



Monitoraggio dell'acido solfidrico e del toluene in località Cerri (Santa Croce sull'Arno)

Analisi della campagna di misura della qualità dell'aria
condotta dal 16.11.2012 al 16.1.2013

Febbraio 2013

**Relazione tecnica a cura del Settore Modellistica previsionale
Area Vasta Centro**



Monitoraggio dell'acido solfidrico e del toluene in località Cerri (Santa Croce sull'Arno)

Analisi della campagna di misura della qualità dell'aria
condotta dal 16.11.2012 al 16.1.2013

INDICE

1. Introduzione.....	1
2. Dati rilevati e prime considerazioni sulle loro distribuzioni statistiche.....	1
3. Relazione tra dati di qualità dell'aria e direzione del vento	6
3.1 Analisi delle mediane e delle medie	6
3.2 Analisi degli episodi acuti.....	13
4. Relazione tra dati di qualità dell'aria ed emissioni del depuratore Aquarno. 22	
4.1 Analisi delle mediane	24
4.2 Analisi delle medie	26
4.3 Stima dei ratei emissivi dalle vasche OMO 1 e 2	28
5 Correlazione tra le concentrazioni di H₂S e di C₇H₈.....	29
6 Conclusioni.....	30
ALLEGATO A.....	33

Febbraio 2013

La presente relazione è stata curata da Antongiulio Barbaro,
Responsabile del Settore Modellistica previsionale ARPAT,
con la collaborazione di Franco Giovannini e Silvia Maltagliati.

1. Introduzione

Il Dipartimento ARPAT di Pisa sta conducendo una campagna di misure di qualità dell'aria nei comuni di Castelfranco di Sotto e Santa Croce sull'Arno, finalizzata in generale a valutare i livelli delle concentrazioni di numerosi inquinanti emessi dalle attività produttive della zona (SO_2 , NO_2 , CH_4 , NMHC, CO, H_2S , benzene, toluene), ed in particolare ad individuare quelle emissioni che possono contribuire in misura prevalente alle concentrazioni rilevate.

In tale contesto, la presente relazione costituisce il proseguimento di una precedente attività di analisi dei dati rilevati nella zona nel corso dell'anno 2012, dalla quale erano già emerse alcune indicazioni circa le lavorazioni più significative, anche in relazione agli episodi di molestia olfattiva lamentati dai residenti¹.

Nella presente relazione l'attenzione si è incentrata sull'acido solfidrico (H_2S) ed il toluene (C_7H_8), per dare risposta alle indicazioni del Dipartimento ARPAT di Pisa², finalizzate a comprendere "se è possibile, incrociando i dati raccolti con quelli meteorologici, ottenere informazioni in merito all'influenza delle emissioni dalle vasche OMO 1 e 2 dell'impianto di depurazione Aquarno (Santa Croce), anche allo scopo di meglio orientare le ulteriori attività di monitoraggio, ispezione e supporto agli Enti locali".

2. Dati rilevati e prime considerazioni sulle loro distribuzioni statistiche

I dati oggetto della presente analisi sono quelli rilevati con la strumentazione a bordo del laboratorio mobile per la qualità dell'aria della Provincia di Pisa, gestito dal Dipartimento ARPAT di Pisa; il periodo di monitoraggio è compreso tra le ore 00:00 del 16.11.2012 e le ore 23:00 del 16.1.2013. In tale intervallo sono state misurate le concentrazioni medie orarie in aria ambiente di SO_2 , NO_2 , CH_4 , NMHC, CO, H_2S , benzene, toluene (quota di rilevamento circa 2 m dal piano di campagna), nonché i dati anemometrici (direzione e velocità del vento) misurati per mezzo di idoneo strumento montato su palo anemometrico (quota di rilevamento circa 6 m dal piano di campagna). L'analisi si è concentrata su H_2S e C_7H_8 , per i quali sono rispettivamente disponibili 1401 e 1284 valori medi orari (al netto delle calibrazioni e dei periodi di validazione/manutenzione della strumentazione): Figura 1.

La collocazione del laboratorio mobile coincide con quella della stazione di qualità dell'aria "Cerri", ora dismessa (si veda la fotografia a destra), posta a circa 500 m dal limite settentrionale dell'abitato di Santa Croce sull'Arno, in posizione pressoché baricentrica rispetto al territorio compreso tra i comuni di Castelfranco di Sotto, Santa Croce sull'Arno, e Fucecchio in cui sono presenti molte attività di trattamento delle pelli (Figura 2, dove sono evidenziate le posizioni di alcune attività produttive e di servizio, tra cui l'impianto Aquarno di depurazione dei reflui).



¹ ARPAT, "Monitoraggio degli odori nella zona di Castelfranco di Sotto e Santa Croce - Analisi delle due campagne di monitoraggio di qualità dell'aria e delle misure anemometriche", relazione tecnica a cura del Settore Modellistica previsionale, dicembre 2012.

² Richiesta del Dipartimento ARPAT di Pisa, 31.1.2013 (cl. PI.01.35.10/8.2).

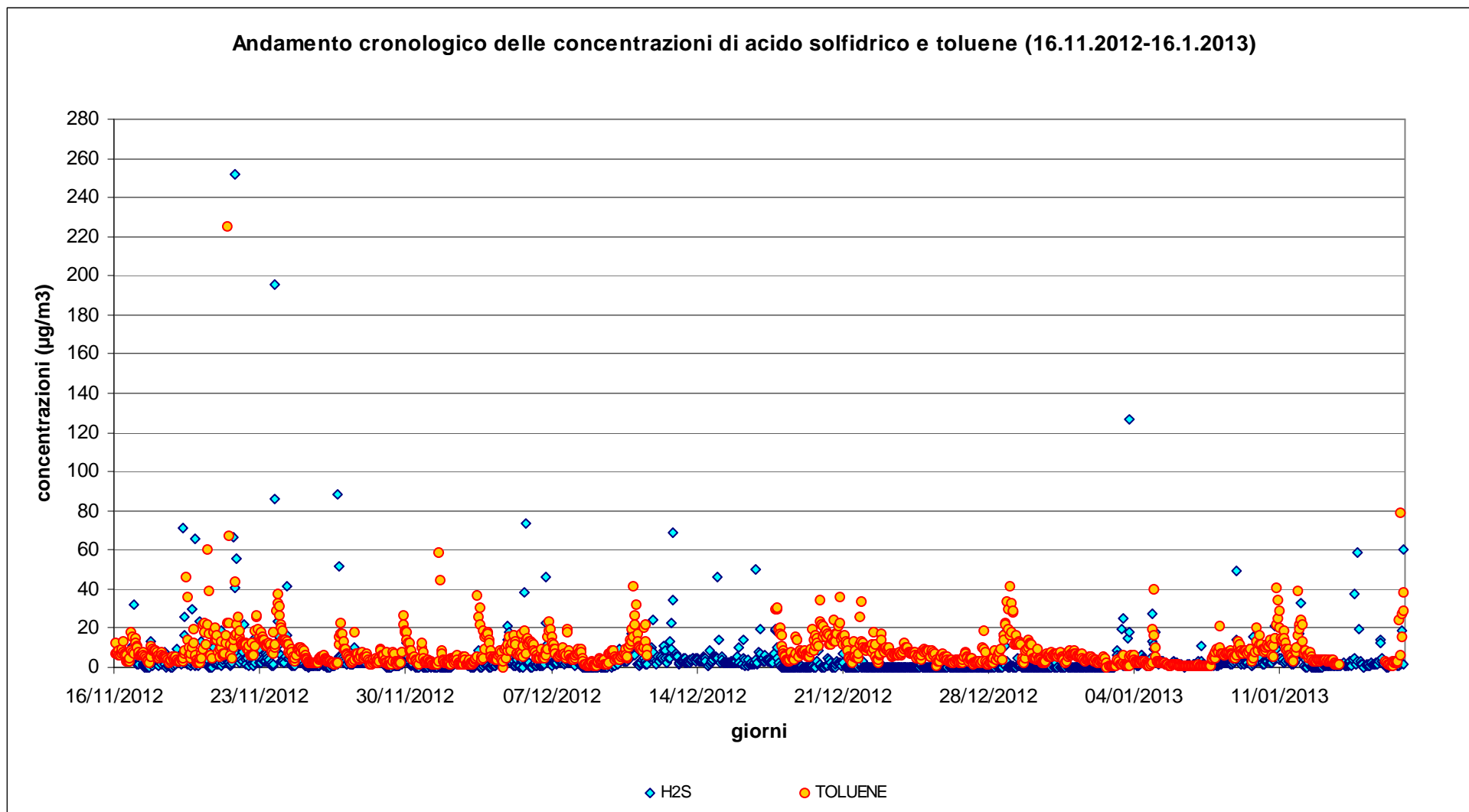


Figura 1 - Andamento cronologico delle concentrazioni orarie (µg/m³) di H₂S e C₇H₈ rilevate in località "Cerri" nel periodo 16.11.2012-16.1.2013.



Figura 2 – Zona oggetto del monitoraggio, con indicazione della posizione della stazione di qualità dell'aria dismessa in località Cerri e di alcune attività produttive e di servizio.

Un primo esame – di carattere esplorativo – sui dati esaminati è finalizzato a descriverne la distribuzione statistica: Tabella 1 e Figura 3.

Indicatori della distribuzione delle concentrazioni orarie di acido solfidrico (H ₂ S)		Indicatori della distribuzione delle concentrazioni orarie di toluene (C ₇ H ₈)	
Numero dati orari	1401	Numero dei dati	1284
Media µg/m ³	3.8	Media µg/m ³	8.2
Errore standard µg/m ³	0.3	Errore standard µg/m ³	0.3
Mediana µg/m ³	1.4	Mediana µg/m ³	6.0
Moda µg/m ³	0.00	Moda µg/m ³	4.0
Deviazione standard µg/m ³	11.9	Deviazione standard µg/m ³	9.7
Varianza campionaria	141.8	Varianza campionaria	94.7
Asimmetria	11.9	Asimmetria	10.0
Minimo µg/m ³	0.0	Minimo µg/m ³	0.0
Massimo µg/m ³	251.9	Massimo µg/m ³	225.4
98° percentile µg/m ³	25.4	98° percentile µg/m ³	31.5

Tabella 1- Indicatori descrittivi delle distribuzioni delle concentrazioni orarie di H₂S e C₇H₈, rilevate nel periodo 16.11.2012-6.1.2013.

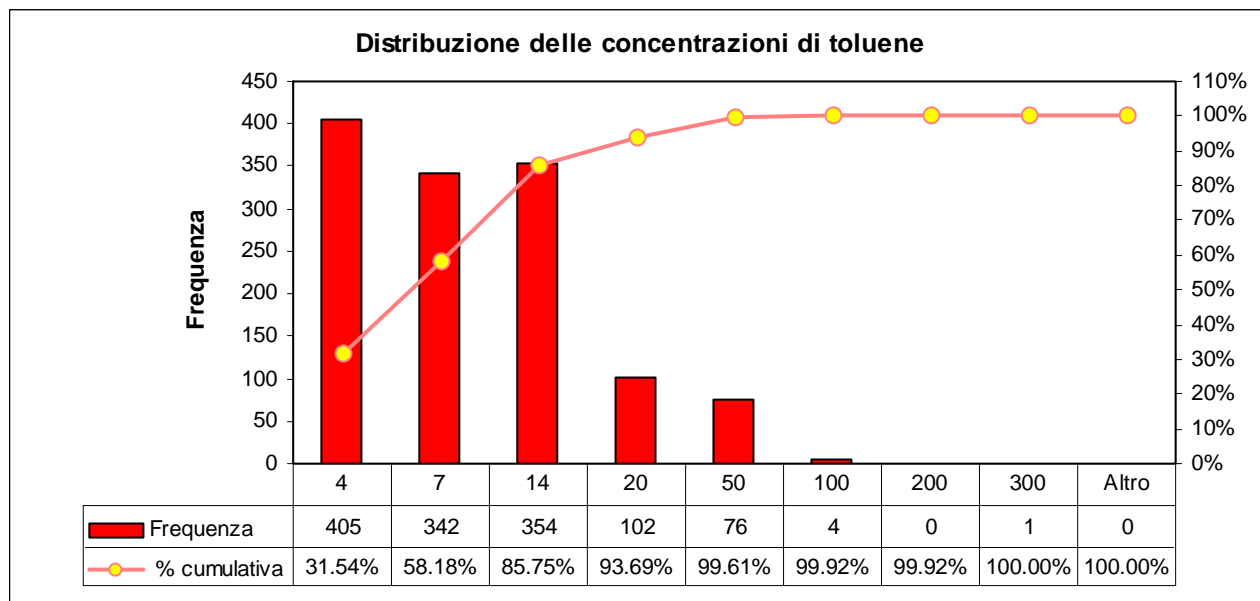
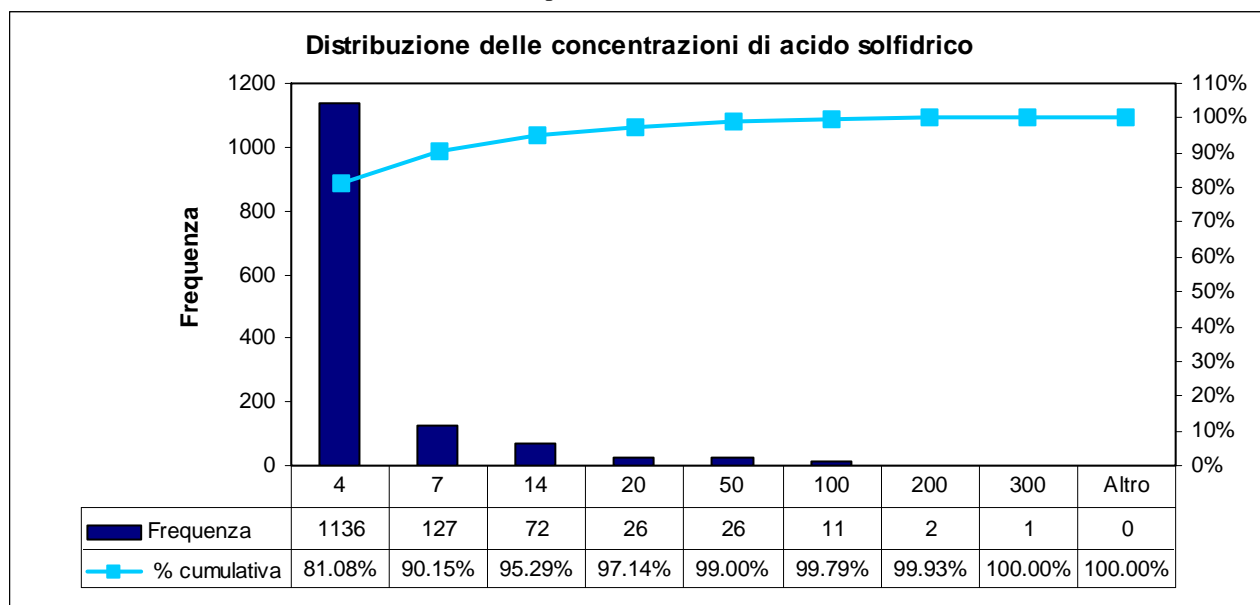


Figura 3 - Distribuzione delle concentrazioni orarie di H₂S (in alto) e di C₇H₈ (in basso).

Dai dati in Tabella 1 e dalla Figura 3 (nella quale le soglie in $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sull'asse delle ascisse indicano l'estremo superiore di ciascun intervallo di concentrazione) si può notare:

- l'ampio intervallo di valori in cui si distribuiscono i dati: 0-251.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per H_2S , 0-225.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per C_7H_8 ;
- l'accentuata asimmetria delle due distribuzioni (11.9 per H_2S , 10.0 per C_7H_8), con la presenza di un numero altissimo di valori inferiori alla media (il 79% per H_2S , il 96% per C_7H_8);
- un valore della mediana inferiore a quello della media, in coerenza con le osservazioni precedenti: 1.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per H_2S , 6.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ per C_7H_8 ;
- la presenza di un numero significativo di concentrazioni elevate, superiori alla media, per H_2S (il 21%); al contrario, un numero assai modesto per C_7H_8 (4%).

Sotto il profilo igienico-sanitario, per i due inquinanti considerati è possibile fare riferimento alle indicazioni dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS)³, riassunte nella Tabella 2.

Valori-guida per le concentrazioni, indicati da OMS, e soglie olfattive					
Acido solfidrico (H_2S)			Toluene (C_7H_8)		
Valore-guida di tutela sanitaria e tempo di mediazione	150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	24 ore	Valore-guida di tutela sanitaria e tempo di mediazione	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 settimana
Valore-guida di tutela dalle maleodoranze e tempo di mediazione	7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	30 minuti	Valore-guida di tutela dalle maleodoranze e tempo di mediazione	1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	30 minuti
Soglia di rilevamento olfattivo e tempo di mediazione	0.2-2.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	30 minuti	Soglia di rilevamento olfattivo e tempo di mediazione	1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	30 minuti
Soglia di riconoscimento olfattivo e tempo di mediazione	0.6-6.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	30 minuti	Soglia di riconoscimento olfattivo e tempo di mediazione	10000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	30 minuti

Tabella 2 - Valori guida per la tutela sanitaria e per prevenire gli effetti delle maleodoranze, come indicati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, e soglie olfattive³.

Il confronto con le distribuzioni delle concentrazioni orarie di H_2S e C_7H_8 (Tabella 1) evidenzia come nel periodo considerato non risultano superati i valori-guida di tutela sanitaria e dalle maleodoranze suggeriti dall'OMS, fatti salvi una serie episodi provocati da concentrazioni orarie elevate di H_2S tali da determinare il superamento del valore-guida di tutela dalle maleodoranze (7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, su 30 minuti⁴) in un numero significativo di casi⁵: nel complesso 138 ore non consecutive (il 9.9% del totale), tanto che il 98° percentile delle concentrazioni rilevate è pari a 25.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Naturalmente il problema delle maleodoranze è più complesso, giacché - come segnalato dall'OMS - le soglie in concentrazione oltre le quali il tipico odore dovuto all'acido solfidrico può essere percepito dal singolo recettore sono in genere più basse del valore-guida (si veda la Tabella 2, nonché la precedente relazione di analisi dei dati rilevati nel 2012¹), e perché i valori-guida non tengono conto degli eventuali effetti sinergici dovuti alla presenza in aria ambiente di più sostanze odorigene. Tuttavia la frequenza di superamento del valore-guida dell'OMS è certamente significativa, e quantifica una ben nota problematica presente nella zona in esame.

A questo proposito si tenga conto che l'OMS ha definito il valore-guida di tutela dalle maleodoranze come la soglia di concentrazione alla quale non più del 5% della popolazione percepisce disturbo olfattivo per un tempo limitato (il 2%): invece nel periodo in esame la soglia per H_2S è risultata superata nel 9.9% delle ore; ovvero nel 2% delle ore la popolazione è stata esposta a valori di concentrazione superiori a 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, più di 3 volte il valore-guida.

³ WHO, "Air quality guidelines for Europe", Second edition, WHO Regional Publications, European Series, n. 91, 2000, ISBN 92 890 1358 3 (<http://www.euro.who.int/en/what-we-publish/abstracts/air-quality-guidelines-for-europe>).

⁴ Si trascura in prima istanza il diverso periodo di mediazione dei dati misurati rispetto a quello indicato dall'OMS.

⁵ Invece il valore-guida di tutela sanitaria per H_2S (150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ come media su 34 ore) è risultato rispettato: la media giornaliera più elevata nel periodo è risultata pari a 22.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (il 21.11.2012).

3. Relazione tra dati di qualità dell'aria e direzione del vento

L'analisi condotta nel paragrafo precedente può essere approfondita al fine di contribuire ad individuare le possibili emissioni responsabili dei livelli di concentrazione rilevati.

3.1 Analisi delle mediane e delle medie

Si considera anzitutto la mediana delle concentrazioni orarie rilevate. La mediana è un indicatore della distribuzione che esprime meno informazioni rispetto alla media, giacché non tiene conto del valore effettivo di ogni misura, bensì considera solo la posizione ordinale di ciascun dato all'interno della distribuzione (*rango*); tuttavia offre il vantaggio di essere meno influenzata dai valori estremi (*outliers*)⁶. Per queste sue caratteristiche viene spesso preferita come indicatore della *tendenza centrale* quando occorre trattare dati che presentano una distribuzione fortemente asimmetrica, come nel caso in questione.

Nella Figura 4 sono rappresentati i valori delle mediane dei dati di concentrazione di H₂S e C₇H₈ rilevati nelle ore caratterizzate da vento proveniente dallo stesso settore; a titolo di confronto sono riportati anche i valori delle rispettive mediane sull'intero campione di dati rilevati.

