



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

PROVINCIA DI PISA

CAMPAGNA DI RILEVAMENTO CON MEZZO MOBILE 1

presso

Ex postazione fissa “Santa Croce Cerri”

20 maggio – 18 novembre 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”
20 maggio – 18 novembre 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 delle concentrazioni di PM10

Le attività di prova per il monitoraggio del PM10 sono effettuate presso il laboratorio del Centro regionale di riferimento per la qualità dell’aria (CRRQA)

Si ringraziano i colleghi del Dipartimento di Pisa presso la sede di San Romano- Montopoli Valdarno per il supporto logistico.

Gennaio 2015

Sintesi

La presente campagna svolta con il laboratorio mobile della Provincia di Pisa dal 20 maggio al 18 novembre 2014 (183 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, NO₂, SO₂ e Benzene, 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/m³ è risultato sempre rispettato.

L'acido solfidrico (H₂S) è sicuramente l'inquinante più caratterizzante: si evidenziano alcune criticità, con superamenti della soglia olfattiva di 7 µg/m³ che si sono verificate per il 3,6% dell'arco temporale della campagna di misura, correlabili a probabile formazione di maleodoranze locali.

Sempre per l'H₂S, sono stati registrati 21 valori superiori a 50 µg/m³, di cui 9 superiori a 100 µg/m³, analogamente a quanto registrato nella precedente campagna di misure, anni 2013/2014.

SOMMARIO

1. INTRODUZIONE	5
2. DESCRIZIONE DEL SITO DI MISURA	6
3. IL LABORATORIO MOBILE	7
4. LIMITI NORMATIVI	8
5. RISULTATI	11
5.1 STANDARDIZZAZIONE.....	11
5.2 VALORI DEGLI INDICATORI	11
5.2.1 <i>Monossido di carbonio (CO)</i>	12
5.2.2 <i>Biossido di azoto (NO₂)</i>	13
5.2.3 <i>Biossido di Zolfo (SO₂)</i>	15
5.2.4 <i>Polveri (PM10)</i>	16
5.2.5 <i>Benzene e Toluene</i>	19
5.2.6 <i>Acido solfidrico (H₂S)</i>	21
6. DATI METEOROLOGICI	28
CONCLUSIONI	32

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 meteorologiche 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" nell'autunno del 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

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 _x	PM ₁₀	SO ₂ /H ₂ S	Benzene
x	x	x	x	x

CO = monossido di carbonio

NO_x = ossidi di azoto totali, ovvero monossido di azoto (NO) e biossido di azoto (NO₂)

SO₂ = biossido di zolfo

PM₁₀ = polveri con diametro aerodinamico inferiore a 10 micrometri

H₂S = 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 ₂ /H ₂ S	API 101 A	Fluorescenza pulsata (UNI EN 14212:2012)	2,6 µg/m ³ (come SO ₂)	Al 20% del campo di misura ≤ 1,6 µg/m ³ All'80% del campo di misura ≤ 6 µg/m ³
NO _x	API 200A	Chemiluminescenza (UNI EN 14211:2012)	0,7 µg/m ³	0,5% della lettura
CO	API 300	Assorbimento Radiazione IR (UNI EN 14626:2012)	0,06 mg/m ³	0,1 mg/m ³
PM ₁₀	TCR TECORA Sentinel	Campionamento gravimetrico su membrane filtranti (UNI EN 12341:2014)	---	---
Benzene	CHROMPACK CP7001	Ionizzazione di fiamma	0,1 µg/m ³	± 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.	Media massima giornaliera su 8 ore	10 mg/m ³

Tabella 4.2 BLOSSIDO 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.	1 ora	200 µg/m ³ NO ₂ da non superare più di 18 volte per l'anno civile.
Valore limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	40 µg/m ³ NO ₂
Soglia di allarme	Anno civile Superamento di 3 ore consecutive	400 µg/m ³ NO ₂

Tabella 4.3 BISSIDO 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)

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

	Periodo di mediazione	Valori limite
Valore limite di 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	50 µg/m ³ PM10 da non superare più di 35 volte per anno civile
Valore limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	40 µg/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)

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

Nonostante la normativa vigente non preveda prescrizioni per il parametro H₂S, 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) ⁽¹⁾

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

(1) WHO Air Quality guidelines for Europe, 2^a 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:

20 maggio – 18 novembre 2014 (183 giorni);

Il monitoraggio delle polveri PM10 è iniziato è stato effettuato in estate dal 14 al 28 giugno e in autunno dal 7 al 18 novembre 2014.

5.1 Standardizzazione

Tutti i valori di concentrazione espressi in unità di massa (μg o mg per metro cubo d'aria (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.).

Va sottolineato 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 inverno) per cui il confronto con i limiti normativi non è segue le indicazioni previste dal D.lgs. 155/10. Si fa notare che, per convenzione, sono state prese a riferimento le stagioni meteorologiche.

I dati di SO_2 e H_2S 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 di circa 15 minuti, misure singole di SO_2 e H_2S .

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.

NOTA: 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)

