

# **PROVINCIA DI PISA**

## **CAMPAGNA DI RILEVAMENTO CON MEZZO MOBILE 1**

presso

***Ex postazione fissa “Santa Croce Cerri”***

**24 luglio 2013 – 10 febbraio 2014**

**Area Vasta Toscana Costa – Settore “Centro  
Regionale per la Tutela della Qualità dell’Aria”**

**Regione Toscana**



## **PROVINCIA DI PISA**

### **RELAZIONE CAMPAGNA DI RILEVAMENTO CON MEZZO MOBILE 1**

Santa Croce sull'Arno (PI) – Ex postazione fissa “Cerri”  
24 luglio 2013 – 10 febbraio 2014

A cura di:

Bianca Patrizia Andreini

Settore “*Centro Regionale per la Tutela della Qualità dell’Aria*” (CRTQA)

ARPAT – Area Vasta “Toscana Costa”

Autori:

Dennis Dalle Mura, Roberto Fruzzetti

ARPAT – Settore “*Centro Regionale per la Tutela della Qualità dell’Aria*” - Pisa

Hanno collaborato:

Il laboratorio del CRTQA per l'attività di prova eseguita per la determinazione della concentrazione di PM10

**marzo 2014**

## Sintesi

*La presente campagna svolta con il laboratorio mobile della Provincia di Pisa dal 24 luglio 2013 al 10 febbraio 2014 (202 giorni solari) nella postazione di Santa Croce "Cerri", presso l'ex postazione fissa di monitoraggio, ha rilevato indicatori orari, che, per quanto attiene a CO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, rispettano ampiamente le soglie previste dalla normativa vigente in materia di qualità dell'aria (D.Lgs. 155/2010) per la protezione della salute umana. Anche per quanto riguarda il PM10, il valore limite giornaliero di 50 µg/m<sup>3</sup> è risultato sempre rispettato. Il monitoraggio del Benzene ha mostrato un indicatore di periodo al di sotto della metà del limite annuale di 5 µg/m<sup>3</sup>, nonostante la presenza di alcuni picchi orari al di sopra dei 20 µg/m<sup>3</sup>.*

*L'acido solfidrico (H<sub>2</sub>S) è sicuramente l'inquinante più caratterizzante: si evidenziano alcune criticità, con superamenti della soglia olfattiva di 7 µg/m<sup>3</sup> che si sono verificate per il 6,4% del tempo di misura, correlabili a probabile formazione di maleodoranze locali.*

*Sempre per l'H<sub>2</sub>S, sono stati registrati 28 valori superiori a 50 µg/m<sup>3</sup>, di cui 10 superiori a 100 µg/m<sup>3</sup>.*

## SOMMARIO

<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>5</b>
<b>2. DESCRIZIONE DEL SITO DI MISURA</b>	<b>6</b>
<b>3. IL LABORATORIO MOBILE</b>	<b>7</b>
<b>4. LIMITI NORMATIVI</b>	<b>8</b>
<b>5. RISULTATI</b>	<b>11</b>
5.1 STANDARDIZZAZIONE	11
5.2 VALORI DEGLI INDICATORI	11
5.2.1 Monossido di carbonio (CO)	12
5.2.2 Biossido di azoto (NO <sub>2</sub> )	13
5.2.3 Biossido di Zolfo (SO <sub>2</sub> )	14
5.2.4 Polveri (PM10)	15
5.2.5 Benzene e Toluene	19
5.2.6 Acido solfidrico (H <sub>2</sub> S)	22
<b>6. DATI METEOROLOGICI</b>	<b>28</b>
<b>CONCLUSIONI</b>	<b>33</b>

## 1. INTRODUZIONE

Le campagne di misura condotte con il Laboratorio Mobile possono assumere una duplice funzione a seconda della zona di collocazione:

- Forniscono dati integrativi della rete di monitoraggio della Qualità dell'Aria ;
- Definiscono situazioni ambientali non ancora sottoposte ad indagini che su tempi lunghi potrebbero determinare un superamento degli standard di Q.A. a causa di fattori locali (incidenza di industrie, alti flussi di traffico, condizioni meteoclimatiche sfavorevoli, etc.)

Il processo di monitoraggio della qualità dell'aria è inserito nel sistema di gestione per la qualità di ARPAT mediante il documento di processo DP SGQ.099.016 "Monitoraggio della qualità dell'aria mediante reti di rilevamento". Tale sistema di gestione di ARPAT è certificato dal CERMET con registrazione n° 3198-A secondo le UNI EN ISO 9001:2008. Pertanto, tutti i dati misurati dal laboratorio mobile sono stati acquisiti, elaborati e validati secondo le procedure disciplinate dal suddetto documento.

## 2. DESCRIZIONE DEL SITO DI MISURA

Il sito in cui sono state condotte le misure si trova in corrispondenza della ex-postazione fissa di misura di qualità dell'aria di PI-Santa Croce-Cerri: la tipologia è quindi "rurale-industriale".

Le coordinate geografiche Gauss-Boaga del punto di monitoraggio sono: EGB 1641924; NGB 4843273.

**Figura 2.1** Mappa con indicazione del sito di misura e delle postazioni di confronto



**Figure 2.2 e 2.3** Immagini del mezzo mobile posizionato presso il sito di Santa Croce "Cerri"



**Area Vasta ARPAT Toscana Costa**

via Marradi, 114 - 57126 Livorno

tel. 055.32061, fax 055.5305615 - p.iva 04686190481

www.arpat.toscana.it - urp@arpat.toscana.it - PEC: arpat.protocollo@postacert.toscana.it

### 3. IL LABORATORIO MOBILE

Per le misure di Qualità dell'Aria realizzate in questa campagna il Settore CRTQA ha utilizzato la stazione mobile di Q.A. di proprietà della Provincia di Pisa.

Nella tabella 3.1 è fornita una descrizione degli inquinanti monitorati dal laboratorio:

**Tabella 3.1** – Inquinanti monitorati.

CO	NO <sub>x</sub>	PM <sub>10</sub>	SO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	Benzene
x	x	x	x	x

CO = monossido di carbonio

NO<sub>x</sub> = ossidi di azoto totali, ovvero monossido di azoto (NO) e biossido di azoto (NO<sub>2</sub>)

SO<sub>2</sub> = biossido di zolfo

PM10 = polveri con diametro aerodinamico inferiore a 10 micrometri

H<sub>2</sub>S = acido solfidrico

Di seguito in tabella sono elencati gli strumenti presenti all'interno del mezzo mobile e le relative caratteristiche tecniche:

**Tabella 3.2** – Caratteristiche tecniche degli strumenti installati

Inquinante	Marca modello	Principio di misura (Metodo ufficiale)	Limite Rilevabilità	Precisione
SO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	API 101 A	Fluorescenza pulsata (UNI EN 14212:2012)	2,6 µg/m <sup>3</sup> (come SO <sub>2</sub> )	Al 20% del campo di misura ≤ 1,6 µg/m <sup>3</sup> All'80% del campo di misura ≤ 6 µg/m <sup>3</sup>
NO <sub>x</sub>	API 200A	Chemiluminescenza (UNI EN 14211:2012)	0,7 µg/m <sup>3</sup>	0,5% della lettura
CO	API 300	Assorbimento Radiazione IR (UNI EN 14626:2012)	0,06 mg/m <sup>3</sup>	0,1 mg/m <sup>3</sup>
PM10	TCR TECORA Sentinel	Campionamento gravimetrico su membrane filtranti (UNI EN 12341:2001)	---	---
Benzene	CHROMPACK CP7001	Ionizzazione di fiamma	0,1 µg/m <sup>3</sup>	± 2%



## 4. LIMITI NORMATIVI

I valori limite che esprimono gli indicatori di qualità dell'aria sono stati definiti dalla Comunità Europea (Direttiva 2008/50/CE) e sono stati recepiti dallo Stato italiano con il D.Lgs. n° 155 del 13 agosto 2010 e s.m.i.

**Tabella 4.1** MONOSSIDO DI CARBONIO – normativa e limiti  
(paragrafo 1 allegato XI D.Lgs 155/2010 - punto B Allegato XI Direttiva 2008/50/CE )

	Periodo di mediazione	Valore limite
Valore limite per la protezione della salute umana.	<b>Media massima giornaliera su 8 ore</b>	10 mg/m <sup>3</sup>

**Tabella 4.2** BIOSSIDO DI AZOTO – normativa e limiti  
(paragrafo 1 allegato XI D.Lgs. 155/2010 e paragrafo 1 allegato XII D.Lgs. 155/2010 – punto B Allegato XI, punto A Allegato XII ed Allegato XIII Direttiva 2008/50/CE)

	Periodo di mediazione	Valore limite
Valore limite orario per la protezione della salute umana.	<b>1 ora</b>	200 µg/m <sup>3</sup> NO <sub>2</sub> da non superare più di 18 volte per l'anno civile.
Valore limite annuale per la protezione della salute umana	<b>Anno civile</b>	40 µg/m <sup>3</sup> NO <sub>2</sub>
Soglia di allarme	<b>Anno civile Superamento di 3 ore consecutive</b>	400 µg/m <sup>3</sup> NO <sub>2</sub>



**Tabella 4.3** BLOSSIDO DI ZOLFO – normativa e limiti  
(paragrafi 1, 3 allegato XI D.Lgs. 155/2010 e paragrafo 1 allegato XII D.Lgs. 155/2010 - punto B Allegato XI, punto A Allegato XII ed Allegato XIII Direttiva 2008/50/CE)

	<b>Periodo di mediazione</b>	<b>Valore limite</b>
Valore limite orario per la protezione della salute umana.	<b>1 ora</b>	350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 24 volte per l'anno civile.
Valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana	<b>24 ore</b>	125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ da non superare più di 3 volte per anno civile
Livello critico per la protezione della vegetazione	<b>Anno civile</b>	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Livello critico per la protezione della vegetazione	<b>Livello critico invernale (1 ottobre – 31 marzo)</b>	20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Soglia di allarme	<b>Anno civile Superamento di 3 ore consecutive</b>	500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

**Tabella 4.4** MATERIALE PARTICOLATO PM10 – normativa e limiti  
(paragrafo 1 allegato XI D.Lgs. 155/2010 - punto B Allegato XI Direttiva 2008/50/CE)

	<b>Periodo di mediazione</b>	<b>Valori limite</b>
Valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana	<b>24 ore</b>	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10 da non superare più di 35 volte per anno civile
Valore limite annuale per la protezione della salute umana	<b>Anno civile</b>	40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ PM10

**Tabella 4.5 BENZENE – normativa e limiti**

(paragrafo 1 allegato XI D.Lgs. 155/2010 - punto B Allegato XI Direttiva 2008/50/CE - DM 60/02)

	<b>Periodo di mediazione</b>	<b>Valore limite</b>
Valore limite per la protezione della salute umana.	<b>Anno civile</b>	5 µg/m <sup>3</sup>

Nonostante la normativa vigente non preveda prescrizioni per il parametro H<sub>2</sub>S, in tabella 4.6 sono riportate le soglie indicate dall'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS).