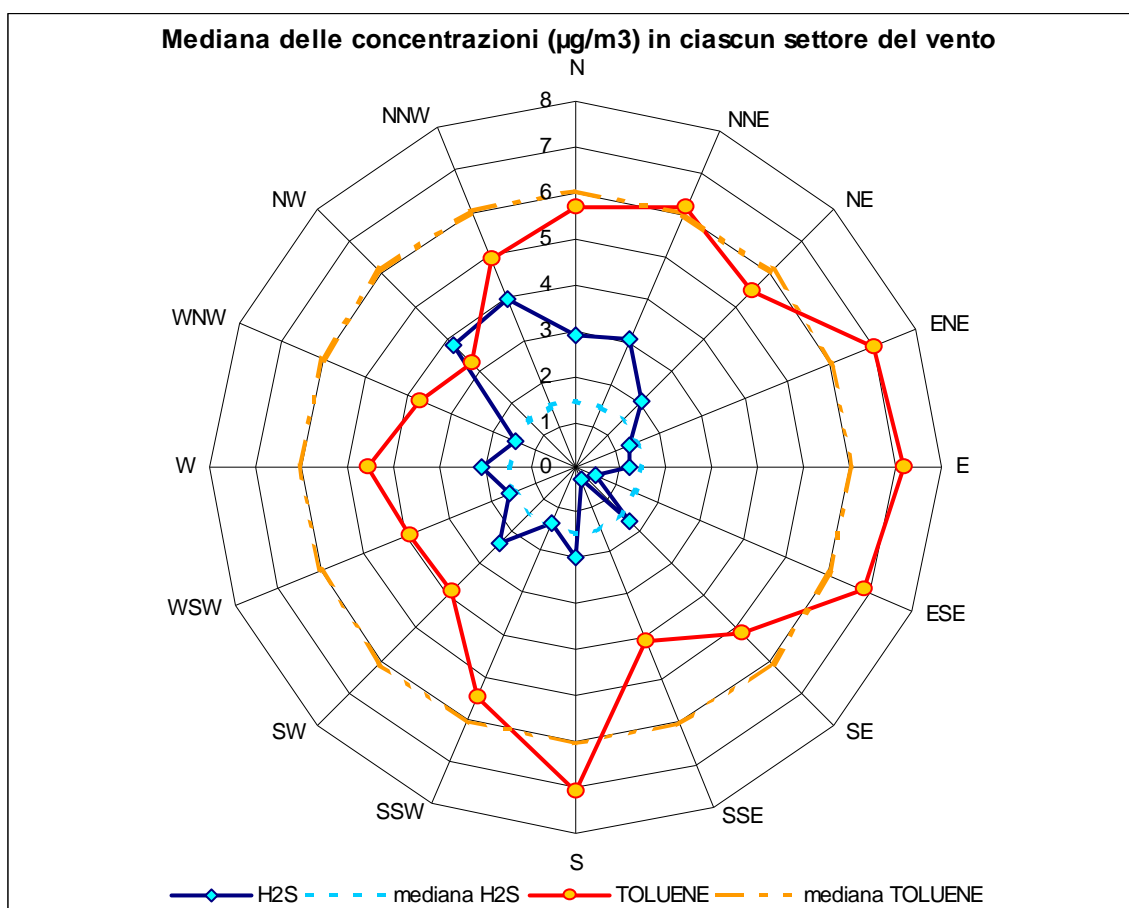


Figura 4 - Mediana delle concentrazioni (µg/m³) di H₂S e C₇H₈ in ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento. Sono indicate anche le mediane complessive nel periodo 16.11.2012-16.1.2013 (1.4 µg/m³ per H₂S, 6.0 µg/m³ per C₇H₈).

Dall'esame della Figura 4 si può notare che:

- le mediane di H₂S variano sensibilmente con la direzione del vento, e presentano valori molto superiori alla mediana complessiva in presenza di vento proveniente da NW, NNW, N, NNE;

⁶ Si veda:

- J.H. Zar, "Biostatistical analysis", Prentice Hall International, 1984: paragrafo 2.2;

- L.Soliani, "Manuale di statistica per la ricerca e la professione", 2005: paragrafo 1.6.2

(<http://www.dsa.unipr.it/soliani/soliani.html>).

- le mediane di C_7H_8 variano poco con la direzione del vento, e presentano valori appena superiori alla mediana complessiva in presenza di vento proveniente da ENE, E, ESE, S.

Per le caratteristiche della mediana tali evidenze fanno pensare alla presenza di una o più sorgenti di H_2S mediamente più intense rispetto ad altre (e/o più vicine alla posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti) collocate nei settori da NW a NNE rispetto alla posizione del laboratorio mobile. Una considerazione simile può essere espressa per C_7H_8 , con la differenza che la o le sorgenti appaiono meno intense (e/o più lontane) e collocate a E del laboratorio mobile.

Al fine di verificare la significatività delle differenze tra le mediane e delle conseguenti considerazioni sopra evidenziate, si è proceduto ad effettuare il test statistico non parametrico di Kruskal-Wallis, basato sull'analisi dei ranghi: è uno dei test più potenti per verificare l'ipotesi nulla H_0 , cioè se k gruppi indipendenti provengano dalla stessa popolazione e/o da popolazioni che abbiano la medesima mediana, ed in questo caso è da preferirsi ad altri di tipo parametrico in quanto le distribuzioni di H_2S e C_7H_8 non appaiono di tipo normale⁷ (come emerge dall'analisi condotta al paragrafo 2). In sostanza si tratta di calcolare la statistica g così definita:

$$g = \left(\frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^k \frac{R_i^2}{n_i} \right) - 3(N+1)$$

in cui:

- n_i è il numero di dati nel gruppo i -esimo, nel caso in esame nel settore i di provenienza del vento;
- N è il numero totale dei dati;
- k è il numero di gruppi posti a confronto, nel caso in esame $k=17$ settori (inclusendo anche le ore caratterizzate da calma di vento);
- R_i è la somma dei ranghi del gruppo i -esimo.

Poiché tra i dati esaminati ve ne sono diversi ripetuti, in realtà viene calcolato un valore corretto g_c della statistica, che tiene conto delle ripetizioni (*ties*). Il livello di significato scelto è $\alpha=0.05$ (5%): in altre parole, l'ipotesi nulla H_0 (mediane uguali) viene rifiutata quando la probabilità associata al valore g_c calcolato è inferiore a 0.05 (le mediane sono diverse con almeno il 95% di probabilità). I risultati ottenuti con i dati in esame sono riassunti nella Tabella 3.

Test di Kruskal-Wallis per le mediane: distribuzione delle concentrazioni in settori del vento ($\alpha=0.05$)			
Acido solfidrico (H_2S)		Toluene (C_7H_8)	
Numero totale dei dati N	1401	Numero totale dei dati N	1284
Numero dei gruppi k	17	Numero dei gruppi k	17
Valore della statistica g	92.673	Valore della statistica g	29.662
Valore della statistica corretta g_c	92.969	Valore della statistica corretta g_c	29.662
Probabilità associata a g_c	<<0.0001	Probabilità associata a g_c	≈0.020
Esito del test	H_0 rifiutata: le mediane sono diverse	Esito del test	H_0 rifiutata: le mediane sono diverse

Tabella 3 - Test di Kruskal-Wallis applicato alla distribuzione delle concentrazioni di H_2S e C_7H_8 , suddivise nei 17 gruppi della direzione di provenienza del vento (incluse le ore di calma).

Il test quindi consente di affermare che le differenze osservate tra le mediane nei 17 gruppi sono significative. Ci si può a questo punto domandare quali dei $k=17$ gruppi presentino mediane significativamente diverse dagli altri. Per rispondere a tale quesito si è fatto ricorso al test di

⁷ Si veda:

- J.H. Zar, "Biostatistical analysis", Prentice Hall International, 1984: paragrafo 11.4;
- L.Soliani, "Manuale di statistica per la ricerca e la professione", 2005: paragrafo 15.4
(<http://www.dsa.unipr.it/soliani/soliani.html>).

Kruskal-Wallis per i confronti multipli, secondo la correzione proposta da Dunn⁸, secondo il quale occorre calcolare la statistica Q così definita:

$$Q = \frac{\bar{R}_B - \bar{R}_A}{SE}$$

in cui compaiono i ranghi medi dei due gruppi A e B da confrontare ($\bar{R}_i = R_i / n_i$), e SE è l'errore standard opportunamente calcolato. Il confronto viene ripetuto per tutti i possibili accoppiamenti tra i gruppi, pari a $k \cdot (k-1)/2 = 17 \cdot 16/2 = 136$. Poiché il livello di significato complessivo scelto è $\alpha=0.05$, procedendo al confronto multiplo il livello di significato richiesto diminuisce⁹ fino al valore $\alpha=0.05/(k \cdot (k-1))=0.00036$: in altre parole, per ogni confronto l'ipotesi nulla H_0 (mediane uguali) viene rifiutata quando la probabilità associata al valore Q calcolato è inferiore a 0.00036. I risultati ottenuti con i dati in esame sono riassunti nella successiva Tabella 4, in cui sono presentati solo quelli relativi ai confronti significativi.

Test di Kruskal-Wallis-Dunn (confronto multiplo delle mediane): distribuzione delle concentrazioni in settori del vento ($\alpha=0.00036$)	
Acido solfidrico (H_2S)	
Confronto E-ESE	
Numero dei dati, n_A e n_B	E 330 – ESE 73
Ranghi medi, R_A e R_B	E 672.24 – ESE 488.28
Valore della statistica Q	3.52
Probabilità associata a Q	≈ 0.00021
Confronto E-N	
Numero dei dati, n_A e n_B	E 330 – N 36
Ranghi medi, R_A e R_B	E 672.24 – ESE 950.60
Valore della statistica Q	3.93
Probabilità associata a Q	≈ 0.00004
Confronto E-NNE	
Numero dei dati, n_A e n_B	E 330 – NNE 72
Ranghi medi, R_A e R_B	E 672.24 – ESE 890.72
Valore della statistica Q	4.16
Probabilità associata a Q	≈ 0.00002
Confronto E-NNW	
Numero dei dati, n_A e n_B	E 330 – NNW 17
Ranghi medi, R_A e R_B	E 672.24 – NNW 1029.29
Valore della statistica Q	3.55
Probabilità associata a Q	≈ 0.00019
Confronto ENE-ESE	
Numero dei dati, n_A e n_B	ENE 545 – ESE 73
Ranghi medi, R_A e R_B	ENE 658.32 – ESE 488.28
Valore della statistica Q	3.38
Probabilità associata a Q	≈ 0.00037
Confronto ENE-N	
Numero dei dati, n_A e n_B	ENE 545 – N 36
Ranghi medi, R_A e R_B	ENE 658.32 – N 950.60
Valore della statistica Q	4.20
Probabilità associata a Q	≈ 0.00001

⁸ Si veda:

- J.H. Zar, "Biostatistical analysis", Prentice Hall International, 1984: paragrafo 12.6.

⁹ Si veda:

- L.Soliani, "Manuale di statistica per la ricerca e la professione", 2005: paragrafo 15.5

(<http://www.dsa.unipr.it/soliani/soliani.html>).

Test di Kruskal-Wallis-Dunn (confronto multiplo delle mediane): distribuzione delle concentrazioni in settori del vento ($\alpha=0.00036$)	
Acido solfidrico (H_2S)	
Confronto ENE-NE	
Numero dei dati, n_A e n_B	ENE 545 – NE 188
Ranghi medi, R_A e R_B	ENE 658.32 – NE 791.05
Valore della statistica Q	3.88
Probabilità associata a Q	≈ 0.00005
Confronto ENE-NNE	
Numero dei dati, n_A e n_B	ENE 545 – NNE 72
Ranghi medi, R_A e R_B	ENE 658.32 – NNE 890.72
Valore della statistica Q	4.59
Probabilità associata a Q	< 0.00001
Confronto ENE-NNW	
Numero dei dati, n_A e n_B	ENE 545 – NNW 17
Ranghi medi, R_A e R_B	ENE 658.32 – NNW 1029.29
Valore della statistica Q	3.73
Probabilità associata a Q	≈ 0.00010
Confronto ESE-N	
Numero dei dati, n_A e n_B	ESE 73 – N 36
Ranghi medi, R_A e R_B	ESE 488.28 – N 950.60
Valore della statistica Q	5.62
Probabilità associata a Q	< 0.00001
Confronto ESE-NE	
Numero dei dati, n_A e n_B	ESE 73 – NE 188
Ranghi medi, R_A e R_B	ESE 488.28 – N 791.05
Valore della statistica Q	5.44
Probabilità associata a Q	< 0.00001
Confronto ESE-NNE	
Numero dei dati, n_A e n_B	ESE 73 – NNE 72
Ranghi medi, R_A e R_B	ESE 488.28 – NNE 890.72
Valore della statistica Q	6.00
Probabilità associata a Q	< 0.00001
Confronto ESE-NNW	
Numero dei dati, n_A e n_B	ESE 73 – NNW 17
Ranghi medi, R_A e R_B	ESE 488.28 – NNW 1029.29
Valore della statistica Q	4.97
Probabilità associata a Q	< 0.00001
Confronto ESE-NW	
Numero dei dati, n_A e n_B	ESE 73 – NW 12
Ranghi medi, R_A e R_B	ESE 488.28 – NW 1050.25
Valore della statistica Q	4.47
Probabilità associata a Q	< 0.00001
Confronto ESE-W	
Numero dei dati, n_A e n_B	ESE 73 – W 39
Ranghi medi, R_A e R_B	ESE 488.28 – N 773.79
Valore della statistica Q	3.56
Probabilità associata a Q	≈ 0.00018
Toluene (C_7H_8)	
Confronto ESE-N	
Numero dei dati, n_A e n_B	ESE 69 – N 34
Ranghi medi, R_A e R_B	ESE 534.38 – N 683.84
Valore della statistica Q	3.58
Probabilità associata a Q	≈ 0.00017

Tabella 4 - Test di Kruskal-Wallis-Dunn (confronto multiplo delle mediane) applicato alla distribuzione delle concentrazioni di H_2S e C_7H_8 , suddivise nei 17 gruppi della direzione di provenienza del vento (incluse le ore di calma). Sono presentati solo i confronti relativi alle mediane diverse (H_0 rifiutata, con $\alpha=0.00036$).

Dall'esame della Tabella 4 emergono in sostanza differenze significative:

- tra le mediane delle concentrazioni di H_2S nelle ore con vento proveniente dai quadranti settentrionali e quelle con vento dai quadranti orientali (15 confronti significativi);
- tra le mediane delle concentrazioni di C_7H_8 nelle ore con vento proveniente da ESE e quelle con vento proveniente da N.

Dal complesso di questa analisi, l'elemento più significativo che sembra emergere è la presenza di valori di concentrazione di H_2S più elevati nelle ore caratterizzate da vento proveniente dai quadranti settentrionali, diverse da quelle con vento proveniente dagli altri settori (in particolare quelli orientali). Le conclusioni appaiono meno chiare per C_7H_8 .

Per quanto concerne l'acido solfidrico, l'analisi delle mediane indica la presenza di una o più sorgenti collocate a nord rispetto alla posizione del laboratorio mobile: l'impianto più vicino in tale settore è il depuratore Aquarno, come è possibile notare dalla Figura 6; il valore elevato della mediana da NNE è compatibile anche con le emissioni del depuratore di Ponte a Cappiano.

Come segnalato, questa conclusione preliminare riguarda le mediane e quindi non include i valori estremi delle distribuzioni delle concentrazioni in aria ambiente di H_2S e C_7H_8 . Ricordando che la media include anche i valori estremi, nella Figura 5 si sono rappresentati i valori delle media dei dati di concentrazione di H_2S e C_7H_8 rilevati nelle ore caratterizzate da vento proveniente dallo stesso settore; a titolo di confronto sono riportati anche i valori delle rispettive medie sull'intero campione di dati rilevati. Dall'esame della figura si può notare che:

- le medie di H_2S variano sensibilmente con la direzione del vento, e presentano valori molto superiori alla media complessiva in presenza di vento proveniente da NW, NNW, N, NNE;
- le medie di C_7H_8 presentano valori superiori alla media complessiva solo in presenza di vento proveniente da W, WS, SW.

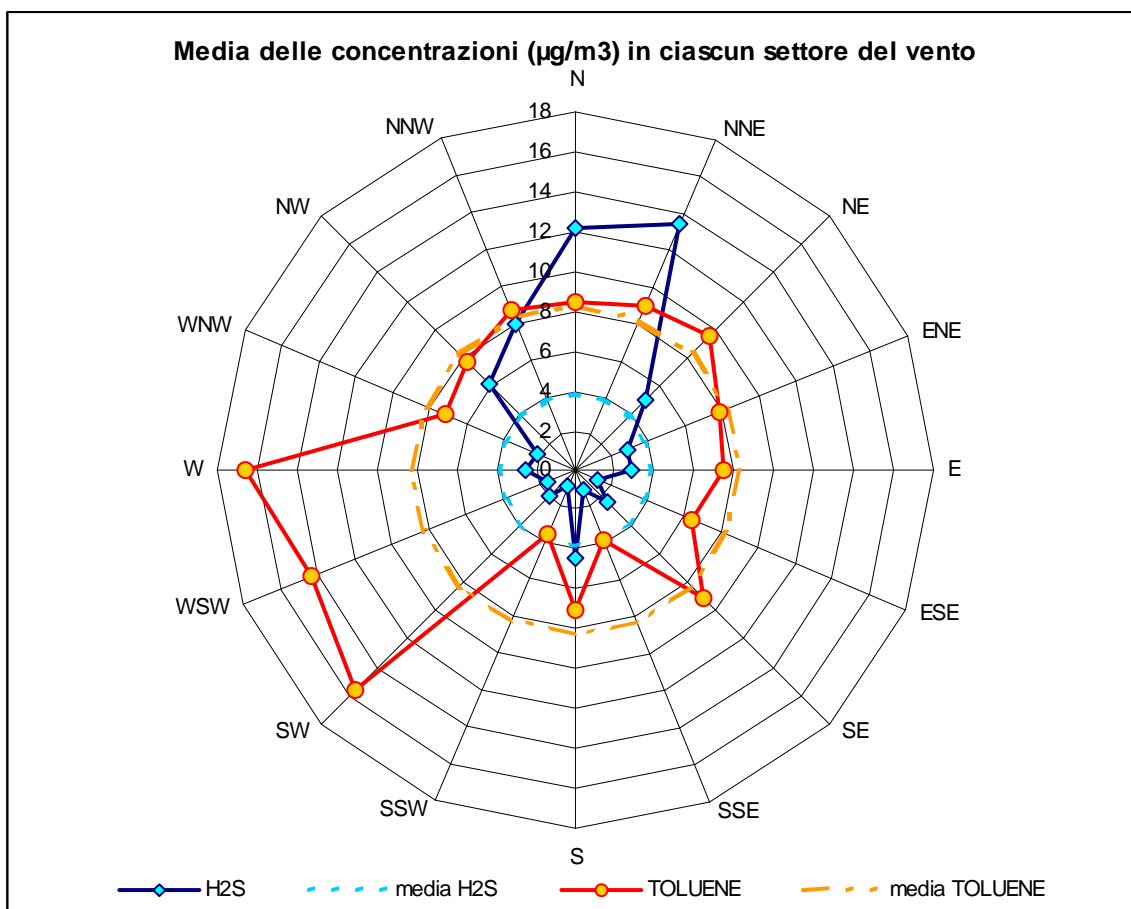


Figura 5 - Media delle concentrazioni ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) di H_2S e C_7H_8 in ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento. Sono indicate anche le medie complessive nel periodo 16.11.2012-16.1.2013 ($3.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per H_2S , $8.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per C_7H_8).



Figura 6 - Distribuzione delle mediane ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) di H_2S e C_7H_8 secondo le direzioni di provenienza del vento, sovrapposta ad un'immagine satellitare della zona in esame, con indicazione di alcune attività produttive e di servizio.