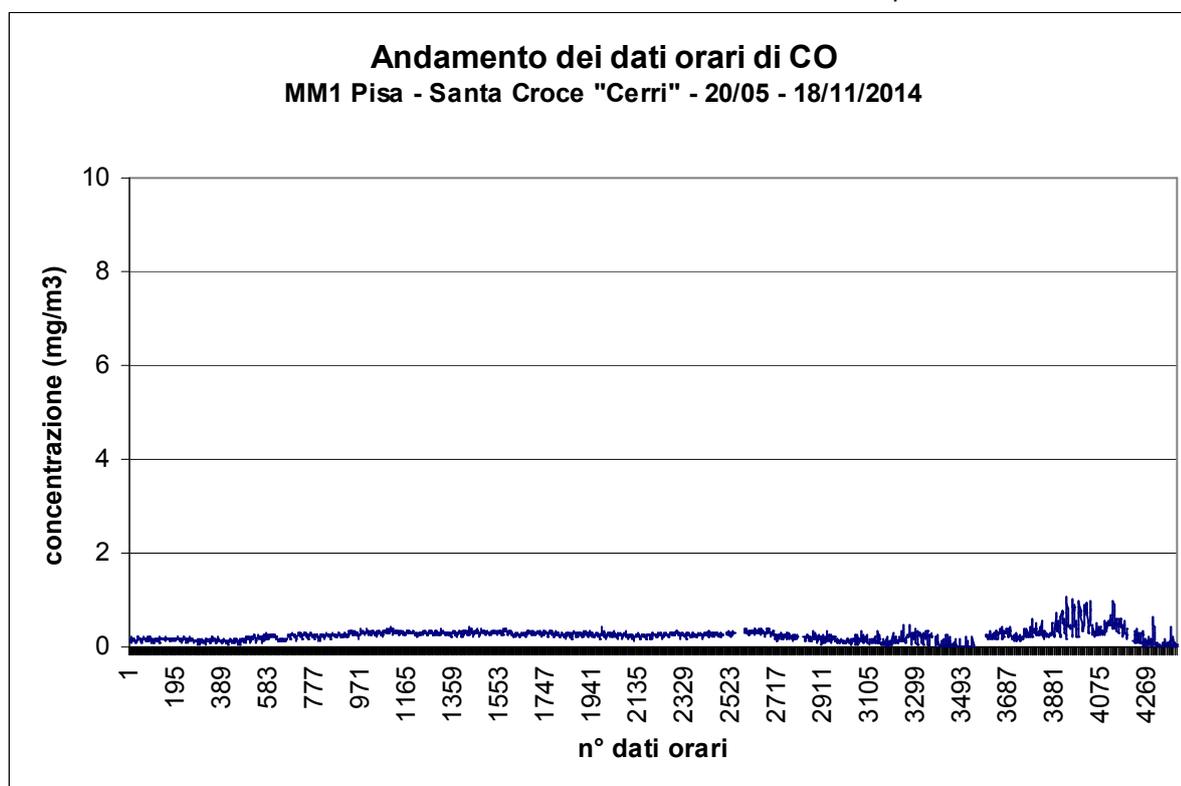
Tabella 5.2.1 – Dati di CO

	Limiti di riferimento	Valori Misurati 2014	Valori Misurati 2013/2014
Dati validi (medie orarie); n°		4163 (95% sul periodo)	4788 (99% sul periodo)
Max. concentrazione oraria rilevata nel periodo (mg/m ³)	-	1,1 (30/10 ore 20)	2,4 (04/12/2013 h 20)
Media delle concentrazioni orarie (mg/m ³)	-	0,2	0,5
Max. media mobile di 8 h > 10 mg/m ³ N°/anno superamenti consentiti	0	0,9 mg/m ³ (01/11 h 02) (superamenti: 0)	1,7 mg/m ³ (12/12/2013 h 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.

Il valore del massimo orario registrato come media mobile su 8 ore è inferiore ad un decimo del valore limite di legge per la media mobile trascinata su 8h.

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



5.2.2 Biossido di azoto (NO₂)

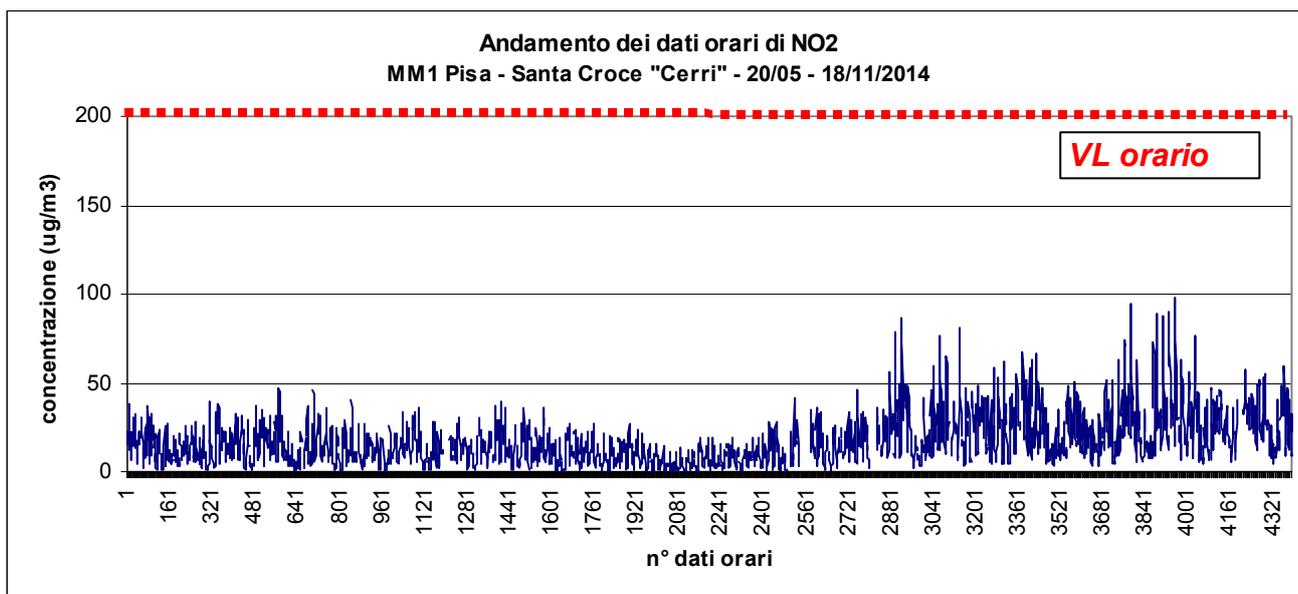
Tabella 5.2.2 – Dati di NO₂

	Limiti di riferimento	Valori Misurati 2014	Valori Misurati 2013/2014
Dati validi (medie orarie); n°		4008 (91% sul periodo)	4558 (94% sul periodo)
Valore orario > 200 µg/m ³ N°/anno superamenti consentiti	18	0	0
Media delle concentrazioni orarie (µg/m ³)	40 media annua	17	24
Max. valore orario rilevato nel periodo (µg/m ³)	-	97 (31/10 h 18)	113 (04/12/2013 h 19)

Dalla Tabella 5.2.2 si possono riscontrare valori inferiori registrati nella presente campagna rispetto a quelli misurati nella precedente campagna, che comprendeva però anche il periodo invernale al suo interno. Come è noto, il Biossido di Azoto ha nel traffico e nel riscaldamento domestico due delle sue principali fonti, e, spesso, durante l'inverno, con stabilità atmosferica e con condizioni sfavorevoli al rimescolamento dell'aria, le concentrazioni raggiungono i massimi orari annuali.

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 misurati nel sito di "Cerri" si attestano al di sotto del 50% del valore limite orario di legge.

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



Si nota dal grafico soprastante una flessione dei livelli orari a metà campagna (piena estate), seguita dal periodo autunnale che vede un incremento delle concentrazioni e che fa registrare i valori massimi raggiunti nell'intero periodo di misura.

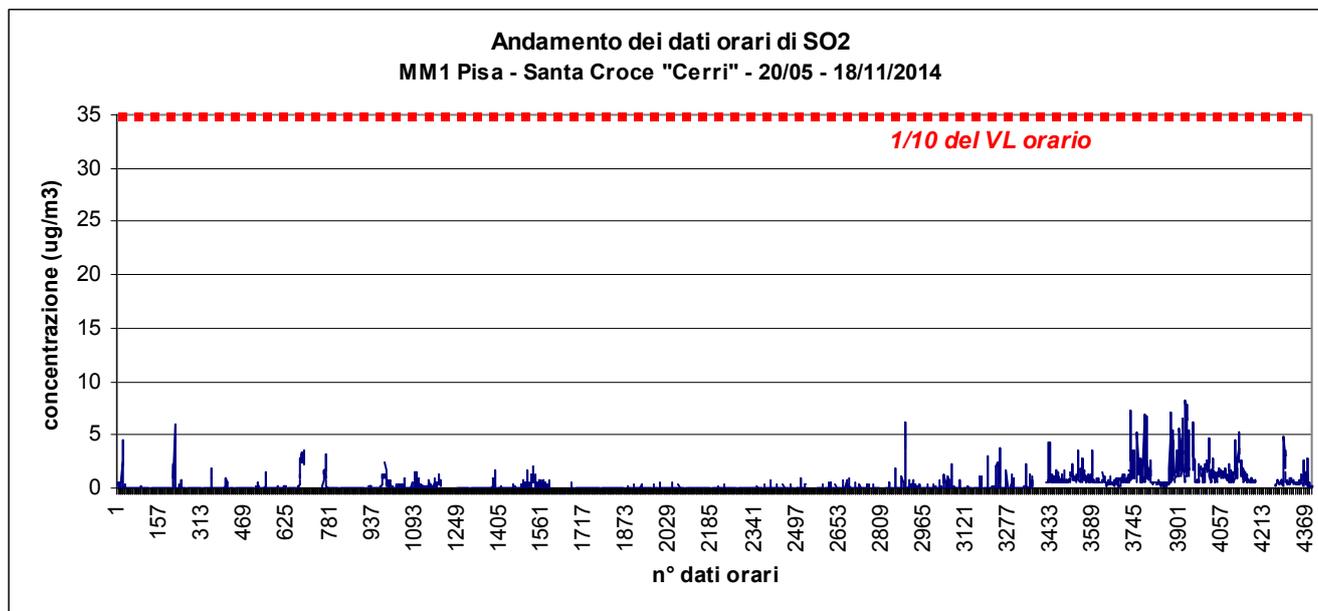
5.2.3 Biossido di Zolfo (SO₂)

