

ARPAT Dipartimento Provinciale di
Pisa

Unità Operativa
Prevenzione e Controlli Ambientali
Integrati
Settore
Monitoraggio della Qualità dell'Aria

RAPPORTO ANNUALE SULLA QUALITA' DELL'ARIA

*(Comprensorio del Cuoio: monitoraggio Q.A.2006
e trend delle misure nel periodo 2004-2006)*



1 Il sistema di monitoraggio.

Nel Comprensorio del Cuoio, a partire dall'anno 1997, si trova installata la rete di monitoraggio della Qualità dell'Aria, di proprietà della Provincia di Pisa, originariamente costituita da sette stazioni fisse. Tale sistema di rilevamento, di recente, ha subito una riduzione significativa e dall'inizio dell'anno 2006 sono quattro le centraline operanti sul territorio, di cui tre nel comune di S. croce S/Arno.

Nella tabella 1.1 è fornita una descrizione aggiornata delle postazioni in termini di localizzazione e classificazione.

La composizione della rete in termini di disponibilità di analizzatori è sintetizzata in tabella 1.2, ove si evidenziano gli inquinanti monitorati in ciascuna stazione.

La rete comprende anche il rilevamento di parametri meteorologici mediante sensori ubicati nelle tre stazioni di Serao, Cerri e S. Romano.

Ai fini della valutazione della Qualità dell' Aria su base annua, per ogni stazione ed inquinante, l'insieme dei dati raccolti viene considerato significativo, di norma, quando il rendimento strumentale è almeno pari al 90% del periodo minimo di copertura previsto dalla normativa . Il rendimento strumentale è calcolato come percentuale dei dati generati e validati rispetto al totale teorico (al netto delle ore dedicate alla calibrazione automatica degli analizzatori, nei casi in cui è richiesta).

In tabella 1.3 sono riportati i rendimenti annuali delle postazioni fisse per ciascun inquinante monitorato.

Tabella 1.1 Stazioni fisse di misura nel comprensorio del cuoio, anno 2006

Nome stazione	Comune	Rete	Tipo zona	Tipo stazione	Localizzazione stazione	
			Decisione 2001/752/CE	Decisione 2001/752/CE	Distanza strada(m)	Distanza semaforo(m)
Serao	S.Croce sull'Arno	PUB	Periferica	industriale	100	>500
Coop	S.Croce sull'Arno	PUB	Periferica	industriale	5	200
Cerri	S.Croce sull'Arno	PUB	Rurale	industriale	30	80
S.Romano	Montopoli	PUB	Urbana	industriale	5	>500



LEGENDA:

rete: PUB = pubblica, PRIV = privata

tipo zona - Decisione 2001/752/CE:

URBANA: centro urbano di consistenza rilevante per le emissioni atmosferiche, con più di 3000-5000 abitanti

PERIFERICA: periferia di una città o area urbanizzata residenziale posta fuori dall'area urbana principale

RURALE: all'esterno del centro abitato così come definito dal codice della strada

tipo stazione - Decisione 2001/752/CE:

INDUSTRIALE: se la fonte principale di inquinamento è costituita da industria

Tabella 1.2 = Stazioni fisse e inquinanti monitorati¹ (anno 2006)

Stazione	CO	NO_x	O₃	BTX	PM₁₀	H₂S	TNX	THC
<i>Serao</i>			X		X	X		
<i>Coop</i>		X			X	X		
<i>Cerri</i>				X		X	X	X
<i>S.Romano</i>				X	X	X	X	X

¹ Legenda:

CO = monossido di carbonio

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

O₃ = ozono

H₂S = idrogeno solforato

PM₁₀ = polveri con diametro aerodinamico inferiore a 10 micron

BTX = Benzene-Toluene-Xilene

TNX = ossidi di azoto totali + ammoniaca (NH₃)

THC = idrocarburi totali, ovvero metano (CH₄) e idrocarburi non metanici (NMHC)

Tabella 1.3 = Rendimento % degli analizzatori delle postazioni fisse (anno 2006).