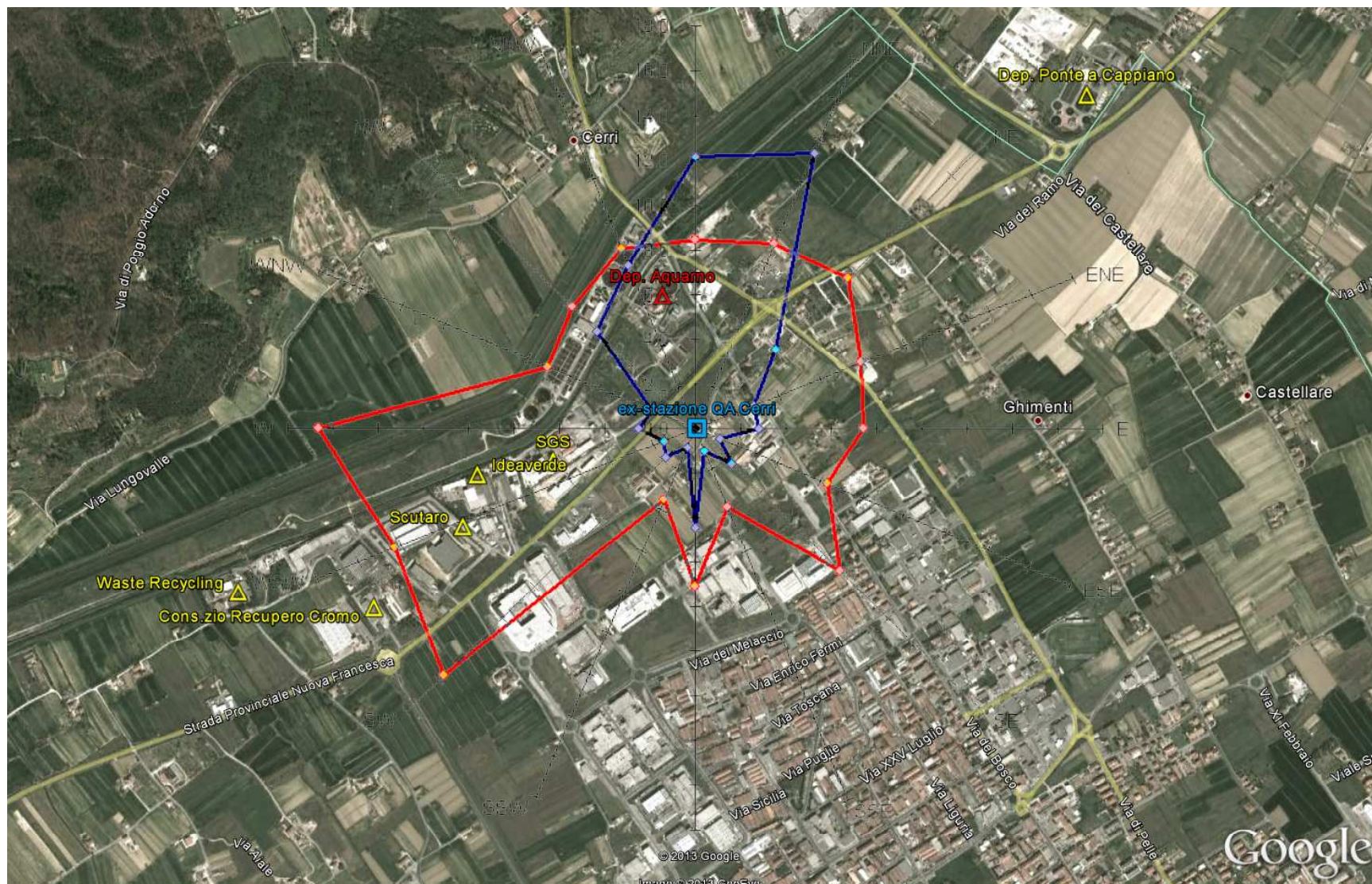


Figura 7 - Distribuzione delle medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) di H_2S e C_7H_8 secondo le direzione di provenienza del vento, sovrapposta ad un'immagine satellitare della zona in esame, con indicazione di alcune attività produttive e di servizio.

Quindi l'analisi delle medie conferma la presenza di una o più sorgenti di H_2S collocate a nord rispetto alla posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti: appare plausibile che tali sorgenti abbiano determinato in qualche caso anche concentrazioni in aria ambiente estreme, ovvero episodi acuti caratterizzati da valori molto superiori alla media. Anche sotto questo aspetto si nota che l'impianto più vicino in tale settore è il depuratore Aquarno, come è possibile notare dalla Figura 7. Si noti comunque che emergono anche elevati valori della media con vento da NNE, circostanza che suggerisce anche un contributo da parte del depuratore di Ponte a Cappiano.

Invece è plausibile la presenza di una o più sorgenti di C_7H_8 collocate a ovest rispetto alla posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti, le cui emissioni possono avere determinato in qualche caso concentrazioni in aria ambiente estreme, ovvero episodi acuti caratterizzati da valori molto superiori alla media. Sempre dalla Figura 7 si può notare che vi sono numerosi impianti in tale posizione: SGS il più vicino, Waste Recycling il più lontano; anche la porzione più occidentale dell'impianto Aquarno può essere inclusa tra queste possibili sorgenti emmissive.

3.2 Analisi degli episodi acuti

Come è chiaro dall'analisi delle distribuzioni di H_2S e C_7H_8 (paragrafo 2), durante il periodo di rilevamento in esame si sono verificati anche alcuni episodi acuti, caratterizzati da concentrazioni molto superiori alla media. Al fine di isolare gli eventi più rilevanti e circoscrivere le analisi successive ad un numero contenuto di casi, si sono anzitutto fissate due prime soglie di riferimento per le concentrazioni: $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per H_2S e $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per C_7H_8 .

La scelta è stata effettuata alla luce dei valori presentati in Figura 1, con il criterio di includere qualche caso in più di quelli definiti dal 98° percentile della distribuzione ($25.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per H_2S , $31.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per C_7H_8). Si noti comunque che la soglia per l'acido solfidrico è maggiore di circa 3 volte il valore-guida indicato dall'OMS per la tutela dalle maleodoranze: perciò con questa scelta si sono inclusi sicuramente i più significativi episodi di molestia olfattiva dovuti a tale sostanza.

In totale si sono così selezionate 40 concentrazioni orarie di H_2S (il 2.9% del campione) e 46 di C_7H_8 , (il 3.6% del campione) verificatesi in giorni e orari diversi, di cui sono note anche le condizioni anemologiche: i dati così isolati sono elencati in Tabella 5. Ovviamente all'interno dei due gruppi sono inclusi i valori massimi già evidenziati al paragrafo 2 ($251.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per H_2S , $225.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per C_7H_8).

Dall'analisi dei dati si nota che la maggior parte degli episodi nei due gruppi si è verificata nel periodo compreso tra le 18:00 e le 7:00, cioè dopo il tramonto e prima dell'alba (periodo notturno): solo 7 casi (il 17.5%) per l'acido solfidrico e 11 casi (il 23.9%) per il toluene si sono verificati nel periodo diurno (8:00-17:00). Ciò può dipendere dall'andamento dei cicli di attività degli impianti produttivi o di servizio, ma anche dalla minore capacità dispersiva dell'atmosfera che caratterizza le ore notturne, ovvero dal carattere circadiano del vento di brezza che caratterizza l'area.

Comunque si deve notare che il valore massimo di H_2S , $251.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, si è verificato alle ore 19:00 del 21.11.2012, cioè dopo il tramonto, con vento da NNE (13°N); al contrario il valore massimo di C_7H_8 , $225.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, si è verificato alle ore 11:00 del 21.11.2012, con vento da W (266°N). Sembra improbabile che la sorgente (in termini di impianto) che ha determinato tali concentrazioni dei due inquinanti possa essere la stessa. Comunque un'analisi attenta dei singoli episodi elencati in Tabella 5 può consentire di individuare cicli produttivi e attività cui correlare i valori rilevati.

Una valutazione preliminare si può effettuare per mezzo della Figura 8, in cui sono rappresentate le frequenze di accadimento degli episodi elencati in Tabella 5 per ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento. Dall'esame della figura si può notare che:

- gli episodi acuti di H_2S sono risultati più ricorrenti in presenza di vento proveniente da N, NNE, NE, ENE, E (con frequenze comprese tra il 15.0% ed il 25.0%);
- gli episodi acuti di C_7H_8 sono risultati più ricorrenti in presenza di vento proveniente da NE, ENE, E, ESE (con frequenze comprese tra il 6.5% ed il 41.3%); da notare anche una componente da WSW-W (frequenza complessiva 8.6%).

Concentrazioni orarie di $\text{H}_2\text{S} > 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e di $\text{C}_7\text{H}_8 > 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel periodo 16.11.2012-16.1.2013					
Data e ora	Direzione del vento (°N)	H_2S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Data e ora	Direzione del vento (°N)	C_7H_8 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
16/11/2012 23:00	13	32.0	19/11/2012 11:00	140	45.9
19/11/2012 8:00	42	71.4	19/11/2012 12:00	120	36.3
19/11/2012 9:00	11	26.0	20/11/2012 12:00	88	60.1
19/11/2012 18:00	360	30.1	20/11/2012 13:00	89	39.0
19/11/2012 21:00	82	65.5	21/11/2012 11:00	266	225.4
20/11/2012 3:00	59	23.6	21/11/2012 12:00	214	67.4
21/11/2012 18:00	66	66.2	21/11/2012 20:00	72	43.8
21/11/2012 19:00	13	251.9	21/11/2012 23:00	71	25.7
21/11/2012 20:00	72	40.4	22/11/2012 20:00	61	25.6
21/11/2012 22:00	30	55.4	22/11/2012 21:00	13	26.3
22/11/2012 6:00	87	21.7	23/11/2012 19:00	74	29.3
23/11/2012 17:00	72	86.3	23/11/2012 20:00	73	33.2
23/11/2012 18:00	26	195.8	23/11/2012 21:00	49	37.9
23/11/2012 20:00	73	23.6	23/11/2012 22:00	82	26.2
24/11/2012 7:00	88	41.8	23/11/2012 23:00	78	31.3
26/11/2012 18:00	30	88.6	29/11/2012 21:00	268	26.6
26/11/2012 19:00	26	51.4	01/12/2012 15:00	43	58.5
04/12/2012 22:00	55	20.9	01/12/2012 16:00	60	44.2
05/12/2012 17:00	89	38.6	03/12/2012 11:00	110	36.5
05/12/2012 18:00	50	73.5	03/12/2012 12:00	107	25.6
06/12/2012 17:00	59	22.3	03/12/2012 13:00	239	30.7
06/12/2012 18:00	62	46.2	10/12/2012 23:00	41	41.4
11/12/2012 22:00	32	24.2	11/12/2012 0:00	49	26.6
12/12/2012 19:00	57	22.7	11/12/2012 2:00	72	31.8
12/12/2012 20:00	69	34.3	17/12/2012 19:00	42	29.6
12/12/2012 21:00	55	68.4	17/12/2012 20:00	93	30.1
15/12/2012 0:00	51	46.3	17/12/2012 21:00	45	30.4
16/12/2012 20:00	349	49.9	19/12/2012 22:00	70	34.5
21/12/2012 20:00	50	25.4	20/12/2012 20:00	73	35.6
03/01/2013 11:00	94	25.3	21/12/2012 20:00	50	26.0
03/01/2013 18:00	358	126.4	21/12/2012 21:00	74	33.3
04/01/2013 21:00	29	27.0	28/12/2012 21:00	33	34.0
08/01/2013 22:00	358	49.1	28/12/2012 22:00	74	29.6
10/01/2013 18:00	25	21.0	29/12/2012 1:00	62	41.3
10/01/2013 22:00	10	21.0	29/12/2012 2:00	63	32.5
11/01/2013 23:00	89	21.4	29/12/2012 4:00	77	28.0
12/01/2013 0:00	82	32.6	29/12/2012 5:00	74	28.8
14/01/2013 14:00	340	37.4	04/01/2013 22:00	61	39.7
14/01/2013 18:00	43	59.0	10/01/2013 20:00	4	40.9
16/01/2013 22:00	57	60.5	10/01/2013 21:00	52	34.2
			10/01/2013 23:00	54	28.7
			11/01/2013 21:00	78	38.9
			16/01/2013 19:00	250	79.3
			16/01/2013 20:00	316	27.4
			16/01/2013 22:00	57	29.1
			16/01/2013 23:00	54	38.1
Numero dati orari	40		Numero dati orari	46	
Media $\mu\text{g}/\text{m}^3$	53.1		Media $\mu\text{g}/\text{m}^3$	40.1	
Mediana $\mu\text{g}/\text{m}^3$	39.5		Mediana $\mu\text{g}/\text{m}^3$	33.2	
Varianza campionaria	2157.3		Varianza campionaria	905.7	

Tabella 5 - Elenco degli episodi con concentrazioni orarie di $\text{H}_2\text{S} > 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e con concentrazioni orarie di $\text{C}_7\text{H}_8 > 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$: sono indicate la data, l'orario e la direzione di provenienza del vento rilevata dal laboratorio mobile. Sono riportati anche i dati significativi dei due gruppi (media, mediana, varianza).

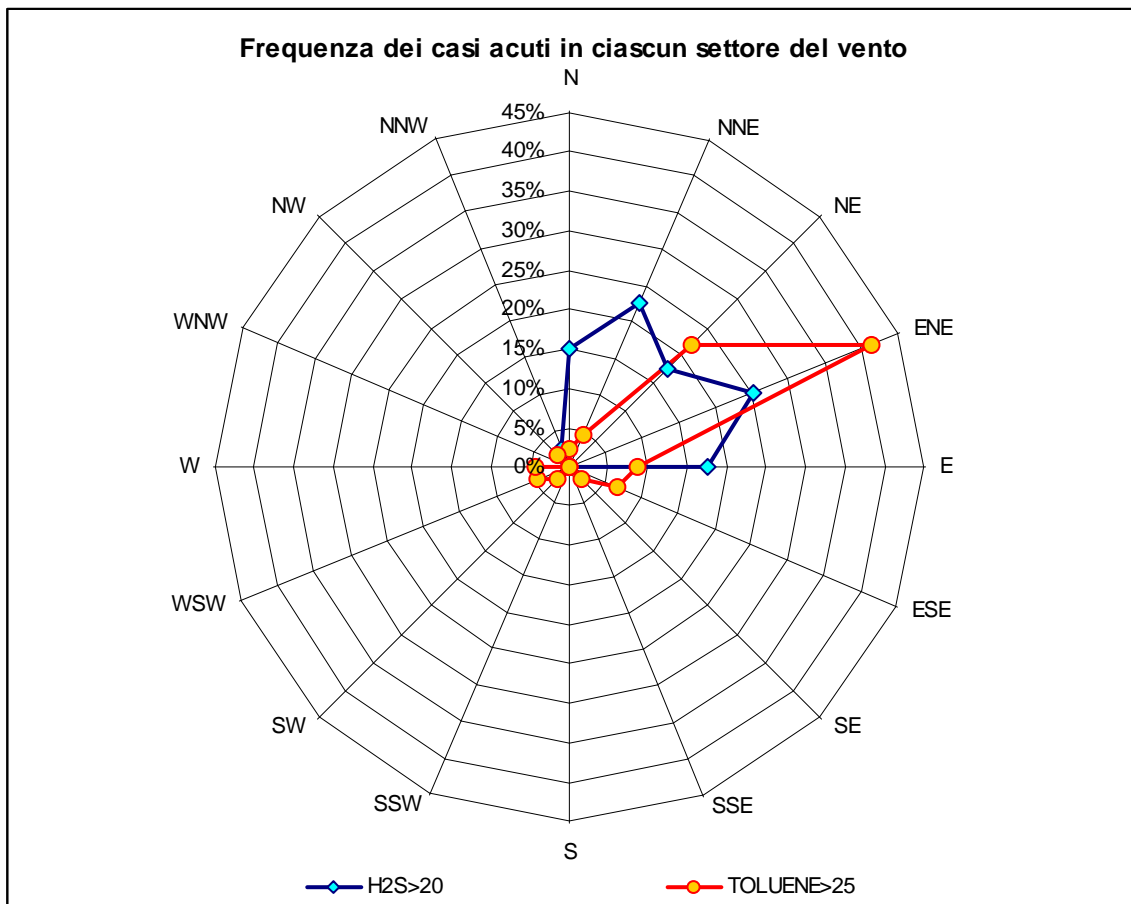


Figura 8 - Frequenze di accadimento (%) degli episodi con concentrazioni orarie di H₂S > 20 µg/m³ e con concentrazioni orarie di C₇H₈ > 25 µg/m³, per ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento, nel periodo 16.11.2012-16.1.2013.

La Figura 8 è di supporto per l'individuazione delle attività produttive o di servizio che possono aver contribuito ai 40 episodi acuti di H₂S e ai 46 di C₇H₈ elencati in Tabella 5.

In particolare viene confermata la presenza di una o più sorgenti di H₂S collocate a nord rispetto alla posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti (si vedano i settori NNW, N e NNE: rispettivamente 2.5%, 15.0% e 22.5% dei 40 episodi individuati); tuttavia emerge anche un contributo probabilmente distinto o in parte sovrapposto da parte di una o più sorgenti collocate ad est (si vedano i settori NE, ENE ed E: rispettivamente 17.5%, 25% e 17.5% dei 40 episodi). Da segnalare inoltre che non si sono verificati episodi acuti in presenza di vento dai settori ESE, SE, SSE, S, SSW, SW, WSW, W, WNW, NW. Tali osservazioni appaiono in larga parte coerenti con quelle emerse dall'analisi delle medie (paragrafo 3.1); tuttavia oltre al depuratore Aquarno, collocato a nord della posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti, la presenza di un certo numero di episodi caratterizzati da vento orientale suggerisce anche un qualche contributo da parte di altri impianti, probabilmente il depuratore in località Ponte a Cappiano e/o l'area produttiva di Fucecchio, come è possibile notare dalla Figura 9.

Tra gli episodi di C₇H₈ emerge la prevalenza di quelli attribuibili ad una o più sorgenti collocate ad est rispetto alla posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti (si vedano i settori ENE, E ed ESE: rispettivamente 41.3%, 8.7% e 3.5% dei 46 episodi acuti). Tuttavia emergono anche altre direzioni di provenienza di interesse (si vedano i settori N, NNE e WSW, W: rispettivamente 2.2%, 4.3% e 4.3%, 4.3% dei 46 episodi acuti): tenuto conto che soli 5 settori mostrano frequenze nulle (SSE, S, SSW, WNW, NNW), ciò suggerisce la presenza di una pluralità di sorgenti emissive collocate in quadranti differenti rispetto al punto in cui sono stati effettuati i rilevamenti. La Figura 9 può essere di supporto per meglio individuare le possibili sorgenti attive nell'area in esame.

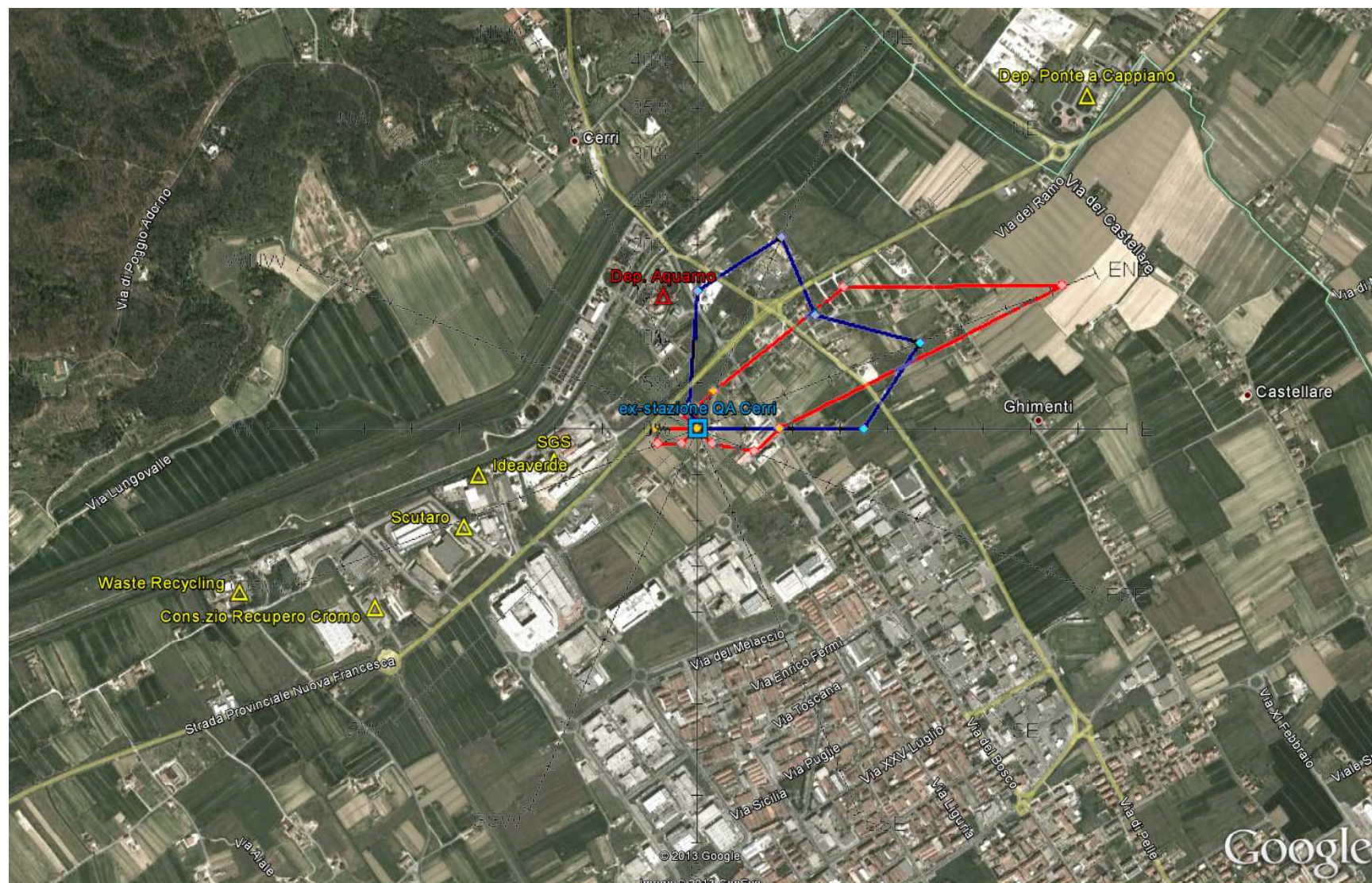


Figura 9 - Frequenze di accadimento (%) degli episodi acuti per ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento, sovrapposta ad un'immagine satellitare della zona in esame, con indicazione di alcune attività produttive e di servizio.