**Tabella 4.5 ACIDO SOLFIDRICO – soglie dell'OMS (o WHO) <sup>(1)</sup>**

<b>Tipologia di soglia</b>	<b>Periodo di mediazione</b>	<b>Valore</b>
Soglia per inquinamento olfattivo	<b>Mezz'ora</b>	7 µg/m <sup>3</sup>
Soglia per la tutela sanitaria	<b>24 ore</b>	150 µg/m <sup>3</sup>

(1) WHO Air Quality guidelines for Europe, 2<sup>a</sup> edizione. Anno 2000

## 5. RISULTATI

L'indagine è stata svolta nel Comune di Santa Croce sull'Arno presso l'ex sito di monitoraggio di Santa Croce "Cerri (Via I maggio) per il seguente periodo di osservazione:

24 luglio 2013 – 10 febbraio 2014 (202 giorni)

Il monitoraggio delle polveri PM10 è iniziato il 24 luglio e si è protratto fino all'08/10/2013.

### 5.1 Standardizzazione

Tutti i valori di concentrazione espressi in unità di massa ( $\mu\text{g}$  o  $\text{mg}$  per metro cubo d'aria ( $\text{m}^3$ )) sono riferiti ad una pressione di 101,3 kPa ed alla temperatura di 20° C (293 K), ad esclusione del materiale particolato PM10, il cui volume di campionamento si riferisce alle condizioni ambiente in termini di temperatura e di pressione atmosferica alla data delle misurazioni.

### 5.2 Valori degli indicatori

Di seguito sono presi in considerazione i singoli inquinanti per ognuno dei quali sono riportati gli indici sintetici relativi al periodo di monitoraggio, nonché i corrispondenti limiti di riferimento previsti dalla normativa vigente in materia di Qualità dell'Aria (D.Lgs. 155/2010 e s.m.i.).

Si sottolinea che i dati acquisiti nel corso delle campagne condotte con il laboratorio mobile non permettono di effettuare una trattazione in termini statistici, secondo quanto previsto dalla normativa per la qualità dell'aria, pertanto forniscono un quadro, limitato temporalmente, della situazione di inquinamento atmosferico relativa al sito in esame. Il monitoraggio è stato effettuato su tre stagioni (non effettuato in primavera) per cui il confronto con i limiti normativi non segue le indicazioni previste dal D.lgs. 155/10.

I dati di  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  non sono utilizzabili per il confronto con i limiti di legge dato che non soddisfano la raccolta minima dei dati sull'ora. L'analizzatore relativo, infatti, il Teledyne API 101A, effettua a intervalli misure ottenute, nello stesso periodo, presso la stazione di Rete Regionale denominata PI-Santa Croce di circa 15 minuti, misure singole di  $\text{SO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Per cui le valutazioni di questi inquinanti hanno carattere solo indicativo.

Per completezza, ove possibile, è stato introdotto un confronto con le misure ottenute, nello stesso periodo, presso la stazione di Rete Regionale denominata PI-Santa Croce-Coop, che si trova a circa 2,4 km in linea d'aria in direzione Sud-Est, nell'abitato di Santa Croce sull'Arno.

Il segno “ - “ presente in alcune tabelle riassuntive indica l'assenza di un limite di riferimento relativo alla normativa vigente.

### 5.2.1 Monossido di carbonio (CO)

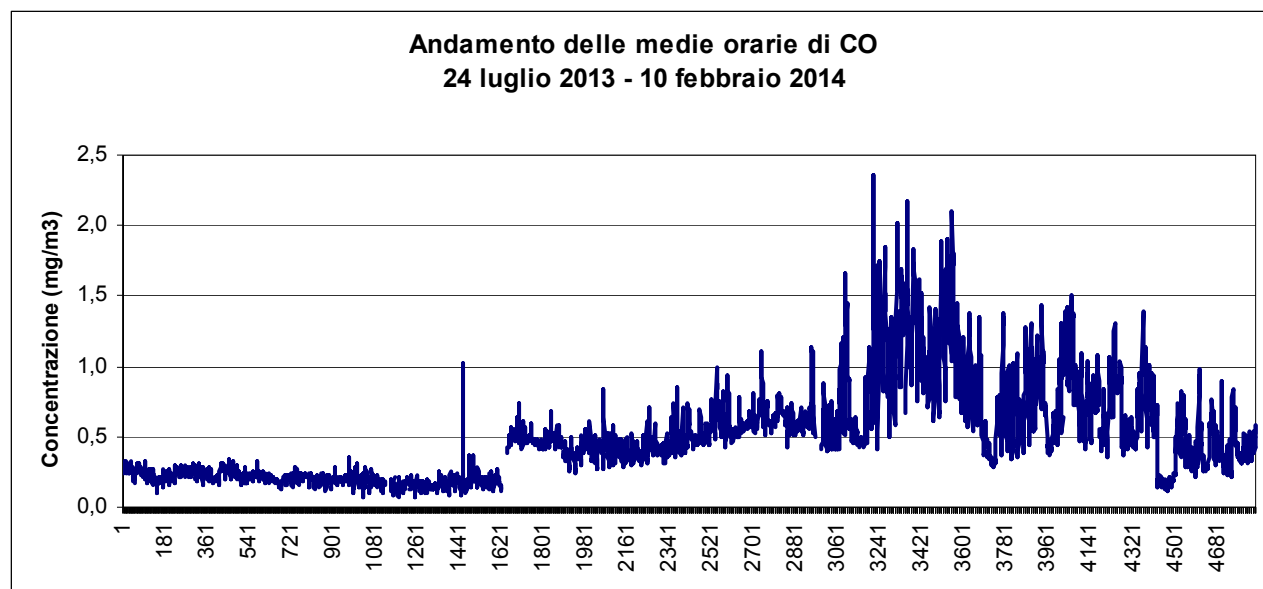
Tabella 5.2.1 – Dati di CO

	Limiti di riferimento	Valori Misurati
Dati validi (medie orarie); n°		4788 (99% sul periodo)
Max. concentrazione oraria rilevata nel periodo (mg/m <sup>3</sup> )	-	2,4 (04/12 ore 20)
Media delle concentrazioni orarie (mg/m <sup>3</sup> )	-	0,5
Max. media mobile di 8 h > 10 mg/m <sup>3</sup> N°/anno superamenti consentiti	0	1,7 mg/m <sup>3</sup> (12/12 ore 03) (superamenti: 0)

I dati relativi alla campagna di misura in esame non aggiungono nuovi elementi di valutazione in merito a questo inquinante che da molto tempo è divenuto scarsamente caratterizzante anche per siti di misura ad alta incidenza di traffico veicolare.

Dal Grafico 5.2.1 si osserva il tipico aumento dei livelli di concentrazione di CO nel periodo autunno-inverno rispetto a quanto rilevato in estate.

Grafico 5.2.1- Andamento delle medie orarie di Monossido di Carbonio nel periodo di misura



**Area Vasta ARPAT Toscana Costa**

via Marradi, 114 - 57126 Livorno

tel. 055.32061, fax 055.5305615 - p.iva 04686190481

www.arpat.toscana.it - urp@arpat.toscana.it - PEC: arpat.protocollo@postacert.toscana.it

## 5.2.2 Biossido di azoto (NO<sub>2</sub>)

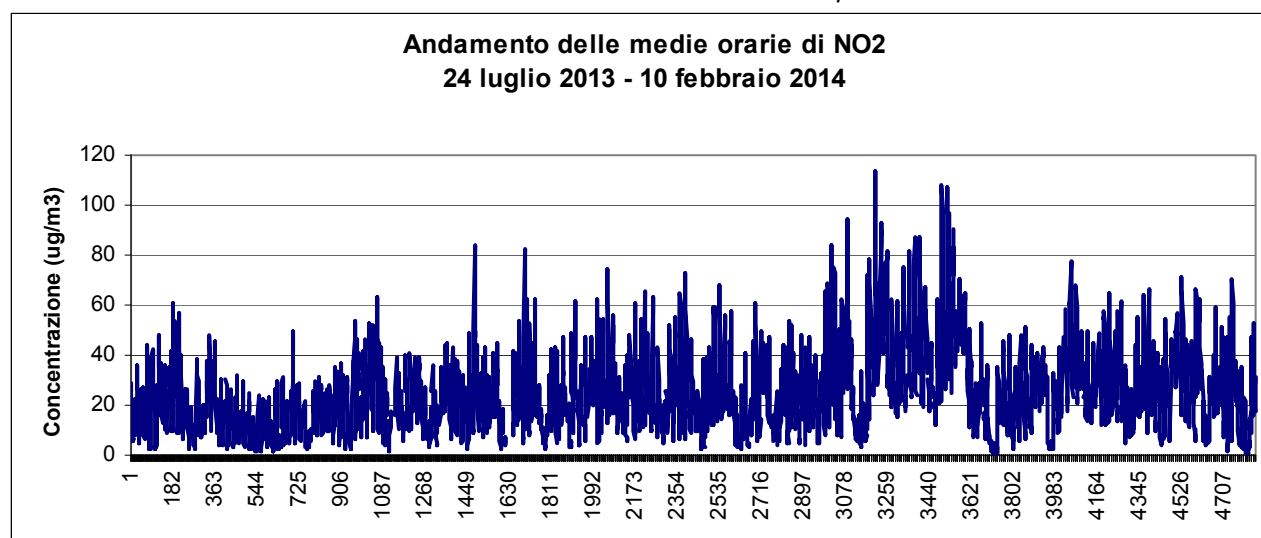
Tabella 5.2.2 – Dati di NO<sub>2</sub>

	Limiti di riferimento	Valori Misurati 2013	PI-Santa Croce-Coop
Dati validi (medie orarie); n°		4558 (94% sul periodo)	4620
Valore orario > 200 µg/m <sup>3</sup> N°/anno superamenti consentiti	18	0	0
Media delle concentrazioni orarie (µg/m <sup>3</sup> )	40 media annua	24	30
Max. valore orario rilevato nel periodo (µg/m <sup>3</sup> )	-	113 (04/12 ore 19)	191 (16/12 ore 19)

