



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

**RELAZIONE ANNUALE
SULLO STATO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA
NELLA REGIONE TOSCANA
Anno 2013**

***Rete Regionale di Rilevamento
della Qualità dell'Aria***

**AREA VASTA "COSTA"
Settore "Centro Regionale per la Tutela della
Qualità dell'Aria"**

Regione Toscana





ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana

**RELAZIONE ANNUALE
SULLO STATO DELLA QUALITÀ DELL'ARIA
NELLA REGIONE TOSCANA
ANNO 2013**

Relazione annuale sullo stato della qualità dell'aria nella regione Toscana anno 2013

A cura di:

Bianca Patrizia Andreini

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

Autori :

Fiammetta Dini, Tiziana Cecconi, Elisa Bini, Chiara Collaveri, Dennis Dalle Mura, Stefano Fortunato, Roberto Fruzzetti, David Magliacani, Marco Stefanelli, Guglielmo Tanganelli, Marco Bazzani*,

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

**ARPAT- Settore Sistema informativo regionale ambientale della Toscana*

Hanno collaborato:

I settori Chimica I e Chimica II del Laboratorio di Area Vasta Centro per la determinazione di BTX e IPA

Il dipartimento di Firenze nel campionamento di BTX

Regione Toscana



SINTESI

Il quadro conoscitivo dello stato della qualità dell'aria ambiente del 2013 si basa prioritariamente sulle misurazioni ottenute dalle 33 stazioni della rete regionale di rilevamento. Tutte queste stazioni sono state gestite dal Settore Centro Regionale Tutela della Qualità dell'Aria (CRTQA) attraverso quattro centri di gestione collocati in Area Vasta Centro, Costa e Sud e inviati dopo validazione al Sistema Informativo Regionale Ambientale (SIRA) di ARPAT, che ha organizzato le informazioni estraendo per ciascun inquinante monitorato gli indicatori previsti dalla normativa. Il processo di monitoraggio della qualità dell'aria è inserito nel sistema di gestione per la qualità di ARPAT certificato secondo la UNI EN ISO 9001:2008.

Il riferimento normativo per la valutazione e la discussione sono i valori limite fissati dalla Direttiva europea 2008/50/CE e recepiti in Italia con il D.Lgs155/2010 modificato con il Decreto legislativo 24 dicembre 2012 n° 250: Modifiche e integrazioni al 155/2010.

Andamento degli indicatori nel 2013 dalla rete di rilevamento automatica:

PM10

il valore limite di 35 superamenti annuali della media giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è stato rispettato nella maggior parte delle stazioni di rete regionale. Le eccezioni: tre stazioni urbane di traffico (50% del totale) dei comuni di Firenze e di Prato e una stazione di fondo rurale della zona Prato Pistoia;

il valore limite di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ relativo alla media annuale è stato invece rispettato in tutte le zone della regione e nell'agglomerato di Firenze, sia nelle stazioni di fondo che nelle stazioni di traffico con una diminuzione costante della media regionale nell'ultimo triennio; in tutto il territorio regionale è stata riscontrata una generalizzata riduzione del numero di superamenti della soglia giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per le PM10, infatti nel 2013 solo in quattro stazioni è stato superato tale limite, sei nel 2012, e dieci nel 2011.

PM2,5

il limite di $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale è stato rispettato in tutto il territorio regionale sia nelle stazioni di fondo che nelle stazioni di traffico;

i valori di PM2,5 hanno subito mediamente un calo del 5% rispetto ai valori medi del 2012

NO₂

il limite di 18 superamenti per la massima media oraria di $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2013 non è stato superato in nessuna stazione di rete regionale e durante tutto il corso dell'anno la media oraria di $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è stata raggiunta soltanto in due eventi sporadici;

il parametro relativo alla media annuale di NO₂ nei siti di traffico rimane critico, infatti il limite non è stato rispettato nel 50% delle stazioni di traffico attive nel 2013 (3 su 6);

le concentrazioni medie annuali di NO₂ si sono mediamente ridotte in tutte le zone, con una diminuzione media del 13 % rispetto al 2012 (da $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media complessiva).

CO e SO₂

L'analisi delle elaborazioni relative ai valori di concentrazione di CO e di SO₂ registrati presso le stazioni di rete regionale nel 2013 indicano che le soglie sono ampiamente rispettate in modo costante da molti anni.

H₂S

- In riferimento ai valori guida indicati dalla OMS-WHO i valori delle medie giornaliere sono ampiamente inferiori ai valori guida;
- Il valore di riferimento per il disagio olfattivo è superato nel 25% dei casi presso una delle due stazioni di rete regionale.

O₃

- si conferma la criticità evidenziata negli anni precedenti con più del 75% delle stazioni presso le quali non viene rispettato il valore obiettivo per la protezione della salute umana;
- il 75% delle stazioni supera il valore obiettivo per la protezione della vegetazione confermando la difficoltà del rispetto anche di questo parametro.

Andamento degli indicatori da monitoraggi discontinui

BENZO(a)PIRENE

L'analisi delle elaborazioni relative ai valori di concentrazione di benzo(a)pirene nel PM10 registrati presso due stazioni di rete regionale nell'Agglomerato nel 2013 indicano che in entrambi i siti (UF e UT) la media del 2013 è risultata ampiamente al di sotto del valore obiettivo in vigore. Per la stazione speciale dell'Agglomerato sono state determinate anche le concentrazioni dei sette IPA previsti dalla normativa.

BENZENE

Le informazioni che si possono trarre dai campionamenti con metodo diffusivo relativi ai valori di concentrazione di benzene registrati in due stazioni dell'Agglomerato di Firenze indicano che il limite imposto dalla normativa come media annuale è stato rispettato in entrambi i siti.

INDICE

SEZIONE 1 - RETE REGIONALE	8
1. STRUTTURA DELLA RETE DI RILEVAMENTO	8
2. EFFICIENZA DELLA RETE DI RILEVAMENTO	12
3. LIMITI NORMATIVI	15
4. DATI RILEVATI NELL'ANNO 2013_ VALORI DEGLI INDICATORI PER GLI INQUINANTI RILEVATI DALLE STAZIONI DI RETE REGIONALE E CONFRONTO CON I VALORI LIMITE.	18
4.1. PM10.....	18
4.1.1. <i>Andamento degli indicatori di PM 10 : 2007-2013</i>	20
4.1.2. <i>Elaborazione degli indicatori di PM 10 per tipologia di stazione : 2007-2013</i>	28
4.1.3. <i>Approfondimenti sul PM10_ Stazioni di fondo: differenze degli andamenti mensili in ambito urbano, periferico e rurale, 2013.</i>	30
4.2. PM2,5.....	39
4.2. PM2,5.....	40
4.2.1. <i>Andamento degli indicatori di PM 2,5 : 2007-2013</i>	42
4.2.2. <i>Elaborazione degli indicatori di PM 2,5 per tipologia di stazione : 2010-2013</i>	44
4.3. APPROFONDIMENTI SUL PM10 E PM2,5.....	45
4.3.1. <i>Rapporto medio PM2,5 e di PM10 presso le stazioni di rete regionale. Ambito urbano: andamento stagionale del PM10, del PM2,5 e del loro rapporto, anno 2013.</i>	47
4.4. NO ₂ E NO _x	52
4.4.1. <i>Andamento degli indicatori di NO₂ : 2007-2013</i>	55
4.4.2. <i>Elaborazione degli indicatori di NO₂ per tipologia di stazione : 2007-2013</i>	61
4.5. CO.....	63
4.6. SO ₂ ED H ₂ S.....	65
4.7. O ₃	69
4.7.1. <i>Andamento degli indicatori di O₃ : 2007-2013</i>	72
5. CAMPAGNE DI MONITORAGGIO DISCONTINUE	75
5.1. BENZENE E DERIVATI (BTEX)	76
5.1.2. ELABORAZIONE INDICATORI E CONFRONTO CON I LIMITI NORMATIVI	77
5.1.3. ANDAMENTO DEGLI INDICATORI PERIODO 2007-2013.....	77
5.1.4. VARIAZIONI MENSILI DELLE CONCENTRAZIONI MEDIE DI BENZENE IN AMBITO URBANO	79
5.1.5. DERIVATI DEL BENZENE	81
5.1.5.1. <i>Variazioni mensili delle concentrazioni medie di benzene e derivati</i>	83
5.2. BENZO(A)PIRENE	86
5.2.2. ELABORAZIONE INDICATORI E CONFRONTO CON I LIMITI NORMATIVI	87
5.2.3. ANDAMENTO DEGLI INDICATORI DI BENZO(A)PIRENE: 2007-2013.	87
5.2.4. VARIAZIONI MENSILI DELLE CONCENTRAZIONI MEDIE DI BENZO(A)PIRENE IN AMBITO URBANO	88
<i>Grafico 5.2.4.2 Andamento mensile benzo(a)pirene e PM10. Anno 2013</i>	90
5.2.5. CONFRONTO TRA BENZO(A)PIRENE E GLI ALTRI IPA	91
6. CONCLUSIONI	93
6.1. PM10.....	93
6.2. PM2,5.....	93
6.3. NO ₂	93
6.4. CO.....	94

6.5. SO ₂	94
6.6. H ₂ S.....	94
6.7. O ₃	94
6.8. BENZENE	94
6.9. BENZO(A)PIRENE.....	94
<u>SEZIONE 2 -STAZIONI DI INTERESSE LOCALE.....</u>	95
<u>SEZIONE 3 - VERIFICHE DI QA/QC EFFETTUATE DAL “CENTRO REGIONALE TUTELA QUALITÀ DELL’ARIA”</u>	98
3.1. VERIFICA ALLINEAMENTO E TARATURA DEGLI ANALIZZATORI DI OZONO	99
3.2. AUDIT PM10/PM2,5 SU CAMPIONATORI/ANALIZZATORI F.A.I. “SWAM 5A DUAL CHANNEL” E “SWAM 5A MONO CHANNEL”	102
3.3. AUDIT PM10 E PM2,5 CON CAMPIONATORE SKYPOST IN PARALLELO AL CAMPIONE	105
3.3. VERIFICA ALLINEAMENTO DEGLI ANALIZZATORI DI NO _x , SO ₂ E CO.	106

Sezione 1 - Rete regionale

1. STRUTTURA DELLA RETE DI RILEVAMENTO

La rete regionale di rilevamento della qualità dell'aria era stata inizialmente individuata e descritta dall'allegato V della DGRT1025/2010. Questa rete prevedeva inizialmente il monitoraggio di 109 parametri complessivi attraverso 32 stazioni fisse, per sei delle quali non era ancora stata definita l'esatta ubicazione territoriale ma soltanto la tipologia di inquinamento che la stazione era tenuta a rilevare (fondo, traffico, industriale) e la tipologia di sito (urbano, periferico, rurale).

Successivamente la struttura delle Rete Regionale è stata modificata ed integrata con strumentazione aggiuntiva ed un'ulteriore stazione industriale nel comune di Piombino di concerto con il Ministero dell'Ambiente, fino alla struttura definita al 31.12.13 che comprende 33 stazioni ed il monitoraggio di 121 parametri. Sono state individuate in modo pressoché definitivo tutte le postazioni delle sei stazioni che inizialmente non avevano esatta collocazione, ed una di esse (FI-Signa) è stata collocata alla fine del 2013.

Si riportano le tabelle dell'allegato V modificate.

Tabella 1.1.a. Rete regionale delle stazioni di misura degli inquinanti Allegato V del D.Lgs.155/2010 completa delle modifiche concordate con il Ministero al 31.12.13.

Zonizzazione	Class.	Prov.	Comune	Denominazione	PM₁₀	PM_{2,5}	NO₂	SO₂	CO	Benz.	IPA	As	Ni	Cd	Pb
Agglomerato Firenze	RF	FI	Firenze	Settignano			X								
	UF	FI	Firenze	Boboli	X										
	UF	FI	Firenze	Bassi	X	X	X	X		X	X				
	UF	FI	Scandicci	Scandicci	X		X								
	UF	FI	Signa	Signa (1)	X		X								
	UT	FI	Firenze	Gramsci	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
	UT	FI	Firenze	Mosse	X		X								
Zona Prato Pistoia	UF	PO	Prato	Roma	X	X	X			X	X				
	UT	PO	Prato	Ferrucci	X	X	X		X						
	RF	PT	Montale	Montale (2)	X	X	X								
	UF	PT	Pistoia	Signorelli	X		X								
Zona costiera	RF	GR	Grosseto	Maremma			X								
	UF	GR	Grosseto	URSS	X	X	X								
	UF	LI	Livorno	Cappiello	X	X	X								
	UF	LI	Livorno	Via La Pira (1)	X		X	X		X	X	X	X	X	
	UF	LI	Piombino	Parco 8 Marzo (1)	X		X			X	X	X	X	X	
	PI	LI	Piombino	Cotone	X		X		X	X	X				
	UT	LI	Livorno	Carducci	X	X	X		X						
	UF	MS	Carrara	Colombarotto	X		X								
	UT	MS	Massa	Via Marina vecchia (1)	X		X								
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	UF	LU	Viareggio	Viareggio	X	X	X								
	RF	LU	Lucca	Carignano			X								
	UF	LU	Lucca	San Filippo (1)	X		X			X	X				
	UF	LU	Capannori	Capannori	X	X	X	X							
	PF	PI	Santa Croce sull'Arno	Santa Croce Coop (3)	X		X	X(3)							
	UF	PI	Pisa	Passi	X	X	X								
UT	PI	Pisa	Borghetto	X		X		X							

Zonizzazione	Class.	Prov.	Comune	Denominazione	PM ₁₀	PM _{2,5}	NO ₂	SO ₂	CO	Benz.	IPA	As	Ni	Cd	Pb
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	UF	AR	Arezzo	Acropoli	X	X	X								
	UT	AR	Arezzo	Repubblica	X		X		X						
Zona Collinare Montana	RF	AR	Chitignano	Casa Stabbi	X		X								
	UT	SI	Siena	La Scotte (1)	X		X								
	PF	PI	Pomarance	Montecerboli (3)	X		X	X(3)				X			
	UF	SI	Poggibonsi	Poggibonsi	X	X	X								

Legenda: UF – Urbana fondo, UT – Urbana traffico, RF – Rurale fondo, PF – Periferica fondo, PI-Periferica Industriale

(1) stazione non ancora attiva nel 2013

(2) stazione oggetto di approfondimento relativamente alla rappresentatività territoriale dell'informazione per il PM₁₀ e PM_{2,5} in funzione della tipologia della stazione

(3) stazione con misura di H₂S e non di SO₂.

Tabella 1.1.b. Rete regionale delle stazioni di misura degli inquinanti Allegato IX del D.Lgs.155/2010 e relativa dotazione strumentale

Zonizzazione	Class.	Prov.	Comune	Denominazione	NO ₂	O ₃
Zona pianure costiere	R	GR	Grosseto	Maremma	X	X
	S	LU	Lucca	Carignano	X	X
	S	PI	Pisa	Passi	X	X
	S	PI	Santa Croce sull'Arno	Santa Croce Coop	x	x
Agglomerato Firenze	S	FI	Firenze	Settignano	X	X
	S	FI	Signa	Signa (1)	X	X
Zona pianure interne	R	PT	Montale	Montale	X	X
	S	AR	Arezzo	Acropoli	X	X
Zona Collinare Montana	RF	AR	Chitignano	Casa Stabbi	X	X
	S	PI	Pomarance	Montecerboli	X	X

Legenda: U – Urbana, S – Suburbana, R – Rurale, RF – Rurale di fondo.

Le tabelle seguenti riportano la configurazione della rete con la dotazione strumentale che è stata attiva nel corso del 2013.

Tabella 1.2.a. Rete regionale delle stazioni di misura degli inquinanti Allegato V del D.Lgs.155/2010 modificata e dotazione strumentale automatica attiva nel 2013.

Zonizzazione	Class.	Prov.	Comune	Denominazione	PM ₁₀	PM _{2,5}	NO ₂	SO ₂	CO
Agglomerato Firenze	RF	FI	Firenze	Settignano			X		
	UF	FI	Firenze	Boboli	X				
	UF	FI	Firenze	Bassi	X	X	X	X	
	UF	FI	Scandicci	Scandicci	X		X		
	UT	FI	Firenze	Gramsci	X	X	X		X
	UT	FI	Firenze	Mosse	X		X		
Zona Prato Pistoia	UF	PO	Prato	Roma	X	X	X		
	UT	PO	Prato	Ferrucci	X		X		X
	RF	PT	Montale	Montale(2)	X	x	X		
	UF	PT	Pistoia	Signorelli	X		X		
Zona costiera	RF	GR	Grosseto	Maremma			X		
	UF	GR	Grosseto	URSS	X	X	X		
	UF	LI	Livorno	Cappiello			X		
	PI	LI	Piombino	Cotone	X		X		X
	UT	LI	Livorno	Carducci	X	X	X		X
	UF	MS	Carrara	Colombarotto	X		X		
	UF	LU	Viareggio	Viareggio	X		X		
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	RF	LU	Lucca	Carignano			X		
	UF	LU	Capannori	Capannori	X		X	x	
	PF	PI	Santa Croce sull'Arno	Santa Croce Coop (1)	X		X	x	
	UF	PI	Pisa	Passi	X	X	X		
	UT	PI	Pisa	Borghetto	X		X		X
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	UF	AR	Arezzo	Acropoli	x	x	X		
	UT	AR	Arezzo	Repubblica	X		X		X
Zona Collinare Montana	RF	AR	Chitignano	Casa Stabbi	X		X		
	PF	PI	Pomarance	Montecerboli (1)	X		x	X	
	UF	SI	Poggibonsi	Poggibonsi	X	X	X		

Legenda: UF – Urbana fondo, UT – Urbana traffico, RF – Rurale fondo, PF – Periferica fondo, PI-Periferica Industriale

(1) stazione con misura di H₂S

(2) stazione oggetto di approfondimento relativamente alla rappresentatività territoriale dell'informazione per il PM₁₀ e PM_{2,5} in funzione della tipologia della stazione

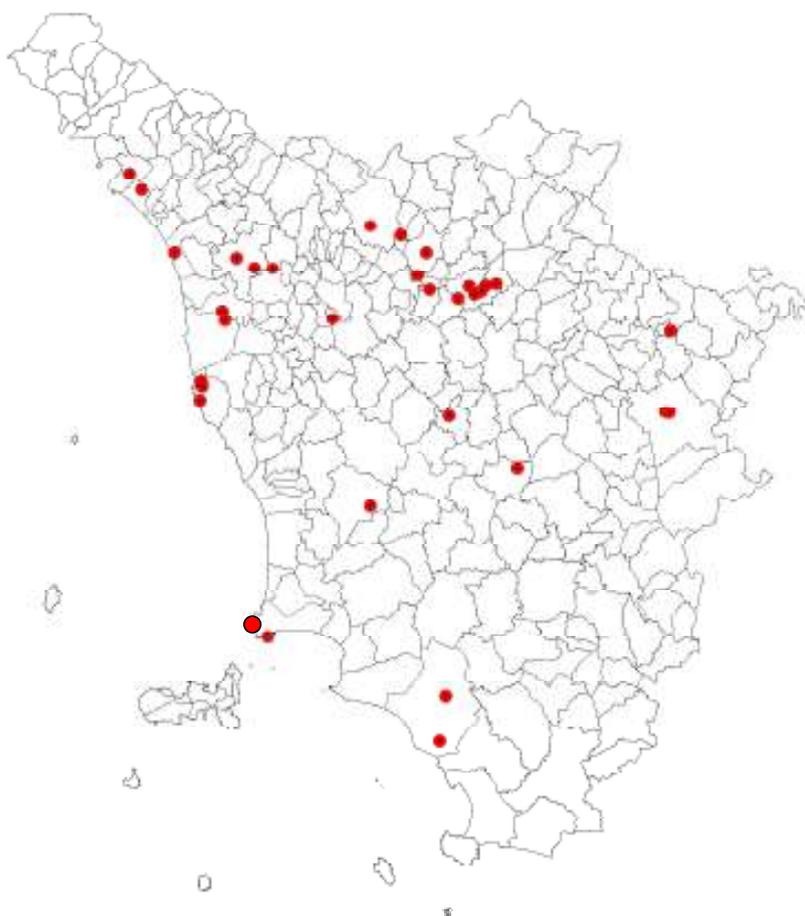
Nelle stazioni di FI-Bassi e Fi. Gramsci è stata effettuata la determinazione di Benzo(a)pirene e degli altri IPA previsti dalla normativa sul PM10; nella Stazione di Piombino-Cotone è stata effettuata la determinazione del Benzo(a)pirene sul PM10.

Tabella 1.2.b. Rete regionale delle stazioni di misura degli inquinanti Allegato IX del D.Lgs.155/2010 modificata e relativa dotazione strumentale attiva nel 2013

Zonizzazione	Class.	Prov.	Comune	Denominazione	NO₂	O₃
Zona pianure costiere	R	GR	Grosseto	Maremma	X	X
	S	LU	Lucca	Carignano	X	X
	S	PI	Pisa	Passi	X	X
	S	PI	Santa Croce sull'Arno	Santa Croce Coop	x	x
Agglomerato di Firenze	S	FI	Firenze	Settignano	X	X
Zona pianure interne	S	AR	Arezzo	Acropoli	X	X
	R	PT	Montale	Montale	X	X
Zona Collinare Montana	RF	AR	Chitignano	Casa Stabbi	X	X
	S	PI	Pomarance	Montecerboli	X	X

Legenda: U – Urbana, S – Suburbana, R – Rurale, RF – Rurale di fondo

Figura 1.1. Stazioni di rete regionale



2. EFFICIENZA DELLA RETE DI RILEVAMENTO

Nelle tabelle seguenti si riporta la percentuale di rendimento degli analizzatori relativi agli inquinanti inseriti nella rete regionale per il monitoraggio degli inquinanti dell'Allegato V del D.Lgs.155/2010 e s.m.i. e per l'ozono secondo i criteri definiti dalla normativa (D.Lgs. 155/2010 e s.m.i.). Ai fini della valutazione della qualità dell'aria su base annua, per ogni analizzatore in continuo l'insieme dei dati raccolti è considerato conforme ed utilizzabile per il calcolo dei parametri statistici quando il periodo minimo di copertura (rendimento strumentale) è almeno pari al 90% .

Il rendimento è calcolato come percentuale di dati generati e rispetto al totale teorico (al netto delle ore dedicate alla calibrazione degli analizzatori).

Tabella 2.1. PM10 - Rendimento % analizzatori di rete regionale anno 2013

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Rendimento %
Agglomerato Firenze	Firenze	FI-Boboli	Urbana Fondo	100
	Firenze	FI-Bassi	Urbana Fondo	100
	Scandicci	FI-Scandicci	Urbana Fondo	100
	Firenze	FI-Gramsci	Urbana Traffico	96,6
	Firenze	FI-Mosse	Urbana Traffico	100
Zona Prato Pistoia	Prato	PO-Roma	Urbana Fondo	100
	Prato	PO-Ferrucci	Urbana Traffico	100
	Montale	PT-Montale	Rurale Fondo	100
	Pistoia	PT-Signorelli	Urbana Fondo	99,8
Zona Valdarno aretino Valdichiana	Arezzo	AR-Acropoli	Urbana Fondo	41
	Arezzo	AR-Repubblica	Urbana Traffico	98,9
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	Capannori	LU-Capannori	Urbana Fondo	96,6
	S.Croce sull'Arno	PI-S. Croce Coop	Periferica fondo	100
	Pisa	PI-Passi	Urbana Fondo	100
	Pisa	PI-Borghetto	Urbana Traffico	100
Zona costiera	Grosseto	GR-URSS	Urbana Fondo	100
	Livorno	LI-Cappiello	Urbana Fondo	Non attivo*
	Livorno	LI-Carducci	Urbana Traffico	100
	Piombino	LI-Cotone	Periferica Industriale	100
	Carrara	MS-Colombarotto	Urbana Fondo	100
	Viareggio	LU-Viareggio	Urbana Fondo	100
Zona collinare e montana	Chitignano	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	88,2
	Pomarance	PI-Montecerboli	Periferica fondo	100
	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	Urbana Fondo	100

*strumentazione prevista dalla DGRT 1025/2010 ma non ancora acquisita e installata nel 2013

In giallo è evidenziata la strumentazione che non ha raggiunto il 90% annuo di efficienza perché installata nel corso dell'anno 2013. Per questo motivo i relativi indicatori non sono stati calcolati.

Tabella 2.2. PM2,5 - Rendimento % analizzatori di rete regionale anno 2013.

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Rendimento %
Agglomerato Firenze	Firenze	FI-Bassi	Urbana Fondo	100
	Firenze	FI-Gramsci	Urbana Traffico	98,9
Zona Prato Pistoia	Prato	PO-Roma	Urbana Fondo	100
	Prato	PO-Ferrucci	Urbana Traffico	Non attiva*
	Montale	PT-Montale	Rurale fondo	88
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	Pisa	PI-Passi	Urbana Fondo	100
	Lucca	LU-Capannori	Urbana Fondo	Non attiva*
Zona costiera	Grosseto	GR-URSS	Urbana Fondo	100
	Livorno	LI-Cappiello	Urbana Fondo	Non attiva*
	Viareggio	LU-Viareggio	Urbana Fondo	Non attiva*
	Livorno	LI-Carducci	Urbana Traffico	95,2
Zona collinare e montana	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	Urbana Fondo	100
Zona Valdarno aretino e Val di Chiana	Arezzo	AR-Acropoli	Urbana Fondo	40,7

*strumentazione prevista dalla DGRT 1025/2010 ma non ancora acquisita e installata nel 2013

In giallo è evidenziata la strumentazione che non ha raggiunto il 90% annuo di efficienza perché installata nel corso dell'anno 2013. Per questo motivo i relativi indicatori non sono stati calcolati.

Tabella 2.3. NO₂ - Rendimento % analizzatori di rete regionale anno 2013.

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Rendimento %
Agglomerato Firenze	Firenze	FI-Bassi	Urbana Fondo	99,9
	Scandicci	FI-Scandicci	Urbana Fondo	100
	Firenze	Settignano	Rurale Fondo	92,4
	Firenze	FI-Gramsci	Urbana Traffico	98,2
	Firenze	FI-Mosse	Urbana Traffico	99
Zona Prato Pistoia	Prato	PO-Roma	Urbana Fondo	97,7
	Prato	PO-Ferrucci	Urbana Traffico	100
	Montale	PT-Montale	Rurale Fondo	99,8
	Pistoia	PT-Signorelli	Urbana Fondo	100
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	Lucca	LU-Carignano	Rurale Fondo	94,9
	Capannori	LU-Capannori	Urbana Fondo	98,8
	S.Croce sull'Arno	PI-S. Croce Coop	Periferica fondo	99,9
	Pisa	PI-Passi	Urbana Fondo	99,7
	Pisa	PI-Borghetto	Urbana Traffico	100
Zona costiera	Grosseto	GR-URSS	Urbana Fondo	100
	Grosseto	GR-Maremma	Rurale Fondo	100
	Livorno	LI-Cappiello	Urbana Fondo	95,7
	Livorno	LI-Carducci	Urbana Traffico	98,6
	Piombino	LI-Cotone	Periferica industriale	98,3
	Carrara	MS-Colombarotto	Urbana Fondo	99,1
	Viareggio	LU-Viareggio	Urbana Fondo	98,4
Zona collinare e montana	Chitignano	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	97,7
	Pomarance	PI-Montecerboli	Periferica fondo	98,7
	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	Urbana Fondo	99,3
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	Arezzo	AR-Acropoli	Urbana Fondo	97
	Arezzo	AR-Repubblica	Urbana Traffico	98,1

Tabella 2.4. NOx- Rendimento % per l'anno 2013

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Rendimento %
Zona collinare montana	Chitignano	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	97,7

Tabella 2.5. CO- Rendimento % per l'anno 2013

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Rendimento %
Agglomerato di Firenze	Firenze	FI-Gramsci	Urbana Traffico	97,9
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	Arezzo	AR-Repubblica	Urbana Traffico	97,9
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	Pisa	PI-Borghetto	Urbana Traffico	100
Zona costiera	Livorno	LI-Carducci	Urbana Traffico	100
	Piombino	LI-Cotone	Periferica industriale	100
Zona Prato Pistoia	Prato	PO-Ferrucci	Urbana Traffico	98,9

Tabella 2.6. SO₂/H₂S Rendimento % per l'anno 2013

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Rendimento %
Agglomerato di Firenze	Firenze	FI-Bassi	Urbana fondo	88,7
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	Capannori	LU-Capannori	Urbana fondo	97,8
	Santa Croce sull'Arno	PI-SantaCroce Coop	Periferica Fondo	98,7*
Zona Collinare Montana	Pomarance	PI-Montecerboli	Periferica Fondo	97,6*

*analizzatore di H₂S

Tabella 2.7. O₃ - Rendimento % analizzatori di rete regionale anno 2013.

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Rendimento %
Agglomerato di Firenze	Firenze	FI-Settignano	Suburbana	96,3
Zona pianure interne	Montale	PT-Montale	Rurale	97,9
	Arezzo	AR-Acropoli	Suburbana	99,8
Zona pianure costiere	Lucca	LU-Carignano	Suburbana	96,1
	S.Croce sull'Arno	PI-S. Croce Coop	Suburbana	99,5
	Pisa	PI-Passi	Suburbana	99,3
	Grosseto	GR-Maremma	Rurale	99,6
Zona collinare montana	Chitignano	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	98,9
	Pomarance	PI-Montecerboli	Suburbana	98

3. LIMITI NORMATIVI

Si riportano i riferimenti normativi in vigore per gli inquinanti oggetto di questo rapporto.

Tabella 3.1. Particolato PM10 – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

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

Tabella 3.2. Particolato PM2,5 – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	DI	Periodo di mediazione	di	Valori limite	Data alla quale il valore limite deve essere raggiunto
Valore Limite annuale per la protezione della salute umana		Anno civile		25 µg/m ³	01.01.2015 ¹

Tabella 3.3. Biossido di azoto NO₂ – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	di	Valori limite
Valore limite orario per la protezione della salute umana	1 ora		200 µg/m ³ da non superare più di 18 volte per anno civile
Valore limite annuale per la protezione della salute umana	anno civile		40 µg/m ³

Per il biossido di azoto è inoltre definita dall'allegato XII del D.Lgs. 155/2010 una soglia di allarme che è pari a 400 µg/m³ calcolata come concentrazione media da ripetersi per tre ore consecutive.

Tabella 3.4. Ossidi di azoto NO_x – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di Mediazione	Valore limite
Livello critico per la protezione della vegetazione	Anno civile	30 µg/m ³ NO _x

¹ il valore obiettivo è in vigore già dal 2010, vi è stato applicato un margine di tolleranza del 20% il 11 giugno 2008, con riduzione il 1 gennaio successivo e successivamente ogni 12 mesi secondo una percentuale annua costante fino a raggiungere lo 0% il 1 gennaio 2015

Tabella 3.5. Monossido di carbonio CO – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori limite
Valore limite orario per la protezione della salute umana	Media massima giornaliera calcolata su 8 ore	10 mg/m ³

Tabella 3.6. Biossido di zolfo SO₂ – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori limite
Valore limite su 1 ora per la protezione della salute umana	1 ora	350 µg/m ³ da non superare più di 24 volte per anno civile
Valore limite sulle 24 ore per la protezione della salute umana	24 ore	125 µg/m ³ da non superare più di 3 volte per anno civile

Per il biossido di zolfo è inoltre definita dall'allegato XII del D.Lgs. 155/2010 una soglia di allarme che è pari a 500 µg/m³ calcolata come concentrazione media da ripetersi per tre ore consecutive.

Tabella 3.7. Ozono O₃ – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori di riferimento
Valore obiettivo per la protezione della salute umana	Media su 8 ore massima giornaliera	120 µg/ m ³ da non superare più di 25 giorni per anno civile come media su tre anni
Valore obiettivo per la protezione della vegetazione	AOT40, calcolato sulla base dei valori di 1 ora da maggio a luglio	18.000 µg/ m ³ come media su 5 anni

AOT40: somma della differenza tra le concentrazioni orarie superiori a 80 µg/m³ e 80 µg/m³ in un dato periodo di tempo, utilizzando solo i valori di un'ora rilevati ogni giorno tra le 8.00 e le 20.00, ora dell'Europa centrale.

Per l'ozono sono inoltre definite dall'allegato XII del D.Lgs. 155/2010 :

SOGLIA DI ALLARME: livello oltre il quale sussiste un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per la popolazione nel suo complesso ed il cui raggiungimento impone di adottare provvedimenti immediati.

SOGLIA DI INFORMAZIONE: livello di ozono oltre il quale vi è un rischio per la salute umana in caso di esposizione di breve durata per alcuni gruppi particolarmente sensibili della popolazione nel suo complesso impone di assicurare informazioni adeguate e tempestive.

Tabella 3.8. O₃ - Valori soglia (D.Lgs. 155/2010 e s.m.i.).

VALORI SOGLIA	Periodo di mediazione	Valori di riferimento
Soglia di informazione	Media massima oraria.	180 µg/ m ³
Soglia di allarme	Media massima oraria	240 µg/ m ³

Tabella 3.9. Benzene – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XI e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valori limite
Valore Limite annuale per la protezione della salute umana	Anno civile	5 µg/m ³

Tabella 3.10. Benzo(a)pirene – Limiti di riferimento (D.Lgs. 155/2010 all. XIII e s.m.i.).

VALORE DI RIFERIMENTO	Periodo di mediazione	Valore obiettivo
Concentrazione presente nella frazione PM10 del materiale particolato, calcolato come media su un anno civile.	Anno civile	1 ng/m ³

4. DATI RILEVATI NELL'ANNO 2013_Valori degli indicatori per gli inquinanti rilevati dalle stazioni di rete regionale e confronto con i valori limite.

Di seguito sono descritti gli indicatori relativi agli inquinanti che sono stati oggetto di monitoraggio nella rete regionale attiva nel 2013. Nelle stazioni di Firenze Bassi e di Firenze Gramsci sono stati effettuati anche campionamenti di benzene e di IPA, riportati in seguito. Il monitoraggio effettuato presso due stazioni di LI-Piombino è stato riportato in altra relazione reperibile sul sito di ARPAT.

Il processo di monitoraggio della qualità dell'aria è inserito nel sistema di gestione per la qualità di ARPAT ed è conforme alla UNI EN ISO 9001:2008 e certificato da CERMET con registrazione n° 3198-A.

4.1. PM10

Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2013 sono stati confrontati con i valori limite di legge per il PM10 (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.), corrispondenti al numero delle medie giornaliere con concentrazione superiore a 50 µg/m³ e alla media annuale.

Tabella 4.1.1. PM10 - Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale anno 2013.

