significativo con il test di Mann-Kendall destagionalizzato.

L'applicazione del test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità prevede che ciascun anno compreso nell'intervallo temporale da analizzare, sia suddiviso in sottoperiodi (stagioni). Per tale lavoro è stata utilizzata la massima suddivisione possibile prevista; la serie storica è stata suddivisa in 12 sottoperiodi coincidenti con i singoli mesi dell'anno. Sono, quindi, state calcolate le medie mensili per i diversi inquinanti; ciascuna media mensile è stata considerata valida solo nel caso presentasse un periodo minimo di copertura del 50%.

L'analisi dei dati di ozono con test di Mann-Kendall è stata condotta sulla base dei valori di un indicatore di esposizione (Sum of Mean Over Zero, SOMO0) con riferimento al periodo stagionale tipico di questo inquinante (aprile – settembre), considerato il più rilevante ai fini dell'esposizione della popolazione [10].

Il SOMO0 è stato calcolato a partire dalle medie orarie delle concentrazioni di ozono misurate presso le postazioni fisse, caratterizzate per ciascun anno da una copertura temporale pari almeno al 75%.

Come già illustrato, per ciascun inquinante è stato individuato un set di stazioni caratterizzato da serie lunghe almeno 5 anni; di seguito vengono riportati in tabella gli anni di copertura delle serie storiche dei livelli di concentrazione in atmosfera registrate presso le diverse stazioni della rete regionale ordinate secondo la diversa zona di appartenenza (DGRT 964/2015):

MATERIALE PARTICOLATO PM10

Anni	AGGLOMERATO					ZONA PRATO PISTOIA			
	FI-BOBOLI	FI-BASSI	FI-SCANDICCI	FI-GRAMSCI	FI-MOSSE	PT-MONTALE	PT-SIGNORELLI	PO-ROMA	PO-FERRUCCI
	UF	UF	UF	UT	UT	RF	UF	UF	UT
2003	12 anni	12 anni	12 anni	12 anni	12 anni			13 anni	13 anni
2004									
2005									
2006									
2007									
2008									
2009									
2010									
2011									
2012									
2013									
2014									
2015									

Anni	ZONA COSTIERA					VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA
	GR-URSS	LU-VIAREGGIO	MS- COLOMBAROTTO	LI-CARDUCCI	LI-COTONE	AR-REPUBBLICA
	UF	UF	UF	UT	SI	UT
2003	12 anni	13 anni		13 anni	13 anni	13 anni
2004						
2005						
2006						
2007						
2008						
2009						
2010						
2011						
2012						
2013						
2014						
2015						

Anni	VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESA					ZONA COLLINARE/MONTANA		
	PI-PASSI	LU-CAPANNORI	PI-SANTA-CROCE- COOP	PI-BORGHETTO	LU-MICHELETTA	PI-MONTECERBOLI	AR-CASA-STABBI	SI-POGGIBONSI
	UF	UF	SF/I	UT	UT	SF/I	RF	UF
2003	6 anni	13 anni	13 anni	13 anni	13 anni	13 anni		6 anni
2004								
2005								
2006								
2007								
2008								
2009								
2010								
2011								
2012								
2013								
2014								
2015								

MATERIALE PARTICOLATO PM2.5

Anni	AGGLOMERATO		ZONA PO-PT	ZONA COSTIERA		ZONA PI-LU
	FI-GRAMSCI	FI-BASSI	PO-ROMA	LI-CARDUCCI	GR-URSS	PI-PASSI
	UT	UF	UF	UT	UF	UF
2003			10 anni	13 anni		
2004						
2005						
2006						
2007						
2008						
2009						
2010						
2011	6 anni	6 anni			6 anni	6 anni
2012						
2013						
2014						
2015						

BIOSSIDO DI AZOTO (NO₂)

Anni	AGGLOMERATO					ZONA PRATO-PISTOIA			
	FI-BASSI	FI-SCANDICCI	FI-SETTIGNANO	FI-MOSSE	FI-GRAMSCI	PO-ROMA	PO-FERRUCCI	PT-SIGNORELLI	PT-MONTALE
	UF	UF	SF	UT	UT	UF	UT	UF	RF
2003	13 anni	13 anni	13 anni	13 anni	13 anni	13 anni	13 anni	13 anni	13 anni
2004									
2005									
2006									
2007									
2008									
2009									
2010									
2011									
2012									
2013									
2014									
2015									

Anni	ZONA COSTIERA						
	LI-CAPPIELLO	LI-CARDUCCI	LI-COTONE	MS-COLOMBAROTTO	GR-MAREMMA	GR-URSS	LU-VIAREGGIO
	UF	UT	SI	UF	RF	UF	UF
2003	12 anni	13 anni	13 anni	9 anni	6 anni	12 anni	10 anni
2004							
2005							
2006							
2007							
2008							
2009							
2010							
2011							
2012							
2013							
2014							
2015							

	VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA		VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESA					ZONA COLLINARE/MONTANA		
Anni	AR-ACROPOLI	AR-REPUBBLICA	LU-CAPANNORI	LU-MICHELETTO	PI-SANTA-CROCE-COOP	PI-BORGHETTO	PI-PASSI	SI-POGGIBONSI	AR-CASA-STABB	
	UF	UT	UF	UT	SFI	UT	UF	UF	RF	
2003	13 anni	13 anni	12 anni	13 anni	13 anni	13 anni	13 anni		11 anni	
2004										
2005										
2006										
2007										
2008										
2009										
2010										
2011								6 anni		
2012										
2013										
2014										
2015										

OZONO (O₃)

Anni	AGGLOMERATO	ZONA PRATO-PISTOIA	ZONA COSTIERA	ZONA VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	ZONA VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESA		ZONA COLLINARE/MONTANA	
	FI-SETTIGNANO	PT-MONTALE	GR-MAREMMA	AR-ACROPOLI	PI-PASSI	LU-CARIGNANO	PI-MONTECERBOLI	AR-CASA-STABBI
	SF	RF	RF	UF	UF	RF	SFI	RF
2003	13 anni	10 anni	8 anni	13 anni	13 anni	13 anni	12 anni	11 anni
2004								
2005								
2006								
2007								
2008								
2009								
2010								
2011								
2012								
2013								
2014								
2015								

I RISULTATI

In questo capitolo vengono riportati i risultati dell'analisi dei trend dei livelli di concentrazione in atmosfera di materiale particolato (PM₁₀ e PM_{2,5}), biossido di azoto (NO₂) e ozono (O₃). L'analisi per ciascun inquinante è basata su un set di stazioni di monitoraggio per le quali sono disponibili un minimo di 5 anni di dati nel corso degli anni 2003 – 2015; la numerosità del set di stazioni è diversa per ciascun inquinante conseguentemente alle strategie di monitoraggio scelte nel corso degli anni dai soggetti responsabili del monitoraggio della qualità dell'aria.

I risultati ottenuti con l'applicazione del test di Mann-Kendall destagionalizzato sono espressi attraverso due differenti parametri: il primo è l'SK-slope ossia la mediana delle pendenze delle rette che uniscono le coppie di valori successivi che individua l'entità del trend e le sue caratteristiche (crescente o decrescente), il secondo parametro è il p-value che rappresenta il livello di significatività del test di Mann-Kendall. Nel caso in cui il valore di tale parametro sia inferiore al livello di significatività del test prescelto ($\alpha = 0,05$ nel caso del presente lavoro, ossia il livello di confidenza richiesto al test è pari al 95%) l'ipotesi nulla (trend non statisticamente significativo) non è accettabile; la serie storica dei dati presenta, cioè, un trend statisticamente significativo la cui consistenza è individuata dal parametro SK-slope (indicato semplicemente come "slope" nelle tabelle successive).

Il test di Mann-Kendall destagionalizzato è stato applicato a diversi livelli di aggregazione:

- a ciascuna delle stazioni di rete regionale che presentano una serie storica continua di dati pari almeno a 5 anni nel periodo 2003-2015 presso le quali è attualmente monitorato il parametro analizzato (DGRT 964/2015, allegato C);
- all'insieme delle stazioni di ciascuna zona individuata nel progetto di zonizzazione della Regione Toscana (DGRT 964/2015, allegato A), utilizzando il test di Mann-Kendall su scala regionale [13];

- all'insieme delle stazioni suddivise per ciascuna tipologia (urbana fondo, urbana traffico, suburbana/rurale fondo), utilizzando il test di Mann-Kendall su scala regionale [13].

I risultati del test di Mann-Kendall destagionalizzato vengono riportati in tabella separatamente per ciascuna stazione, per ciascuna zona e per ciascuna tipologia di stazione.

In affiancamento alle tabelle vengono riportati i grafici della componente di fondo (trend) delle serie storiche di ciascuna stazione individuata con il metodo 1 precedentemente descritto.

In merito a tali grafici, si fa presente che in taluni casi potrà essere osservata l'assenza di una parte più o meno rilevante di informazioni sulla componente di trend; tale assenza è imputabile alla mancanza continuativa di dati relativi ai livelli di concentrazione in atmosfera di PM₁₀, PM_{2,5}, NO₂ o ozono. Il metodo 1 prevede, infatti, l'individuazione della componente di fondo della serie tramite perequazione meccanica con medie mobili; l'assenza di un dato influenza, quindi, tutte le medie mobili che lo includono le quali, a loro volta, verranno compute come valori assenti.

I risultati del test di Mann-Kendall per ciascuna stazione e per le diverse zone individuate dal progetto regionale di zonizzazione del territorio vengono, inoltre, graficamente sintetizzati su mappa.

MATERIALE PARTICOLATO PM₁₀

Vengono di seguito riportati i risultati dell'applicazione alle serie storiche dei livelli di concentrazione in atmosfera del PM₁₀ del metodo 1 (grafici) e del test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità (tabelle).

È stato individuato un trend decrescente statisticamente significativo nell'87% dei casi (20 stazioni di monitoraggio su 23). Nel restante 13% dei casi (3 stazioni di monitoraggio su 23) non è stato possibile escludere l'ipotesi nulla (assenza di trend) al livello di confidenza fissato (95%).

La maggior parte delle stazioni presentano serie storiche di lunghezza superiore agli 11 anni; come già evidenziato nella sezione introduttiva, in tali casi l'incertezza nella determinazione dell'esistenza di un trend statisticamente significativo è tale da poter apprezzare tendenze di riduzione o aumento molto piccole (dell'ordine di $0,3 \mu\text{g m}^{-3} \text{ y}^{-1}$).