Dal Grafico 5.2.2, si nota che per la quasi totalità del periodo di misura, i valori orari di concentrazione di Biossido di Azoto si attestano al di sotto del 50% del valore limite di legge.

Dalla Tabella 5.2.2 si possono riscontrare valori inferiori degli indicatori di periodo rispetto alle misure di Santa Croce “Coop”.

Grafico 5.2.2 – Andamento delle medie orarie di Biossido di Azoto nel periodo di misura



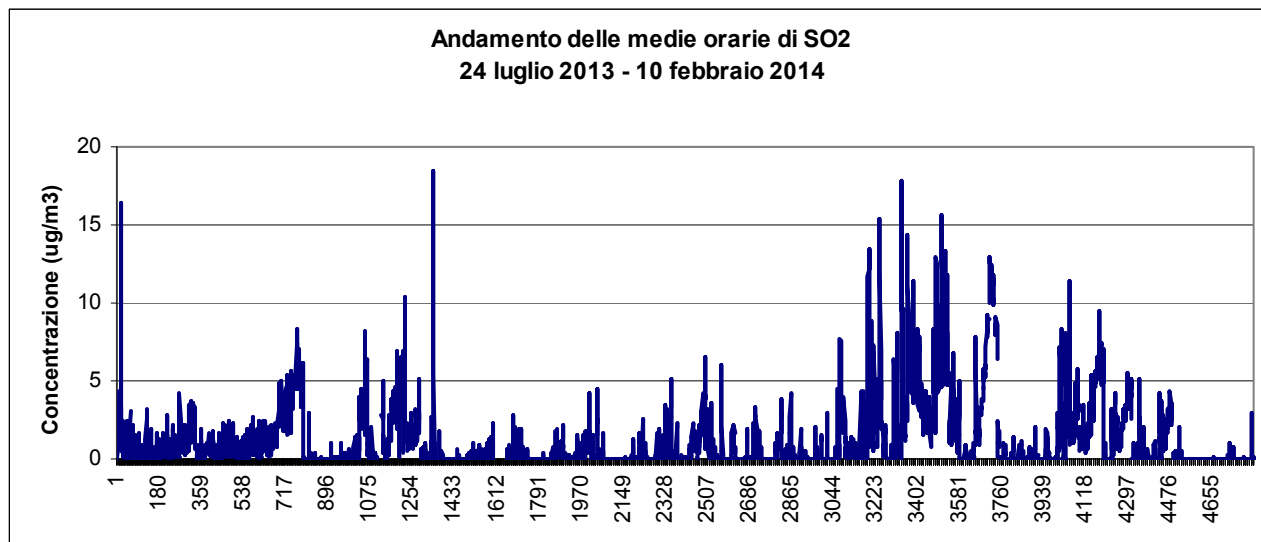
### 5.2.3 Biossido di Zolfo (SO<sub>2</sub>)

Tabella 5.2.3 – Dati di SO<sub>2</sub>

	Limiti di riferimento	Valori Misurati
Dati validi (medie orarie); n°		4515 (91% sul periodo)
Valore orario > 350 µg/m <sup>3</sup> N°/anno superamenti consentiti	24	0
Massimo valore orario rilevato nel periodo µg/m <sup>3</sup>	-	19 (18/09 ore 20)
Valore giornaliero > 125 µg/m <sup>3</sup> N°/anno superamenti consentiti	3	0
Massimo media giornaliera rilevata nel periodo µg/m <sup>3</sup>	-	11 (26/12)

I valori limite previsti dal D.Lgs.155/10 per la protezione della salute umana, intesi come 350 µg/m<sup>3</sup> con tempo di mediazione di 1 ora, da non superare più di 24 volte per anno civile, e 125 µg/m<sup>3</sup>, con tempo di mediazione di 24 ore, da non superare più di 3 volte per anno civile, risultano ampiamente rispettati. Gli stessi valori massimi riportati in tabella, orario e della media giornaliera, estremamente contenuti rispetto a 350 µg/m<sup>3</sup> e 125 µg/m<sup>3</sup>, confermano che nel periodo di indagine non si sono verificati episodi acuti rilevanti di inquinamento da biossido di zolfo.

Grafico 5.2.3 – Andamento delle medie orarie di Biossido di Zolfo nel periodo di misura



## 5.2.4 Polveri (PM10)

Le polveri PM10 sono state campionate secondo il metodo ufficiale gravimetrico (secondo la normativa tecnica UNI EN 12341:2001) in un intervallo di tempo compreso nel periodo totale della campagna di misure e sono qui sotto illustrate. Il periodo delle misure per questo tipo di inquinante va dal 24 luglio all'8 ottobre compresi, con un intervallo di tempo di circa un mese tra il secondo e il terzo periodo di misure.

*Tabella 5.2.4.a - Dati di PM10 – 1° periodo: 24 luglio - 3 agosto 2013*

	Limiti di riferimento	Valori Misurati MM1 Pisa	PI-Santa Croce - Coop
Dati validi (medie giornaliere); n°		11 su 11	11 su 11
Media delle medie giornaliere ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	40 media annua	22	24
Valore giornaliero > 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ N°/anno superamenti consentiti	35	0	0
Massima media giornaliera rilevata nel periodo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	-	27 (24/07)	35 (24/07)

*Tabella 5.2.4.b - Dati di PM10 – 2° periodo: 7 – 21 agosto 2013*

	Limiti di riferimento	Valori Misurati MM1 Pisa	PI-Santa Croce - Coop
Dati validi (medie giornaliere); n°		15 su 15	15 su 15
Media delle medie giornaliere ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	40 media annua	14	17
Valore giornaliero > 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ N°/anno superamenti consentiti	35	0	0
Massima media giornaliera rilevata nel periodo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	-	24 (08/08)	29 (08/08)



*Tabella 5.2.4.c - Dati di PM10 – 3° periodo: 24 settembre – 8 ottobre 2013*

	Limiti di riferimento	Valori Misurati MM1 Pisa	PI-Santa Croce - Coop
Dati validi (medie giornaliere); n°		13 su 15	14 su 15
Media delle medie giornaliere ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	40 media annua	18	18
Valore giornaliero > 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ N°/anno superamenti consentiti	35	0	0
Massima media giornaliera rilevata nel periodo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	-	25 (27/09)	29 (27/09)

In effetti, già da un'analisi degli indicatori sul periodo delle misure, si rileva una buona coerenza tra le medie giornaliere di PM10 misurate con il metodo ufficiale gravimetrico nel sito in esame e quelle misurate, nello stesso arco di tempo, con metodo automatico nella centralina sopra citata.

Il valore limite giornaliero, pari a 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , non è mai stato raggiunto in quanto il valore massimo registrato (27  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) si colloca ben al di sotto dal suddetto limite.

Riportiamo di seguito la tabella e il grafico che sintetizzano le medie giornaliere misurate presso il sito in esame e il confronto con PI-Santa Croce "Coop":



**ARPAT**  
 Agenzia regionale  
 per la protezione ambientale  
 della Toscana

Tabella 5.2.4.d- Medie giornaliere PM10 misurate: confronto con PI-Santa Croce "Coop"

Data	MM1 PISA	SANTA_CROCE_COOP
24/07/2013	27	35
25/07/2013	26	33
26/07/2013	26	30
27/07/2013	25	22
28/07/2013	21	23
29/07/2013	26	30
30/07/2013	18	21
31/07/2013	16	12
01/08/2013	19	15
02/08/2013	19	17
03/08/2013	19	22
07/08/2013	17	25
08/08/2013	24	29
09/08/2013	13	16
10/08/2013	12	17
11/08/2013	12	15
12/08/2013	15	21
13/08/2013	16	11
14/08/2013	14	17
15/08/2013	10	10
16/08/2013	12	14
17/08/2013	13	21
18/08/2013	15	15
19/08/2013	16	19
20/08/2013	7	7
21/08/2013	8	11
24/09/2013	23	28
25/09/2013	22	24
26/09/2013	20	21
27/09/2013	25	29
28/09/2013	24	27
29/09/2013		13
30/09/2013		10
01/10/2013	14	17
02/10/2013	19	16
03/10/2013	18	
04/10/2013	21	20
05/10/2013	10	15
06/10/2013	7	3
07/10/2013	12	15
08/10/2013	17	17