Come già segnalato, le sopra evidenziate frequenze di accadimento degli episodi acuti in occasione di vento da determinate direzioni può dipendere dalla presenza di attività produttive o di servizio, ma anche dal regime anemologico che ha caratterizzato l'area in esame durante il periodo in cui sono stati effettuati i rilevamenti.

La Figura 10 rappresenta la rosa dei venti registrata dall'anemometro del laboratorio mobile nel complesso del 1486 ore di rilevamento effettuate: come si può notare i venti prevalenti sono spirati dai quadranti orientali (si vedano i settori NE, ENE ed E: rispettivamente 13.6%, 39.3% e 23.6% del periodo), mentre le componenti dagli altri quadranti appaiono molto meno frequenti.

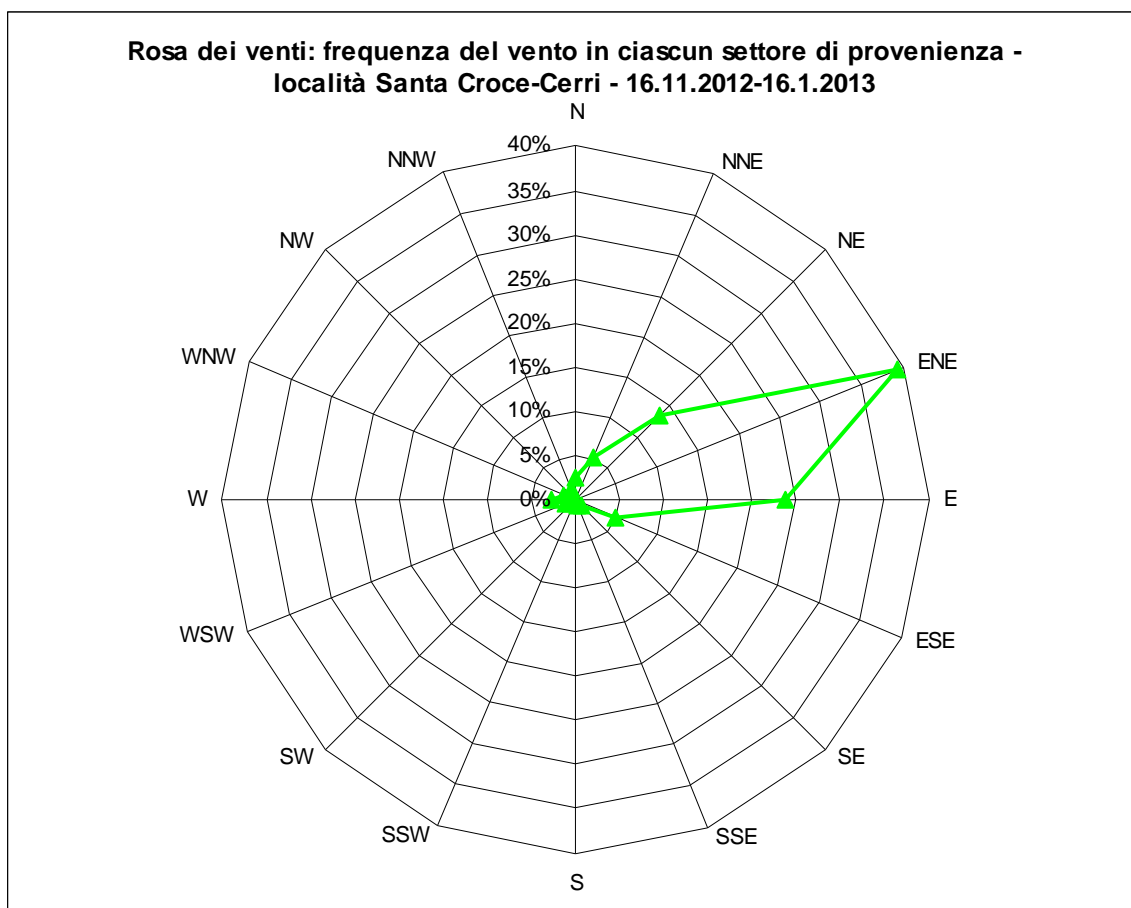


Figura 10 - Rosa dei venti nel periodo 16.11.2012-16.1.2013 (1486 ore): frequenze di accadimento (%) del vento per ciascuno dei 16 settori di provenienza. La frequenza delle ore caratterizzate da calma di vento è pari a 0.7%.

Tale andamento appare coerente con la morfologia della zona, la valle dell'Arno, caratterizzata da venti che spirano in prevalenza paralleli all'asse della valle; durante il periodo invernale è plausibile che risultino prevalenti le componenti "di monte" (da est), mentre durante l'estate usualmente compaiono anche significative componenti "di mare" (da ovest).

A conferma di ciò ed a titolo di esempio si riportano (Figura 11) le rose dei venti del semestre invernale (da ottobre a marzo compresi) ed estivo (da aprile a settembre compresi) rilevate negli anni dal 2003 al 2008 presso la stazione meteorologica in località Riottoli¹⁰ (Empoli), posta a poco meno di 12 km in direzione est rispetto alla posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti.

Tali considerazioni contribuiscono a chiarire e interpretare in modo corretto le frequenze di accadimento (%) degli episodi con concentrazioni orarie di $\text{H}_2\text{S} > 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e con concentrazioni orarie di $\text{C}_7\text{H}_8 > 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figura 8). Infatti le elevate frequenze in presenza di vento dai quadranti orientali sono dovute in misura significativa all'elevata frequenza del vento da quelle direzioni: in altre parole, il laboratorio mobile si è trovato molto spesso sottovento ad attività produttive e di

¹⁰ La stazione, attualmente dismessa, faceva parte della rete della qualità dell'aria della Provincia di Firenze.

servizio collocate ad est. Al contrario, il laboratorio mobile si è trovato raramente sottovento ad emissioni collocate in altri quadranti.

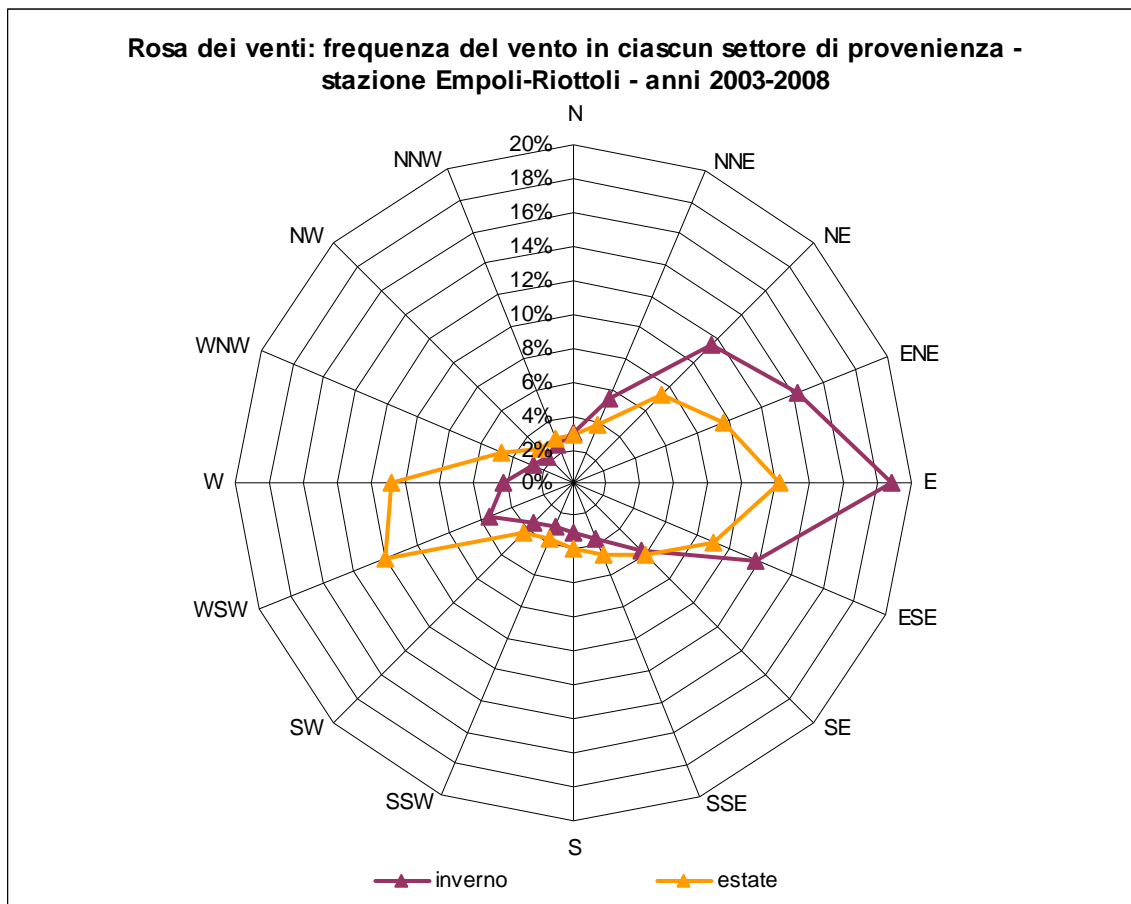


Figura 11 - Rosa dei venti invernale ed estiva nel periodo 2003-2008 (101409 ore) presso Riottoli: frequenze di accadimento (%) del vento per ciascuno dei 16 settori di provenienza (dati Provincia di Firenze-ARPAT).

Al fine di “pesare” le frequenze di accadimento in Figura 8 con la rosa dei venti osservata nel periodo di rilevamento, in ognuno dei 16 settori di provenienza del vento si è calcolato il rapporto ρ_i :

$$\rho_i = \frac{na_i}{N_i} 100$$

in cui:

- na_i è il numero di episodi acuti per H_2S o C_7H_8 in presenza di vento dal settore i -esimo;
- N_i è il numero totale di ore in presenza di vento proveniente dal settore i -esimo.

Il rapporto ρ_i è compreso tra 0 (in assenza di episodi acuti con vento dal settore i -esimo) e 100 (se il numero di episodi acuti è pari al numero di ore con vento dal settore i -esimo). Il risultato di tale elaborazione è illustrato in Figura 12.

Dall'esame della figura emerge con chiarezza che:

- risultano particolarmente significativi gli episodi acuti per H_2S con vento dai quadranti settentrionali (si vedano i settori NNW, N, NNE) in quanto il vento da tali settori è risultato poco frequente ($\rho_i > 4$);
- risultano particolarmente significativi gli episodi acuti per C_7H_8 con vento da diversi quadranti (N, NE, SE, SW, WSW, W, NW) in quanto il vento da tali settori è risultato poco frequente ($\rho_i > 4$).

Questa analisi conferma la presenza di una o più sorgenti di H_2S collocate a nord della posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti (Aquarno), mentre per C_7H_8 le sorgenti appaiono collocate in più quadranti: in entrambi i casi da tali sorgenti risultano essersi verificate extra-emissioni significative in coincidenza di venti orientati verso il laboratorio mobile, per quanto poco frequenti. Ovviamente tali extra-emissioni possono non avere influito sulla media, o a maggior ragione sulla mediana, delle concentrazioni di H_2S o C_7H_8 , in particolare qualora l'apporto ai livelli dei due inquinanti siano stati determinati da sorgenti molto variabili in intensità collocate in posizioni frequentemente sopravento al laboratorio mobile: è il caso delle emissioni dall'area orientale (depuratore di Ponte a Cappiano e zona produttiva di Fucecchio).

L'esame della Figura 13, che mostra i valori del rapporto ρ_i , può essere di aiuto per individuare le attività produttive o di servizio cui attribuire tali episodi acuti dovuti a sorgenti raramente sopravento rispetto alla posizione del laboratorio mobile. Con l'aiuto della figura si può evidenziare un episodio acuto di C_7H_8 con vento da NW che potrebbe essere attribuito alla porzione occidentale del depuratore Aquarno: il 16.1.2013, in cui alle ore 20:00 la concentrazione di toluene è risultata pari a $27.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in presenza di vento da 316°N .

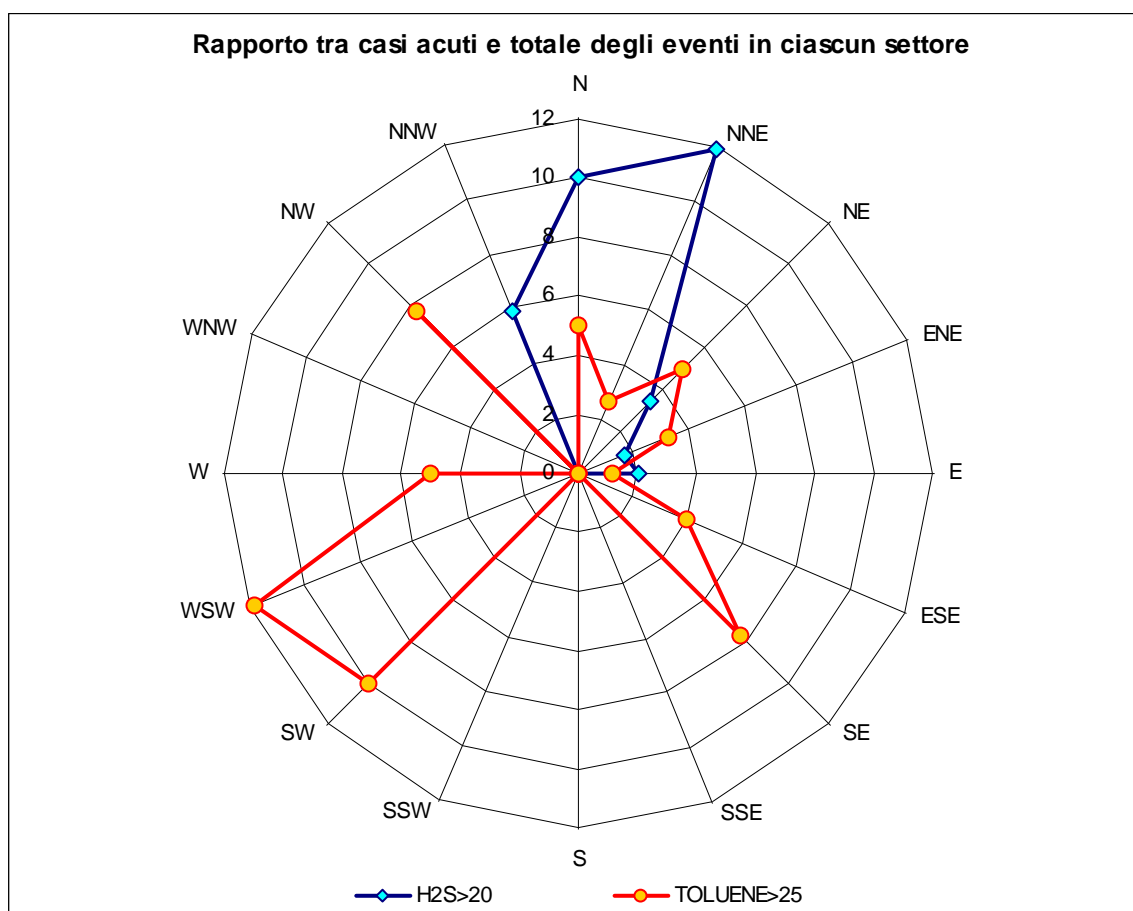
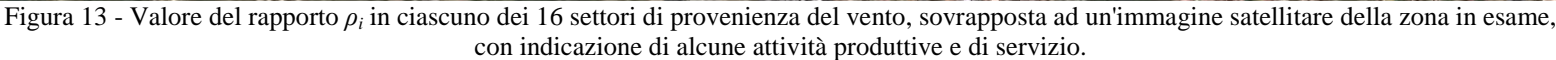


Figura 12 - Valore del rapporto ρ_i in ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento.

Ulteriori indicazioni sugli episodi acuti si possono ottenere dalla valutazione di alcuni giorni selezionati scegliendo tra quelli in cui almeno una concentrazione oraria di H_2S è risultata superiore a $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ oppure una concentrazione oraria di C_7H_8 è risultata superiore a $70 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Queste seconde soglie di riferimento sono state scelte al solo scopo di restringere l'attenzione al sottogruppo di giornate più significative in cui è stato effettuato il rilevamento. A partire dagli episodi elencati in Tabella 5 sono stati selezionati 13 giorni, il cui esame può aiutare ad individuare i motivi che possono aver determinato i casi di episodi acuti più significativi (si veda l'Allegato A): 19, 20, 21, 23, 26 novembre 2012; 1, 5, 10, 11, 29 dicembre 2012; 3, 10, 16 gennaio 2013.



Ad esempio, si consideri il giorno 21.11.2012, riportato in Figura 14, durante il quale si sono registrati entrambi i valori massimi di H_2S e C_7H_8 in tutto il periodo di rilevamento. Nella figura l'asse delle ordinate sinistro riporta la scala delle concentrazioni orarie dei due inquinanti, quello destro riporta la scala dell'angolo di provenienza del vento (da nord); ogni dato è riportato in coincidenza dell'ora in cui termina il campionamento degli analizzatori (ad esempio: il dato delle ore 9:00 è la media di tutti i campioni elementari misurati tra le 8:01 e le 9:00).

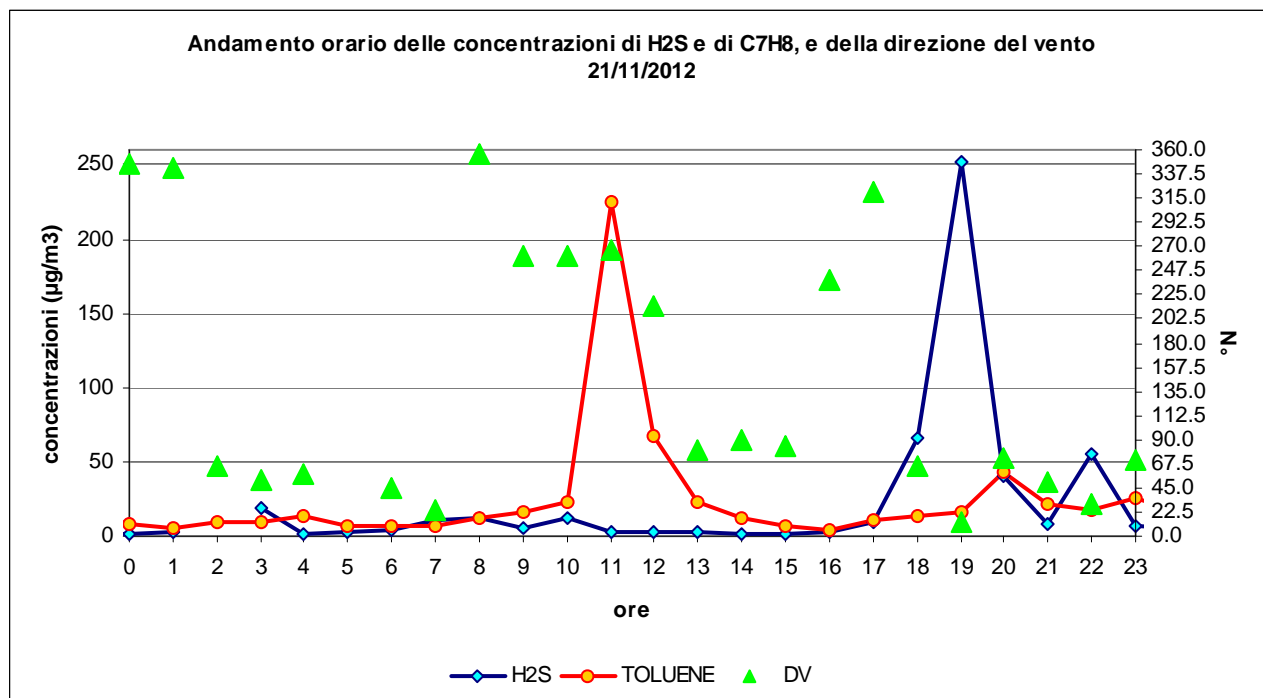


Figura 14 - Andamento orario della concentrazione di H_2S e di C_7H_8 , confrontato con quello della direzione di provenienza del vento, durante il giorno 21.11.2012.

Come si può notare:

- a parte un primo picco alle ore 3:00 ($18.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), le concentrazioni di H_2S si sono mantenute fino alle ore 17:00 su valori inferiori a $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$, in presenza di vento con direzione variabile. Il picco più elevato si è registrato alle ore 19:00 ($251.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$), in presenza di vento da NNE (13°N), con una rapida diminuzione successiva; un terzo picco si è registrato alle ore 22:00 ($55.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), ancora in presenza di vento da NNE (30°N);
- le concentrazioni di C_7H_8 si sono mantenute fino alle ore 9:00 su valori inferiori a $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, in presenza di vento variabile. Il picco più elevato si è registrato alle ore 11:00 ($225.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$), in presenza di vento da W (266°N), con una rapida diminuzione successiva; un secondo picco si è registrato alle ore 20:00 ($43.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), in presenza di vento da ENE (72°N).

Tenuto conto che è stato rilevato anche l'andamento orario della velocità del vento, l'analisi di dettaglio dei 13 giorni può consentire di formulare ipotesi circa gli impianti le cui emissioni hanno originato i singoli episodi acuti; è inoltre possibile effettuare alcune stime quantitative sui relativi ratei emissivi (si veda il successivo paragrafo 4.3).