Zona	Nome stazione	Tipologia	N° giornaliere > 50 µg/m ³	medie	V.L.	Media (µg/m ³) annuale	V.L.
Agglomerato Firenze	FI-Boboli	Urbana Fondo	18		35	20	40
	FI-Bassi	Urbana Fondo	17			20	
	FI-Scandicci	Urbana Fondo	22			24	
	FI-Gramsci	Urbana Traffico	38			34	
	FI-Mosse	Urbana Traffico	46			30	
Zona Prato Pistoia	PO-Roma	Urbana Fondo	35			27	
	PO-Ferrucci	Urbana Traffico	37			30	
	PT-Montale	Rurale Fondo	45			29	
	PT-Signorelli	Urbana Fondo	28			23	
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	AR-Repubblica	Urbana Traffico	26			27	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	LU-Capannori	Urbana Fondo	30			24	
	PI-S. Croce Coop	Periferica fondo	27			27	
	PI-Passi	Urbana Fondo	22			23	
	PI-Borghetto	Urbana Traffico	31			26	
Zona costiera	GR-URSS	Urbana Fondo	0			17	
	LI-Carducci	Urbana Traffico	1		23		
	LI-Cotone	Periferica Industriale	8		23		
	MS-Colombarotto	Urbana Fondo	9		24		
	LU-Viareggio	Urbana Fondo	21		27		
Zona collinare e montana	PI-Montecerboli	Periferica fondo	0		10		
	SI-Poggibonsi	Urbana Fondo	1		18		

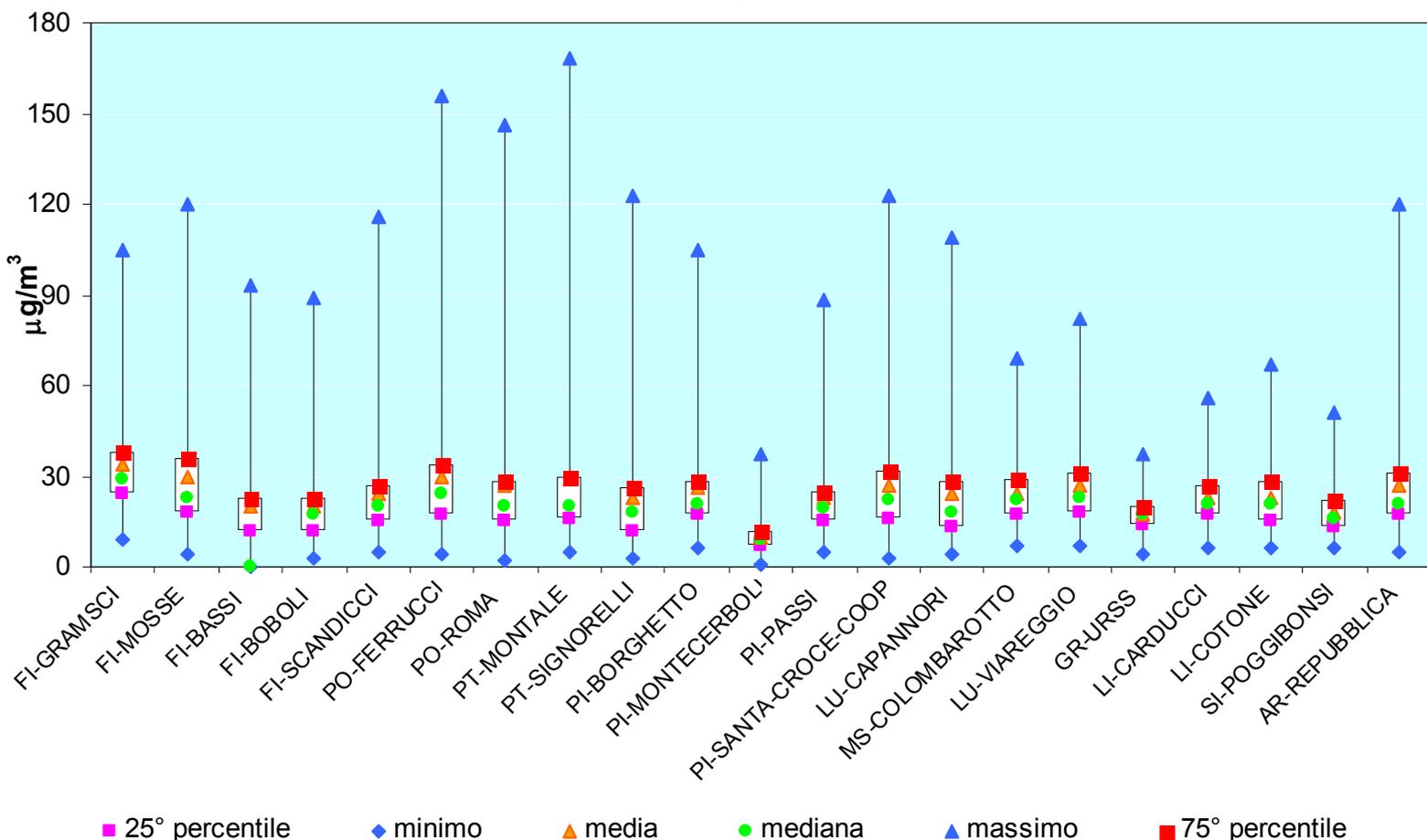
Gli indicatori riportati in tabella 4.1 indicano che il valore limite di 35 superamenti annuali della media giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è stato superato soltanto in 4 stazioni di rete regionale, di cui 3 sono stazioni urbane di traffico del comune di Firenze e del comune di Prato ed una è la stazioni di fondo rurale della zona Prato Pistoia.

Il valore limite di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ relativo alla media annuale è stato invece rispettato in tutte le zone della regione e nell'agglomerato di Firenze, sia nelle stazioni di fondo che nelle stazioni di traffico.

La media annuale nella stazione di Casa Stabbi, in cui è stato raggiunto un rendimento solo del 88,2 %, è di $9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ con assenza di superamenti del valore limite giornaliero nel periodo monitorato.

Il grafico box plot ottenuto calcolando alcune statistiche di base (media, minimo, massimo, percentili) della concentrazione di PM 10 giornaliera per le stazioni di rete regionale indica che i valori della mediana sono molto simili, con poche eccezioni, in tutta la regione. Si osserva inoltre che la distribuzione dei valori nel primo quartile e tra il 25° e il 75° percentile è molto simile nella maggior parte delle stazioni mentre le stazioni si differenziano in modo rilevante rispetto alla distribuzione dei valori nel quarto quartile.

Box plot valori medi giornalieri PM10 2013



4.1.1. Andamento degli indicatori di PM 10 : 2007-2013

Di seguito sono riportati gli andamenti temporali dal 2007 al 2013 degli indicatori di PM 10: N° superamenti media giornaliera di 50 µg/m³ Medie annuali.

Sono riportati nei successivi grafici gli andamenti del numero di superamenti per anno e per stazione.

Tabella 4.1.1.1. PM10 - n° superamenti valore giornaliero 50 µg/m³ - Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Nome stazione	Tipologia	N° superamenti media giornaliera di 50 µg/m ³						
			V.L. = 35 gg/anno						
			2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Agglomerato Firenze	FI-Boboli	Urbana Fondo	25	19	13	10	17	7	18
	FI-Bassi	Urbana Fondo	37	33	23	13	19	11	17
	FI-Scandicci	Urbana Fondo	76	49	48	38	37	23	22
	FI-Gramsci	Urbana Traffico	76	98	88	65	55	46	38
	FI-Mosse	Urbana Traffico	37	88	*	66	59	69	46
Zona Prato Pistoia	PO-Roma	Urbana Fondo	57	29	27	30	43	43	35
	PO-Ferrucci	Urbana traffico	26	41	51	45	50	44	37
	PT-Montale	Rurale Fondo	82	70	*	*	65	63	45
	PT-Signorelli	Urbana Fondo	-	-	-	19	25	22	28
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	LU-Capannori	Urbana Fondo	61	40	35	38	57	36	30
	PI-S. Croce Coop	Periferica fondo	42	35	32	33	47	33	27
	PI-Passi	Urbana Fondo	-	-	-	13	28	17	22
	PI-Borghetto	Urbana Traffico	45	36	31	31	44	35	31
Zona costiera	GR-URSS	Urbana Fondo	0	3	4	0	0	0	0
	LI-Carducci	Urbana Traffico	47	40	20	11	7	4	1
	LI-Cotone	Periferica Industriale	42	29	21	27	14	6	8
	MS-Colombarotto	Urbana Fondo	-	18	5	2	2	3	9
	LU-Viareggio	Urbana Fondo	63	59	27	9	37	15	21
Zona Collinare e montana	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	0	1	0	0	0	1	*
	PI-Montecerboli	Periferica fondo	3	1	0	0	0	1	0
	SI-Poggibonsi	Urbana Fondo	-	-	-	-	20	0	1
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	Ar- Repubblica	Urbana Traffico	23	17	15	20	34	29	26

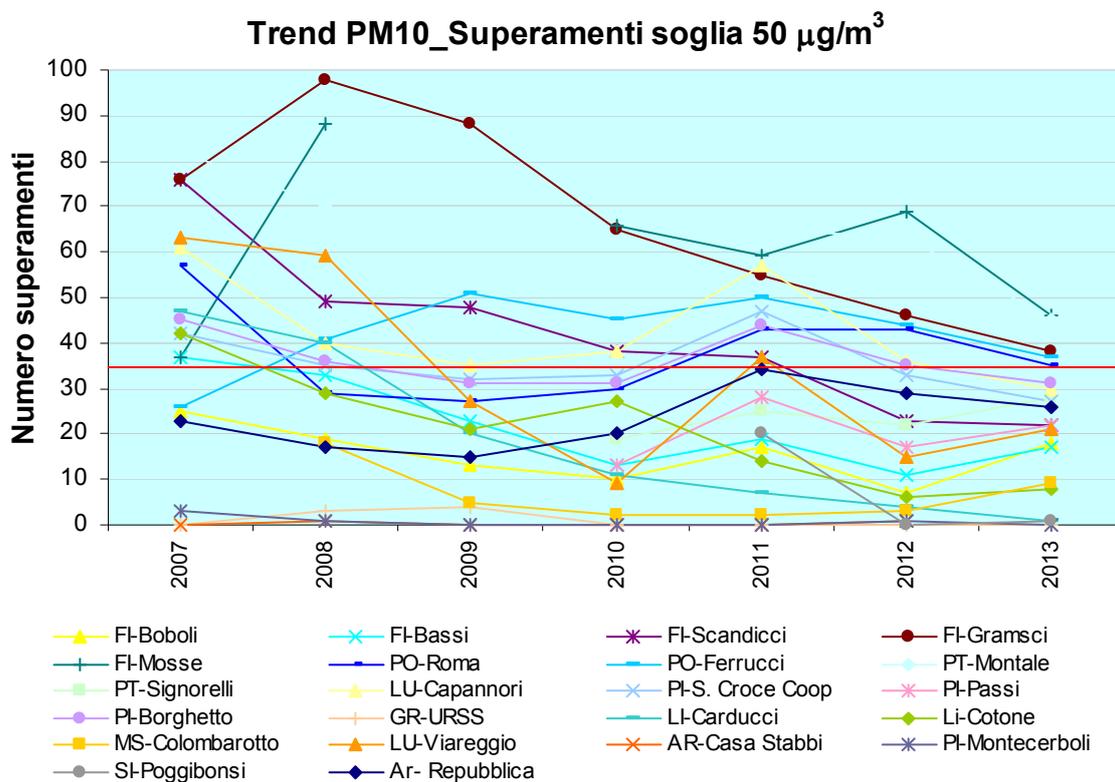
* efficienza minore del 90%

- parametro non attivo

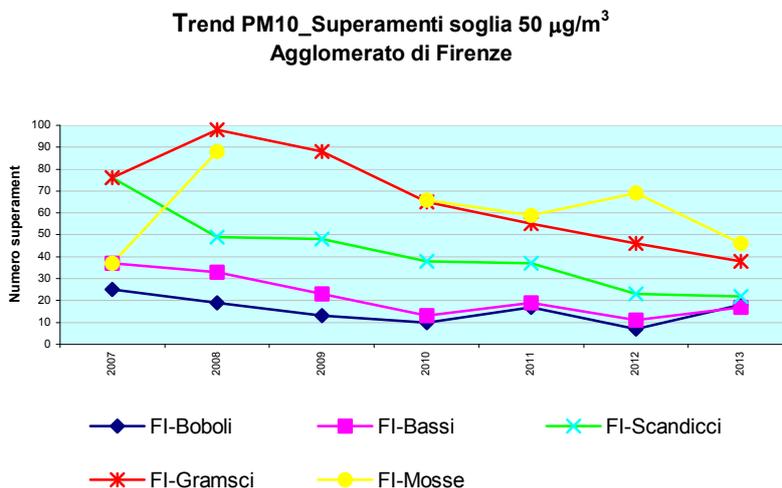
Si evidenzia su tutto il territorio regionale una generalizzata riduzione del numero di superamenti della soglia giornaliera per le polveri PM10. Le elaborazioni relative ai dati di PM10 registrati in 22 stazioni di regionale infatti indicano che nel 2013 solo in quattro stazioni è stato superato il limite dei 35 superamenti della soglia media giornaliera di 50 µg/m³, rispetto alle sei del 2012 ed alle 10 del 2011.

Successivamente di riportano i grafici per zona, nei quali si osserva che il numero di superamenti è diminuito in tutto il territorio toscano, in particolare per le stazioni caratterizzate da valori alti.

Grafici 4.1.1.1. PM10 - n° superamenti valore giornaliero 50 µg/m³ - Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

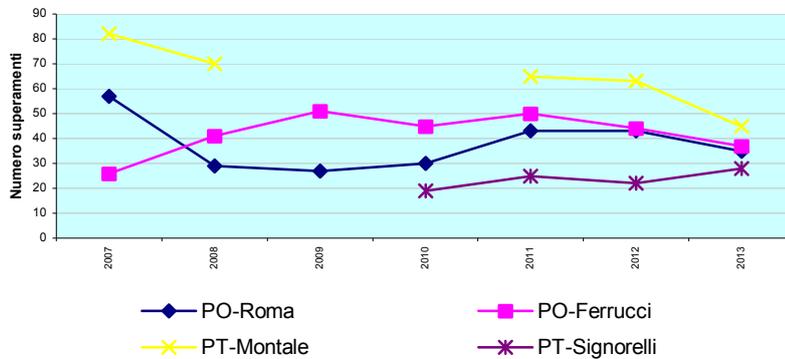


Grafici per zona.



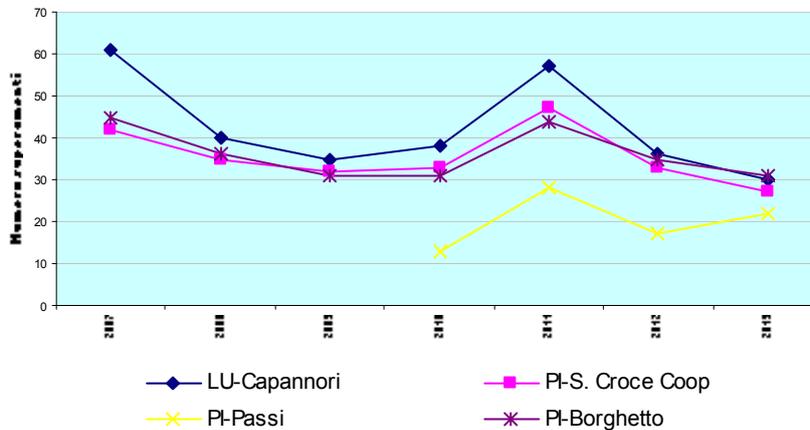
Nell'agglomerato fiorentino rispetto all'anno precedente è diminuito il numero di giorni di superamento della concentrazione media di 50 µg/m³ presso le due stazioni di traffico di FI-Gramsci e FI-Mosse e presso la stazione di fondo di FI-Scandicci, mentre tale numero è leggermente aumentato presso le stazioni di FI-Boboli e di FI-Bassi, rimanendo comunque molto contenuto.

**Trend PM10_Superamenti soglia 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Zona Prato Pistoia**



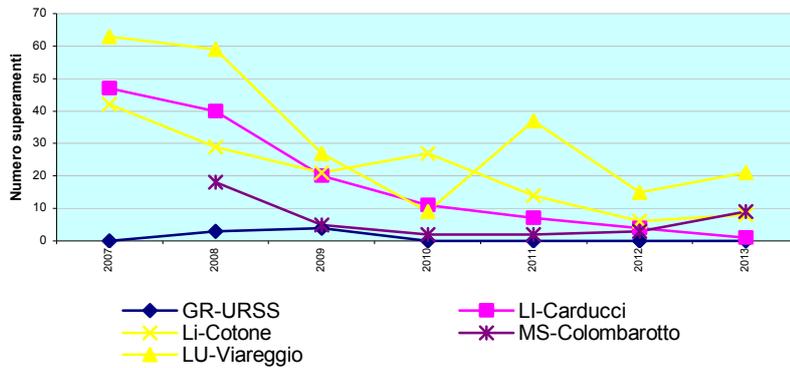
Nella zona di PO-PT è diminuito il numero di superamenti presso le stazioni di fondo di PO-Roma , di traffico di PO-Ferrucci e e di fondo rurale Pt-Montale, pur restando per le ultime due stazioni superiore al riferimento di normativa, mentre è aumentata presso la stazione di fondo di PT-Signorelli.

**Trend PM10_Superamenti soglia 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Zona Pisa Lucca**



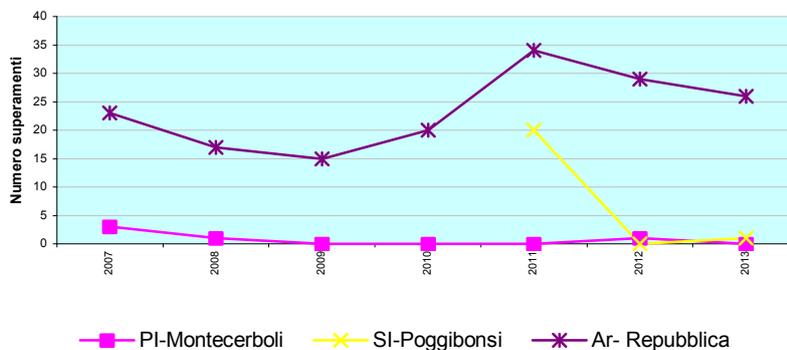
Nella zona del Valdarno pisano e della Piana lucchese il trend è stato decrescente per LU-Capannori, PI-Borghetto e PI-Santacroce mentre è aumentato il numero di giorni di superamento della concentrazione media di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ presso la stazione di PI-Passi, che rimane comunque nella zona la stazione che ha registrato il numero minore di superi.

**Trend PM10_Superamenti soglia 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Zona Costiera**



Nella zona costiera il trend è stato decrescente per le due stazioni della provincia di Livorno e crescente per le stazioni di fondo di LU-Viareggio e MS-Colombarotto.

**Trend PM10_Superamenti soglia 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Zona Valdarno aretino e Zona Collinare**



Infine è diminuito rispetto al 2012 il numero di superamenti registrato presso la stazione di traffico di AR-Repubblica, della zona del Valdarno e Val di Chiana. Si può concludere che in linea generale si è avuto un trend decrescente per tutte le stazioni caratterizzate negli anni scorsi dai valori di PM10 più elevati mentre le uniche stazioni presso le quali il numero di superamenti è leggermente aumentato, sono quelle caratterizzate da valori storici molto contenuti.

Per le 4 stazioni che nel 2013 hanno registrato più di 35 superamenti della media giornaliera di 50 µg/m³, si riporta il valore della concentrazione del 36° superamento in ordine decrescente di concentrazione ed i risultati sono riportati in tabella:

Stazioni				
<u>Valori delle concentrazioni medie registrate nei giorni di superamento della media giornaliera di 50 µg/m³ in ordine crescente</u>				
Superamento	FI-Gramsci (UT)	FI- Mosse (UT)	PO-Ferrucci (UT)	PT-Montale RF)
1°	105	120	156	168
2°	103	118	156	147
3°	93	113	149	118
4°	91	108	142	116
5°	85	103	135	116
6°	84	102	132	116
7°	83	99	130	115
8°	80	96	129	113
9°	79	94	124	104
10°	78	92	116	102
11°	78	91	111	102
12°	78	90	110	99
13°	77	89	96	95
14°	75	88	96	93
15°	74	86	91	93
16°	73	84	87	90
17°	73	83	87	88
18°	73	81	86	84
19°	67	75	83	83
20°	66	75	79	81
21°	65	73	78	79
22°	64	72	76	79
23°	61	71	73	77
24°	61	70	69	75
25°	59	70	68	72
26°	59	64	68	72
27°	59	64	67	70
28°	59	62	67	69
29°	57	62	62	69
30°	57	60	59	69
31°	56	58	59	68
32°	56	58	58	66
33°	56	57	55	66
34°	55	56	54	65
35°	55	55	54	64
36°	54	54	54	63
37°	53	54	52	63
38°	51	54		61
39°		53		59
40°		53		55
41°		53		54
42°		52		53
43°		51		53
44°		51		52
45°		51		51
46°		51		

Nelle tre stazioni di traffico il valore del 36° superamento è il medesimo e è pari a 54 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; ciò suggerisce dal punto di vista delle criticità legate al traffico la zona Prato-Pistoia e l'Agglomerato sono simili.

La stazione rurale di fondo del comune di Montale ha registrato invece una media giornaliera di 63 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel giorno del 36 ° superamento in ordine di concentrazione decrescente. Tale stazione è stata oggetto di un'indagine nel corso del 2013 e i risultati saranno disponibili tra breve.

Tabella 4.1.1.2. Medie annuali- Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

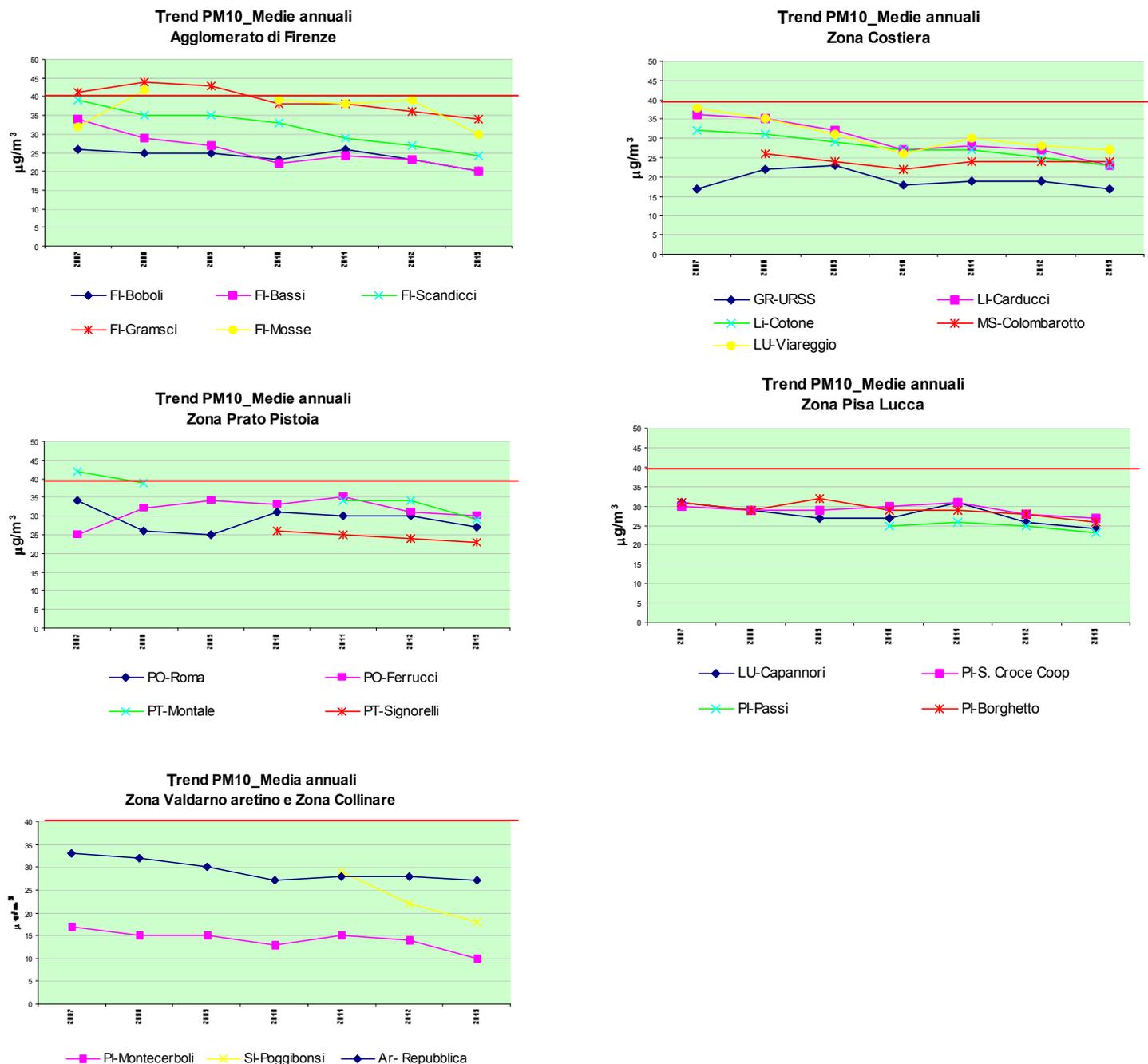
Zona	Nome stazione	Tipo stazione	Concentrazioni medie annue ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
			Valore Limite= 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$						
			2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Agglomerato Firenze	FI-Boboli	Urbana Fondo	26	25	25	23	26	23	20
	FI-Bassi	Urbana Fondo	34	29	27	22	24	23	20
	FI-Scandicci	Urbana Fondo	39	35	35	33	29	27	24
	FI-Gramsci	Urbana Traffico	41	44	43	38	38	36	34
	FI-Mosse	Urbana Traffico	32	42	*	39	38	39	30
Zona Prato Pistoia	PO-Roma	Urbana Fondo	34	26	25	31	30	30	27
	PO-Ferrucci	Urbana traffico	25	32	34	33	35	31	30
	PT-Montale	Rurale Fondo	42	39	*	*	34	34	29
	PT-Signorelli	Urbana Fondo	-	-	-	26	25	24	23
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	LU-Capannori	Urbana Fondo	31	29	27	27	31	26	24
	PI-S. Croce Coop	Periferica fondo	30	29	29	30	31	28	27
	PI-Passi	Urbana Fondo	-	-	-	25	26	25	23
	PI-Borghetto	Urbana Traffico	31	29	32	29	29	28	26
Zona costiera	GR-URSS	Urbana Fondo	17	22	23	18	19	19	17
	LI-Carducci	Urbana Traffico	36	35	32	27	28	27	23
	LI-Cotone	Periferica Industriale	32	31	29	27	27	25	23
	MS-Colombarotto	Urbana Fondo	-	26	24	22	24	24	24
	LU-Viareggio	Urbana Fondo	38	35	31	26	30	28	27
Zona Collinare e montana	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	12	12	11	10	13	13	*
	PI-Montecerboli	Periferica fondo	17	15	15	13	15	14	10
	SI-Poggibonsi	Urbana Fondo					29	22	18
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	Ar- Repubblica	Urbana Traffico	33	32	30	27	28	28	27
<i>Media annuale calcolata sulle stazioni attive nel 2013</i>									24

*efficienza minore del 90%,
 - parametro non attivo

Dall' analisi degli andamenti relativi alle medie annuali registrate negli ultimi anni dalle stazioni di rete regionale si può dedurre che in generale le concentrazioni medie di PM10 sono diminuite in modo costante dal 2012 al 2013, come già avvenuto l'anno precedente. Il limite di legge previsto per l'indicatore "media annuale di PM 10" è stato costantemente rispettato in tutte le stazioni di rete regionale, indipendentemente dalla zona e dalla tipologia di stazione per il quarto anno consecutivo. Inoltre la media complessiva dei valori registrati dalle stazioni con serie valide è stata inferiore a quelle registrate negli anni precedenti, passando da 28 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2011 , 26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2012 e 24 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2013 sebbene nel 2013 non sia stata valutabile la serie della stazione di AR-Casa Stabbi (RF).

Si riportano di seguito i grafici relativi agli andamenti delle medie annuali di PM10 dal 2007 al 2013 per ogni stazione di rete regionale, suddivisi per zone.

Grafico 4.1.1.3. PM10 - Medie annuali - Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale .



Le medie registrate nel 2013 sono state inferiori a quelle registrate l'anno precedente per tutte le stazioni di tutte le zone della regione e dell'agglomerato (unica MS-Colombarotto ha registrato lo stesso valore della media nel 2012 e 2013), continua quindi il trend decrescente dei valori di PM10 cominciato dal 2011 al 2012.

4.1.2. Elaborazione degli indicatori di PM 10 per tipologia di stazione : 2007-2013

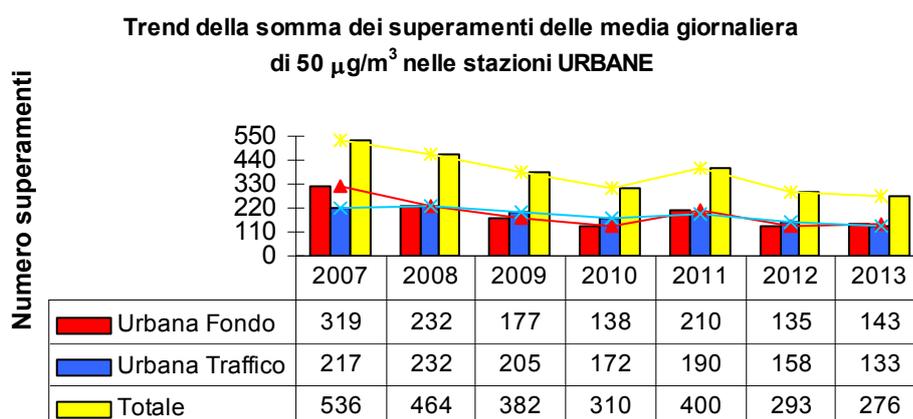
Per le sole stazioni urbane, che sono state attive continuativamente per tutto il periodo 2007-2013, gli indicatori di PM10 sono stati elaborati suddividendo le stazioni per tipologia di sito: "fondo" e "traffico".

Le stazioni considerate nelle elaborazioni sono le seguenti: 12 stazioni urbane di cui 7 sono stazioni di fondo e 5 sono stazioni di traffico.

Tabella 4.1.2.1. Stazioni considerate nelle seguenti elaborazioni.

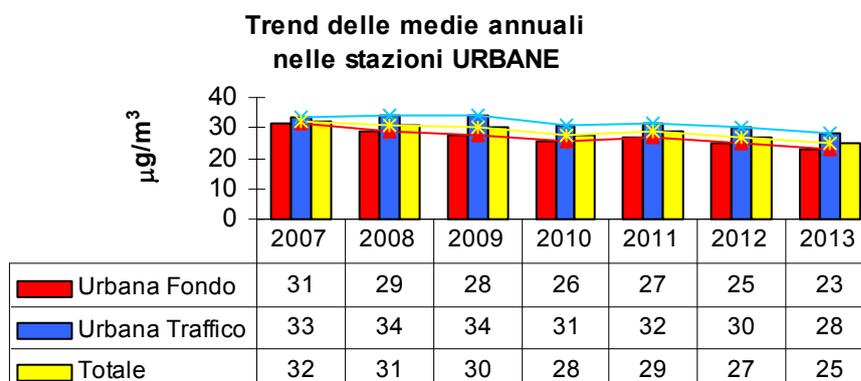
Zona	Urbane Fondo	Urbane Traffico	n.
Agglomerato Firenze	FI-Boboli; FI-Bassi; FI-Scandicci	FI-Gramsci	4
Zona Prato Pistoia	PO-Roma	PO-Ferrucci	2
Zona Valdarno aretino e Valdichiana		AR-Repubblica	1
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	LU-Capannori;	PI-Borghetto	2
Zona costiera	GR-URSS; LU-Viareggio	LI-Carducci	3
TOTALE	7	5	12

Grafico 4.1.2.1. PM10 - n° superamenti valore giornaliero 50 µg/m³ - Andamenti 2007-2013 elaborati per tipologia di stazione urbana.



La tendenza alla diminuzione del numero di superamenti complessivo nelle zone urbane che si era osservato negli anni precedenti non ha subito alcun arresto, anzi il numero totale dei superamenti nelle stazioni oggetto di indagine è ulteriormente diminuito. La riduzione totale dal 2007 al 2013 è pari al 48%.

Grafico 4.1.2.2. PM10 - Medie annuali - Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale elaborati per tipologia di stazione urbana.



Anche per la media annuale complessiva di PM10 nelle zone urbane la tendenza alla diminuzione osservata dal 2007 al 2012 non è stata arrestata ma dal 2012 al 2013 le medie sono ulteriormente diminuite del 7 %, con una diminuzione complessiva dal 2007 al 2013 del 22 %.

Se si calcola la media complessiva registrata presso tutte le stazioni situate nelle zone urbane, questa è passata da 29 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2011 a 27 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2012 e 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2013.

4.1.3. Approfondimenti sul PM10_Stazioni di fondo: differenze degli andamenti mensili in ambito urbano, periferico e rurale, 2013.

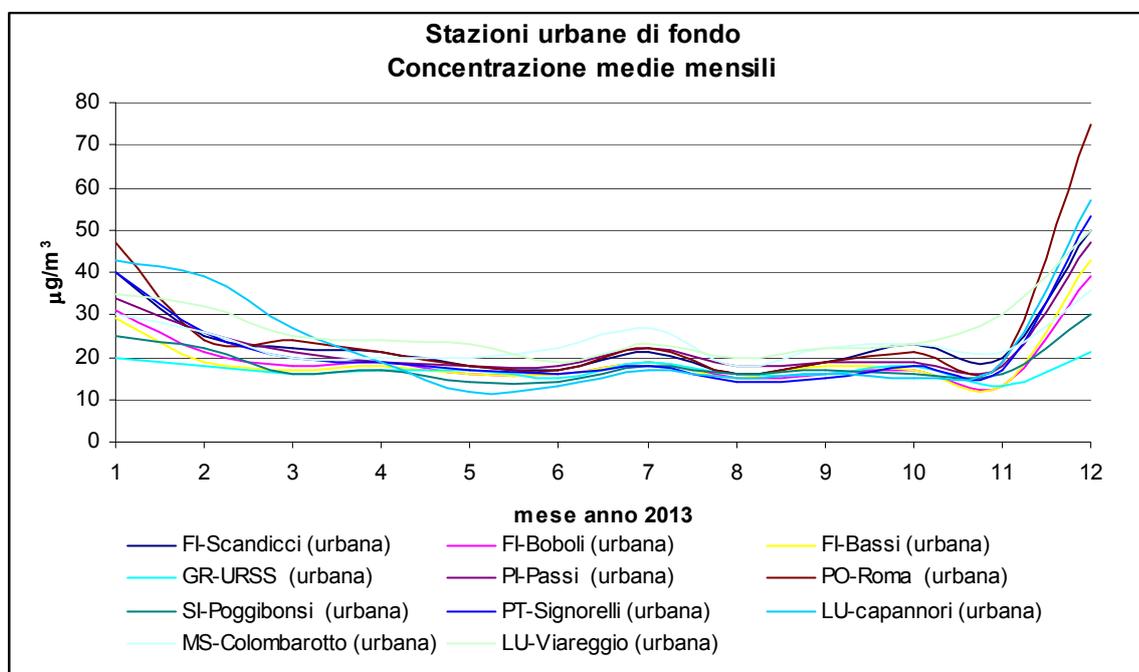
Tabella 4.1.3.1. Andamento mensile del PM10 nelle stazioni di fondo.

	Valori medi mensili di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) anno 2013													
	Urbane											Periferiche		Rurali
	FI-Scandicci (urbana)	FI-Boboli (urbana)	FI-Bassi (urbana)	GR-URSS (urbana)	PI-Passi (urbana)	PO-Roma (urbana)	SI-Poggibonsi (urbana)	PT-Signorelli (urbana)	LU-capannori (urbana)	MS-Colombarotto (urbana)	LU-Viareggio (urbana)	PI-Santa Croce Coop (periferica)	PI-Montecerboli (periferica)	PT-Montale (rurale)
gennaio	40	31	29	20	34	47	25	40	43	30	35	39	10	57
febbraio	25	21	19	18	26	24	22	26	39	26	32	33	9	34
marzo	22	18	17	16	21	24	16	20	27	20	25	24	10	27
aprile	21	19	18	17	19	21	17	19	19	20	24	21	11	21
maggio	18	16	16	17	18	18	14	17	12	20	23	18	11	17
giugno	17	16	16	15	18	17	14	16	13	22	19	19	9	18
luglio	21	19	19	19	22	22	18	18	17	27	23	24	13	21
agosto	16	15	15	16	18	16	16	14	15	18	20	18	9	17
settembre	19	16	18	16	19	19	17	15	16	22	22	22	10	19
ottobre	23	17	17	18	19	21	16	18	15	23	23	25	8	21
novembre	20	13	13	13	18	19	16	17	19	21	30	23	6	20
dicembre	50	39	43	21	47	75	30	53	57	36	50	56	8	73
Max	50	39	43	21	47	75	30	53	57	36	50	56	13	73
Min	16	13	13	13	18	16	14	14	12	18	19	18	6	17
Delta	34	26	30	8	29	59	16	39	45	18	31	38	7	56

Nella Tabella 4.1.3.1. si riportano gli andamenti mensili delle concentrazioni medie di PM10 in tutte le stazioni di fondo attive nel 2013 che hanno ottenuto serie valide. Dall'analisi dei dati in tabella si nota che la concentrazione media massima mensile è stata registrata da tutte le stazioni della rete regionale nel mese di dicembre, con eccezione di PI-Montecerboli che anche quest'anno ha un andamento anomalo rispetto alle altre. Rispetto alla concentrazione mensile minima registrata c'è più variabilità: infatti in 10 stazioni su 14 le minime di PM10 sono state registrate tra maggio ed agosto rispettando la variazione stagionale di letteratura, mentre in quattro stazioni le media mensili minima è stata registrata a novembre, tre esse troviamo la stazione periferica di PI-Montecerboli ed anche le due stazioni urbane di fondo del comune di Firenze, oltre a GR-URSS.

