

Il monitoraggio in aria di inquinanti tipici del distretto conciario di Santa Croce sull'Arno (PI)

B.P. Andreini, C. Collaveri, D. Dalle Mura, R. Fruzzetti
 ARPAT Agenzia Regionale per la Protezione Ambientale della Toscana



L'industria conciaria italiana realizza il 90% dei prodotti all'interno di tre distretti industriali: quello toscano di Santa Croce sull'Arno, in provincia di Pisa, e quello di Solofra, in Campania. Le emissioni in atmosfera generate dalle concrete sono prodotte in diverse fasi del processo di lavorazione e consistono sostanzialmente di: Composti Organici Volatili (COV), sostanze emesse durante la rifinitura a spruzzo delle pelli; i polveri, sostanze prodotte in alcune operazioni meccaniche quali rasatura e smerigliatura; il solfuro d'idrogeno (H₂S), che è responsabile del cattivo odore. I due problemi più critici del distretto conciario toscano dal punto di vista della qualità dell'aria derivano dal Particolato PM10 e dal solfuro d'idrogeno. A proposito di quest'ultimo parametro, il Distretto di Santa Croce sull'Arno in collaborazione con il Polo Tecnologico Conciario ha sviluppato processi alternativi che ne riducono lo sviluppo. Per questi inquinanti è stata intrapresa una rilevante attività di monitoraggio. Nonostante, non si è resa necessaria una indagine sistematica a fronte anche delle modifiche produttive introdotte. In relazione al PM10, precedenti campagne non avevano fornito indicazioni sufficienti a stimare l'estensione della criticità, mentre le previsioni modellistiche evidenziano una zona estesa con baricentro nel comune di Santa Croce sull'Arno. In parallelo alle determinazioni del solfuro d'idrogeno, sono state progettate alcune campagne di misura per la determinazione del Particolato PM10 e PM2,5 per valutare la rappresentatività della stazione fissa di riferimento per la zona (denominata "PI-Santa Croce Coop").

METODICA E MATERIALI

ARPAT, tramite il suo Settore "Centro regionale per la tutela della qualità dell'aria", ha eseguito i campionamenti tra dicembre 2014 e novembre 2016 in sette diversi siti nell'ambito del Comprensorio del Cuoio, realizzando 9 campagne di misura indicative per un totale di 971 giorni di campionamento, mediante l'ausilio di due centraline mobili opportunamente attrezzate.

Tabella I – campagne di misura indicative dicembre 2015 – novembre 2016

Comune	Ubicazione	INVERNO			PRIMAVERA			ESTATE			AUTUNNO			Totale Giorni campionamento	Totale Ore Spese campionamento
		Inizio	Fine	n. giorni											
Montopoli Valdarno	Via Sandro Pertini – San Romano	3-dic-15	21-dic-15	19	5-mar-16	23-mar-16	19	2-giu-16	20-giu-16	19	30-set-16	18-ott-16	19	76	1824
Castelfranco di Sotto	Via dell'Acacia	6-gen-16	24-gen-16	19	25-mar-16	12-apr-16	19	23-giu-16	11-lug-16	19	22-ott-16	9-nov-16	19	76	1824
Fucecchio	Via dei Cerchi	27-gen-16	11-feb-16	16	22-apr-16	8-mag-16	17	21-lug-16	6-ago-16	17	8-set-16	26-set-16	17	67	1608
San Miniato	Via della Tecnica – Ponte a Egola	13-mar-16	2-mar-16	19	13-mag-16	31-mag-16	19	17-ago-16	4-set-16	19	12-nov-16	30-nov-16	19	76	1824

Il Particolato è stato campionato per 15 giorni consecutivi per ogni stagione in ogni postazione (1024 campioni totali: 542 campioni per il PM10, 482 per il PM2,5). Durante le campagne di monitoraggio sono stati misurati alcuni parametri meteorologici (direzione e velocità del vento) e sono state rilevate le concentrazioni di biossido di azoto, biossido di zolfo, solfuro d'idrogeno e particolato PM10 e PM2,5. Gli inquinanti gassosi sono stati determinati tramite strumenti automatici con monitoraggio in continuo e elaborazione delle medie orarie applicando i seguenti metodi: UNI EN 14211:2012 NO₂, UNI EN 14212:2012 SO₂ e H₂S⁽⁶⁾.

