



ARPAT

Agenzia regionale
per la protezione ambientale
della Toscana



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

Analisi della campagna di misura della qualità dell'aria
condotta dal 24.7.2013 al 10.2.2014

Maggio 2014

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

Regione Toscana



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

Analisi della campagna di misura della qualità dell'aria
condotta dal 24.7.2013 al 10.2.2014

INDICE

1. Introduzione.....	1
2. Dati rilevati e considerazioni sulla distribuzione delle concentrazioni di H₂S..	1
3. Relazione tra concentrazione di H₂S e direzione del vento	5
3.1 Analisi delle mediane e delle medie	5
3.2 Analisi degli episodi acuti.....	11
4. Relazione tra concentrazione di H₂S e depuratore Aquarno	17
4.1 Analisi delle mediane	20
4.2 Analisi delle medie	21
4.3 Prime considerazioni ed esame di alcuni episodi specifici	21
4.3 Stima dei ratei emissivi di H ₂ S dalle vasche OMO1 e OMO2	25
5 Conclusioni.....	26
Appendice I - Test statistici	28
Test di Kruskal-Wallis	28
Test di Kruskal-Wallis-Dunn per i confronti multipli	28
Test di Mann-Whitney	29
Test <i>t</i> -Student	29
Allegato A - Andamento dell'H₂S negli 8 giorni con concentrazioni orarie più elevate.....	31

Maggio 2014

La presente relazione è stata curata da Antongiulio Barbaro,
Responsabile del Settore Modellistica previsionale ARPAT

1. Introduzione

Nell'ambito delle attività ispettive e di controllo condotte dal Dipartimento ARPAT di Pisa, in collaborazione con il Settore CRTQA, è stata effettuata nel periodo luglio 2013-febbraio 2014 una nuova campagna di misure di qualità dell'aria in località Cerri (Santa Croce sull'Arno), finalizzata in generale a valutare i livelli delle concentrazioni di numerosi inquinanti emessi dalle attività produttive della zona (SO₂, NO₂, CH₄, NMHC, CO, H₂S, benzene, toluene), ed in particolare ad individuare quelle emissioni che possono contribuire in misura prevalente alle concentrazioni rilevate.

La presente relazione concentra l'attenzione sull'acido solfidrico (H₂S), per dare risposta alle indicazioni del Dipartimento ARPAT di Pisa¹, finalizzate a "capire se è possibile, incrociando i dati raccolti con quelli meteorologici, ottenere informazioni in merito all'influenza delle emissioni dalle vasche OMO 1 e 2 o in generale da parte dell'impianto di depurazione Aquarno (Santa Croce), anche allo scopo di meglio orientare le ulteriori attività di monitoraggio, ispezione e supporto agli Enti locali".

La presente relazione costituisce il proseguimento della precedente attività di analisi dei dati rilevati nel corso dell'anno 2012 e 2013, dalla quale erano già emerse alcune indicazioni circa le lavorazioni più significative, anche in relazione agli episodi di molestia olfattiva lamentati dalla popolazione.

2. Dati rilevati e considerazioni sulla distribuzione delle concentrazioni di H₂S

I dati oggetto della presente analisi sono quelli rilevati con la strumentazione a bordo del laboratorio mobile per la qualità dell'aria della Provincia di Pisa; il periodo di monitoraggio è compreso tra le ore 01:00 del 24.7.2013 e le ore 23:00 del 10.2.2014. In tale intervallo sono state misurate le concentrazioni medie orarie in aria ambiente di numerosi inquinanti, nonché i dati anemometrici (direzione e velocità del vento) rilevati per mezzo di idoneo strumento montato su palo anemometrico (quota di misura circa 6 m dal piano di campagna): Figura 1.

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



Figura 1 - Laboratorio mobile e stazione di qualità dell'aria in località Cerri.

¹ Richiesta del Dipartimento ARPAT di Pisa, 31.3.2014 (cl. PI.01.35.34/6.1).



Figura 2 - Zona oggetto del monitoraggio (Google Earth ©), con indicazione della posizione della stazione di qualità dell'aria dismessa in località Cerri e di alcune attività produttive e di servizio.

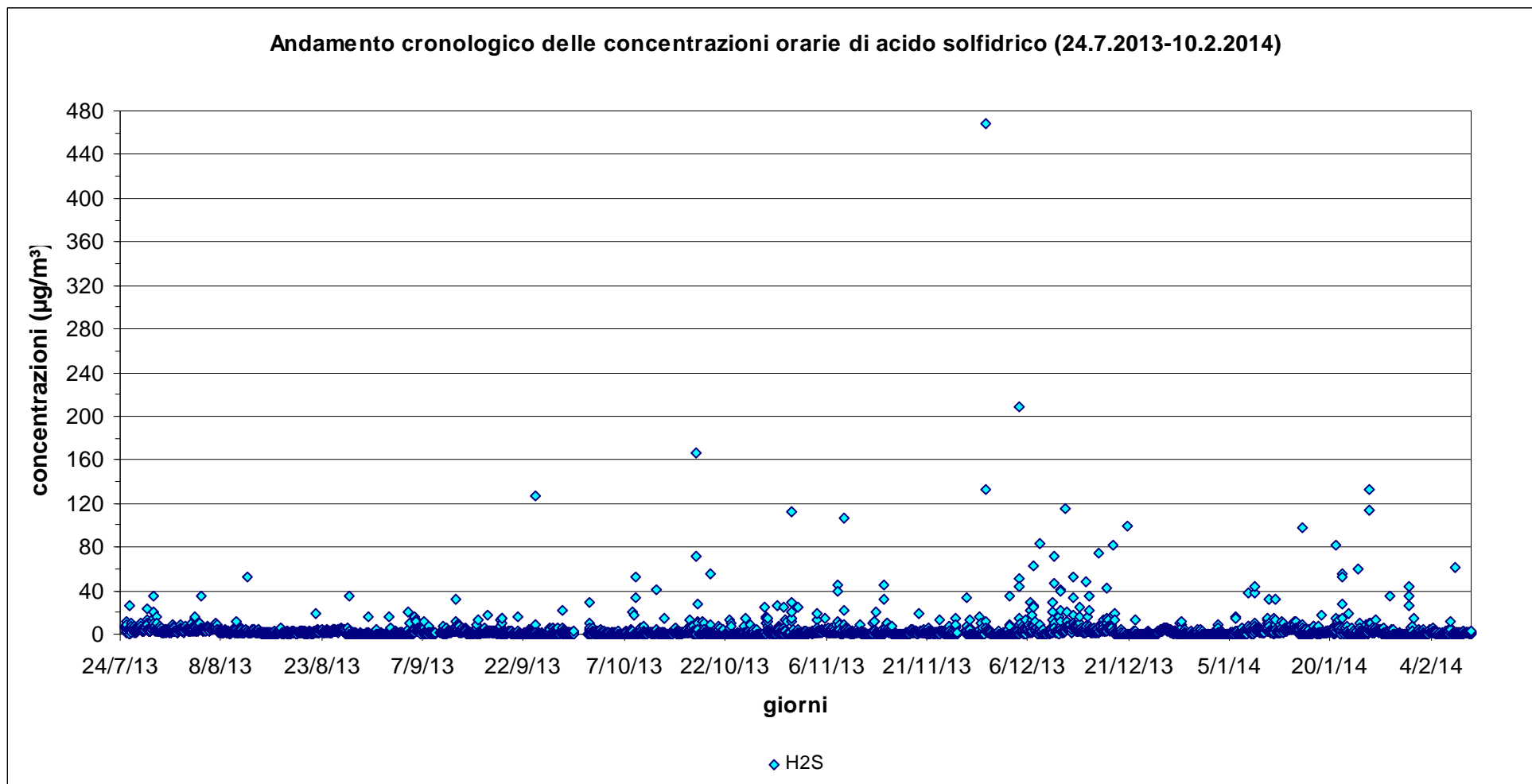


Figura 3 - Andamento cronologico delle concentrazioni orarie di H₂S (µg/m³) rilevate in località Cerri nel periodo 24.7.2013-10.2.2014.

La presente analisi si è concentrata sulle rilevazioni di acido solfidrico (H_2S), per un totale di 4484 valori medi orari, al netto delle calibrazioni e dei periodi di validazione/manutenzione della strumentazione (Figura 3).

Un primo esame – di carattere esplorativo – sui dati esaminati è finalizzato a descriverne la distribuzione statistica, sintetizzata in Tabella 1 e Figura 4.

Indicatori della distribuzione delle concentrazioni orarie di acido solfidrico (H_2S)	
Numero dei dati orari	4484
Concentrazione media ($\mu g/m^3$)	3.1
Errore standard ($\mu g/m^3$)	0.2
Concentrazione mediana ($\mu g/m^3$)	1.3
Moda ($\mu g/m^3$)	0.0
Deviazione standard ($\mu g/m^3$)	11.0
Varianza campionaria	121.6
Asimmetria	22.1
Concentrazione minima ($\mu g/m^3$)	0.0
Concentrazione massima ($\mu g/m^3$)	468.4
98° percentile ($\mu g/m^3$)	18.0

Tabella 1 - Indicatori descrittivi della distribuzione delle concentrazioni orarie di H_2S rilevate a Cerri nel periodo 24.7.2013-10.2.2014.

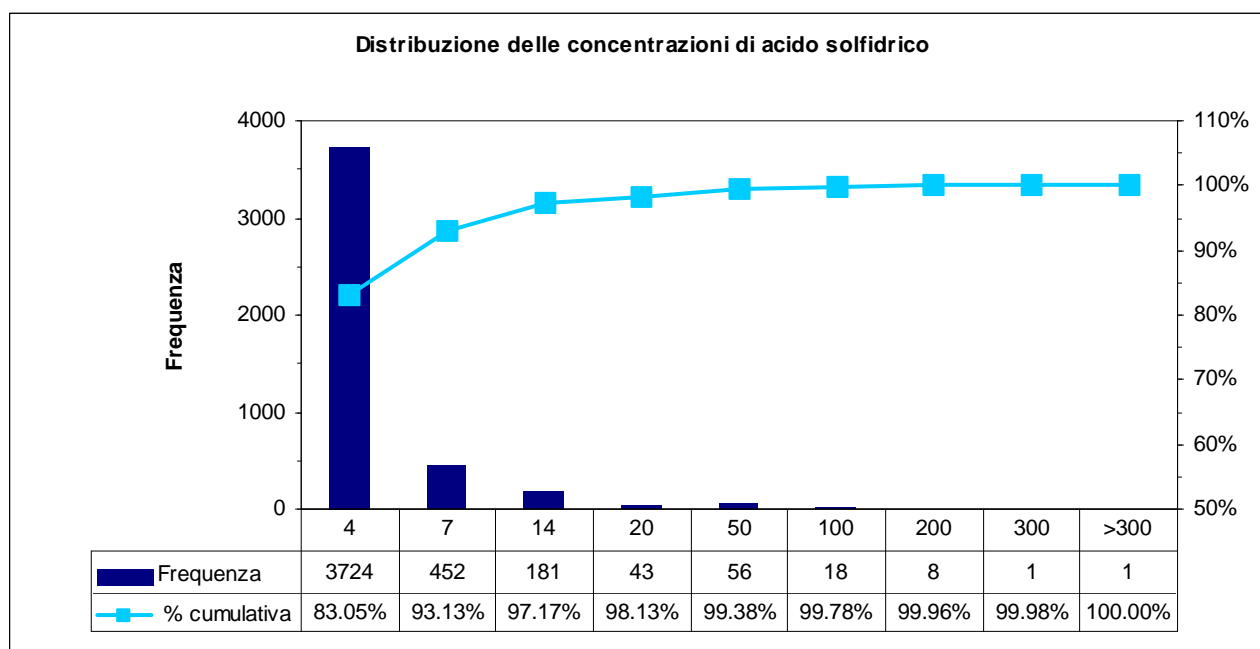


Figura 4 - Distribuzione delle concentrazioni orarie di H_2S rilevate a Cerri nel periodo 24.7.2013-10.2.2014.

Dalla Tabella 1 e dalla Figura 4 (nella quale le soglie in $\mu g/m^3$ sull'asse delle ascisse indicano l'estremo superiore di ciascun intervallo di concentrazione) si può notare:

- l'ampio intervallo di valori in cui si distribuiscono i dati: 0-468.4 $\mu g/m^3$;
- l'accentuata asimmetria della distribuzione (22.1), con la presenza di un numero elevato di valori inferiori alla media (75.3%);
- un valore della mediana (1.3 $\mu g/m^3$) inferiore a quello della media (3.1 $\mu g/m^3$), in coerenza con le osservazioni precedenti.