Ad esempio, nel caso del picco di H_2S registrato alle ore 19:00 del 21.11.2012 incluso nella Figura 14, la direzione di provenienza del vento indica un'extra-emissione da parte del depuratore Aquarno, probabilmente dalle vasche OMO 1 e 2, ipotesi avvalorata da:

- l'intensità media del vento alle ore 19:00 è risultata pari a 0.3 m/s , un valore molto modesto per cui la sorgente deve essere collocata al massimo entro 1 km dal punto in cui sono stati effettuati i rilevamenti con il laboratorio mobile;
- il depuratore Aquarno si trova entro tale distanza, ed in particolare le vasche OMO 1 e 2 sono collocate a 380 m .

4. Relazione tra dati di qualità dell'aria ed emissioni del depuratore Aquarno

Le analisi fin qui condotte hanno già posto in evidenza un contributo delle emissioni dal depuratore Aquarno alle concentrazioni in aria ambiente di H_2S rilevate durante il periodo 16.11.2012-16.1.2013: probabilmente si tratta delle vasche OMO 1 e 2 poste a 380 m in una posizione a nord rispetto al punto in cui è stato collocato il laboratorio mobile. Non appare invece evidente l'apporto delle emissioni dalle due vasche alle concentrazioni di C_7H_8 .

In base alle indicazioni formulate dal Dipartimento ARPAT di Pisa ed al fine di meglio indagare su tale aspetto, sono state condotte ulteriori analisi sui dati rilevati: in particolare si sono applicati alcuni test statistici alle concentrazioni orarie di acido solfidrico e di toluene dopo aver suddiviso i due campioni (rispettivamente, 1401 e 1284 dati) in due gruppi. La suddivisione mira a separare gli eventi in cui il laboratorio mobile può essersi trovato sottovento alle vasche OMO 1 e 2 da quelli in cui il vento ha spirato da altre direzioni.

Nell'individuazione dei due gruppi occorre tenere presente che le sostanze emesse tendono a disperdersi attorno alla direzione media del vento a causa dei moti turbolenti dell'atmosfera: l'entità dell'effetto di dispersione nelle due direzioni (parallela al piano di campagna e ad essa ortogonale) dipende dal grado di stabilità dell'atmosfera. Questa a sua volta può essere stimata a partire dall'intensità del vento e da altri indicatori relativi al bilancio radiativo locale (radiazione globale, radiazione netta, copertura nuvolosa, ecc.). La concentrazione rilevata in un punto ad una certa distanza dall'emissione è quindi funzione del grado di stabilità oltre che della distanza stessa. Sotto certe condizioni l'effetto esercitato dalla turbolenza può essere schematizzato con la classica funzione di Gauss, come schematizzato in Figura 15.

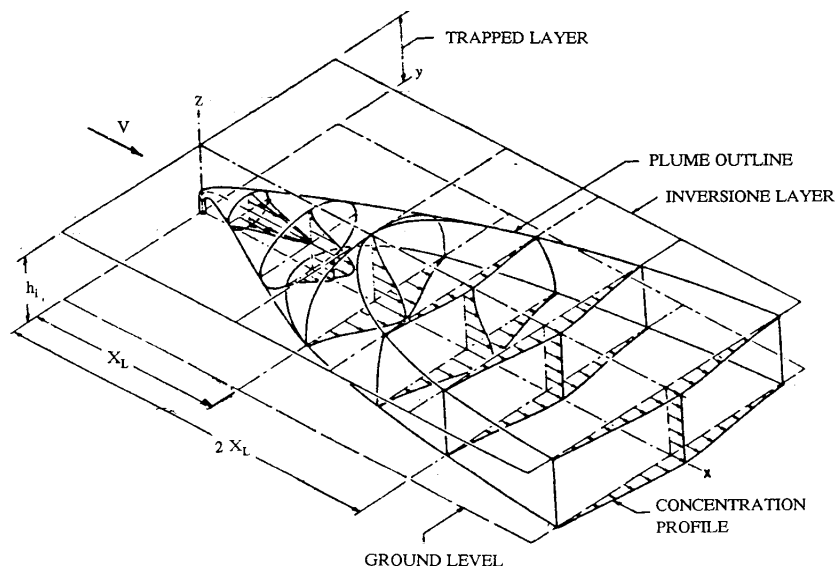


Figura 15 - Dispersione gaussiana degli effluenti emessi da una sorgente attorno alla direzione media del vento \vec{v}

Quindi, a causa della dispersione un punto recettore può essere interessato dagli effetti di una certa emissione non solo quando il vento spira direttamente lungo la direzione che congiunge il recettore e la sorgente, ma anche quando spira lungo altre direzioni. Per stimare le direzioni di provenienza del vento che determinano un effetto sul recettore da parte della sorgente in esame si può – in via semplificata – adottare il criterio suggerito dalle “Linea guida per la caratterizzazione e l'autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno” della Regione Lombardia, secondo le quali il settore compreso tra $\pm 30^\circ$ rispetto alla direzione del vento

può definire l'area potenzialmente interessata dalla dispersione¹¹.



Figura 16 - Settore di provenienza del vento (307-20 °N) che pone il laboratorio mobile sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno.

Assunto tale criterio, e tenuto conto delle posizioni delle vasche OMO 1 e 2 nonché della posizione in cui è stato collocato il laboratorio mobile, si è definito il settore (compreso nell'intervallo 307-20 °N) della direzione di provenienza del vento che pone il laboratorio sottovento alle due vasche (Figura 16); si noti comunque che tale scelta include giocoforza anche altre porzioni del depuratore Aquarno sopravento alla posizione del laboratorio mobile.

Con tale scelta sono stati individuati quattro gruppi, due relativi alle concentrazioni orarie di acido solfidrico (sottovento e non sottovento alle vasche), e due relativi alle concentrazioni orarie di toluene (sottovento e non sottovento alle vasche): gli indicatori statistici dei quattro gruppi sono riassunti in Tabella 6¹².

Indicatori della distribuzione delle concentrazioni orarie di acido solfidrico, sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2			Indicatori della distribuzione delle concentrazioni orarie di toluene, sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2		
	H ₂ S Aquarno	H ₂ S no Aquarno		C ₇ H ₈ Aquarno	C ₇ H ₈ no Aquarno
Numero dati	85	1316	Numero dati	77	1207
Media µg/m ³	11.5	3.3	Media µg/m ³	8.7	8.2
Mediana µg/m ³	3.0	1.4	Mediana µg/m ³	7.0	6.0
Varianza camp.	965.4	85.2	Varianza camp.	52.8	97.5

Tabella 6 - Indicatori descrittivi delle distribuzioni delle concentrazioni orarie di H₂S e C₇H₈, rilevate nel periodo 16.11.2012-6.1.2013, suddivise nel gruppo sottovento ed in quello non sottovento alle vasche OMO 1 e 2.

¹¹ D.G.R. Lombardia 15 febbraio 2012 - n. IX/3018, "Determinazioni generali in merito alla caratterizzazione delle emissioni gassose in atmosfera derivanti da attività a forte impatto odorigeno". In particolare si veda il par. 4.10 dell'Allegato 3.

¹² Nel periodo 16.11.2012-16.1.2013 sono state registrate 11 ore caratterizzate da "calma di vento", ovvero con intensità del vento inferiore alla soglia di funzionamento dell'anemometro di bordo del laboratorio mobile: in tal caso la direzione del vento risulta non definita. Alla luce delle indicazioni operative formulata da US-EPA, e per non perdere anche tale contenuto informativo, i valori di concentrazione degli inquinanti rilevati in queste ore sono stati inclusi nel gruppo sottovento alle vasche OMO 1 e 2 se l'ora precedente o quella successiva sono risultate comprese nell'intervallo 307-20 °N, altrimenti sono stati inclusi nel gruppo non sottovento.

Come si può notare, nel periodo in esame il laboratorio mobile si è trovato sottovento alle due vasche OMO 1 e 2 in un numero limitato di casi: 85 per H_2S (il 6.1% del campione) e 77 per C_7H_8 (il 6.0% del campione). Per entrambi gli inquinanti il gruppo dei dati sottovento alle due vasche presenta media e mediana superiori al gruppo dei dati non sottovento.

In modo analogo si può procedere suddividendo gli episodi acuti, già individuati dalle soglie $\text{H}_2\text{S} > 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $\text{C}_7\text{H}_8 > 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$: gli episodi nei due gruppi sottovento sono elencati in Tabella 7, mentre i relativi indicatori statistici dei quattro gruppi in tal caso sono riassunti in Tabella 8.

Episodi acuti in cui il laboratorio mobile sottovento alle vasche OMO 1 e 2: concentrazioni orarie di $\text{H}_2\text{S} > 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e di $\text{C}_7\text{H}_8 > 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel periodo 16.11.2012-16.1.2013					
Data e ora	Direzione del vento (°N)	H_2S ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Data e ora	Direzione del vento (°N)	C_7H_8 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
16/11/2012 23:00	13	32.0	22/11/2012 21:00	13	26.3
19/11/2012 9:00	11	26.0	10/01/2013 20:00	4	40.9
19/11/2012 18:00	360	30.1	16/01/2013 20:00	316	27.4
21/11/2012 19:00	13	251.9			
16/12/2012 20:00	349	49.9			
03/01/2013 18:00	358	126.4			
08/01/2013 22:00	358	49.1			
10/01/2013 22:00	10	21.0			
14/01/2013 14:00	340	37.4			

Tabella 7 - Elenco degli episodi in cui il laboratorio mobile è risultato sottovento alle vasche OMO 1 e 2: concentrazioni orarie di $\text{H}_2\text{S} > 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e di $\text{C}_7\text{H}_8 > 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, con indicazione della data, dell'orario e della direzione di provenienza del vento rilevata dal laboratorio mobile.

Indicatori della distribuzione delle concentrazioni orarie di acido solfidrico $> 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2			Indicatori della distribuzione delle concentrazioni orarie di toluene $> 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2		
	H_2S Aquarno	H_2S no Aquarno		C_7H_8 Aquarno	C_7H_8 no Aquarno
Numero dati	9	31	Numero dati	3	43
Media $\mu\text{g}/\text{m}^3$	69.3	48.4	Media $\mu\text{g}/\text{m}^3$	31.5	40.7
Mediana $\mu\text{g}/\text{m}^3$	37.4	40.4	Mediana $\mu\text{g}/\text{m}^3$	27.4	33.3
Varianza camp.	5962.6	1185.0	Varianza camp.	66.9	961.6

Tabella 8 - Indicatori descrittivi delle distribuzioni degli episodi acuti (concentrazioni orarie di $\text{H}_2\text{S} > 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e di $\text{C}_7\text{H}_8 > 25 \mu\text{g}/\text{m}^3$), suddivise nel gruppo sottovento ed in quello non sottovento alle vasche OMO 1 e 2.

Come si può notare, nel periodo in esame il laboratorio mobile si è trovato sottovento alle due vasche OMO 1 e 2 in un numero limitato episodi acuti: 9 per H_2S (il 22.5% del campione) e soli 3 per C_7H_8 (il 6.5% del campione).

Per entrambi gli inquinanti il gruppo dei dati non sottovento alle due vasche presenta media e mediana superiori al gruppo dei dati non sottovento, fatta salva la media degli episodi acuti di H_2S . In tutti questi confronti occorre chiarire se le differenze evidenziate in Tabella 6 ed in Tabella 8 sono significative o meno. A tal fine si è ricorsi al test non parametrico di Mann-Whitney per verificare la significatività delle differenze tra le mediane, e al test parametrico *t*-Student per verificare la significatività delle differenze tra le medie.

4.1 Analisi delle mediane

Il test statistico non parametrico di Mann-Whitney è basato sull'analisi dei ranghi: è uno dei test più potenti per verificare l'ipotesi nulla H_0 , cioè se 2 campioni indipendenti provengano dalla stessa popolazione e/o da popolazioni che abbiano la medesima mediana; in questo caso è da preferirsi ad altri di tipo parametrico in quanto le distribuzioni di H_2S e C_7H_8 non appaiono di tipo normale, come è emerso dall'analisi al paragrafo 2.

In sostanza si tratta di calcolare la statistica U così definita¹³:

$$U = n_1 n_2 + \frac{n_1(n_1 + 1)}{2} - R_1$$

in cui:

- n_1 e n_2 sono il numero di dati nei due gruppi da confrontare, nel caso in esame quello delle concentrazioni sottovento e quello delle concentrazioni non sottovento alle vasche OMO 1 e 2, essendo $N=n_1+n_2$ il numero totale dei dati dei due gruppi;
- R_1 e R_2 sono rispettivamente la somma dei ranghi del gruppo 1 e del gruppo 2.

Poiché l'attribuzione di quale sia il gruppo 1 e quale il gruppo 2 è del tutto convenzionale, si può analogamente calcolare la statistica U' , la cui stima è semplificata dal fatto che:

$$U' = n_1 n_2 - U$$

Ai dati ripetuti (*ties*) viene attribuito come rango la media dei ranghi. Anche in questo caso il livello di significato scelto è $\alpha=0.05$ (5%): in altre parole, l'ipotesi nulla H_0 (mediane uguali) viene rifiutata quando la probabilità associata al valore minore tra U e U' è inferiore a 0.05 (test a due code). Per rifiutare l'ipotesi H_0 al fine di verificare se la mediana del primo gruppo è maggiore di quella del secondo gruppo si è fissato un livello di significato $\alpha=0.025$ (test ad una coda).

I risultati del test di Mann-Whitney applicato ai due gruppi di dati sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno (i cui indicatori sono stati riassunti in Tabella 6) sono riportati in Tabella 9, nella quale il gruppo 1 include i dati sottovento ed il gruppo 2 i dati non sottovento.

Test di Mann-Whitney per le mediane: distribuzione delle concentrazioni orarie sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno ($\alpha=0.05$ due code, 0.025 una coda)			
Acido solfidrico (H_2S)		Toluene (C_7H_8)	
Numero totale dei dati N	1401	Numero totale dei dati N	1284
Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	$n_1=85 - n_2=1316$	Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	$n_1=77 - n_2=1207$
Somma dei ranghi nei gruppi 1 e 2	$R_1=80968.5$ $R_2=901132.5$	Somma dei ranghi nei gruppi 1 e 2	$R_1=53153.0$ $R_2=771817.0$
Valore della statistica U e U'	$U=34546.5$ $U'=77313.5$	Valore della statistica U e U'	$U=42789.0$ $U'=50150.0$
Probabilità associata	<0.0001	Probabilità associata	0.122
Esito del test a due code	H_0 rifiutata	Esito del test a due code	H_0 accettata
Esito del test ad una coda	H_0 rifiutata	Esito del test ad una coda	H_0 accettata

Tabella 9 - Test di Mann-Whitney applicato alla distribuzione delle concentrazioni orarie di H_2S e C_7H_8 , ognuna suddivisa nei 2 gruppi sottovento (1) e non sottovento (2) alle vasche OMO 1 e 2.

I risultati del test di Mann-Whitney applicato ai due gruppi di episodi acuti ($H_2S > 20 \mu g/m^3$ e $C_7H_8 > 25 \mu g/m^3$) sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno (i cui indicatori sono stati riassunti in Tabella 8) sono riportati in Tabella 10, nella quale il gruppo 1 include i dati sottovento ed il gruppo 2 i dati non sottovento.

In definitiva da tali confronti emerge che solo la mediana delle concentrazioni di acido solfidrico dell'intero campione dei dati sottovento alle vasche OMO 1 e 2 è significativamente diversa e più elevata di quella del campione dei dati non sottovento; non altrettanto può dirsi per il gruppo degli episodi acuti di H_2S , né tanto meno per i gruppi delle concentrazioni di toluene.

¹³ Si veda:

- J.H. Zar, "Biostatistical analysis", Prentice Hall International, 1984: paragrafo 9.8;
- L.Soliani, "Manuale di statistica per la ricerca e la professione", 2005: paragrafo 9.8
(<http://www.dsa.unipr.it/soliani/soliani.html>).

Test di Mann-Whitney per le mediane: distribuzione degli episodi acuti sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno ($\alpha=0.05$ due code, 0.025 una coda)			
Acido solfidrico (H_2S)		Toluene (C_7H_8)	
Numero totale dei dati N	40	Numero totale dei dati N	46
Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	$n_1=9 - n_2=31$	Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	$n_1=3 - n_2=43$
Somma dei ranghi nei gruppi 1 e 2	$R_1=195.0$ $R_2=625.0$	Somma dei ranghi nei gruppi 1 e 2	$R_1=51.0$ $R_2=1030.0$
Valore della statistica U e U'	$U=129.0$ $U'=150.0$	Valore della statistica U e U'	$U=84.0$ $U'=45.0$
Probabilità associata	0.373	Probabilità associata	0.199
Esito del test a due code	H_0 accettata	Esito del test a due code	H_0 accettata
Esito del test ad una coda	H_0 accettata	Esito del test ad una coda	H_0 accettata

Tabella 10 - Test di Mann-Whitney applicato alla distribuzione degli episodi acuti (concentrazioni orarie di $H_2S > 20 \mu g/m^3$ e di $C_7H_8 > 25 \mu g/m^3$), ognuna suddivisa nel gruppo sottovento (1) e non sottovento (2) alle vasche OMO 1 e 2.

Da tali risultati si possono trarre le seguenti conclusioni:

- le emissioni dalle vasche OMO 1 e 2 hanno nel complesso determinato concentrazioni di H_2S più elevate nella posizione del laboratorio mobile, e sotto questo aspetto appare dimostrata l'attribuzione a tali emissioni di un apporto significativo ai livelli di acido solfidrico;
- non altrettanto può dirsi per gli episodi acuti di H_2S , quelli identificati dalla soglia di concentrazione $20 \mu g/m^3$, nel senso che nel periodo di rilevamento anche altre sorgenti presenti nella zona, e collocate in altre posizioni rispetto al laboratorio mobile, hanno determinato casi di concentrazioni elevate;
- le emissioni dalle vasche OMO 1 e 2 non sembrano avere contribuito in maniera significativa alle concentrazioni di C_7H_8 né ai relativi episodi acuti; anzi le mediane dei gruppi sottovento risultano inferiori a quelle dei gruppi non sottovento. Tuttavia questa conclusione, non essendo provata la significatività della differenza delle mediane, suggerisce che le sorgenti di toluene sono plurime e distribuite in più localizzazioni sul territorio, rispetto alla posizione del laboratorio mobile.

4.2 Analisi delle medie

Il test statistico parametrico t -Student è basato sull'analisi della statistica t , ovvero del rapporto tra la differenza delle medie di due campioni e la deviazione standard della differenza delle medie¹⁴:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}}$$

in cui:

- \bar{X}_1 e \bar{X}_2 sono le medie dei due gruppi da confrontare, nel caso in esame quello delle concentrazioni sottovento e quello delle concentrazioni non sottovento alle vasche OMO 1 e 2, essendo $N=n_1+n_2$ il numero totale dei dati dei due gruppi;
- $S_{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}$ è la deviazione standard della differenza delle medie del gruppo 1 e del gruppo 2.

Nella formulazione classica il test t -Student richiede:

- l'indipendenza dei dati entro e tra campioni;
- l'omogeneità della varianza (le popolazioni dalle quali i campioni sono estratti hanno varianze uguali);

¹⁴ Si veda:

- J.H. Zar, "Biostatistical analysis", Prentice Hall International, 1984: paragrafo 9.4;
- L.Soliani, "Manuale di statistica per la ricerca e la professione", 2005: capitolo VI (<http://www.dsa.unipr.it/soliani/soliani.html>).

- la normalità della distribuzione dei dati.

Nel caso in esame tali condizioni (si veda anche il paragrafo 2) non appaiono soddisfatte; il test, tuttavia, è sufficientemente robusto anche quando la distribuzione dei dati si discosta fortemente da quella normale e quando presenta accentuata asimmetria. Nel caso di campioni con varianze molto diverse tra loro si fa usualmente ricorso all'approssimazione della statistica t proposta da Welch, che quindi è stata impiegata anche per la presente analisi:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$

in cui:

- S_1 e S_2 sono le deviazioni standard del gruppo 1 e del gruppo 2.

Anche in questo caso il livello di significato scelto è $\alpha=0.05$ (5%): in altre parole, l'ipotesi nulla H_0 (medie uguali) viene rifiutata quando la probabilità associata al valore t è inferiore a 0.05 (test a due code). Per rifiutare l'ipotesi H_0 al fine di verificare se la media del primo gruppo è maggiore di quella del secondo gruppo si è fissato un livello di significato $\alpha=0.025$ (test ad una coda).

I risultati del test t -Student applicato ai due gruppi di dati sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno (i cui indicatori sono stati riassunti in Tabella 6) sono riportati in Tabella 11, nella quale il gruppo 1 include i dati sottovento ed il gruppo 2 i dati non sottovento.