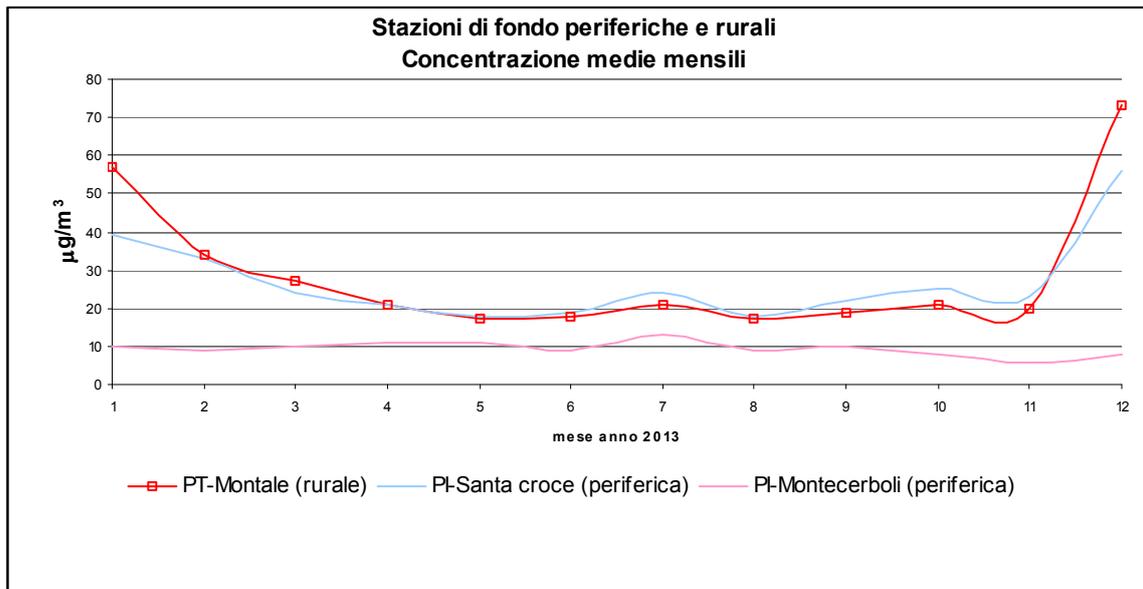
Studiando gli andamenti per tipologia di stazione si può notare che gli andamenti delle stazioni di fondo urbano sono piuttosto simili, si differenzia dalle altre la stazione di GR-URSS che, come già notato, ha una variabilità stagionale molto contenuta.

Grafico 4.1.3.1. Andamento mensile del PM10 nelle stazioni di fondo urbano 2013.



Studiando l'andamento delle media mensili delle stazioni periferiche e rurali si nota che le due stazioni di PI-Santa Croce Coop (periferica) e di PT-Montale (rurale) hanno un profilo stagionale assimilabile alle stazioni urbane. La stazione di PI-Montecerboli (periferica) è invece caratterizzato dall'assenza completa dell'innalzamento dei valori nella stagione autunno inverno e dalla concentrazione media massima mensile nel mese di luglio.

Grafico 4.1.3.2. Andamento mensile del PM10 nelle stazioni di fondo non urbano 2013.



Di seguito sono stati riportati gli andamenti delle concentrazioni medie mensili di PM10 registrati presso le stazioni di fondo, dividendo le stazioni per zona di appartenenza.

Grafico 4.1.3.3. Andamento mensile delle concentrazioni di PM10 nelle stazioni di fondo_Agglomerato Firenze.

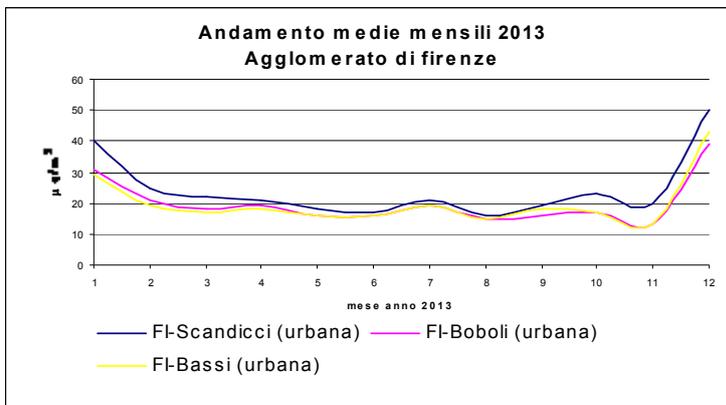


Grafico 4.1.3.4. Andamento mensile delle concentrazioni di PM10 nelle stazioni di fondo_Zona Prato Pistoia.

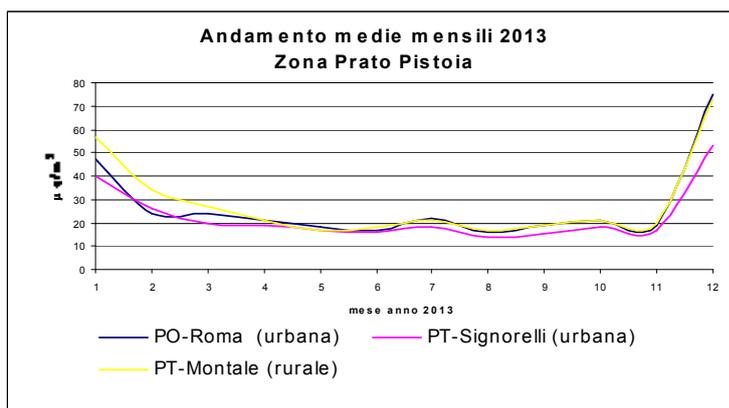


Grafico 4.1.3.5. Andamento mensile delle concentrazioni di PM10 nelle stazioni di fondo_Zona costiera.

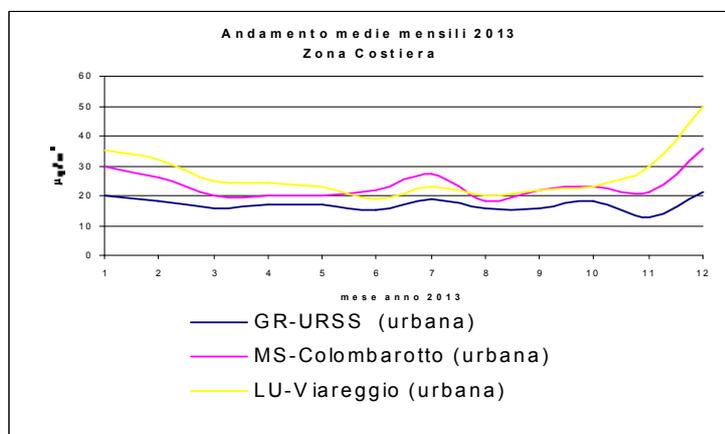


Grafico 4.1.3.6. Andamento mensile delle concentrazioni di PM10 nelle stazioni di fondo_Zona Valdarno pisano e piana lucchese.

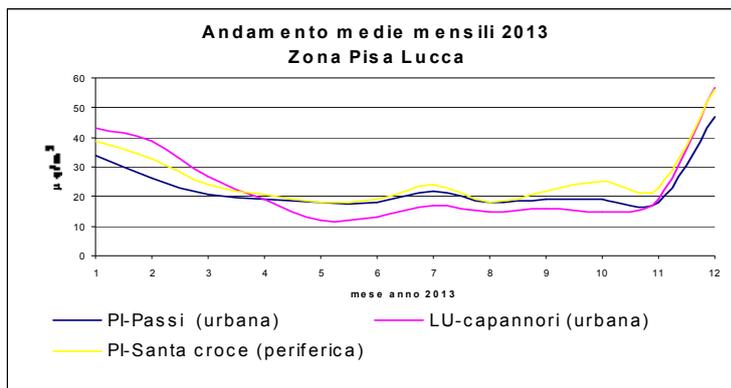
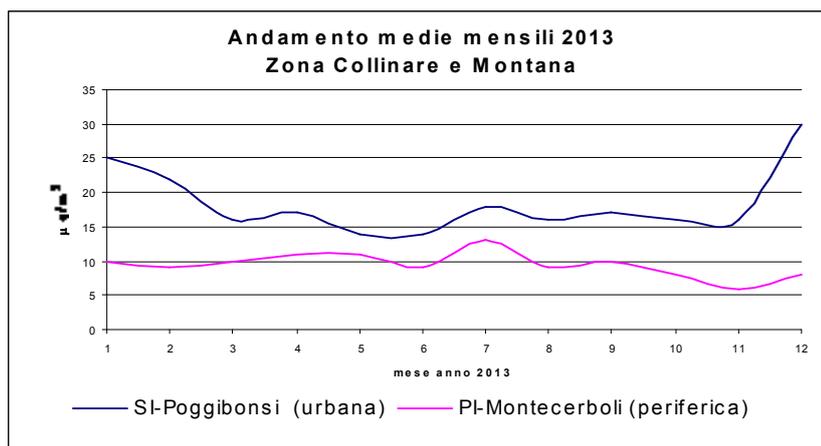


Grafico 4.1.3.7. Andamento mensile delle concentrazioni di PM10 nelle stazioni di fondo_Zona collinare montana.



Nel quadro generale della regione possiamo concludere che la variabilità massima per le medie mensili è stata registrata nelle stazioni di fondo della zona di PO-PT e che le stazioni delle zone interne risentono maggiormente della variabilità stagionale rispetto alle stazioni delle zona costiera e della zona collinare e montana.

Differenza media tra minima e max medie mensili registrate dalle stazioni di fondo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				
Zona Collinare e Montana	Zona Costiera	Agglomerato di Firenze	Zona PI-LU	Zona PO-PT
12	19	30	37	51

4.1.4 Distribuzione delle concentrazioni giornaliere di PM10 misurate nell'arco del 2013 presso tutte le stazioni di fondo e di traffico.

Analizzando e riportando in grafico la distribuzione statistica delle medie giornaliere di PM10 registrate dalle stazioni di rete regionale che nell'arco del 2013 hanno ottenuto serie valide, si sono ottenuti i grafici di pagina seguente. Il numero di giorni in cui il livello di concentrazione di PM10 è risultato nelle classi di concentrazione riportate sull'asse x, è espresso come percentuale rispetto ai giorni validi dell'anno. La somma delle classi superiori a 50 rappresenta la percentuale dei giorni dell'anno in cui la concentrazione è stata superiore al valore di riferimento giornaliero. Una percentuale maggiore del 10 % indica che il limite non è stato rispettato per la stazione.

Sono state raggruppate poi le stazioni per tipologia di sito e sono stati elaborati i dati in modo da ottenere un profilo regionale di tipo fondo e un profilo di tipo traffico, ottenendo le percentuali cumulative di frequenza nelle fasce di concentrazione riportate in tabella.

Tabella 4.1.4.1. Distribuzione delle concentrazioni medie giornaliere di PM10 registrate nell'arco del 2013 a livello regionale.

Intervallo di concentrazioni medie giornaliere in $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Fondo (14 stazioni)	Traffico (6 stazioni)
$n \leq 20$	60%	37%
$20 < n \leq 30$	23%	35%
$30 < n \leq 50$	11%	20%
$50 < n \leq 60$	2%	3%
$60 < n \leq 65$	1%	1%
$65 < n \leq 75$	1%	2%
$n > 75$	2%	4%

Il profilo di fondo regionale è stato calcolato su 11 stazioni urbane, 2 periferiche ed 1 rurale, mentre il profilo di traffico è stato calcolato su 6 stazioni urbane.

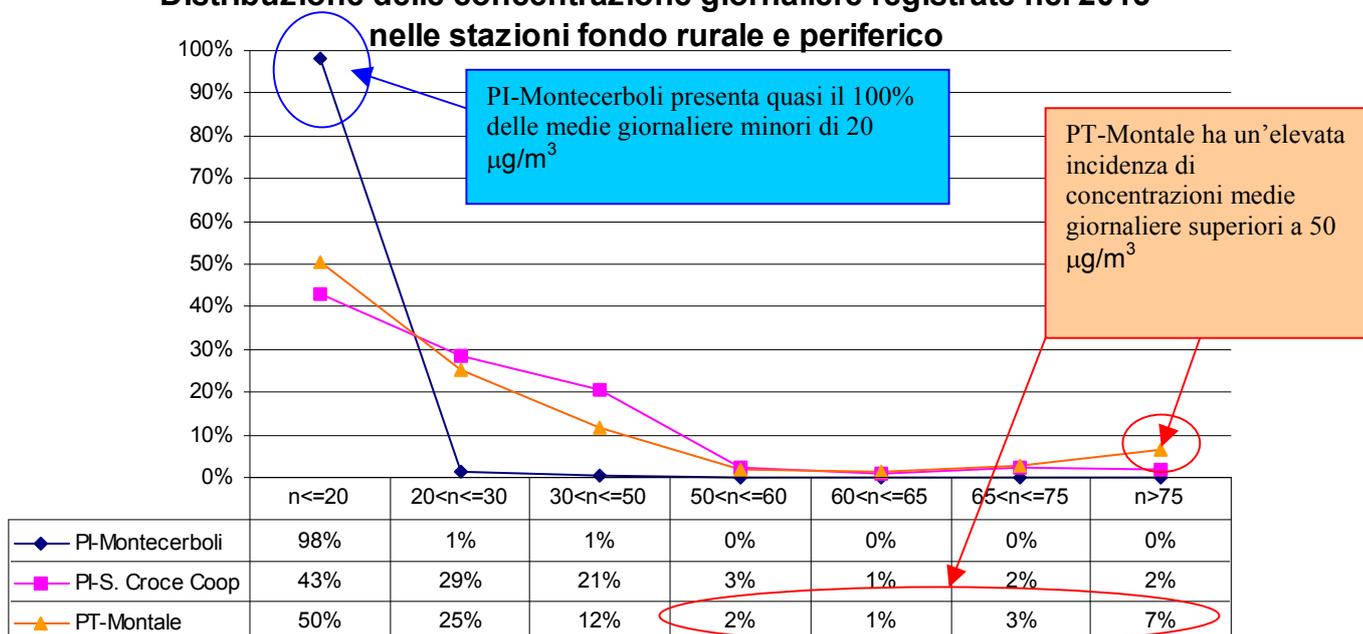
I grafici riportano per ogni stazione di fondo e per ogni stazione di traffico la percentuale di giorni del 2013 (asse Y) in cui la concentrazione media giornaliera di PM10 è stata compresa in ognuna delle 7 fasce di distribuzione della concentrazione riportate in tabella (asse X). In rosso è riportata la distribuzione media delle concentrazioni di PM10 per le due tipologie di sito.

Stazioni di fondo

Si può notare che per quasi tutte le stazioni di fondo urbano il picco di maggior incidenza è in corrispondenza delle concentrazioni medie giornaliere minori di $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$, fanno eccezione MS-Colombarotto e LU-Viareggio per le quali il picco massimo è spostato per le concentrazioni tra 20 e $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

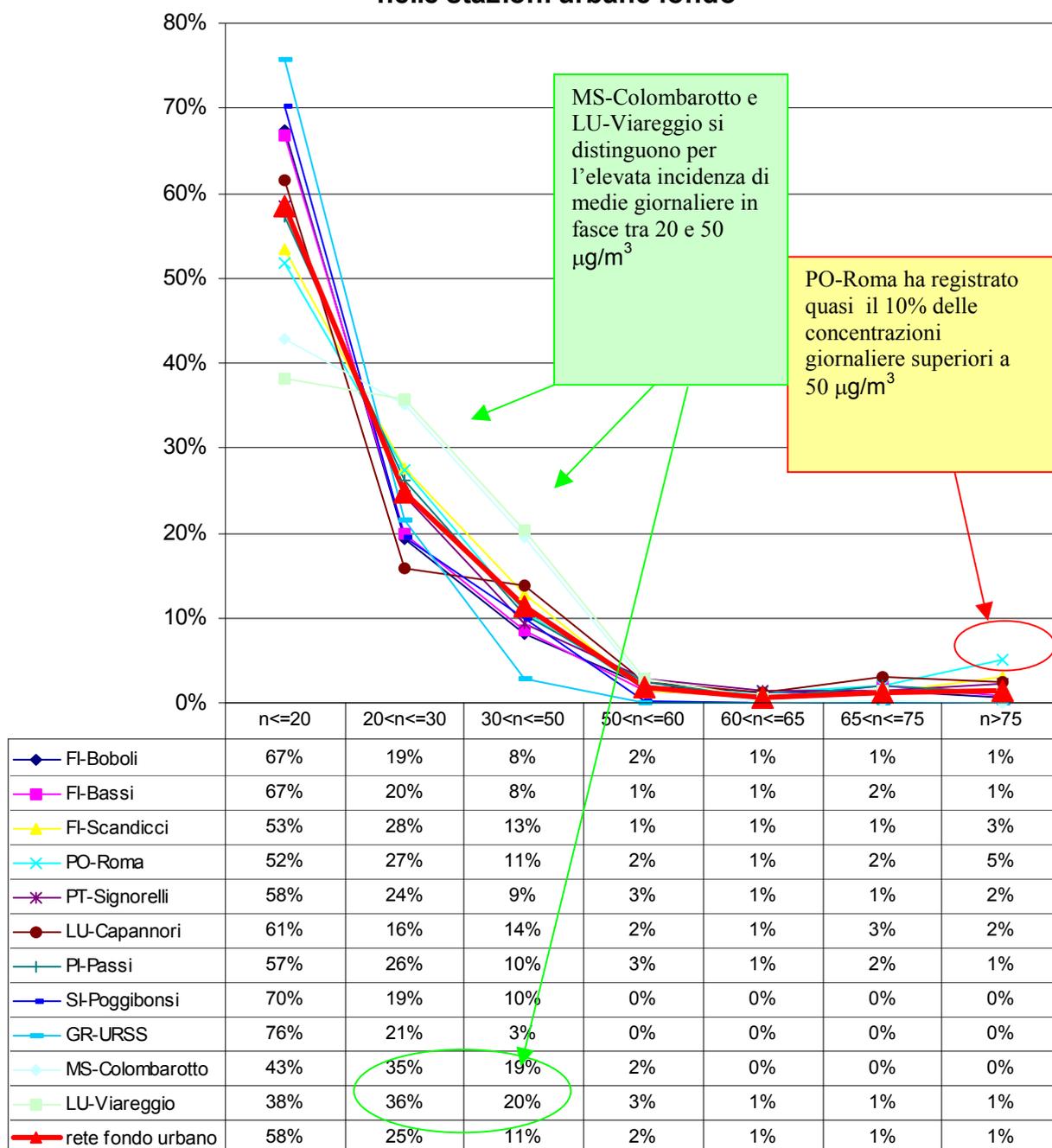
La stazione periferica di PI-Montecerboli si distingue per la totalità delle concentrazioni nella fascia " $< 20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ " (98%), segue la stazione urbana di GR-URSS che ha la quasi totalità delle concentrazioni nelle prime due fasce (97%) e l'assenza quasi totale di medie giornaliere nelle fasce superiori a $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (3% tra $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Queste sono le due stazioni per le quali nel paragrafo precedente si è osservato che la variabilità stagionale è quasi assente, infatti i valori di concentrazione media giornaliera sono concentrati in un range ristretto di valori. La stazione rurale di PT-Montale (zona PO-PT) si distingue invece per un'elevata incidenza nell'arco dell'anno di concentrazioni elevate, con più del 12 % della totalità maggiori di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ed il 7 % maggiori di $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, percentuale rilevante anche rispetto alle stazioni di traffico della rete regionale. La presenza di valori medi giornalieri di PM10 di fondo molto elevati nella zona di Prato Pistoia è confermata dal profilo della distribuzione delle concentrazioni per la stazione PO-Roma, urbana fondo per la quale circa il 10 % delle concentrazioni è stata superiore a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, di cui 5% superiore a $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Mediamente le stazioni di fondo urbano della rete regionale hanno registrato valori medi giornalieri superiori a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ solo nel 5% dei giorni dell'anno.

Distribuzione delle concentrazioni giornaliere registrate nel 2013 nelle stazioni fondo rurale e periferico



Fascia di concentrazione media giornaliera di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Distribuzione delle concentrazioni giornaliere registrate nel 2013 nelle stazioni urbane fondo



Fascia di concentrazione media giornaliera di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

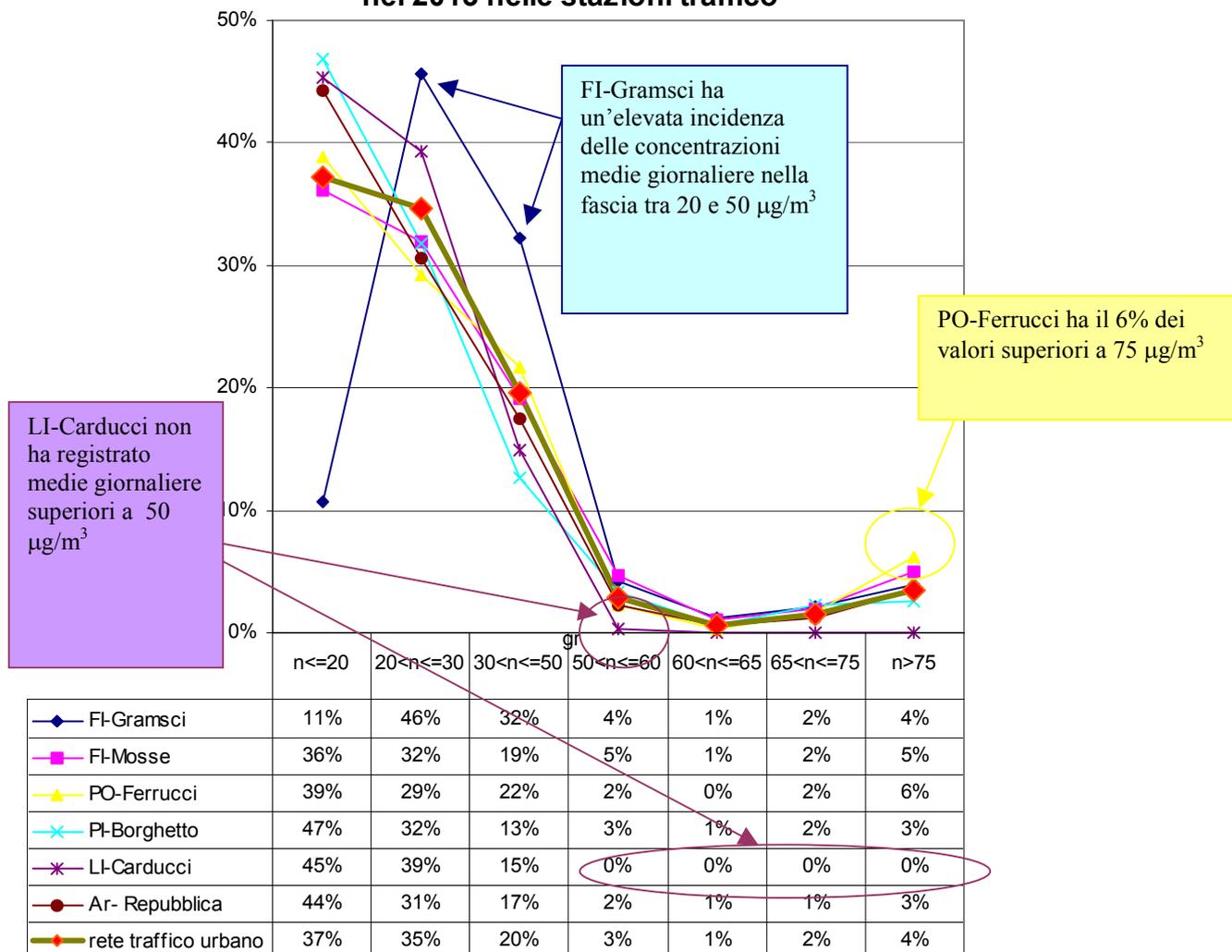
Stazioni di traffico

Nel grafico seguente si nota che il picco di maggior incidenza è in corrispondenza delle concentrazioni medie giornaliere minori di $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ anche per quasi tutte le stazioni di traffico, fa eccezione di FI-Gramsci che ha il picco massimo per concentrazioni comprese tra 20 e $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (46%), ben 32% dei valori tra $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e la frazione di giorni con media di PM10 minore di $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pari a solo 11 % del totale, nettamente inferiore a tutte le altre stazioni per le quali questa frazione rappresenta sempre più del 36%.

Anche le frazioni comprese tra 20 e $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e tra 30 e $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sono consistenti per tutte le stazioni di traffico che nel complesso hanno registrato il 9 % dei valori superiori alla soglia di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, fa eccezione e si scosta nettamente dal profilo generale la stazione di LI-Carducci che è caratterizzata dall'assenza di concentrazioni medie giornaliere maggiori di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Le due stazioni di traffico del comune di Firenze e la stazione del comune di Prato hanno un'incidenza della frazione rappresentata da valori superiori a $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ maggiore del 10 % (non rispetto del limite di normativa). Tra di esse la stazione di PO-Ferrucci si distingue per l'elevata incidenza di concentrazioni superiori a $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$, come già avvenuto per le stazioni di fondo della zona.

Distribuzione delle concentrazioni giornaliere registrate nel 2013 nelle stazioni traffico



Fascia di concentrazione media giornaliera di PM10 (µg/m³)

4.2. PM2,5

Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2013 sono stati confrontati con i valori limite di legge per il PM2,5 (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.), che corrisponde alla media annuale.

Tabella 4.2.1. PM2,5 - Elaborazioni degli indicatori per le stazioni di rete regionale anno 2013.

Zona	Nome stazione	Tipologia	Media annuale 2013 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Agglomerato Firenze	Fi-Bassi	Urbana Fondo	14	25
	Fi-Gramsci	Urbana Traffico	19	
Zona Prato Pistoia	PO-Roma	Urbana Fondo	20	
	PO-Ferrucci	Urbana Traffico	-	
	PT-Montale	Rurale fondo	*	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	PI-Passi	Urbana Fondo	16	
	LU-Capannori	Urbana Fondo	-	
Zona costiera	GR-URSS	Urbana Fondo	11	
	LI-Cappiello	Urbana Fondo	-	
	LU-Viareggio	Urbana Fondo	-	
	LI-Carducci	Urbana Traffico	13	
Zona collinare e montana	SI-Poggibonsi	Urbana Fondo	12	
Zona Valdarno aretino e Val di Chiana	AR-Acropoli	Urbana Fondo	*	

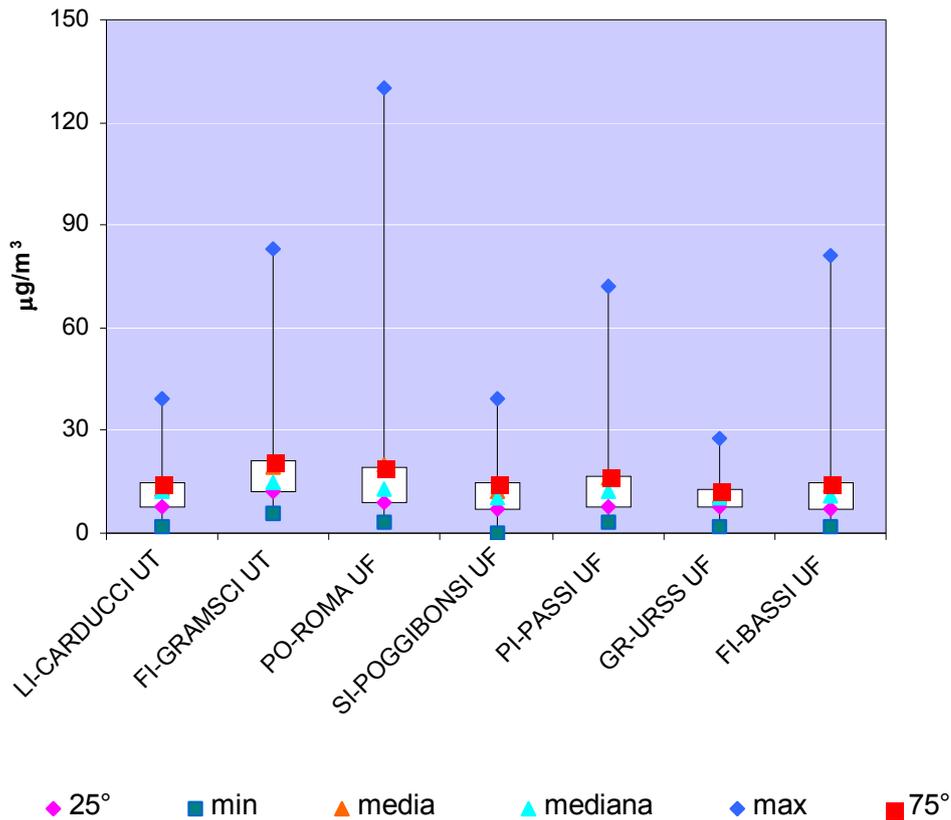
* efficienza minore del 90%, non utilizzabile per il confronto con il limite di legge

- rilevamento del parametro non attivo

I valori registrati nel 2013 dalle 7 stazioni di rete regionale, di cui 5 stazioni di fondo ed una di traffico, mostrano che il limite di $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale (in vigore effettivo dal 2015) è stato rispettato in tutto il territorio regionale sia nelle stazioni di fondo che nelle stazioni di traffico.

La concentrazione media massima, come accaduto negli anni precedenti è stata registrata presso il sito di fondo di PO-Roma ed è pari all'80% del limite.

Box plot valori medi giornalieri PM2,5 2013



Il grafico box-plot dei valori medi giornalieri di PM2.5 indica come, analogamente al PM10, anche per il PM2.5 la distribuzione dei valori non sia omogenea nei quattro quartili; i valori dei primi tre quartili appartengono ad intervalli di concentrazione poco estesi ed invece i valori del quarto quartile sono distribuiti su un ampio intervallo di concentrazione. I valori relativi alla media e alla mediana sono molto simili in quasi tutte le stazioni. Si pone in evidenza che la stazione di PO-Roma è caratterizzata dalla media annuale più alta in assoluto e con valore superiore al valore medio giornaliero relativo al 75°percentile.

4.2.1. Andamento degli indicatori di PM 2,5 : 2007-2013

Si riportano di seguito le serie storiche relative alle medie annuali di PM2,5 degli ultimi anni.

Tabella 4.2.1.1. PM2,5 - Medie annuali - Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Nome stazione	Tipo Stazione	Concentrazioni medie annue ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
			Valore Limite= $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$						
			2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Agglomerato Firenze	Fi-Bassi	Urbana Fondo	-	-	-	*	16	16	14
	Fi-Gramsci	Urbana Traffico	-	-	-	*	21	20	19
Zona Prato Pistoia	PO-Roma	Urbana Fondo	21	20	18	22	22	22	20
	PO-Ferrucci	Urbana Traffico	-	-	-	-	-	-	-
	PT-Montale	Rurale fondo	-	-	-	-	-	-	*
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	PI-Passi	Urbana Fondo	-	-	-	16	18	16	16
	LU-Capannori	Urbana Fondo	-	-	-	-	-	-	-
Zona costiera	GR-URSS	Urbana Fondo	-	-	-	11	12	11	11
	LI-Cappiello	Urbana Fondo	-	-	-	-	-	-	-
	LU-Viareggio	Urbana Fondo	-	-	-	-	-	-	-
	LI-Carducci	Urbana Traffico	16	16	14	14	16	14	13
Zona collinare montana	SI-Poggibonsi	Urbana Fondo	-	-	-	-	-	11	12
Zona Valdarno aretino e Val di Chiana	AR-Acropoli	Urbana Fondo	-	-	-	-	-	-	*
<i>Media annuale calcolata sulle stazioni attive nel 2013</i>									15

* efficienza minore del 90%, non utilizzabile per il confronto con il limite di legge

- parametro non attivo

Si riporta di seguito il grafico relativo agli andamenti delle medie annuali di PM2,5 dal 2007 al 2013, per ogni stazione di rete regionale.

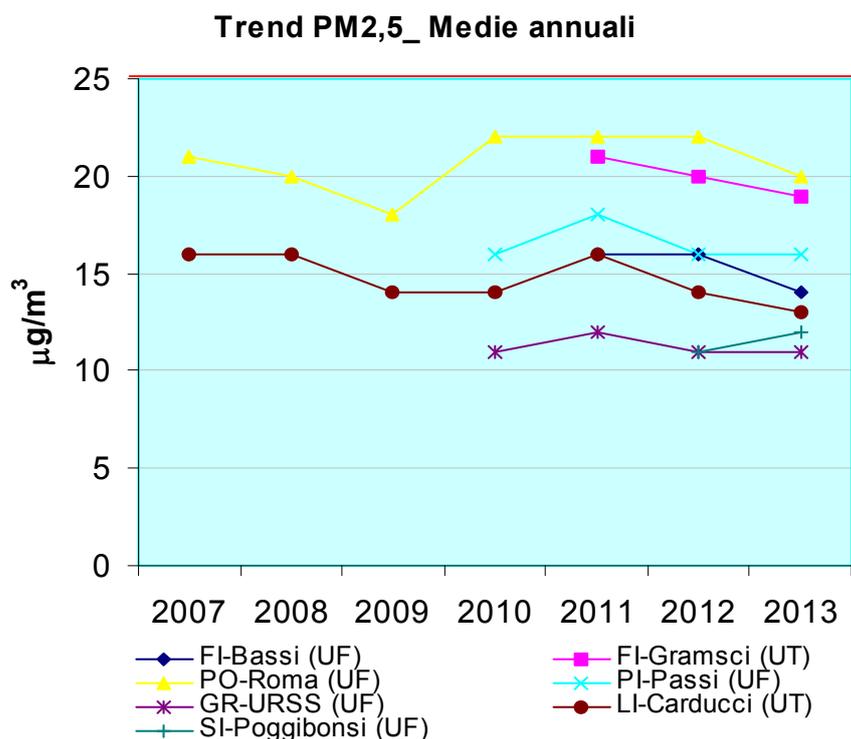


Grafico 4.2.1.1. PM2.5 - Medie annuali - Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale

Il trend dei valori medi annuali di PM2,5 registrati negli ultimi anni evidenzia scarse variazioni negli anni della media annuale, in particolare i valori di PM2,5 del 2013 hanno subito mediamente un calo del 5% rispetto ai valori medi del 2012 (media complessiva da 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Come negli anni precedenti, il valore più elevato per la media annuale nel 2013 è stato registrato presso la stazione di fondo di PO-Roma, presso la quale il PM2,5 viene monitorato già da molti anni senza che sia stato registrato il non rispetto dalla soglia di 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ come valore medio annuale.

4.2.2. Elaborazione degli indicatori di PM 2,5 per tipologia di stazione : 2010-2013

Per le serie valide negli ultimi tre anni sono state elaborate le medie annuali di PM 2,5 suddividendo le stazioni per tipologia di sito: "fondo" e "traffico".

Le stazioni considerate nelle elaborazioni sulle medie annuali del PM2,5 sono le seguenti:
Urbane Fondo: FI-Bassi, PO-Roma, PI-Passi, GR-Urss;
Urbane Traffico: FI-Gramsci, LI-Carducci.

Tabella 4.2.2.1. PM2,5 - Medie annuali - Andamenti 2011-2013 per le stazioni di rete regionale elaborati per tipologia di stazione.

Tipologia stazione	Concentrazioni medie annue ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)		
	Valore Limite= 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
	2011 (4 fondo e 2 traffico)	2012 (4 fondo e 2 traffico)	2013 (4 fondo e 2 traffico)
medie stazioni di fondo ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	17	16	15
medie stazioni di traffico ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	19	17	16
medie complessive ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	17	16	15

Essendo il PM2,5 un inquinante prioritariamente secondario, la differenza tra valori medi rilevati in stazioni di traffico e in stazioni di fondo non è marcata, nel complesso si nota un abbassamento dei valori medi su scala regionale del 6% per due anni consecutivi.