Stazione	CO	NO_x	O₃	BTX	PM₁₀	H₂S	TNX	THC
<i>Serao</i>			98		94	100		
<i>Coop</i>		100			99	100		
<i>Cerri</i>				95		99	98	98
<i>S.Romano</i>				88	96	97	94	94

I rendimenti strumentali sono tutti superiori al 90% del periodo minimo di copertura. Ciò è vero anche per l'analizzatore di BTX, presente nella stazione di S.Romano, in quanto il



valore 88% si riferisce ad un periodo di misura largamente più ampio di quello minimo previsto che è di 296 giorni. E' pertanto ragionevole considerare le misure rappresentative, in quanto gli analizzatori hanno avuto soltanto dei fermi sporadici limitati a qualche giorno, o soltanto ad alcune ore.

2 DESCRIZIONE DEI RISULTATI

Per ciascun inquinante monitorato vengono mostrate le elaborazioni degli indicatori fissati in rapporto con i limiti di riferimento (**riportati in neretto nelle singole tabelle**) stabiliti dalla normativa europea, recepita con il D. M. Ambiente n. 60 del 2 aprile 2002, e relativamente al solo parametro "Ozono", con il D.L. n. 183 del 21 maggio 2004.

Poiché è stato ritenuto utile fare un riferimento anche al passato recente (anni 2004 e 2005) sono stati riportati i trend delle misure che forniscono informazioni sulla evoluzione dei singoli inquinanti nel corso degli anni. Il rispetto dei limiti viene richiesto dalla sopracitata normativa entro determinati termini temporali, riassunti nella tabella seguente:

Scadenze temporali per l'applicazione dei limiti di legge

Per la protezione della salute umana		
	Biossido di azoto	1 gennaio 2010
	Polveri PM10 (fase2)	1 gennaio 2010
	Monossido di carbonio	1 gennaio 2005
	Benzene	1 gennaio 2010
	Ozono	1 gennaio 2010
Per la protezione della vegetazione		
	Biossido di azoto	19 luglio 2001
	Ozono	1 gennaio 2010

Per la maggior parte degli inquinanti (salvo l'ozono) il valore ultimo a cui tendere viene raggiunto attraverso una serie di limiti intermedi che si riducono a scalare di una certa percentuale, di anno in anno, fino al valore più restrittivo di tutti (vedere le tabelle riportate a tale proposito per alcuni inquinanti che bene definiscono gli andamenti dei valori limite nel tempo).

Questo concetto di limite aggiornabile, che viene applicato ai vari tipi di valore medio (orario, giornaliero, annuo, etc.), riflette la riduzione attesa e generalizzata dei livelli di



inquinamento in relazione ai provvedimenti su vasta scala già in corso che riguardano il miglioramento dei combustibili/carburanti, il rinnovo del parco delle auto circolanti, nonché la migliorabile qualità delle emissioni di origine industriale.

2.1 Polveri (PM10)

Tabella 2.1.1 PM10 - LIMITI INTERMEDI D.M. 60/02 della FASE 2

Anno	Media 24 ore	Media Annua
	($\mu\text{g}/\text{mc}$)	($\mu\text{g}/\text{mc}$)
2006	50	28
2007	50	26
2008	50	24
2009	50	22
2010	50	20

Media delle 24 ore: la normativa prevede che il valore limite giornaliero non possa essere superato all'anno 2010 per più di 7 volte, ma per il periodo 2006-2009 non fornisce al momento indicazioni stringenti. ARPAT, in accordo con le indicazioni vigenti a livello regionale, ritiene tuttora valido il valore di 35, come numero massimo di superamenti del limite giornaliero sul periodo di un anno.

Nella Tabella 2.1.2 sono riportati gli esiti delle misure delle concentrazioni di PM10 per l'anno 2006 con i limiti di riferimento individuati come sopra.

Tabella 2.1.2 PM10 - Dati anno 2006

	Limite di riferimento	Serao	Coop	S.Romano
N° medie giornaliere valide		343	360	352
Media annua delle concentrazioni giornaliere $\mu\text{g}/\text{m}^3$	28	26	<u>29</u>	26
Valore medio giornaliero ➤ $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ N°/anno superamenti consentiti	35	25	33	19
Massimo valore giornaliero rilevato $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	87	102	66

Viene rilevata la criticità relativa alla stazione “Coop” a rientrare nel valore medio annuo, ma il superamento è molto modesto: da tenere in osservazione il numero dei



superamenti del limite giornaliero di 50 µg/mc che è molto prossimo alle 35 volte consentite.