Test t -Student per le medie: distribuzione delle concentrazioni orarie sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno ($\alpha=0.05$ due code, 0.025 una coda)			
Acido solfidrico (H_2S)		Toluene (C_7H_8)	
Numero totale dei dati N	1401	Numero totale dei dati N	1284
Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	$n_1=85 - n_2=1316$	Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	$n_1=77 - n_2=1207$
Valore della statistica t (Welch)	2.427	Valore della statistica t (Welch)	0.616
Probabilità associata	0.017	Probabilità associata	0.540
Esito del test a due code	H_0 rifiutata	Esito del test a due code	H_0 accettata
Esito del test ad una coda	H_0 rifiutata	Esito del test ad una coda	H_0 accettata

Tabella 11 - Test t -Student applicato alla distribuzione delle concentrazioni orarie di H_2S e C_7H_8 , ognuna suddivisa nei 2 gruppi sottovento (1) e non sottovento (2) alle vasche OMO 1 e 2.

I risultati del test t -Student applicato ai due gruppi di episodi acuti ($H_2S > 20 \mu g/m^3$ e $C_7H_8 > 25 \mu g/m^3$) sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno (i cui indicatori sono stati riassunti in Tabella 8) sono riportati in Tabella 12, nella quale il gruppo 1 include i dati sottovento ed il gruppo 2 i dati non sottovento.

Test t -Student per le medie: distribuzione degli episodi acuti sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno ($\alpha=0.05$ due code, 0.025 una coda)			
Acido solfidrico (H_2S)		Toluene (C_7H_8)	
Numero totale dei dati N	40	Numero totale dei dati N	46
Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	$n_1=9 - n_2=31$	Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	$n_1=3 - n_2=43$
Valore della statistica t (Welch)	0.806	Valore della statistica t (Welch)	-1.373
Probabilità associata	0.441	Probabilità associata	0.207
Esito del test a due code	H_0 accettata	Esito del test a due code	H_0 accettata
Esito del test ad una coda	H_0 accettata	Esito del test ad una coda	H_0 accettata

Tabella 12 - Test t -Student applicato alla distribuzione degli episodi acuti (concentrazioni orarie di $H_2S > 20 \mu g/m^3$ e di $C_7H_8 > 25 \mu g/m^3$), ognuna suddivisa nel gruppo sottovento (1) e non sottovento (2) alle vasche OMO 1 e 2.

In definitiva da tali confronti emerge che solo la media delle concentrazioni di acido solfidrico dell'intero campione dei dati sottovento alle vasche OMO 1 e 2 è significativamente diversa e più elevata di quella del campione dei dati non sottovento; non altrettanto può dirsi per il gruppo degli

episodi acuti di H_2S , né tanto meno per i gruppi delle concentrazioni di toluene. Da tali risultati si possono trarre le seguenti conclusioni:

- le emissioni dalle vasche OMO 1 e 2 hanno nel complesso determinato concentrazioni di H_2S più elevate nella posizione del laboratorio mobile, e sotto questo aspetto appare dimostrata l'attribuzione a tali emissioni di un apporto significativo ai livelli di acido solfidrico;
- non altrettanto può dirsi per gli episodi acuti di H_2S , quelli identificati dalla soglia di concentrazione $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, nel senso che nel periodo di rilevamento anche altre sorgenti presenti nella zona, e collocate in altre posizioni rispetto al laboratorio mobile, hanno determinato casi di concentrazioni elevate;
- le emissioni dalle vasche OMO 1 e 2 non sembrano avere contribuito in maniera significativa alle concentrazioni di C_7H_8 né ai relativi episodi acuti.

4.3 Stima dei ratei emissivi dalle vasche OMO 1 e 2

Dalle analisi sopra condotte in merito agli episodi acuti di acido solfidrico rilevati dal laboratorio mobile (paragrafo 3.2) è emerso che vi sono alcuni casi che appaiono chiaramente riconducibili alle emissioni del depuratore Aquarno, ed in particolare appare plausibile che le sezioni dell'impianto cui attribuire tali effetti possano essere le vasche OMO 1 e 2 (si veda anche il paragrafo 4.2).

Si richiama l'attenzione sui giorni 21.11.2012 e 3.1.2013, dei quali in Allegato A viene riportato l'andamento orario delle concentrazioni di H_2S e C_7H_8 , insieme alla direzione di provenienza del vento; si noti che i valori di concentrazione dei due inquinanti quando il vento ha posto il laboratorio mobile sottovento alle vasche (DV compreso nell'intervallo $307\text{-}20^\circ\text{N}$) sono indicati con un quadratino blu (acido solfidrico) e rosso (toluene).

In queste due giornate si sono registrate la prima e la terza concentrazione di H_2S più elevata di tutto il periodo di rilevamento (16.11.2012-16.1.2013: 1401 dati orari): $251.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ il 21.11.2012 e $126.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ il 3.1.2013.

In questi due casi è possibile effettuare una stima di massima dei ratei emissivi che possono avere determinato tali livelli di concentrazione in aria ambiente di H_2S , essendo plausibile – tenuto conto della distanza tra le due vasche ed il laboratorio mobile (380 m), della direzione e della velocità del vento registrate nell'ora in cui si sono verificati i due episodi (da nord, con velocità $<1 \text{ m/s}$), della sostanziale assenza di altre sorgenti rilevanti a nord del laboratorio mobile – che l'emissione sia avvenuta dalle vasche OMO 1 e 2 (o da una di queste due).

La stima è stata effettuata con metodo speditivo, grazie all'impiego del codice di calcolo SCREEN3 prodotto e garantito da US-EPA, che implementa la soluzione gaussiana dell'equazione di dispersione degli inquinanti in atmosfera¹⁵.

La simulazione è stata impostata imponendo terreno piano con prevalente uso rurale, e schematizzando le due vasche come un'emissione areale¹⁶, avente superficie ognuna pari a 1520 m^2 e altezza 6 m dal piano di campagna; il punto recettore è stato posto a 380 m e 2 m di quota dal piano di campagna. La velocità del vento è stata approssimata a 1 m/s , il limite inferiore di impiego del codice di calcolo; la classe di stabilità atmosferica F (elevata stabilità) è stata attribuita sulla base dello schema di Pasquill-Gifford, tenuto conto della velocità del vento nell'ora dei due episodi, del periodo in cui si sono verificati (dopo il tramonto) e del fatto che la copertura nuvolosa era assente o molto modesta¹⁷.

In Tabella 13 ed in Tabella 14 sono riassunti i dati di input della simulazione ed i ratei emissivi stimati, rispettivamente con emissione contemporanea dalle due vasche e da una sola delle due vasche.

¹⁵ Si veda il sito internet US-EPA SCRAM: http://www.epa.gov/ttn/scram/dispersion_screening.htm#screen3.

¹⁶ Ciascuna vasca, di forma circolare, presenta diametro pari a circa 44 m.

¹⁷ Per le classi di stabilità si veda D.B. Turner, "Atmospheric Dispersions Estimates – An introduction to Dispersion Modeling", Lewis Publishers, 1994, paragrafo 2.6. Per la copertura nuvolosa si è fatto riferimento ai dati meteo rilevati dalla stazione PISA-LIRP dell'Aeronautica militare (collocata presso l'aeroporto "Galileo Galilei").

Stima dei ratei emissivi da entrambe le vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno con il codice SCREEN3								
Dati di input per la simulazione						Dati stimati con la simulazione		
data	ora	concentrazione H ₂ S (µg/m ³)	direzione vento (°N)	velocità vento (m/s)	stabilità atmosferica	rateo emissivo		
						mg/(s m ²)	g/s	kg/h
21.11.2012	19:00	251.9	13	0.3	F	0.06	0.19	0.7
3.1.2013	18:00	126.4	358	0.2	F	0.03	0.09	0.3

Tabella 13 - Stima dei ratei emissivi da entrambe le vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno con il codice SCREEN3: dati di input e ratei emissivi stimati.

Stima dei ratei emissivi da una delle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno con il codice SCREEN3								
Dati di input per la simulazione						Dati stimati con la simulazione		
data	ora	concentrazione H ₂ S (µg/m ³)	direzione vento (°N)	velocità vento (m/s)	stabilità atmosferica	rateo emissivo		
						mg/(s m ²)	g/s	kg/h
21.11.2012	19:00	251.9	13	0.3	F	0.10	0.15	0.5
3.1.2013	18:00	126.4	358	0.2	F	0.05	0.07	0.3

Tabella 14 - Stima dei ratei emissivi da una delle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno con il codice SCREEN3: dati di input e ratei emissivi stimati.

Come si può notare i valori del rateo emissivo nel caso di rilascio da entrambe le vasche è solo di poco superiore rispetto al caso di rilascio da una sola vasca.

Nel valutare tali stime, anche per eventuali confronti con altri dati forniti dal gestore o risultanti da ispezioni condotte da ARPAT, occorre tenere presente che:

- il codice di calcolo considera l'emissione costante nell'arco dell'ora: nel caso di rilasci con forte variabilità temporale i ratei emissivi stimati possono rappresentare non tanto il valore di picco nell'ora, quanto la media oraria dell'emissione;
- le stime del codice di calcolo sono affette da un certo grado di incertezza, dovuto soprattutto alle schematizzazioni adottate per pervenire alla soluzione gaussiana. In genere il codice SCREEN3 tende a produrre sovrastime; in questo caso tuttavia un effetto di sottostima può essere stato indotto dall'aver dovuto imporre $v=1$ m/s, in luogo dei valori effettivi di intensità del vento. In ogni caso si ritiene di potere indicare in $\pm 50\%$ l'incertezza di cui sono affette le stime¹⁸: perciò il valore più elevato del rateo emissivo orario è ipotizzabile sia intorno ad 1 kg/h (21.11.2012, ore 19:00).

5 Correlazione tra le concentrazioni di H₂S e di C₇H₈

Ci si può domandare, infine, se, prescindendo dal loro valore assoluto, l'andamento orario delle concentrazioni in aria ambiente di acido solfidrico e di toluene rilevate dal laboratorio mobile mostrino o meno una qualche correlazione temporale, tale da poter ricondurre i livelli misurati alla stessa attività ed alla stessa fase delle lavorazioni.

A tal fine si è calcolato il coefficiente di correlazione r che "misura solo il grado di associazione spaziale o temporale dei due fenomeni; ma lascia liberi nella scelta della motivazione logica, nel rapporto logico tra i due fenomeni. Il coefficiente r è una misura dell'intensità dell'associazione tra le due variabili"¹⁹:

¹⁸ Si veda:

- US-Environmental Protection Agency, "Revision to the Guideline on Air Quality Models: Adoption of a Preferred General Purpose (Flat and Complex Terrain) - Dispersion Model and Other Revisions; Final Rule", 40 CFR Part 51, 2005. In particolare il paragrafo 9.0;

- D.Lgs. 13 agosto 2010, n. 155, "Attuazione della direttiva 2008/50/CE relativa alla qualità dell'aria ambiente e per un'aria più pulita in Europa", Allegato I, Tabella 1.

¹⁹ Si veda:

$$r = \frac{\sum (X_{1i} - \bar{X}_1) \cdot (X_{2i} - \bar{X}_2)}{\sqrt{\sum (X_{1i} - \bar{X}_1)^2 \cdot \sum (X_{2i} - \bar{X}_2)^2}}$$

in cui:

- X_{1i} e X_{2i} sono i dati dei due campioni da confrontare, nel caso in esame le concentrazioni orarie di H_2S e C_7H_8 ;
- \bar{X}_1 e \bar{X}_2 sono le medie dei due campioni da confrontare, nel caso in esame le medie delle concentrazioni orarie di H_2S e C_7H_8 ;
- r è il coefficiente di correlazione, che assume valori compresi tra -1 e $+1$ (il valore nullo evidenzia l'assenza di correlazione, i valori negativi una correlazione inversa, i valori positivi una correlazione diretta).

Su tale base è stato calcolato il coefficiente r per i diversi gruppi di dati già analizzati nei paragrafi precedenti, ottenendo i seguenti risultati:

- il confronto tra le concentrazioni orarie di H_2S e di C_7H_8 analizzando l'intero periodo 16.11.2012-16.1.2013 fornisce il valore $r=+0.114$, evidenziando quindi solo un'assai debole correlazione diretta;
- il confronto tra le concentrazioni orarie di H_2S e di C_7H_8 analizzando i soli episodi acuti di H_2S (quelli in cui $H_2S > 20 \mu g/m^3$) fornisce il valore $r=-0.153$, evidenziando quindi solo un'assai debole correlazione inversa;
- il confronto tra le concentrazioni orarie di H_2S e di C_7H_8 analizzando i soli episodi acuti di C_7H_8 (quelli in cui $C_7H_8 > 25 \mu g/m^3$) fornisce il valore $r=-0.145$, evidenziando quindi solo un'assai debole correlazione inversa;
- il confronto tra le concentrazioni orarie di H_2S e di C_7H_8 analizzando i soli dati sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno fornisce il valore $r=+0.128$, evidenziando quindi solo un'assai debole correlazione diretta.

I risultati ottenuti, in sostanza, non suggeriscono una correlazione temporale tale da poter ricondurre i livelli misurati alla stessa attività ed alla stessa fase delle lavorazioni.

6 Conclusioni

Si sintetizzano anzitutto le principali informazioni in merito alle concentrazioni di acido solfidrico (H_2S) e toluene (C_7H_8) dedotte nel corso delle analisi precedentemente descritte:

1. le distribuzioni delle concentrazioni orarie di H_2S e C_7H_8 rilevate nel periodo 16.11.2012-16.1.2013 presentano forte asimmetria²⁰, ed in particolare quella di H_2S presenta un numero significativo di valori (21%) superiori alla media ($3.8 \mu g/m^3$);
2. per quanto concerne i valori-guida indicati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, nel periodo di rilevamento non risultano superati quelli di tutela sanitaria, ma esclusivamente quello di tutela dalle maleodoranze per H_2S ($7 \mu g/m^3$, su 30 minuti²¹) in 138 ore, ovvero nel 9.9% del totale dei dati rilevati (1401);
3. l'analisi delle mediane delle concentrazioni nel periodo di rilevamento evidenzia valori significativamente diversi in relazione al settore di provenienza del vento. Ciò è maggiormente accentuato per H_2S , che presenta mediane superiori alla mediana complessiva in presenza di vento dai quadranti settentrionali; per C_7H_8 tali differenze sono meno

- L.Soliani, "Manuale di statistica per la ricerca e la professione", 2005: paragrafo 18.1

(<http://www.dsa.unipr.it/soliani/soliani.html>).

²⁰ Ciò non stupisce in quanto tipicamente le concentrazioni in aria ambiente degli inquinanti rilevate in un dato punto sul territorio presentano una distribuzione lognormale, anziché normale: R.O. Gilber, "Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring", John Wiley & Sons, 1987, paragrafo 12.1.

²¹ Si trascura in prima istanza il diverso periodo di mediazione dei dati misurati rispetto a quello indicato dall'OMS.

- accentuate (risulta una differenza significativa solo tra la mediana dei dati in presenza di vento da ESE rispetto a quella dei dati in presenza di vento da N);
4. l'analisi delle medie delle concentrazioni nel periodo di rilevamento evidenzia valori di H_2S molto superiori alla media complessiva in presenza di vento proveniente da NW, NNW, N, NNE; i valori delle medie di C_7H_8 risultano molto superiori alla media complessiva solo in presenza di vento proveniente da W, WS, SW;
 5. dai punti 3 e 4 emerge:
 - a. la presenza di una o più sorgenti di H_2S collocate a nord rispetto alla posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti: appare plausibile che tali sorgenti abbiano determinato in qualche caso anche concentrazioni in aria ambiente estreme, ovvero episodi acuti caratterizzati da valori molto superiori alla media. L'impianto a nord più vicino, ma anche l'unico in tale direzione, è il depuratore Aquarno. Tuttavia emergono anche elevati valori della media con vento da NNE, circostanza che suggerisce anche un contributo da parte del depuratore di Ponte a Cappiano;
 - b. la presenza di una o più sorgenti di C_7H_8 collocate a ovest rispetto alla posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti, le cui emissioni possono aver determinato in qualche caso concentrazioni in aria ambiente estreme, ovvero episodi acuti caratterizzati da valori molto superiori alla media. Nell'area vi sono numerosi impianti in tale posizione: SGS il più vicino, Waste Recycling il più lontano; anche la porzione più occidentale dell'impianto Aquarno può essere inclusa tra queste possibili sorgenti emissive;
 6. per quanto concerne gli episodi acuti (definiti dalle concentrazioni soglia $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per H_2S e $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per C_7H_8) emerge:
 - a. gli episodi acuti di H_2S sono risultati ricorrenti in presenza di vento proveniente da NNW, N, NNE, NE, ENE, E (con frequenze comprese tra il 2.5% ed il 25.0%), mentre non vi sono episodi in presenza di vento dagli altri settori;
 - b. gli episodi acuti di C_7H_8 sono risultati più ricorrenti in presenza di vento proveniente da NE, ENE, E, ESE (con frequenze comprese tra il 6.5% ed il 41.3%); da notare anche una componente da WSW-W (frequenza complessiva 8.6%);
 - c. se si tiene conto della rosa dei venti registrata nel periodo di rilevamento, risultano particolarmente significativi gli episodi acuti per H_2S con vento dai quadranti settentrionali (si vedano i settori NNW, N, NNE) in quanto il vento da tali settori è risultato poco frequente; inoltre risultano particolarmente significativi gli episodi acuti per C_7H_8 con vento da diversi quadranti (N, NE, SE, SW, WSW, W, NW) in quanto il vento da tali settori è risultato poco frequente;
 7. per quanto riguarda le vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno, la cui posizione a 380 m nord rispetto al punto in cui sono stati effettuati i rilevamenti appare senz'altro ben spiegare parte delle conclusioni precedenti relative ad H_2S , con un'analisi specifica limitata alle concentrazioni sottovento alle vasche è stato verificato che le loro emissioni hanno nel complesso determinato concentrazioni di H_2S più elevate nella posizione del laboratorio mobile (sia per quanto concerne le mediane che le medie); appare tuttavia sussistere anche un contributo da parte di altre sorgenti collocate a NE, probabilmente il depuratore di Ponte a Cappiano. Per le concentrazioni di C_7H_8 , invece, tale evidenza non risulta statisticamente provata, nonostante 3 episodi acuti siano attribuibili alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno;
 8. la stima dei ratei emissivi che possono aver determinato i due episodi acuti di H_2S più rilevanti attribuibili alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno conduce a valori del rateo emissivo pari o di poco inferiori a $1 \text{ kg}/\text{h}$ (ovvero poco meno di $0.3 \text{ g}/\text{s}$);
 9. l'analisi non ha infine evidenziato un'esplicita correlazione diretta tra le concentrazioni orarie di H_2S e quelle di C_7H_8 , per cui non sembra che l'andamento dei due inquinanti possa essere ricondotto alla stessa attività ed alla stessa fase delle lavorazioni attive nell'area.

Si segnala che le conclusioni relative all'andamento dell' H_2S e del C_7H_8 in merito all'identificazione delle possibili sorgenti risultano coerenti con quanto già evidenziato nella precedente relazione di analisi dei dati rilevati nella zona nel corso dell'anno 2012²².

Si sottolinea che le considerazioni procedenti sono il risultato di un'analisi "presso il recettore", con le opportunità ed i limiti che le sono propri. Ad esempio, l'attribuzione alle vasche OMO 1 e 2 appare da confermare anche per mezzo di accertamenti di natura impiantistica, tenuto conto che vicino alla vasche vi sono altre porzioni del depuratore Aquarno.

Quali indicazioni di carattere operativo per il proseguimento dell'indagine strumentale, finalizzate anche a migliorare la conoscenza dei contributi attribuibili alla numerose sorgenti presenti nella zona, si suggerisce:

- a) di valutare un proseguimento della campagna, anche nella stessa posizione, in un periodo dell'anno diverso (primavera-estate), purché caratterizzato da un regime anemologico in cui siano più frequenti le brezze "di mare" occidentali, e comunque con le attività produttive e di servizio in esercizio;
- b) di valutare per il futuro una diversa collocazione del laboratorio mobile, individuando una posizione equidistante tra il depuratore Aquarno ed il depuratore di Ponte a Cappiano, con l'obiettivo di meglio distinguere e quantificare i rispettivi contributi emissivi: si veda l'area azzurra in Figura 17;
- c) di dotare l'area di un anemometro stabile, di proprietà e gestione pubblica, da collocarsi in posizione centrale tra le diverse aree produttive e nel rispetto delle indicazioni dell'Organizzazione Meteorologica Mondiale²³, al fine di costituire un archivio affidabile e prolungato nel tempo di dati meteo sito-specifici, sia per analisi diagnostiche come la presente che per interventi "di emergenza" nel caso di rilasci accidentali in atmosfera.



Figura 17 – Area (in azzurro) in cui identificare una o più localizzazioni per ulteriori campagne di rilevamento della qualità dell'aria.

²² ARPAT, "Monitoraggio degli odori nella zona di Castelfranco di Sotto e Santa Croce - Analisi delle due campagne di monitoraggio di qualità dell'aria e delle misure anemometriche", relazione tecnica a cura del Settore Modellistica previsionale, dicembre 2012.

²³ WMO, "Guide to meteorological instruments and methods of observation", WMO n. 8, 2008 edition (<http://www.wmo.int/pages/prog/www/IMOP/CIMO-Guide.html>).