4.3. Approfondimenti sul PM10 e PM2,5

4.3.1. Rapporto medio PM2,5 e di PM10 presso le stazioni di rete regionale.

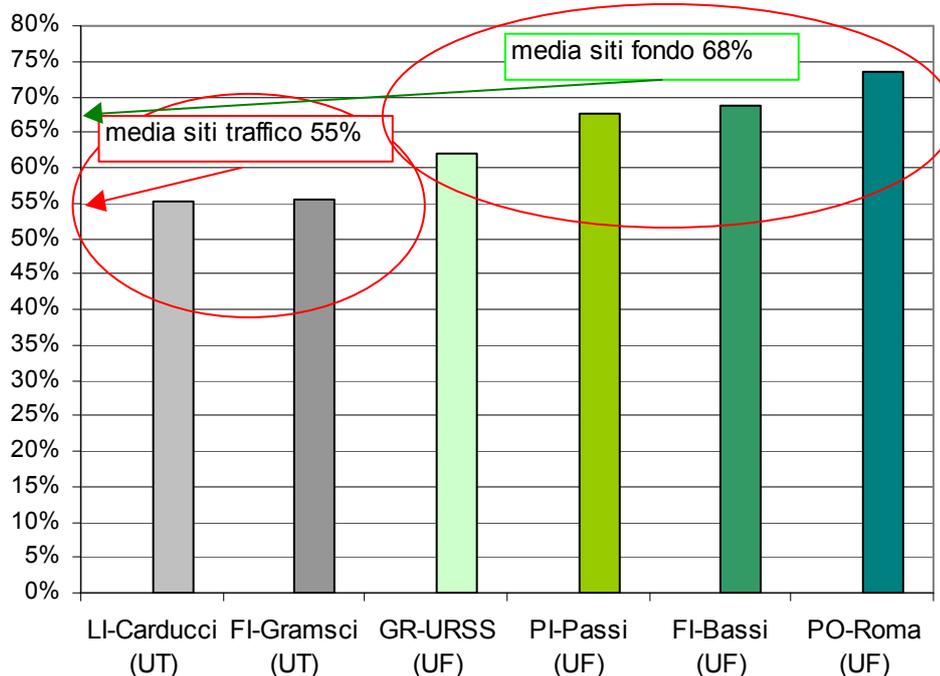
Sono stati calcolati e confrontati tra di loro i rapporti tra concentrazioni medie annuali di PM2,5 e concentrazioni medie annuali di PM10, presso le stazioni di rete regionale che hanno misurato entrambi i parametri in modo continuativo negli ultimi tre anni.

Tabella 4.3.1. Rapporto percentuale tra medie annuali di PM2,5 e di PM10, presso le stazioni di rete regionale

Stazione	Rapporti % tra le concentrazioni medie annue di PM2,5 e di PM10			
	2011	2012	2013	Media triennale
FI-Bassi (UF)	67%	70%	70%	69%
PO-Roma (UF)	73%	73%	74%	74%
PI-Passi (UF)	69%	64%	70%	68%
GR-URSS (UF)	63%	58%	65%	62%
Rapporto PM2,5/PM10 % medio complessivo tipologia fondo urbano	68%			
FI-Gramsci (UT)	55%	56%	56%	56%
LI-Carducci (UT)	57%	52%	57%	55%
Rapporto PM2,5/PM10 % medio complessivo tipologia traffico	55%			

I valori riportati in tabella mostrano come la frazione PM2,5 rappresenti costantemente ed indipendentemente dalla zona, una percentuale di PM10 maggiore per le stazioni di tipo fondo (68% media) rispetto che per le stazioni di tipo traffico (55% media) del 13%. Anche dall'analisi dei singoli valori dei rapporti annuali tra PM2,5 e PM10 si deduce che la frazione di PM2,5 è costantemente più consistente nei siti di fondo (dal 58 al 74%) della frazione di PM2,5 derivante da inquinamento di tipo traffico, per i quali varia dal 52 al 57%.

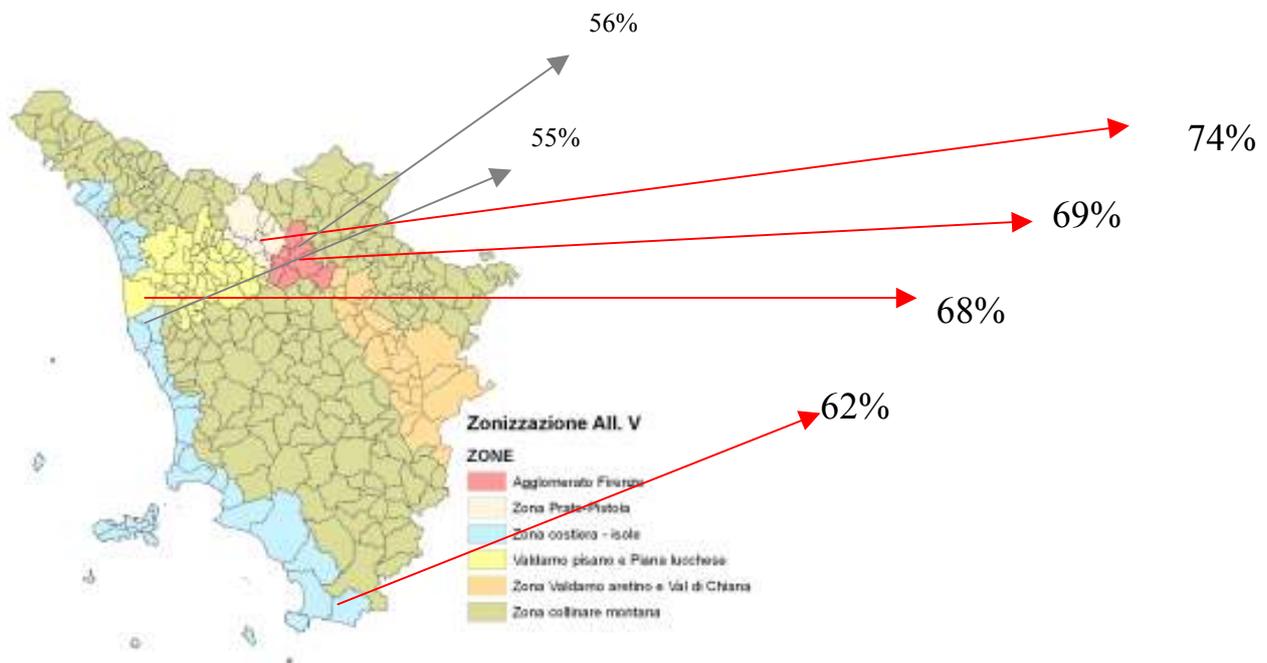
**Rapporto medio PM2,5/PM10
Ambito urbano triennio 2011-2013**



La maggiore percentuale della frazione “coarse” del PM10 (frazione PM2,5-10) riscontrata nelle stazioni di traffico può essere spiegata tenendo conto del maggior contributo in queste stazioni del risollevarimento di polvere dovuto al traffico veicolare, polveri principalmente di granulometria “coarse”.

Si può inoltre notare che la frazione di PM2,5 del PM10 dei siti di tipo fondo diventa più importante spostandosi dalla zona costiera verso nelle zone interne della regione.

Rapporto medio PM2,5/PM10 triennio 2011-2013			
PM2,5/PM10 Ordine crescente	Stazione	Zona	Sito
55%	LI-Carducci	Zona Costiera	Urbano traffico
56%	FI-Gramsci	Agglomerato di Firenze	
62%	GR-URSS	Zona Costiera	Urbano fondo
68%	PI-Passi	Zona PI-LU	
69%	FI-Bassi	Agglomerato di Firenze	
74%	PO-Roma	Zona PO-PT	



4.3.2. Variazioni mensili delle concentrazioni medie di PM10 e PM2,5, anno 2013.
Ambito urbano: andamento stagionale del PM10, del PM2,5 e del loro rapporto, anno 2013.

Sono stati analizzati gli andamenti dei due parametri e la loro variazione nell'arco nei mesi, prima singolarmente e poi come rapporto tra le due frazioni, per le 7 stazioni di Rete Regionale per le quali sono stati attivi i campionamenti per entrambi i parametri.

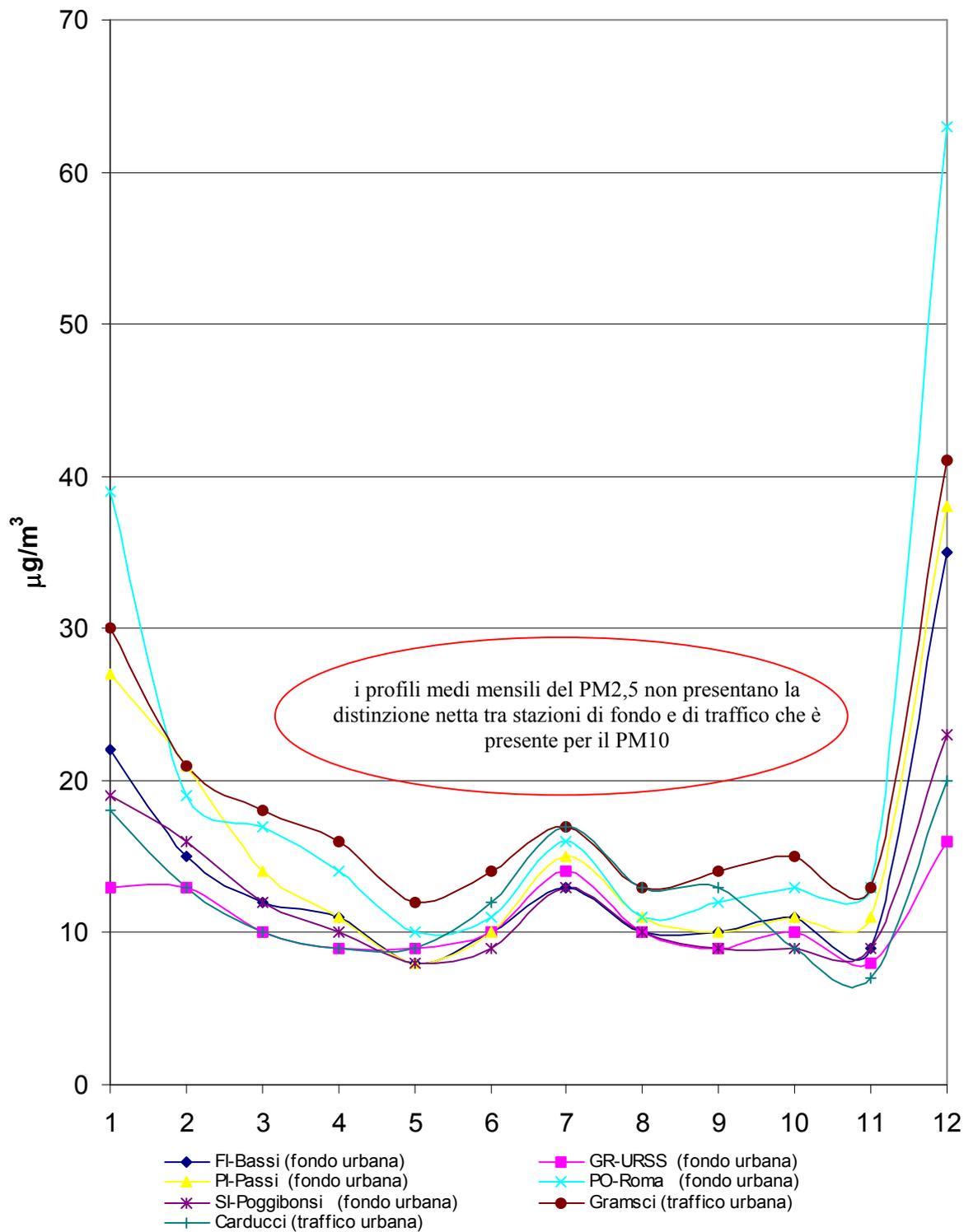
Tabella 4.3.2.1. Andamento mensile del PM10, 2013

	Valori medi mensili di PM10 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
	PO-Roma (fondo urbana)	FI-Bassi (fondo urbana)	PI-Passi (fondo urbana)	SI-Poggibonsi (fondo urbana)	GR-URSS (fondo urbana)	Gramsci (traffico urbana)	Carducci (traffico urbana)
gennaio	47	29	34	25	20	51	28
febbraio	24	19	26	22	18	38	23
marzo	24	17	21	16	16	34	21
aprile	21	18	19	17	17	30	21
maggio	18	16	18	14	17	28	21
giugno	17	16	18	14	15	27	21
luglio	22	19	22	18	19	31	25
agosto	16	15	18	16	16	24	18
settembre	19	18	19	17	16	28	21
ottobre	21	17	19	16	18	28	22
novembre	19	13	18	16	13	24	18
dicembre	75	43	47	30	21	60	36
Variabilità stagionale	59	30	29	16	8	36	18

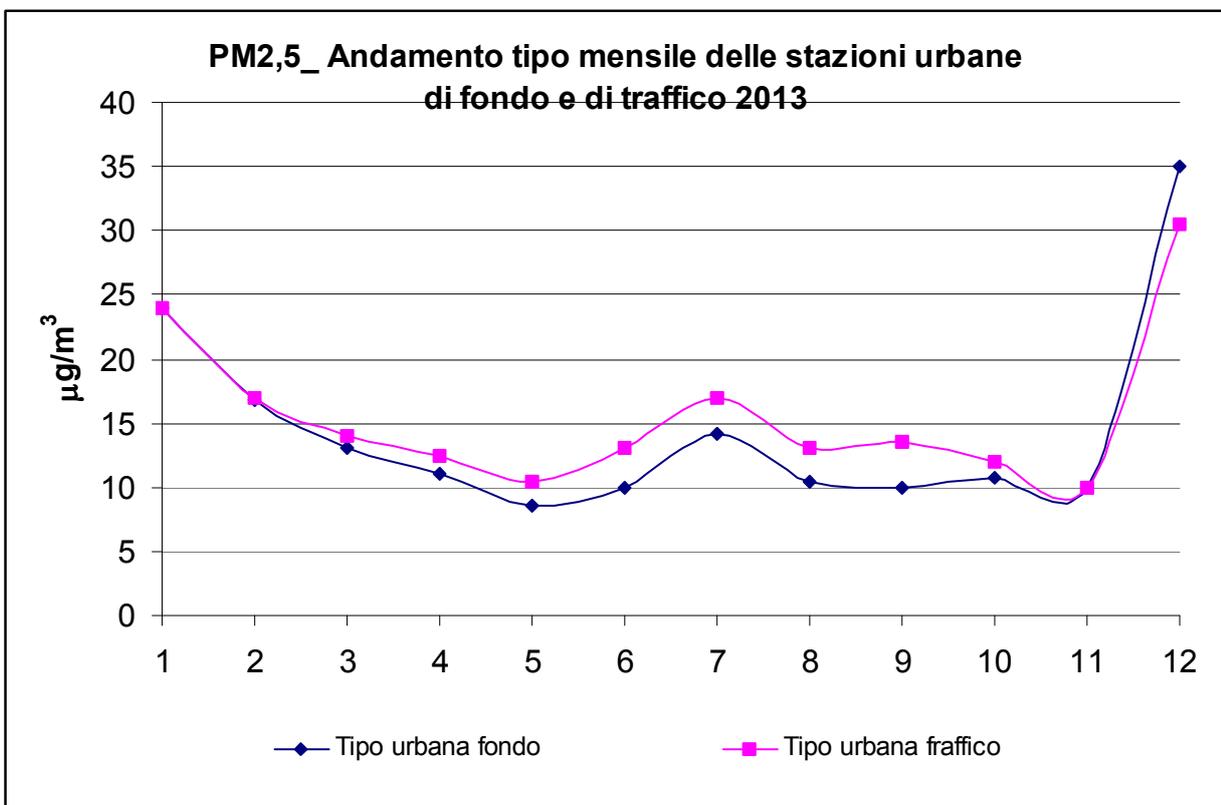
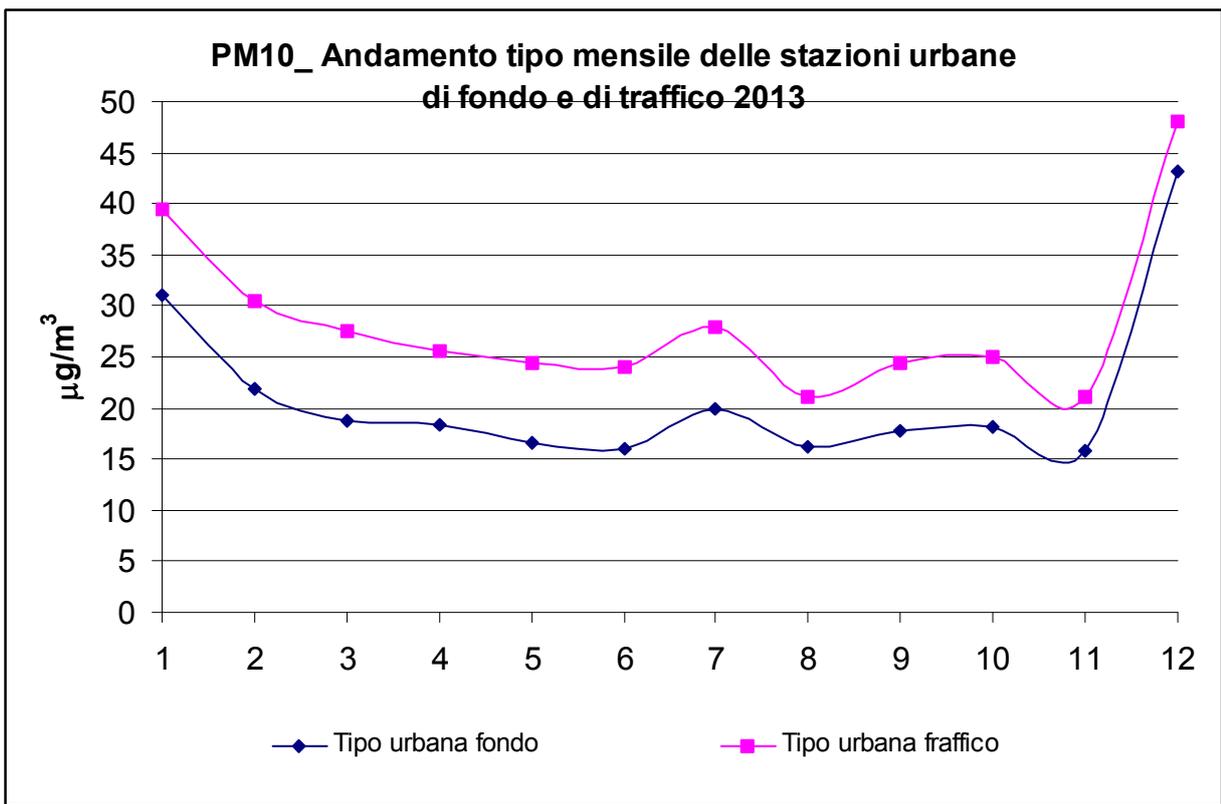
Tabella 4.3.2.2. Andamento mensile del PM2.5, 2013

	Valori medi mensili di PM2.5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
	PO-Roma (fondo urbana)	FI-Bassi (fondo urbana)	PI-Passi (fondo urbana)	SI-Poggibonsi (fondo urbana)	GR-URSS (fondo urbana)	Gramsci (traffico urbana)	Carducci (traffico urbana)
gennaio	39	22	27	19	13	30	18
febbraio	19	15	21	16	13	21	13
marzo	17	12	14	12	10	18	10
aprile	14	11	11	10	9	16	9
maggio	10	8	8	8	9	12	9
giugno	11	10	10	9	10	14	12
luglio	16	13	15	13	14	17	17
agosto	11	10	11	10	10	13	13
settembre	12	10	10	9	9	14	13
ottobre	13	11	11	9	10	15	9
novembre	13	9	11	9	8	13	7
dicembre	63	35	38	23	16	41	20
Variabilità stagionale	53	27	30	15	8	29	13

PM2,5_ Andamento mensile 2013



Andamento medio mensile di PM10 e di PM2,5 in siti urbani.



L'andamento delle medie mensili di PM10, registrato nel 2013 in ambito urbano per le stazioni che presentano la misurazione in parallelo di PM10 e PM2,5, mostra una notevole variabilità stagionale delle concentrazioni, attribuibile molto probabilmente alla grande variabilità stagionale di una delle più importanti sorgenti di PM10 in ambiente urbano che è il riscaldamento domestico. Il profilo medio delle stazioni di traffico si distingue più nettamente dai profili medio del fondo nei mesi tra aprile e settembre, quando la componente delle combustioni da riscaldamento è assente. Come già avvenuto nel 2012, la variazione stagionale più marcata è stata registrata presso PO-Roma con la media mensile che da gennaio ad agosto varia di 59 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mentre la variazione meno marcata è stata registrata presso GR-URSS 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. In generale spostandosi dall'interno verso la costa la variazione stagionale diventa meno marcata.

Analogamente a quanto osservato per i valori di PM10, anche i valori medi mensili di PM2,5 mostrano una grande variabilità stagionale con valori medi generalmente più elevati nei mesi invernali. In analogia con la frazione di PM10, nel 2013 come l'anno precedente il sito presso il quale la variazione stagionale è più marcata è PO-Roma (fondo) dove tra dicembre e maggio il PM10 si riduce di 53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre il sito con minore variazione è GR-URSS (fondo) con 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ di diminuzione. La variabilità stagionale del PM2,5 nei siti urbani è presente per tutte le tipologie di stazioni e diminuisce dalle zone interne alle zone costiere, rispetto ai profili medi di PM10 però per il PM2,5 la differenza tra fondo e traffico è meno marcata.

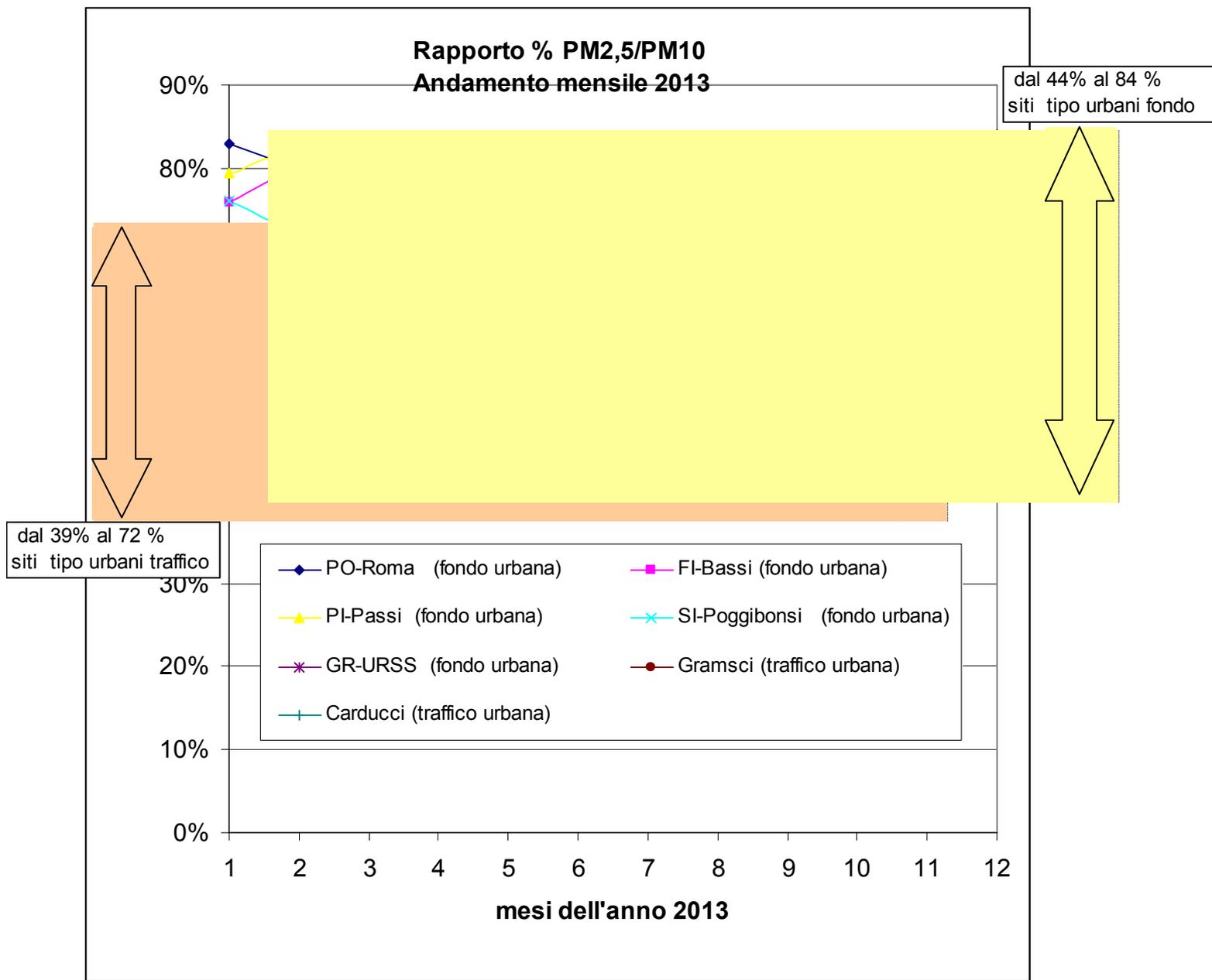
Tabella 4.3.2.3. Andamento mensile del rapporto tra PM2,5 e PM10, 2013

PM2,5/ PM10	Valori medi mensili di PM2,5/PM10						
	PO-Roma (fondo urbana)	FI-Bassi (fondo urbana)	PI-Passi (fondo urbana)	SI- Poggibonsi (fondo urbana)	GR-URSS (fondo urbana)	Gramsci (traffico urbana)	Carducci (traffico urbana)
gennaio	83%	76%	79%	76%	65%	59%	64%
febbraio	79%	79%	81%	73%	72%	55%	57%
marzo	71%	71%	67%	75%	63%	53%	48%
aprile	67%	61%	58%	59%	53%	53%	43%
maggio	56%	50%	44%	57%	53%	43%	43%
giugno	65%	63%	56%	64%	67%	52%	57%
luglio	73%	68%	68%	72%	74%	55%	68%
agosto	69%	67%	61%	63%	63%	54%	72%
settembre	63%	56%	53%	53%	56%	50%	62%
ottobre	62%	65%	58%	56%	56%	54%	41%
novembre	68%	69%	61%	56%	62%	54%	39%
dicembre	84%	81%	81%	77%	76%	68%	56%

Dall'analisi dei valori in tabella si può notare che la frazione di PM2,5 nel PM10 è più rilevante nei mesi invernali, con la sola eccezione del sito di traffico LI-Carducci presso il quale la variabilità stagionale del rapporto PM2,5 /PM10 nel 2013 è piuttosto anomala.

Per i siti di traffico la frazione di PM2,5 nel PM10 varia da un minimo di circa il 40% ad un massimo pari al 72% (LI-Carducci, dicembre), mentre nel fondo varia da un minimo pari al 44% (PI-Passi, maggio) fino ad un 84% del totale di PM10 (PO-Roma, dicembre).

Andamento mensile del rapporto PM2,5/PM10, 2013



4.4. NO₂ e NO_x

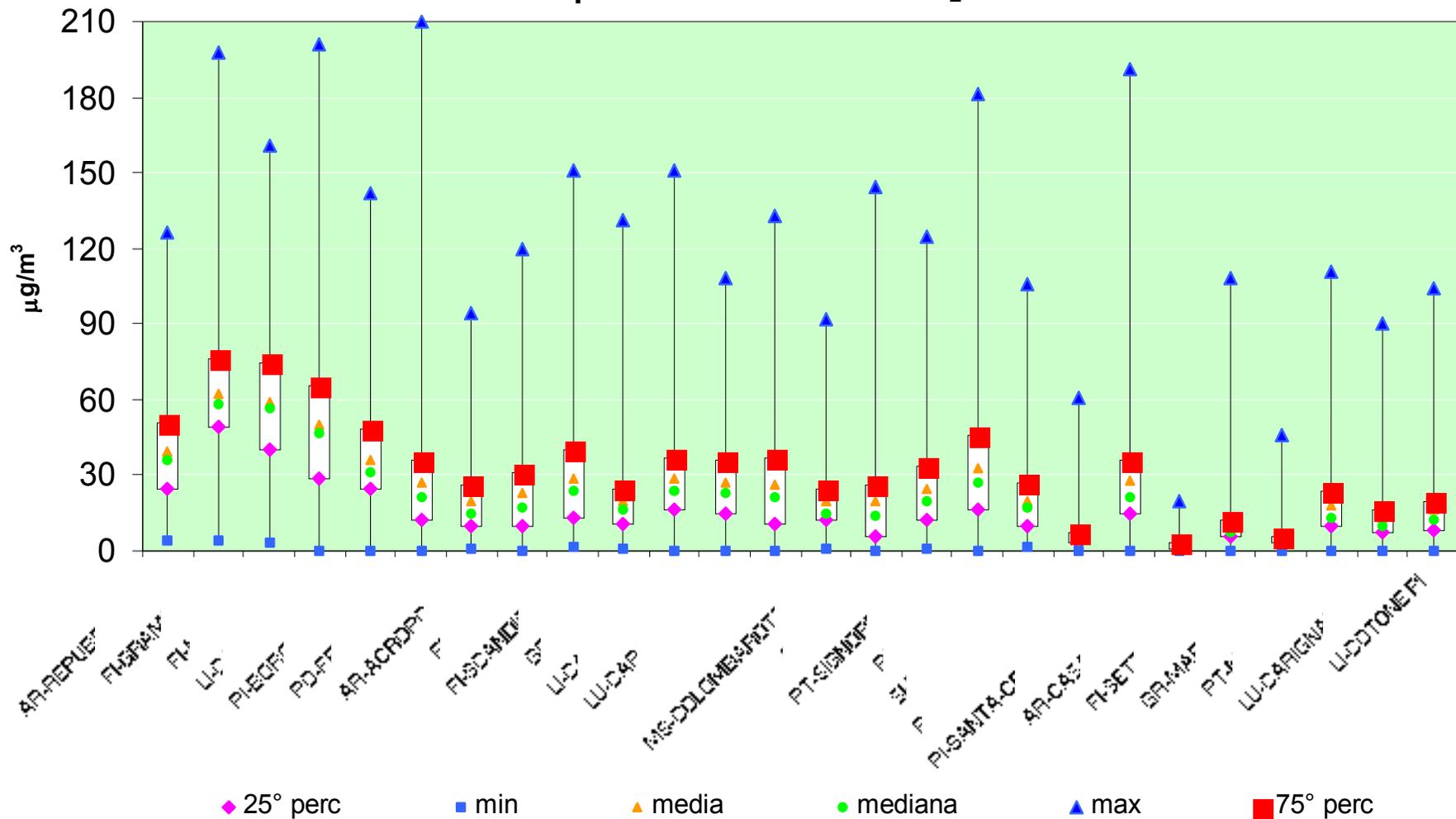
Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2013 sono stati confrontati con i valori limite per NO₂ (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.), cioè il numero di medie orarie superiori a 200 µg/m³ e la media annuale. Di seguito sono riportati i valori degli indicatori solo per le stazioni in cui il rendimento degli analizzatori è stato superiore al 90%.

Tabella 4.4.1. NO₂ Elaborazioni degli indicatori per le stazioni di rete regionale anno 2013.

Zona	Nome stazione	Tipologia	N° massime medie orarie > 200 µg/m ³	V.L.	Media annuale (µg/m ³)	V.L.
Agglomerato Firenze	FI-Bassi	Urbana Fondo	0	18	23	40
	FI-Scandicci	Urbana Fondo	0		29	
	Settignano	Rurale Fondo	0		10	
	FI-Gramsci	Urbana Traffico	0		62	
	FI-Mosse	Urbana Traffico	0		59	
Zona Prato Pistoia	PO-Roma	Urbana Fondo	0		33	
	PO-Ferrucci	Urbana Traffico	1		27	
	PT-Montale	Rurale Fondo	0		18	
	PT-Signorelli	Urbana Fondo	0		25	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	LU-Carignano	Rurale Fondo	0		13	
	LU-Capannori	Urbana Fondo	0		27	
	PI-S. Croce Coop	Periferica fondo	0		28	
	PI-Passi	Urbana Fondo	0		20	
	PI-Borghetto	Urbana Traffico	0		36	
Zona costiera	GR-URSS	Urbana Fondo	0		20	
	GR-Maremma	Rurale Fondo	0		5	
	LI-Cappiello	Urbana Fondo	0		29	
	LI-Carducci	Urbana Traffico	1		50	
	LI-Cotone	Periferica industriale	0		16	
	MS-Colombarotto	Urbana Fondo	0		20	
	LU-Viareggio	Urbana Fondo	0		26	
Zona collinare e montana	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	0		3	
	PI-Montecerboli	Periferica fondo	0		5	
	SI-Poggibonsi	Urbana Fondo	0		20	
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	AR-Acropoli	Urbana Fondo	0		20	
	AR-Repubblica	Urbana Traffico	0		39	

Gli indicatori relativi all'NO₂ indicano che il limite di 18 superamenti per la massima media oraria di 200 µg/m³ nel 2013 non è stato superato in nessuna stazione di rete regionale e durante tutto il corso dell'anno la media oraria di 200 µg/m³ è stata raggiunta soltanto in due eventi sporadici avvenuti presso due stazioni urbane di traffico: PO-Ferrucci e LI-Carducci. L'indicatore relativo alla media annuale indica invece che in 3 stazioni di tipo urbana traffico si è verificato il non rispetto del limite di 40 µg/m³, confermando la criticità del rispetto per questo limite nei siti di traffico.

Box plot valori medi orari NO₂ 2013



Dal grafico box plot relativo ai valori orari di NO₂ registrati si osserva un'ampia variabilità delle distribuzioni dei valori di concentrazione con un intervallo più ampio per le stazioni urbane traffico rispetto alle urbane fondo. Tra di esse si distingue la stazione di PO-Roma. Invece nelle zone periferiche e rurali la rosa dei valori tra il minimo ed il 75° percentile è molto ristretta, con eccezione di PI-SantaCroce.

I valore limite di legge per gli NO_x è un indicatore finalizzato alla protezione della vegetazione e coincide con la media annuale. La sola stazione rappresentativa per la valutazione del valore medio annuale di NO_x con il livello critico per la protezione della vegetazione è la stazione di AR-Casa Stabbi.

Tabella 4.4.2. NO_x Elaborazioni degli indicatori per le stazioni di rete regionale anno 2013.

Zona	Nome stazione	Tipo stazione	Media annuale (µg/m ³)	Valore limite (µg/m ³)
Zona collinare e montana	AR-Casa-Stabbi	Rurale fondo	4	30

I dati rilevati sono ampiamente entro il livello critico.

4.4.1. Andamento degli indicatori di NO₂ : 2007-2013

Di seguito sono riportati gli andamenti temporali dal 2007 al 2013 degli indicatori di NO₂: N° superamenti massima media oraria di 200 µg/m³ Medie annuali.