Tabella 5.2.3 – Dati di SO₂

	Limiti di riferimento	Valori Misurati 2014	Valori Misurati 2013/2014
Dati validi (medie orarie); n°		3752 (85% sul periodo)	4515 (91% sul periodo)
Valore orario > 350 µg/m ³ N°/anno superamenti consentiti	24	0	0
Massimo valore orario rilevato nel periodo µg/m ³	-	8 (30/10 h 18)	19 (18/09/2013 h 20)
Valore giornaliero > 125 µg/m ³ N°/anno superamenti consentiti	3	0	0
Massimo media giornaliera rilevata nel periodo µg/m ³	-	3 (30/10)	11 (26/12/2013)

I valori limite previsti dal D.Lgs.155/10 per la protezione della salute umana, intesi come 350 µg/m³ con tempo di mediazione di 1 ora, da non superare più di 24 volte per anno civile, e 125 µg/m³, 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/m³ e 125 µg/m³, 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



Si nota nel periodo autunnale (parte finale del grafico) un innalzamento dei livelli orari, con picchi al di sopra del limite di rilevabilità strumentale, verosimilmente dovuto non ad un'oscillazione del livello di zero, come spesso avviene, ma a fonti esterne di emissioni presenti nella zona del Comprensorio.

5.2.4 Polveri (PM10)

Le polveri PM10 sono state campionate secondo il metodo ufficiale gravimetrico (secondo la nuova normativa tecnica UNI EN 12341:2014, entrata in vigore nel mese di luglio) in un intervallo di tempo compreso nel periodo totale della campagna di misure e sono qui sotto illustrate. Il periodo delle misure va dal 14 al 28 giugno per la prima sessione (stagione meteorologica: estate) e dal 7 al 18 novembre per la seconda sessione di misure (autunno).

Tabella 5.2.4.a - Dati di PM10 – 1° sessione: 14 – 28 giugno

	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	15	18
Valore giornaliero > 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ N°/anno superamenti consentiti	35	0	0
Massima media giornaliera rilevata nel periodo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	29 (18/06)	26 (25/06)

Tabella 5.2.4.b - Dati di PM10 – 2° sessione: 7 – 18 novembre

	Limiti di riferimento	Valori Misurati MM1 Pisa	PI-Santa Croce - Coop
Dati validi (medie giornaliere); n°		10 su 12	10 su 12
Media delle medie giornaliere ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	40 media annua	20	30
Valore giornaliero > 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ N°/anno superamenti consentiti	35	0	0
Massima media giornaliera rilevata nel periodo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	35 (14/11)	41 (07/11)

Si rileva una discreta coerenza tra le medie giornaliere di PM10 misurate con il metodo ufficiale gravimetrico nel sito in esame e quelle misurate con metodo automatico nella centralina sopra citata solo per il periodo autunnale (coefficiente di Pearson¹: 0,80; indice di correlazione forte), mentre per il periodo estivo si registra una scarsa correlazione (coefficiente di Pearson: 0,04; correlazione molto debole). Ciò si rende evidente più sotto nel Grafico 5.2.4 riportato.

Il valore limite giornaliero, pari a 50 µg/m³, non è mai stato raggiunto in quanto il valore massimo registrato (35 µg/m³) si colloca ben al di sotto dal suddetto limite.

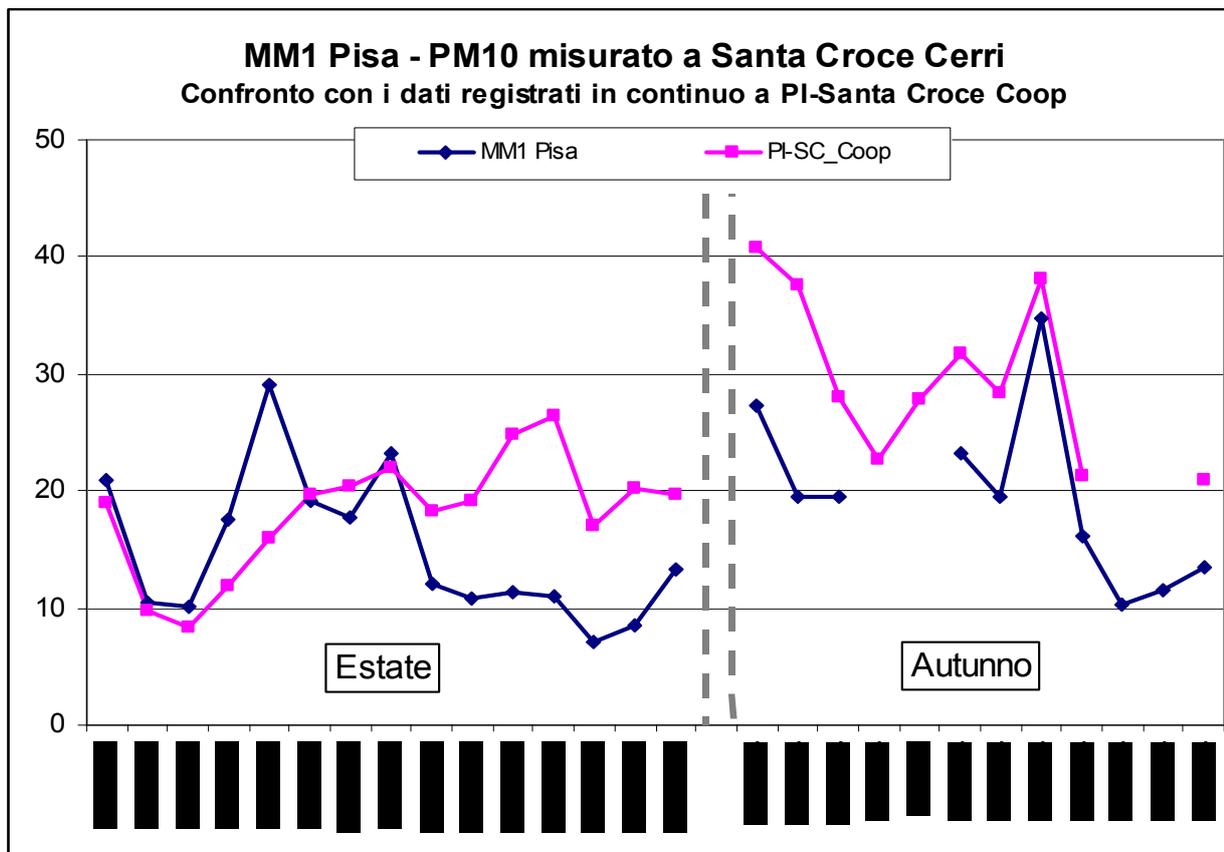
Riportiamo di seguito la tabella e il grafico che sintetizzano le medie giornaliere misurate presso il sito in esame e il confronto con PI-Santa Croce "Coop":