ALLEGATO A

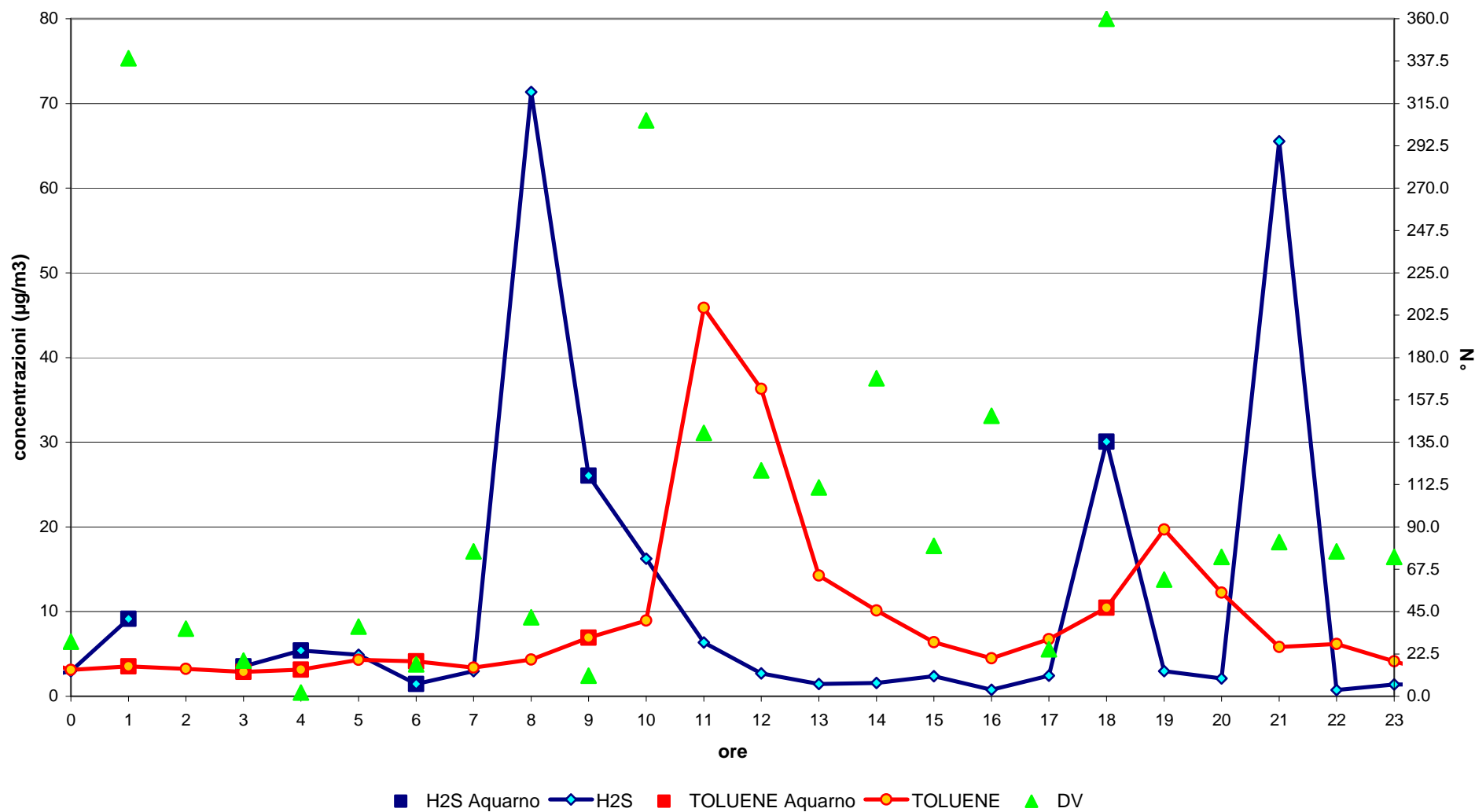
Andamento orario di acido solfidrico e toluene nei 13 giorni con concentrazioni più elevate

Grafici relativi ai giorni:

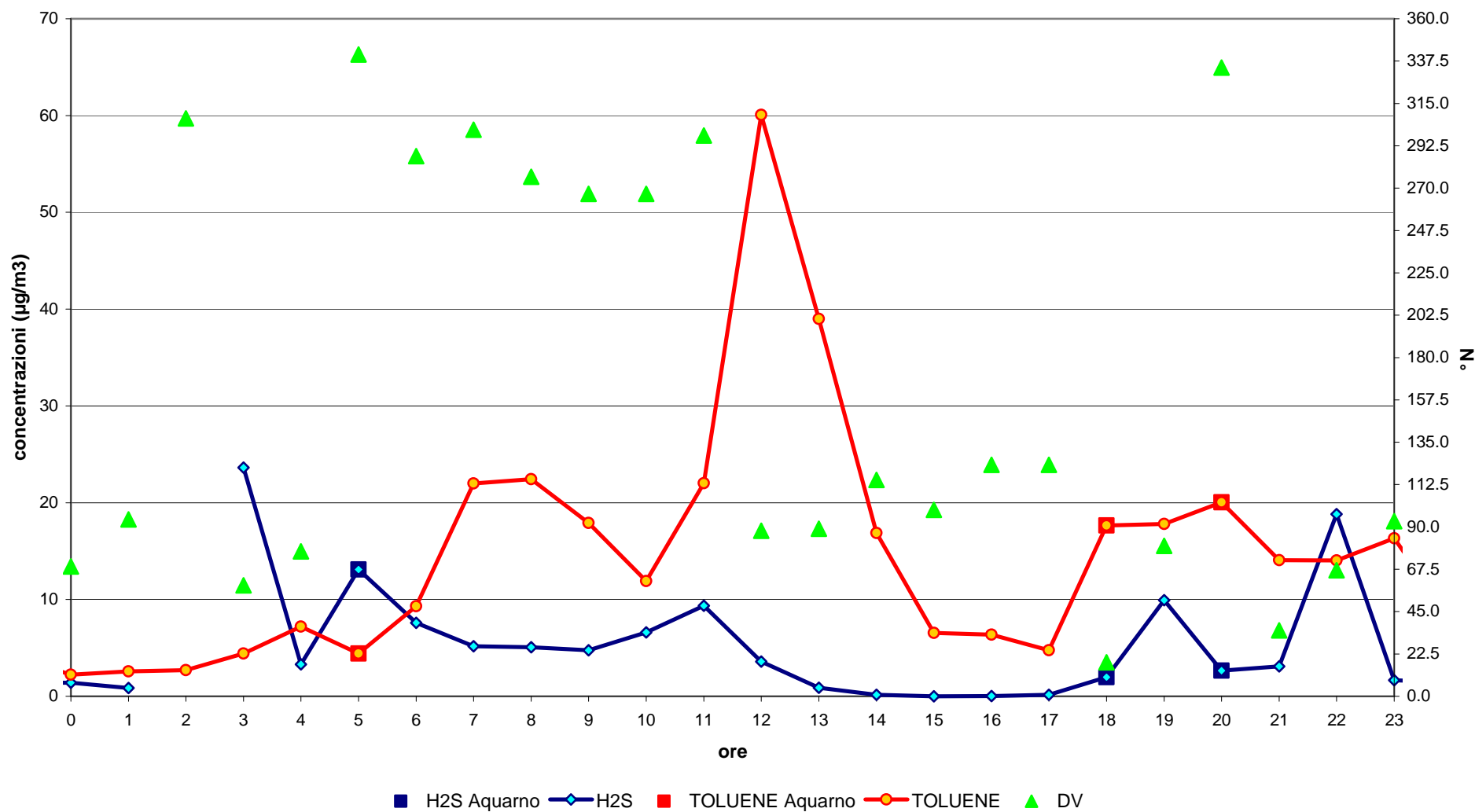
- **19 novembre 2012**
- **20 novembre 2012**
- **21 novembre 2012**
- **23 novembre 2012**
- **26 novembre 2012**
- **1 dicembre 2012**
- **5 dicembre 2012**
- **10 dicembre 2012**
- **11 dicembre 2012**
- **29 dicembre 2012**
- **3 gennaio 2013**
- **10 gennaio 2013**
- **16 gennaio 2013**

Nei grafici sono evidenziati rispettivamente con il quadratino blu ■ le concentrazioni H_2S e con il quadratino rosso ■ le concentrazioni di C_7H_8 rilevate in presenza di vento che ha posto il laboratorio mobile sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno

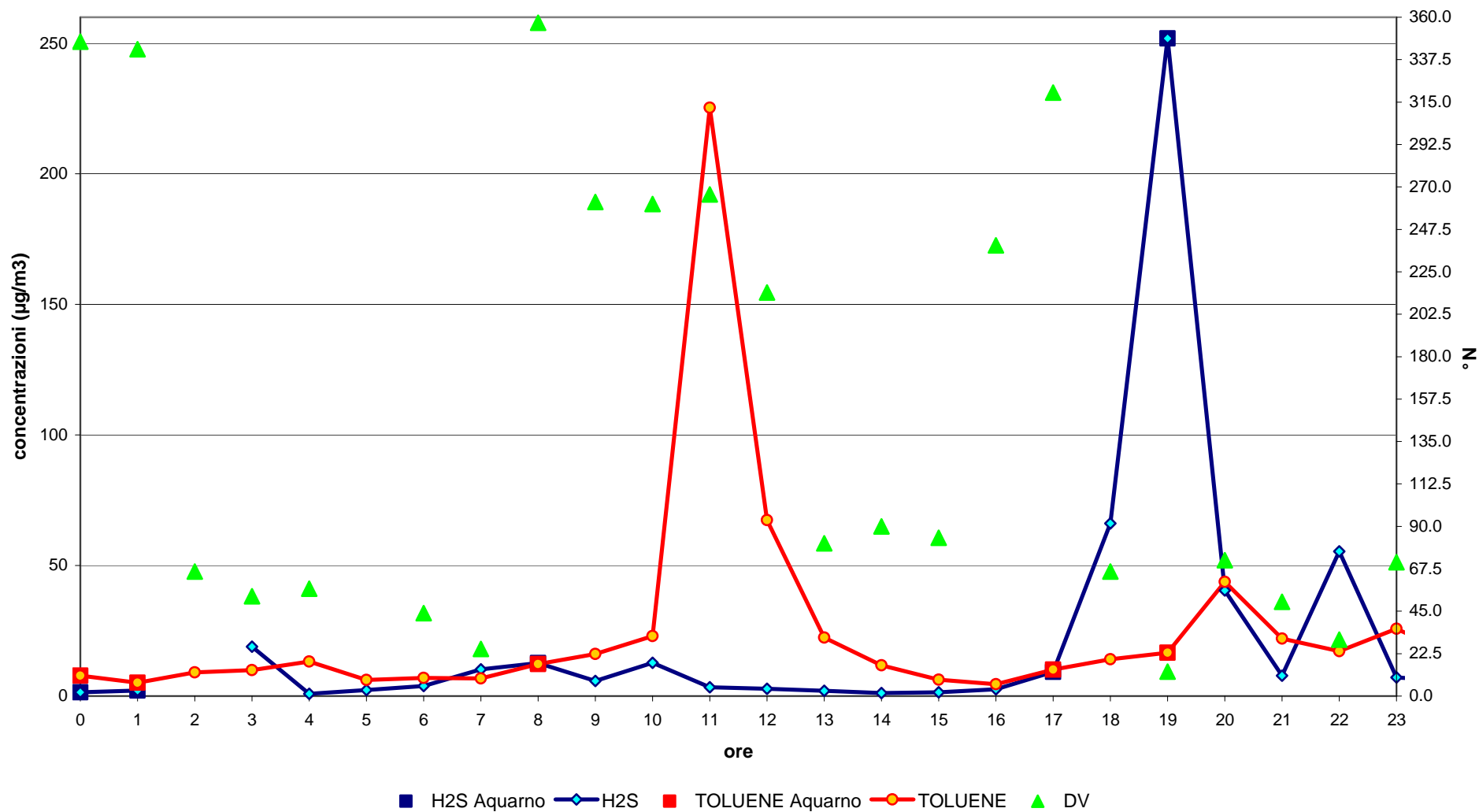
**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 19/11/2012**



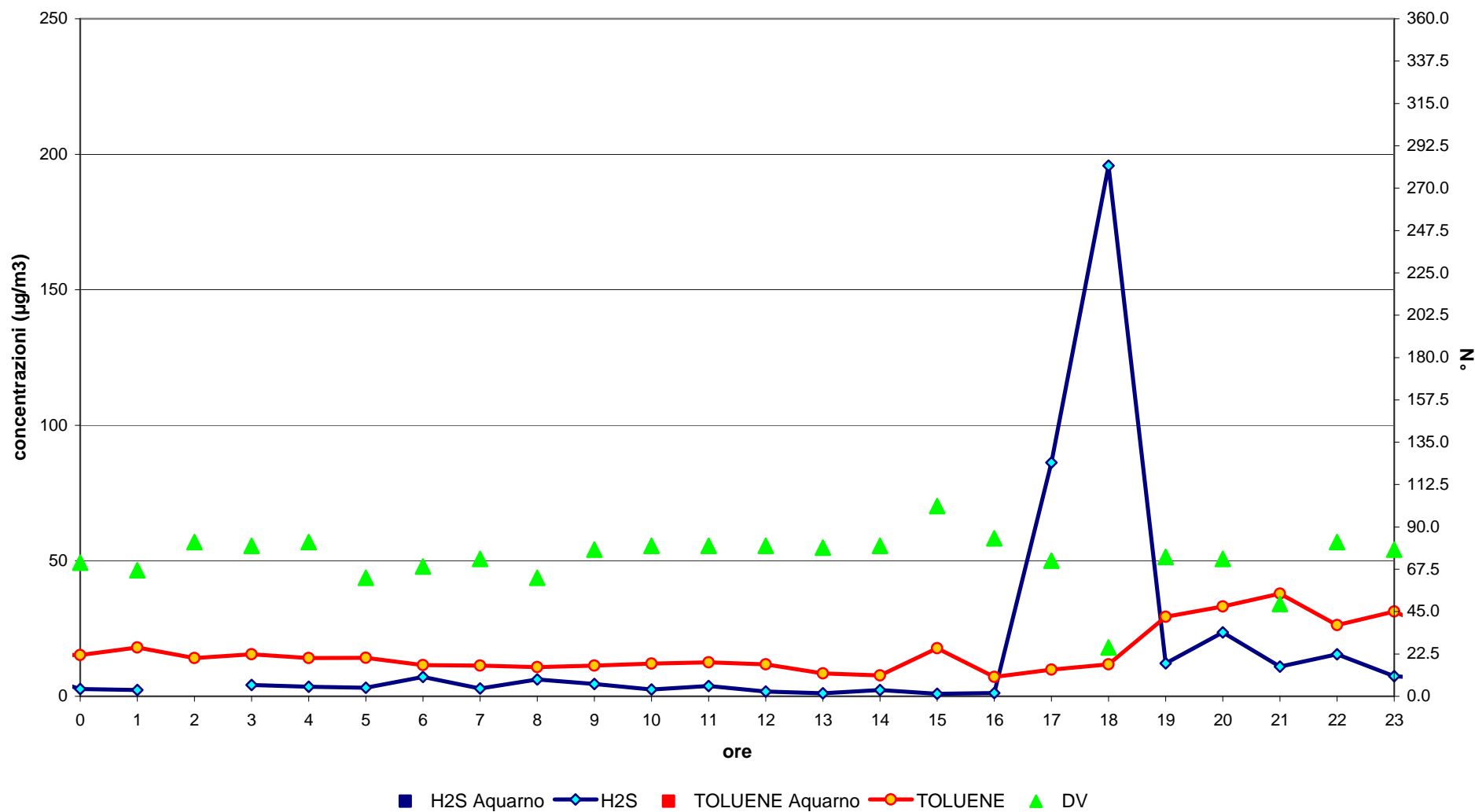
**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 20/11/2012**



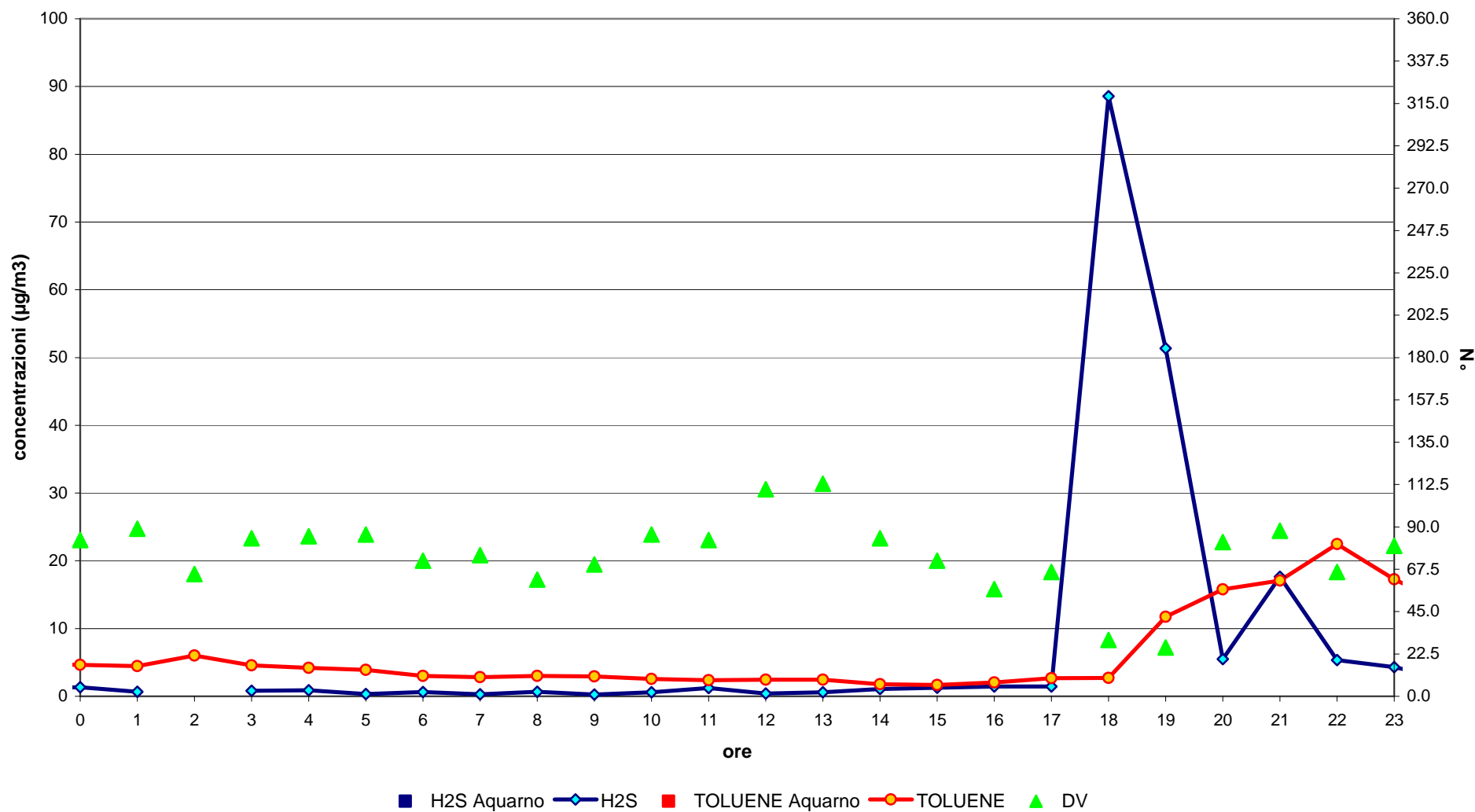
**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 21/11/2012**