Tabella 4.4.1.1. NO₂ – n° superamenti massima oraria 200 µg/m³ - Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Nome stazione	Tipo stazione	N° superamenti massima media oraria di 200 µg/m ³						
			V.L. = 18 superamenti						
			2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Agglomerato Firenze	FI-Bassi	Urbana Fondo	0	0	0	2	0	0	0
	FI-Scandicci	Urbana Fondo	1	0	5	0	0	0	0
	FI-Settignano	Rurale Fondo	0	0	0	0	0	0	0
	FI-Gramsci	Urbana Traffico	7	27	30	88	13	22	0
	FI-Mosse	Urbana Traffico	2	3	-	11	1	0	0
Zona Prato Pistoia	PO-Roma	Urbana Fondo	2	0	0	1	2	0	0
	PO-Ferrucci	Urbana Traffico	-	-	7	0	-	-	1
	PT-Montale	Rurale Fondo	0	0	0	0	0	0	0
	PT-Signorelli	Urbana Fondo	0	0	0	0	0	0	0
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	LU-Carignano	Rurale Fondo	-	-	-	-	-	0	0
	LU-Capannori	Urbana Fondo	0	0	0	0	0	0	0
	PI-S. Croce Coop	Periferica fondo	0	0	0	0	0	0	0
	PI-Passi	Urbana Fondo	0	0	0	0	0	0	0
Zona costiera	PI-Borghetto	Urbana Traffico	0	0	0	0	0	0	0
	GR-URSS	Urbana Fondo	0	0	0	0	0	0	0
	GR-Maremma	Rurale Fondo	-	-	-	0	0	0	0
	LI-Cappiello	Urbana Fondo	0	0	-	-	-	0	0
	LI-Carducci	Urbana Traffico	5	0	2	0	0	7	1
	LI-Cotone	Periferica industriale	0	0	0	0	0	0	0
	MS-Colombarotto	Urbana Fondo	-	0	0	1	0	-	0
LU-Viareggio	Urbana Fondo	14	9	0	0	0	0	0	

Zona Collinare e montana	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	0	0	0	0	0	0	0
	PI-Montecerboli	Periferica fondo	-	-	-	-	-	-	0
	SI-Poggibonsi	Urbana Fondo	-	-	-	-	0	0	0
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	AR-Acropoli	Urbana Fondo	0	0	0	0	0	0	0
	AR-Repubblica	Urbana Traffico	0	0	0	0	1	0	0

*efficienza minore del 90%
- parametro non attivo

Come evidenziato dalla tabella precedente i superamenti della massima media oraria di $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel corso del 2013 sono stati praticamente assenti ed il limite di 18 superamenti è stato rispettato in tutte le 26 stazioni della rete regionale. In particolare rispetto agli anni precedenti si nota un netto calo del numero delle medie orarie superiori a $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ presso il sito di via Gramsci che è stato l'hot spot regionale per l' NO_2 per molti anni di seguito.

Grafico 4.4.1.1. NO_2 – n° superamenti massima oraria $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ - Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

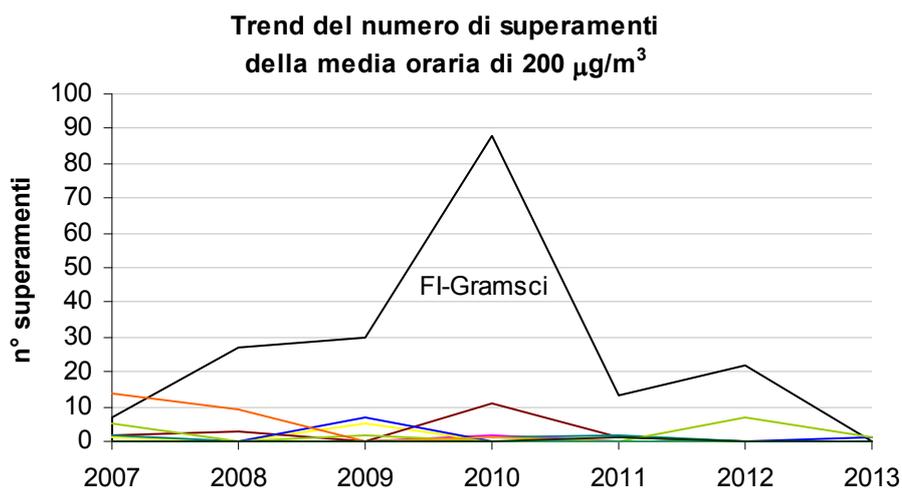


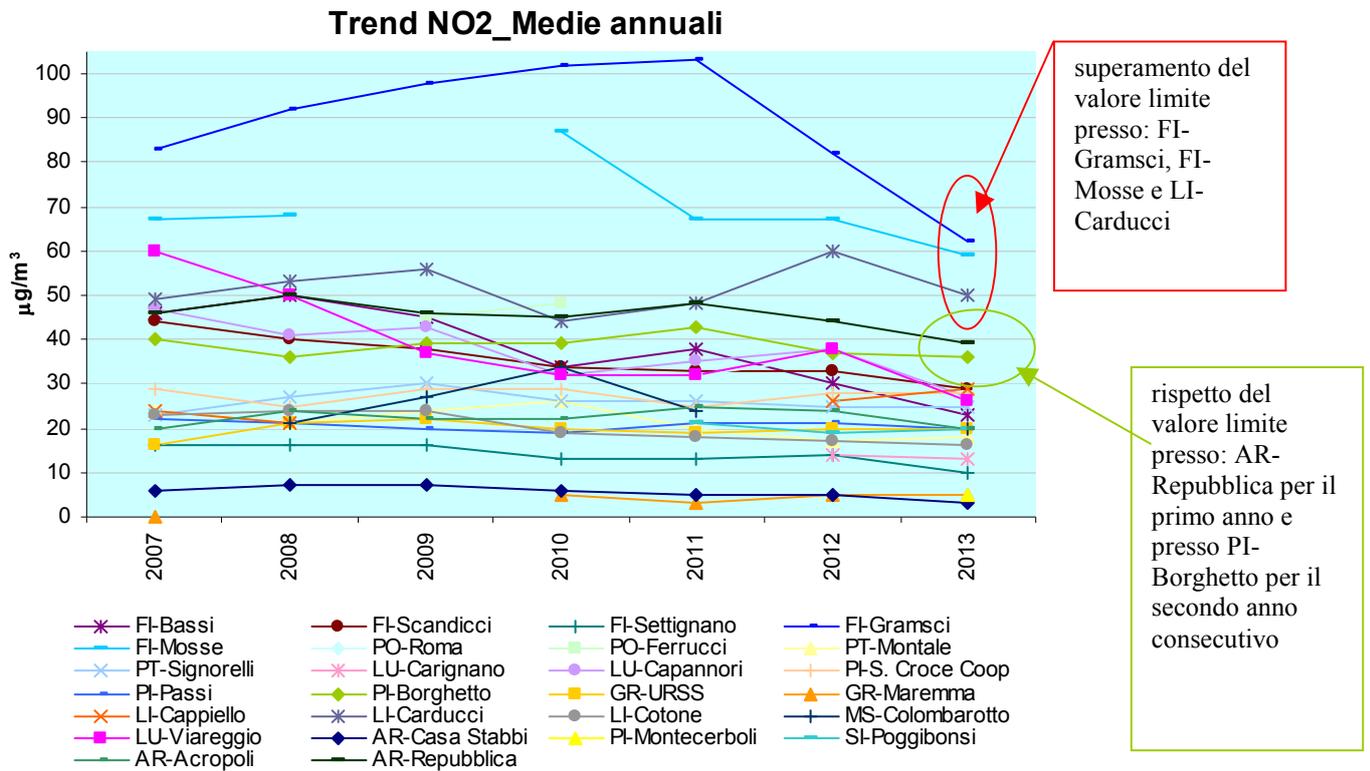
Tabella 4.4.1.2. NO₂ – Medie annuali - Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Nome stazione	Tipo stazione	Concentrazioni medie annue (µg/m ³)						
			Valore Limite= 40 µg/m ³						
			2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Agglomerato Firenze	FI-Bassi	Urbana Fondo	46	50	45	34	38	30	23
	FI-Scandicci	Urbana Fondo	44	40	38	34	33	33	29
	FI-Settignano	Rurale Fondo	16	16	16	13	13	14	10
	FI-Gramsci	Urbana Traffico	83	92	98	102	103	82	62
	FI-Mosse	Urbana Traffico	67	68	-	87	67	67	59
Zona Prato Pistoia	PO-Roma	Urbana Fondo	36	36	33	30	32	36	33
	PO-Ferrucci	Urbana Traffico	*	*	45	48	*	*	27
	PT-Montale	Rurale Fondo	24	21	24	26	20	17	18
	PT-Signorelli	Urbana Fondo	23	27	30	26	26	25	25
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	LU-Carignano	Rurale Fondo	-	-	-	-	*	14	13
	LU-Capannori	Urbana Fondo	47	41	43	32	35	38	27
	PI-S. Croce Coop	Periferica fondo	29	25	29	29	25	28	28
	PI-Passi	Urbana Fondo	22	21	20	19	21	21	20
	PI-Borghetto	Urbana Traffico	40	36	39	39	43	37	36
Zona costiera	GR-URSS	Urbana Fondo	16	21	22	20	19	20	20
	GR-Maremma	Rurale Fondo	0	-	-	5	3	5	5
	LI-Cappiello	Urbana Fondo	24	21	*	-	*	26	29
	LI-Carducci	Urbana Traffico	49	53	56	44	48	60	50
	LI-Cotone	Periferica industriale	23	24	24	19	18	17	16
	MS-Colombarotto	Urbana Fondo	-	21	27	34	24	*	20
	LU-Viareggio	Urbana Fondo	60	50	37	32	32	38	26
Zona Collinare e montana	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	6	7	7	6	5	5	3
	PI-Montecerboli	Periferica fondo	-	-	-	-	-	*	5
	SI-Poggibonsi	Urbana Fondo	-	-	-	-	21	19	20
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	AR-Acropoli	Urbana Fondo	20	24	22	22	25	24	20
	AR-Repubblica	Urbana Traffico	46	50	46	45	48	44	39
<i>Media annuale calcolata sulle stazioni attive nel 2013</i>									26

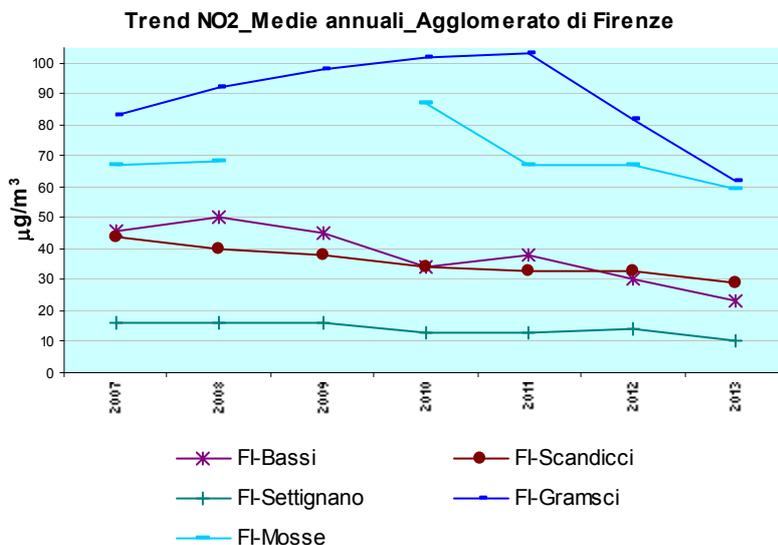
*efficienza minore del 90%
- parametro non attivo

Le concentrazioni medie annuali di NO₂ si sono ridotte in tutte le zone, con una diminuzione media del 13 % rispetto al 2012 (da 30 µg/m³ a 26 µg/m³ come media complessiva). Nei siti di traffico il parametro relativo alla media annuale di NO₂ rimane critico con il limite che non è stato rispettato nel 50% delle stazioni attive nel 2013, ma il miglioramento delle concentrazioni nell'ultimo triennio è determinato dal fatto che il numero di stazioni di traffico presso le quali la media annuale è superiore a 40 µg/m³ è diminuito costantemente negli ultimi tre anni.

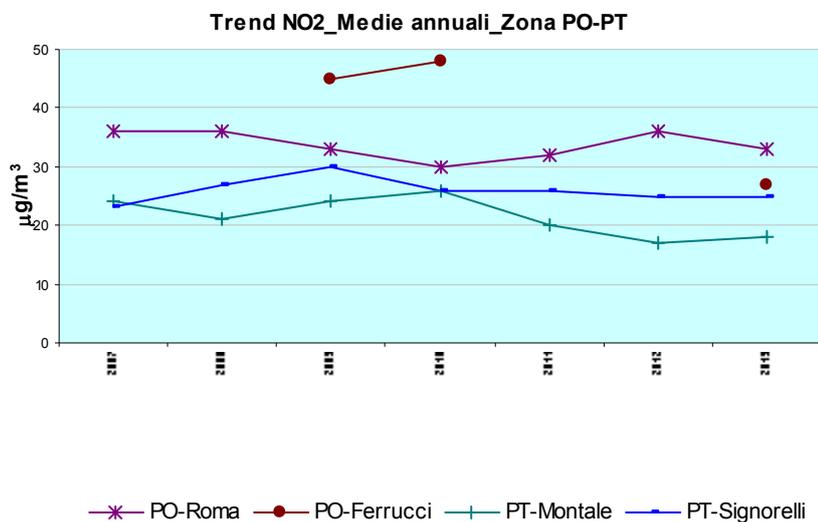
Grafico 4.4.1.3. NO2 - Medie annuali complessive - Andamenti 2007-2013



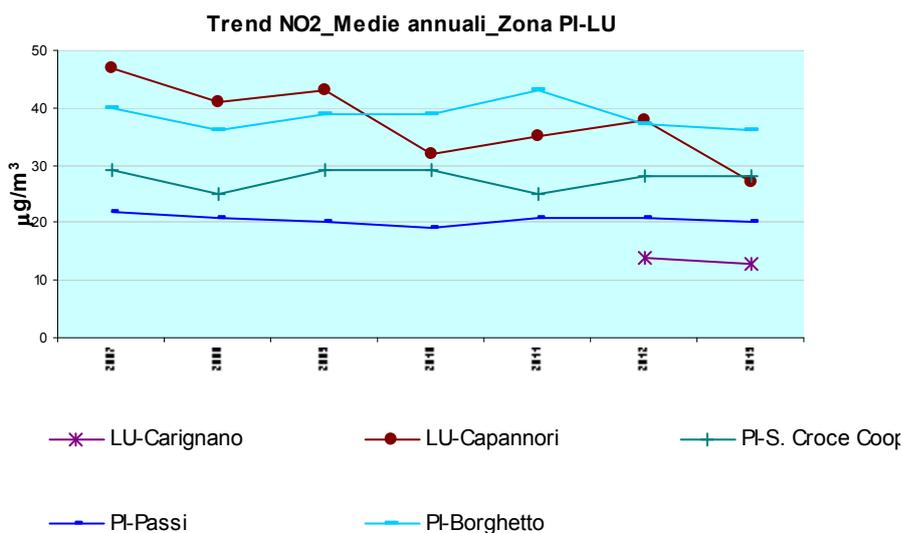
Si riportano di seguito i grafici degli andamenti 2007-2013 delle medie annuali di NO₂ suddivisi per stazione nelle zone in cui è suddiviso il territorio regionale. Dai grafici si nota la generale tendenza alle diminuzione dei valori medi annuali presso le stazioni in cui in passato i valori sono stati più elevati. Il lieve trend positivo registrato nella zona costiera lo scorso anno si è arrestato.



Nella zona dell'agglomerato fiorentino, tutte e cinque le concentrazioni medie annuali di NO₂ registrate nel 2013 sono inferiori alle medie dell'anno precedente, con il calo più consistente per la stazione di FI-Gramsci, la quale media è diminuita di 20 µg/m³ (-24%).

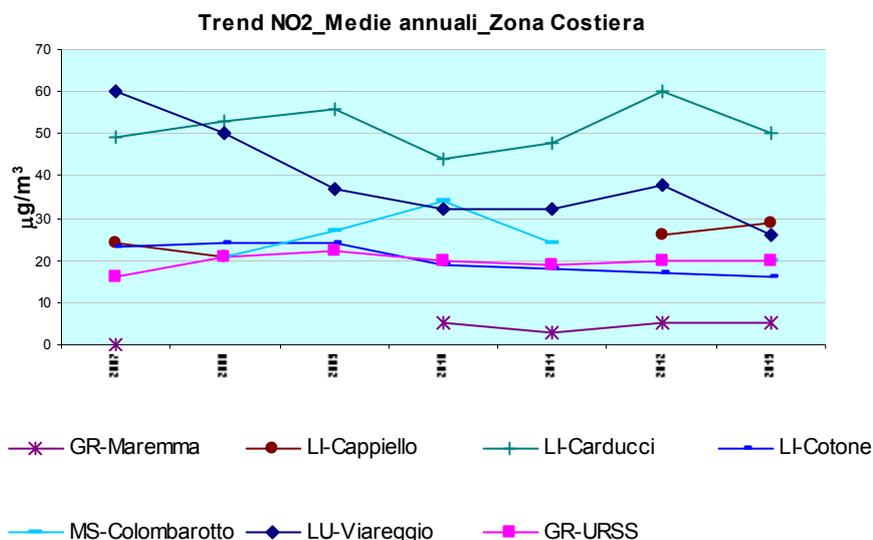


Nella zona di PO-PT è diminuita la concentrazione registrata presso la stazione PO-Roma, mentre è rimasta costante la media di NO₂ registrata presso PT-Signorelli ed è leggermente aumentata di quella di PT-Montale, che rimane comunque la media annuale più bassa della zona.

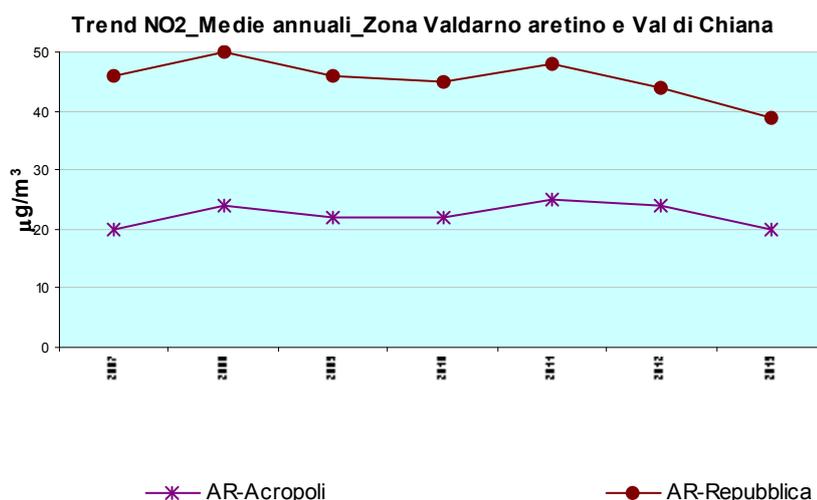


Nella zona di PI-LU praticamente tutte le concentrazioni medie di NO₂ sono diminuite rispetto al 2012, con il calo massimo pari a 11 µg/m³ che è stato registrato presso la stazione di LU-Capannori, con la diminuzione della media annuale di quasi 30%. Le

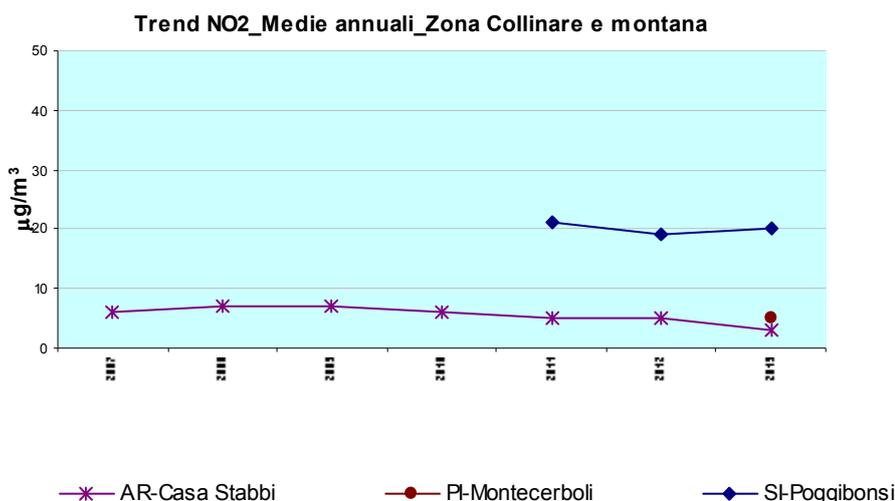
concentrazioni annuali d LU-Carignano, PI-Borghetto e PI-Passi sono diminuite solo di $1\mu\text{g}/\text{m}^3$, mentre presso PI-Santacroce la media è stata pari a quella del 2012.



Nella zona costiera la situazione è più varia, infatti le medie annuali registrate nel 2013 dalle due stazioni di Grosseto sono pari a quelle registrate l'anno precedente, la media di NO₂ registrata a LI-Cappiello è l'unica della rete regionale ad avere registrato un aumento di $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ rispetto al 2012, mentre la stazione di traffico di LI-Carducci e la stazione di fondo di LU-Viareggio hanno registrato un calo di NO₂ molto consistente con la media diminuita di $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Livorno e di $12\mu\text{g}/\text{m}^3$ a Viareggio (-32%). Nella stazione industriale di LI-Cotone la media è diminuita di $1\mu\text{g}/\text{m}^3$.



Nella zona del Valdarno aretino il calo delle concentrazioni medie di NO₂ è stato registrato sia dalla stazione di fondo che dalla stazione di traffico.



Infine, nella zona collinare e montana le concentrazioni medie annuali di NO₂ sono leggermente diminuite presso la stazione di AR-CasaStabbi e leggermente aumentate presso la stazione di Poggibonsi (+1µg/m³).

4.4.2. Elaborazione degli indicatori di NO₂ per tipologia di stazione : 2007-2013

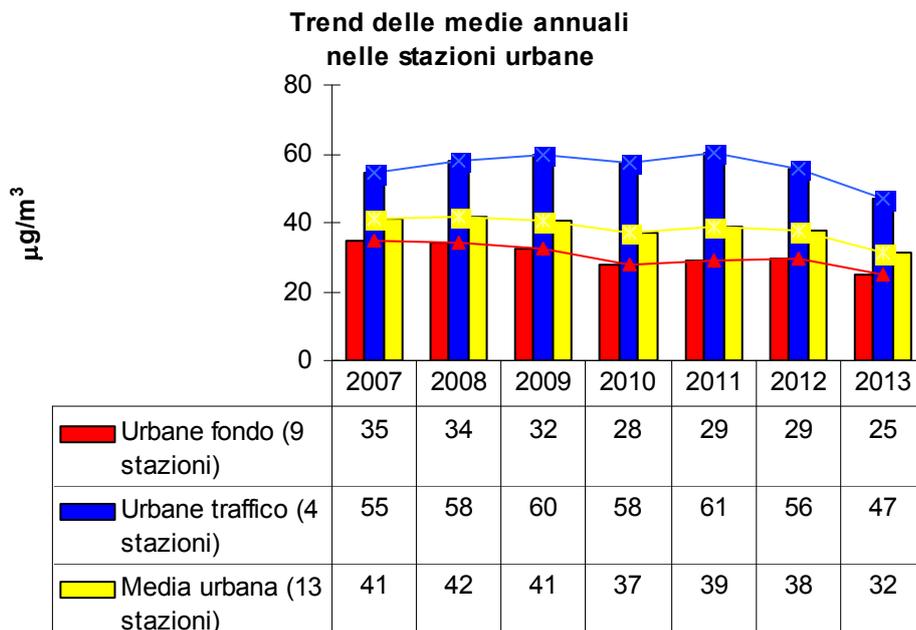
Per le sole stazioni urbane che sono state attive per tutto il periodo 2007-2013, gli indicatori di NO₂ sono stati elaborati suddividendo le stazioni per tipologia: “fondo” e “traffico”.

Le stazioni considerate nelle elaborazioni sulle medie annuali sono le seguenti:

Tabella 4.4.2.1. Stazioni considerate nelle seguenti elaborazioni.

Zona	Urbane Fondo	Urbane Traffico	n.
Agglomerato Firenze	FI-Bassi; FI-Scandicci	FI-Gramsci	3
Zona Prato Pistoia	PO-Roma PT-Signorelli		2
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	AR-Acropoli	AR-Repubblica	2
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	LU-Capannori; PI-Passi	PI-Borghetto	3
Zona costiera	GR-URSS; LU-Viareggio	LI-Carducci	3
TOTALE	9	4	13

Grafico 4.4.2.1. NO₂- Medie annuali - Andamenti 2007-2013 per le stazioni urbane di rete regionale elaborati per tipologia di stazione.



Il grafico ed i dati della relativa tabella mostrano che nel 2013 si è registrato un netto abbassamento delle concentrazioni medie di NO₂ in ambito urbano, che si erano mantenute pressoché stabili negli ultimi sei anni. Le elaborazioni evidenziano che le medie annuali sono molto diverse in funzione della tipologia del sito, per il primo anno si osserva una marcata tendenza alla diminuzione anche nei siti di traffico. Le 13 stazioni prese in esame per queste elaborazioni sono rappresentative dell'intera regione infatti le medie complessive degli ultimi tre anni calcolate su tutte le stazioni della rete regionale coincidono con i valori medi della tabella del grafico sopra.

4.5. CO

Gli indicatori elaborati sui dati misurati nel 2013 sono stati confrontati con il valore limite di legge per CO (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.) corrispondenti con la massima media giornaliera sulle 8 ore.

Tabella 4.5.1. CO Elaborazioni degli indicatori per le stazioni di rete regionale anno 2013.

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Massima media giornaliera sulle 8 ore (mg/m ³)	Valore limite (mg/m ³)
Agglomerato di Firenze	Firenze	FI-Gramsci	Urbana Traffico	3,7	10
Zona Valdarno aretino e Valdichiana	Arezzo	AR-Repubblica	Urbana Traffico	3,2	
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	Pisa	PI-Borghetto	Urbana Traffico	3,0	
Zona costiera	Livorno	LI-Carducci	Urbana Traffico	2,8	
	Piombino	LI-Cotone	Periferica industriale	3,1	
Zona Prato Pistoia	Prato	PO-Ferrucci	Urbana Traffico	3,7	

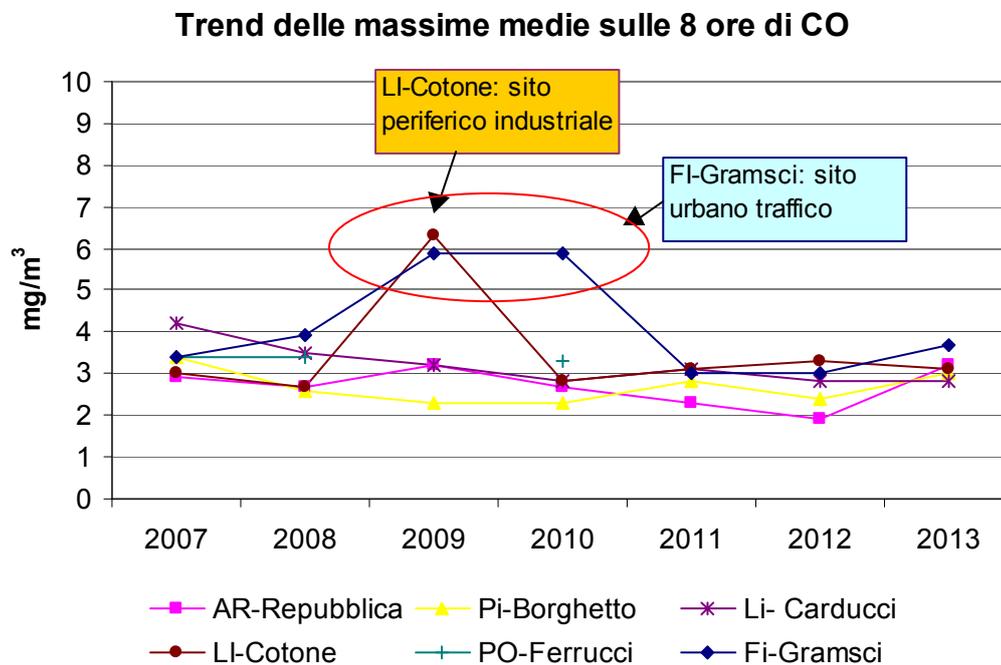
Tabella 4.5.2. CO – Massime medie giornaliere sulle 8 ore_ Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Nome stazione	Massime medie giornaliere sulle 8 ore (mg/m ³)						
		Valore Limite= 10 mg/m ³						
		2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Agglomerato Firenze	Fi-Gramsci	3,4	3,9	5,9	5,9	3	3	3,7
Zona Valdarno aretino e Val di Chiana	AR-Repubblica	2,9	2,7	3,2	2,7	2,3	1,9	3,2
Zona Valdarno pisano e Piana lucchese	Pi-Borghetto	3,4	2,6	2,3	2,3	2,8	2,4	3,0
Zona costiera	Li- Carducci	4,2	3,5	3,2	2,8	3,1	2,8	2,8
	LI-Cotone	3,0	2,7	6,3	2,8	3,1	3,3	3,1
Zona Prato Pistoia	PO-Ferrucci	3,4	3,4	*	3,3	*	*	3,7

* efficienza minore del 90%

Come si evince dalle tabelle il monossido di carbonio non rappresenta un problema per la qualità dell'aria in Toscana, si continua infatti cautelativamente a rilevarne le concentrazioni solo in alcuni siti da traffico ed in una postazione di tipo industriale, dove gli indicatori indicano che comunque le soglie sono ampiamente rispettate.

Grafico 4.5.1 CO – Massime medie giornaliere sulle 8 ore_ Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.



Si evidenziano nel grafico i massimi valori medi sulle otto ore registrati negli ultimi sei anni.

4.6. SO₂ ed H₂S

Gli indicatori elaborati sui dati misurati sono stati confrontati con i valori limite di legge per SO₂ (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.) corrispondenti al numero di massime orarie superiori a 350 µg/m³ ed il numero di medie giornaliere superiori a 125 µg/m³.

Tabella 4.6.1. SO₂ Elaborazioni degli indicatori per le stazioni di rete regionale anno 2013.

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	N° massime medie orarie > 350 µg/m ³	Valore limite	N° medie giornaliere > 125 µg/m ³	Valore limite
Agglomerato di Firenze	Firenze	FI-Bassi	Urbana fondo	*	24	*	3
Zona del Valdarno pisano e piana lucchese	Capannori	LU-Capannori	Urbana fondo	0		0	

*efficienza inferiore al 90%

Non è stata effettuata l'elaborazione degli indicatori nei confronti del livello critico per la protezione della vegetazione in quanto non ci sono stati analizzatori di SO₂ localizzati in siti rappresentativi per la protezione della vegetazione attivi nel corso del 2013.

Tabella 4.6.2. SO₂ – Numero massime medie orarie superiori a 350 µg/m³ e numero medie giornaliere superiori a 125 µg/m³ _ Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Nome stazione	Numero superamenti massima media oraria 350 µg/m ³							Numero superamenti media giornaliera di 125 µg/m ³						
		Valore Limite= 24 superamenti							Valore Limite= 3superamenti						
		2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Agglomerato Firenze	FI-Bassi	0	0	0	0	0	0	*	0	0	0	0	0	0	*
Zona del Valdarno pisano e piana lucchese	LU-Capannori	-	-	-	-	-	*	0	-	-	-	-	-	*	0

*efficienza inferiore al 90%

-parametro non misurato

Come per il monossido di carbonio, il biossido di zolfo non rappresenta un problema per la qualità dell'aria in Toscana, si continua infatti cautelativamente a rilevarne le concentrazioni solo in alcuni siti in cui gli indicatori indicano che le soglie sono ampiamente rispettate, infatti già da diversi anni non viene registrato alcun superamento delle soglie imposte dalla normativa in nessuno dei siti di rilevamento appartenenti alle ex-reti provinciali.

Nelle stazioni di tipo periferico fondo situate nei comuni di Santa Croce sull'Arno e Pomarance viene monitorato l'H₂S, parametro per il quale la normativa europea e quella nazionale non stabiliscono valori limite, soglie di allarme e/o valori obiettivo di qualità dell'aria.

In mancanza di riferimenti normativi è una prassi consolidata, a livello nazionale ed internazionale, riferirsi ai valori guida indicati dalla OMS-WHO che riporta la tabella seguente:

Tabella 4.6.3. Riferimento per l' H₂S indicato dall'OMS-WHO per la tutela della salute.

Riferimento WHO Guidelines (2000) per la tutela della salute	Media giornaliera di 150 µg/m ³
---	--

Tabella 4.6.4. H₂S _Medie per le stazioni di rete regionale anno 2013.

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Media annuale	Massima media giornaliera	Massima media oraria
				(µg/m ³)		
Zona del Valdarno pisano e piana lucchese	Santa Croce sull'Arno	PI-SantaCroce	Periferica Fondo	1	7	26
Zona collinare e montana	Pomarance	PI-Montecerboli	Periferica Fondo	6	47	205

Tabella 4.6.5. H₂S _Trend ultimi 7 anni

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Media annuale (µg/m ³)						
				2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Zona del Valdarno pisano e piana lucchese	Santa Croce sull'Arno	PI-SantaCroce	Periferica Fondo	1	1	1	1	1	1	1
Zona collinare e montana	Pomarance	PI-Montecerboli	Periferica Fondo	12	8	5	6	5	6	6

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Massima media giornaliera (µg/m ³)						
				2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Zona del Valdarno pisano e piana lucchese	Santa Croce sull'Arno	PI-SantaCroce	Periferica Fondo	4	5	6	4	6	5	7
Zona collinare e montana	Pomarance	PI-Montecerboli	Periferica Fondo	68	32	24	41	47	26	47

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	Massima media oraria (µg/m ³)						
				2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Zona del Valdarno pisano e piana lucchese	Santa Croce sull'Arno	PI-SantaCroce	Periferica Fondo	29	32	42	29	38	28	26
Zona collinare e montana	Pomarance	PI-Montecerboli	Periferica Fondo	203	136	66	157	225	146	205

Confrontando le medie massime giornaliere registrate nei due siti con il limite dell'OMS-WHO si nota che i valori registrati presso le stazioni della rete regionale sono ampiamente inferiori al riferimento anche presso la stazione di PI-Montecerboli dove non sono assenti picchi rilevanti di concentrazione di H₂S.

Grafico 4.6.1.

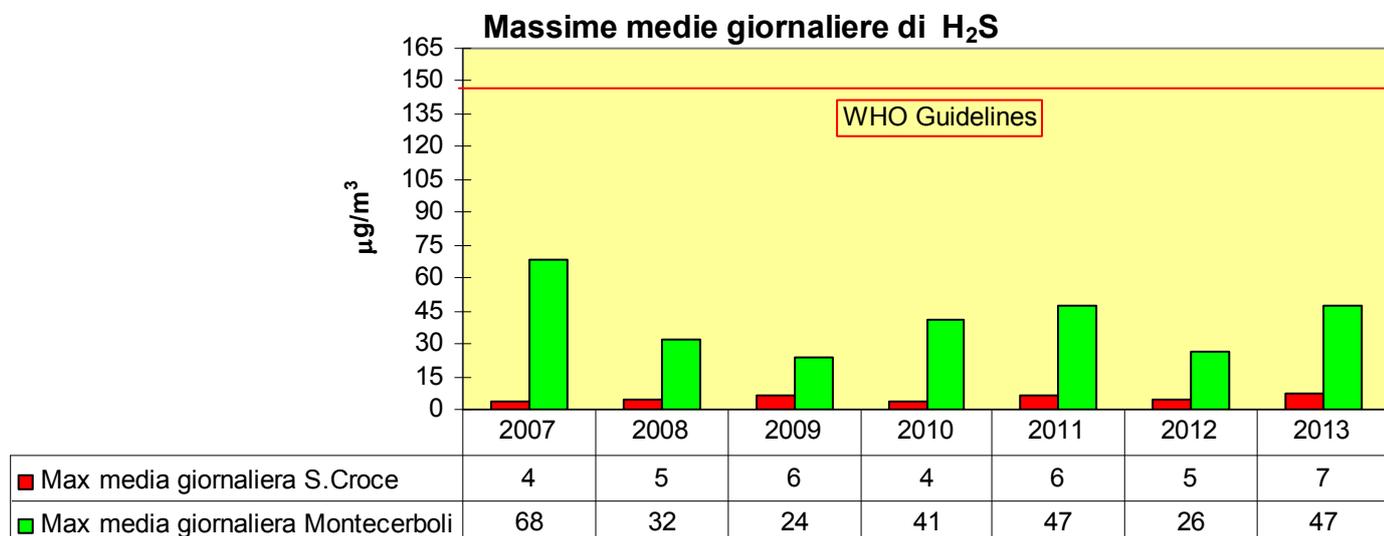


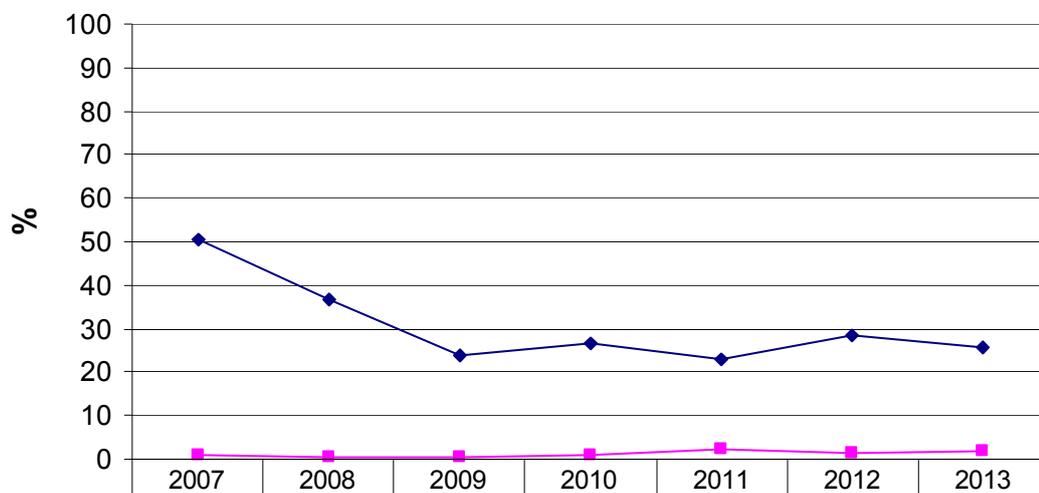
Tabella 4.6.3. Riferimento per l' H₂S indicato dall'OMS-WHO per la soglia olfattiva.