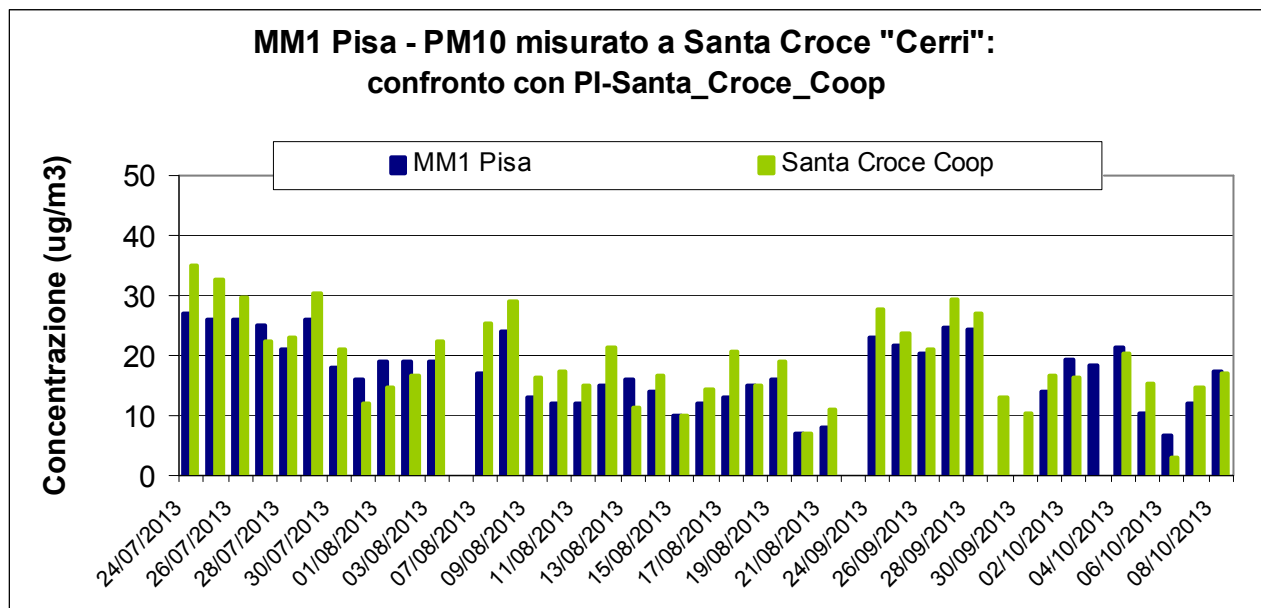
**Area Vasta ARPAT Toscana Costa**

via Marradi, 114 - 57126 Livorno

tel. 055.32061, fax 055.5305615 - p.iva 04686190481

www.arpat.toscana.it - urp@arpat.toscana.it - PEC: arpat.protocollo@postacert.toscana.it

Grafico 5.2.4 – Concentrazione delle medie giornaliere di PM10 – confronto con PI-Santa Croce “Coop”



Come da Tabella 5.2.4.d e da Grafico 5.2.4, dal confronto con le concentrazioni medie giornaliere misurate nella stazione di monitoraggio di PI-Santa Croce “Coop” si rileva che, mediamente, i valori registrati con metodo automatico in questo sito sono superiori del 12% circa rispetto ai valori misurati con metodo gravimetrico nel sito di “Cerri”. Lo scostamento medio sui tre periodi, fa registrare valori molto contenuti: 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  per i valori di scostamento presi con segno, 3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  per gli scostamenti giornalieri presi in valore assoluto.

Non si rilevano superamenti del valore limite giornaliero nel periodo.

## 5.2.5 Benzene e Toluene

Tabella 5.2.5 – Dati di Benzene

	Limiti di riferimento	Valori Misurati
Dati validi (medie orarie); n°		3364 (69% sul periodo)
Valore medio orario del periodo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	<b>5</b> <b>media annua</b>	2,1

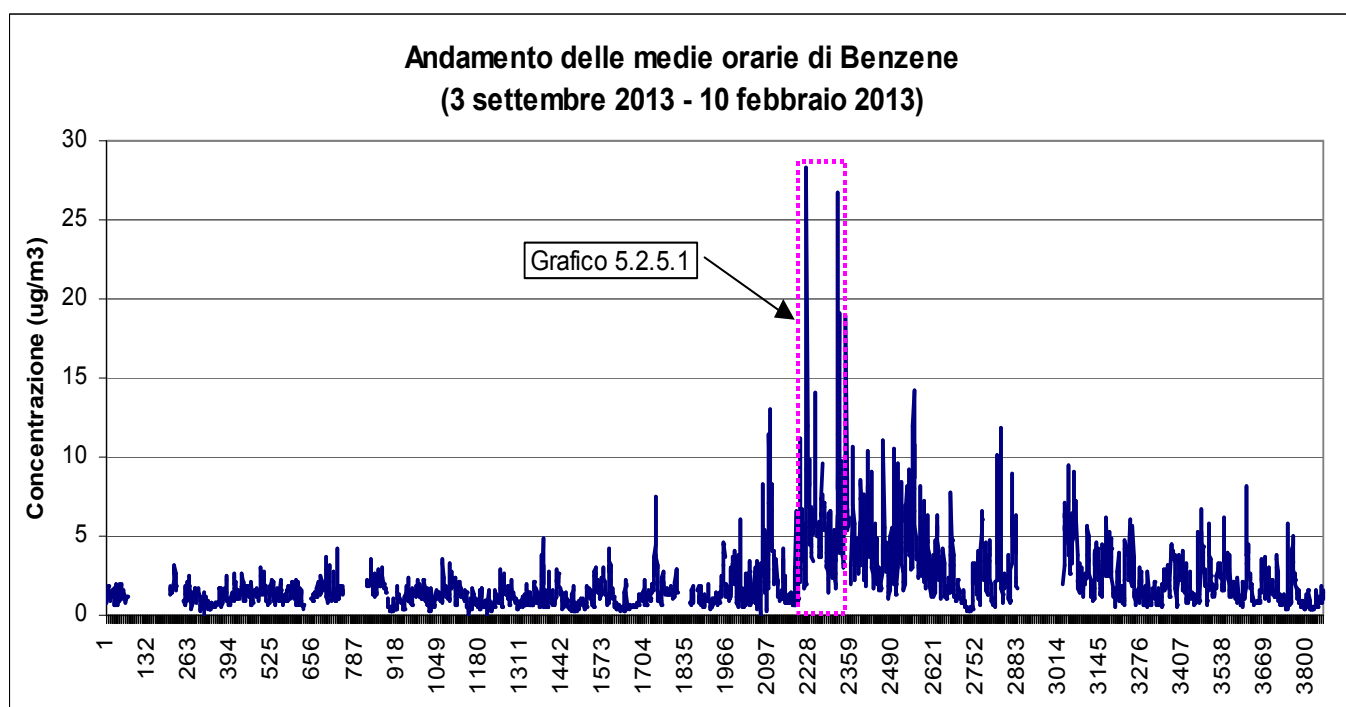
Occorre precisare che i valori misurati sono puramente indicativi in quanto la misurazione è stata effettuata con strumentazione costruita antecedentemente all'entrata in vigore delle norme tecniche di riferimento e pertanto non completamente conforme alle specifiche previste.

Inoltre, va detto che le misure di Benzene sono risultate valide solo a partire dagli inizi di settembre.

Il risultato ottenuto, come valore medio orario mediato sull'intero periodo di misure, è di  $2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , inferiore al 50% del valore limite di legge ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Da notare nel Grafico 5.2.5 che nel periodo autunnale sono presenti valori orari di concentrazione al di sopra dei  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (il 7,2% dei dati validi) con alcune punte orarie superiori a  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (massimo valore orario  $28,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , registrato il 4 dicembre alle ore 20) e massima media giornaliera  $6,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (il 9 dicembre). Nel Grafico 5.2.5.1 viene preso in esame il periodo in cui i picchi di Benzene hanno superato la soglia dei  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (periodo 4 - 9 dicembre).

Grafico 5.2.5 – Andamento delle medie orarie di Benzene nel periodo di misura

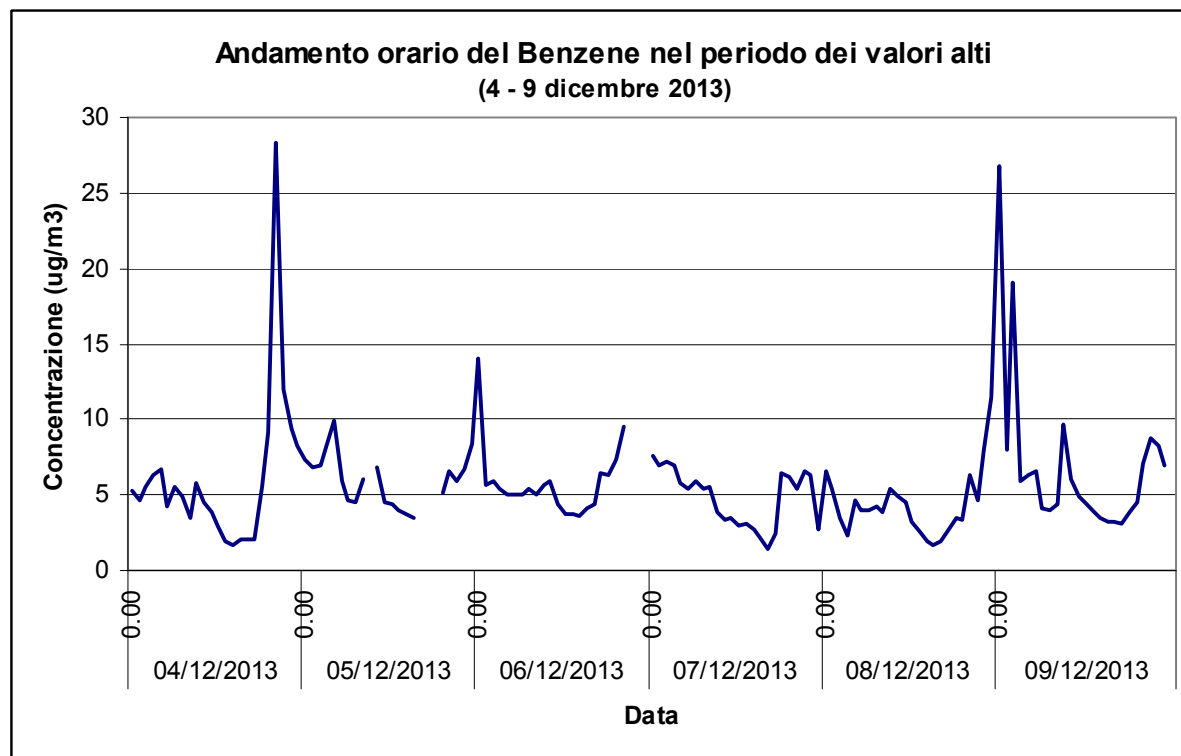


Via Marradi, 114 - 57126 Livorno

tel. 055.32061, fax 055.5305615 - p.iva 04686190481

www.arpat.toscana.it - urp@arpat.toscana.it - PEC: arpat.protocollo@postacert.toscana.it

Grafico 5.2.5.1 – Andamento delle medie orarie di Benzene nel periodo di rilevazione dei picchi



Per avere un'idea di come si caratterizzano le concentrazioni orarie misurate nel periodo della campagna utile è stata compilata la tabella sottostante, che ci dà alcune informazioni statistiche sulla distribuzione delle misure orarie di questo inquinante.