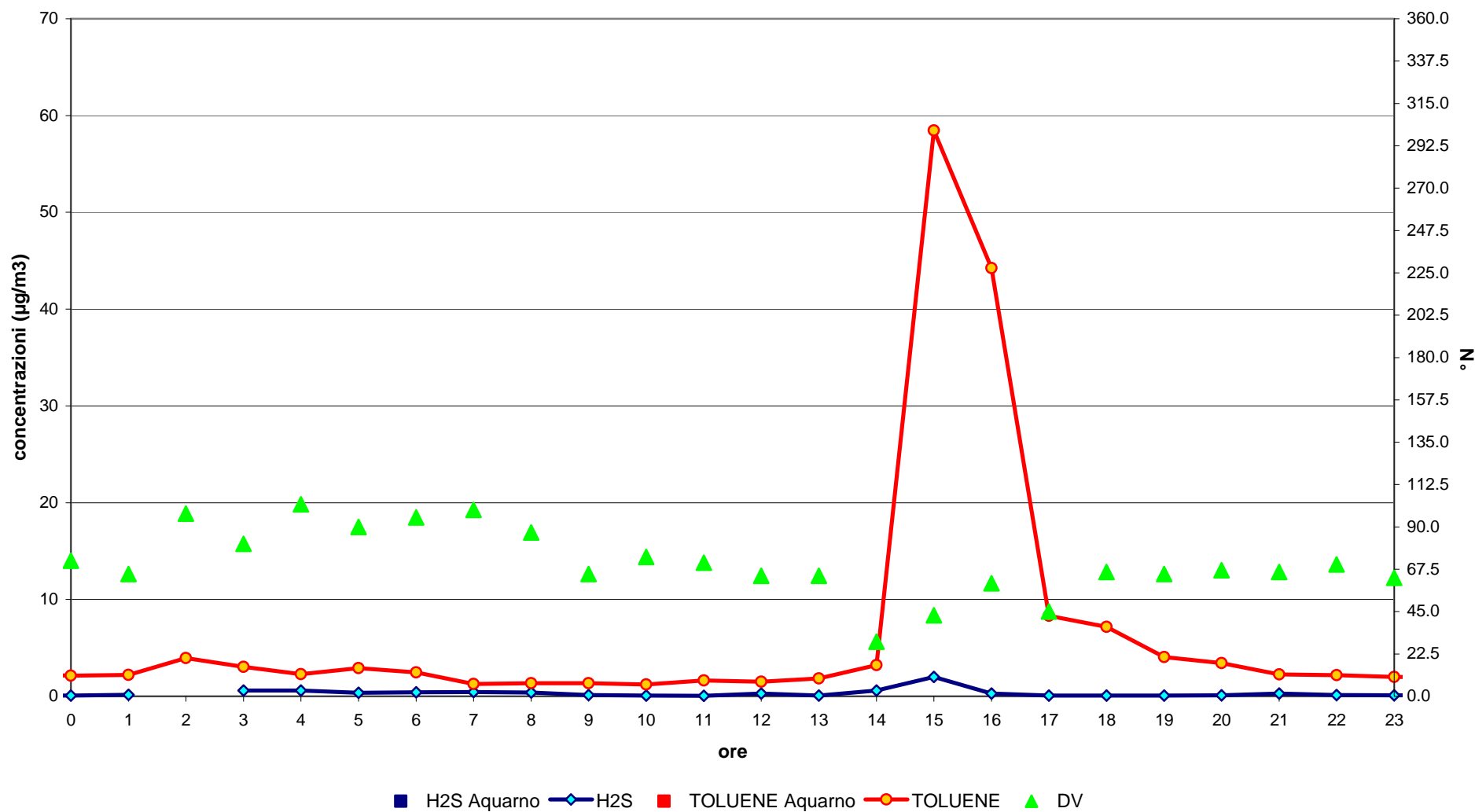
**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 23/11/2012**



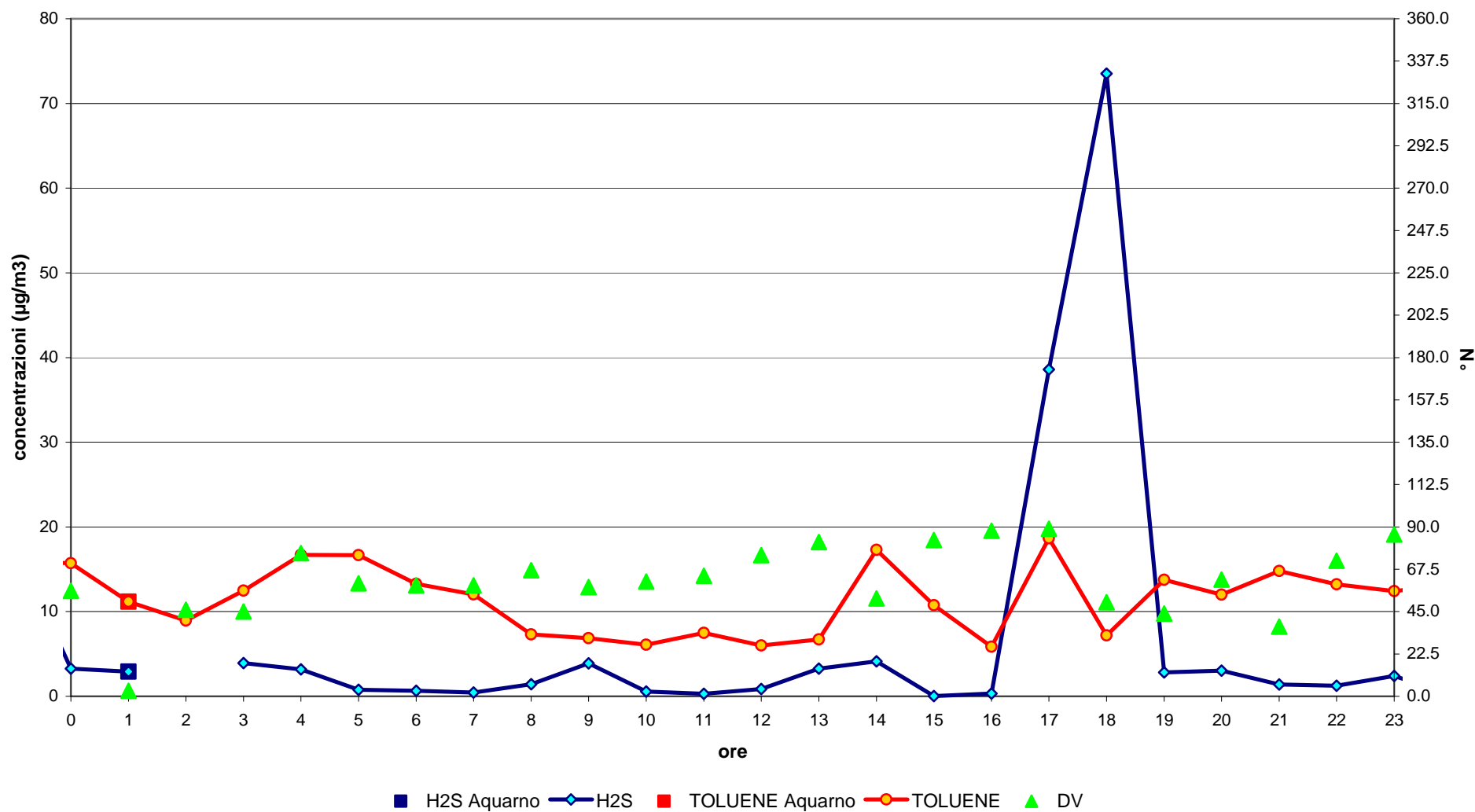
**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 26/11/2012**



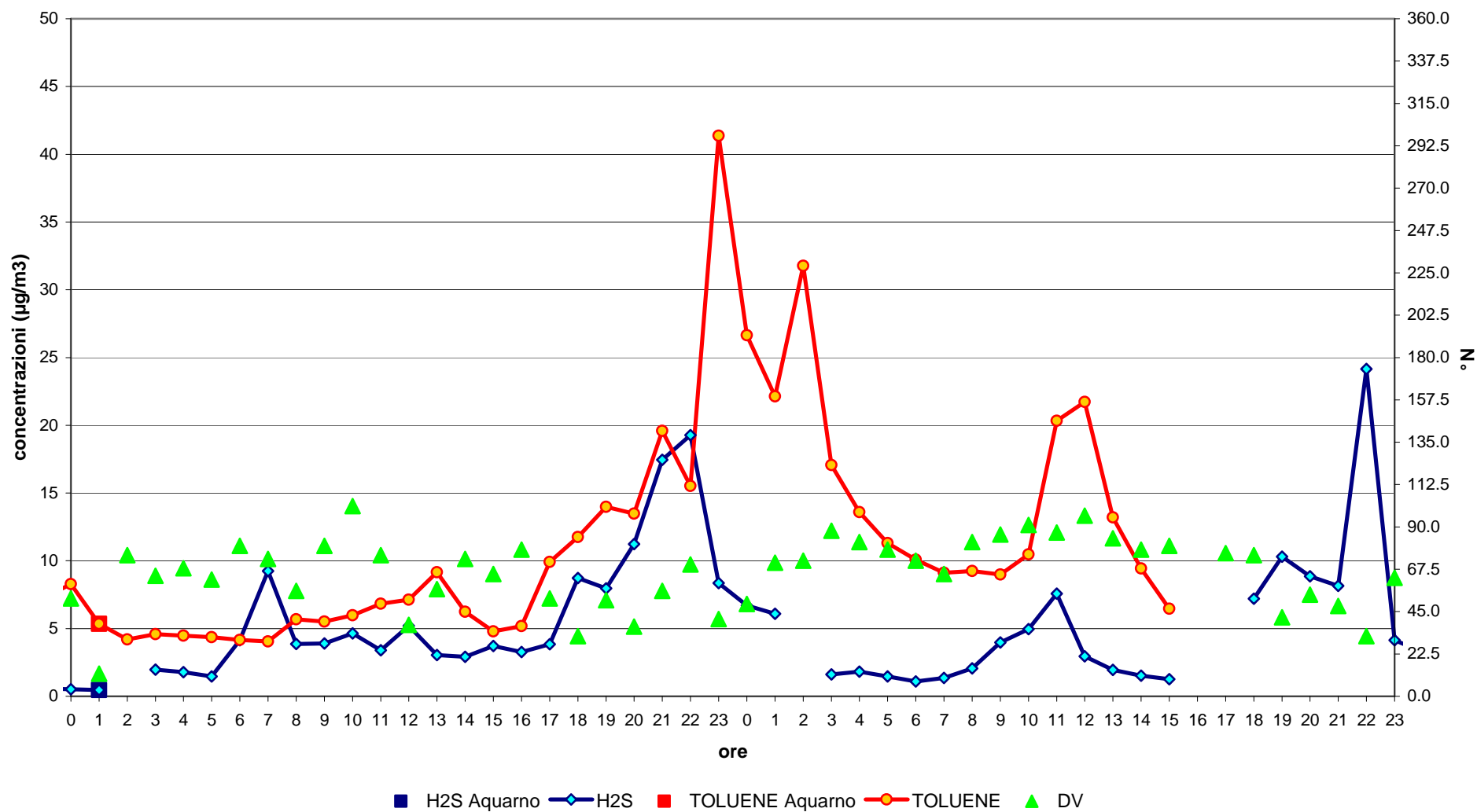
**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 1/12/2012**



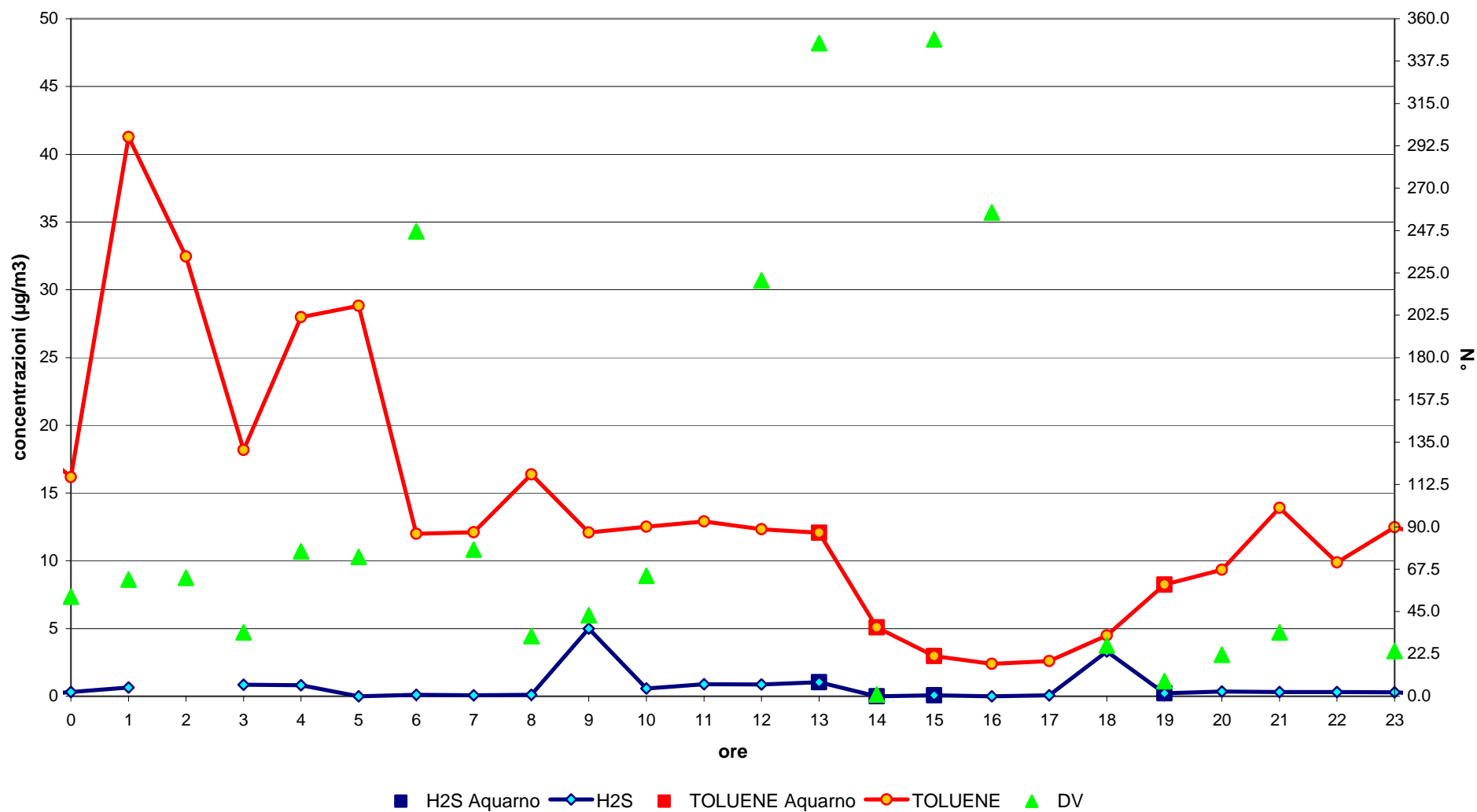
**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 5/12/2012**



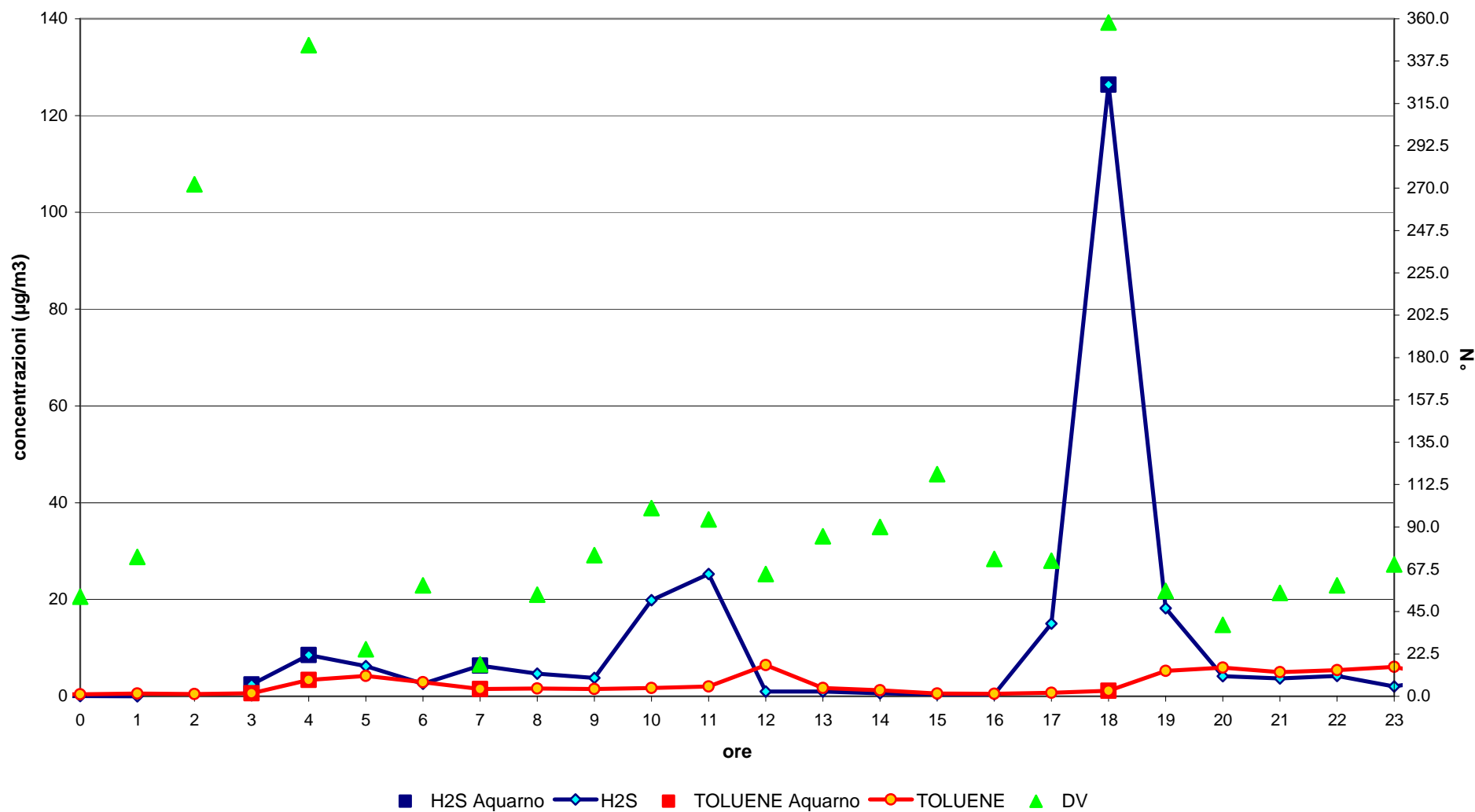
**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 10-11/12/2012**



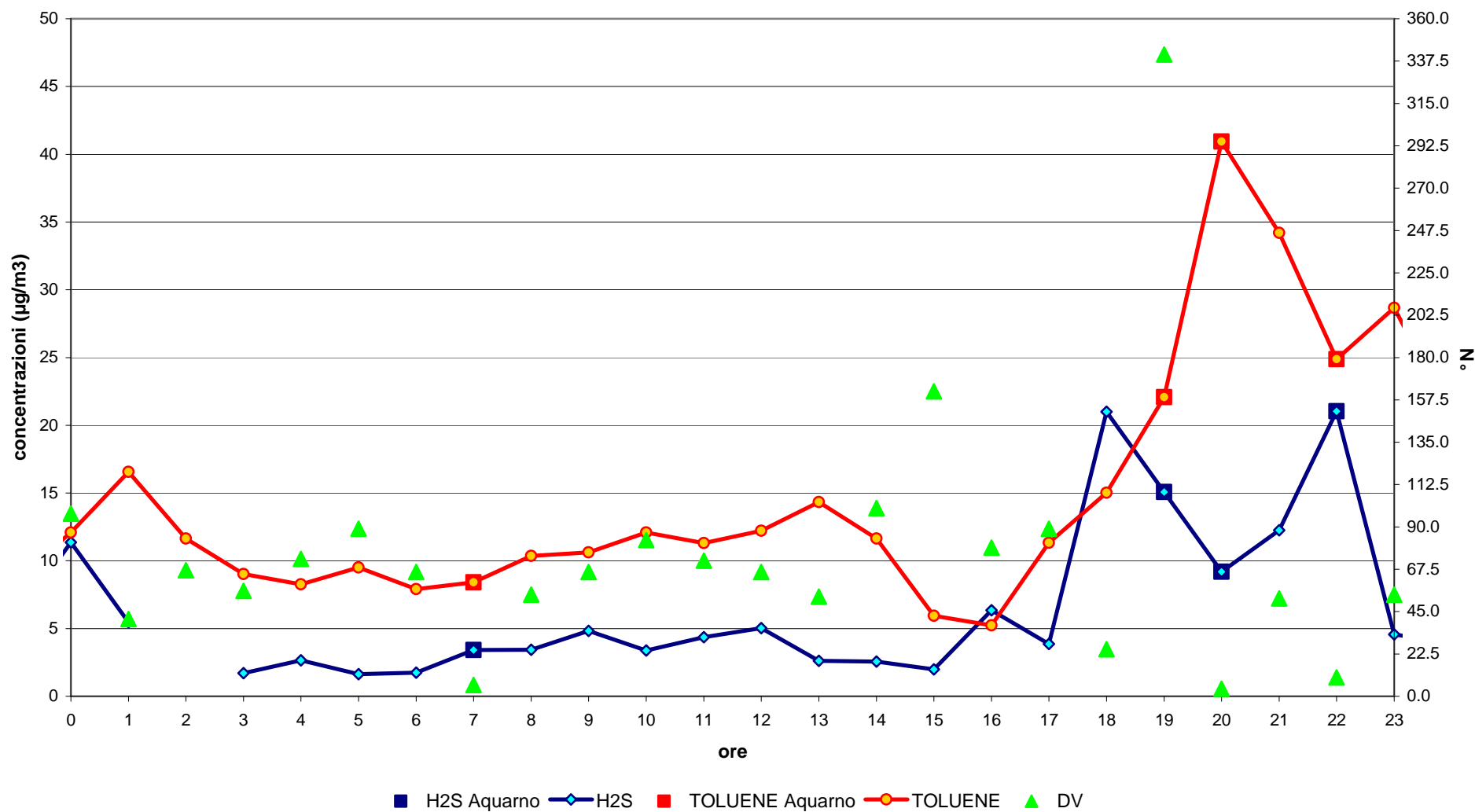
**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 29/12/2012**



**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 3/1/2013**



**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 10/1/2013**



**Andamento orario delle concentrazioni di H₂S e C₇H₈, e della direzione del vento
 16/1/2013**