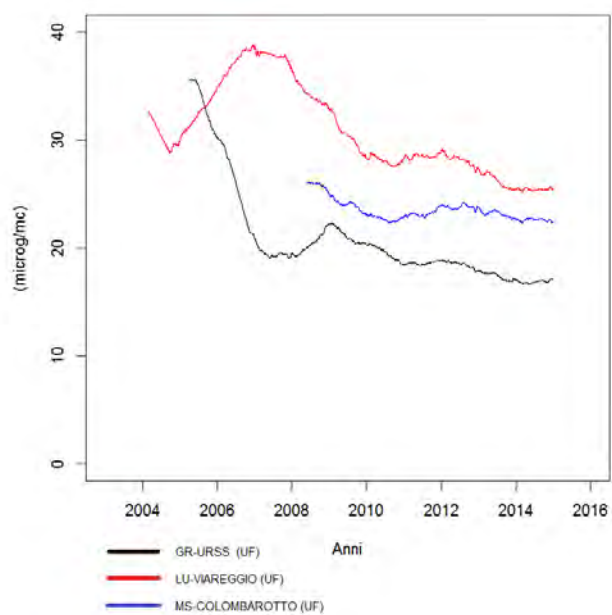
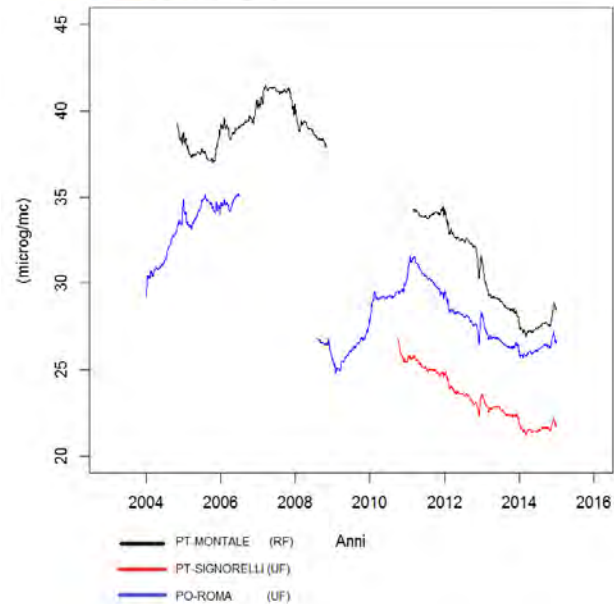
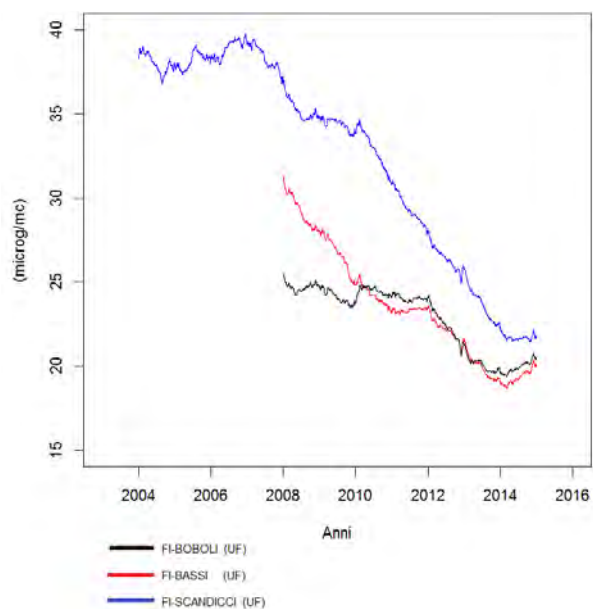
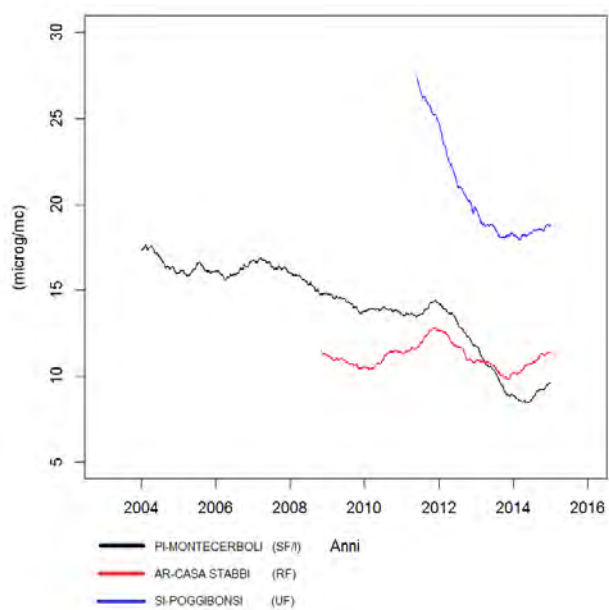
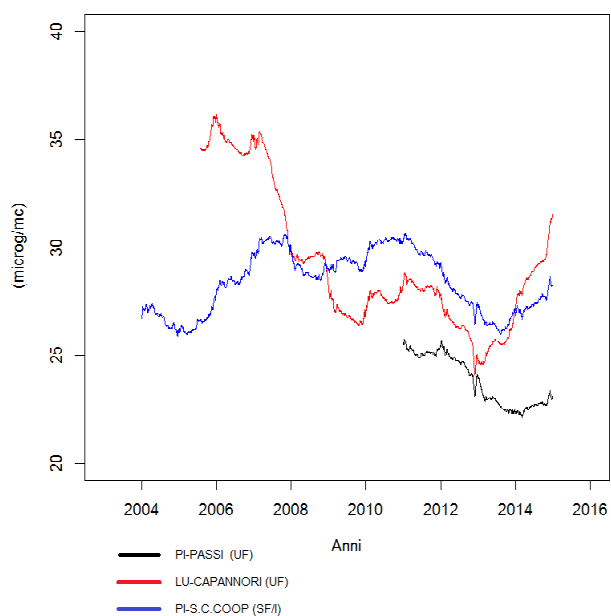
Fanno eccezione le stazioni di PT-Signorelli, MS-Colombarotto, PI-Passi, AR-Casa Stabbi e SI-Poggibonsi che presentano serie più brevi; in questi casi l'incertezza nella determinazione dell'esistenza di un trend statisticamente significativo è tale da poter apprezzare tendenze di riduzione o aumento superiori (dell'ordine di $1 \mu\text{g m}^{-3} \text{ y}^{-1}$).

Dalla tabella successiva si può osservare che per le stazioni di tipo traffico e fondo della rete regionale è stato individuato un trend decrescente mentre per quelle di tipo rurale/suburbana fondo non è possibile individuare un trend statisticamente significativo.

TIPOLOGIA STAZIONE	SLOPE	P-VALUE	TREND
RETE REGIONALE (UT)	-0.2	0.0005	DECRESCENTE
RETE REGIONALE (RF+SF)	0	0.95	NO TREND
RETE REGIONALE (UF)	-0.6	1.07e-07	DECRESCENTE

Di seguito vengono riportati i risultati per ciascuna stazione di monitoraggio ottenuti applicando il Metodo 1 e il test di Mann-Kendall destagionalizzato; vengono, inoltre, presentati i risultati del test di Mann-Kendall anche relativamente a ciascuna zona e a ciascuna tipologia di stazione di monitoraggio.