Tabella 2.1.3 PM10 – Medie annue nel periodo 2004-2006

	2004	2005	2006
	µg/mc	µg/mc	µg/mc
Serao	26	27	26
Coop	25	27	29
S.Romano	26	27	26

Il trend nel tempo dei valori della concentrazione media non indica significativi peggioramenti dei livelli di PM10, tanto che possiamo parlare di livelli pressoché costanti e assai contenuti in valore assoluto che, già per gli anni 2004 e 2005, rispettano il limite più restrittivo relativo all'anno 2006.

Il passaggio del limite annuo dal valore medio di 40 µg/mc dell'anno 2005 al limite vigente per il 2006, di 28 µg/mc, non risulta pertanto essere stato critico per questo tipo di stazioni classificate "INDUSTRIALI", come invece lo è stato nel caso di alcune stazioni classificate "Urbane da Traffico".

2.2 Biossido di Azoto (NO₂)

Tabella 2.2.1 NO₂ - LIMITI INTERMEDI D.M. 60/02

Anno	Media oraria (µg/mc)	Media Annua (µg/mc)
2000	300	60
2001	290	58
2002	280	56
2003	270	54
2004	260	52
2005	250	50
2006	240	48
2007	230	46
2008	220	44
2009	210	42
2010	200	40

Media oraria : la normativa prevede che il valore limite orario vigente non possa essere superato per più di 18 volte nel corso dell'anno.



Nella Tabella 2.2.2 sono riportati gli esiti delle misure delle concentrazioni di Biossido di Azoto NO₂ per l'anno 2006 con i limiti di riferimento assegnati dalla normativa vigente

Tabella 2.2.2 NO₂ dati 2006

	Limite di riferimento	Coop
Numero dati		8366
Media annua delle concentrazioni orarie µg/m ³	48	25
Valori medi orari >240 µg/m ³ N°/anno superamenti consentiti	18	0
Massimo valore orario rilevato µg/m ³	-	128

Si osservi che entrambi i limiti di legge risultano rispettati nell'unica stazione del Compensorio in cui viene monitorato il Biossido di Azoto, e che la media annua 2006 e il massimo valore orario rilevato risultano già ad oggi inferiori ai corrisponenti limiti previsti al 2010.

Tabella 2.2.3 NO₂ – Medie annue nel periodo 2004-2006

	2004	2005	2006
	µg/mc	µg/mc	µg/mc
Coop	23	24	25

Il trend nel tempo dei valori della concentrazione media non indica significativi peggioramenti dei livelli di NO₂. Gli stessi indici degli anni precedenti, sottoposti ad un limite più ampio di quello dell'anno 2006, si attestano ad un valore che è il 50% del valore limite 2006. Nessuna criticità emerge dalle elaborazioni per questo parametro i cui livelli medi, come nel caso delle PM₁₀, non hanno subito variazioni nel corso degli ultimi anni di indagini con stazioni di rilevamento mirate al controllo delle ricadute di origine industriale.



2.3 Idrocarburi non metanici (NMHC)

Sebbene questo parametro non venga più contemplato dalla normativa vigente, la sua rilevazione in zone industriali costituisce un valore aggiunto al complesso delle misure, poiché è direttamente correlabile con la presenza di sostanze organiche nell'aria.

Come è noto il problema delle S.O.V. nel Comprensorio del Cuoio è tuttora un problema aperto in quanto i flussi di massa immessi in atmosfera sono estremamente elevati in relazione alla scarsa efficacia dei sistemi di trattamento dei reflui gassosi.

Il parametro "NMHC" include pertanto la classe dei solventi volatili e quindi anche il benzene: il confronto con i risultati ottenuti per quest'ultimo inquinante è utile in quanto ci indica come sia doveroso non limitare il nostro interesse al solo benzene che, nonostante la tossicità conclamata, costituisce solo una frazione molto esigua degli inquinanti di natura organica.