Riferimento WHO Guidelines (1999) come soglia olfattiva in corrispondenza della quale quasi la totalità dei soggetti ha percezione dell'odore (su 30 minuti)	7 µg/m ³
---	---------------------

Un altro riferimento per i valori di H₂S è costituito dalla soglia olfattiva, pari a 7 µg/m³. Tale soglia mette in relazione i valori di acido solfidrico registrati non ad un'eventuale effetto tossicologico ma ad un malessere di tipo odorigeno che viene avvertito dalla popolazione con valori superiori alla soglia. Sono state calcolate le percentuali delle medie orarie (non semiorarie come il valore di riferimento) che nell'arco di ogni anno solare dal 2007 al 2013 sono state superiori alla soglia olfattiva, per valutare l'entità del disagio che la presenza di H₂S ha provocato alla popolazione nell'arco degli ultimi anni.

Grafico 4.6.2.

% dei valori superiori alla soglia olfattiva di 7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$



PI-Montecerboli	50	37	24	27	23	28	26
PI-Santa Croce Coop	0,9	0,5	0,6	0,8	2,1	1,6	1,7

E' evidente dal grafico riportato che:

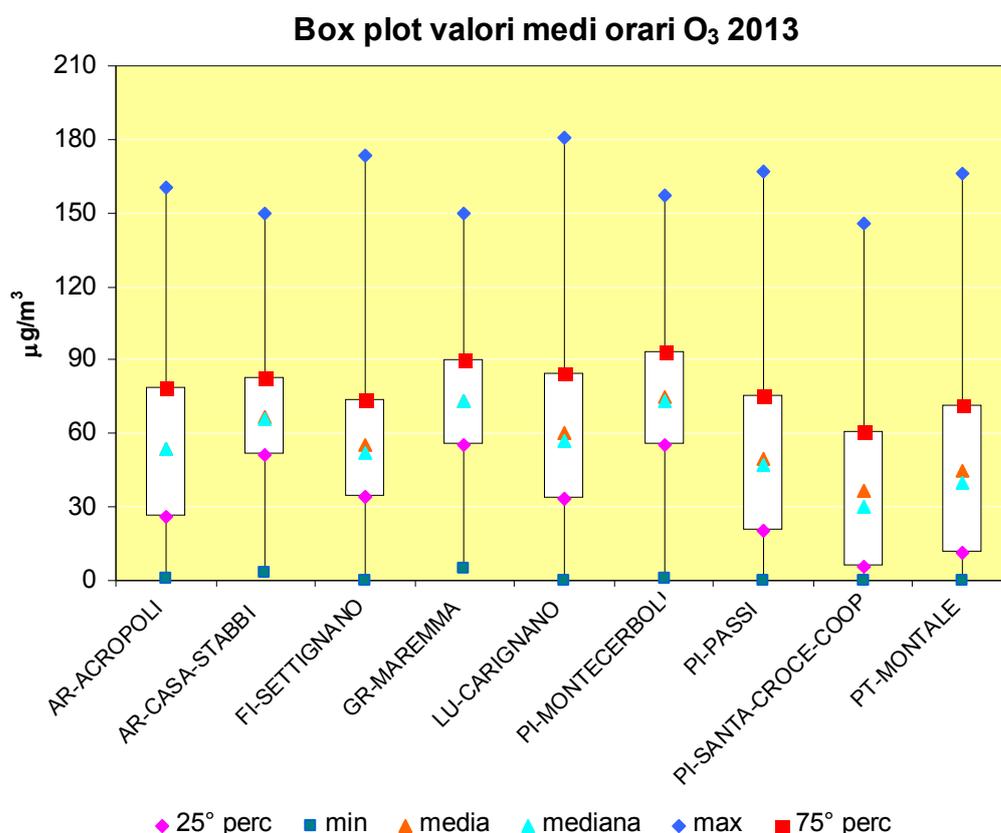
-la zona rappresentata dalla stazione di PI-Santa Croce Coop è stata caratterizzata negli ultimi 7 anni da valori di concentrazioni tali da non provocare un effettivo disagio alla popolazione locale, infatti il periodo di tempo in cui in la popolazione ha mediamente percepito un disagio olfattivo è stato pari all' 1 o al 2%;

-la popolazione della zona rappresentata dalla stazione di PI-Montecerboli è stata sottoposta a dei disagi di tipo olfattivo dal 2007 ad oggi, in quanto la percentuale di tempo in cui si è verificato un disagio olfattivo è stata sempre superiore al 25%.

4.7. O₃

Gli indicatori elaborati sui dati di ozono misurati sono stati confrontati con i parametri indicati dalla normativa (allegati VII e VIII del D.Lgs.155/2010 e s.m.i.):

- valore obiettivo per la protezione della salute umana -N° medie massime giornaliere di 8 ore superiori a 120 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, l'indicatore è dato dalla media dei valori degli ultimi tre anni;
- valore obiettivo per la protezione della vegetazione AOT40 - somma della differenza tra le concentrazioni orarie superiori a 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ e 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ tra maggio e luglio, rilevate ogni giorno tra le 8.00 e le 20.00, l'indicatore è dato dalla media dei valori degli ultimi cinque anni;
- superamenti della soglia di informazione pari alla media oraria di 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- superamenti della soglia di allarme pari alla media oraria di 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.



Nel grafico box plot relativo alle medie orarie di ozono i valori medi orari di ozono sono distribuiti nell'intervallo di concentrazione compreso tra il massimo ed il minimo in modo analogo in tutte le stazioni della rete di monitoraggio dell'ozono. Inoltre la concentrazione media annuale di ozono è molto prossima al valore della mediana per tutte le stazioni di monitoraggio dell'ozono.

Tabella 4.7.1. O₃ - Confronto con il valore obiettivo per la protezione della salute umana . Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale ozono anno 2013

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	N° medie su 8 ore massime giornaliere >120 µg/m ³		Valore obiettivo per la protezione della salute umana
				Anno 2013	Media 2011-2012-2013	
Agglomerato di Firenze	Firenze	FI-Settignano	Suburbana	31	43	25 come media su 3 anni
Zona pianure interne	Montale	PT-Montale	Rurale	15	33	
	Arezzo	AR-Acropoli	Suburbana	17	37*	
Zona pianure costiere	Lucca	LU-Carignano	Suburbana	49	43	
	S.Croce sull'Arno	PI-S. Croce Coop	Suburbana	6	5*	
	Pisa	PI-Passi	Suburbana	32	16	
	Grosseto	GR-Maremma	Rurale	29	26	
Zona collinare montana	Chitignano	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	7	41	
	Pomarance	PI-Montecerboli	Suburbana	52	54	

*elaborato solo come media del 2012 e 2013, valore valido.

La tabella indica che per l'indicatore relativo al valore obiettivo per la protezione della salute umana - massimo 25 superamenti del valore di 120 µg/m³ relativo alla massima giornaliera su 8 ore, calcolata come media degli ultimi 3 anni – si conferma la criticità evidenziata negli anni precedenti, con 7 stazioni su 9 presso le quali il limite non è rispettato. In particolare nelle zone interne della Toscana l'indicatore non viene rispettato nelle stazioni di Firenze, Pistoia, Arezzo e Lucca, inoltre per il primo anno anche la stazione rurale di Grosseto evidenzia criticità.

Tabella 4.7.2. O₃ - Confronto con il valore obiettivo per la protezione della vegetazione. Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale ozono anno 2013.

Zona	Comune	Nome stazione	Tipologia	AOT40 Maggio/Luglio		Valore obiettivo per la protezione della vegetazione (µg/m ³ h)
				Anno 2013	Media 2009-2010-2011-2012-2013	
Agglomerato di Firenze	Firenze	FI-Settignano	Suburbana	16625	22938	18.000 come media su 5 anni
Zona pianure interne	Montale	PT-Montale	Rurale	15494	25352	
	Arezzo	AR-Acropoli	Suburbana	16143	18252*	
Zona pianure costiere	Lucca	LU-Carignano	Suburbana	21769	22187	
	S.Croce sull'Arno	PI-S. Croce Coop	Suburbana	9945	**	
	Pisa	PI-Passi	Suburbana	21766	15871	
	Grosseto	GR-Maremma	Rurale	21548	19254	
Zona collinare montana	Chitignano	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	12420	17784	
	Pomarance	PI-Montecerboli	Suburbana	28865	28371	

* calcolato come media su 4 anni, valido

** non disponibili 3 su 5 anni, non valido

Relativamente al valore obiettivo per la protezione della vegetazione -AOT40 calcolato da maggio/luglio come media degli ultimi 5 anni - il 75% delle stazioni supera il parametro di 18000 µg/m³h che si conferma anche esso difficoltoso da rispettare. In particolare il parametro non è rispettato in nessuna delle stazioni di monitoraggio dell'ozono appartenenti alle zone dell'Agglomerato di Firenze, della Zona delle pianure interne, mentre nella Zona collinare e montana è rispettato in una stazione su due.

Tabella 4.7.3. O₃ - Superamenti delle soglie di allarme e di informazione. Elaborazioni relative alle stazioni di rete regionale ozono anno 2013

SOGLIA DI ALLARME	Riferimento normativo	Casi rilevati	
Concentrazione oraria > 240 µg/m ³	D.Lgs.155/2010	0	
SOGLIA DI INFORMAZIONE	Riferimento normativo	Casi rilevati	
Concentrazione oraria > 180 µg/m ³	D.Lgs.155/2010	LU-Carignano	1

4.7.1. Andamento degli indicatori di O₃ : 2007-2013

Di seguito sono riportati gli andamenti temporali dal 2007 al 2013 dell'indicatore di O₃:
N° superamenti del valore obiettivo per la tutela della salute umana (numero di giorni con superamenti del valore 120 µg/m³ come media su 8 ore massima giornaliera)
AOT40 maggio/luglio, valore obiettivo per la tutela della vegetazione.

Tabella 4.7.1.1. O₃ - Superamenti del valore obiettivo tutela salute umana del numero di giorni con superamenti del valore 120 µg/m³ come media su 8 ore massima giornaliera – Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

Zona	Nome stazione	Tipo stazione	N° di giorni con superamenti del valore 120 µg/m ³ come media su 8 ore massima giornaliera						
			2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Agglomerato di Firenze	FI-Settignano	Suburbana	80	42	54	30	40	59	31
Zona pianure interne	PT-Montale	Rurale	34	55	68	56	51	34	15
	AR-Acropoli		24	17	8	8	*	56	17
Zona pianure costiere	LU-Carignano	Suburbana	71	26	16	29	46	34	49
	PI-S. Croce Coop		-	-	-	-	*	3	6
	PI-Passi	Suburbana	16	19	7	9	12	5	32
	GR-Maremma	Rurale	*	5	5	25	9	41	29
Zona collinare montana	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	21	24	7	2	53	64	7
	PI-Montecerboli	Suburbana	44	16	25	45	36	76	51

* efficienza inferiore al 90 %

Per quanto riguarda il numero di superamenti dei valori obiettivo per la tutela della salute umana:

- per la stazione di FI-Settignano si riscontra costantemente un numero di superamenti maggiore di 25;
- nella stazione di PT-Montale solo nell'ultimo anno il numero dei superamenti è inferiore a 25;
- le stazioni di LU-Carignano, di PI-Montecerboli e di GR-Maremma seppur con andamento altalenante negli anni, negli ultimi anni hanno presentato un costante superamento del limite;
- per le stazioni di AR-Acropoli, di AR-Casa Stabbi e PI- S.Croce Coop si riscontra il rispetto del limite nel 2013;
- presso la stazione di PI-Passi per il primo anno è stato registrato un numero di superamenti superiore a 25.

Grafico 4.7.1.1. O₃ - Superamenti del valore obiettivo tutela salute umana del numero di giorni con superamenti del valore 120 µg/m³ come media su 8 ore massima giornaliera – Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

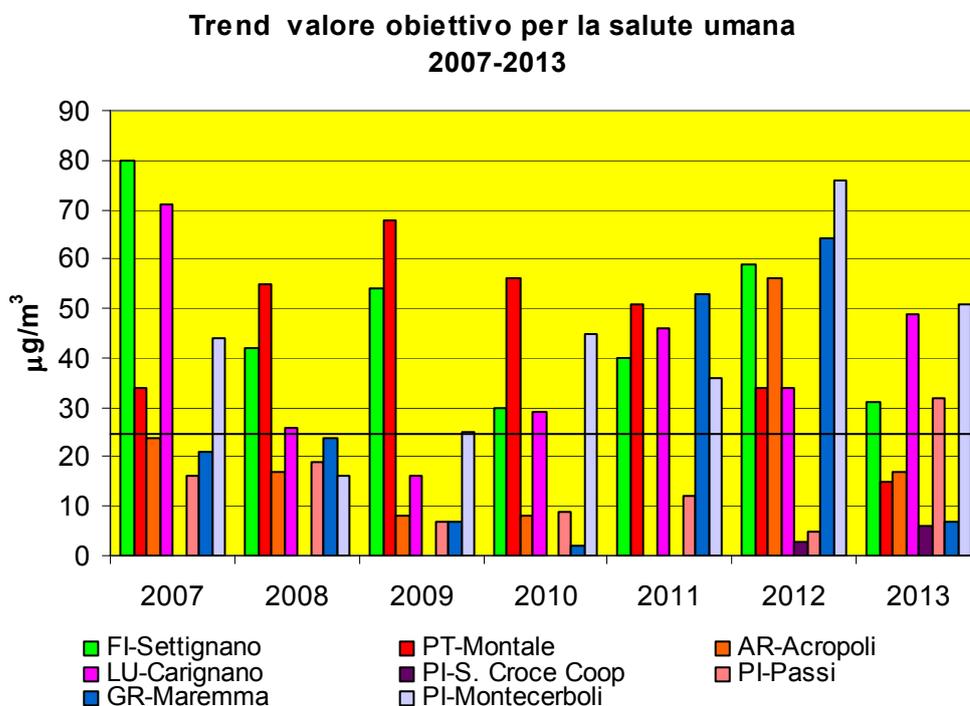


Tabella 4.7.1.2. O₃ – AOT40 obiettivo tutela per la vegetazione. Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

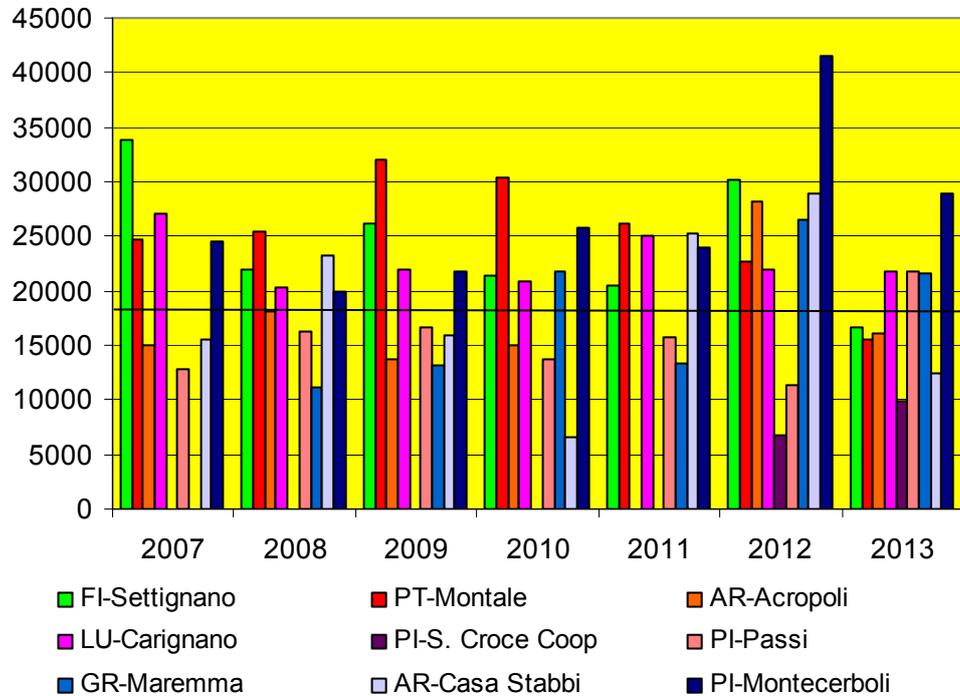
Zona	Nome stazione	Tipo stazione	AOT40 maggio/luglio						
			2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Agglomerato di Firenze	FI-Settignano	Suburbana	33764	21988	26070	21333	20524	30139	16625
	PT-Montale	Rurale	24699	25358	31983	30317	26219	22747	15494
Zona pianure interne	AR-Acropoli		14922	18133	13697	15080	-	28086	16143
	LU-Carignano	Suburbana	27027	20366	21862	20940	25024	21342	21769
Zona pianure costiere	PI-S. Croce Coop		-	-	-	-	-	6718	9945
	PI-Passi	Suburbana	12840	16371	16664	13742	15802	11380	21766
	GR-Maremma	Rurale	-	11208	13095	21851	13273	26503	21548
Zona collinare montana	AR-Casa Stabbi	Rurale fondo	15537	23223	15861	6495	25241	28904	12420
	PI-Montecerboli	Suburbana	24491	20024	21802	25744	24011	41433	28865

* efficienza inferiore al 90 %

I valori registrati nel 2013 sono meno critici degli anni precedenti, ma data la caratteristica di questo indicatore che è la dipendenza dalle condizioni meteorologiche dei mesi più caldi, in particolare dalla temperatura, la criticità di questo indicatore è molto variabile di anno in anno.

Grafico 4.7.1.2.O3 - AOT40 obiettivo tutela per la vegetazione. Andamenti 2007-2013 per le stazioni di rete regionale.

**Trend valore obiettivo per la salute della vegetazione
2007-2013**



5. CAMPAGNE DI MONITORAGGIO DISCONTINUE

Le campagne di monitoraggio del *benzene* ed alcuni suoi derivati e del *benzo(a)pirene* sono state gestite nel corso del 2013 dal Settore CRTQA - *Centro Regionale per la Tutela della Qualità dell'Aria* di ARPAT, con il supporto del Dipartimento di Firenze, in particolare per il campionamento del benzene, e del Settore Laboratorio dell'Area Vasta Centro per l'analisi dei campioni prelevati.

Nell'arco del 2013 i campionamenti di benzene e di *benzo(a)pirene* sono stati effettuati presso due postazioni situate entrambe nel territorio dell'Agglomerato Fiorentino. I siti di campionamento si trovano in due zone urbane del comune di Firenze, in prossimità di due stazioni fisse della rete regionale di monitoraggio di qualità dell'aria: il primo sito è collocato presso la stazione di via Bassi ed è un sito di tipo fondo, il secondo sito è collocato presso la stazione di viale Gramsci ed è un sito di tipo traffico.

Figura 5.1. Siti di monitoraggio di benzene e idrocarburi policiclici aromatici (IPA)



5.1. Benzene e derivati (BTEX)

Il campionamento è stato effettuato mediante campionatori passivi di tipo radiello; l'analisi è stata effettuata per gas cromatografia con rilevatore a ionizzazione di fiamma (GC-FID) secondo il metodo UNI EN 14662-4:2005. Dal 2014 il monitoraggio verrà effettuato con analizzatori in continuo installati all'interno delle stazioni, questo permetterà di avere i dati del monitoraggio in tempo reale, con una copertura temporale più ampia e secondo un metodo di campionamento e analisi conforme a quanto previsto dal D.lgs. 155/10.

In tabella 5.1.1 si riporta il prospetto dei giorni di campionamento per ogni mese delle campagne di indagine svolte nel 2013.

Tabella 5.1.1 Campionamenti di benzene - anno 2013

monitoraggio BTEX copertura temporale in giorni		
Mese	Sito URBANO - FONDO Via Bassi	Sito URBANO - TRAFFICO Viale Gramsci
Gennaio	0	0
Febbraio	0	0
Marzo	20	7
Aprile	21	14
Maggio	28	28
Giugno	22	22
Luglio	14	14
Agosto	22	22
Settembre	17	17
Ottobre	20	20
Novembre	24	24
Dicembre	17	17
Anno 2013	205 (copertura 56%)	185 (copertura 51%)

I dati restituiti dalle campagne di indagine soddisfano i criteri previsti dall'allegato 1 del D.Lgs 155/2010 per il periodo minimo di copertura nell'arco dell'anno (minimo 35%), la distribuzione nell'arco dell'anno invece non risulta del tutto omogenea, in quanto per entrambe le stazioni non sono disponibili campionamenti nei mesi di gennaio e febbraio, a causa di un problema allo strumento utilizzato in laboratorio per l'analisi dei campioni.

5.1.2. Elaborazione indicatori e confronto con i limiti normativi

Sebbene il metodo di campionamento utilizzato nelle campagne non sia tra quelli previsti dalla normativa, gli indicatori, elaborati sui dati ottenuti dalle campagne di indagine, sono stati confrontati con il valore limite di legge per il Benzene (allegato XI D.Lgs.155/2010 e s.m.i.), che è espresso come media annuale.

Tabella 5.1.2.1. Benzene anno 2013. Elaborazione degli indicatori

Zona	Nome stazione	Tipologia	Media annuale 2013 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Agglomerato Firenze	Fi-Bassi	Urbana Fondo	2.3	5
	Fi-Gramsci	Urbana Traffico	4.9	

Il limite normativo è stato rispettato sia nel sito di fondo di via Bassi, dove la media annuale è pari al 44% del limite di riferimento, che nel sito di traffico di via Gramsci dove la media annuale è prossima al valore limite (98%). E' opportuno ricordare che la mancanza dei dati relativi al monitoraggio dei mesi di gennaio e febbraio, nei quali generalmente si registrano valori elevati, rende i valori delle medie annue calcolate per il 2013 non perfettamente idonei al confronto con il valore di riferimento e probabilmente leggermente sottostimate.

5.1.3. Andamento degli indicatori periodo 2007-2013.

Di seguito sono riportati per il sito di via Bassi gli andamenti temporali delle medie annuali di benzene dal 2007 al 2013, mentre per il sito di viale Gramsci sono riportate le medie dal 2011, anno di inizio del monitoraggio dei BTEX nel sito.

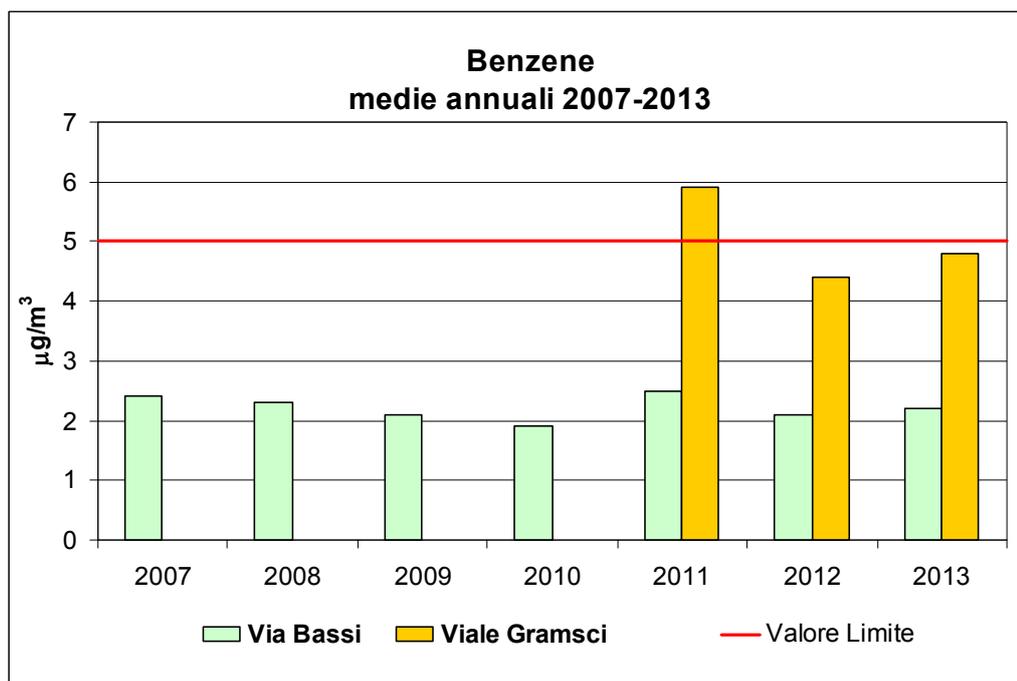
Tabella 5.1.3.1. Benzene. Andamenti 2007-2013

Zona	Nome stazione	Tipo stazione	Concentrazioni medie annue ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)						
			Valore Limite $5\mu\text{g}/\text{m}^3$						
			2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Agglomerato Firenze	FI-Bassi	Urbana Fondo	2,4	2,3	2,1	1,9	2,5	2,1	2,3
	FI-Gramsci	Urbana Traffico	-	-	-	-	5,9	4,4	4,9

Si può notare che per il sito urbano di fondo le medie degli ultimi sette anni si sono sempre mantenute sotto il 50% del limite di riferimento, in vigore dal 2010, che risulta pertanto sempre rispettato.

Per il sito di traffico invece nel 2011, primo anno di indagine, la media registrata è stata superiore al valore limite del 18%, mentre nel 2012 e nel 2013 il limite è stato rispettato.

Grafico 5.1.3.1 Benzene. Andamenti 2007-2013



Come si vede dal grafico per il benzene non si identifica nel periodo preso in esame un trend nei livelli di concentrazione medie. In entrambi i siti gli andamenti temporali sono simili, è quindi probabile che le variazioni riscontrate per i diversi anni siano prevalentemente dovute alle differenze meteorologiche verificatesi nei diversi anni di monitoraggio, piuttosto che a variazioni di rilievo nelle sorgenti emmissive.

5.1.4. Variazioni mensili delle concentrazioni medie di benzene in ambito urbano

Si analizzano di seguito gli andamenti delle medie mensili del benzene nell'arco del 2013, ponendoli a confronto con il 2012.

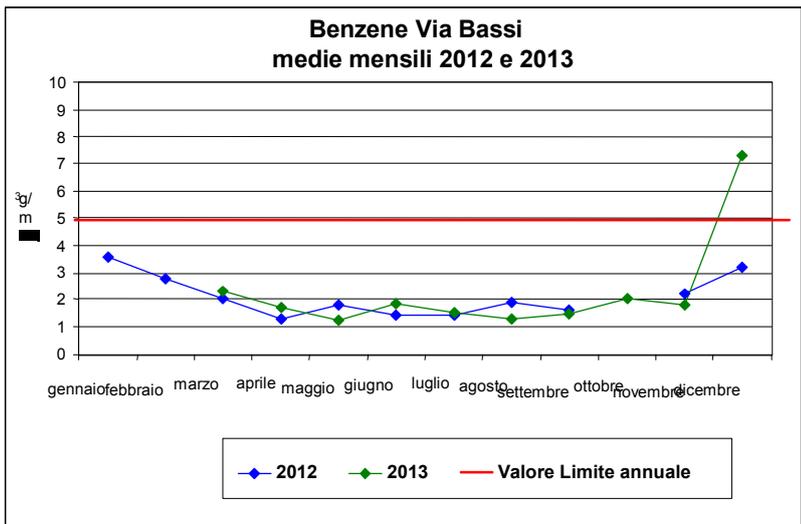
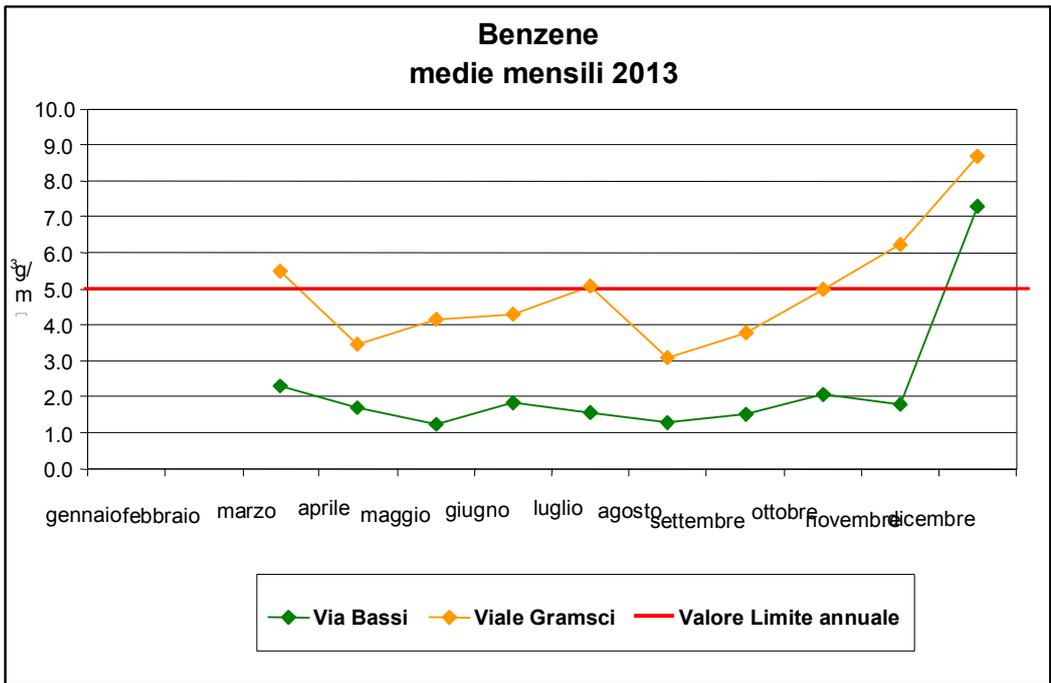
Tabella 5.1.4.1. Benzene. Medie mensili 2013 e 2012

mese	Benzene medie mensili ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	2013		2012	
	Bassi (UF)	Gramsci (UT)	Bassi (UF)	Gramsci (UT)
gennaio	n.d.	n.d.	3,6	7,3
febbraio	n.d.	n.d.	2,8	4,7
marzo	2.3	5.5	2,0	4,4
aprile	1.7	3.4	1,3	4,4
maggio	1.2	4.1	1,8	3,8
giugno	1.8	4.3	1,4	2,6
luglio	1.5	5.1	1,4	3,6
agosto	1.3	3.1	1,9	3,4
settembre	1.5	3.8	1,6	3,1
ottobre	2.1	5.0	n.d.	5,7
novembre	1.8	6.2	2,2	6,2
dicembre	7.3	8.7	3,2	5,5
Max	7.3	8.7	3,6	7,3
Min	1.2	3.1	1,3	2,6

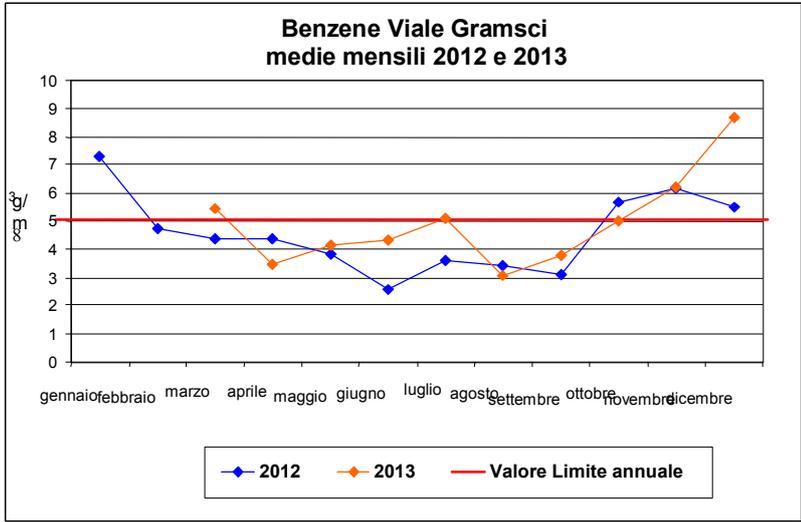
n.d.: dato non disponibile

Gli andamenti delle concentrazioni medie mensili sono simili per i due siti, con i valori più elevati registrati nel periodo invernale ed i minimi nei mesi più caldi. Per entrambi i siti la il valore della media mensile più elevato del 2013 è stato registrato a dicembre, mentre i valori minimi si sono registrati a maggio in via Bassi e ad agosto nel sito di viale Gramsci. E' interessante notare come nel 2013 il valore registrato nel mese di dicembre sia molto elevato, rispetto alle altre medie mensili invernali, come si vede anche dal confronto con i dati del 2012. Il picco di concentrazione atmosferica di benzene registrato nel mese di dicembre è stato causato dalle particolari condizioni meteo che si sono instaurate, infatti, per un periodo di circa 25 giorni consecutivi, si sono verificate condizioni di alta stabilità atmosferica e basso strato di rimescolamento, che hanno favorito l'accumulo non solo del benzene ma anche di tutti gli altri inquinanti con l'eccezione dell'ozono.