PM10 - STAZIONI DI TIPO FONDO: RISULTATI METODO 1

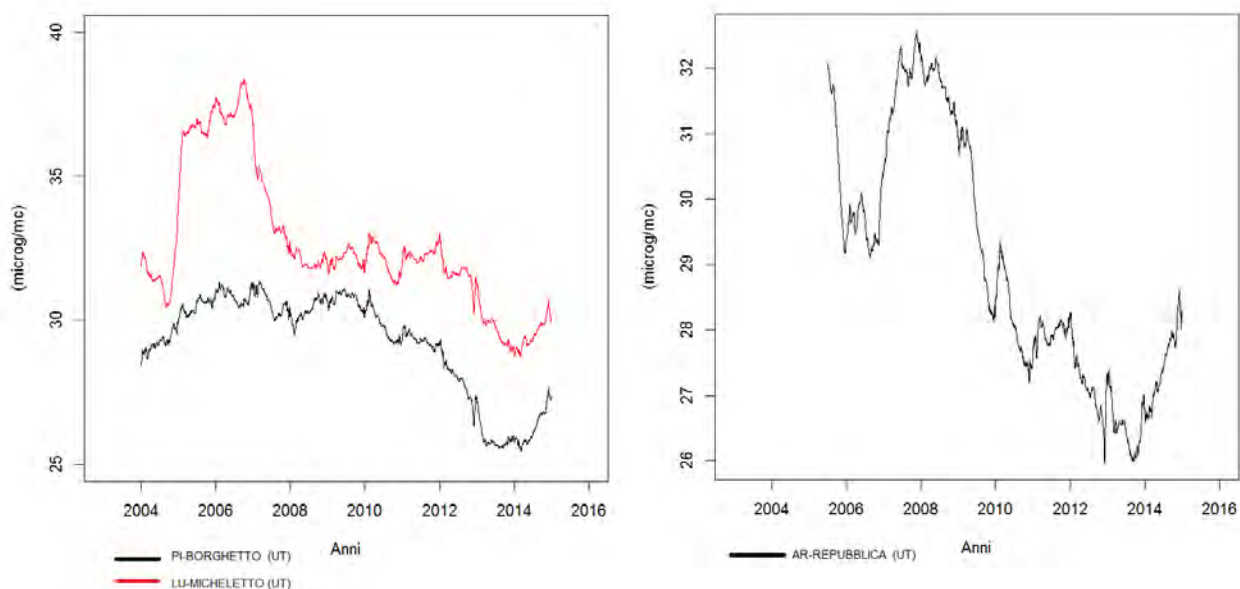


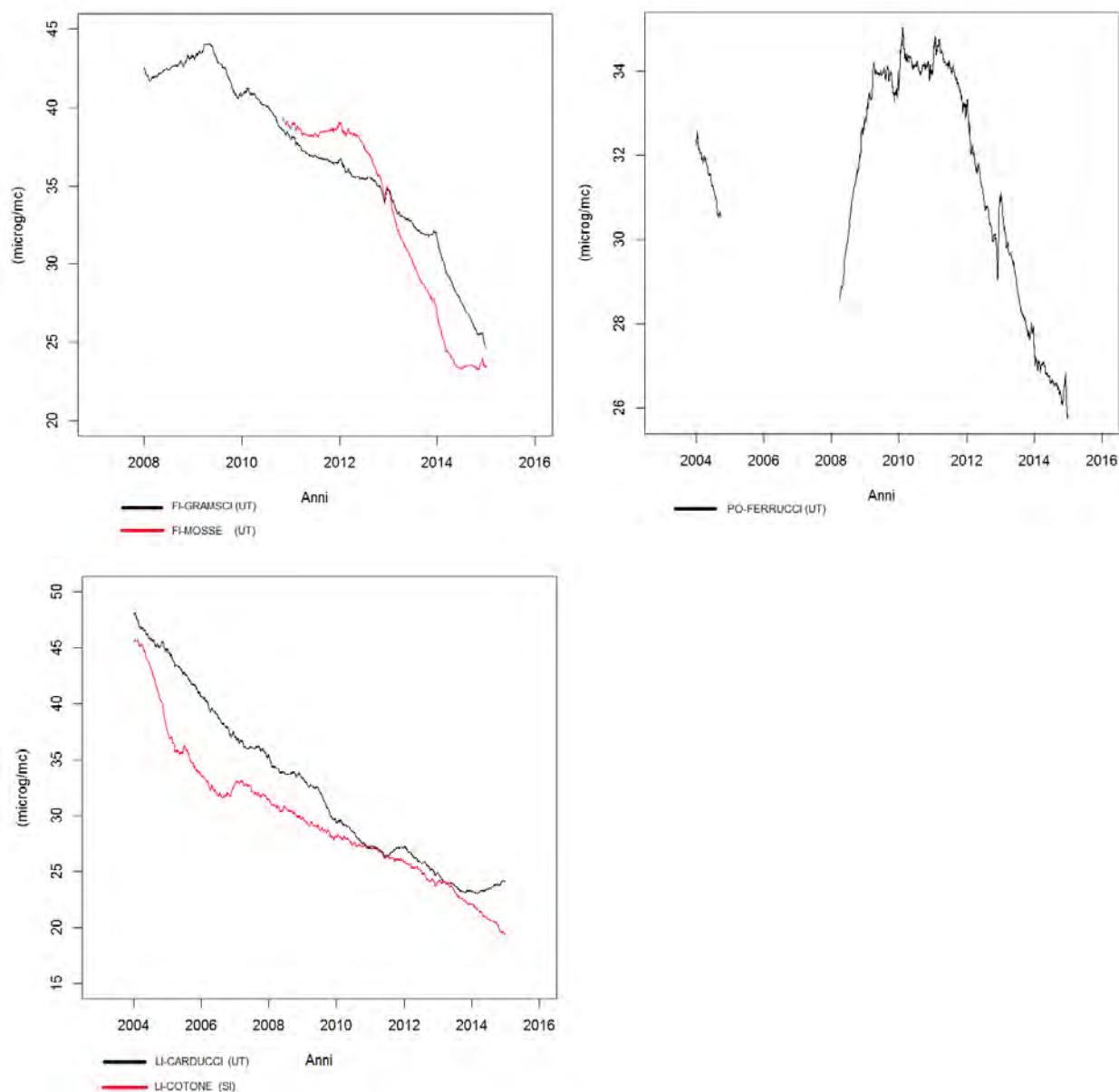
PM10 - STAZIONI DI FONDO: RISULTATI TEST MANN-KENDALL DESTAGIONALIZZATO

ZONA	NOME STAZIONE	TIPOLOGIA STAZIONE	SLOPE	P-VALUE	TREND
VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESE	LU-CAPANNORI	UF	-0.7	6.63e-06	DECRESCENTE
	PI-SANTA CROCE COOP	SF/I	0	0.97	NO TREND
	PI-PASSI	UF	-0.5	0.007	DECRESCENTE
COLLINARE/MONTANA	AR-CASA STABBI	RF	0	0.33	NO TREND
	SI-POGGIBONSI	UF	-2	1.67e-06	DECRESCENTE
	PI-MONTECERBOLI	SF/I	-0.7	3.12e-17	DECRESCENTE
AGGLOMERATO	FI-BOBOLI	UF	-0.7	5.06e-10	DECRESCENTE
	FI-BASSI	UF	-1.2	1.47e-16	DECRESCENTE
	FI-SCANDICCI	UF	-1.7	3.71e-24	DECRESCENTE
PRATO-PISTOIA	PO-ROMA	UF	-0.4	0.0017	DECRESCENTE
	PT-SIGNORELLI	UF	-1	6.71e-06	DECRESCENTE
	PT-MONTALE	RF	-1.2	2.18e-12	DECRESCENTE
COSTIERA	MS-COLOMBAROTTO	UF	-0.2	0.052	NO TREND
	LU-VIAREGGIO	UF	-1	2.72e-11	DECRESCENTE
	GR-URSS	UF	-1	1.18e-13	DECRESCENTE

L'andamento della serie storica dei livelli di concentrazione di polveri PM10 è di tipo decrescente per l'80% delle stazioni di fondo della rete regionale di monitoraggio.

PM10 - STAZIONI DI TIPO TRAFFICO/INDUSTRIALE: RISULTATI METODO 1





PM10 - STAZIONI DI TRAFFICO/INDUSTRIALE: RISULTATI TEST MANN-KENDALL DESTAGIONALIZZATO

ZONA	NOME STAZIONE	TIPOLOGIA STAZIONE	SLOPE	P-VALUE	TREND
VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESI	LU-MICHELETTO	UT	-0.5	2.29e-05	DECRESCENTE
	PI-BORGHETTO	UT	-0.3	0.002	DECRESCENTE
VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	AR-REPUBBLICA	UT	-0.5	5.05e-05	DECRESCENTE
AGGLOMERATO	FI-GRAMSCI	UT	-1	4.34e-12	DECRESCENTE
	FI-MOSSE	UT	-0.9	0.0001	DECRESCENTE
PRATO-PISTOIA	PO-FERRUCCI	UT	-0.6	2.67e-05	DECRESCENTE
COSTIERA	LI-CARDUCCI	UT	-2.2	1.56e-34	DECRESCENTE
	LI-COTONE	SI	-2	3.15e-32	DECRESCENTE

L'andamento della serie storica dei livelli di concentrazione di polveri PM10 è di tipo decrescente in tutte le stazioni della rete regionale di monitoraggio di tipo traffico/industriale.

PM10 - RISULTATI TEST MANN-KENDALL DESTAGIONALIZZATO PER ZONA

ZONA	SLOPE	P-VALUE	TREND
ZONA VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESI	-0.2	0.02	DECRESCENTE
ZONA VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	-0.5	5.05e-05	DECRESCENTE
ZONA COLLINARE MONTANA	-0.5	0.0004	DECRESCENTE
AGGLOMERATO	-1.2	7.88e-11	DECRESCENTE
ZONA PRATO PISTOIA	-1.1	0.005	DECRESCENTE
ZONA COSTIERA	-1	7.63e-08	DECRESCENTE

Come si può osservare dalla tabella precedente in tutte le zone il trend dei livelli di concentrazione in atmosfera delle polveri PM10 è di tipo decrescente.

PM10 - RISULTATI TEST MANN-KENDALL DESTAGIONALIZZATO PER TIPOLOGIA DI STAZIONE E PER ZONA

ZONA	URBANA FONDO		
	SLOPE	P-VALUE	TREND
ZONA VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESI	-0.9	0.01	DECRESCENTE
ZONA VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	-	-	-
ZONA COLLINARE MONTANA	-2	1.67e-06	DECRESCENTE
AGGLOMERATO	-1	2.07e-09	DECRESCENTE
ZONA PRATO PISTOIA	-0.6	1.07e-07	DECRESCENTE
ZONA COSTIERA	-0.6	0.0002	DECRESCENTE

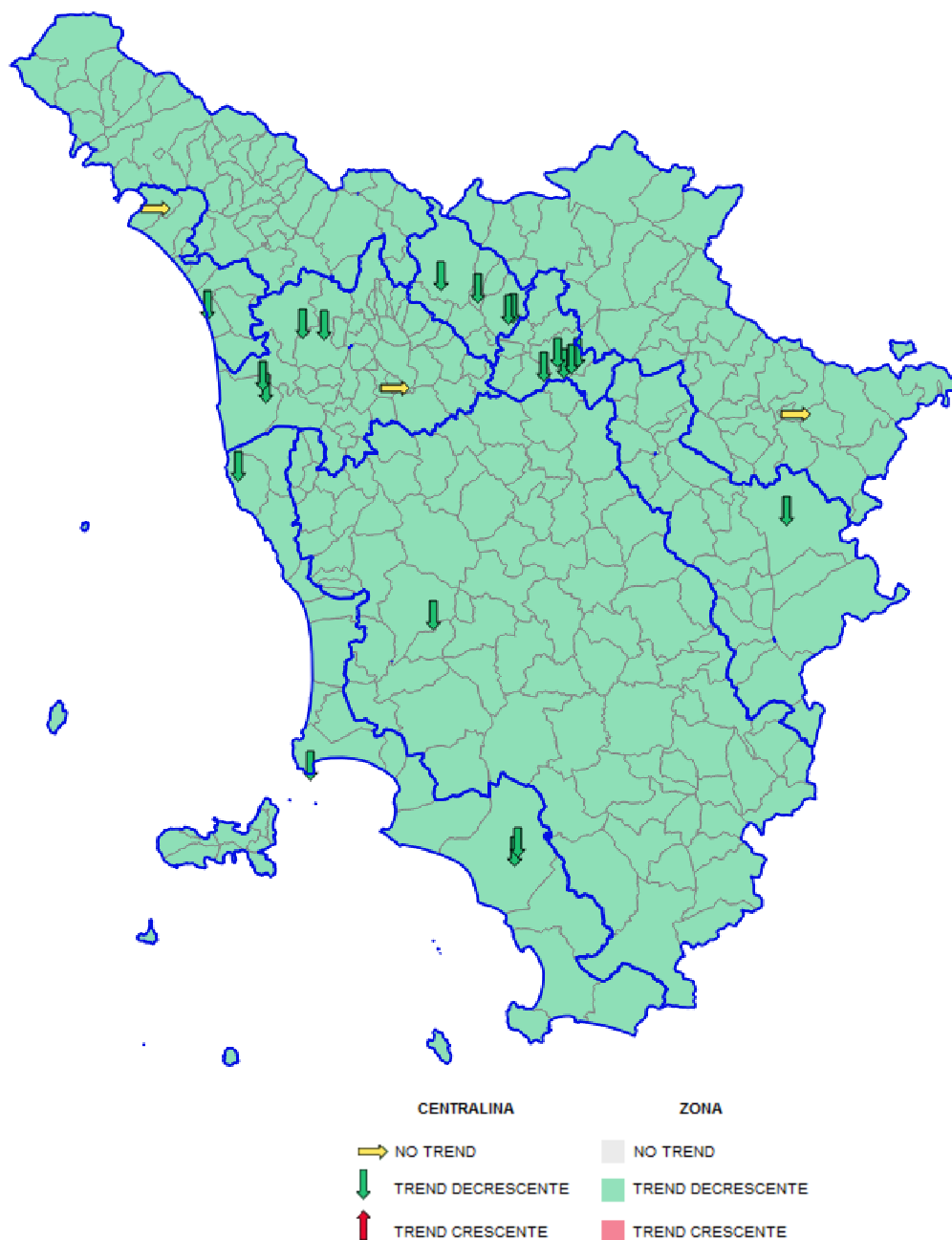
ZONA	RURALE/SUBURBANA FONDO		
	SLOPE	P-VALUE	TREND
ZONA VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESI	0	0.97	NO TREND
ZONA VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	-	-	-
ZONA COLLINARE MONTANA	-0.5	0.001	DECRESCENTE
AGGLOMERATO	-	-	-
ZONA PRATO PISTOIA	-1	2.18e-12	DECRESCENTE
ZONA COSTIERA	-	-	-

ZONA	URBANA TRAFFICO		
	SLOPE	P-VALUE	TREND
ZONA VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESI	-0.2	0.05	NO TREND
ZONA VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	-0.5	5.05e-05	DECRESCENTE
ZONA COLLINARE MONTANA	-	-	-
AGGLOMERATO	-1.2	0.003	DECRESCENTE
ZONA PRATO PISTOIA	-0.6	2.67e-05	DECRESCENTE
ZONA COSTIERA	-2	1.56e-34	DECRESCENTE

Il trend dei livelli di concentrazione in atmosfera di PM10 risulta essere decrescente per tutte le tipologie di stazioni e per tutte le zone; fanno eccezione le stazioni di traffico e di tipo rurale/suburbana fondo della zona Valdarno pisano e Piana lucchese per le quali non è possibile individuare un trend statisticamente significativo.