Per le valutazioni di tali misure sotto il profilo igienico-sanitario si fa riferimento alle indicazioni dell'Organizzazione Mondiale della Sanità (OMS)², riassunte nella Tabella 2.

² WHO, "Air quality guidelines for Europe", Second edition, WHO Regional Publications, European Series, n. 91, 2000, ISBN 92 890 1358 3 (<http://www.euro.who.int/en/what-we-publish/abstracts/air-quality-guidelines-for-europe>).

Valori-guida per le concentrazioni, indicati da OMS, e soglie olfattive Acido solfidrico (H ₂ S)		
Valore-guida di tutela sanitaria e tempo di mediazione	150 µg/m ³	24 ore
Valore-guida di tutela dalle maleodoranze e tempo di mediazione	7 µg/m ³	30 minuti
Soglia di rilevamento olfattivo e tempo di mediazione	0.2-2.0 µg/m ³	30 minuti
Soglia di riconoscimento olfattivo e tempo di mediazione	0.6-6.0 µg/m ³	30 minuti

Tabella 2 - Valori guida per la tutela sanitaria e per prevenire gli effetti delle maleodoranze, come indicati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, e soglie olfattive².

Il confronto con la distribuzione delle concentrazioni orarie di H₂S (Tabella 1) evidenzia come nel periodo considerato, pur essendo stato rispettato il valore-guida di tutela sanitaria³, si sono invece registrati una serie episodi provocati da concentrazioni orarie elevate di H₂S tali da determinare il superamento del valore-guida di tutela dalle maleodoranze (7 µg/m³, su 30 minuti⁴) in un numero significativo di casi: nel complesso 308 ore non consecutive (il 6.9% del totale), tanto che il 98° percentile delle concentrazioni rilevate è pari a 18.0 µg/m³.

Naturalmente il problema delle maleodoranze è più complesso, giacché - come segnalato dall'OMS - le soglie in concentrazione oltre le quali il tipico odore dovuto all'acido solfidrico può essere percepito dal singolo recettore sono in genere più basse del valore-guida, che peraltro non tiene conto degli eventuali effetti sinergici dovuti alla presenza in aria ambiente di più sostanze odorogene. Tuttavia la frequenza di superamento del valore-guida dell'OMS è certamente significativa, e quantifica una ben nota problematica presente nella zona in esame.

A questo proposito si tenga conto che l'OMS ha definito il valore-guida di tutela dalle maleodoranze come la soglia di concentrazione alla quale non più del 5% della popolazione percepisce disturbo olfattivo per un tempo limitato (il 2%): invece nel periodo in esame tale soglia è risultata superata nel 6.9% delle ore; ovvero nel 2% delle ore la popolazione è stata esposta a valori di concentrazione superiori a 18.0 µg/m³, concentrazione pari a 2.6 volte il valore-guida di tutela dalle maleodoranze.

3. Relazione tra concentrazione di H₂S e direzione del vento

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

3.1 Analisi delle mediane e delle medie

Si considera anzitutto la mediana delle concentrazioni orarie. La mediana è un indicatore della distribuzione che esprime meno informazioni rispetto alla media, giacché non tiene conto del valore effettivo di ogni misura, bensì considera solo la posizione ordinale di ciascun dato all'interno della distribuzione (*rango*); tuttavia offre il vantaggio di essere meno influenzata dai valori estremi (*outliers*)⁵. Per queste sue caratteristiche viene spesso preferita come indicatore della *tendenza centrale* quando occorre trattare dati che presentano una distribuzione fortemente asimmetrica, come nel caso in questione.

Nella Figura 5 sono rappresentati i valori delle mediane delle concentrazioni di H₂S rilevate nelle ore caratterizzate da vento proveniente dallo stesso settore; a titolo di confronto è riportato anche il valore della mediana sull'intero campione di dati rilevati (1.3 µg/m³). Dall'esame della figura si può notare che le mediane di H₂S variano sensibilmente con la direzione del vento, e presentano valori molto superiori alla mediana complessiva (>2 µg/m³) in presenza di vento proveniente da NW, NNW e N; il settore NNW è quello con la mediana più elevata (3.6 µg/m³).

³ Il valore-guida di tutela sanitaria per H₂S (150 µg/m³ come media su 24 ore) è risultato rispettato: la media giornaliera più elevata nel periodo è pari a 28.5 µg/m³ (il 29.11.2013).

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

⁵ Si veda J.H. Zar, "Biostatistical analysis", Prentice Hall International, 1984, paragrafo 2.2; L.Soliani, "Manuale di statistica per la ricerca e la professione", 2005, paragrafo 1.6.2 (<http://www.dsa.unipr.it/soliani/soliani.html>).

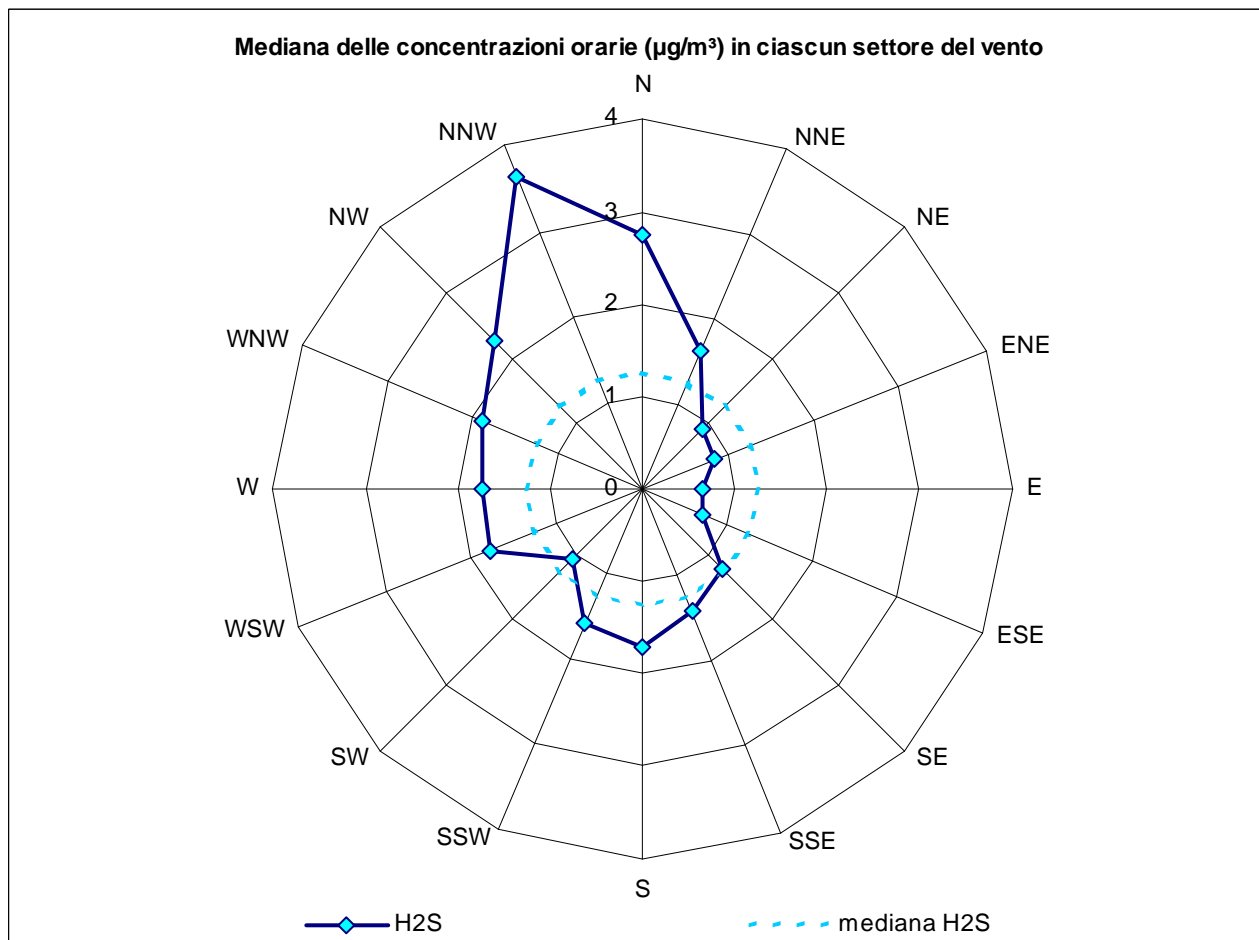


Figura 5 - Mediana delle concentrazioni ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) di H_2S in ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento. E' indicata anche la mediana complessiva nel periodo 24.7.2013-10.2.2014 ($1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Per le caratteristiche della mediana tale evidenza suggerisce la presenza di una o più sorgenti di H_2S nel complesso più intense rispetto ad altre (e/o più vicine alla posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti) collocate nei settori da NW a N rispetto alla posizione del laboratorio mobile.

Al fine di verificare la significatività delle differenze tra le mediane e delle conseguenti considerazioni sopra evidenziate, si è proceduto ad effettuare il test statistico non parametrico di Kruskal-Wallis (Appendice I), da preferirsi ad altri di tipo parametrico in quanto la distribuzione di H_2S non appare di tipo normale (come emerge dall'analisi condotta al paragrafo 2).

Test di Kruskal-Wallis per le mediane: distribuzione delle concentrazioni in settori del vento ($\alpha=0.05$) Acido solfidrico (H_2S)	
Numero totale dei dati N	4484
Numero dei gruppi k (direzioni del vento inclusa la calma)	17
Valore della statistica g	347.849
Valore della statistica corretta g_c	348.258
Probabilità associata a g_c	$\ll 0.0001$
Esito del test	H_0 rifiutata: le mediane sono diverse

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

I risultati ottenuti con i dati in esame sono riassunti nella Tabella 3, nella quale il livello di significato scelto è $\alpha=0.05$ (5%): in altre parole le mediane sono diverse con almeno il 95% di probabilità.

Il test quindi consente di affermare che le differenze osservate tra le mediane nei 17 gruppi (uno per ogni direzione del vento, compresa la calma) sono significative.

Per individuare quali dei $k=17$ gruppi presentino mediane significativamente diverse dagli altri si è fatto ricorso al test di Kruskal-Wallis per i confronti multipli, secondo la correzione proposta da Dunn (Appendice I): il confronto è stato effettuato per tutti i possibili accoppiamenti tra i gruppi (senza ripetizione), pari a $k \cdot (k-1)/2 = 17 \cdot 16/2 = 136$. Poiché il livello di significato complessivo scelto è $\alpha=0.05$, procedendo al confronto multiplo il livello di significato richiesto diminuisce fino al valore $\alpha'=0.05/(k \cdot (k-1)/2) = 0.00036$. I risultati ottenuti con i dati in esame sono riassunti nella Tabella 4.

Test di Kruskal-Wallis-Dunn (confronto multiplo delle mediane): confronti tra settori con mediane significativamente diverse ($\alpha'=0.00036$)																	
Settori	N	NNE	NE	ENE	E	ESE	SE	SSE	S	SSW	SW	WSW	W	WNW	NW	NNW	calme
N		X	X	X	X	X	X				X						
NNE			X	X	X	X										X	
NE					X							X	X	X	X	X	
ENE												X	X	X	X	X	
E												X	X	X	X	X	
ESE												X	X	X	X	X	
SE													X	X	X	X	
SSE																	
S																X	
SSW																X	
SW													X		X	X	
WSW																X	
W																X	
WNW																X	
NW																	
NNW																	X
calma																	

Tabella 4 - Test di Kruskal-Wallis-Dunn (confronto multiplo delle mediane) applicato alla distribuzione delle concentrazioni di H_2S , suddivise nei 17 gruppi della direzione di provenienza del vento (incluse le ore di calma). Sono indicati (X) i confronti tra i settori per i quali le mediane di H_2S sono diverse tra loro (H_0 rifiutata, con $\alpha'=0.00036$).

Dall'esame della Tabella 4 emergono in sostanza differenze significative tra le mediane delle concentrazioni di H_2S in 46 accoppiamenti tra i diversi settori di provenienza del vento; spicca in particolare il settore NNW la cui mediana è diversa da quelle di ben 13 settori sui 16 rimanenti: come visto, questo settore presenta la mediana più elevata ($3.6 \mu g/m^3$).