Tabella 5.2.5.1 – Indicatori della distribuzione delle concentrazioni di Benzene misurate:

N.datì orari validi	3364
Media (ug/m3)	2,1
Massimo (ug/m3)	28,3
% dati validi	69
Errore standard (ug/m3)	0,0
Mediana (ug/m3)	1,4
Moda (ug/m3)	2
Asimmetria	3,6
Deviazione standard (ug/m3)	1,9
Varianza campionaria	3,5
Valori orari sopra la media	1073
% sul totale dei valori orari sopra la media	<b>32%</b>
Valori di concentrazione sotto la media	2291
% sul totale dei valori orari sotto la media	<b>68%</b>

Come si può notare dalla Tabella 5.2.5.1 si osserva che un terzo dei dati orari di concentrazione si collocano al di sopra della media del periodo (1073 dati orari su un totale di 3364 validi).

Nella tabella seguente vengono riportati i risultati sintetizzati per il parametro **Toluene**:

*Tabella 5.2.5.1 – Dati di Toluene*

	Limiti di riferimento	Valori Misurati
Dati validi (medie orarie) n°		3364 (69% sul periodo)
Media delle concentrazioni orarie del periodo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	-	10
Max. media oraria rilevata nel periodo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	-	198 (19/10 ore 19)
Max. media giornaliera rilevata nel periodo ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	-	31 (16 gennaio)

Per il toluene non esistono valori limite per la qualità dell'aria, ma l'OMS ha introdotto due valori guida (WHO Air Quality guidelines for Europe, 2<sup>a</sup> edizione. Anno 2000) che si riferiscono alla concentrazione al di sopra della quale si possono riscontrare effetti per la salute per la popolazione non esposta professionalmente:

- 260  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  come media settimanale
- 1000  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  come media su 30 minuti

Per la postazione in esame i due valori guida sono ampiamente rispettati.

## 5.2.6 Acido solfidrico (H<sub>2</sub>S)

Tabella 5.2.6 – Dati di Acido solfidrico (H<sub>2</sub>S)

	Limiti di riferimento	Valori Misurati	PI-Santa Croce-Coop
Dati validi (medie orarie) n°		4484 (93% sul periodo)	4547 (94% sul periodo)
Media delle concentrazioni orarie del periodo (µg/m <sup>3</sup> )	-	3	1,4
Max. media oraria rilevata nel periodo (µg/m <sup>3</sup> )	-	468 (29/11 ore 18)	33 (17/01 ore 11)
N° superamenti su base oraria della soglia olfattiva minima (7,0 µg/m <sup>3</sup> )	-	308 (6,4% sul periodo)	129 (2,7% sul periodo)
Mediana delle concentrazioni medie orarie (µg/m <sup>3</sup> )		1,3	0,5
Massima media giornaliera (µg/m <sup>3</sup> )	-	29 (29/11)	7,4 (06/12)

Seppur in assenza di riferimenti normativi, riteniamo comunque opportuno riportare i risultati ottenuti per questo inquinante di derivazione industriale che nel Comprensorio del Cuoio riveste importanza prioritaria.

In Tabella 5.2.6 sono riportati i valori delle concentrazioni medie di H<sub>2</sub>S sia orarie che giornaliere, il valore massimo di concentrazione sia della media oraria che giornaliera, la percentuale di superamenti della soglia olfattiva minima indicata dall'OMS (7,0 µg/m<sup>3</sup>). Si riporta anche la mediana delle concentrazioni orarie del periodo in quanto sono presenti episodi in cui i livelli di concentrazione sono molto elevati; infatti questo indicatore è molto meno influenzato dagli episodi acuti rispetto alla media.

L'acido solfidrico è considerato un inquinante primario presente in tutta l'area del Cuoio, ma nell'area in oggetto le concentrazioni sono spesso variabili da zona a zona (anche nel raggio di alcune centinaia di metri, come dimostra la sintesi delle misure elencate in Tabella 5.2.6, in particolare il confronto con PI-Santa Croce "Coop", che dista circa 2 km in linea d'aria e che rimane in una posizione più centrale nel centro abitato di Santa Croce, quindi più lontana dagli impianti di depurazione e trattamento rifiuti conciarci della zona).

L'attenzione deve essere focalizzata sul valore percentuale degli episodi di superamento, su base oraria, della soglia olfattiva (4a riga della Tabella 5.2.6) in quanto questo dato può dare un'indicazione sulla possibilità di innesco di maleodoranze locali che è strettamente legata alla frequenza di condizioni determinanti.

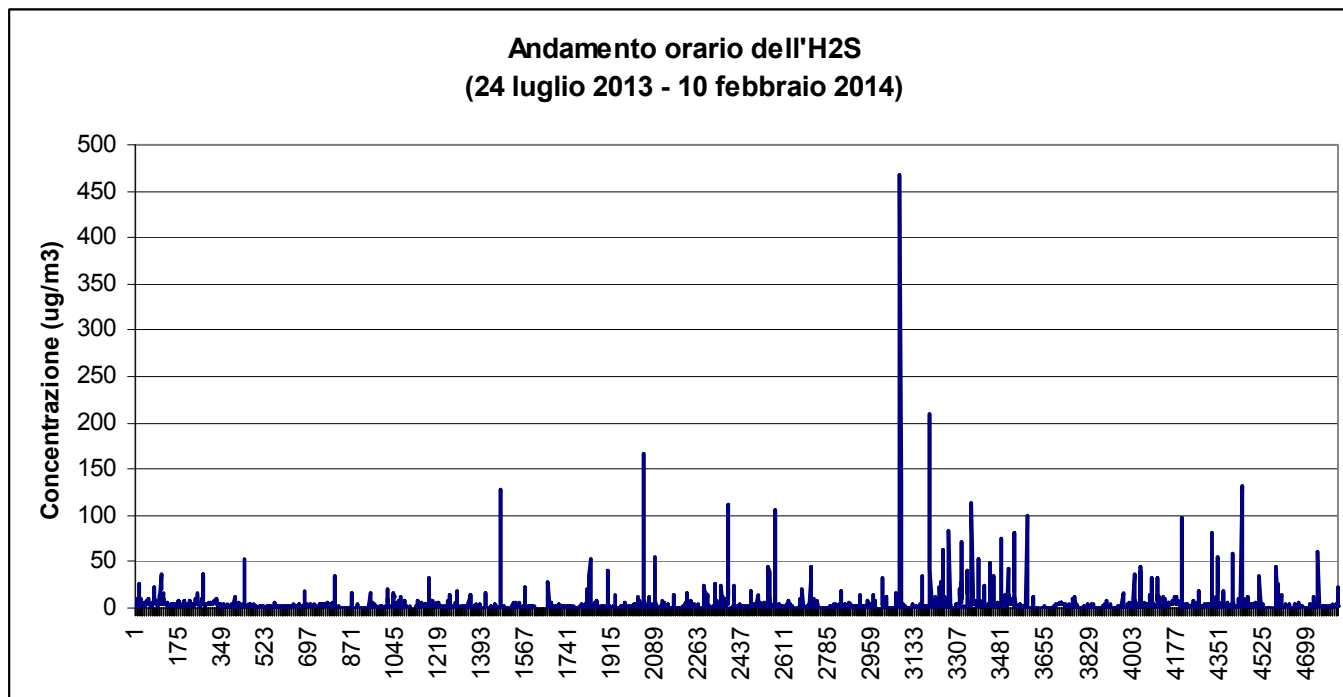
Si evidenzia, sia dalla Tabella 5.2.6 che dal Grafico 5.2.6, sottostante che i fenomeni di superamento della soglia olfattiva risultano moderatamente frequenti, nonostante la presenza di



alcuni valori di concentrazione su base oraria assai elevati (28 superiori a 50, di cui 10 superiori a  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Gli indicatori di periodo a Santa Croce "Coop" nel periodo risultano inferiori del 50//60% rispetto a quelli registrati a "Cerri".

*Grafico 5.2.6 - Andamento orario dell'Acido solfidrico nel sito di "Cerri"*



**Area Vasta ARPAT Toscana Costa**

via Marradi, 114 - 57126 Livorno

tel. 055.32061, fax 055.5305615 - p.iva 04686190481

www.arpat.toscana.it - urp@arpat.toscana.it - PEC: arpat.protocollo@postacert.toscana.it

### 5.2.6.1 TEST DI PEARSON <sup>1</sup>

Dell'insieme di dati orari delle misure di H<sub>2</sub>S del periodo effettuate a Santa Croce "Cerri" è stato fatto il test statistico di Pearson con i dati orari delle misure di Santa Croce "Coop" del medesimo periodo per acquisire informazione su eventuali correlazioni tra i due set di dati.