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

	PM10 (ug/m3) - confronti	
	MM1 Pisa	PI-Santa Croce "Coop"
14/06/2014	21	19
15/06/2014	11	10
16/06/2014	10	8
17/06/2014	18	12
18/06/2014	29	16
19/06/2014	19	20
20/06/2014	18	20
21/06/2014	23	22
22/06/2014	12	18
23/06/2014	11	19
24/06/2014	11	25
25/06/2014	11	26
26/06/2014	7	17
27/06/2014	8	20
28/06/2014	13	20
07/11/2014	27	41
08/11/2014	20	38
09/11/2014	20	28
10/11/2014		23
11/11/2014		28
12/11/2014	23	32
13/11/2014	20	28
14/11/2014	35	38
15/11/2014	16	21
16/11/2014	10	
17/11/2014	11	
18/11/2014	13	21

¹ Per il Test di Pearson, vedere più sotto al Par. 5.2.6.1

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 45% circa rispetto ai valori misurati con metodo gravimetrico nel sito di “Cerri”. Lo differenza media sui due periodi, tra le misure registrate a Santa Croce “Coop” e quelle di “Cerri” fa registrare valori abbastanza elevati, se si tiene conto che il massimo misurato è 41 µg/m³. Abbiamo +7 µg/m³ per i valori di scostamento presi con segno, +9 µg/m³ per gli scostamenti giornalieri presi in valore assoluto. Contrariamente a quanto rilevato nella campagna 2013/2014, il coefficiente di correlazione di Pearson globale si attesta attorno a 0,57 (correlazione moderata), mentre quello ottenuto dalle misure fatte nella precedente campagna 2013/2014 era prossimo a 0,9 (correlazione forte). Non si rilevano comunque superamenti del valore limite giornaliero nel periodo in nessuno dei due siti esaminati.

5.2.5 Benzene e Toluene

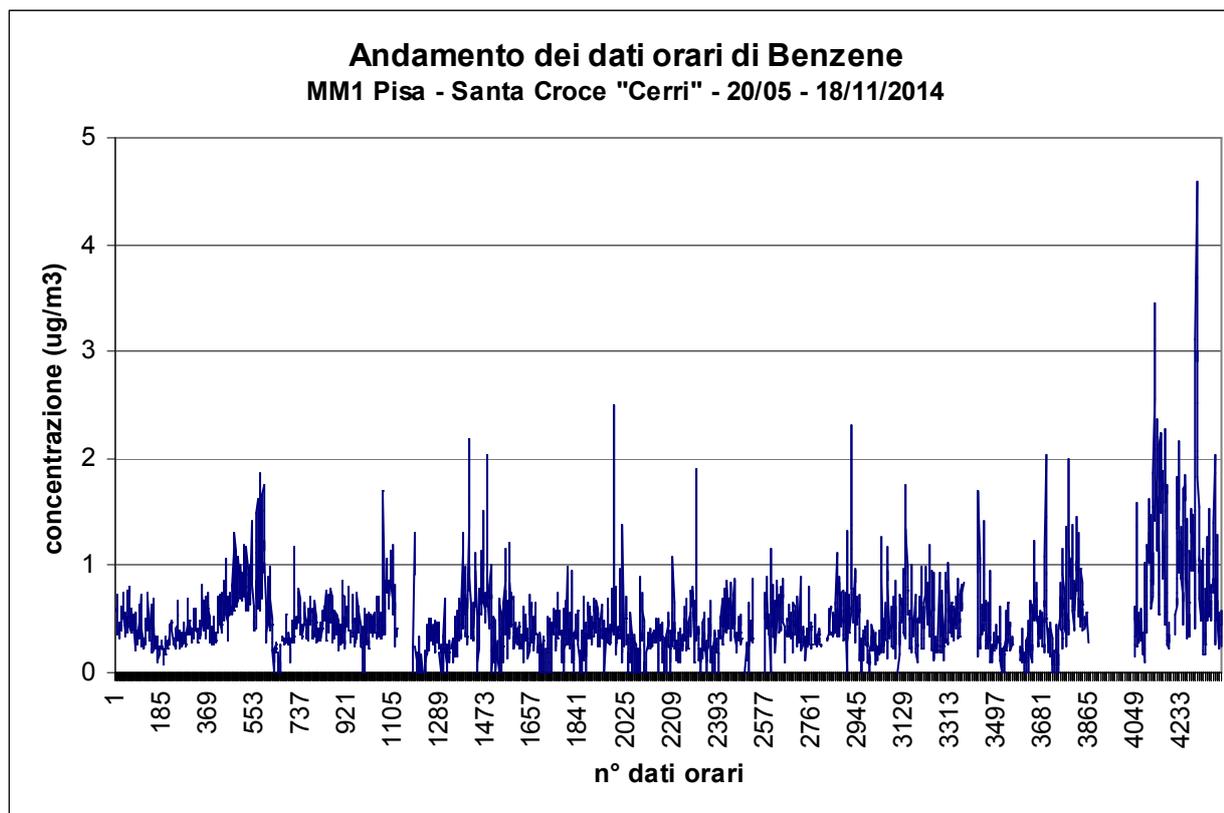
Tabella 5.2.5 – Dati di Benzene

	Limiti di riferimento	Valori Misurati 2014	Valori Misurati 2013/2014
Dati validi (medie orarie); n°		3911 (89% sul periodo)	3364 (69% sul periodo)
Valore medio orario del periodo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	5 media annua	0,5	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.

Il risultato ottenuto, come valore medio orario mediato sull'intero periodo di misure, è di $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, circa un decimo del valore limite di legge ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). La massima media oraria registrata sul periodo è stata di $4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Grafico 5.2.5 – Andamento delle medie orarie di Benzene misurato a 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

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 2014	Valori Misurati 2013/2014
Dati validi (medie orarie) n°		3911 (89% sul periodo)	3364 (69% sul periodo)
Media delle concentrazioni orarie del periodo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	4	10
Max. media oraria rilevata nel periodo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	95 (16/09 h 08)	198 (19/10/2013 h 19)
Max. media giornaliera rilevata nel periodo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	-	13 (07/11)	31 (16/01/2014)

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^a 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 (H₂S)

Tabella 5.2.6.a – Dati di Acido solfidrico (H₂S) – confronto con PI-SC_Coop sullo stesso periodo

	Limiti di riferimento	Valori Misurati 2014	PI-Santa Croce-Coop
Dati validi (medie orarie) n°		3752 (85% sul periodo)	4060 (92% sul periodo)
Media delle concentrazioni orarie del periodo (µg/m ³)	-	2,2	0,8
Max. media oraria rilevata nel periodo (µg/m ³)	-	517 (28/10 h 21)	32 (26/09 h 08)
N° superamenti su base oraria della soglia olfattiva minima (7,0 µg/m ³)	-	156 (3,6% sul periodo)	24 (0,5% sul periodo)
Mediana delle concentrazioni medie orarie (µg/m ³)		0,6	0,2
Massima media giornaliera (µg/m ³)	-	38 (24/10)	4,4 (08/11)

Tabella 5.2.6.b – Dati di Acido solfidrico (H₂S) – confronto con campagne MM precedenti