Nella figura seguente si riporta per ciascuna stazione il tipo di trend individuato in base alla direzione della freccia (la freccia rossa verso l'alto individua un trend crescente statisticamente significativo, quella verde verso il basso un trend decrescente statisticamente significativo). Nel caso di assenza di trend statisticamente significativo (no trend) la stazione sarà identificata con una freccia orizzontale di colore giallo.

Il trend della zona viene identificato con un colore, il colore verde indica un andamento decrescente statisticamente significativo, il colore grigio l'assenza di trend statisticamente significativo (no trend).



PM10 2003-2015. Risultati dell'analisi dei trend con il test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità. Distribuzione sul territorio regionale delle stazioni analizzate

MATERIALE PARTICOLATO PM2.5

Vengono di seguito riportati i risultati dell'applicazione alle serie storiche dei livelli di concentrazione in atmosfera del PM_{2,5} del metodo 1 (grafici) e del test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità (tabelle).

È stato individuato un trend decrescente statisticamente significativo nel 50% dei casi (3 stazioni di monitoraggio su 6). Nel restante dei casi non è stato possibile escludere l'ipotesi nulla (assenza di trend) per il dato livello di confidenza (95%).

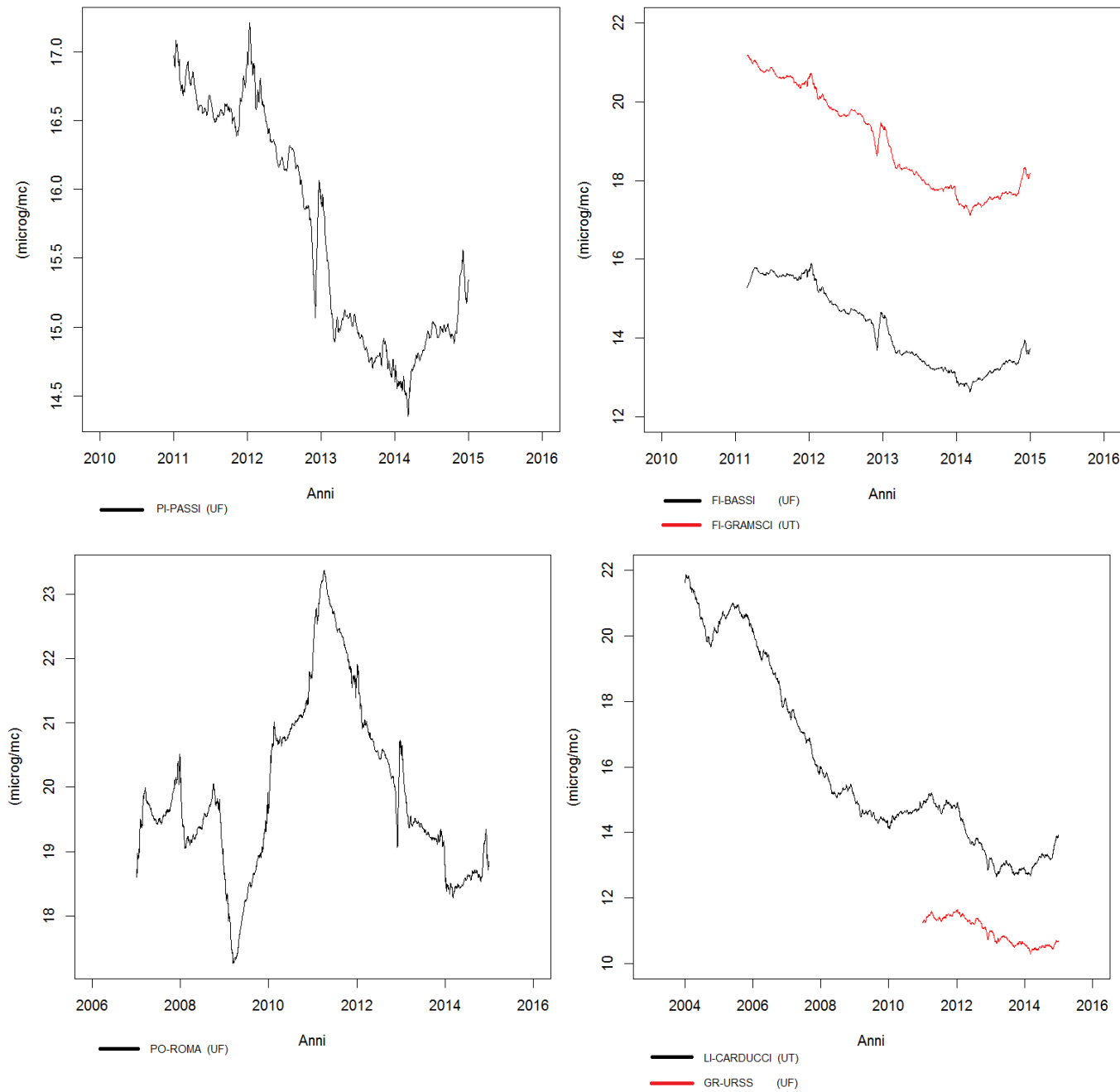
L'unica stazione che presenta serie storiche di lunghezza superiore agli 11 anni è LI-Carducci; in tale caso l'incertezza nella determinazione dell'esistenza di un trend statisticamente significativo è tale da poter apprezzare tendenze di riduzione o aumento molto piccole (dell'ordine di $0,3 \mu\text{g m}^{-3} \text{ y}^{-1}$). Tutte le altre stazioni presentano, invece, serie più brevi; in questi casi l'incertezza nella determinazione dell'esistenza di un trend statisticamente significativo è tale da poter apprezzare tendenze di riduzione o aumento superiori (dell'ordine di $1 \mu\text{g m}^{-3} \text{ y}^{-1}$).

Dalla tabella successiva si può osservare che per le stazioni di tipo traffico della rete regionale è stato individuato un trend decrescente mentre per quelle di tipo fondo non è possibile individuare un trend statisticamente significativo.

TIPOLOGIA STAZIONE	SLOPE	P-VALUE	TREND
RETE REGIONALE (UT)	-0.8	0.0002	DECRESCENTE
RETE REGIONALE (UF)	-0.06	0.62	NO TREND

Di seguito vengono riportati i risultati per ciascuna stazione di monitoraggio ottenuti applicando il Metodo 1 e il test di Mann-Kendall destagionalizzato; vengono, inoltre, presentati i risultati del test di Mann-Kendall anche relativamente a ciascuna tipologia di stazione di monitoraggio.

PM2,5 - RISULTATI METODO 1

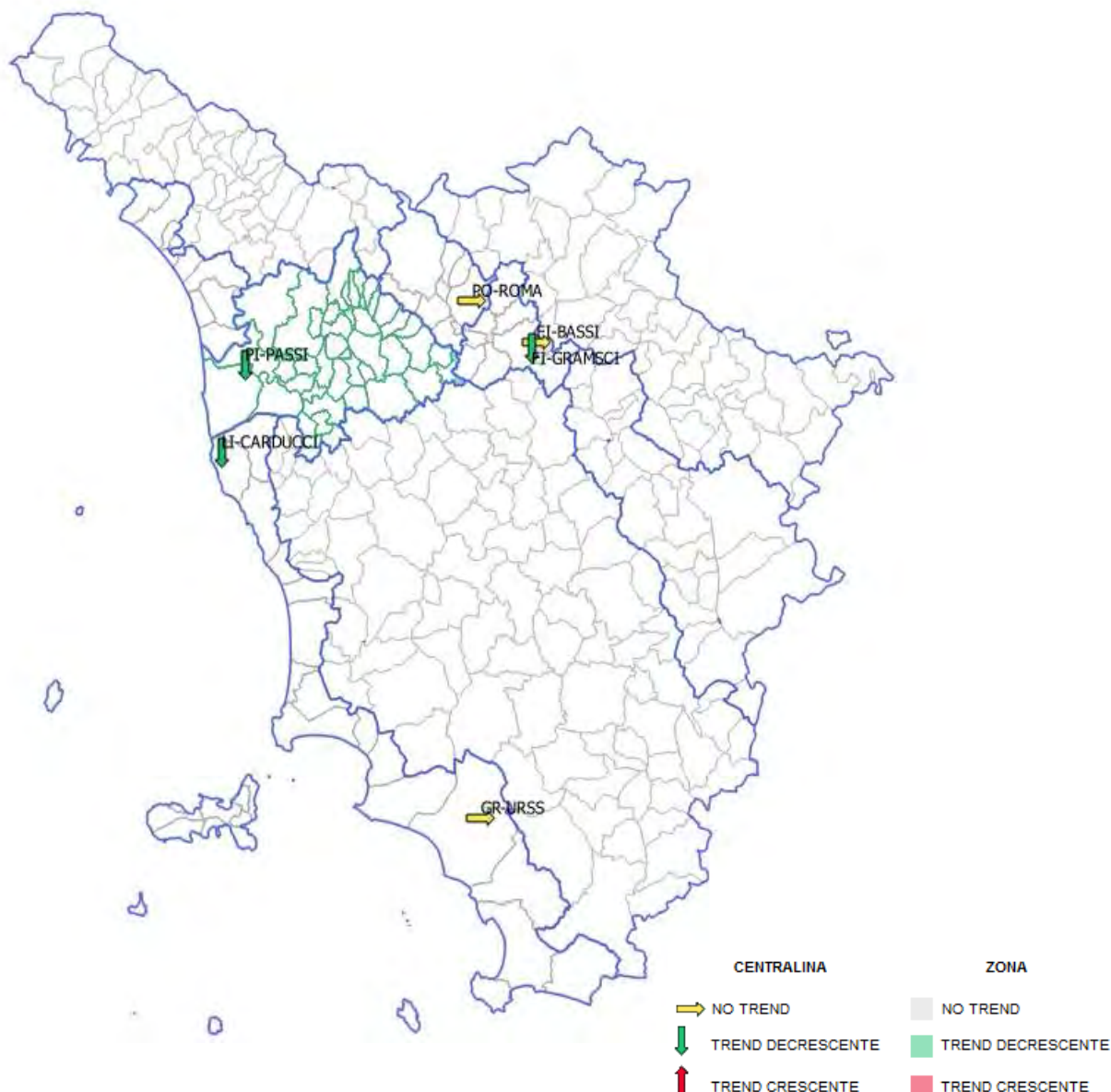


PM2,5 - RISULTATI TEST MANN-KENDALL DESTAGIONALIZZATO

ZONA	NOME STAZIONE	TIPOLOGIA STAZIONE	SLOPE	P-VALUE	TREND
VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESI	PI-PASSI	UF	-0.4	0.02	DECRESCENTE
AGGLOMERATO	FI-GRAMSCI	UT	-0.7	0.02	DECRESCENTE
	FI-BASSI	UF	-0.3	0.15	NO TREND
PRATO-PISTOIA	PO-ROMA	UF	0	0.71	NO TREND
COSTIERA	LI-CARDUCCI	UT	-0.7	6.61e-17	DECRESCENTE
	GR-URSS	UF	0	0.17	NO TREND

L'andamento della serie storica dei livelli di concentrazione di polveri PM2,5 delle stazioni della rete regionale di rilevamento è di tipo decrescente per il 50% delle stazioni; per l'altra metà delle stazioni non è possibile, invece, individuare un trend statisticamente significativo. Una sola delle stazioni di tipo urbana fondo presenta un andamento decrescente (PI-Passi) mentre entrambe le stazioni di tipo traffico hanno un trend decrescente.