Il coefficiente di Bravais-Pearson che discende dal suddetto test è risultato uguale a 0,18, indice di "correlazione debole", in quanto il valore è compreso tra 0 e 0,3 (vedi nota a piè di pagina).

---

#### <sup>1</sup> INDICE DI CORRELAZIONE DI PEARSON

In teoria degli errori, l'indice di correlazione di Pearson, anche detto coefficiente di correlazione di Pearson (o di Bravais-Pearson) tra due variabili aleatorie è un coefficiente che esprime la linearità tra la loro covarianza e il prodotto delle rispettive deviazioni standard.

Date due variabili statistiche X e Y, l'indice di correlazione di Pearson è definito come la loro covarianza divisa per il prodotto delle deviazioni standard delle due variabili:

$$\rho_{xy} = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \sigma_y}$$

dove

$\sigma_{xy}$

è la covarianza tra X e Y

$\sigma_x, \sigma_y$

sono le due deviazioni standard

Il coefficiente assume sempre valori compresi tra -1 e 1:

$$-1 \leq \rho_{xy} \leq 1$$

Se:

$$\rho_{xy} > 0$$

le variabili x e y si dicono *direttamente correlate*, oppure *correlate positivamente*

$$\rho_{xy} = 0$$

le variabili x e y si dicono *incorrelate*

$$\rho_{xy} < 0$$

le variabili x e y si dicono *inversamente correlate*, oppure *correlate negativamente*

Per la correlazione diretta si distingue inoltre:

$$0 < \rho_{xy} < 0,3$$

*correlazione debole*

$$0,3 < \rho_{xy} < 0,7$$

*correlazione moderata*

$$\rho_{xy} > 0,7$$

*correlazione forte*

L'indice di correlazione vale 0 se le due variabili sono indipendenti. Non vale la conclusione opposta: in altri termini, la non correlazione è condizione *necessaria* ma non *sufficiente* per l'indipendenza. L'ipotesi di assenza di autocorrelazione è più restrittiva ed implica quella di indipendenza fra due variabili.

L'indice di correlazione vale + 1 in presenza di correlazione lineare positiva ( $y = a + b x$ , dove  $b > 0$ ), mentre vale -1 in presenza di correlazione lineare negativa (p.es.:  $y = a + b x$ , con  $b < 0$ ).

**Area Vasta ARPAT Toscana Costa**

via Marradi, 114 - 57126 Livorno

tel. 055.32061, fax 055.5305615 - p.iva 04686190481

www.arpat.toscana.it - urp@arpat.toscana.it - PEC: arpat.protocollo@postacert.toscana.it

Il risultato ottenuto è ampiamente previsto anche a seguito delle considerazioni fatte più sopra sulla diversa tipologia dei siti di misura messi a confronto (Paragrafo 5.2.6).

#### **5.2.6.2 ANALISI DEGLI EPISODI ACUTI**

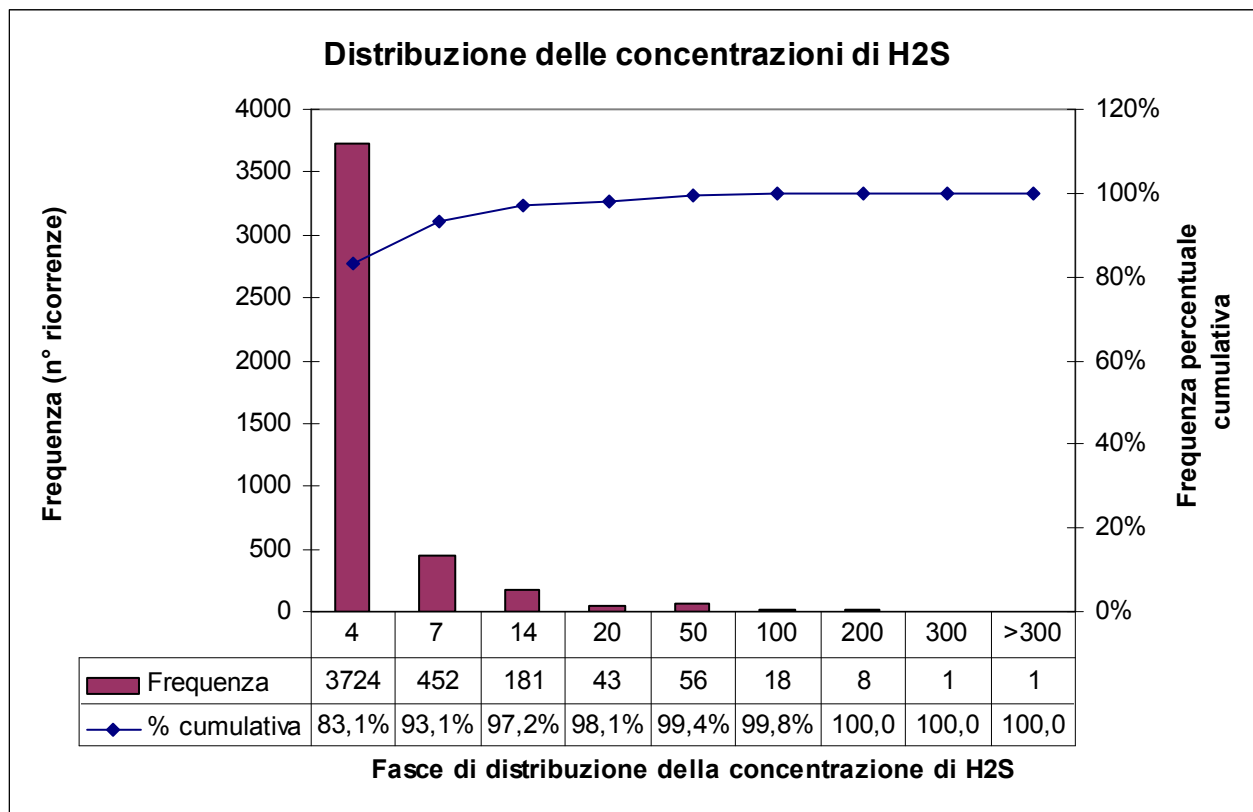
Si riporta sotto un'analisi statistica sintetica delle concentrazioni di H<sub>2</sub>S misurate nel periodo.

*Tabella 5.2.6.2 – Indicatori della distribuzione delle concentrazioni di H<sub>2</sub>S misurate:*

N.dati	4484
Media (ug/m3)	3,1
Massimo (ug/m3)	468
% dati validi	93
Errore standard (ug/m3)	0,2
Mediana (ug/m3)	1,3
Moda (ug/m3)	0
Asimmetria	22,1
Deviazione standard (ug/m3)	11,0
Varianza campionaria	121,6

Vengono riportati gli andamenti del numero di ricorrenze per le concentrazioni misurate e della percentuale cumulativa in funzione dell'aumento dei livelli delle classi di concentrazione individuate.

Grafico 5.2.6.1 Distribuzione delle concentrazioni di H<sub>2</sub>S e percentuale cumulativa:



Inoltre nella Tabella 5.2.6.2 vengono riportati tutti gli episodi acuti<sup>2</sup>, per un totale di 28 medie orarie, includendo data e ora dell'episodio, valore della concentrazione e direzione e velocità del vento corrispondenti:

<sup>2</sup> Sono stati considerati arbitrariamente episodi acuti le medie orarie di concentrazione superiori a 50 µg/m<sup>3</sup>



**ARPAT**  
Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana

*Tabella 5.2.6.2 – Elenco degli episodi acuti rilevati, in ordine di concentrazione decrescente:*

DATA ORA	H <sub>2</sub> S µg/m <sup>3</sup>	DV Settore	VV m/sec
29/11/2013 18.00	468	NNO	0,1
04/12/2013 17.00	209	NNO	0,1
17/10/2013 18.00	166	NNO	0,2
29/11/2013 19.00	133	NE	0,4
25/01/2014 19.00	133	NE	0,4
23/09/2013 20.00	127	NNE	0,1
11/12/2013 17.00	115	NNO	0,2
25/01/2014 20.00	114	NNE	0,4
31/10/2013 20.00	112	NNE	0,1
08/11/2013 19.00	106	NNE	0,3
20/12/2013 21.00	99	NE	0,6
15/01/2014 19.00	98	NE	0,3
07/12/2013 22.00	82	NE	0,2
20/01/2014 19.00	82	NNE	0,5
18/12/2013 20.00	82	N	0,3
16/12/2013 17.00	75	NNE	0,1
09/12/2013 22.00	71	NNE	0,3
17/10/2013 19.00	71	NE	0,2
06/12/2013 20.00	63	NO	0,3
07/02/2014 16.00	61	N	0,8
24/01/2014 7.00	60	NE	0,2
19/10/2013 18.00	56	NNO	0,2
21/01/2014 18.00	55	NNE	0,2
08/10/2013 19.00	53	NE	0,1
12/08/2013 1.00	53	NE	0,3
12/12/2013 20.00	52	NE	0,5
21/01/2014 19.00	52	NE	0,1
04/12/2013 18.00	51	NE	0,3

Si evidenzia come i fenomeni acuti sopra elencati siano tutti in corrispondenza di “calma o bava di vento”, essendo tutti i valori di velocità del vento inferiori a 1,5 m/s (Scala di Beaufort).

**Area Vasta ARPAT Toscana Costa**

via Marradi, 114 - 57126 Livorno

tel. 055.32061, fax 055.5305615 - p.iva 04686190481

www.arpat.toscana.it - urp@arpat.toscana.it - PEC: arpat.protocollo@postacert.toscana.it

## 6. Dati Meteorologici

E' importante conoscere la situazione meteorologica relativa al periodo di misura, dato che le condizioni meteo influiscono sia sui fenomeni di dispersione e di accumulo degli inquinanti, sia sulla formazione di alcuni di essi.