	Limiti di riferimento	Valori Misurati 2014	Valori Misurati 2013-2014 (estate/autunno/ inverno)	Valori Misurati 2012-2013 (estate/autunno/ inverno)
Dati validi (medie orarie) n°		3752 (85% sul periodo)	4484 (93% sul periodo)	3051 (92% sul periodo)
Media delle concentrazioni orarie del periodo (µg/m ³)	-	2,2	3	3,8
Max. media oraria rilevata nel periodo (µg/m ³)	-	517 (28/10/2014 h 21)	468 (29/11/2013 ore 18)	252 (21/11/2012 ore 19)
N° superamenti su base oraria della soglia olfattiva minima (7,0 µg/m ³)	-	156 (3,6% sul periodo)	308 (6,4% sul periodo)	310 (11% sul periodo)
Mediana delle concentrazioni medie orarie (µg/m ³)		0,6	1,3	1,5
Massima media giornaliera (µg/m ³)	-	38 (24/10/2014)	29 (29/11/2013)	23 (21/11/2012)

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.a sono riportati i valori delle concentrazioni medie di H₂S sia orarie che giornaliera, 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/m³). 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.a 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 (21 superiori a 50, di cui 9 superiori a $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Gli indicatori di periodo a Santa Croce "Coop", riportati in Tabella 5.2.6.a nel periodo risultano mediamente inferiori del 70-80% rispetto a quelli registrati a "Cerri".

Per quanto riguarda il confronto con le campagne svolte negli anni precedenti, si nota una flessione netta dei valori medi sul periodo di misura (media e mediana delle concentrazioni orarie); si evince un 45% in meno della percentuale sul periodo degli episodi di superamento della soglia olfattiva rispetto alla campagna 2013-2014 (da 6,4% sul periodo a 3,6%) e una riduzione del 67% della stessa percentuale rispetto alla campagna 2012-2013 (da 11% sul periodo a 3,6%).

Ciononostante, i valori massimi orari e giornalieri risultano superiori rispetto a quelli registrati nelle campagne precedenti, qui prese a confronto. Il fatto è da imputarsi al periodo di fine ottobre 2014, sotto riportato nei Grafici 5.2.6 e 5.2.6.a, che ha visto registrare valori di medie orarie particolarmente elevate di acido solfidrico.



ARPAT
Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

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

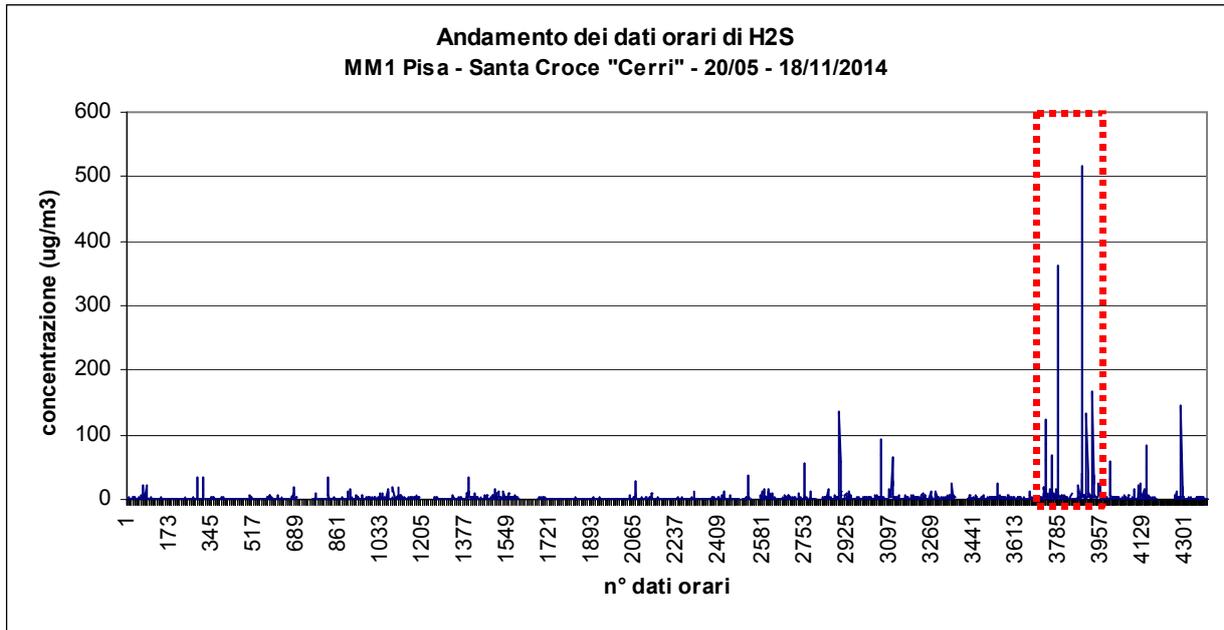
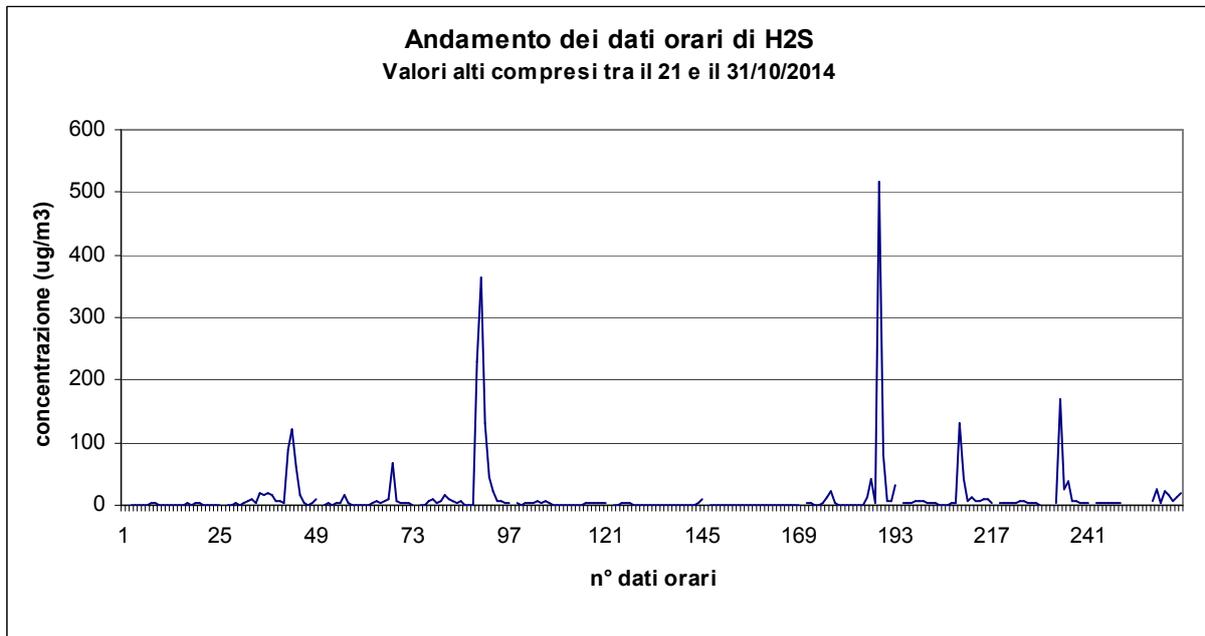


Grafico 5.2.6.a - Andamento orario dell'Acido solfidrico nel sito di "Cerri" nella cella evidenziata di rosso nel grafico sopra (21 – 31 ottobre 2014)



Area Vasta ARPAT Toscana Costa
via Marradi, 114 - 57126 Livorno
tel. 055.32061, fax 055.5305615 - p.iva 04686190481
www.arp.at.toscana.it - urp@arp.at.toscana.it - PEC: arp.at.protocollo@postacert.toscana.it

5.2.6.1 TEST DI PEARSON ²

Dell'insieme di dati orari delle misure di H₂S 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 **0,07**, indice di "correlazione debole", in quanto il valore è compreso tra 0 e 0,3 (vedi nota a piè di pagina).