Il particolato è stato campionato secondo il metodo UNI EN 12341:2014⁽²⁾ con successiva determinazione gravimetrica. Nelle stazioni di riferimento di PI-Santa Croce Coop il particolato è stato determinato tramite il metodo UNI CEN-TS 16450:2013⁽³⁾.

Nel 2014-2015, le misure sono state effettuate nella stessa postazione di San Romano e di Castelfranco di Sotto - Via Usciana è stata effettuata una misura in continuo degli inquinanti gassosi (365 giorni) e di 60 campioni giornalieri per il solo PM10 (15 gg. solari a stagione) tra marzo 2015 e marzo 2016.

NOTA: Fucecchio è il Comune della provincia di Firenze che storicamente ricade sotto il polo conciario di Santa Croce sull'Arno (PI) e che quindi viene incluso nella trattazione di queste tematiche.



Figure 1 e 2: Contesto del Comprensorio del Cuoio di Santa Croce sull'Arno e stazioni di misura delle campagne indicative AA. 2015-2016



Immagine 1: Laboratorio mobile posizionato a San Romano, Via Pertini, nel comune di Montopoli in Val d'Arno

DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Particolato PM10 e PM2,5

La valutazione della rappresentatività della stazione di Santa Croce sull'Arno, PI-Santa Croce Coop, per la zona del Valdarno pisano per il particolato PM10 è stata stimata tramite vari approcci (modellistico, statistico, sperimentale)⁽⁴⁾ ed è risultata molto ampia, andando a comprendere 30 comuni della zona. Il monitoraggio del PM10 tramite 4 campagne indicative nel periodo 2014-15 e nel periodo 2015-16 ha fornito i valori medi di ogni campagna riportati in Tabella II. In Toscana, la criticità relativa al superamento dei valori limite definiti dal D.Lgs. 155/2010 è rilevata soprattutto nel periodo invernale. In Tabella II sono riportati i dati relativi agli indicatori di tale stagione e la differenza rispetto al dato medio della stazione fissa di riferimento negli stessi periodi. Si osserva che tutti gli altri siti di misura presentano valori inferiori a quelli della stazione di riferimento, eccetto una postazione nel comune di Fucecchio. Le differenze medie nel periodo invernale oscillano tra il 4 e il 25%, che sono rappresentate graficamente in Figura 3.

Analizzando i valori di PM10 delle varie campagne indicative rispetto alla centralina fissa di riferimento, risulta che vi è una rispondenza con coefficiente di correlazione maggiore o prossimo a 0,9 tra i dati del sito fisso preso a riferimento (PI-Santa Croce Coop) e le misure ottenute con metodo ufficiale gravimetrico in tutti i siti. Si osserva che le misure sperimentali confermano la rappresentatività della stazione di PI-Santa Croce Coop ottenuta tramite l'approccio modellistico e indicano che l'utilizzo di questa stazione è cautelativo nei confronti della protezione della popolazione per l'esposizione a PM10.

Anche la frazione del PM2,5 è stata determinata in tutti i siti di misura; si osserva un'ampia variabilità spaziale della media di campagna di misura (da 20 µg/m³ di San Romano ai 12 µg/m³ di Fucecchio), con un rapporto percentuale rispetto al PM10 che oscilla tra il 60 e il 71%. Le Percentuali sono analoghe a quelle usualmente trovate nelle stazioni urbane fondo della rete regionale di rilevamento della qualità dell'aria in Toscana.