Il laboratorio mobile è attrezzato con sensori per il rilevamento dei seguenti parametri meteorologici:

- Direzione del vento (DV)
- Velocità del vento (VVP)

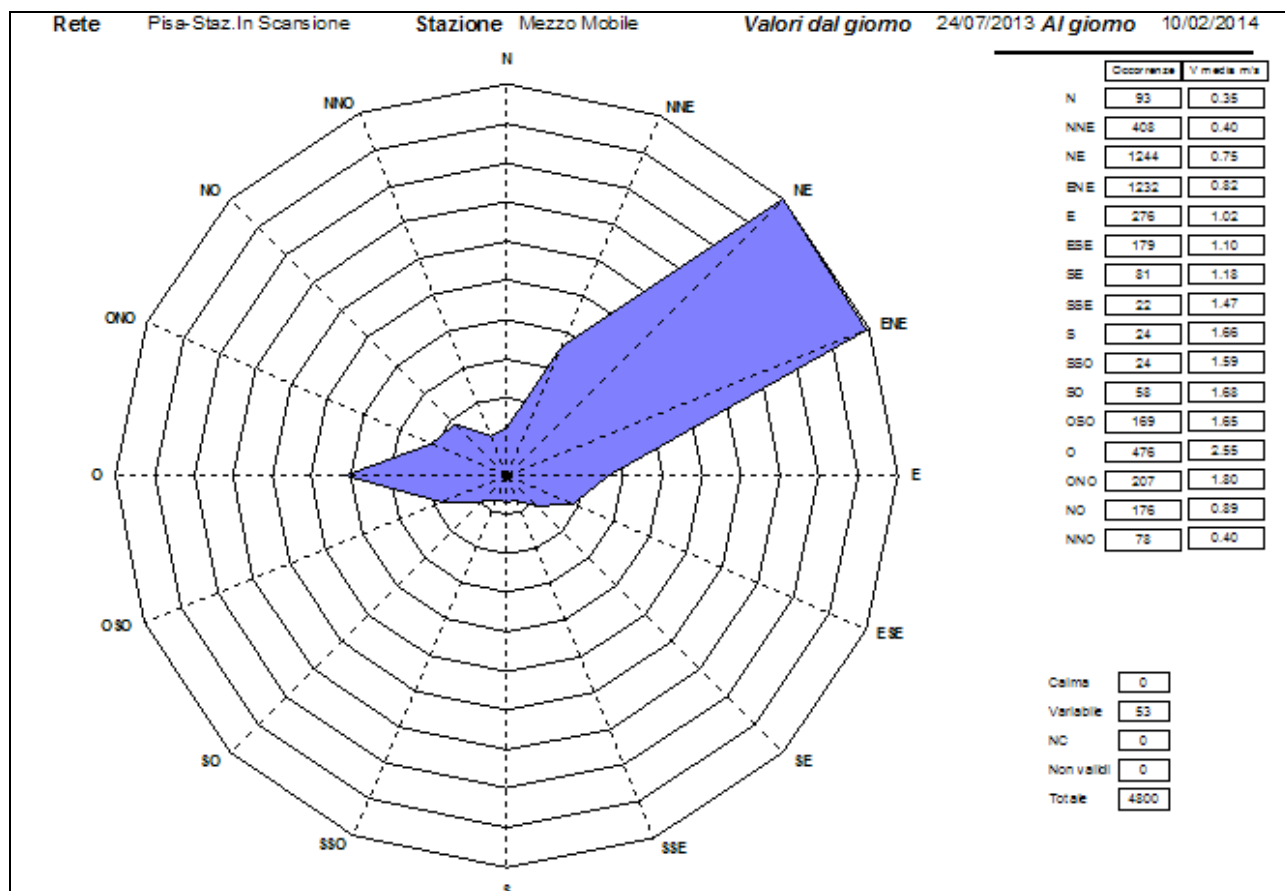
**Tabella 6.1 Caratteristiche tecniche dei sensori**

Parametro	Marca modello	Principio Metodo	Limite Rilevabilità	Precisione
DV	Gonioanemometro Lastem C 500 D	Potenziometria	0,4° (risoluzione in gradi sessagesimali)	2° (gradi sessagesimali)
VV	Tacoanemometro Lastem C 500 S	Disco rotante a lettura optoelettronica	0,25 m/s	1%



**ARPAT**  
Agenzia regionale  
per la protezione ambientale  
della Toscana

Grafico 6.1 - Rosa dei venti nel periodo di misura – Intero periodo (24 luglio 2013 – 10 febbraio 2014)



Area Vasta ARPAT Toscana Costa

via Marradi, 114 - 57126 Livorno

tel. 055.32061, fax 055.5305615 - p.iva 04686190481

www.arpat.toscana.it - urp@arpat.toscana.it - PEC: arpat.protocollo@postacert.toscana.it



Grafico 6.1.1 - Rosa dei venti nel periodo di misura - Periodo estivo

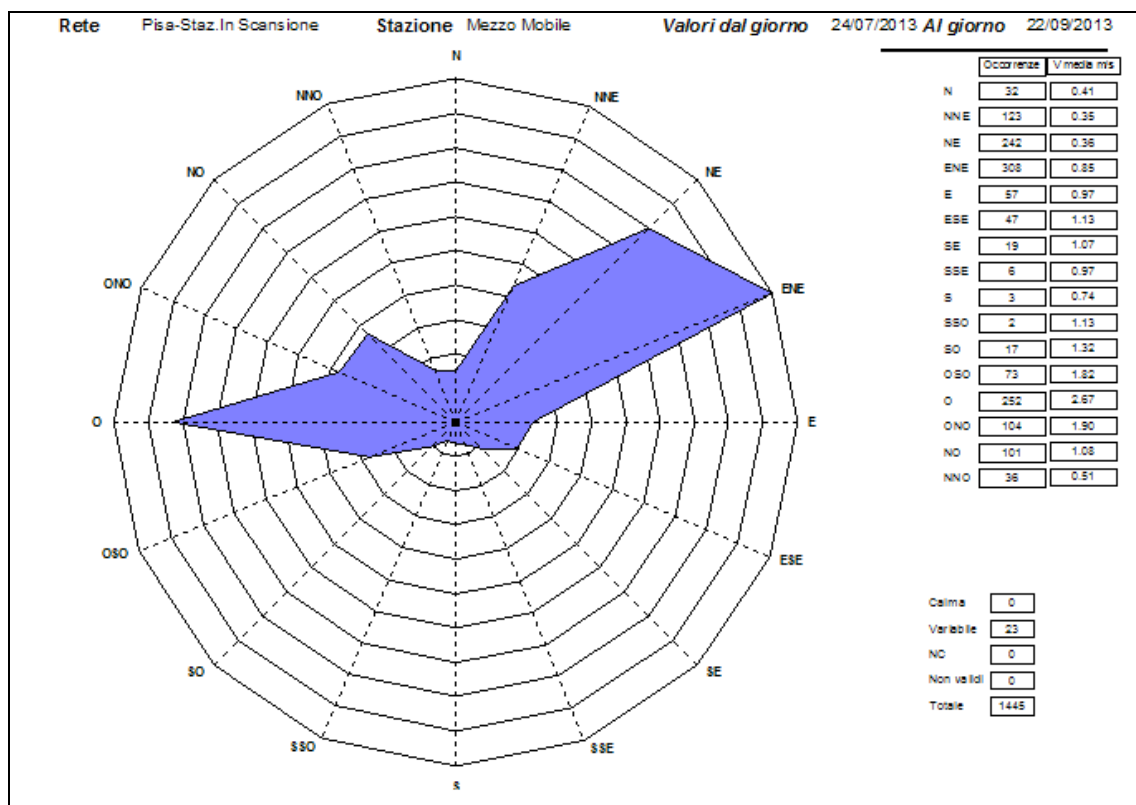
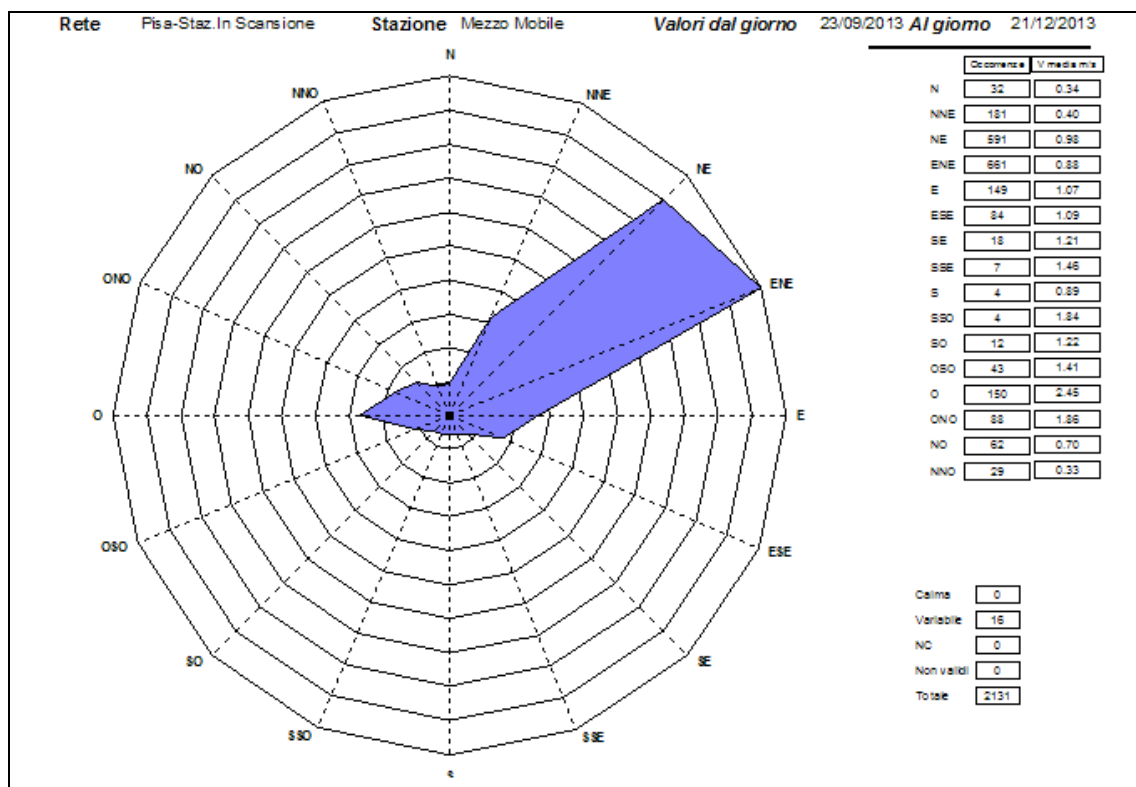