² 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

σ_{xy}

è la covarianza tra X e Y

σ_x, σ_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 (Par. 5.2.6).

5.2.6.2 ANALISI DEGLI EPISODI ACUTI

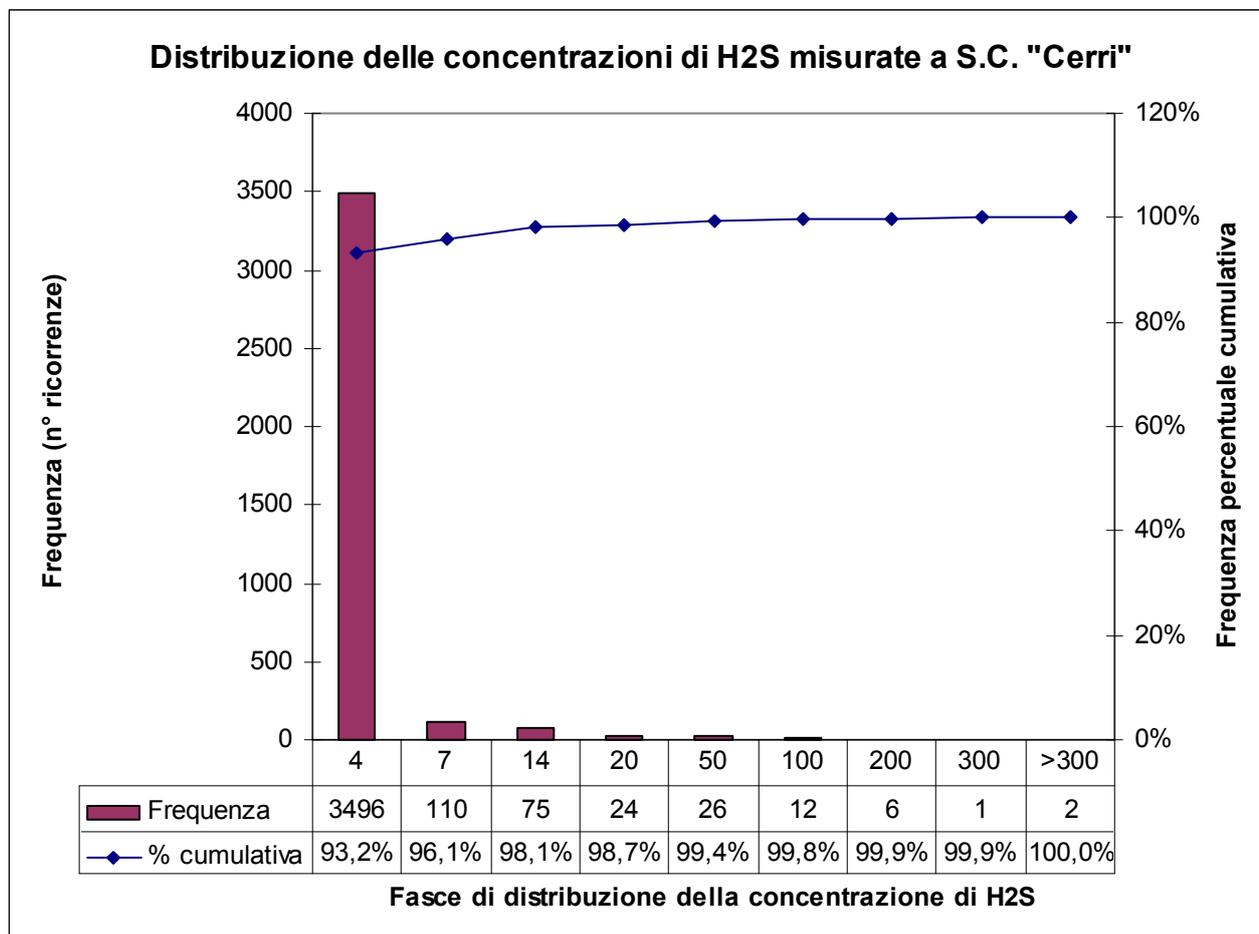
Si riporta sotto un'analisi statistica sintetica delle concentrazioni di H₂S misurate nel periodo.

Tabella 5.2.6.2 – Indicatori della distribuzione delle concentrazioni di H₂S misurate:

N.dati	3752
Media (ug/m3)	2,2
Massimo (ug/m3)	517
% dati validi	85
Errore standard (ug/m3)	0,2
Mediana (ug/m3)	0,6
Moda (ug/m3)	0
Asimmetria	24,6
Deviazione standard (ug/m3)	13,3
Varianza campionaria	176,6

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 H₂S e percentuale cumulativa:



Inoltre, nella Tabella 5.2.6.2, vengono riportati tutti gli episodi acuti³, per un totale di 21 medie orarie, includendo data e ora dell'episodio, valore della concentrazione e direzione e velocità del vento corrispondenti:

³ Sono stati considerati arbitrariamente episodi acuti le medie orarie di concentrazione superiori a 50 µg/m³



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	H2S µg/m ³	DV	VV m/sec
28/10/2014 21:00	517	NO	0,1
24/10/2014 18:00	363	NNE	0,4
24/10/2014 17:00	229	NO	0,5
30/10/2014 18:00	168	NNE	0,1
14/11/2014 18:00	147	N	0,2
17/09/2014 19:00	135	N	0,4
29/10/2014 17:00	132	NO	0,4
24/10/2014 19:00	131	NNE	0,4
22/10/2014 19:00	123	NO	1,0
24/09/2014 19:00	93	NNE	0,4
22/10/2014 18:00	88	NNE	1,1
08/11/2014 20:00	83	NNO	0,2
28/10/2014 22:00	81	NE	0,2
17/09/2014 18:00	76	NNO	0,5
23/10/2014 20:00	68	NE	0,7
24/09/2014 20:00	66	NE	0,7
26/09/2014 17:00	66	N	1,6
22/10/2014 20:00	61	NO	1,0
17/09/2014 20:00	59	ENE	0,8
02/11/2014 18:00	58	NNE	0,2
09/11/2014 19:00	56	NE	0,9

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).