Tabella II

	Montopoli in Val d'Arno – San Romano	Castelfranco di Sotto – Via dell'Acacia	Fucecchio – Via dei Cerchi	San Miniato – Ponte a Egola	Castelfranco di Sotto – Via Usciana	Santa Croce – Cerri	Fucecchio – Via del Ronzinello	PI-Santa Croce Coop*
PM10 Inverno 2015-16								
Media delle medie giornaliere (µg/m ³)	55	31	25	23	20			
Massima media giornaliera (µg/m ³)	73	55	46	48	34			
n. giorni con concentrazione maggiore di 50 µg/m ³	10	1	0	0	0			
Media delle medie giornaliere stazione di riferimento(µg)	58	36	29	24	26			
Differenza % rispetto a stazione di riferimento	-5,2	-13,9	-13,8	-4,2	-23,1			
media di tutta la campagna (4 periodi)	26	26	20	20	23			26 (annua)
PM10 Inverno 2014-15								
Media delle medie giornaliere (µg/m ³)	37	25			48	29		
Massima media giornaliera (µg/m ³)	61	51			84	49		
n. giorni con concentrazione maggiore di 50 µg/m ³	3	1			0	0		
Media delle medie giornaliere stazione di riferimento(µg)	49	29			56	28		
Differenza % rispetto a stazione di riferimento	-24,5	-13,8			-14,3	+3,6		
media di tutta la campagna (4 periodi)	27	23			29	25		29 (annua)

*stazione di riferimento

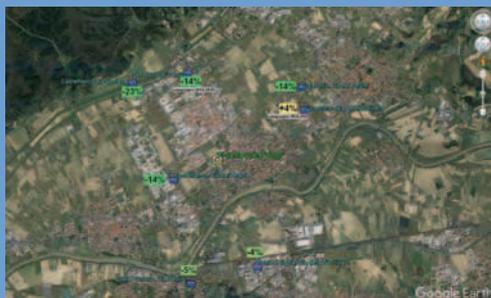


Figure 3. Mappa dei valori percentuali di scostamento delle concentrazioni medie sul periodo del PM10 nel periodo invernale rispetto al sito di riferimento di PI-Santa Croce Coop. Per i siti di Fucecchio – Via Ronzinello e Santa Croce loc. Cerri sono stati presi gli omologhi indicatori delle campagne indicative 2014-2015.

Solfuro di idrogeno (H₂S)

Tipologia di soglia	Periodo di mediazione	Valore
Soglia per mantenimento olfattivo	Mezz'ora	7 µg/m ³
Soglia per la tutela sanitaria	24 ore	150 µg/m ³
Soglia per protezione della vegetazione	1 ora	40 µg/m ³

In assenza di riferimenti normativi cogenti in aria ambiente i risultati, ottenuti dal monitoraggio del solfuro d'idrogeno, inquinante di derivazione industriale che nel Comprensorio del Cuoio riveste importanza prioritaria, sono stati confrontati con le soglie indicate dall'Organizzazione Mondiale della Sanità⁽⁵⁾.

Le concentrazioni di solfuro d'idrogeno sono molto variabili in funzione della zona anche in un territorio molto ristretto. È opportuno focalizzare l'attenzione sul valore percentuale degli episodi di superamento, su base oraria, della soglia olfattiva in quanto questo dato può dare un'indicazione sulla possibilità di innesco di maledoranze locali; tale possibilità è strettamente legata alla frequenza di condizioni determinanti. Le frequenze di superamento non trascurabili e valori orari di concentrazione elevati si osservano quasi esclusivamente nel sito di Ponte a Egola e, in misura minore, a San Romano. Esse concorrono a definire una situazione di contaminazione locale da solfuro d'idrogeno. Tale fenomeno, che contraddistingue le postazioni con maggiore frequenza di concentrazioni orarie al di sopra della soglia olfattiva, si ritrova in tutte le stagioni a Ponte a Egola, Via della Tecnica e in inverno e autunno a San Romano, Via Pertini. In quelle situazioni, è elevata la probabilità di formazioni di odori molesti (nel sito di Via Pertini a San Romano il 6,5% del tempo e il 20,2% del tempo su scala annuale nel sito di Via della Tecnica). Un livello intermedio (al di sotto del 5% di frequenza) è presente nel sito di Castelfranco di Sotto e nel sito fisso di riferimento PI-Santa Croce Coop. Rispetto all'anno 2015 e alle campagne indicative precedenti, il sito regionale di riferimento e Castelfranco via dell'Acacia fanno registrare un lieve aumento degli episodi di possibili maledoranze, mantenendone comunque la percentuale su scala annuale nella fascia tra il 2 e il 3%⁽⁶⁾. In inverno, primavera ed autunno, il sito di Ponte a Egola fa registrare queste percentuali di ricorrenza di superamento della soglia olfattiva dei 7,0 µg/m³ sempre al di sopra del 13%, con una punta di quasi il 40% in autunno.