Si considera in seconda istanza l'analisi della media delle concentrazioni orarie, indicatore che invece include anche gli estremi della distribuzione: nella Figura 6 sono rappresentati i valori delle medie dei dati di H_2S rilevati nelle ore caratterizzate da vento proveniente dallo stesso settore; a titolo di confronto è riportato anche il valore della media sull'intero campione di dati rilevati ($3.1 \mu g/m^3$). Dall'esame della figura si può notare che anche le medie di H_2S variano sensibilmente con la direzione del vento, e presentano valori molto superiori alla media complessiva ($>5 \mu g/m^3$) in presenza di vento proveniente da NW, NNW, N, NNE; il settore NNW è quello con la media più elevata ($20.4 \mu g/m^3$).

Quindi l'analisi delle mediane e quella delle medie indica la presenza di una o più sorgenti di H_2S collocate nei settori settentrionali (in particolare a NNW) rispetto alla posizione del laboratorio mobile: l'impianto più vicino in tale settore è il depuratore Aquarno, come è possibile notare dalla Figura 7 e dalla Figura 8. In particolare si noti come le vasche di tale impianto denominate OMO1 e OMO2 sono collocate ad una distanza compresa tra 340 e 400 m dalla posizione del laboratorio mobile; inoltre è da notare come sul territorio non siano presenti altri impianti significativi collocati a NNW del laboratorio mobile.

Infine, emerge un valore elevato della media di H_2S ($5.1 \mu g/m^3$) anche con vento da NNE, circostanza che fa ipotizzare un contributo da parte del depuratore di Ponte a Cappiano e/o dell'area produttiva che si estende tra Fucecchio e Ponte a Cappiano.

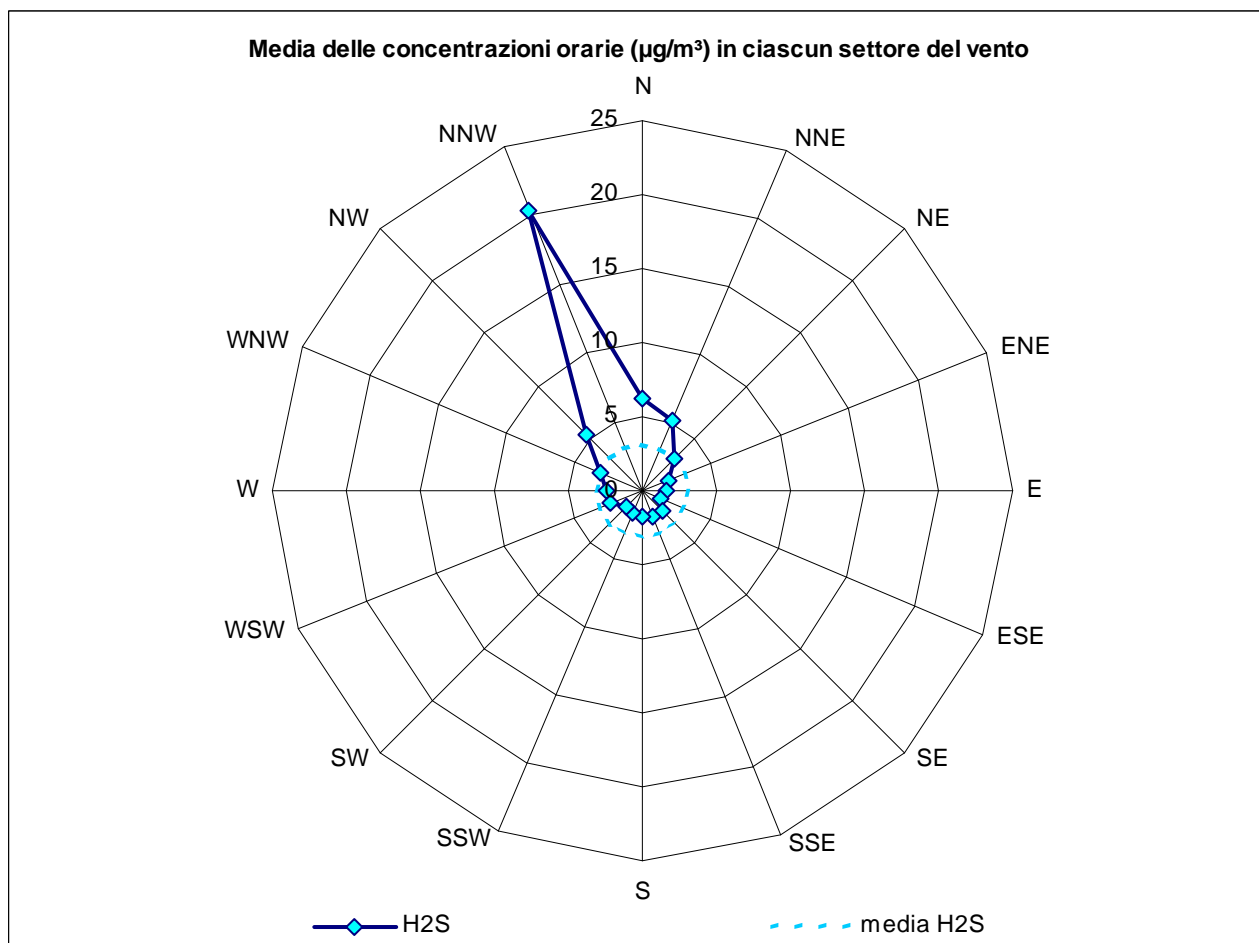


Figura 6 - Media delle concentrazioni ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) di H_2S in ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento. E' indicata anche la media complessiva nel periodo 24.7.2013-10.2.2014 ($3.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$).



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

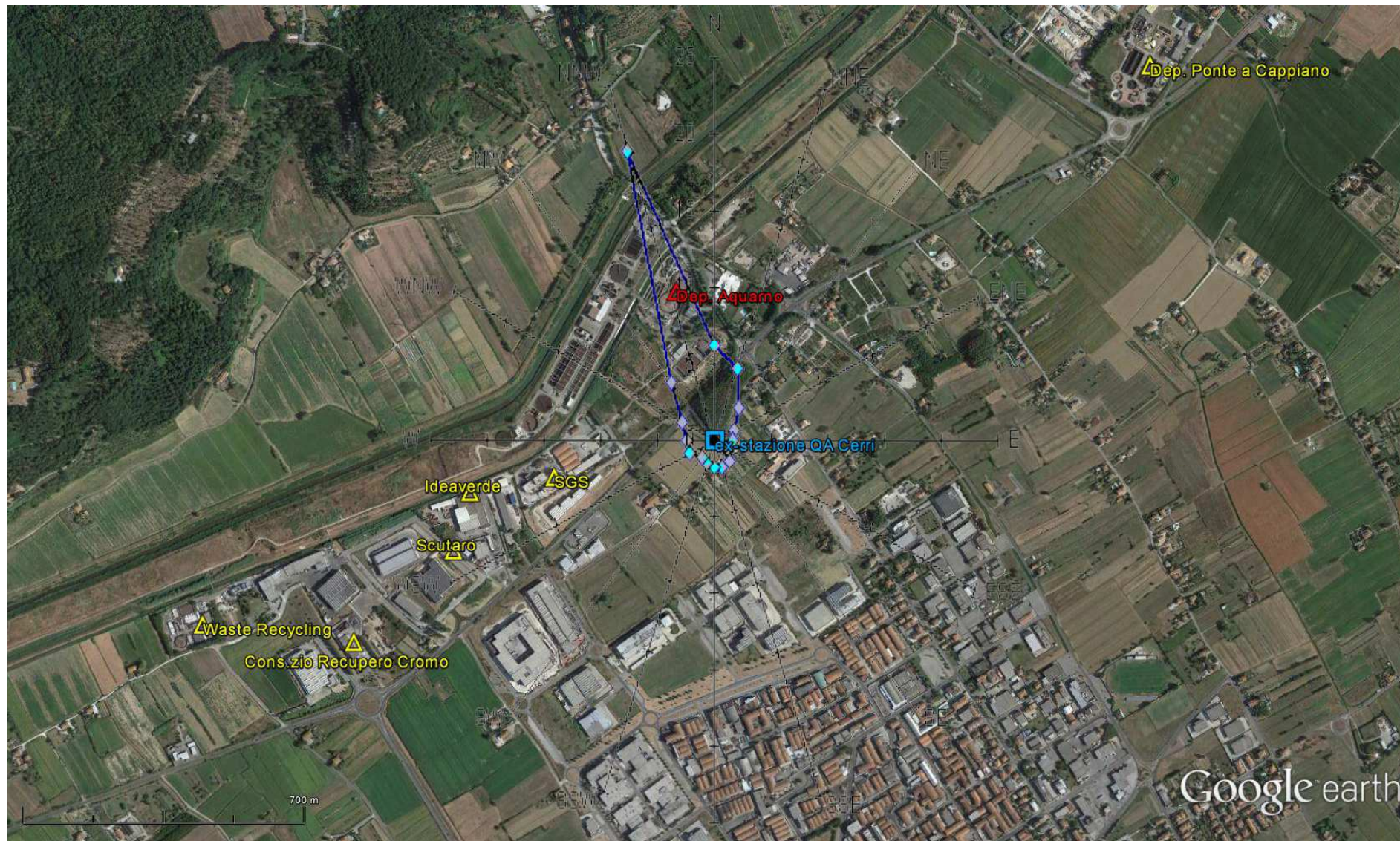


Figura 8 - Distribuzione delle medie ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) di H_2S secondo la direzione di provenienza del vento, sovrapposta ad un'immagine satellitare della zona in esame (Google Earth ©), con indicazione di alcune attività produttive e di servizio.

3.2 Analisi degli episodi acuti

Come è chiaro dall'analisi della distribuzione di H₂S (paragrafo 2), durante il periodo di rilevamento in esame si sono verificati anche alcuni episodi acuti, caratterizzati da concentrazioni molto superiori alla media. Al fine di isolare gli eventi più rilevanti e circoscrivere le analisi successive ad un numero contenuto di casi, si è fissata una soglia di riferimento pari a 20 µg/m³. La scelta è stata effettuata alla luce della distribuzione delle concentrazioni di H₂S (il 98° percentile della distribuzione è pari a 18.0 µg/m³) ed in continuità con le analisi condotte in passato. Si noti comunque che tale soglia è maggiore di circa 3 volte il valore-guida indicato dall'OMS per la tutela dalle maleodoranze: perciò con questa scelta si sono inclusi gli episodi più significativi di molestia olfattiva dovuti a tale sostanza.

In totale si sono così selezionate 84 concentrazioni orarie di H₂S (pari all'1.9% del campione) verificatesi in giorni e orari diversi, dei quali sono note anche le condizioni anemologiche in cui si sono verificate: l'analisi di tali episodi, elencati in Tabella 5, può consentire l'individuazione delle lavorazioni potenzialmente responsabili di emissioni significative di H₂S.

Una valutazione preliminare si può effettuare per mezzo della Figura 9, in cui sono rappresentate le frequenze degli episodi elencati in Tabella 5 per ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento. Dall'esame della figura si può notare che gli episodi acuti di H₂S si sono verificati (almeno 5 casi) in presenza di vento proveniente dai settori compresi tra WNW ed ENE; non si sono invece verificati episodi in presenza di vento proveniente dai settori compresi tra SE e W. La figura presenta due massimi: il primo (28 casi) è con vento da NE, mentre il secondo massimo (11 casi) è con vento da NNW.