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 (20 maggio – 18 novembre 2014)

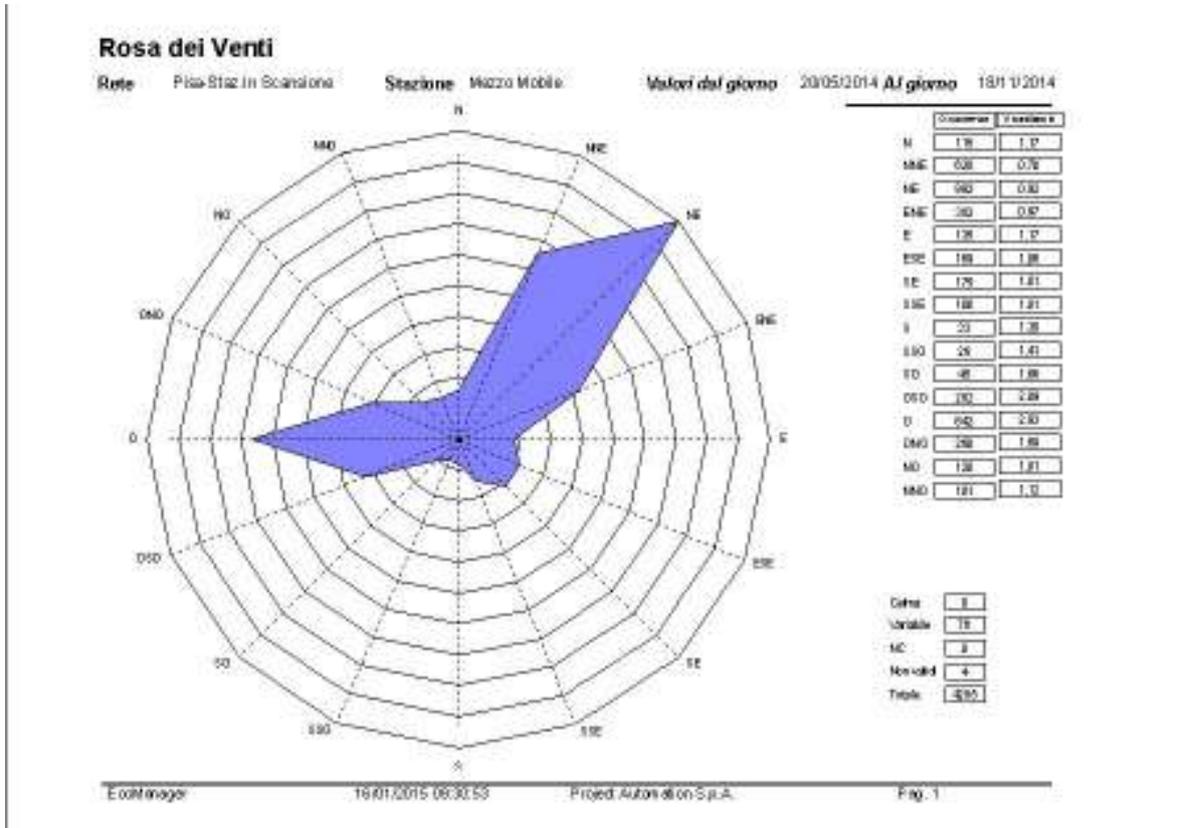
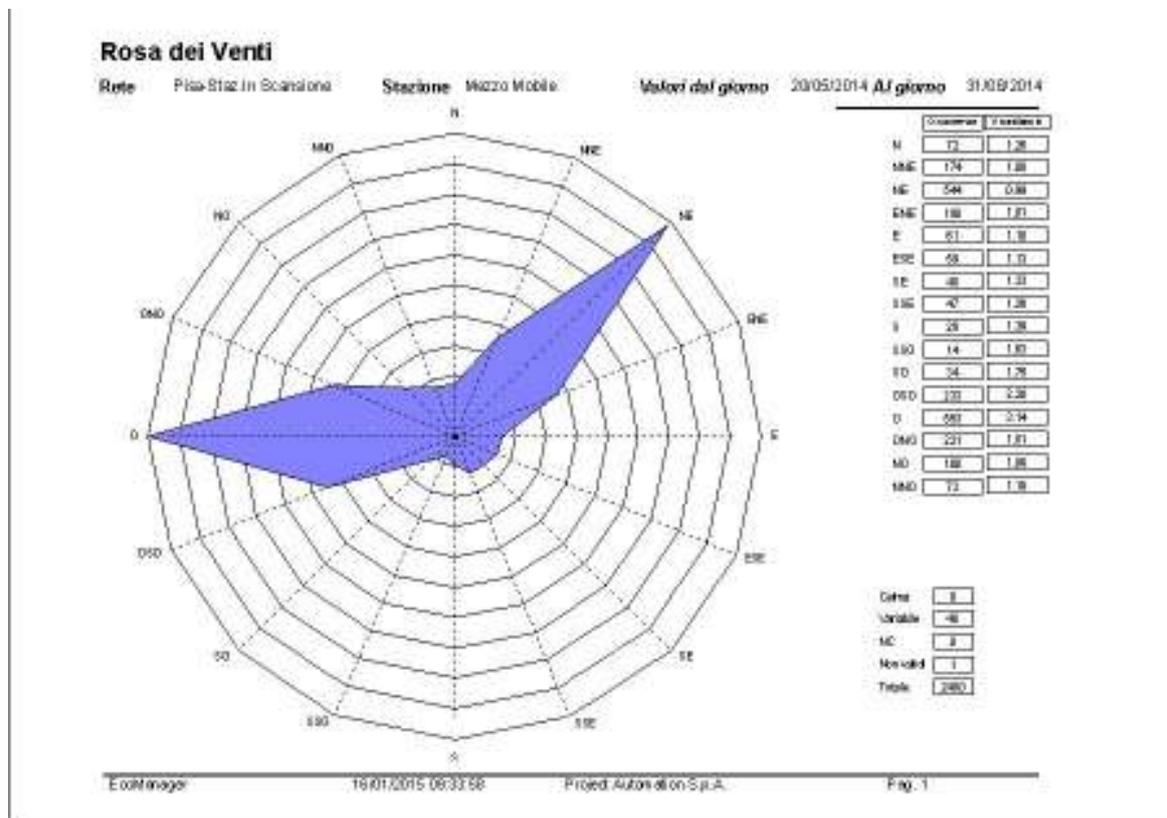
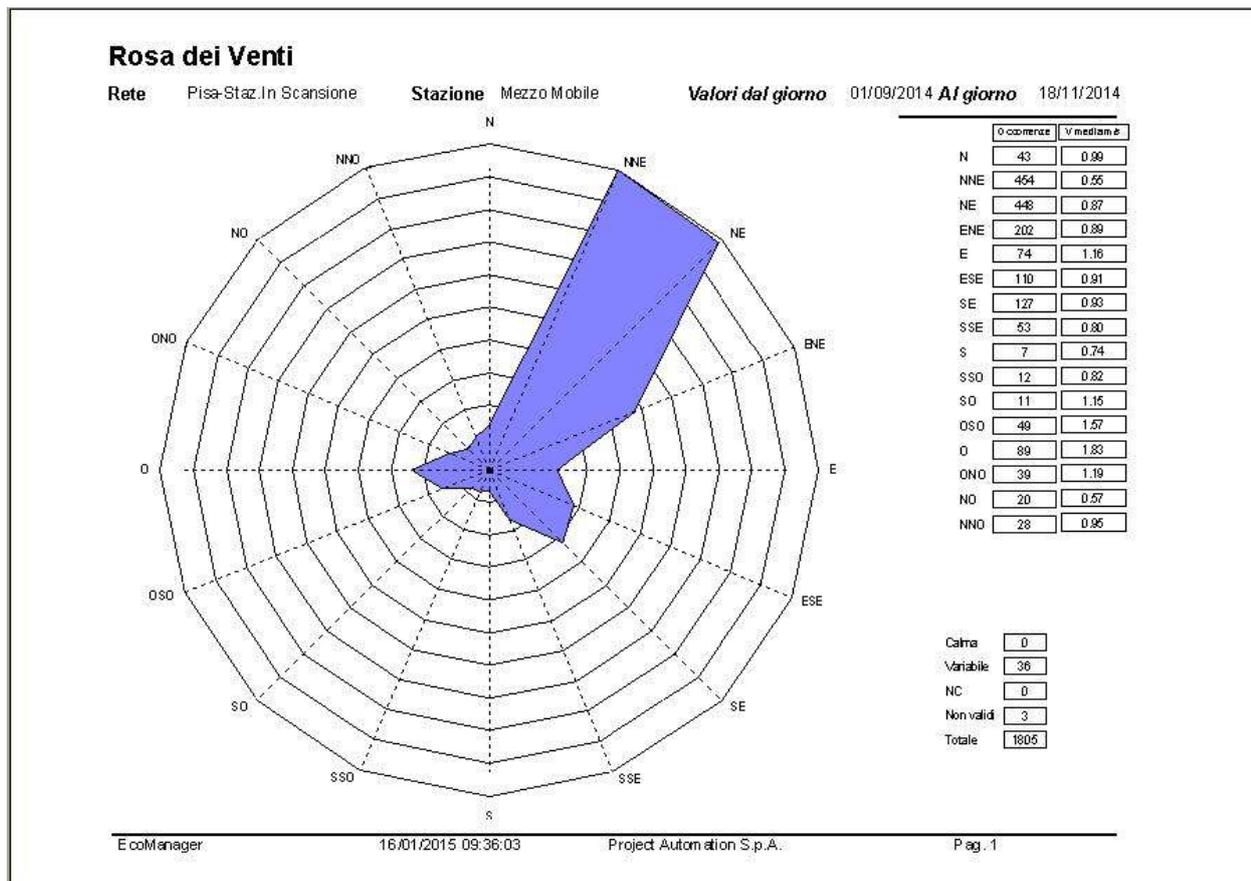