Tabella 2.3.1 Idrocarburi non metanici - Dati anno 2006

	Limite di riferimento	Cerri	S.Romano
N° medie giornaliere valide	-	352	331
Valore medio delle medie giornaliere $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	61	53
Massimo valore giornaliero rilevato $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	310	523
95° percentile dei valori giornalieri $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	189	114

La tabella di cui sopra riporta l'elaborazione dei dati raccolti essenzialmente su base giornaliera; gli indici adottati delineano con sufficiente accuratezza i livelli di esposizione a prescindere da qualsiasi limite vigente.



Tabella 2.3.2 Idrocarburi non metanici – Valori della media giornaliera annua e 95° percentile delle medie orarie nel periodo 2004-2006

	2004 95%	2004	2005 95%	2005	2006 95%	2006
	µg/mc	µg/mc	µg/mc	µg/mc	µg/mc	µg/mc
Cerri	127	37	193	54	220	61
S.Romano	47	18	127	38	186	53

Nella tabella costruita per osservare l'evoluzione dell'inquinante negli anni sono stati riportati in modo parallelo per ogni anno il valore medio delle misure ed il 95° percentile che ci indica sinteticamente, ma in modo efficace, la concentrazione massima entro la quale si collocano il 95% dei dati disponibili.

I risultati emersi del resto non sono proprio incoraggianti; interessante è notare non tanto i valori assunti dal parametro "NMHC", che per l'anno 2006 dimostra peraltro di raggiungere punte significative fino a 583 µg/mc, ma i trend che negli anni 2004-2006 risultano sempre negativi con valori medi sull'anno in costante crescita e con il 5% dei valori su base oraria che di anno in anno delineano situazioni ambientali sempre più gravose.

2.4 Benzene

Tabella 2.4.1 Benzene – Limiti Intermedi D.M. 60/02

	Media Annua
	(µg/mc)
2000	10
2001	10
2002	10
2003	10
2004	10
2005	10
2006	9
2007	8
2008	7
2009	6
2010	5



Tabella 2.4.2 BENZENE Anno 2006

	Limite di riferimento	Cerri	S.Romano
N. medie giornaliere valide		345	320
Media annuale $\mu\text{g}/\text{m}^3$	9	1.6	1.6

Tabella 2.4.3 Benzene – Medie annue nel periodo 2004-2006

	2004	2005	2006
	$\mu\text{g}/\text{mc}$	$\mu\text{g}/\text{mc}$	$\mu\text{g}/\text{mc}$
Cerri	1.6	1.5	1.6
Coop	2.0	2.1	n.r.*
S.Romano	1.6	1.5	1.6

n.r.* nell'anno 2006 l'analizzatore BTX è stato rimosso dalla stazione "Coop"

Nessun elemento di criticità da segnalare per il parametro "Benzene". I valori medi sull'anno sia quelli pregressi che quello relativo all'anno 2006 denunciano una situazione già in atto di pieno raggiungimento del limite di riferimento previsto per l'anno 2010. D'altro canto questo inquinante è stato pressoché bandito dalle miscele dei prodotti utilizzati nelle operazioni di raffinazione ed i livelli residui che sono stati rilevati nelle zone industriali (circa il 30% di quelli presenti in zone ad alto flusso di traffico) sono da imputare al traffico autoveicolare circolante per il trasporto delle merci.

2.5 Ozono (O₃)

Il D.L. n.183 del 21 maggio 2004 fissa per l'inquinante ozono dei valori "bersaglio", sia per la protezione della salute umana che per quella della vegetazione, da conseguire a partire dall'anno 2010.

Pertanto una prima verifica dell'avvenuto rispetto dei valori bersaglio stabiliti per le concentrazioni di ozono nell'aria non potrà essere effettuata prima del 2013 (sulla base della media dei superamenti dei tre anni precedenti), per i valori concernenti la protezione della salute umana, e prima del 2015 (sulla base della media dei superamenti dei cinque anni precedenti), per i valori concernenti la protezione della vegetazione.