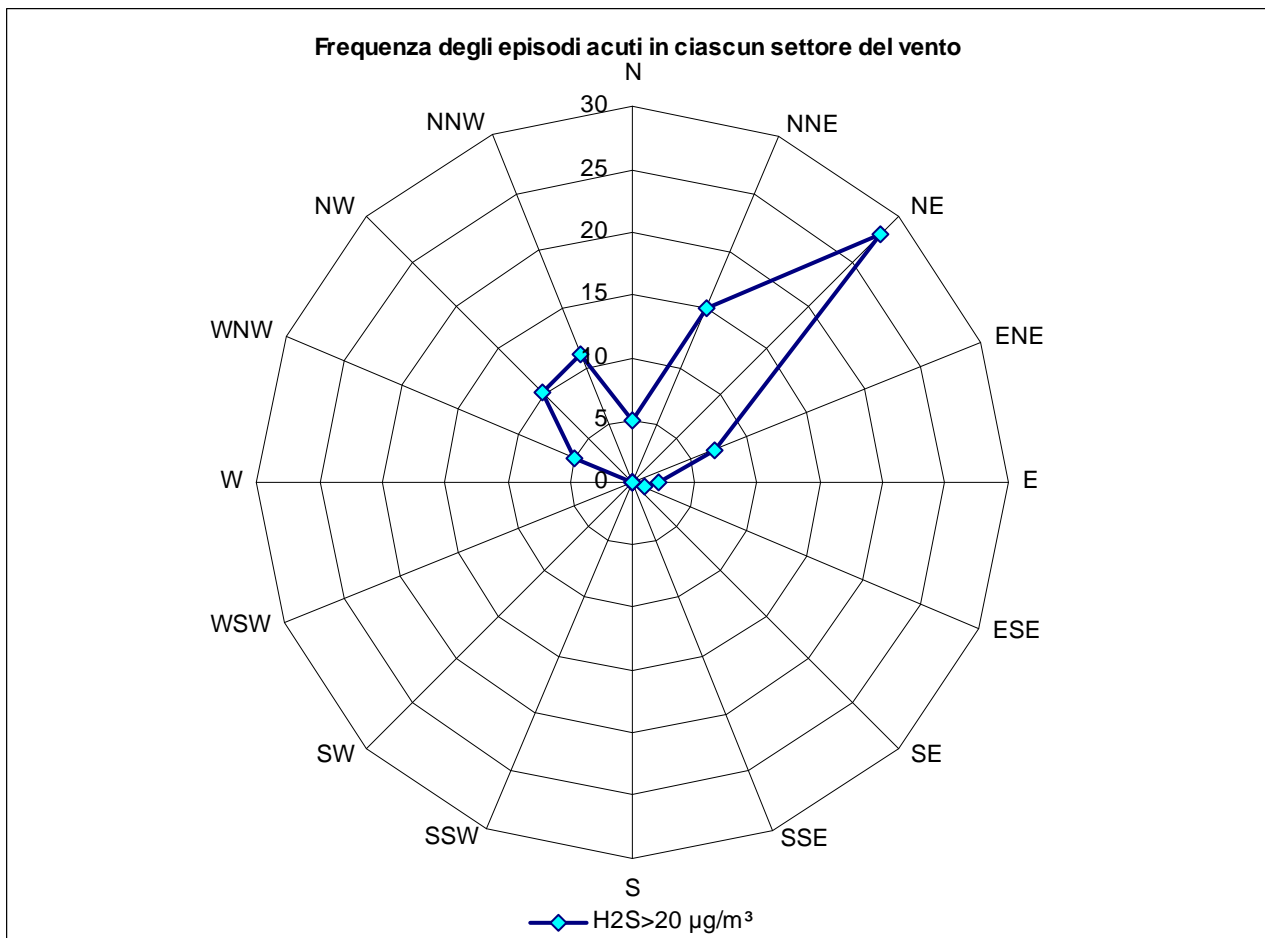


Figura 9 - Frequenze degli episodi con concentrazioni orarie di H₂S > 20 µg/m³, per ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento, nel periodo 24.7.2013-10.2.2014.

Tali osservazioni appaiono in sostanza coerenti con quelle emerse dall'analisi delle mediane e delle medie (paragrafo 3.1); tuttavia, oltre al depuratore Aquarno, la presenza di un numero significativo di episodi caratterizzati da vento da NE suggerisce anche un contributo a tali episodi da parte di altri impianti, probabilmente il depuratore in località Ponte a Cappiano e/o altri nell'area produttiva che si estende tra Fucecchio e Ponte a Cappiano, come è possibile notare dalla Figura 10.

Concentrazioni orarie di H ₂ S > 20 µg/m ³ nel periodo 24.7.2013-10.2.2014					
Data e ora	Direzione del vento (°N)	H ₂ S (µg/m ³)	Data e ora	Direzione del vento (°N)	H ₂ S (µg/m ³)
25/07/2013 11.00	284	26.2	06/12/2013 19.00	42	26.8
27/07/2013 22.00	332	23.0	06/12/2013 20.00	310	63.1
29/07/2013 0.00	316	35.7	06/12/2013 21.00	56	24.3
29/07/2013 1.00	46	21.1	07/12/2013 22.00	36	82.4
04/08/2013 23.00	35	35.7	09/12/2013 18.00	34	20.3
12/08/2013 1.00	42	52.5	09/12/2013 20.00	39	29.0
27/08/2013 5.00	57	34.6	09/12/2013 22.00	18	70.9
04/09/2013 22.00	16	20.2	09/12/2013 23.00	55	46.3
11/09/2013 23.00	333	31.6	10/12/2013 20.00	3	40.3
23/09/2013 20.00	23	127.4	10/12/2013 21.00	51	39.3
27/09/2013 21.00	26	21.8	10/12/2013 22.00	65	22.1
01/10/2013 20.00	283	29.3	11/12/2013 17.00	332	114.8
08/10/2013 8.00	33	20.4	11/12/2013 18.00	303	20.7
08/10/2013 18.00	14	33.7	12/12/2013 20.00	40	52.2
08/10/2013 19.00	53	53.0	12/12/2013 21.00	44	34.0
11/10/2013 18.00	315	40.8	13/12/2013 21.00	349	25.3
17/10/2013 18.00	327	166.0	14/12/2013 18.00	77	48.8
17/10/2013 19.00	39	70.9	15/12/2013 3.00	18	22.0
17/10/2013 20.00	306	27.7	15/12/2013 6.00	30	35.1
19/10/2013 18.00	332	55.6	16/12/2013 17.00	20	75.1
28/10/2013 0.00	338	24.1	17/12/2013 17.00	300	42.9
29/10/2013 19.00	283	26.8	18/12/2013 20.00	351	82.0
30/10/2013 20.00	34	25.1	20/12/2013 21.00	43	99.2
31/10/2013 20.00	25	111.7	07/01/2014 20.00	43	37.6
31/10/2013 21.00	317	29.9	08/01/2014 20.00	325	37.8
01/11/2013 19.00	68	24.2	08/01/2014 22.00	25	44.4
07/11/2013 16.00	320	44.7	10/01/2014 20.00	71	32.3
07/11/2013 17.00	326	39.3	11/01/2014 20.00	346	31.7
08/11/2013 18.00	341	21.9	15/01/2014 19.00	35	97.8
08/11/2013 19.00	24	106.3	20/01/2014 19.00	33	82.1
13/11/2013 9.00	106	20.9	21/01/2014 18.00	16	55.2
14/11/2013 16.00	53	32.6	21/01/2014 19.00	34	52.0
14/11/2013 17.00	35	44.7	21/01/2014 20.00	360	28.3
26/11/2013 20.00	344	33.3	24/01/2014 7.00	52	59.5
29/11/2013 18.00	340	468.4	25/01/2014 19.00	47	132.6
29/11/2013 19.00	34	133.2	25/01/2014 20.00	27	114.4
03/12/2013 10.00	55	34.5	28/01/2014 21.00	326	34.4
04/12/2013 17.00	338	209.0	31/01/2014 16.00	325	34.7
04/12/2013 18.00	49	51.4	31/01/2014 17.00	80	43.8
04/12/2013 19.00	37	43.2	31/01/2014 19.00	67	25.8
06/12/2013 8.00	35	21.8	07/02/2014 16.00	10	60.8
06/12/2013 11.00	78	29.0	10/02/2014 22.00	82	23.0

Tabella 5 - Elenco degli episodi con concentrazioni orarie di H₂S > 20 µg/m³: sono indicate la data, l'orario (ora solare) e la direzione di provenienza del vento rilevata dal laboratorio mobile.

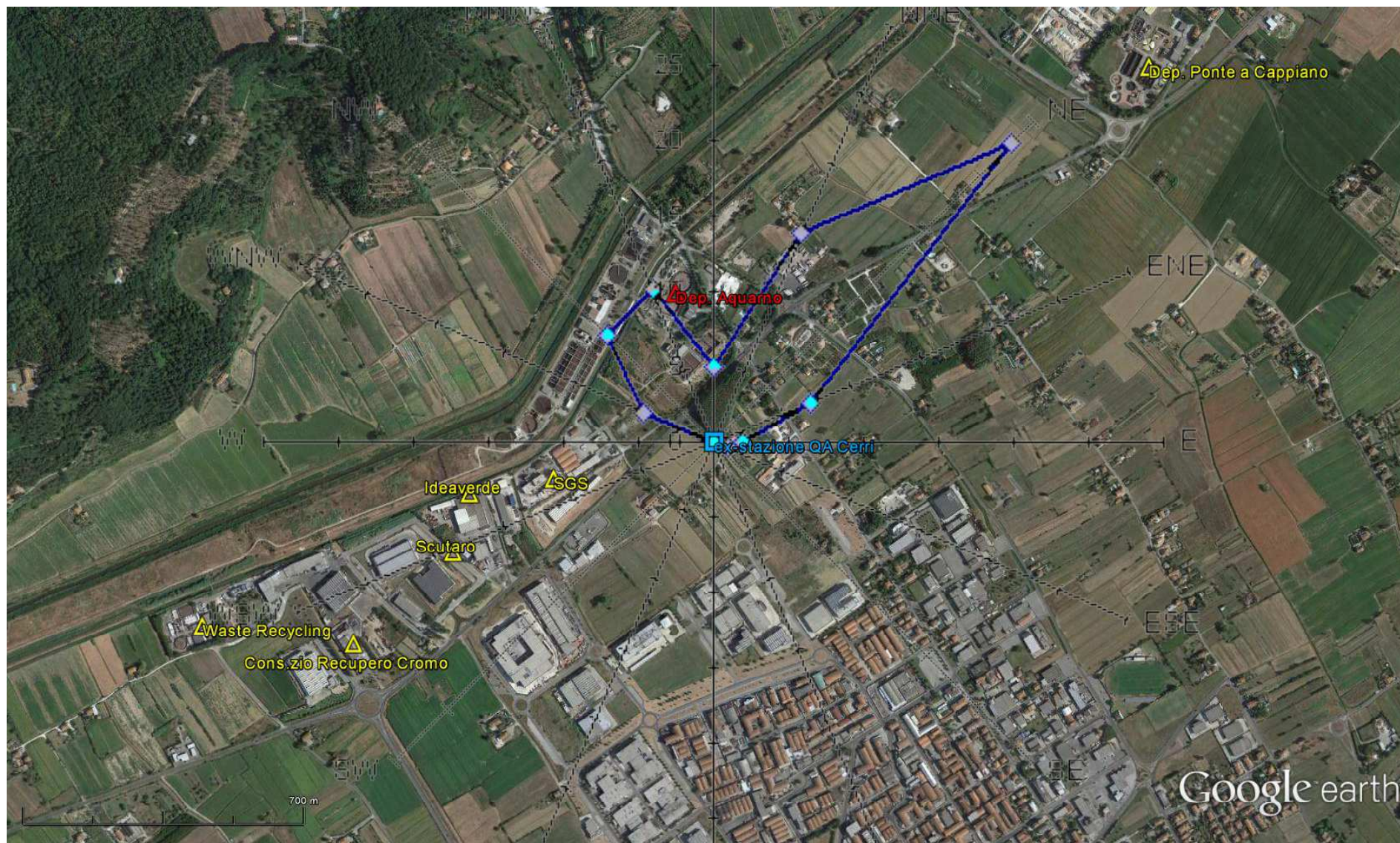


Figura 10 - Frequenze degli episodi acuti per ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento, sovrapposta ad un'immagine satellitare della zona in esame (Google Earth ©), con indicazione di alcune attività produttive e di servizio.

Le sopra evidenziate frequenze degli episodi acuti in occasione di vento da determinate direzioni può dipendere dalla presenza di attività produttive o di servizio (in localizzazioni particolari rispetto a quella del laboratorio mobile), ma anche dal regime anemologico che ha caratterizzato l'area in esame durante il periodo in cui sono stati effettuati i rilevamenti.