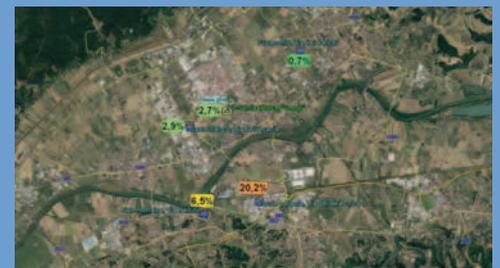


Figure 4. Mappa dei valori percentuali di superamento della soglia olfattiva di H₂S (pari a 7 µg/m³) nei vari siti di misura per ciascuna campagna indicativa 2015-2016. Per PI-Santa Croce Coop è stata considerata la percentuale riferita all'anno 2016.

Conclusioni

I due anni di monitoraggio del particolato nelle sette postazioni nell'area di rappresentatività della stazione di rete regionale di PI-Santa Croce Coop ha confermato la buona rappresentatività del sito di misura, stimata con modelli. L'esperienza acquisita indica che l'utilizzo di questa stazione è molto cautelativo nei confronti della protezione della popolazione per l'esposizione al particolato PM10. Confrontando i valori di Tabella II, solo due siti (Fucecchio-Via dei Cerchi e Ponte a Egola) possono risultare compatibili con le Linee Guida dell'OMS (anno 2005), che prevedono un valore di riferimento di 20 µg/m³ per la media annuale e 3 superamenti/anno dell'attuale limite di legge fissato a 50 µg/m³, contro la media annuale di 40 µg/m³ e 35 superamenti/anno fissati dal D.Lgs. 155/10. Riguardo al solfuro d'idrogeno, l'inquinante più caratterizzante nelle zone indagate, nel 2015-2016 si evidenziano criticità in particolare modo nel sito di Ponte a Egola (comune di San Miniato), con superamenti della soglia olfattiva di 7,0 µg/m³ che si sono verificati, su scala annuale, per una percentuale superiore al 20% del tempo di misura, con conseguente alta probabilità dell'instaurarsi di condizioni favorevoli allo sviluppo di maledoranze. Tutte le altre postazioni (PI-Santa Croce Coop inclusa) hanno fatto registrare concentrazioni medie orarie inferiori a 35 µg/m³. La stazione di riferimento regionale quindi rileva la presenza dell'inquinante al di sopra della soglia olfattiva nell'area, tuttavia, viste le peculiarità del solfuro d'idrogeno, non può rappresentare singole pressioni puntuali, che possono essere rilevate solo vicino alle fonti.

1. <http://www.arpat.toscana.it/temi-ambientali/aria/monitoraggio/monitoraggio-di-rilevamento-della-qualita-dell-aria-effettuate-con-laboratori-mobili>, Pisa, 2015 e 2016
 2. UNI EN 12341:2014 "Metodo gravimetrico di riferimento per la determinazione della concentrazione di particolato PM10 e PM2,5."
 3. UNI CEN-TS 16450:2013. Sistemi di misurazione automatici per la misurazione della concentrazione del particolato (PM10; PM2,5)
 4. 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
 5. WHO Air Quality guidelines for Europe, 2° edizione, Anno 2000
 6. UNI EN 14212:2012 Metodo normalizzato per la determinazione della concentrazione di biossido di zolfo mediante fluorescenza ultravioletta.