Anticipando la scadenza futura del 2013, già ad oggi, con i dati disponibili per il triennio 2004-2006, possiamo fare una valutazione circa il rispetto del "valore bersaglio per la



protezione della salute” che è il più importante dei parametri previsti dalla normativa, come da Tab. 2.5.1.

Tabella 2.5.1 Ozono D.L. n.183/04 Valori bersaglio per il 2010

	Parametro	Valore bersaglio per il 2010
Valore bersaglio per la protezione della salute	Media mobile massima giornaliera su 8 ore	120 µg/mc da non superare per più di 25 giorni per anno civile come media su 3 anni
Valore bersaglio per la protezione della vegetazione	AOT40, calcolato sulla base dei valori orari da maggio a luglio	18000 µg/mc x h come media su 5 anni

Per AOT40 si intende la somma delle differenze tra le concentrazioni orarie superiori a 80 µg/mc e 80 µg/mc, rilevate in un dato periodo di tempo, utilizzando solo i valori orari giornalieri compresi tra le 8 e le 20.

L’elaborazione dei dati disponibili (vedi tabella riportata di seguito) **indica chiaramente che nel triennio considerato, 2004-2006, è stato registrato un lieve superamento di quello che sarà il limite da applicare a partire dall’anno 2010 e che attualmente costituisce un indice importante da tenere comunque sotto controllo, perché legato al chimismo atmosferico di formazione/trasformazione di alcuni inquinanti a larga diffusione.**

Tabella 2.5.2 Ozono – Misure triennio 2005-2006

	Limite di riferimento	Serao
Giorni con media mobile di 8 h >120 µg/m ³	25	28

Per il parametro “Ozono” sono inoltre previsti dal D. L. n.183 del 21/05/04 due valori soglia definiti rispettivamente “soglia di informazione” e “soglia di allarme”. Questi due valori sono tenuti in particolare considerazione nelle zone che presentano criticità particolari, ma essendo calcolati per un periodo molto breve (1 ora) possono fornirci un elemento utile per valutare la frequenza e l’entità di eventuali fenomeni acuti di formazione della specie chimica “ozono”.



Tabella 2.5.3 Ozono – Soglie di informazione e di allarme

	Parametro	Soglia
Soglia di informazione	Media 1 ora	180 µg/mc
Soglia di allarme	Media 1 ora (*)	240 µg/mc

(*) Il superamento della soglia deve essere misurato o previsto per tre ore consecutive

La tabella 2.5.4 fornisce alcuni elementi per valutare se nel corso dell'anno 2006 si sono verificati episodi in cui i valori sopra riportati sono stati raggiunti in condizioni meteorologiche particolarmente sfavorevoli.

Tabella 2.5.4 Ozono - Anno 2006

	Limite di riferimento	Serao
Dati validi n°	-	8238
Max. valore orario (media oraria) µg/m ³	-	184
N° dei superamenti del valore orario di 180 µg/m ³	-	1

Il superamento della “soglia di informazione” è avvenuto solo una volta nel corso dell'anno 2006 con un valore raggiunto di 184 µg/mc. **L'indicazione che dobbiamo cogliere da i dati attuali è quella di non sottostimare il fenomeno rilevato in considerazione dei livelli crescenti degli idrocarburi non metanici (NMHC) spesso legati alla formazione di inquinanti secondari .**

2.6 Idrogeno Solforato (H₂S)

In mancanza di un limite vigente per l'Idrogeno Solforato nella legislazione italiana il commento dei risultati viene essenzialmente effettuato attraverso il raffronto dei dati prodotti con valori-guida elaborati da enti europei qualificati, in particolare con:

- il valore guida di tutela sanitaria consigliato dalla O.M.S (150µg/mc), massima concentrazione media giornaliera:



- il valore soglia di percettibilità odorigena dell'Iidrogeno solforato ($7\mu\text{g}/\text{mc}$), come valore orario.