Nella figura successiva si riporta per ciascuna stazione il tipo di trend individuato in base alla direzione della freccia (la freccia rossa verso l'alto individua un trend crescente statisticamente significativo, quella verde verso il basso un trend decrescente statisticamente significativo). Nel caso di assenza di trend statisticamente significativo (no trend) la stazione sarà identificata con una freccia orizzontale di colore giallo.



PM_{2,5} 2003-2015. Risultati dell'analisi dei trend con il test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità. Distribuzione sul territorio regionale delle stazioni analizzate

BIOSSIDO DI AZOTO (NO₂)

Vengono di seguito riportati i risultati dell'applicazione alle serie storiche dei livelli di concentrazione in atmosfera del biossido di azoto del metodo 1 (grafici) e del test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità (tabelle).

È stato individuato un trend decrescente statisticamente significativo nel 69% dei casi (18 stazioni di monitoraggio su 26). Nel 23% dei casi (6 stazioni di monitoraggio su 26) non è stato possibile escludere l'ipotesi nulla (assenza di trend) per il dato livello di confidenza (95%); solo una stazione di monitoraggio su 26 presenta un trend crescente (PI-SANTA CROCE COOP).

La maggior parte delle stazioni presentano serie storiche di lunghezza superiore agli 11 anni; come già evidenziato nella sezione introduttiva, in tali casi l'incertezza nella determinazione dell'esistenza di un trend statisticamente significativo è tale da poter apprezzare tendenze di riduzione o aumento molto piccole (dell'ordine di $0,3 \mu\text{g m}^{-3} \text{ y}^{-1}$).

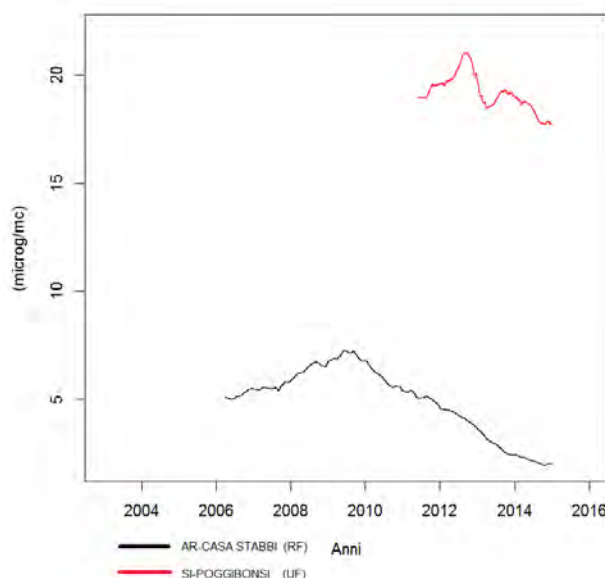
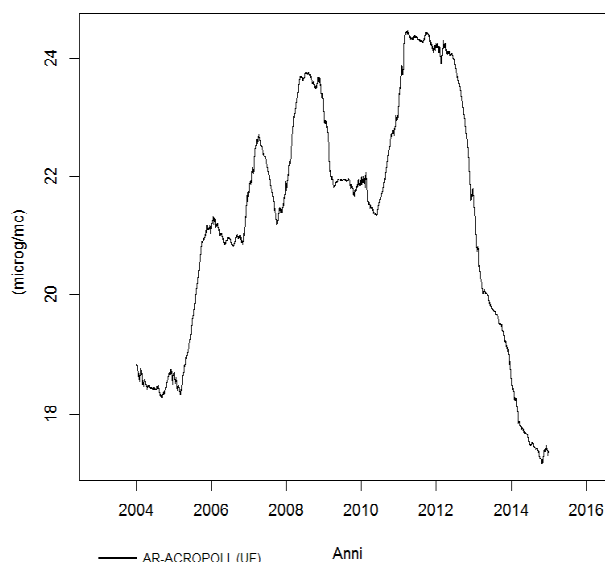
Fanno eccezione le stazioni di MS-Colombarotto, GR-Maremma, LU-Viareggio e SI-Poggibonsi che presentano serie più brevi; in questi casi l'incertezza nella determinazione dell'esistenza di un trend statisticamente significativo è tale da poter apprezzare tendenze di riduzione o aumento superiori (dell'ordine di $1 \mu\text{g m}^{-3} \text{ y}^{-1}$).

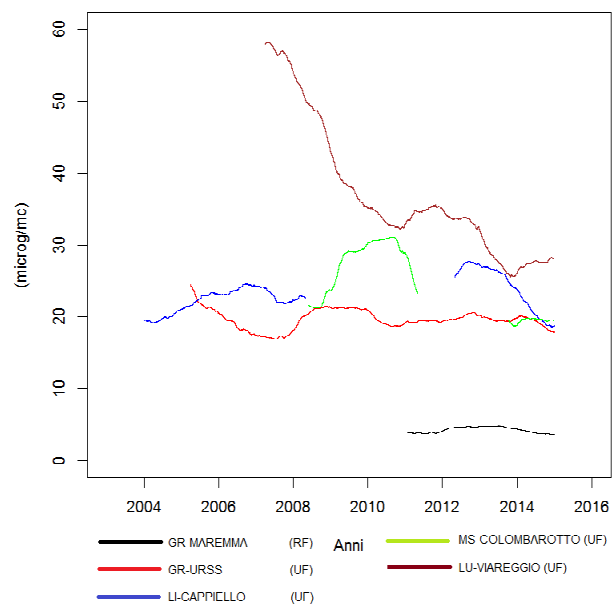
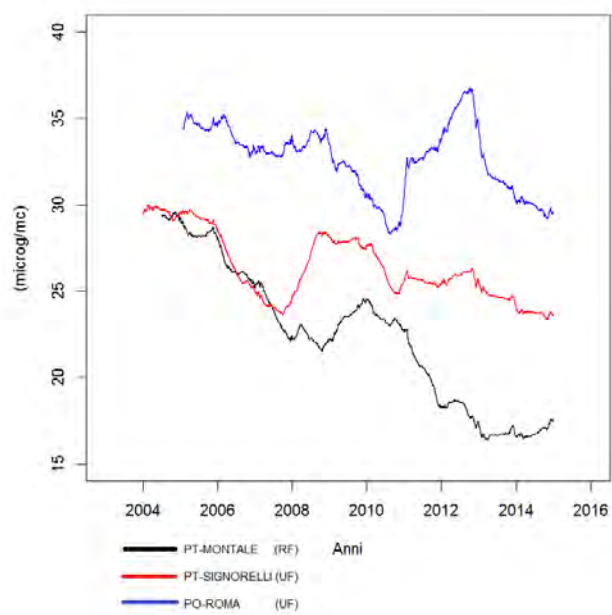
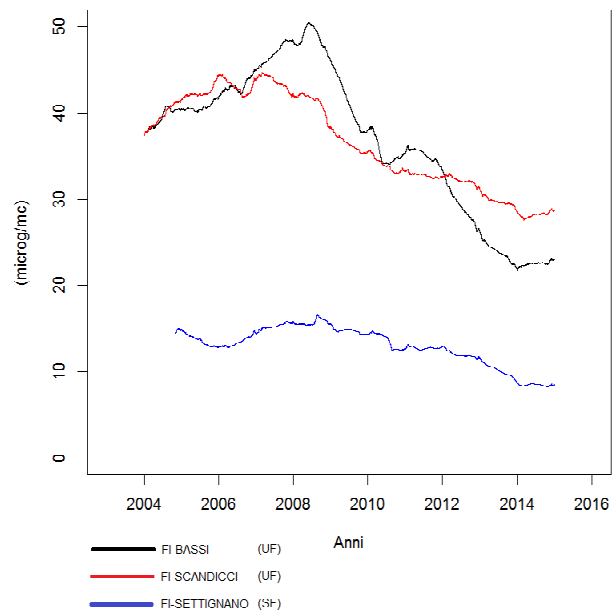
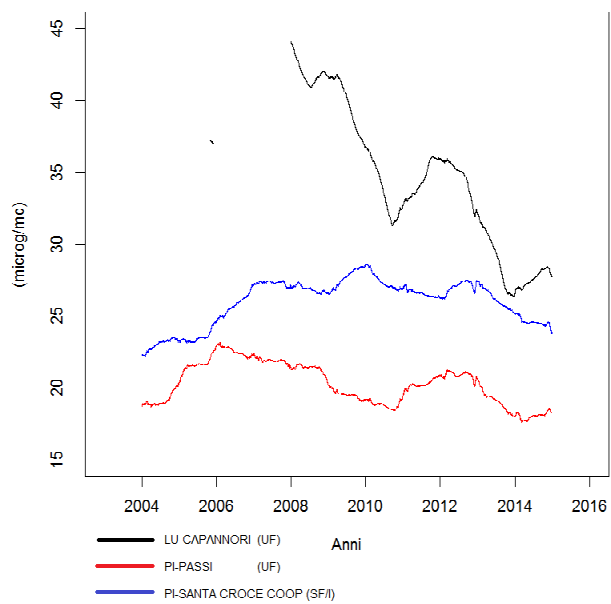
Dalla tabella successiva si può osservare che, a livello regionale, per le stazioni di tipo fondo è stato individuato un trend decrescente mentre per quelle di tipo rurale/suburbana fondo e di tipo traffico non è possibile individuare un trend statisticamente significativo.