Grafico 5.1.4.1. Andamento mensile del benzene. Anno 2013



Via Bassi Andamento mensile anni 2012 e 2013



Viale Gramsci Andamento mensile anni 2012 e 2013

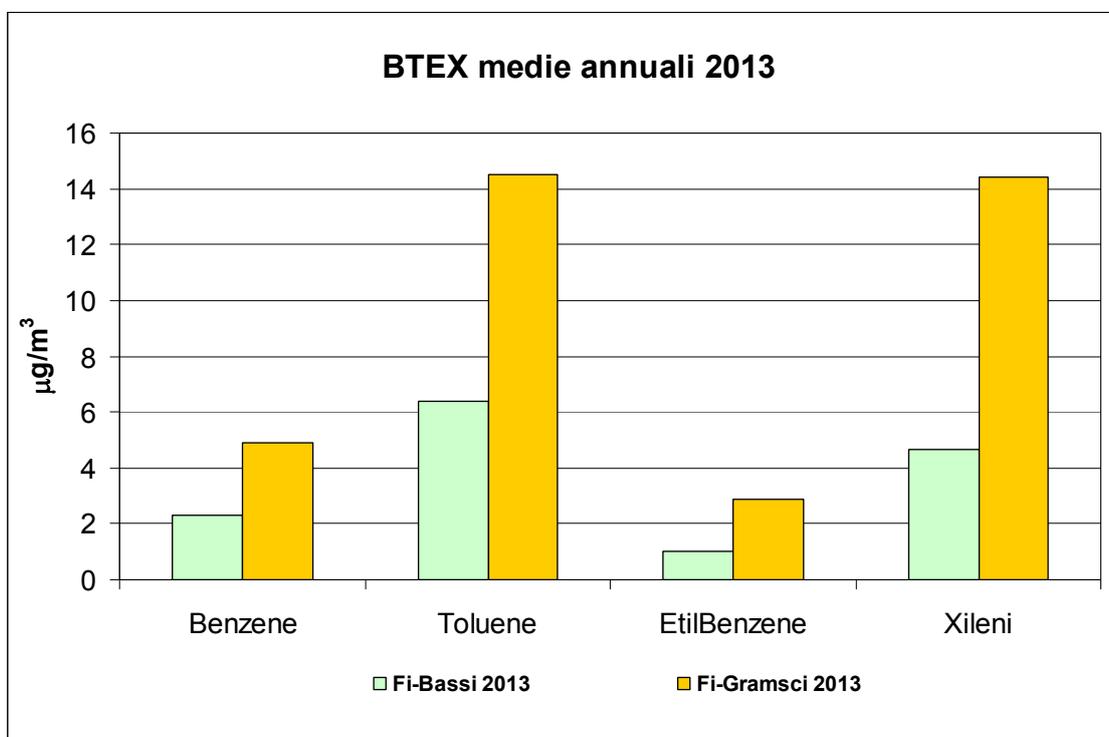
5.1.5. Derivati del benzene

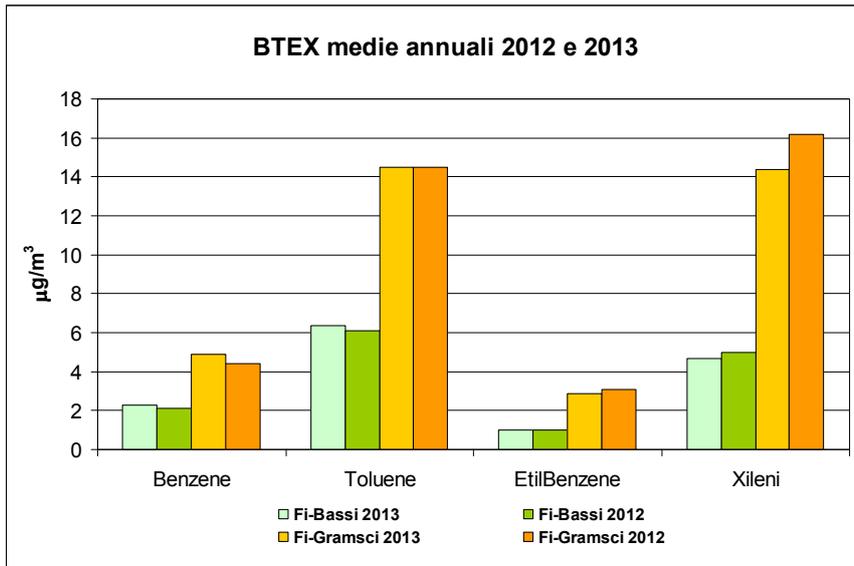
Si riportano in tabella ed in grafico i valori medi annuali dei derivati che sono stati campionati ed analizzati simultaneamente al benzene : toluene, etilbenzene, xileni.

Tabella 5.1 .5.1. Medie annuali di benzene e derivati. Anno 2013

Stazione	Tipologia	Media annuale 2013 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
		Benzene	Toluene	EtilBenzene	Xileni
Fi-Bassi	Urbana Fondo	2.3	6.4	1.0	4.7
Fi-Gramsci	Urbana Traffico	4.9	14.5	2.9	14.4

Grafico 5.1.5.1. Medie annuali di benzene e derivati. Anno 2013





Per il toluene analogamente agli altri derivati del benzene, non sono in vigore dei limiti di legge. Per questo composto possiamo però prendere come riferimento i valori che l'OMS indica come concentrazioni al di sopra della quale si possono riscontrare effetti sulla salute della popolazione non professionalmente esposta.

Tabella 5.1.5.2. Riferimenti per il toluene indicati dall'OMS-WHO per la salute della popolazione non esposta professionalmente.

Riferimenti WHO Guidelines :concentrazioni al di sopra della quale si possono riscontrare effetti sulla salute della popolazione non professionalmente esposta	260 µg/m ³ come media settimanale
	1000 µg/m ³ come media di 30 minuti

Dall'esame delle medie annuali ed delle medie mensili riportate di seguito, si può notare che i livelli di toluene sono bel al di sotto dei valori segnalati dall'OMS.

5.1.5.1. Variazioni mensili delle concentrazioni medie di benzene e derivati.

Si riportano in tabella ed in grafico i valori delle concentrazioni medie mensili registrate presso i due siti di indagine.

Tabella 5.1.5.1.1. Andamento mensile dei BTEX. Anno 2013.

	Sito di Via Bassi URBANO FONDO Valori medi mensili ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)				Sito di Viale Gramsci URBANO TRAFFICO Valori medi mensili ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)			
	Benzene	Toluene	EtilBenzene	Xileni	Benzene	Toluene	EtilBenzene	Xileni
gennaio	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
febbraio	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
marzo	2.3	5.1	0.9	3.9	5.5	13.3	2.6	12.7
aprile	1.7	5.6	1.0	4.8	3.4	13.7	3.1	15.9
maggio	1.2	4.5	0.8	3.5	4.1	14.0	2.6	11.7
giugno	1.8	6.4	0.8	3.7	4.3	12.2	2.7	13.2
luglio	1.5	5.0	0.7	3.5	5.1	15.9	2.8	13.7
agosto	1.3	3.3	0.6	2.7	3.1	6.9	1.8	8.9
settembre	1.5	6.0	1.0	5.7	3.8	14.9	3.0	14.4
ottobre	2.1	7.5	1.1	4.7	5.0	17.4	3.2	15.5
novembre	1.8	4.2	0.7	2.8	6.2	15.5	3.1	16.9
dicembre	7.3	16.2	2.3	11.4	8.7	21.0	4.0	21.3

Grafico 5.1.5.1.1. Andamento mensile BTEX nel sito UF di via Bassi. Anno 2013.

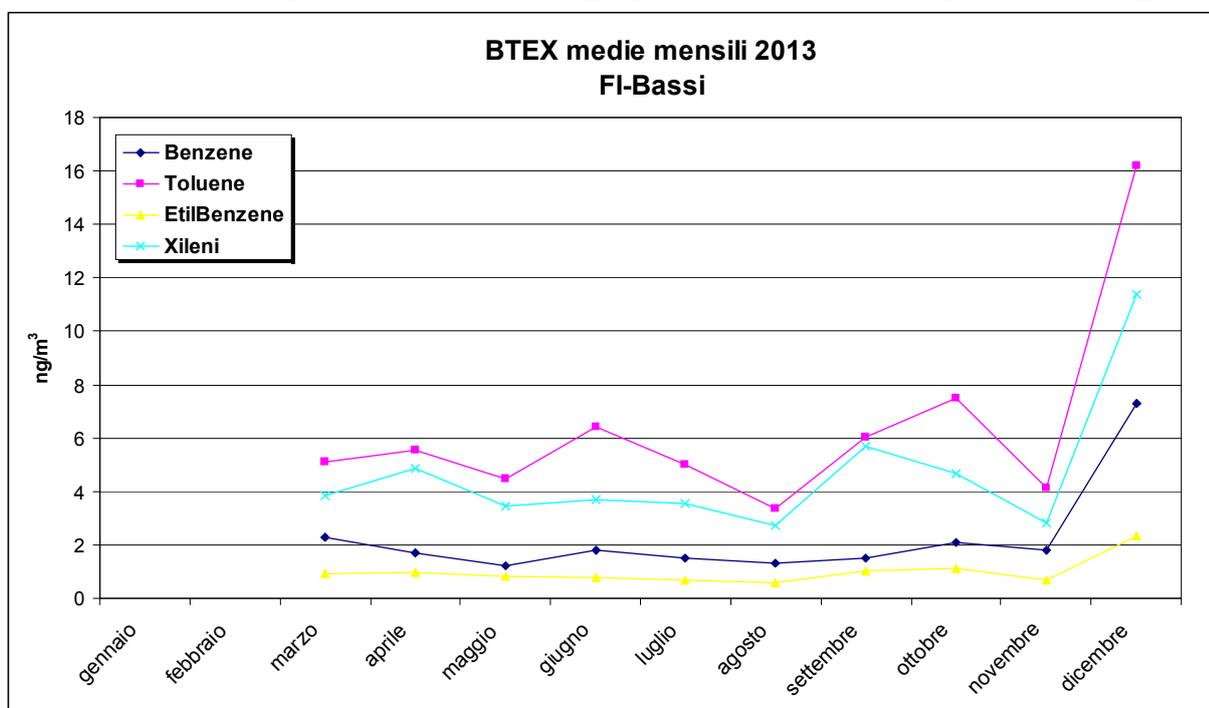
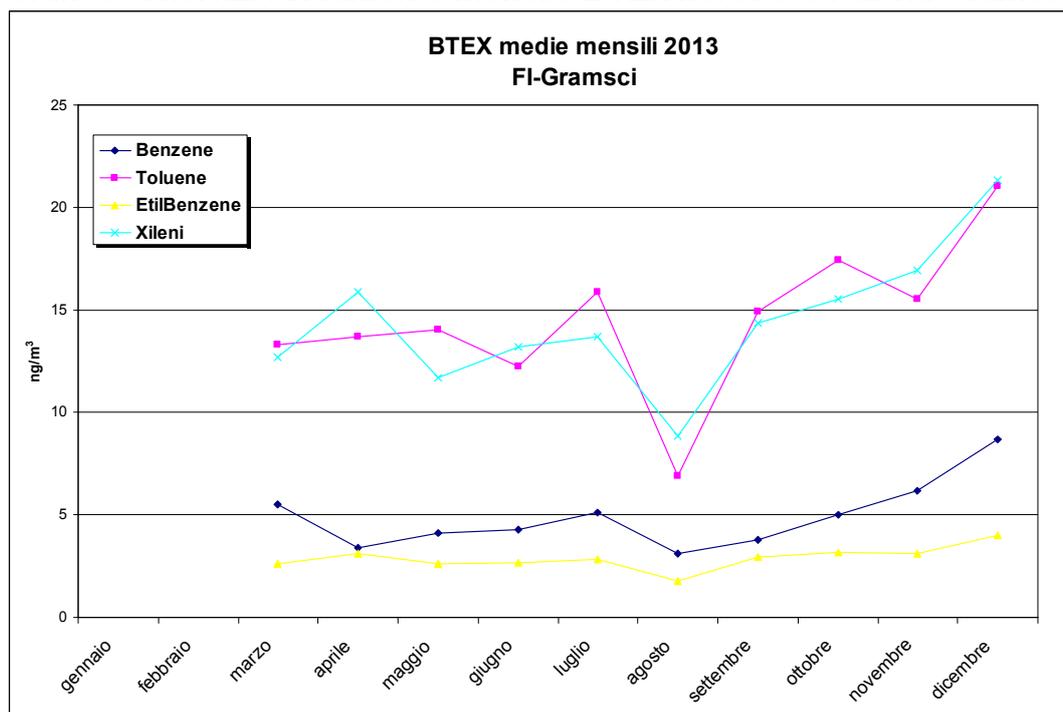


Grafico 5.1.5.1.2. Andamento mensile BTEX nel sito UT di via Gramsci. Anno 2013.



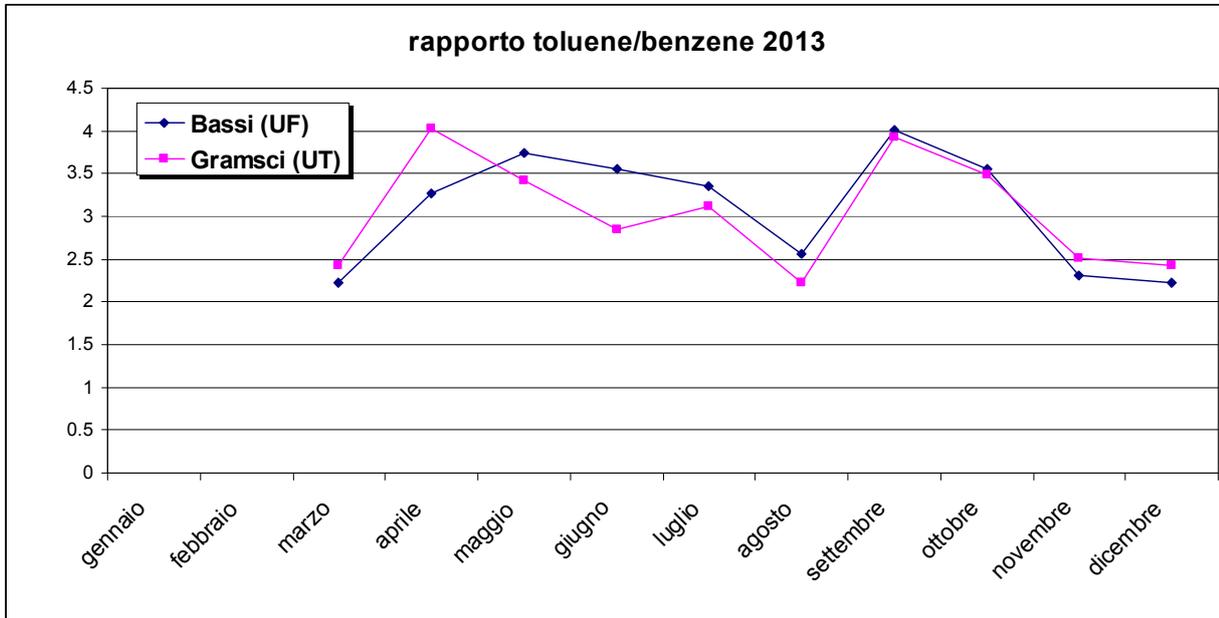
Andando ad analizzare il rapporto tra concentrazioni medie di Toluene e di benzene, registrate in entrambi i siti urbani, fondo di via Bassi e traffico di via Gramsci sono stati ottenuti i seguenti risultati:

Tabella 5.1.5.1.3. Rapporto medio tra toluene e benzene, stazione di Via Bassi (UF) e di via Gramsci (UT). Anno 2013.

	Rapporto Toluene/Benzene	
	Via Bassi (UF)	Via Gramsci (UT)
gennaio	-	-
febbraio	-	-
marzo	2.2	2.4
aprile	3.3	4.0
maggio	3.7	3.4
giugno	3.6	2.8
luglio	3.4	3.1
agosto	2.6	2.2
settembre	4.0	3.9
ottobre	3.6	3.5
novembre	2.3	2.5
dicembre	2.2	2.4
Min	2.2	2.2
Max	4.0	4.0
Anno 2013	2.8	2.9

Il rapporto tra le concentrazioni medie mensili dei due composti varia nell'intervallo tra 2.2 e 4.0 sia per il sito di fondo che per il sito di traffico, mentre il rapporto tra le medie annuali è superiore per il sito di traffico del 3% rispetto al rapporto registrato in via Bassi.

Grafico 5.1.5.1.3. Rapporto medio tra toluene e benzene, stazione di Via Bassi (UF) e di via Gramsci (UT). Anno 2013.



5.2. Benzo(a)pirene

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

I due siti di monitoraggio sono stati quindi attrezzati per il prelievo di campioni di polveri, PM₁₀, che in seguito al campionamento vengono trasferiti in laboratorio per la determinazione del benzo(a)pirene, in dettaglio:

-Nel sito di via Bassi è stato installato a dicembre 2012, di fianco alla stazione di monitoraggio di FI-Bassi, un campionatore automatico modello Tecora Skypost con testa PM₁₀, che campiona su membrane in fibra di quarzo, raccolte mediante un campionatore sequenziale;

-Nel sito di via Gramsci, vengono utilizzati filtri in fibra di vetro campionati con un campionatore sequenziale automatico modello FAI Swam Dual Channel con testa PM₁₀, installato all'interno della stazione di monitoraggio di FI-Gramsci.

-Le analisi chimiche per la determinazione degli IPA sono state condotte presso il laboratorio ARPAT di AVC, dall'Unità Operativa di Chimica II, con sede a Firenze.

Per entrambe le serie di campioni è stato utilizzato il metodo UNI EN 15549:2008 tecnica associata: gascromatografia con spettrometro di massa.

In tabella 5.2.1 si riporta il prospetto dei giorni di campionamento delle campagne di indagine svolte nel 2013.

Tabella 5.2.1 Campionamenti di IPA - anno 2013

monitoraggio IPA copertura temporale in giorni		
Mese	Sito URBANO - FONDO Via Bassi	Sito URBANO - TRAFFICO Viale Gramsci
Gennaio	26	29
Febbraio	15	28
Marzo	13	15
Aprile	17	25
Maggio	16	31
Giugno	8	30
Luglio	10	15
Agosto	28	31
Settembre	28	30
Ottobre		17
Novembre	21	27
Dicembre	31	27
Anno 2013	213 (copertura 58%)	305 (copertura 84%)

I dati restituiti dalle campagne di indagine soddisfano i criteri previsti dall'allegato 1 del D.Lgs 155/2010 per il periodo minimo di copertura delle campagne di indagine nell'arco dell'anno (minimo 33%).

5.2.2. Elaborazione indicatori e confronto con i limiti normativi

I risultati ottenuti dai dati delle campagne di indagine sono stati confrontati con valore obiettivo per il benzo(a)pirene che corrisponde alla media annuale, (Allegato XIII D.Lgs.155/2010 e s.m.i.).

Tabella 5.2.2.1 Benzo(a)pirene anno 2013. Elaborazione degli indicatori

Zona	Nome stazione	Tipologia	Media annuale 2013 (ng/m ³)	Valore obiettivo (ng/m ³)
Agglomerato Firenze	Fi-Bassi	Urbana Fondo	0.30	1.0
	Fi-Gramsci	Urbana Traffico	0.44	

In entrambi i siti di monitoraggio il valore della media è ben inferiore al valore obiettivo.

5.2.3. Andamento degli indicatori di benzo(a)pirene: 2007-2013.

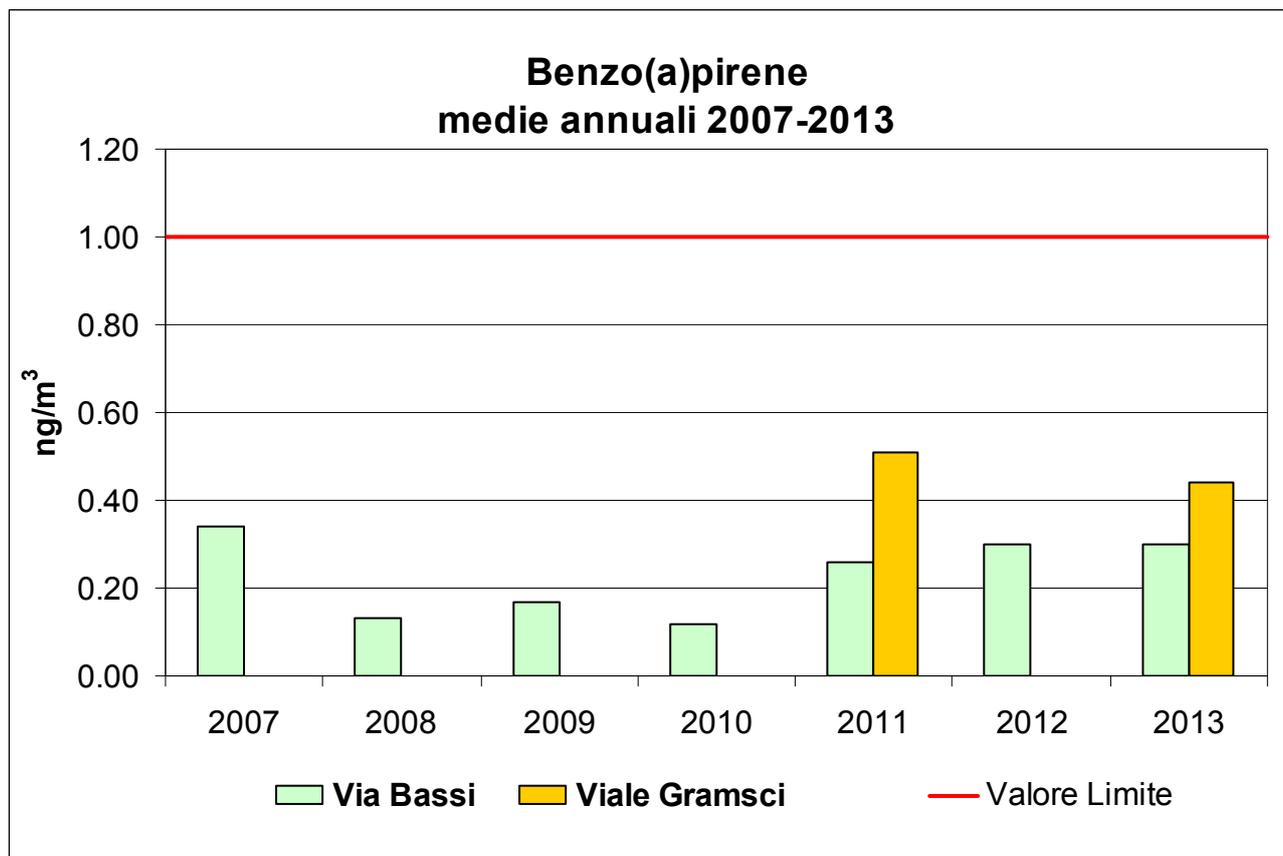
Di seguito sono riportati per il sito di Via Bassi gli andamenti temporali delle medie annuali di benzo(a)pirene dal 2007 al 2013, mentre per il sito di Viale Gramsci sono disponibili solo le medie del 2011 e del 2013, non sarà pertanto possibile definire un trend.

Tabella 5.2.3.2 Benzo(a)pirene. Andamenti 2007-2013

Zona	Nome stazione	Tipo stazione	Concentrazioni medie annue (ng/m ³)						
			Valore Obiettivo 1.0 ng/m ³						
			2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013
Agglomerato Firenze	FI-Bassi	Urbana Fondo	0.34	0.13	0.17	0.12	0.26	0.30	0.30
	FI-Gramsci	Urbana Traffico					0.51		0.44

Si può notare che sia per il sito urbano di fondo che per il sito di traffico urbano le medie degli ultimi anni si sono sempre mantenute nettamente al di sotto del valore obiettivo in vigore. Il trend di FI-Bassi risulta tendenzialmente stazionario, anche se negli ultimi tre anni i valori si sono assestati su livelli leggermente più alti rispetto al triennio precedente.

Grafico 5.2.3.1 Benzo(a)pirene. Andamenti 2007-2013



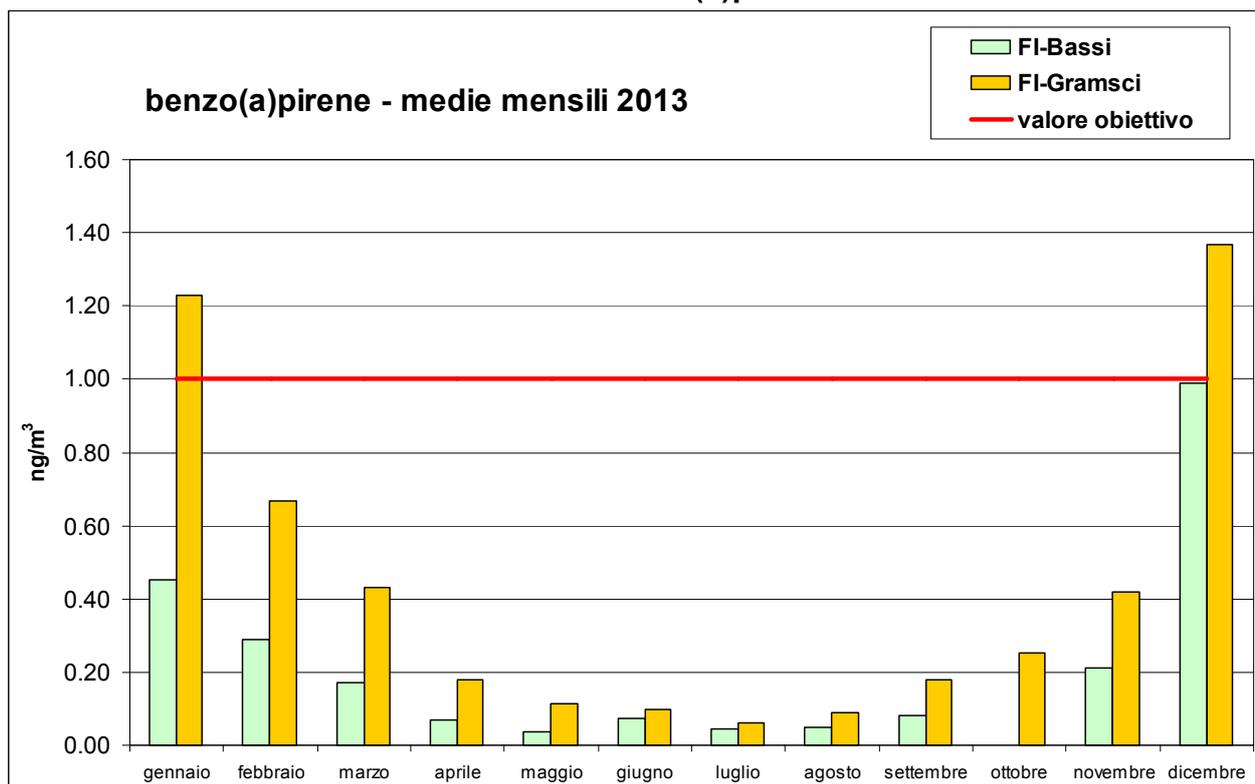
5.2.4. Variazioni mensili delle concentrazioni medie di benzo(a)pirene in ambito urbano

Vediamo di seguito l'andamento mensile per il 2013 delle concentrazioni di benzo(a)pirene.

Tabella 5.2.4.1 Benzo(a)pirene. Medie mensili 2013

mese	Benzo(a)pirene medie mensili 2013 (ng/m³)	
	FI-Bassi (UF)	FI-Gramsci (UT)
gennaio	0,45	1,23
febbraio	0,29	0,67
marzo	0,17	0,43
aprile	0,07	0,18
maggio	0,04	0,11
giugno	0,07	0,10
luglio	0,04	0,06
agosto	0,05	0,09
settembre	0,08	0,18
ottobre		0,25
novembre	0,21	0,42
dicembre	0,99	1,37

Grafico 5.2.4.1 Andamento mensile del benzo(a)pirene. Anno 2013

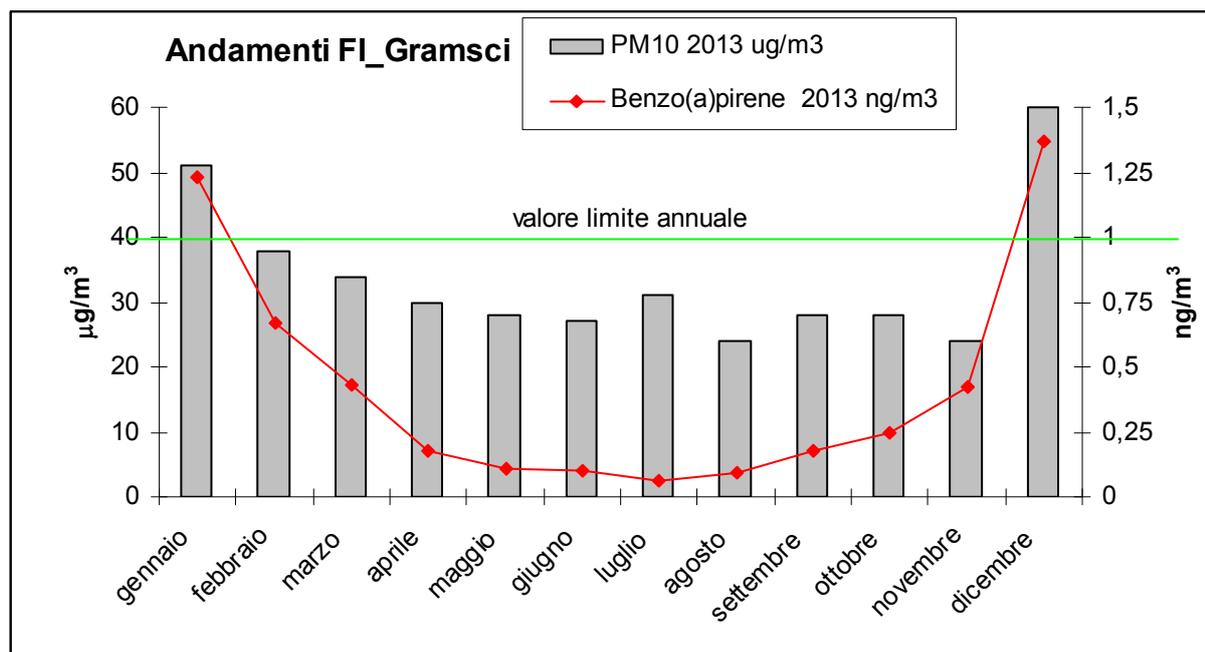
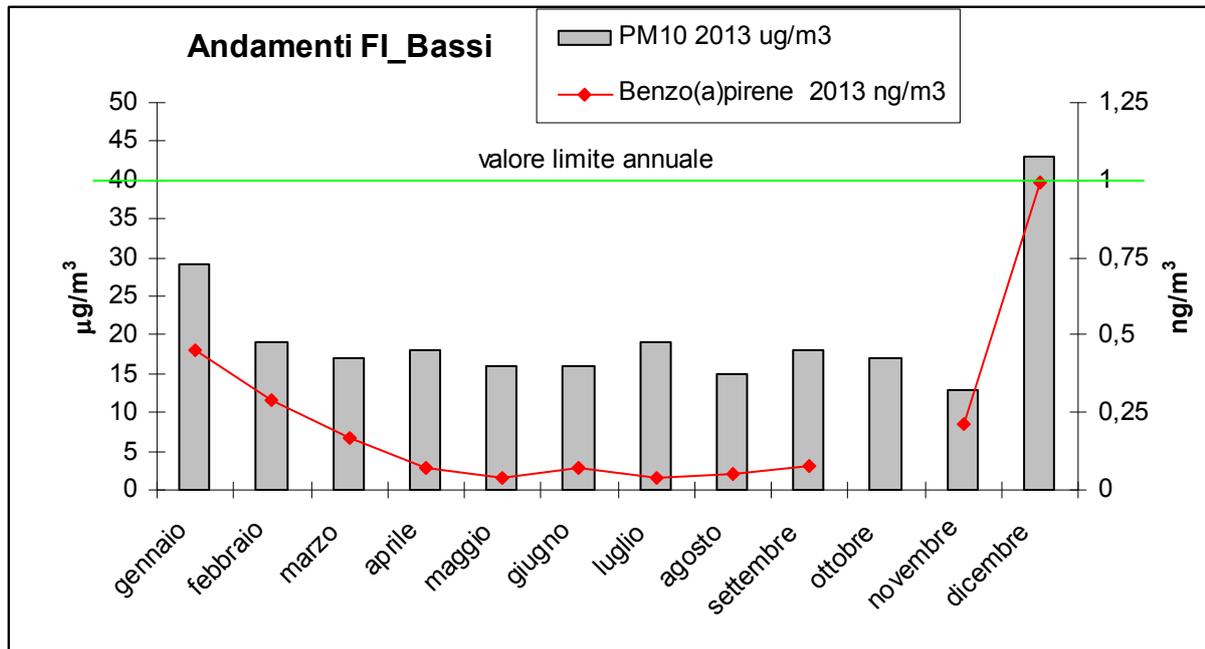


Gli andamenti delle concentrazioni medie mensili sono simili per i due siti, con valori però molto più elevati per il sito di traffico, soprattutto per il periodo invernale. L'andamento è quello caratteristico anche di polveri e ossidi di azoto, con valori più alti nel periodo invernale ed i minimi nei mesi più caldi. Per il sito di fondo, come la media annuale, anche tutti i valori mensili sono inferiori al valore obiettivo, benché la media di dicembre si avvicini molto al limite (0.91 ng/m^3). Il sito di traffico mostra concentrazioni mediamente più elevate e per i mesi di gennaio e dicembre 2013 la media risulta superiore al valore obiettivo, che comunque ricordiamo si riferisce alla media annuale ed è indicato nel grafico solo come termine di paragone indicativo.

La variazione dei livelli di concentrazione tra inverno ed estate è molto più marcata per il sito di traffico, anche se per il mese di dicembre si evidenzia una concentrazione mensile molto elevata anche per il sito di fondo.

I seguenti grafici confrontano gli andamenti stagionali del BaP e del PM10.

Grafico 5.2.4.2 Andamento mensile benzo(a)pirene e PM10. Anno 2013



L'andamento stagionale del benzo(a)pirene e delle PM10, su cui viene campionato è simile.

5.2.5. Confronto tra benzo(a)pirene e gli altri IPA

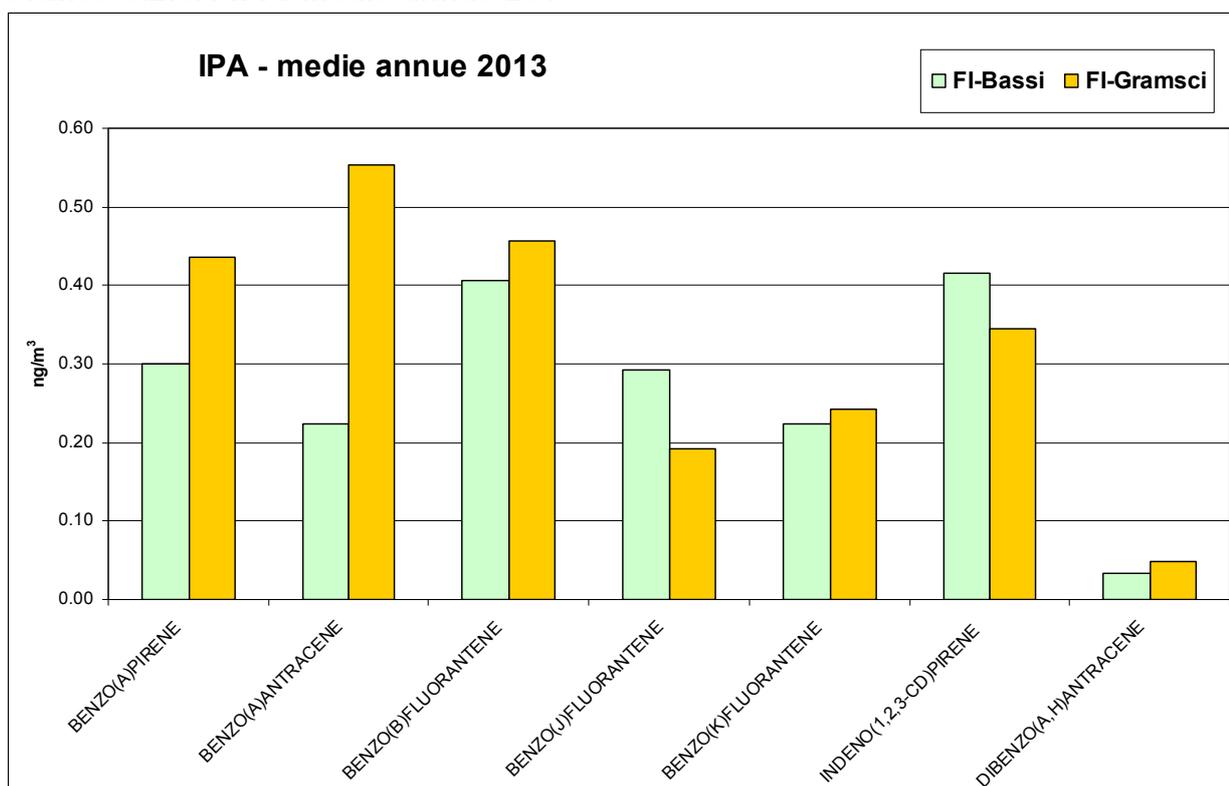
L'articolo 6 del D.Lgs 155/2010 prevede che venga definita una rete nazionale dove monitorare oltre al benzo(a)pirene, anche altri 6 IPA di rilevanza tossicologica (benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(j)fluorantene, benzo(k)fluorantene, indeno(1,2,3-cd)pirene e dibenzo(a,h)antracene, con Decreto Ministeriale del 29/11/12 è stata istituita questa rete nazionale di cui fa parte anche il sito di FI-Bassi. La misurazione viene richiesta al fine di verificare la costanza dei rapporti nel tempo e nello spazio tra il benzo(a)pirene e gli altri idrocarburi policiclici aromatici di rilevanza tossicologica.

Dal 2013 sono state quindi determinati tutti e sette gli IPA richiesti dal D.Lgs. 155/10, non solo per la stazione di Bassi, ma anche per il sito di Gramsci.