Tabella 2.6.1 H₂S - Dati anno 2006

	Limite di riferimento	Cerri	Serao	Coop	S.Romano
N° medie orarie valide	-	8237	8352	8377	8093
Massimo valore orario rilevato $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	279	41	42	35
95° percentile dei valori orari $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	11	4	3	8
N° medie giornaliere valide	-	357	361	360	349
Massimo valore giornaliero rilevato $\mu\text{g}/\text{m}^3$	-	20	6	5	9

In riferimento ai valori-guida di cui sopra per l'anno 2006 l'elaborazione dei dati raccolti evidenzia una significativa differenza tra la situazione monitorata presso la stazione "Cerri" rispetto alle altre presenti nel Comprensorio. In questo sito sono netti gli effetti degli impianti industriali più prossimi che determinano inequivocabilmente punte di concentrazione dell'inquinante H₂S confermate anche dalle classi di frequenza delle concentrazioni orarie di seguito riportate. I dati riferibili al sito "Cerri" valutati in termini assoluti, non sono comunque allarmanti in quanto:

- il massimo valore della concentrazione media giornaliera ($20\mu\text{g}/\text{mc}$) è molto lontano da $150\mu\text{g}/\text{mc}$;
- solo una quota di dati inferiore al 10% risulta costituita da valori di concentrazione oraria di H₂S superiori alla soglia olfattiva di $7\mu\text{g}/\text{mc}$.

Tabella 2.6.2 H₂S - Dati anno 2006

Classi di frequenza Medie orarie	Cerri	Serao	Coop	S.Romano
Tra 0 e $7\mu\text{g}/\text{mc}$ (%)	91.1	98.4	98.2	93.1
Tra 7 e $20\mu\text{g}/\text{mc}$ (%)	6.9	1.5	1.7	6.6
Tra 20 e $40\mu\text{g}/\text{mc}$ (%)	1.4	0.1	0.1	0.3
Tra 40 e $100\mu\text{g}/\text{mc}$ (%)	0.5	0	0	0
> di $100\mu\text{g}/\text{mc}$ (%)	0.1	0	0	0



La tabella a seguire vuole dare un'indicazione degli andamenti delle misure nell'arco degli ultimi tre anni e per questa finalità è stato ritenuto opportuno adottare il 95° percentile delle misure orarie che bene descrivono la variabilità nel tempo di questo inquinante legata alla localizzazione dei punti emissivi sul territorio e alla percettibilità olfattiva.

La distribuzione dei valori di concentrazione sulle quattro stazioni di misura non denuncia variazioni apprezzabili da un anno all'altro; si nota una costanza del 95° percentile, o deboli oscillazioni dello stesso, intorno a concentrazioni di pochi microgrammi/mc, a significare nel caso di tutte le stazioni, fatta eccezione per "Cerri", che il 95% dei dati orari si colloca addirittura al disotto della soglia di percettibilità olfattiva e per analogia con quanto mostrato per l'anno 2006 sono da ritenere del tutto assenti episodi di contaminazione dell'aria da Idrogeno Solforato per concentrazioni superiori a 40 µg/mc.

Tabella 2.6.3 H₂S - 95° percentile dei dati orari nel periodo 2004-2006

	2004	2005	2006
	µg/mc	µg/mc	µg/mc
Cerri	10	9	11
Serao	4	4	4
Coop	3	3	3
S.Romano	6	8	8



CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Situazione nel complesso soddisfacente per i parametri PM10, Biossido di Azoto e Benzene che nel contesto industriale non sono risultati parametri affetti da criticità particolari come spesso viene evidenziato nelle indagini condotte in ambito urbano con stazioni di monitoraggio volte a rilevare l'incidenza del traffico autoveicolare.

Situazione stabilizzata a livelli sostenibili relativamente alla presenza di Idrogeno Solforato nelle stazioni urbane e periferiche, ma che in prossimità degli insediamenti industriali risulta ancora ben avvertibile in considerazione di valori di "punta orari" tuttora consistenti.

Situazione decisamente da migliorare per quanto attiene alla presenza in aria delle Sostanze Organiche Volatili (ad esclusione del benzene) per le quali è stato evidenziato un trend negativo che potenzialmente ha ricadute sulla presenza di ozono quando le condizioni meteoclimatiche sono sfavorevoli.

T.P.A. Roberto Fruzzetti

Il Chimico Dirigente

Dr Marco Paoli

T.P.A. Gianfranco La Conca

Il Responsabile della U.O. PCAI

Dr.ssa Gigliola Ciacchini