Grafico 6.1.1 - Rosa dei venti nel periodo di misura - Periodo estivo (20 maggio – 31 agosto 2014)



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 6.1.2 - Rosa dei venti nel periodo di misura - Periodo autunnale (1° settembre – 18 novembre 2014)



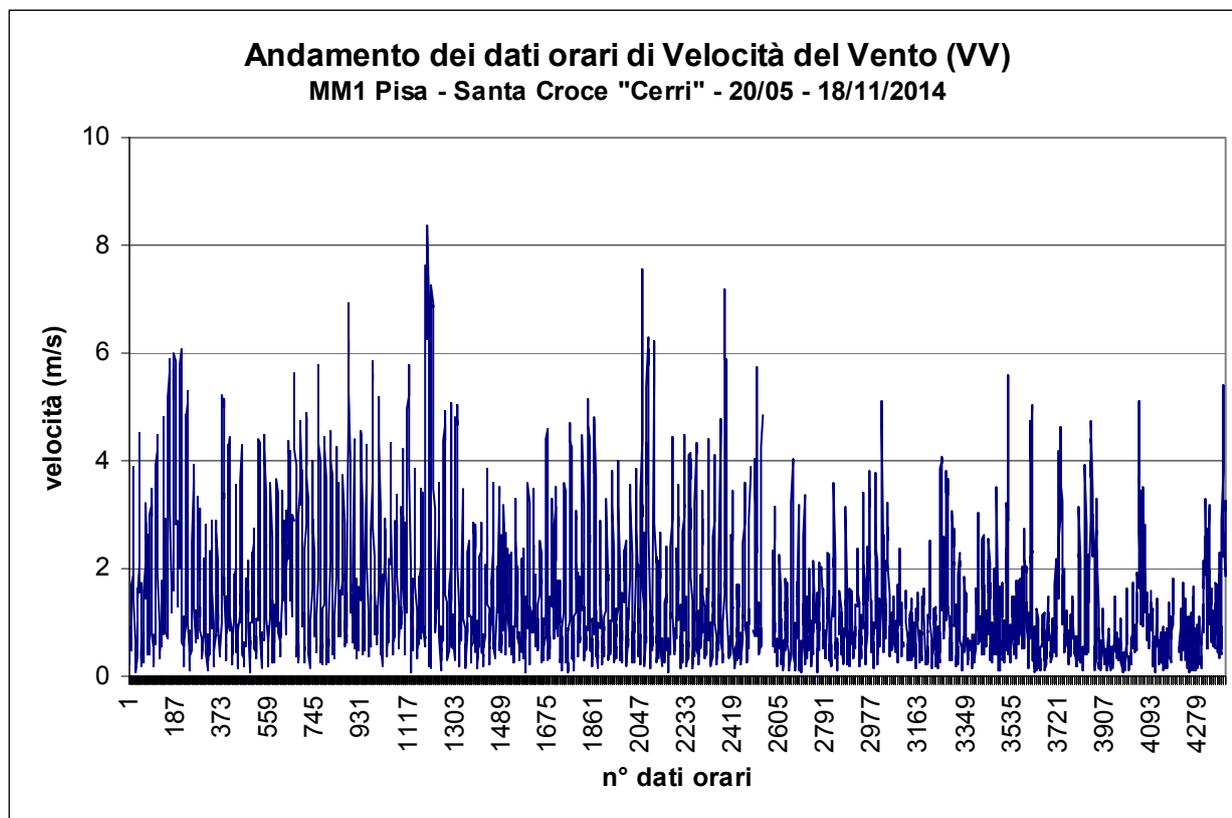
Come evidenziato dai grafici sopra riportati per le medie orarie di direzione del vento (DV), si rileva una preponderanza dei fenomeni dal settore Nord-Nord-Est//Est-Nord-Est (NNE//ENE) sia nell'intero periodo di misure, sia in autunno, con accentuazione della predominanza in quest'ultimo periodo.

Nella globalità, i venti dal settore NNE//NE costituiscono quasi la metà del totale fenomeni ventosi misurati (2002 eventi sui 4285 totali).

Nel periodo estivo, si nota un equilibrio tra le frequenze orarie dei fenomeni da Ovest e Nord-Est (553 contro 544, rispettivamente).

Si precisa che i dodici giorni dal 20 al 31 maggio compresi sono stati inclusi nella stagione estiva meteorologica, considerato che essi costituiscono un intervallo di tempo molto breve rispetto all'arco temporale totale della campagna di misure.

Grafico 6.2 - Velocità del vento nel periodo di misura



Il valore medio della velocità del vento nel periodo di misura è stato di 1,45 m/s (5,3 km/h) con un valore massimo orario di 8,4 m/s (circa 30,1 km/h) registrato l'8 luglio alle ore 21:00.

In generale, i regimi di vento sono risultati contenuti con valori inferiori a 1,5 m/s (= 5,4 km/h) per circa il 70% del tempo, con una incidenza non particolarmente significativa di fenomeni ventosi con velocità superiori a 3,5 m/s (ovvero 12,6 km/h; poco meno del 10%).

Conclusioni

Il monitoraggio della qualità dell'aria realizzato per mezzo del laboratorio mobile dal 20 maggio al 18 novembre 2014, per un totale di 183 giorni solari, presso l'ex sito fisso di monitoraggio di Santa Croce "Cerri" ha fornito un quadro ambientale che, per quanto attiene a CO, NO₂, SO₂ e Benzene 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/m³ è risultato sempre rispettato.

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/m³ che si sono verificate per il 3,6% 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 21 valori superiori a 50 µg/m³ (di cui 9 superiori a 100), su un arco temporale di sei mesi. Tali eventi sono stati considerati nella trattazione come "episodi acuti". Da questa analisi si rileva che, per tutti i casi, tranne uno da ENE, tali fenomeni sono avvenuti contestualmente a fenomeni ventosi dal settore Nord-Ovest//Nord-Est in condizioni di "calma o bava di vento" (velocità inferiori a 1,5 m/s; solo in un caso di poco superiore a 1,5 m/s).