La Figura 11 rappresenta la rosa dei venti registrata dall'anemometro del laboratorio mobile nel complesso delle 4847 ore di rilevamento effettuate: come si può notare i venti prevalenti sono spirati dai quadranti nord-orientali (si vedano i settori NNE, NE, ENE: rispettivamente 8.4%, 25.6% e 25.4% del periodo), oltre ad una componente occidentale (settore W, 9.8%); le componenti dagli altri quadranti risultano decisamente meno frequenti.

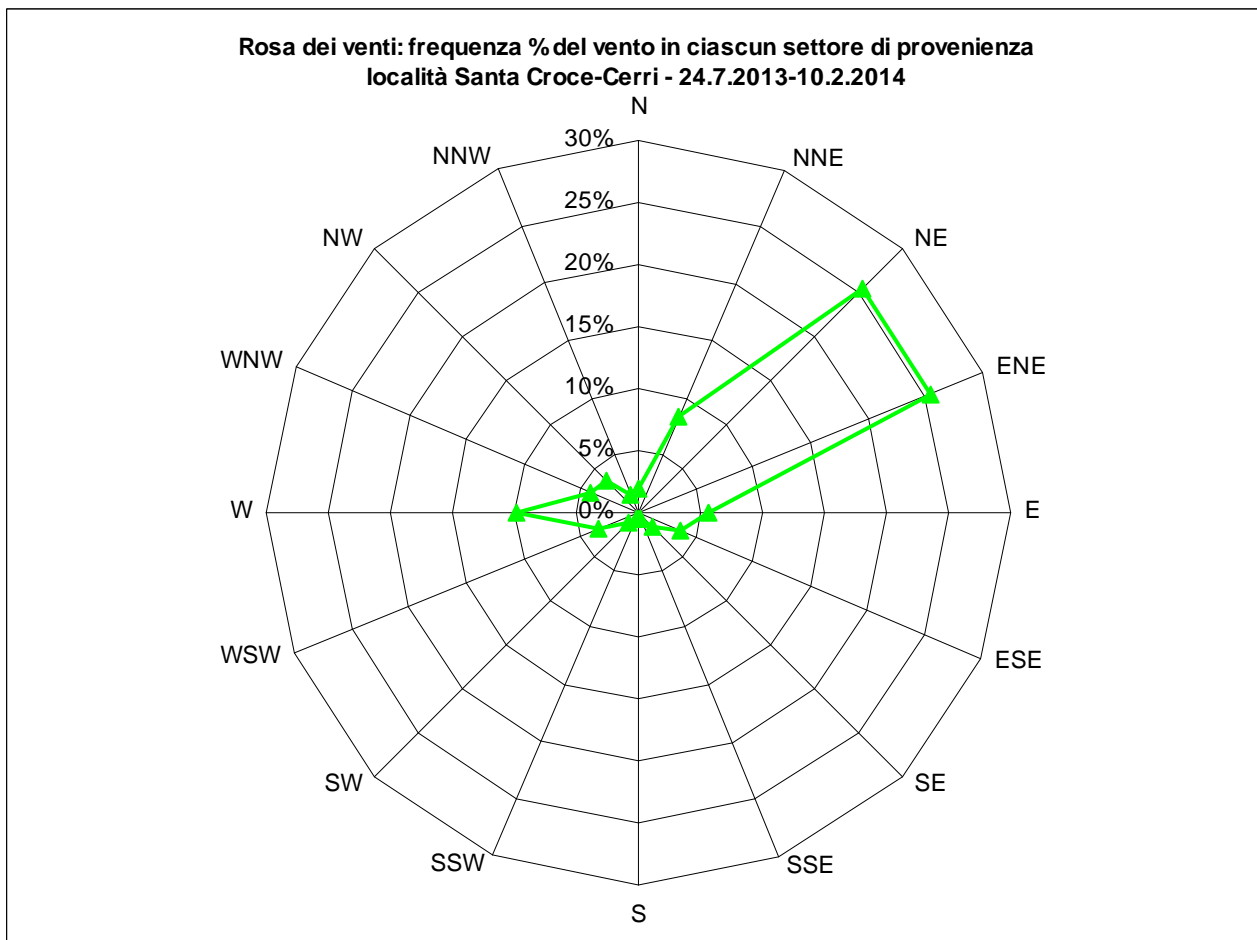


Figura 11 - Rosa dei venti nel periodo 24.7.2013-10.2.2014 (4847 ore): frequenze del vento (%) per ciascuno dei 16 settori di provenienza. La frequenza delle ore caratterizzate da calma di vento è pari a 1.1%.

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

Tali considerazioni contribuiscono a chiarire ed interpretare in modo corretto le frequenze degli episodi con concentrazioni orarie di $H_2S > 20 \mu g/m^3$. Infatti le elevate frequenze in presenza di vento dai quadranti orientali sono dovute in misura significativa all'elevata frequenza del vento da quelle direzioni: in altre parole, il laboratorio mobile si è trovato molto spesso sottovento ad attività

produttive e di servizio collocate ad est/nord-est; viceversa, il laboratorio mobile si è trovato raramente sottovento ad emissioni collocate in altri quadranti⁶.
 Al fine di “pesare” le frequenze degli episodi acuti in Figura 9 con la rosa dei venti osservata nel periodo di rilevamento, per ognuno dei 16 settori di provenienza del vento si è calcolato il rapporto ρ_i :

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

in cui:

- na_i è il numero di episodi acuti per H₂S in presenza di vento dal settore i -esimo;
- N_i è il numero totale di ore in presenza di vento proveniente dal settore i -esimo.

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

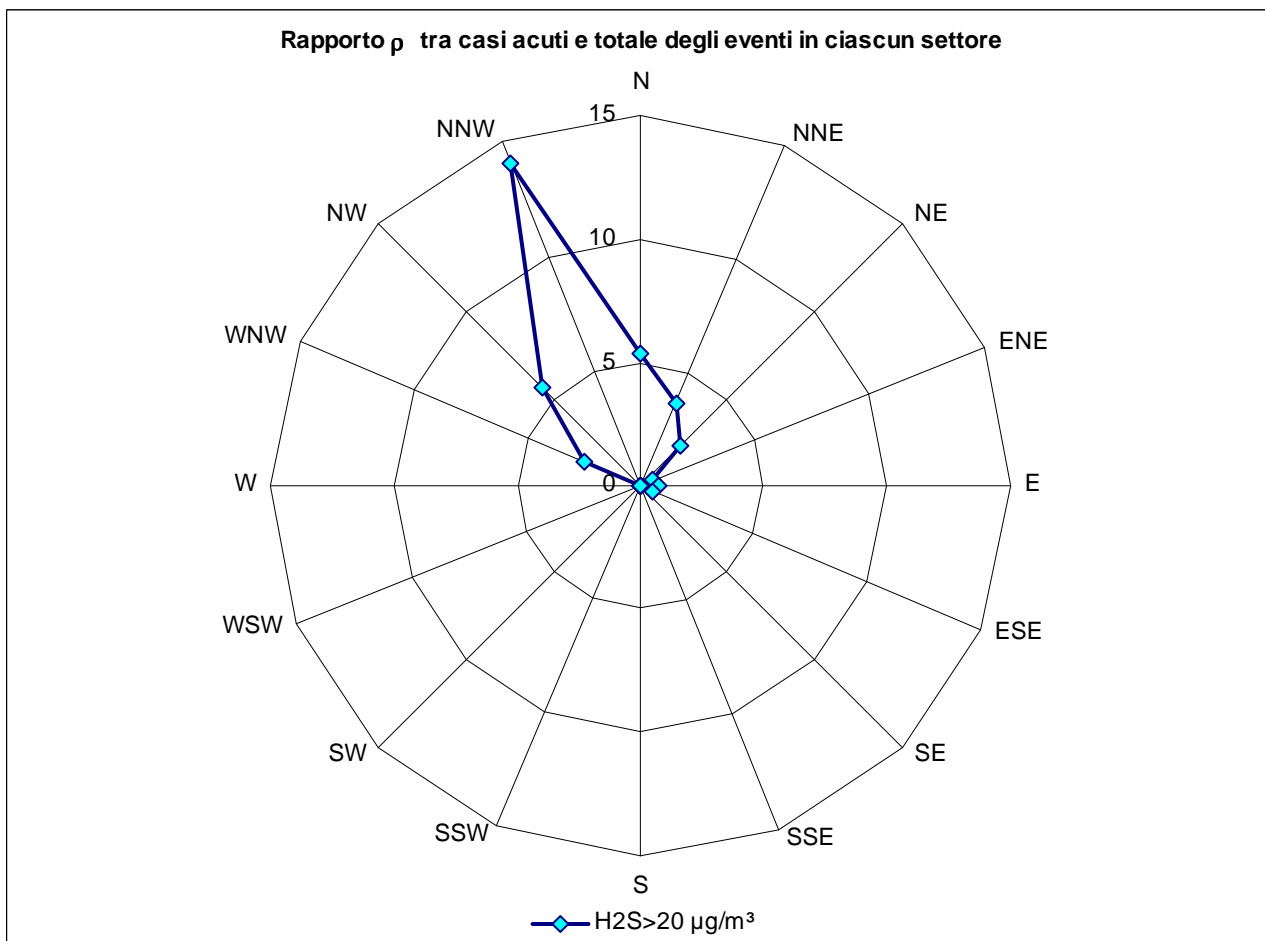


Figura 12 - Valore del rapporto ρ_i in ciascuno dei 16 settori di provenienza del vento.

Dall'esame della figura emerge con chiarezza l'importanza degli episodi acuti con vento dai quadranti settentrionali (si vedano i settori NW, NNW, N) giacché da tali settori il vento è risultato poco frequente ($\rho_i > 5$).

⁶ In questo contesto la frase “l'oggetto A è sottovento all'oggetto B” significa che “l'oggetto A è investito dal vento dopo l'oggetto B”: quindi il laboratorio mobile è sottovento alle emissioni di un dato impianto quando le emissioni di quest'ultimo sono trasportate verso lo stesso laboratorio.

Questa analisi conferma la presenza di una o più sorgenti di H₂S collocate a nordovest della posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti (Aquarno): da tali sorgenti possono essersi verificate extra-emissioni significative in coincidenza di venti orientati verso il laboratorio mobile, per quanto poco frequenti. Eventuali extra-emissioni da parte di sorgenti collocate in altre posizioni possono avere influito in misura meno rilevante sulla media (a maggior ragione sulla mediana) delle concentrazioni di H₂S, in particolare qualora si tratti di sorgenti molto variabili in intensità collocate in posizioni frequentemente sopravento al laboratorio mobile: è il caso delle emissioni dall'area nordorientale (depuratore di Ponte a Cappiano e zona produttiva tra Fucecchio e Ponte a Cappiano). Ulteriori indicazioni si possono ottenere dalla valutazione di alcuni giorni selezionati scegliendo tra quelli con episodi acuti particolarmente accentuati, in cui almeno una concentrazione oraria di H₂S è risultata superiore a 100 µg/m³, soglia scelta al solo scopo di restringere l'attenzione al sottogruppo di giornate più significative in cui è stato effettuato il rilevamento. Con tale impostazione, a partire dagli episodi elencati in Tabella 5 sono stati selezionati 8 giorni (Allegato A): 23 settembre 2013, 17 e 31 ottobre 2013, 8 e 29 novembre 2013; 4 e 11 dicembre 2013; 25 gennaio 2014.

Ad esempio, si consideri il giorno 29.11.2013, riportato in Figura 13, durante il quale si è registrato il valore più elevato di H₂S in tutto il periodo di rilevamento (468.4 µg/m³). Nella figura l'asse delle ordinate sinistro riporta la scala delle concentrazioni orarie di H₂S, quello destro riporta la scala dell'angolo di provenienza del vento (da nord); ogni dato è riportato in coincidenza dell'ora in cui termina il campionamento degli analizzatori (ad esempio: il dato delle ore 9:00 è la media di tutti i campioni elementari misurati tra le 8:01 e le 9:00).