TIPOLOGIA STAZIONE	SLOPE	P-VALUE	TREND
RETE REGIONALE (UT)	0	0.15	NO TREND
RETE REGIONALE (RF/SF)	0	0.40	NO TREND
RETE REGIONALE (UF)	-0.2	0.0004	DECRESCENTE

Di seguito vengono riportati i risultati per ciascuna stazione di monitoraggio ottenuti applicando il Metodo 1 e il test di Mann-Kendall destagionalizzato; vengono, inoltre, presentati i risultati del test di Mann-Kendall anche relativamente a ciascuna zona e a ciascuna tipologia di stazione di monitoraggio.

NO₂ - STAZIONI DI TIPO FONDO: RISULTATI METODO 1



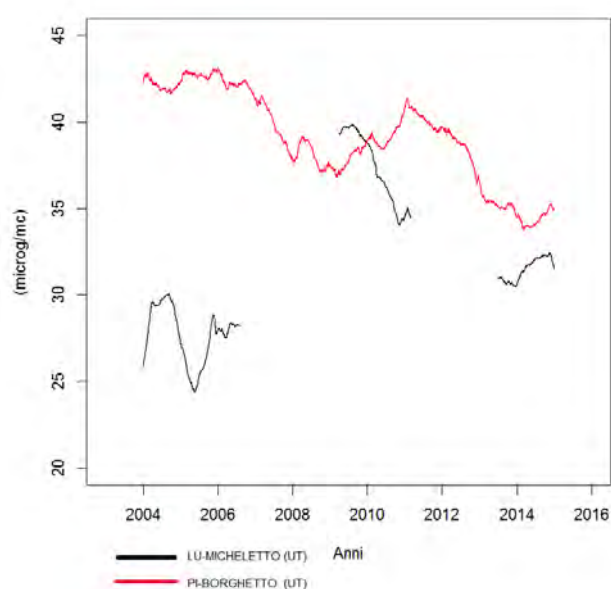
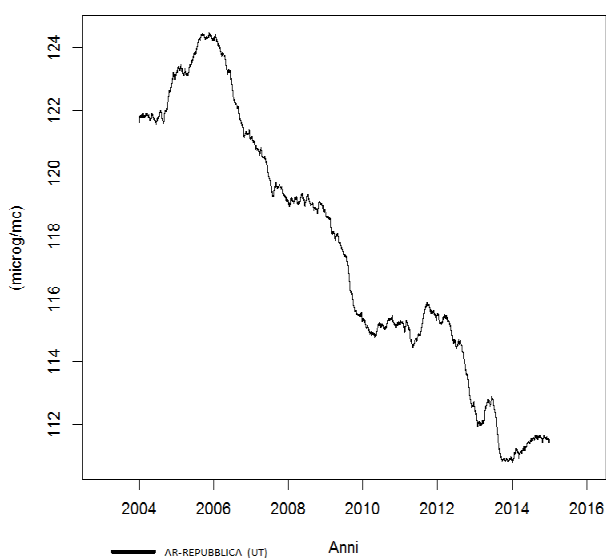


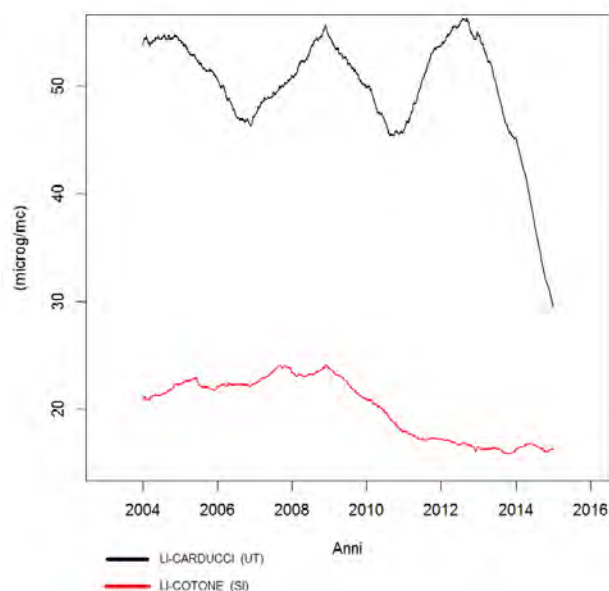
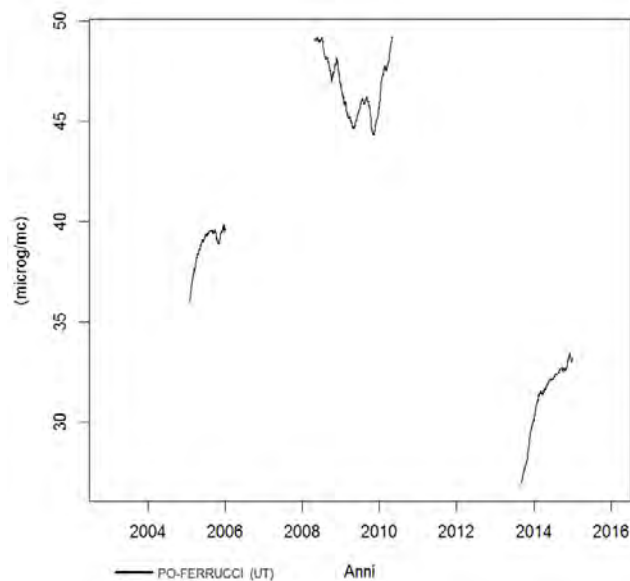
NO₂ - STAZIONI DI FONDO: RISULTATI TEST MANN-KENDALL DESTAGIONALIZZATO

ZONA	NOME STAZIONE	TIPOLOGIA STAZIONE	SLOPE	P-VALUE	TREND
VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	ACROPOLI	UF	0	0.45	NO TREND
COLLINARE/MONTANA	CASA STABBI	RF	-0.4	8.52e-12	DECRESCENTE
	POGGIBONSI	UF	0.2	0.50	NO TREND
VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESE	CARIGNANO	RF	-1	0.0001	DECRESCENTE
	CAPANNORI	UF	-1.4	2.62e-10	DECRESCENTE
	PASSI	UF	-0.2	0.02	DECRESCENTE
	S.C.COOP	SF/I	0.2	0.02	CRESCENTE
AGGLOMERATO	BASSI	UF	-1.7	1.35e-12	DECRESCENTE
	SCANDICCI	UF	-1.3	4.04e-16	DECRESCENTE
	SETTIGNANO	SF	-0.6	8.42e-15	DECRESCENTE
PRATO-PISTOIA	MONTALE	RF	-1	9.21e-21	DECRESCENTE
	SIGNORELLI	UF	-0.5	2.78e-09	DECRESCENTE
	ROMA	UF	-0.3	0.10	NO TREND
COSTIERA	MAREMMA	RF	0	0.12	NO TREND
	URSS	UF	-0.3	0.001	DECRESCENTE
	CAPPIELLO	UF	0.7	0.88	NO TREND
	COLOMBAROTTO	UF	-0.6	0.02	DECRESCENTE
	VIAREGGIO	UF	-2.7	1.39e-10	DECRESCENTE

L'andamento della serie storica dei livelli di concentrazione di biossido di azoto (NO₂) è di tipo decrescente per il 60% delle stazioni di fondo della rete regionale di monitoraggio; una stazione di tipo fondo presenta un trend crescente per gli anni considerati nell'analisi.

NO₂ - STAZIONI DI TIPO TRAFFICO/INDUSTRIALE: RISULTATI METODO 1





NO₂ - STAZIONI DI TIPO TRAFFICO/INDUSTRIALE: RISULTATI TEST MANN-KENDALL DESTAGIONALIZZATO

ZONA	NOME STAZIONE	TIPOLOGIA STAZIONE	SLOPE	P-VALUE	TREND
VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	REPUBBLICA	UT	-0.8	1.73e-13	DECRESCENTE
VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESE	MICHELETTO	UT	0	0.73	NO TREND
	BORGHETTO	UT	-0.8	1.47e-08	DECRESCENTE
AGGLOMERATO	MOSSE	UT	-2.6	1.59e-11	DECRESCENTE
	GRAMSCI	UT	-0.5	0.26	NO TREND
PRATO-PISTOIA	FERRUCCI	UT	-0.9	0.003	DECRESCENTE
COSTIERA	CARDUCCI	UT	-1	8.75e-07	DECRESCENTE
	COTONE	SI	-0.6	3.25e-11	DECRESCENTE

L'andamento della serie storica dei livelli di concentrazione di biossido di azoto (NO₂) in stazioni di tipo traffico/industriale è di tipo decrescente in quasi tutte le stazioni della rete regionale di monitoraggio (6 stazioni su 8); due stazioni non presentano un trend statisticamente significativo.

NO₂ - RISULTATI TEST MANN-KENDALL DESTAGIONALIZZATO PER ZONA

ZONA	SLOPE	P-VALUE	TREND
ZONA VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESI	-0.2	0.13	NO TREND
ZONA VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	-0.4	0.05	DECRESCENTE
ZONA COLLINARE MONTANA	-0.5	0.02	DECRESCENTE
AGGLOMERATO	-1	2.38e-06	DECRESCENTE
ZONA PRATO PISTOIA	-0.6	1.80e-05	DECRESCENTE
ZONA COSTIERA	-0.6	5.26e-05	DECRESCENTE

Come si può osservare dalla tabella precedente in tutte le zone, fatta eccezione per la zona del Valdarno pisano e della Piana lucchese per la quale non è possibile individuare un trend, il trend dei livelli di concentrazione in atmosfera del biossido di azoto è di tipo decrescente.