Tabella 5.2.5.1

IPA	media annua 2013 ng/m ³		Rapporto tra benzo(a)pirene e gli altri IPA	
	FI-Bassi	FI-Gramsci	FI-Bassi	FI-Gramsci
benzo(a)pirene	0.30	0.44		
benzo(a)antracene	0.22	0.55	0.75	1.27
benzo(b)fluorantene	0.41	0.46	1.35	1.05
benzo(j)fluorantene	0.29	0.19	0.97	0.44
benzo(k)fluorantene	0.22	0.24	0.75	0.56
indeno(1,2,3-cd)pirene	0.42	0.35	1.38	0.79
dibenzo(a,h)antracene	0.03	0.05	0.11	0.11

Grafico 5.2.5.1 IPA. Medie annue 2013



Come si vede dal grafico precedente e dai valori riportati in tabella il rapporto tra il benzo(a)pirene e gli altri IPA non è lo stesso nei due siti di monitoraggio, sembra quindi che il sito di fondo produca un impronta diversa dal sito di traffico.

6. CONCLUSIONI

Le conclusioni si riferiscono esclusivamente all'analisi degli andamenti dei parametri monitorati nelle stazioni della rete regionale di monitoraggio della qualità dell'aria ma non riportano valutazioni sulle eventuali cause della generale diminuzione dei valori degli indicatori elaborati poichè non è stato possibile valutare in parallelo le condizioni meteorologiche del 2013, in quanto non sono disponibili per ARPAT dati meteo in stazione idonee nelle vicinanze delle stazioni della rete regionale di monitoraggio della qualità dell'aria.

6.1. PM10

L'analisi delle elaborazioni relative ai valori di concentrazione di PM10 registrati presso le stazioni di rete regionale nel 2013 indicano che:

- il valore limite di 35 superamenti annuali della media giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è stato rispettato nella maggior parte delle stazioni di rete regionale. Il non rispetto si è verificato soltanto in 3 stazioni urbane di traffico (50% del totale) dei comuni di Firenze e di Prato e nella stazione di fondo rurale della zona Prato Pistoia;
- il valore limite di $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ relativo alla media annuale è stato invece rispettato in tutte le zone della regione e nell'agglomerato di Firenze, sia nelle stazioni di fondo che nelle stazioni di traffico;
- in tutto il territorio regionale è stata riscontrata una generalizzata riduzione del numero di superamenti della soglia giornaliera di $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ per le PM10, infatti nel 2013 solo in quattro stazioni è stato superato tale limite, sei nel 2012, e dieci nel 2011;
- le concentrazioni medie di PM10 sono diminuite in modo costante nell'ultimo triennio passando da $28 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2011, $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2012 e $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2013.

6.2. PM2,5

L'analisi delle elaborazioni relative ai valori di concentrazione di PM2.5 registrati presso le stazioni di rete regionale nel 2013 indicano che:

- il limite di $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale (in vigore effettivo dal 2015) è stato rispettato in tutto il territorio regionale sia nelle stazioni di fondo che nelle stazioni di traffico;
- la concentrazione media massima, come accaduto negli anni precedenti è stata registrata presso il sito di fondo di PO-Roma ed è pari all'80% del limite;
- i valori di PM2,5 hanno subito mediamente un calo del 5% rispetto ai valori medi del 2012 (media complessiva passata da $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2012 a $15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2013).

6.3. NO₂

L'analisi delle elaborazioni relative ai valori di concentrazione di NO₂ registrati presso le stazioni di rete regionale nel 2013 indicano che:

- il limite di 18 superamenti per la massima media oraria di $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ nel 2013 non è stato superato in nessuna stazione di rete regionale e durante tutto il corso dell'anno la media oraria di $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è stata raggiunta soltanto in due eventi sporadici;
- il parametro relativo alla media annuale di NO₂ nei siti di traffico rimane critico, infatti il limite non è stato rispettato nel 50% delle stazioni di traffico attive nel 2013, cioè tre su sei;
- rispetto agli anni precedenti c'è stato un netto calo del numero delle medie orarie superiori a $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ registrate presso il sito di via Gramsci che è stato per l'NO₂ l'hot spot regionale per molti anni;
- le concentrazioni medie annuali di NO₂ si sono mediamente ridotte in tutte le zone, con una diminuzione media del 13% rispetto al 2012 (da $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media complessiva).

6.4. CO

L'analisi delle elaborazioni relative ai valori di concentrazione di CO registrati presso le stazioni di rete regionale nel 2013 indicano che le soglie sono ampiamente rispettate in modo costante da molti anni.

6.5. SO₂

L'analisi delle elaborazioni relative ai valori di concentrazione di SO₂ registrati presso le stazioni di rete regionale nel 2013 indicano che le soglie sono ampiamente rispettate in modo costante da molti anni.

6.6. H₂S

L'analisi delle elaborazioni relative ai valori di concentrazione di H₂S registrati presso le stazioni di rete regionale nel 2013 indicano che :

- i valori sono ampiamente inferiori al riferimento ai valori guida indicati dalla OMS-WHO;
- presso la stazione di PI-Santa Croce Coop la popolazione è stata raramente soggetta ad un disagio olfattivo mentre la popolazione della zona rappresentata dalla stazione di PI-Montecerboli è stata sottoposta a disagio olfattivo per circa il 25% del tempo.

6.7. O₃

L'analisi delle elaborazioni relative ai valori di concentrazione di O₃ registrati presso le stazioni di rete regionale nel 2013 indicano che :

- si conferma la criticità evidenziata negli anni precedenti con più del 75% delle stazioni presso le quali non viene rispettato il valore obiettivo per la protezione della salute umana;
- il 75% delle stazioni supera il valore obiettivo per la protezione della vegetazione confermando la difficoltà del rispetto anche di questo parametro.

6.8. BENZENE

Il monitoraggio dei BTX presso due stazioni di rete regionale nell'Agglomerato nel 2013 è stata condotta con metodo di campionamento non conforme dal D.lgs 155/10, in attesa dell'acquisizione della strumentazione conforme per il 2014. Le informazioni che si possono trarre relative ai valori di concentrazione di benzene registrati indicano che :

- il limite imposto dalla normativa come media annuale è stato rispettato in entrambi i siti, con la differenza che nel sito di fondo la media annuale è pari al 44% del limite di riferimento mentre nel sito di traffico il valore medio annuale è molto prossimo al valore limite (98%).

6.9. BENZO(A)PIRENE

L'analisi delle elaborazioni relative ai valori di concentrazione di benzo(a)pirene nel PM10 registrati presso le stazioni di rete regionale nell'Agglomerato nel 2013 indicano che :

- in entrambi i siti (UF e UT) le media del 2013 è risultata ampiamente al di sotto del valore obiettivo in vigore.

Sezione 2 -Stazioni di interesse locale

Si riportano le elaborazioni relative alla strumentazione presente nelle stazioni attive nell'arco del 2013 in virtù di accordi tra Enti locali ed ARPAT e nelle stazioni attive perché destinate ad essere ricollocate per entrare a fare parte della rete regionale. Queste confluiranno nelle stazioni della rete regionale dopo opportuno posizionamento.

Tabella 2.1a. Stazioni di interesse locale: rendimento analizzatori attivi nel 2013

Prov.	Comune	Stazione	Classificazione	PM10	PM2,5	NO ₂	CO	SO ₂	O ₃
				FI	Pontassieve	FI-Pontassieve	Urbana Fondo	86.2%	85.7%
LI	Rosignano M.mo	LI-Poggio SanRocco	Urbana Fondo	6.1%	96.6%	95.5%			96.6%
LU	Porcari	Lu-Porcari	Periferica Fondo	91.7%		89.7%			90.1%
PI	Pontedera	PI-Pontedera	Urbana Traffico	100%		100%	100%		

Tabella 2.1b. Stazioni da riposizionare. Rendimento analizzatori attivi nel 2013

	Comune	Stazione	Classificazione	PM10	PM2,5	NO ₂	CO	SO ₂	O ₃
				FI	Signa	FI-Signa	Urbana Fondo	97.5%	
LI	Piombino	LI-Giardini	Urbana Traffico	97.8%		97.3%			
LI	Livorno	LI-Gobetti	Urbana Industriale	100%		98.3%		100%	
LU	Lucca	LU-Micheletto	Urbana Fondo	100%		94.7%			
MS	Massa	MS-Galvani	Urbana Traffico	100%		99.6%			
SI	Siena	SI-due ponti	Urbana Traffico	100%		99.8%			

In giallo sono evidenziati i rendimenti inferiori al 90%, causati da dismissioni nel corso del 2013. La stazione di FI-Signa è stata ricollocata alla fine del 2013 e la stazione di LI-Giardini nel mese di aprile 2014, nelle posizioni corrette per entrare nella rosa delle stazioni di rete regionale.

Tabella 2.2. PM10 - Elaborazioni degli indicatori indicati dal D.Lgs 155/2010.

Provincia	Comune	Nome stazione	Tipologia	N° medie giornaliere > 50 µg/m ³	Valore limite	Media annuale (µg/m ³)	Valore limite (µg/m ³)
LU	Porcari	Lu-Porcari	Periferica Fondo	27	35	24	40
PI	Pontedera	PI-Pontedera	Urbana Traffico	19		23	
FI	Signa	FI-Signa	Urbana Fondo	30		30	
LI	Livorno	LI-Gobetti	Urbana Industriale	3		19	
LI	Piombino	LI-Giardini	Urbana Traffico	44		36	
LU	Lucca	LU-Micheletto	Urbana Fondo	41		29	
MS	Massa	MS-Galvani	Urbana Traffico	7		24	
SI	Siena	SI-due ponti	Urbana Traffico	25		30	

Tabella 2.3. PM_{2,5} - Elaborazioni degli indicatori indicati dal D.Lgs 155/2010.

Provincia	Comune	Nome stazione	Tipologia	Media annuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
LI	Rosignano M.mo	LI-PoggiosanRocco	Urbana Fondo	8	25

In evidenza il rispetto del limite .

Tabella 2.4. NO₂ - Elaborazioni degli indicatori indicati dal D.Lgs 155/2010.

Prov.	Comune	Nome stazione	Tipologia	N° massime medie orarie > 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Valore limite	Media annuale ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Valore limite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
FI	Pontassieve	FI-Pontassieve	Urbana Fondo	0	18	12	40
LI	Rosignano M.mo	LI-PoggiosanRocco	Urbana Fondo	0		13	
PI	Pontedera	PI-Pontedera	Urbana Traffico	1		35	
FI	Signa	FI-Signa	Urbana Fondo	0		26	
LI	Livorno	LI-Gobetti	Urbana Industriale	0		23	
LI	Piombino	LI-Giardini	Urbana Traffico	0		33	
LU	Lucca	LU-Micheletto	Urbana Traffico	0		30	
MS	Massa	MS-Galvani	Urbana Traffico	0		20	
SI	Siena	SI-due ponti	Urbana Traffico	0		31	

In evidenza il rispetto del limite in tutte le stazioni ..

Tabella 2.5. CO - Elaborazioni degli indicatori indicati dal D.Lgs 155/2010.

Provincia	Comune	Nome stazione	Tipologia	Massima media giornaliera sulle 8 ore (mg/m^3)	Valore limite (mg/m^3)
PI	Pontedera	PI-Pontedera	Urbana Traffico	2.2	10

In evidenza il rispetto del limite .

Tabella 2.6. SO₂ - Elaborazioni degli indicatori indicati dal D.Lgs 155/2010.

Provincia	Comune	Nome stazione	Tipologia	N° massime medie orarie > 350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Valore limite	N° massime medie giornaliere > 125 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Valore limite ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
LI	Livorno	LI-Gobetti	Urbana Industriale	0	24	0	3

In evidenza il rispetto del limite .

Tabella 2.7. O₃ - Elaborazioni degli indicatori indicati dal D.Lgs 155/2010:

- valore obiettivo per la protezione della salute umana

Provi	Comune	Nome stazione	Tipologia	N° medie su 8 ore massime giornaliere >120 µg/m ³		Valore obiettivo per la protezione della salute umana
				Anno 2013	Media 2011-2012-2013	
LI	Rosignano M.mo	LI-Poggio SanRocco	suburbana	31	49	25 come media su tre anni
LU	Porcari	Lu-Porcari	suburbana	34	27	
FI	Signa	FI-Signa	suburbana	5	14*	

*calcolato come media degli ultimi due anni, dato valido

Tabella 2.8. O₃ - Elaborazioni degli indicatori indicati dal D.Lgs 155/2010:

- valore obiettivo per la protezione della vegetazione

Priv.	Comune	Nome stazione	Tipologia	AOT40 Maggio/Luglio		Valore obiettivo per la protezione della vegetazione (µg/m ³ h)
				Anno 2013	Media 2009-2010-2011-2012-2013	
LI	Rosignano M.mo	LI-Poggio SanRocco	suburbana	21013	22996	18.000 come media su 5 anni
LU	Porcari	Lu-Porcari	suburbana	18096	21187	
FI	Signa	FI-Signa	suburbana	9758	-	

-non sono disponibili tre anni su cinque, dato non disponibile.

La criticità relativa al paramentro ozono è confermato dai dati del 2013. Non sono state superate le soglie di informazione e di allarme.

Sezione 3 - Verifiche di QA/QC effettuate dal “Centro Regionale Tutela Qualità dell’Aria”

Come già avvenuto negli anni presedenti, nel 2013 gli operatori del laboratorio del Settore “Centro Regionale Tutela Qualità dell’Aria”, hanno svolto un’attività di controllo, verifica e successiva eventuale messa a punto della strumentazione della rete di monitoraggio della qualità dell’aria, con particolare attenzione alla strumentazione facente parte della rete regionale.

Le principali verifiche sono state sinteticamente riassunte nella tabella seguente.

Tali verifiche si sono articolate come descritto nella tabella 3.1.

Tabella 3.1. – Riepilogo delle verifiche di assicurazione qualità dei dati

Tipologia analizzatori sottoposti a verifica	Numero analizzatori verificati	Metodologia utilizzata	Riferimento
analizzatori di ozono	13 analizzatori: <ul style="list-style-type: none">- 9 appartenenti alla Rete Regionale- 2 appartenenti a reti locali- 1 appartenente ad un MM a servizio di un rete locale- 1 campione del laboratorio di riferimento	Taratura diretta	UNI EN 14625:2005 e s.m.i.
analizzatori/ campionatori PM10/PM2,5 bicanali	9 analizzatori/campionatori di cui: <ul style="list-style-type: none">- 7 appartenenti alla Rete Regionale DGRT 1025/2010- 1 destinato ad essere inserito nella RR- 1 appartenente alla rete di Firenze	Determinazione gravimetrica delle membrane di campionamento	UNI EN 14907 :2005, UNI EN 12341 :2001 e s.m.i.
analizzatori/ campionatori PM10 mono canali	4 analizzatori/campionatori di cui: <ul style="list-style-type: none">- 2 appartenenti alla Rete Regionale DGRT 1025/2010- 2 appartenenti alle stazioni della rete locale di Livorno.	Determinazione gravimetrica delle membrane di campionamento	UNI EN 14907 :2005, UNI EN 12341 :2001 e s.m.i.
Analizzatori di PM10	3 verifiche tramite campionatore sequenziale Skypost rispettivamente su: 2 linee di PM10 ed una linea di PM2,5	Lettura in parallelo con campionatore gravimetrico	UNI EN 14907 :2005, UNI EN 12341 :2001 e s.m.i.

3.1. Verifica allineamento e taratura degli analizzatori di ozono

La taratura viene effettuata allo scopo di ottimizzare l'allineamento e funzionamento degli analizzatori di ozono in base ad una catena metrologica su scala nazionale, organizzata dall'INRIM. La catena prevede il confronto del campione con lo standard "primario" TEI 49 C PS in dotazione al laboratorio del CRTQA, che viene annualmente tarato presso l'INRIM con il loro standard di riferimento nazionale. Questo standard nazionale è il riferimento ufficiale per gli standard di riferimento regionali in dotazione alle varie agenzie regionali, in modo da assicurare l'uniformità della catena metrologica su tutto il territorio

Tabella 3.1.1. – Verifiche sugli analizzatori di Ozono

Stazione oggetto di verifica	Analizzatore	Rete regionale /locale
Lab CRTQA	TEI 49 C	R1
LU-Carignano	API 400E	R2
AR-Casa Stabbi	TEI 49 C	R3
AR-Acropoli	API 400 E	R4
Pt-Montale	API 400A	R5
FI-Settignano	API 400A	R6
PI-Santa Croce COOP	API 400 E	R7
PI-Passi	API 400 E	R8
PI-Montecerboli	API 400E	R9
GR-Maremma	API 400E	R10
AR- Mezzo Mobile	API 400 E	L1
Fi-SignaRoma	API 400A	L2
LU-Porcari	API 400	L3

R=regionale

L=locale

La campagna di indagine e verifica sugli analizzatori di ozono, si è articolata verificando prima gli analizzatori di rete regionale, successivamente sono stati verificati gli altri, terminando comunque prima dell'inizio dell'estate, in modo da assicurare il funzionamento degli analizzatori nei mesi di maggiore interesse.

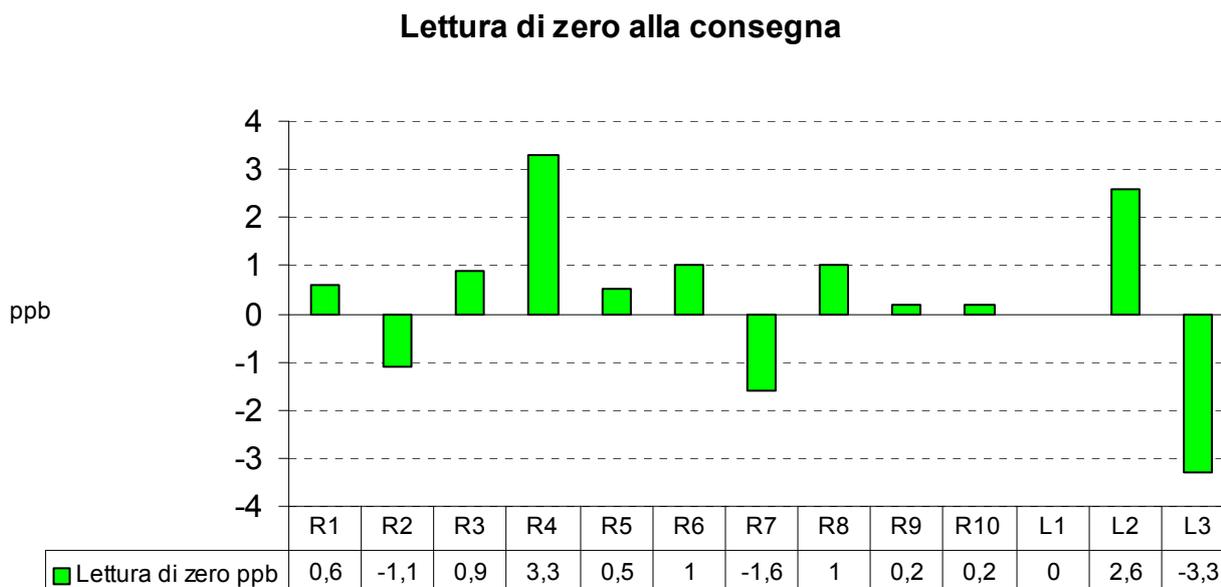
La prima operazione che viene effettuata sugli analizzatori campioni è la verifica alla consegna dell'allineamento con il primario, a cui segue la taratura con restituzione della retta di regressione.

Nelle tabelle e nei grafici seguenti si riportano i risultati delle letture che gli analizzatori campioni hanno registrato alla consegna.

Tabella 3.1.2. – Letture dei campioni alla consegna

Analizzatore campione	Letture di zero	Letture di span
	Valore atteso: 0 ppb	Valore atteso: 500 ppb
R1	0,6	505
R2	-1,1	458
R3	0,9	517
R4	3,3	518
R5	0,5	457
R6	1	478
R7	-1,6	507
R8	1	469
R9	0,2	455
R10	0,2	552
L1	0	473
L2	2,6	572
L3	-3,3	544

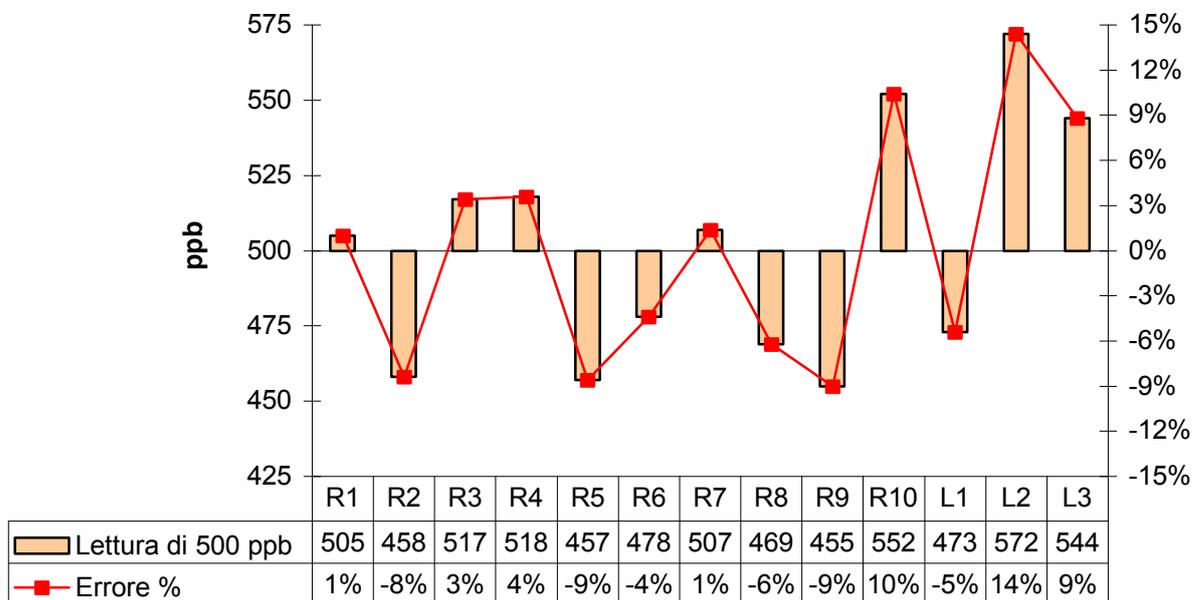
Grafico 3.1.1. – Letture alla consegna: zero.



Gli scostamenti dallo zero rilevati alla consegna sono stati molto contenuti, con deviazione massima di + di -3,3 ppb . Lo scostamento medio in valore assoluto è stato di 1,25 ppb.

Grafico 3.1.2. – Letture alla consegna: span.

Letture del valore di span alla consegna



Le letture del valore di span, erogato per mezzo del campione primario sono state tutte entro il 15% di deviazione. Per quanto riguarda gli analizzatori della rete regionale le letture alla consegna sono state tutte entro il 10% mentre solo un analizzatore di rete locale ha riscontrato una deviazione del 14%. In media la deviazione è stata in valore assoluto del 5%.

Tutti e 13 gli analizzatori di ozono sono stati riallineati con il campione primario prima dell'inizio della stagione calda.

3.2. Audit PM10/PM2,5 su campionatori/analizzatori F.A.I. “Swam 5a Dual Channel” e “Swam 5a Mono Channel”.

Nel corso del 2013, come già l'anno precedente, sono stati effettuati gli audit su tutti i campionatori/analizzatori bi-canale PM10/PM2,5 della F.A.I., modello “Swam 5a Dual Channel” e monocanale PM10 modello “Swam 5a, presenti presso le stazioni di Rete Regionale. Inoltre sono stati verificati altri quattro Swam appartenenti:

-1 alla rete locale di Firenze

-2 alla rete locale di Livorno

-1 Swam di AR-Repubblica che è stato poi spostato a AR-Acropoli

Tabella 3.2.1. - Calendario audit SWAM PM10/PM2,5

Provincia	Comune	Stazione	Tipologia swam	Frazioni oggetto dell'Audit	Rete regionale/lo cale
FI	Firenze	FI - Gramsci	Dual channel	PM10 e PM2,5	R1
FI	Firenze	FI – Bassi	Dual channel	PM10 e PM2,5	R2
SI	Poggibonsi	SI-Poggibonsi	Dual channel	PM10 e PM2,5	R3
PI	Pisa	PI-Passi	Dual channel	PM10 e PM2,5	R4
PO	Prato	PO - Roma	Dual channel	PM10 e PM2,5	R5
GR	Grosseto	GR-Urss	Dual channel	PM10 e PM2,5	R6
PT	Montale	PT-Montale	Dual channel	PM10 e PM2,5	R7
FI	Scandicci	FI-Scandicci	Mono channel	PM10	R8
FI	Firenze	FI-Mosse	Mono channel	PM10	R9
FI	Pontassieve	FI-Pontassieve	Dual channel	PM10 e PM2,5	L1
AR	Arezzo	AR-Repubblica	Dual channel	PM10 e PM2,5	L2
LI	Livorno	LI-Gobetti	Mono channel	PM10	L3
LI	Piombino	LI-Giardini	Mono channel	PM10	L4

R=regionale

L=locale

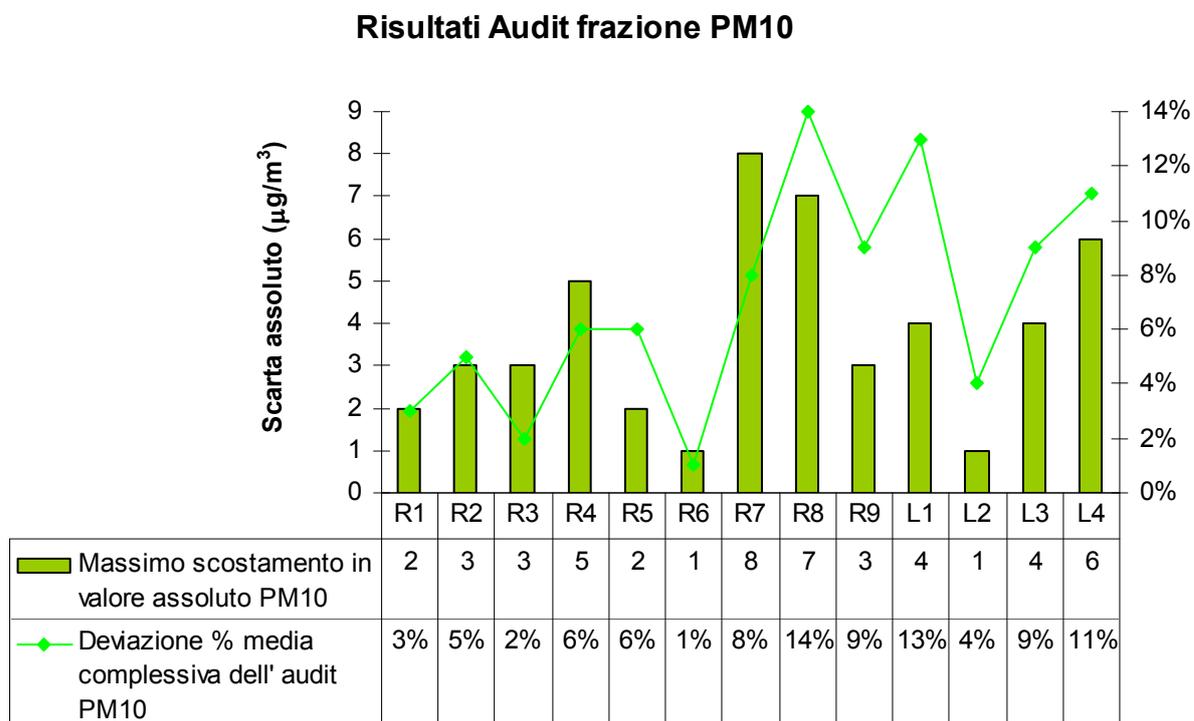
Il singolo audit viene effettuato tramite il confronto tra i dati di concentrazione delle frazioni di PM10 e PM2,5 o della singola frazione di PM10 ricavati mediante determinazione gravimetrica (manuale) della massa di polvere raccolta sui filtri ed i valori registrati in continuo dallo strumento mediante il metodo automatico di attenuazione della radiazione beta.

Nelle tabelle e nei grafici seguenti si riportano i risultati delle verifiche effettuate.

Tabella 3.2.2. Risultati degli Audit sulla frazione PM10.

Analizzatore/ Campionatore di PM10	Massimo scostamento in valore assoluto ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Deviazione % media complessiva dell' audit
R1	2	3%
R2	3	5%
R3	3	2%
R4	5	6%
R5	2	6%
R6	1	1%
R7	8	8%
R8	7	14%
R9	3	9%
L1	4	13%
L2	1	4%
L3	4	9%
L4	6	11%

Grafico 3.2.1. Risultati degli Audit SWAM sulla frazione PM10.



In tutte le 13 campagne di verifica effettuate sulla strumentazione di rete regionale e delle reti locali, i risultati degli audit sul canale PM10 mostrano che l'allineamento tra la lettura in continuo basata sul metodo dell'attenuazione beta ed il metodo gravimetrico è buono.

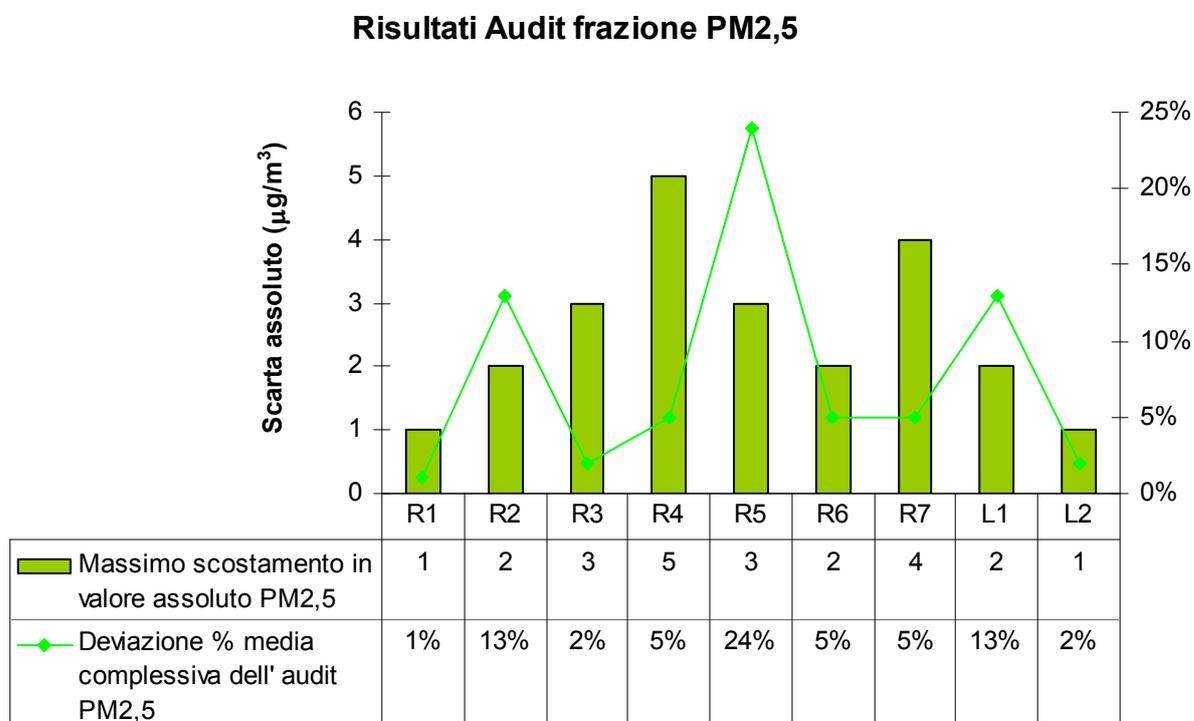
Infatti:

- lo scarto assoluto è risultato in tutti i casi contenuto, con uno scarto massimo pari a 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, registrato in corrispondenza ad una concentrazione giornaliera particolarmente elevata ($8 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 8\%$)
- la deviazione percentuale media è risultata in ogni caso inferiore al 15%.

Tabella 3.2.3. Risultati degli Audit sulla frazione PM2,5.

Analizzatore/ Campionatore di PM2.5	Massimo scostamento in valore assoluto ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Deviazione % media complessiva dell' audit
R1	1	1%
R2	2	13%
R3	3	2%
R4	5	5%
R5	3	24%
R6	2	5%
R7	4	5%
L1	2	13%
L2	1	2%

Grafico 3.2.2. Risultati degli Audit SWAM sulla frazione PM2,5.



Le percentuali medie degli scostamenti risultati dagli audit sul canale PM2,5 mostrano che l'allineamento tra la lettura in continuo basata sul metodo dell'attenuazione beta ed il metodo gravimetrico è leggermente peggiore rispetto al canale di PM10.

Esaminando i valori assoluti massimi degli scarti si intuisce che in realtà i due metodi danno risultati molto simili e le percentuali medie di scostamento in alcuni casi risultano elevate soltanto perchè i valori di concentrazione oggetto degli audit in tali casi sono state molto contenute.

Riassumendo:

- lo scarto massimo assoluto registrato in 9 audit è stato pari a $5\mu\text{g}/\text{m}^3$,
- la deviazione percentuale è risultata sempre inferiore al 25% ed in 8 casi su 9 inferiore al 15%.

3.3. Audit PM10 e PM2,5 con campionatore Skypost in parallelo al campione

Nel corso del 2013 sono stati condotti e portati a termine gli audit su diversi modelli di analizzatori in continuo che restituiscono il dato in base al metodo basato sul principio della lettura β . Gli analizzatori oggetto di questo tipo di Audit sono stati:

Stazione di appartenenza	Modello Analizzatore	campione	
PT-Montale	Swam dual Channel	PM10	R2
FI-Bassi	Swam dual Channel	PM10 e PM2,5	R3

Gli Audit sono stati condotti mettendo in parallelo agli analizzatori di stazione un campionatore sequenziale Tecora modello Skypost, che restituisce campioni giornalieri di PM10 e di PM2,5 a seconda dell'oggetto dell'indagine.

Per dare un giudizio sulla conformità e l'equivalenza del metodo automatico rispetto al metodo gravimetrico di misura della concentrazione di PM10 giornaliera, sono state seguite le linee guida richiamate nell'Allegato VI, Punto B, Paragrafo 1 del D.Lgs. 155/2010 (pag. 35) "Guidances for the demonstration of equivalence of ambient air monitoring methods" pubblicate dalla Commissione Europea. Il riferimento per il campionamento e la misurazione è la norma UNI EN 12341:2001 "Qualità dell'aria. Determinazione del particolato in sospensione PM10. Metodo di riferimento e procedimento per prove in campo atte a dimostrare l'equivalenza dei metodi di misurazione rispetto ai metodi di riferimento"

Il campionatore sequenziale Skypost utilizzato per questo Audit è il riferimento metrologico del CRTQA che è stato periodicamente confrontato con il campionatore di riferimento dell'ISPRA. Gli ultimi due circuiti di interconfronto a cui il CRTQA ha partecipato con lo Skypost sono stati l'IC018_Aosta nov 2010 e l'IC022_Ostia marzo 2012.

Lo strumento è risultato allineato al riferimento nazionale ed ha ottenuto buoni risultati in termini di accuratezza e di precisione.

Risultati degli Audit con campionatore Skypost in parallelo:

Analizzatore	Massimo scostamento (valore assoluto in $\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Deviazione % media complessiva dell' audit
R1 PM10	5	8%
R2 PM10	5	11%
R2 PM2,5	6	10%

Gli audit hanno restituito risultati positivi con scarti in valori assoluti e deviazioni medie contenute.

3.3. Verifica allineamento degli analizzatori di NO_x, SO₂ e CO.

Sugli analizzatori di ossidi di azoto, biossido di zolfo e monossido di carbonio, gli operatori del CRTQA effettuano periodicamente dei controlli di allineamento. Le verifiche vengono fatte con gas campioni a basse concentrazioni (20-30% del fondo scala) di incertezza pari al 3%. Viene effettuata prima la lettura di zero e poi del valore di span, alla concentrazione della miscela gas campione. Per accordi contrattuali con la ditta di manutenzione, sugli analizzatori di NO_x, SO₂ e CO non vengono effettuate correzioni da parte degli operatori del CRTQA ma in caso di esito negativo della verifica viene fatta una segnalazione alla ditta di manutenzione, che interviene con i propri operatori per una manutenzione correttiva.