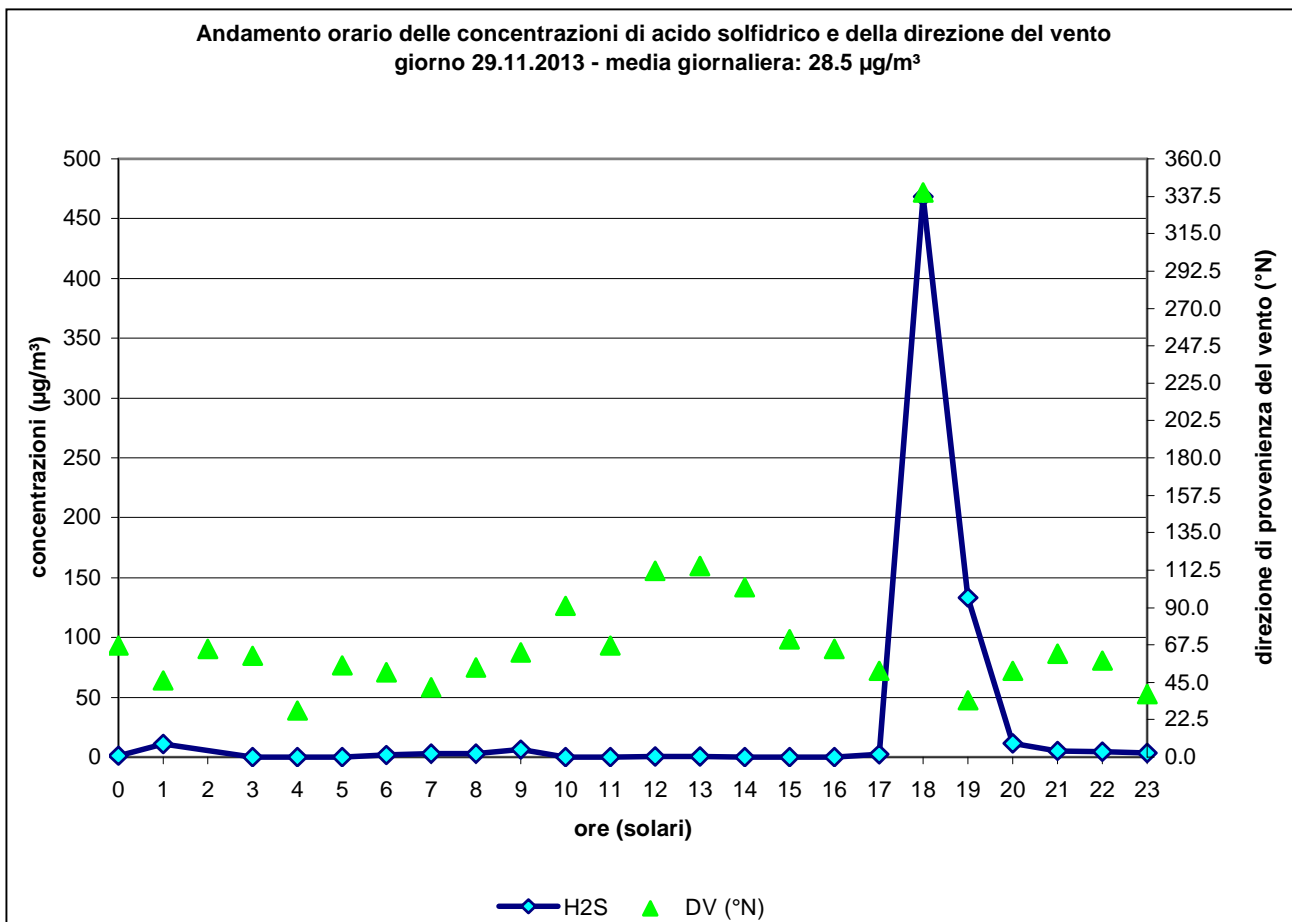


Figura 13 - Andamento orario della concentrazione di H₂S (µg/m³), confrontato con quello della direzione di provenienza del vento, durante il giorno 29.11.2013.

Come si può notare, le concentrazioni di H_2S si sono mantenute fino alle ore 17:00 su valori inferiori a $10 \mu g/m^3$, in presenza di vento proveniente da NNE-ESE. Il picco più elevato si è registrato tra le 18:00 e le 19:00 (468.4 e $133.2 \mu g/m^3$): in particolare il massimo si è verificato allorquando il vento ha girato da NNW ($340^\circ N$), con una rapida diminuzione successiva quando il vento è tornato a spirare da NNE-NE.

L'andamento in Figura 13 può trovare spiegazione ipotizzando che un significativo rilascio di H_2S da parte di una sorgente sopravento alla posizione del laboratorio mobile sia stato enfatizzato da un'occasionale periodo di vento da NNW: la sorgente in questione non può che essere il depuratore Aquarno, ed in particolare le vasche OMO1 e OMO2. Tale conclusione è avvalorata dalla modesta distanza tra le vasche ed il laboratorio mobile (circa 380 m) e dalla modestissima velocità del vento (0.1 m/s) rilevata alle ore 18:00 in coincidenza della massima concentrazione di H_2S .

4. Relazione tra concentrazione di H_2S e depuratore Aquarno

Le analisi fin qui condotte hanno già posto in evidenza un contributo delle emissioni dal depuratore Aquarno alle concentrazioni in aria ambiente di H_2S rilevate durante il periodo 24.7.2013-10.2.2014: probabilmente si tratta delle vasche OMO1 e OMO2 poste a 380 m in una posizione a nord-nordovest rispetto al punto in cui è stato collocato il laboratorio mobile.

In base alla richiesta formulata dal Dipartimento ARPAT di Pisa ed al fine di meglio indagare su tale aspetto, sono state condotte ulteriori analisi sui dati rilevati: in particolare si sono applicati alcuni test statistici alle concentrazioni orarie di acido solfidrico dopo aver suddiviso il campione (4484 dati) in due gruppi. La suddivisione mira a separare gli eventi in cui il laboratorio mobile può essersi trovato sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 da quelli in cui il vento ha spirato da altre direzioni.

Nell'individuazione dei due gruppi occorre tenere presente che le sostanze emesse tendono a disperdersi attorno alla direzione media del vento a causa dei moti turbolenti dell'atmosfera: l'entità dell'effetto di dispersione nelle due direzioni (parallela al piano di campagna e ad essa ortogonale) dipende dal grado di stabilità dell'atmosfera. Questa a sua volta può essere stimata a partire dall'intensità del vento e da altri indicatori relativi al bilancio radiativo locale (radiazione globale, radiazione netta, copertura nuvolosa, ecc.). La concentrazione rilevata in un punto ad una certa distanza dall'emissione è quindi funzione del grado di stabilità oltre che della stessa distanza. Sotto certe condizioni l'effetto esercitato dalla turbolenza può essere schematizzato con la classica funzione di Gauss, come schematizzato in Figura 14.

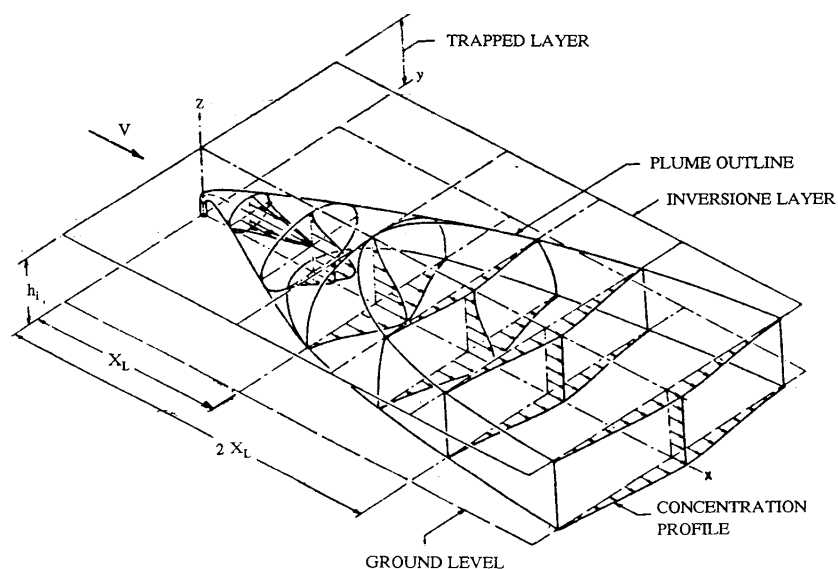


Figura 14 - Dispersione gaussiana degli effluenti emessi da una sorgente attorno alla direzione media del vento \vec{v} .

Quindi, a causa della dispersione, un punto recettore sul territorio può essere interessato dagli effetti di una data emissione non solo quando il vento spira direttamente lungo la direzione che congiunge il recettore e la sorgente, ma anche quando spira lungo altre direzioni attorno alla congiungente. Per stimare le direzioni di provenienza del vento che determinano un effetto sul recettore da parte della sorgente in esame si può – in via semplificata – adottare il criterio suggerito nelle “Linea guida per la caratterizzazione e l’autorizzazione delle emissioni gassose in atmosfera delle attività ad impatto odorigeno” della Regione Lombardia, secondo le quali il settore compreso tra $\pm 30^\circ$ rispetto alla direzione del vento può definire l’area potenzialmente interessata dalla dispersione⁷.

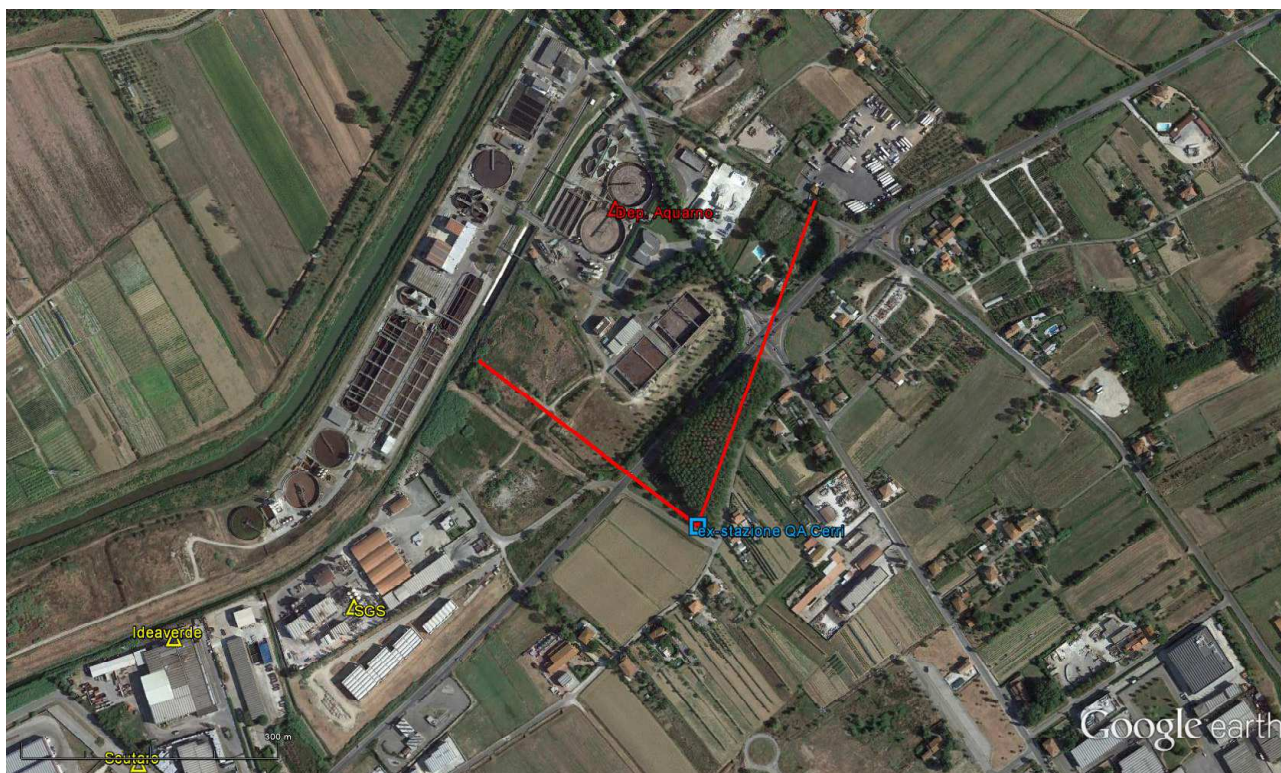


Figura 15 - Settore di provenienza del vento (307-20 °N) che pone il laboratorio mobile sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno (immagine Google Earth ©).