NO₂ - RISULTATI TEST MANN-KENDALL DESTAGIONALIZZATO PER TIPOLOGIA DI STAZIONE

ZONA	URBANA FONDO		
	SLOPE	P-VALUE	TREND
ZONA VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESI	-0.4	0.04	DECRESCENTE
ZONA VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	0	0.45	NO TREND
ZONA COLLINARE MONTANA	0.2	0.50	NO TREND
AGGLOMERATO	-1	0.0004	DECRESCENTE
ZONA PRATO PISTOIA	-0.4	0.005	DECRESCENTE
ZONA COSTIERA	-0.6	0.004	DECRESCENTE

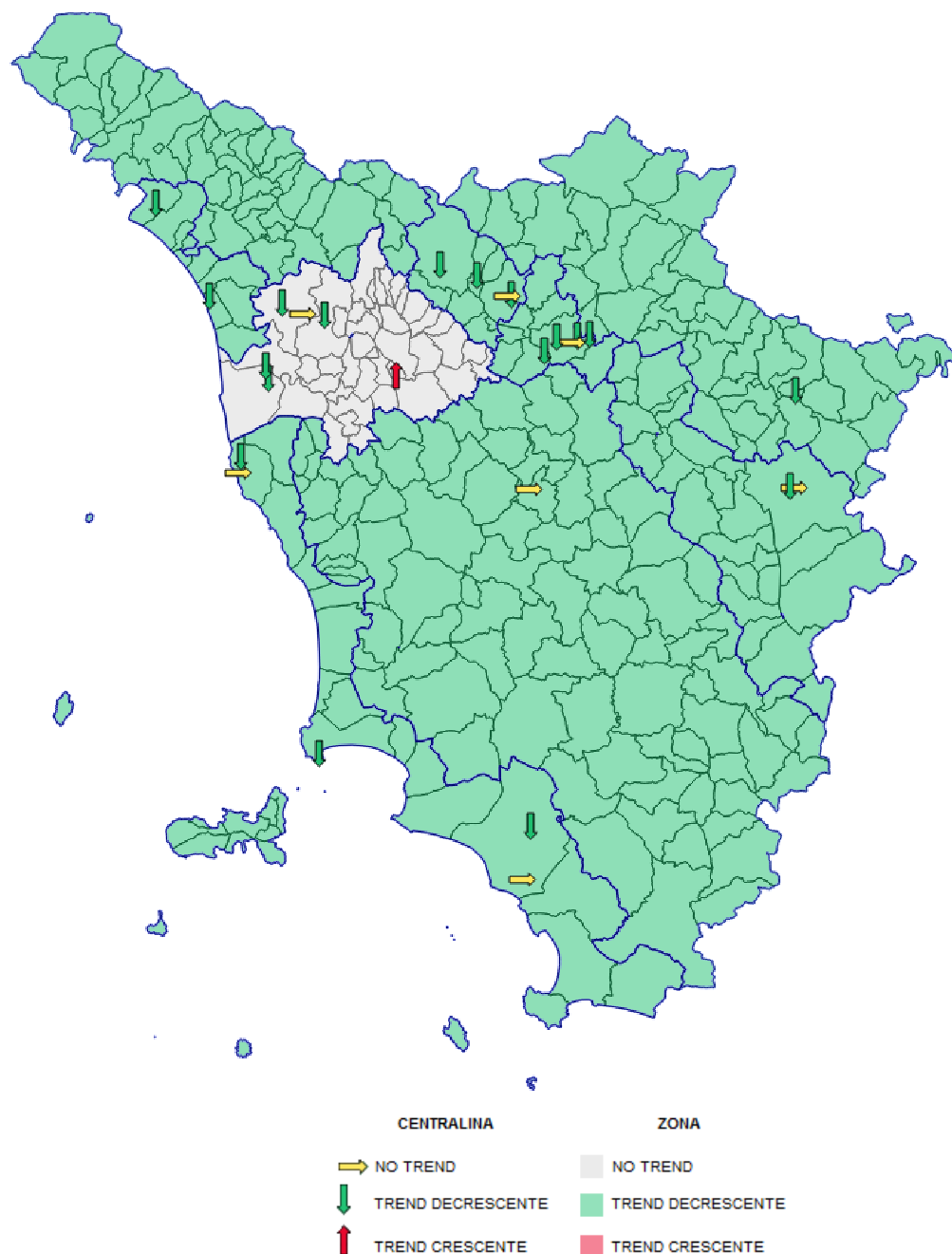
ZONA	RURALE/SUBURBANA FONDO		
	SLOPE	P-VALUE	TREND
ZONA VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESI	0.2	0.51	NO TREND
ZONA VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	-	-	-
ZONA COLLINARE MONTANA	-0.4	8.52e-12	DECRESCENTE
AGGLOMERATO	-0.7	8.42e-15	DECRESCENTE
ZONA PRATO PISTOIA	-1	9.20e-21	DECRESCENTE
ZONA COSTIERA	0	0.12	NO TREND

ZONA	URBANA TRAFFICO		
	SLOPE	P-VALUE	TREND
ZONA VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESI	-0.3	0.31	NO TREND
ZONA VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	-0.8	1.73e-13	DECRESCENTE
ZONA COLLINARE MONTANA	-	-	-
AGGLOMERATO	-1.1	0.074	NO TREND
ZONA PRATO PISTOIA	-0.9	0.003	DECRESCENTE
ZONA COSTIERA	-1	8.75e-07	DECRESCENTE

Per tutte le stazioni per cui è stato possibile individuare un risultato statisticamente significativo si può osservare un trend decrescente dei livelli di concentrazione in atmosfera di NO₂ per tutte le tipologie di stazioni e per tutte le zone.

Nella figura seguente si riporta il tipo di trend individuato in base alla direzione della freccia (la freccia rossa verso l'alto individua un trend crescente statisticamente significativo, quella verde verso il basso un trend decrescente statisticamente significativo). Nel caso di assenza di trend statisticamente significativo (no trend) la stazione sarà identificata con una freccia orizzontale di colore grigio.

Per ciascuna zona, invece, il colore verde indica un andamento decrescente statisticamente significativo, il colore grigio l'assenza di trend statisticamente significativo (no trend).



NO₂ 2003-2015. Risultati dell'analisi dei trend con il test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità. Distribuzione sul territorio regionale delle stazioni analizzate

OZONO (O₃)

Vengono di seguito riportati i risultati dell'applicazione alle serie storiche dei livelli di concentrazione in atmosfera dell'ozono del metodo 1 (grafici) e del test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità (tabelle).

Per quasi tutte le stazioni di monitoraggio (7 su 8) non è stato possibile escludere l'ipotesi nulla (assenza di trend) per il dato livello di confidenza (95%); una stazione presenta un trend crescente statisticamente significativo (GR-MAREMMA).

La maggior parte delle stazioni presentano serie storiche di lunghezza superiore agli 11 anni; come già evidenziato nella sezione introduttiva, in tali casi l'incertezza nella determinazione dell'esistenza di un trend statisticamente significativo è tale da poter apprezzare tendenze di riduzione o aumento molto piccole (dell'ordine di $0,3 \mu\text{g m}^{-3} \text{ y}^{-1}$).

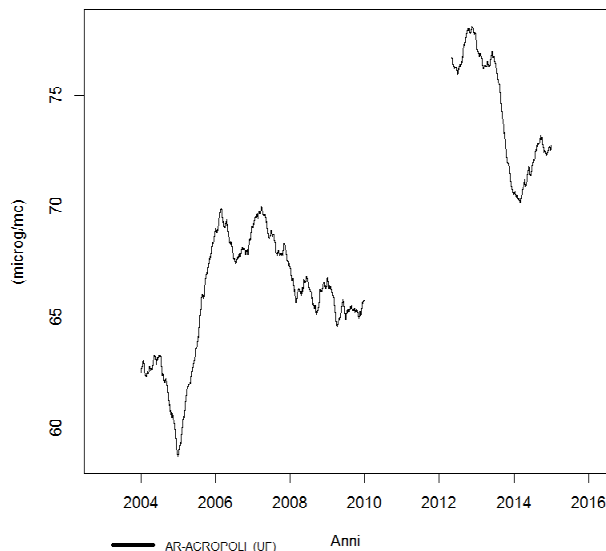
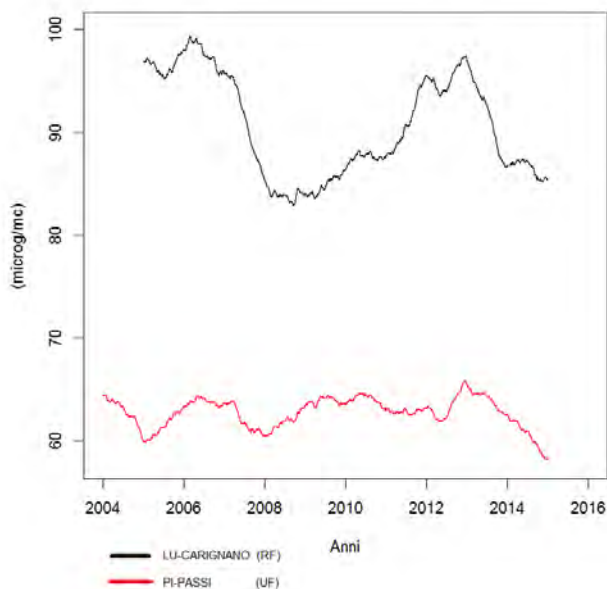
Fanno eccezione le stazioni di PT-Montale e GR-Maremma che presentano serie più brevi; in questi casi l'incertezza nella determinazione dell'esistenza di un trend statisticamente significativo è tale da poter apprezzare tendenze di riduzione o aumento superiori (dell'ordine di $1 \mu\text{g m}^{-3} \text{ y}^{-1}$).

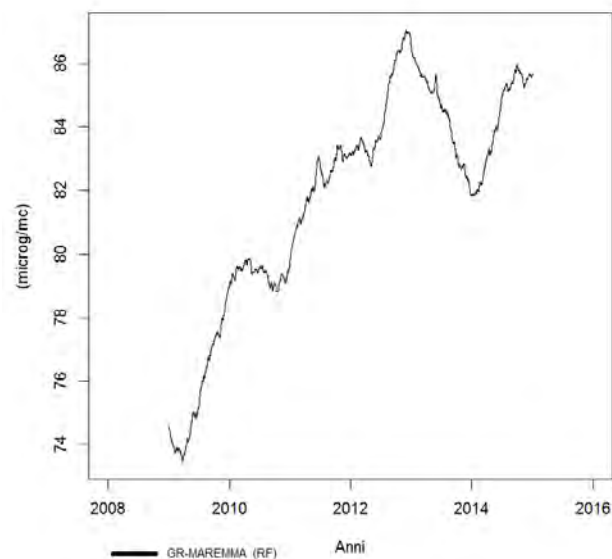
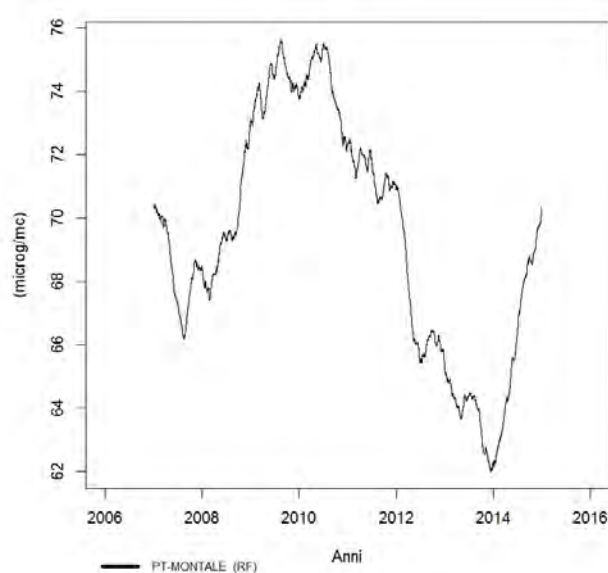
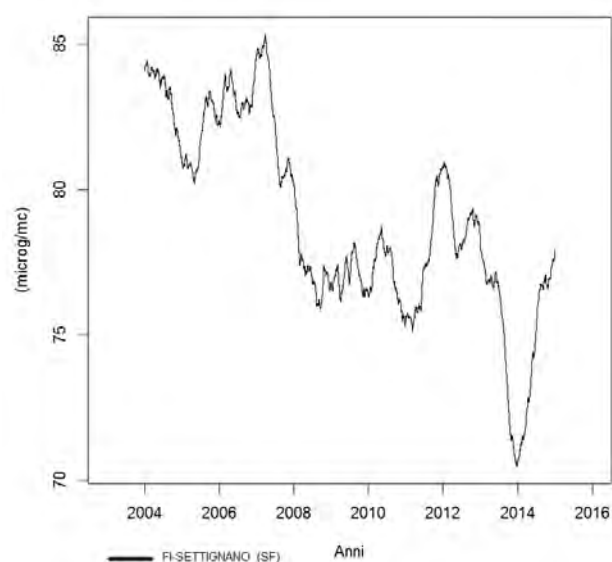
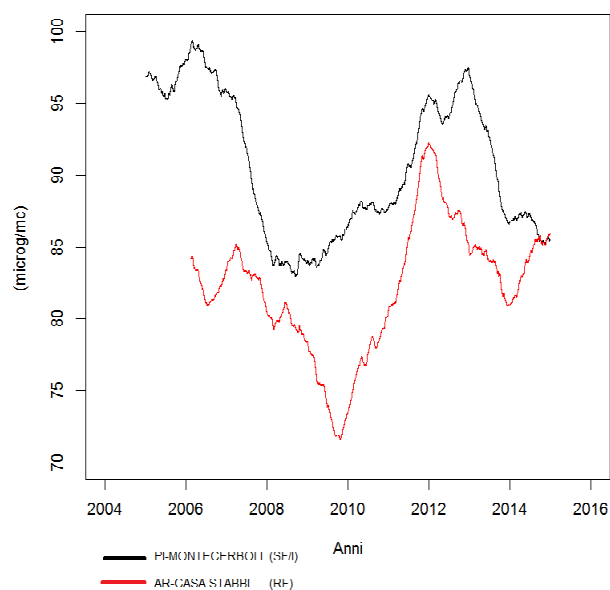
In generale, quindi, l'applicazione del test di Mann-Kendall destagionalizzato a tutte le stazioni della rete regionale ha evidenziato l'impossibilità di individuare, a livello regionale, un trend statisticamente significativo.