Grafico 6.1.2 - Rosa dei venti nel periodo di misura - Periodo autunnale



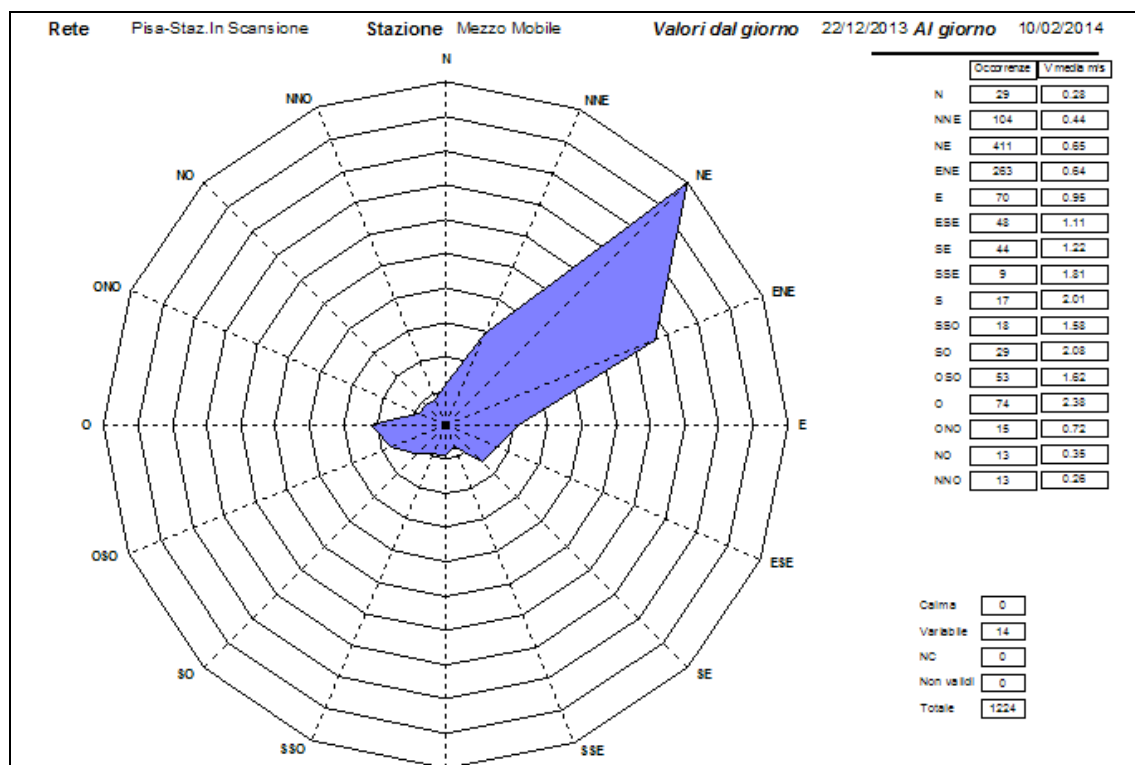
Area Vasta ARPAT Toscana Costa

via Marradi, 114 - 57126 Livorno

tel. 055.32061, fax 055.5305615 - p.iva 04686190481

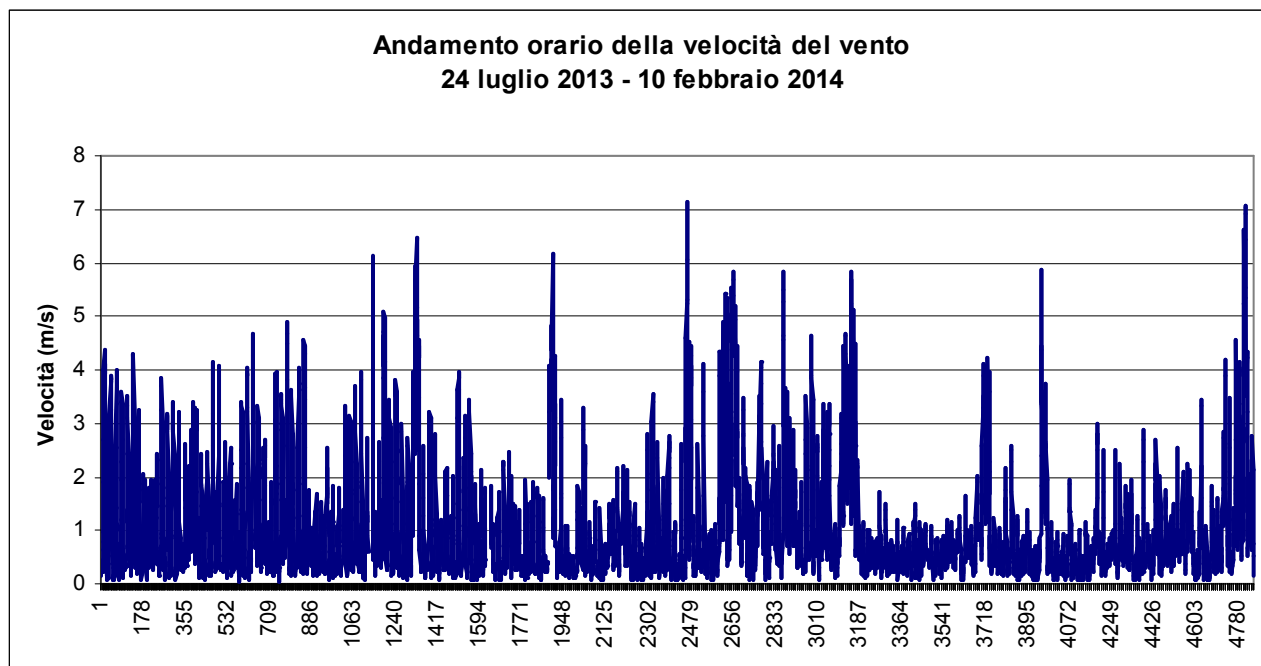
www.arpat.toscana.it - urp@arpat.toscana.it - PEC: arpat.protocollo@postacert.toscana.it

Grafico 6.1.3 - Rosa dei venti nel periodo di misura - Periodo invernale



Come evidenza dai grafici sopra riportati, si rileva una preponderanza dei fenomeni dal settore Nord-Est/Est-Nord-Est (NE//ENE) sia nell'intero periodo di misure, sia per ogni stagione. Nella globalità del periodo, tali venti costituiscono più della metà del totale fenomeni ventosi misurati (2476 eventi sui 4800 totali). Nel periodo estivo si evidenzia una buona parte di fenomeni ventosi tipici dalla direzione Ovest (282 su 1445 totali).

## Grafico 6.2 - Velocità del vento nel periodo di misura



Il valore medio della velocità del vento nel periodo di misura è stato di 1,0 m/s con un valore massimo orario di 7,1 m/s registrato il 3 novembre alle ore 15:00. In generale, i regimi di vento sono risultati contenuti con valori inferiori a 1,5 m/s per circa il 78% del tempo, con una incidenza poco significativa di fenomeni ventosi con velocità superiori a 3,5 m/s (meno del 5%).

## Conclusioni

Il monitoraggio della qualità dell'aria realizzato per mezzo del laboratorio mobile dal 24 luglio 2013 al 10 febbraio 2014 luglio, per un totale di 202 giorni solari, presso l'ex sito fisso di monitoraggio di Santa Croce "Cerri" ha fornito un quadro ambientale che, per quanto attiene a CO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, rispetta ampiamente le soglie previste dalla normativa vigente in materia di qualità dell'aria (D.Lgs. 155/2010) per la protezione della salute umana. Per il PM10, il valore limite giornaliero di 50 µg/m<sup>3</sup> è risultato sempre rispettato.

Le misure di Benzene hanno evidenziato un valore medio di periodo al di sotto della metà del limite annuale previsto dalla normativa vigente. Le stesse misure tuttavia hanno mostrato alcuni valori orari di concentrazione superiori a 20 µg/m<sup>3</sup>, connessi ad un innalzamento generale del livello per questo inquinante nel periodo tardo autunnale/invernale.

Per quanto concerne l'Acido solfidrico, sicuramente l'inquinante più caratterizzante la zona in esame, si evidenziano alcune criticità, con superamenti della soglia olfattiva di 7 µg/m<sup>3</sup> che si sono verificate per il 6,4% del tempo di misura con conseguente moderata probabilità dell'instaurarsi di condizioni favorevoli allo sviluppo di maleodoranze locali.

I valori registrati nel periodo sono risultati sporadicamente elevati con 28 valori superiori a 50 µg/m<sup>3</sup> (di cui 10 superiori a 100), su un arco temporale di più di 200 giorni. Tali eventi sono stati considerati nella trattazione come "episodi acuti". Da questa analisi si rileva che, per l'80% dei casi, tali fenomeni sono avvenuti contestualmente a fenomeni ventosi dal settore Nord-Nord-Est//Nord-Est in condizioni di "calma o bava di vento" (velocità inferiori a 1,5 m/s), mentre le tre concentrazioni più elevate sono state registrate in corrispondenza della direzione Nord-Nord-Ovest in condizioni di "calma di vento" (velocità inferiori a 0,3 m/s).