Assunto tale criterio, e tenuto conto delle posizioni delle vasche OMO1 e OMO2 nonché della posizione in cui è stato collocato il laboratorio mobile, si è definito il settore (compreso nell’intervallo 307-20 °N) della direzione di provenienza del vento che pone il laboratorio sottovento alle due vasche (Figura 15). Occorre comunque segnalare che:

- tale scelta include giocoforza anche altre porzioni del depuratore Aquarno;
- date le posizioni reciproche del laboratorio mobile e degli impianti presenti nella zona, il settore così individuato può marginalmente includere anche contributi dal depuratore di Ponte a Cappiano e/o dalla zona produttiva tra Fucecchio e Ponte a Cappiano (con vento da 15-20 °N) e viceversa può marginalmente escludere contributi dalle stesse vasche (specie con vento proveniente da settori lievemente esterni all’intervallo 307-20 °N).

Con tale scelta il campione di dati è stato suddiviso in due gruppi, uno sottovento e l’altro non sottovento alle vasche: gli indicatori statistici dei due gruppi sono riassunti in Tabella 6. Come si può notare, nel periodo in esame il laboratorio mobile si è trovato sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 in un numero limitato di casi (398, pari all’8.9% del campione); il gruppo dei dati sottovento alle due vasche presenta media e mediana superiori al gruppo dei dati non sottovento.

⁷ D.G.R. Lombardia 15 febbraio 2012 - n. IX/3018, “Determinazioni generali in merito alla caratterizzazione delle emissioni gassose in atmosfera derivanti da attività a forte impatto odorigeno”. In particolare si veda il par. 4.10 dell’Allegato 3.



Indicatori della distribuzione delle concentrazioni orarie di acido solfidrico, sottovento e non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2		
	H ₂ S Aquarno	H ₂ S no Aquarno
Numero dei dati orari	398	4086
Concentrazione media (µg/m ³)	8.4	2.5
Concentrazione mediana (µg/m ³)	2.7	1.2
Varianza campionaria	839.4	48.8

Tabella 6 - Indicatori descrittivi delle distribuzioni delle concentrazioni orarie di H₂S, rilevate nel periodo 24.7.2013-10.2.2014, suddivise nel gruppo sottovento ed in quello non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2.

Episodi acuti in cui il laboratorio mobile sottovento alle vasche OMO1 e OMO2: concentrazioni orarie di H ₂ S > 20 µg/m ³ nel periodo 24.7.2013-10.2.2014		
Data e ora	Direzione del vento (°N)	H ₂ S (µg/m ³)
27/07/2013 22.00	332	23.0
29/07/2013 0.00	316	35.7
04/09/2013 22.00	16	20.2
11/09/2013 23.00	333	31.6
08/10/2013 18.00	14	33.7
11/10/2013 18.00	315	40.8
17/10/2013 18.00	327	166.0
19/10/2013 18.00	332	55.6
28/10/2013 0.00	338	24.1
31/10/2013 21.00	317	29.9
07/11/2013 16.00	320	44.7
07/11/2013 17.00	326	39.3
08/11/2013 18.00	341	21.9
26/11/2013 20.00	344	33.3
29/11/2013 18.00	340	468.4
04/12/2013 17.00	338	209.0
06/12/2013 20.00	310	63.1
09/12/2013 22.00	18	70.9
10/12/2013 20.00	3	40.3
11/12/2013 17.00	332	114.8
13/12/2013 21.00	349	25.3
15/12/2013 3.00	18	22.0
18/12/2013 20.00	351	82.0
08/01/2014 20.00	325	37.8
11/01/2014 20.00	346	31.7
21/01/2014 18.00	16	55.2
21/01/2014 20.00	360	28.3
28/01/2014 21.00	326	34.4
31/01/2014 16.00	325	34.7
07/02/2014 16.00	10	60.8

Tabella 7 - Elenco degli episodi in cui il laboratorio mobile è risultato sottovento alle vasche OMO1 e OMO2: concentrazioni orarie di H₂S > 20 µg/m³, con indicazione della data, dell'orario e della direzione di provenienza del vento rilevata dal laboratorio mobile.

Indicatori della distribuzione delle concentrazioni orarie di acido solfidrico > 20 µg/m ³ , sottovento e non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2		
	H ₂ S Aquarno	H ₂ S no Aquarno
Numero dei dati orari	30	54
Concentrazione media (µg/m ³)	65.9	49.4
Concentrazione mediana (µg/m ³)	36.7	36.6
Varianza campionaria	7583.0	1027.0

Tabella 8 - Indicatori descrittivi delle distribuzioni degli episodi acuti (concentrazioni orarie di H₂S > 20 µg/m³), suddivise nel gruppo sottovento ed in quello non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2.

In modo analogo si può procedere suddividendo gli 84 episodi acuti, già individuati per mezzo della soglia di riferimento $H_2S > 20 \mu g/m^3$: quelli nel gruppo sottovento sono elencati in Tabella 7, mentre i relativi indicatori statistici dei due gruppi in tal caso sono riassunti in Tabella 8.

Come si può notare, nel periodo in esame il laboratorio mobile - secondo il criterio semplificato adottato - si è trovato sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 in un numero significativo di episodi acuti (30, pari al 35.7% dei casi con $H_2S > 20 \mu g/m^3$); il gruppo dei dati sottovento alle due vasche presenta media e mediana superiori al gruppo dei dati non sottovento, anche se le due mediane sono in effetti molto simili.

Per confrontare i gruppi di dati sottovento e non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2, al fine di chiarire se le differenze evidenziate in Tabella 6, per l'intero campione, ed in Tabella 8, per i soli episodi acuti, sono significative, si è ricorsi ad alcuni test statistici.

4.1 Analisi delle mediane

Il test statistico di Mann-Whitney (Appendice I) consente di verificare se il gruppo delle concentrazioni sottovento e quello delle concentrazioni non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 provengano dalla stessa popolazione e/o da popolazioni che abbiano la medesima mediana (ipotesi H_0); in questo caso è da preferirsi in via prioritaria in quanto la distribuzione delle concentrazioni di H_2S non appare di tipo normale, come è emerso dall'analisi al paragrafo 2.

In Tabella 9 sono riportati i risultati del test di Mann-Whitney applicato ai due gruppi di dati dell'intero campione (indicatori in Tabella 6): il gruppo 1 include i dati sottovento ed il gruppo 2 i dati non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno. I risultati evidenziano che le due mediane sono significativamente diverse e che quella del gruppo sottovento è significativamente maggiore di quella del gruppo non sottovento.

Test di Mann-Whitney per le mediane: distribuzione delle concentrazioni orarie di H_2S sottovento e non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno ($\alpha=0.05$ due code, 0.025 una coda)	
Numero totale dei dati N	4484
Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	$n_1=398 - n_2=4086$
Somma dei ranghi nei gruppi 1 e 2	$R_1=1196259.5 - R_2=8859110.5$
Valore della statistica U e U^*	$U=509369.5 - U^*=1116858.5$
Probabilità associata	$<<0.0001$
Esito del test a due code	H_0 rifiutata
Esito del test ad una coda	H_0 rifiutata

Tabella 9 - Test di Mann-Whitney applicato alla distribuzione delle concentrazioni orarie di H_2S dell'intero campione, suddivisa nel gruppo sottovento (1) ed in quello non sottovento (2) alle vasche OMO1 e OMO2.

In Tabella 10 sono riportati i risultati del test di Mann-Whitney applicato ai due gruppi di episodi acuti ($H_2S > 20 \mu g/m^3$; indicatori in Tabella 8): il gruppo 1 include i dati sottovento ed il gruppo 2 i dati non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno. I risultati evidenziano che le due mediane non sono significativamente diverse.

Test di Mann-Whitney per le mediane: distribuzione degli episodi acuti di H_2S sottovento e non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno ($\alpha=0.05$ due code, 0.025 una coda)	
Numero totale dei dati N	84
Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	$n_1=30 - n_2=54$
Somma dei ranghi nei gruppi 1 e 2	$R_1=1319.0 - R_2=2251.0$
Valore della statistica U e U^*	$U=766.0 - U^*=854.0$
Probabilità associata	0.342
Esito del test a due code	H_0 accettata
Esito del test ad una coda	H_0 accettata

Tabella 10 - Test di Mann-Whitney applicato alla distribuzione degli episodi acuti (concentrazioni orarie di $H_2S > 20 \mu g/m^3$), suddivisa nel gruppo sottovento (1) ed in quello non sottovento (2) alle vasche OMO1 e OMO2.

In definitiva da tali confronti emerge che solo la mediana delle concentrazioni di acido solfidrico dell'intero campione dei dati sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 è significativamente diversa e più elevata di quella del campione dei dati non sottovento; non altrettanto può dirsi per le mediane riferite ai soli episodi acuti di H₂S.

4.2 Analisi delle medie

Il test statistico parametrico *t*-Student (Appendice I) consente di verificare se il gruppo delle concentrazioni sottovento e quello delle concentrazioni non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 provengano dalla stessa popolazione e/o da popolazioni che abbiano la medesima media (ipotesi H₀); stante la robustezza del test, in questo caso viene utilizzato anche se la distribuzione di H₂S non appare di tipo normale, come è emerso dall'analisi al paragrafo 2.

In Tabella 11 sono riportati i risultati del test *t*-Student (per distribuzioni con diversa varianza) applicato ai due gruppi di dati dell'intero campione (indicatori in Tabella 6): il gruppo 1 include i dati sottovento ed il gruppo 2 i dati non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno.

Test <i>t</i> -Student per le medie: distribuzione delle concentrazioni orarie di H ₂ S sottovento e non sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno ($\alpha=0.05$ due code, 0.025 una coda)	
Numero totale dei dati N	4484
Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	n ₁ =398 - n ₂ =4086
Valore della statistica <i>t</i> (Welch)	4.042
Probabilità associata	<<0.0001
Esito del test a due code	H ₀ rifiutata
Esito del test ad una coda	H ₀ rifiutata

Tabella 11 - Test *t*-Student applicato alla distribuzione delle concentrazioni orarie di H₂S dell'intero campione, suddivisa nel gruppo sottovento (1) ed in quello non sottovento (2) alle vasche OMO1 e OMO2.

In Tabella 12 sono riportati i risultati del test *t*-Student applicato ai due gruppi di episodi acuti (H₂S>20 µg/m³; indicatori in Tabella 8): il gruppo 1 include i dati sottovento ed il gruppo 2 i dati non sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno.

Test <i>t</i> -Student per le medie: distribuzione degli episodi acuti di H ₂ S sottovento e non sottovento alle vasche OMO 1 e 2 del depuratore Aquarno ($\alpha=0.05$ due code, 0.025 una coda)	
Numero totale dei dati N	84
Numero dei dati nei gruppi 1 e 2	n ₁ =30 - n ₂ =54
Valore della statistica <i>t</i> (Welch)	1.002
Probabilità associata	0.323
Esito del test a due code	H ₀ accettata
Esito del test ad una coda	H ₀ accettata

Tabella 12 - Test *t*-Student applicato alla distribuzione degli episodi acuti (concentrazioni orarie di H₂S>20 µg/m³), suddivisa nel gruppo sottovento (1) ed in quello non sottovento (2) alle vasche OMO1 e OMO2.

In definitiva da tali confronti emerge che solo la media delle concentrazioni di acido solfidrico dell'intero campione dei dati sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 è significativamente diversa e più elevata di quella del campione dei dati non sottovento; non altrettanto può dirsi per le medie relative ai soli episodi acuti di H₂S.

4.3 Prime considerazioni ed esame di alcuni episodi specifici

Dai risultati dei test evidenziati nei paragrafi 4.1 e 4.2 si possono trarre le seguenti conclusioni:

- le emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2 hanno nel complesso determinato concentrazioni di H₂S più elevate nella posizione del laboratorio mobile, e sotto questo aspetto appare dimostrata l'attribuzione a tali emissioni di un apporto significativo ai livelli di acido solfidrico;

- non altrettanto può dirsi per gli episodi acuti di H₂S, quelli identificati dalla soglia di concentrazione oraria 20 µg/m³, nel senso che nel periodo di rilevamento anche altre sorgenti presenti nella zona, e collocate in altre posizioni rispetto al laboratorio mobile, hanno determinato casi di concentrazioni elevate.

Naturalmente questi risultati devono essere interpretati anche alla luce dell'analisi generale della distribuzione delle concentrazioni orarie e degli episodi acuti di H₂S effettuata nei paragrafi 3.1 e 3.2.