TIPOLOGIA STAZIONE	SLOPE	P-VALUE	TREND
RETE REGIONALE	-0.05	0.45	NO TREND

Di seguito vengono riportati i risultati per ciascuna stazione di monitoraggio ottenuti applicando il Metodo 1 e il test di Mann-Kendall destagionalizzato; vengono, inoltre, presentati i risultati del test di Mann-Kendall anche relativamente a ciascuna zona.

OZONO - RISULTATI METODO 1





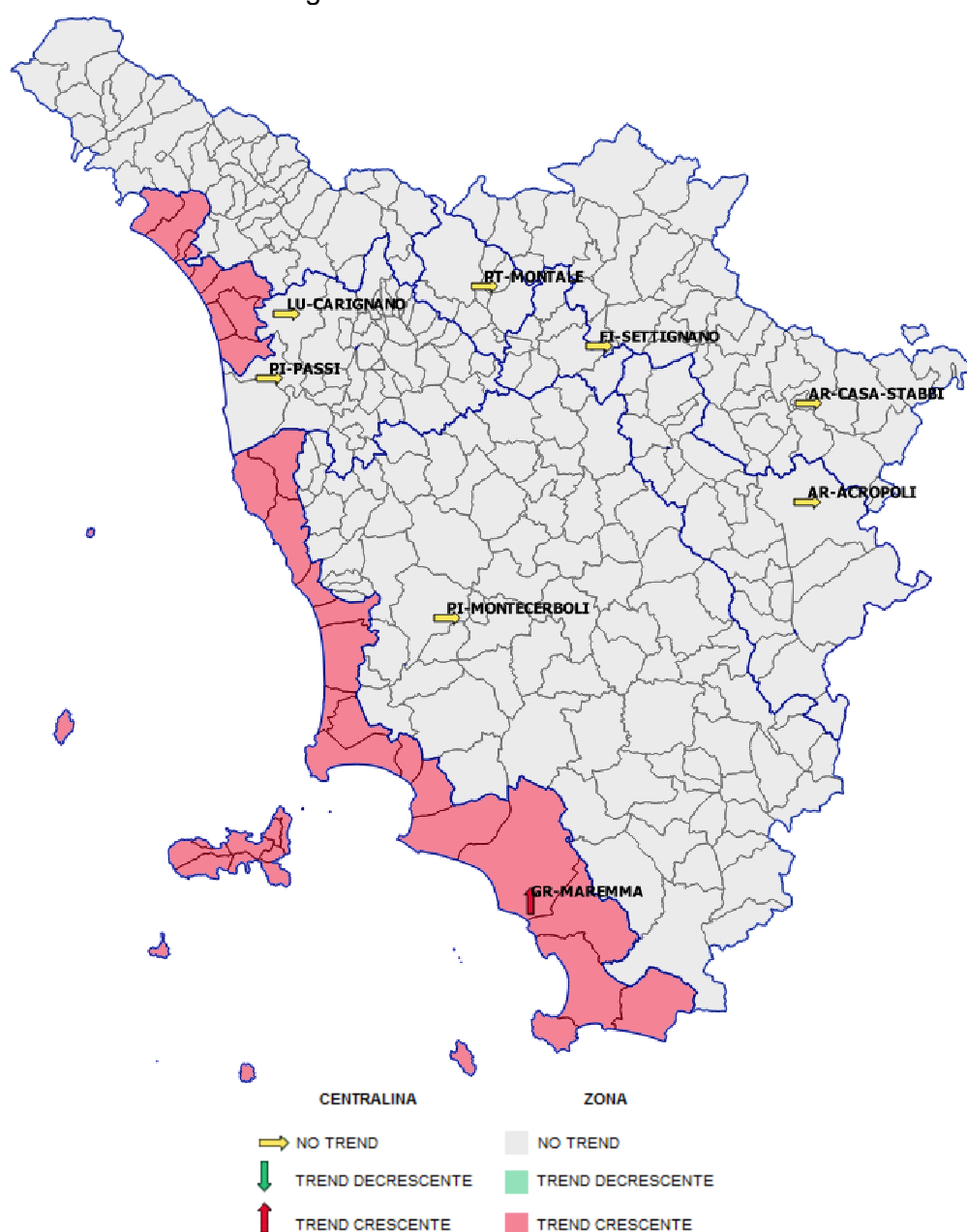
OZONO - RISULTATI TEST MANN-KENDALL DESTAGIONALIZZATO

ZONA	NOME STAZIONE	TIPOLOGIA STAZIONE	SLOPE	P-VALUE	TREND
VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESE	LU-CARIGNANO	RF	-0.08	0.78	NO TREND
	PI-PASSI	UF	-0.2	0.07	NO TREND
VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	AR-ACROPOLI	UT	0.2	0.12	NO TREND
COLLINARE/MONTANA	AR-CASA STABBI	RF	0.1	0.54	NO TREND
	PI-MONTECERBOLI	SF/I	-0.1	0.24	NO TREND
AGGLOMERATO	FI-SETTIGNANO	SF	-0.3	0.07	NO TREND
PRATO-PISTOIA	PT-MONTALE	RF	-0.3	0.45	NO TREND
COSTIERA	GR-MAREMMA	RF	0.7	0.005	CRESCENTE

OZONO - RISULTATI TEST MANN-KENDALL DESTAGIONALIZZATO PER ZONA

ZONA	SLOPE	P-VALUE	TREND
ZONA VALDARNO PISANO E PIANA LUCCHESE	-0.2	0.11	NO TREND
ZONA VALDARNO ARETINO E VALDICHIANA	0.2	0.12	NO TREND
ZONA COLLINARE MONTANA	0	0.86	NO TREND
AGGLOMERATO	-0.3	0.074	NO TREND
ZONA PRATO PISTOIA	-0.3	0.45	NO TREND
ZONA COSTIERA	0.7	0.005	CRESCENTE

Come atteso in base alle elaborazioni sui dati delle singole stazioni per tutte le zone, fatta eccezione per la zona Costiera, non è possibile individuare un trend dei livelli di concentrazione in atmosfera di ozono statisticamente significativo.



O₃ 2003-2015. Risultati dell'analisi dei trend con il test di Mann-Kendall corretto per la stagionalità. Distribuzione sul territorio regionale delle stazioni analizzate

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ann Hessa, Hari Iyera, William MalmbGardner, Linear trend analysis: a comparison of methods 2000, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 5211–5222
- [2] Anttila P, Tuovinen JP. Trends of primary and secondary pollutant concentrations in Finland in 1994-2007. *Atmospheric Environment*, 2010, (44), 30-41.
- [4] Cortes, D.R., Hites, R.A., “Detection of Statistically Significant Trends in Atmospheric Concentrations of Semivolatile Compound” *Env. Sci.Tec* 34/13 (2000), 2826-2829
- [4] Gupta, I., Kumar, R. “Trends of particulate matter in four cities in India”. *Atmospheric Environment*, 2006, (40), 2552–2566.
- [5] Hoogerbrugge R, Denier van der Gon HAC, Van Zanten MC, Matthijesen J. *Trends in particulate matter*, Bihlthoven, Netherlands research program on particulate matter, report 500099014 (2010).
- [6] European Environment Agency. “Air quality in Europe – 2012 Report”, EEA report 4/2012
- [7] Cattani, G., Di Menno di Bucchianico, A., Dina, D., Inglessis, M., Notaro, C., Settimo, G., Viviano, G., Marconi, A. “Evaluation of the temporal variation of air quality in Rome, Italy from 1999 to 2008”. *Ann Ist Super Sanità*, 2010, (46) 242-253.
- [8] G. Cattani, A. Bernetti, A.M. Caricchia, R. De Lauretis, S. De Marco, A. Di Menno di Bucchianico, A. Gaeta, G. Gandolfo, E. Taurino, Analisi dei trend dei principali inquinanti atmosferici in Italia 2003-2012, Rapporto 203/2014 (I.S.P.R.A.)
- [9] R Development Core Team (2015). “R: A language and environment for statistical computing”. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.Rproject.org>
- [10] Martuzzi, M., Mitis, F., Iavaone, I., Serinelli, M. “Impatto sanitario di PM10 e ozono in 13 città Italiane”. APAT, 2006.
- [11] Rappresentatività spaziale delle stazioni della rete di monitoraggio di qualità dell’aria Toscana ARPAT - LAMMA – Marzo 2015
http://servizi2.regione.toscana.it/aria/img/getfile_img1.php?id=24329
- [12] Hirsch, R.M., Slack, L.R., “A non parametric trend test for seasonal data with serial dependance” *Water Resources Research*, 1984 (20), 727-732.
- [13] Helsel, D.R. and Frans, L.M., (2006), The Regional Kendall test for trend. *Environmental Science and Technol.* 40 (13), p. 4066 - 4073.