Per meglio chiarire l'esito di tale analisi, in Figura 16 sono rappresentati gli 84 episodi acuti verificatisi nel periodo di rilevamento, in relazione alla direzione di provenienza del vento (°N). Come si può notare, vi è un gruppo di casi facilmente attribuibili alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2, quelli al centro del settore 307-20 °N (delimitato dalle righe rosse), per il quale il laboratorio mobile è stato considerato sottovento alle vasche; altri che sono chiaramente attribuibili ad altre sorgenti, cioè quelli esterni a tale settore (sia verso W che verso E); altri di non immediata attribuzione, cioè quelli che sono collocati ai limiti del settore 307-20 °N o nelle immediate vicinanze.

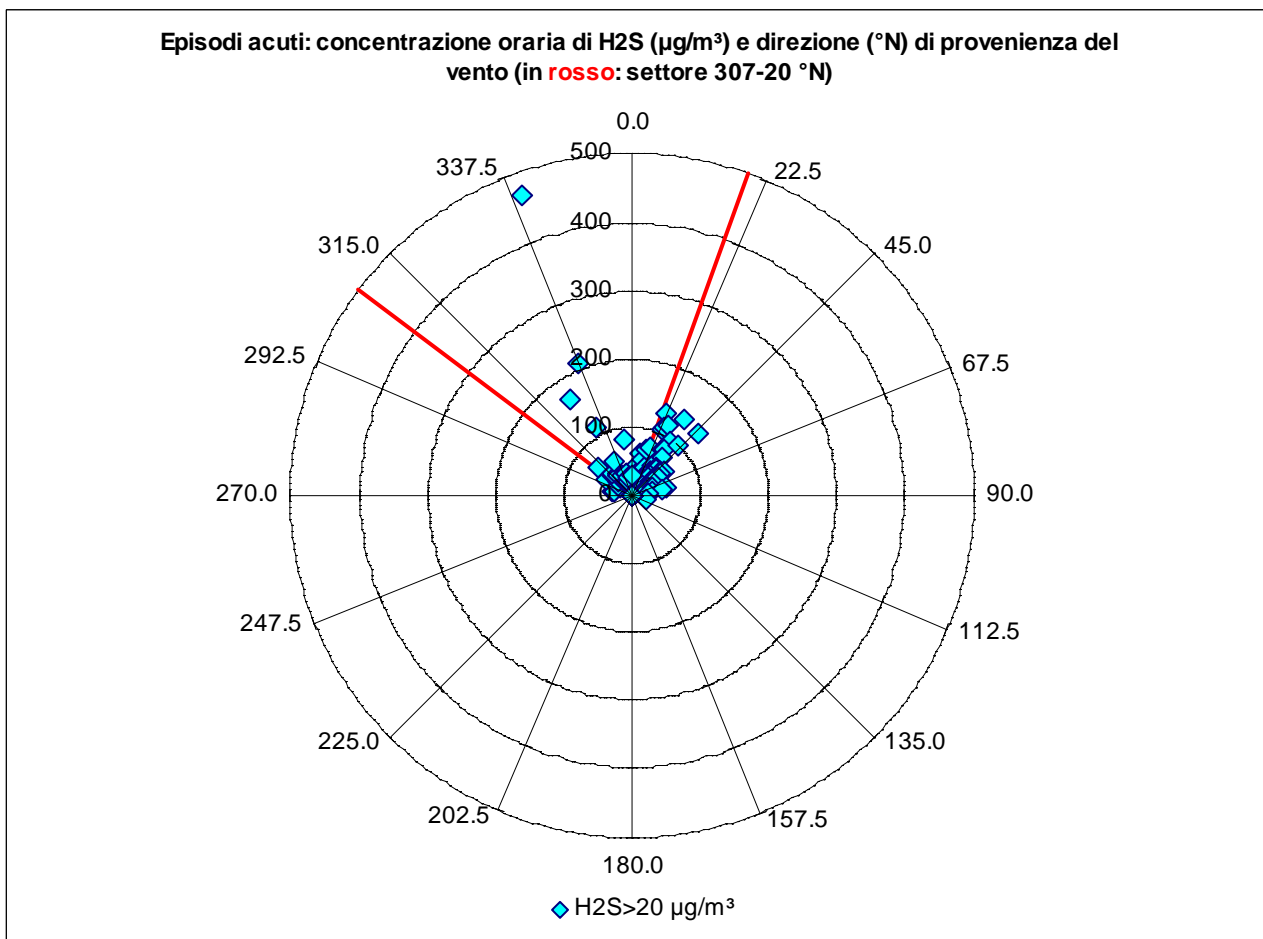


Figura 16 – Diagramma polare delle concentrazioni orarie di H₂S (µg/m³) negli 84 episodi acuti, in relazione alla direzione di provenienza del vento (°N). Le righe rosse delimitano il settore di direzione del vento (307-20 °N) per il quale il laboratorio mobile è stato considerato sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno.

In generale la Figura 16 evidenzia una sorta di bimodalità: un primo addensamento dei casi acuti attorno alla direzione 337.5 °N, ed un secondo attorno ad una direzione compresa tra 22.5 e 45.0 °N. Il primo gruppo è quello attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2, il secondo ad altre sorgenti poste a NNE-NE del laboratorio mobile. In questo secondo insieme

rientrano peraltro ben 6 eventi con concentrazione oraria di $\text{H}_2\text{S} > 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$: ciò può concorrere a spiegare l'esito dei test.

Un'analisi di maggior dettaglio pur essere utile per meglio distinguere i singoli casi: in questa sede ci si limita agli 8 giorni in cui si sono verificati uno o più eventi con $\text{H}_2\text{S} > 100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Allegato A); nella discussione successiva le ore sono sempre quelle solari ed il settore di provenienza del vento 307-20 °N identifica gli episodi in cui il laboratorio mobile è considerato sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno.

23 settembre 2013

La concentrazione di H_2S comincia ad aumentare a partire dalle ore 19:00, con vento debole (0.3 m/s) da NNW (336 °N): il valore $8.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2. Il valore di picco ($127.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) si verifica l'ora successiva, con vento assai debole (0.1 m/s) da NNE (23 °N). In base al criterio di selezione dei casi sottovento, tale valore non è attribuibile alle emissioni Aquarno; tuttavia potrebbe trattarsi di un caso di misclassificazione giacché preceduto da un valore invece ben identificato, in condizioni di vento quasi calmo, per cui la direzione di provenienza potrebbe non essere correttamente attribuita. La concentrazione di H_2S diminuisce repentinamente alle 21:00 ($1.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$) con vento debole (0.3 m/s) da NNE (24 °N), allorquando il laboratorio mobile non è sottovento alle vasche, ma anche in questo caso la direzione di provenienza potrebbe non essere correttamente attribuita. L'episodio quindi può essere considerato di incerta attribuzione.

17 ottobre 2013

La concentrazione di H_2S subisce un aumento repentino alle ore 18:00, con vento debole (0.2 m/s) da NNW (327 °N): il valore $166.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2, anche perché preceduto (ore 17:00) da un valore molto basso ($0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) con vento assai debole (1.0 m/s) da WNW (301 °N); in base al criterio di selezione dei casi sottovento, tale valore non è attribuibile alle emissioni Aquarno, tuttavia anche in questo caso potrebbe trattarsi di una misclassificazione. All'ora successiva (19:00) la concentrazione diminuisce bruscamente ($70.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$) in coincidenza della rotazione della direzione del vento da NE (39 °N). L'episodio nel suo complesso è attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2.

31 ottobre 2013

La concentrazione di H_2S comincia ad aumentare a partire dalle ore 19:00, con vento assai debole (0.1 m/s) da NNE (19 °N): in base al criterio di selezione dei casi sottovento, il valore $14.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2. Il valore di picco ($111.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$) si verifica l'ora successiva, con vento assai debole (0.1 m/s) da NNE (25 °N). In base al criterio di selezione dei casi sottovento, tale valore non è invece attribuibile alle emissioni Aquarno; tuttavia potrebbe trattarsi di un caso di misclassificazione giacché preceduto da un valore invece identificato, in condizioni di vento quasi calmo, per cui la direzione di provenienza potrebbe non essere correttamente attribuita. Tale interpretazione è avvalorata dal fatto che nelle ore successive la concentrazione pur diminuendo rimane su livelli significativi ($29.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alle ore 21:00, $12.2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alle ore 22:00, $14.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alle ore 23:00), con vento ancora debole (tra 0.1 e 0.3 m/s) di direzione NW (tra 310 e 326 °N), in condizioni senza dubbio sottovento alle vasche OMO1 e OMO2. L'episodio nel suo complesso è attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2.

8 novembre 2013

La concentrazione di H_2S comincia ad aumentare a partire dalle ore 18:00, con vento debole (0.4 m/s) da NNW (341 °N): il valore $21.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ è attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2. Il valore di picco ($106.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) si verifica l'ora successiva, con vento debole (0.3 m/s) da NNE (24 °N). In base al criterio di selezione dei casi sottovento, tale valore non è attribuibile alle emissioni Aquarno; tuttavia potrebbe trattarsi di un caso di misclassificazione giacché preceduto da un valore invece ben identificato, in condizioni di vento debole, per cui la direzione di provenienza potrebbe non essere correttamente attribuita. La concentrazione di H_2S diminuisce repentinamente alle 20:00 ($8.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) con vento assai debole (0.2 m/s) da NE (45 °N), allorquando

il laboratorio mobile non è sottovento alle vasche. L'episodio quindi può essere considerato di incerta attribuzione.

29 novembre 2013

La concentrazione di H₂S aumenta repentinamente alle ore 18:00, passando da 2.4 a 468.4 µg/m³ allorquando il vento debole (0.5 m/s) da NE (52 °N) diminuisce d'intensità (0.1 m/s) e ruota da NNW (340 °N), condizione in cui il laboratorio mobile è sottovento alle vasche OMO1 e OMO2. Nelle ore successive il vento, pur rimanendo debole (tra 0.1 e 0.4 m/s), ruota ancora provenendo da NE-ENE (34-62 °N), e la concentrazione diminuisce repentinamente (133.2 µg/m³ alle ore 19:00, 11.3 µg/m³ alle ore 20:00, 5.3 µg/m³ alle ore 21:00), condizione in cui il laboratorio mobile non è sottovento all'impianto Aquarno. Visto l'andamento delle concentrazioni, si può ritenere che il picco di H₂S sia nel complesso attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2.

4 dicembre 2013

La concentrazione di H₂S aumenta repentinamente alle ore 17:00, passando da 0.5 a 209.04 µg/m³ allorquando il vento debole (0.6 m/s) da ENE (78 °N) diminuisce d'intensità (0.1 m/s) e ruota da NNW (338 °N), condizione in cui il laboratorio mobile è sottovento alle vasche OMO1 e OMO2. Nelle ore successive il vento, pur rimanendo debole (tra 0.2 e 0.4 m/s), ruota ancora provenendo da NE (37-44 °N), e la concentrazione diminuisce repentinamente (51.4 µg/m³ alle ore 18:00, 43.2 µg/m³ alle ore 19:00, 15.2 µg/m³ alle ore 20:00), condizione in cui il laboratorio mobile non è sottovento all'impianto Aquarno. Visto l'andamento delle concentrazioni, si può ritenere che il picco di H₂S sia nel complesso attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2.

11 dicembre 2013

La concentrazione di H₂S aumenta repentinamente alle ore 17:00, passando da 7.2 a 114.8 µg/m³ allorquando il vento debole (0.7 m/s) da WSW (249 °N) diminuisce d'intensità (0.2 m/s) e ruota da NNW (338 °N), condizione in cui il laboratorio mobile è sottovento alle vasche OMO1 e OMO2. Nelle ore successive il vento, pur rimanendo debole (tra 0.2 e 0.4 m/s), ruota ancora, provenendo dapprima da WNW (303 °N) e poi da NE (39-45 °N), e la concentrazione diminuisce repentinamente (20.7 µg/m³ alle ore 18:00, 11.4 µg/m³ alle ore 19:00, 11.6 µg/m³ alle ore 20:00); alle 19:00 e alle 20:00 il laboratorio mobile non è sottovento all'impianto Aquarno. Visto l'andamento delle concentrazioni, si deve ritenere che il picco di H₂S sia nel complesso attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2.

25 gennaio 2014

La concentrazione di H₂S comincia ad aumentare a partire dalle ore 18:00, con vento debole (0.3 m/s) da NNW (348 °N): il valore 10.2 µg/m³ è attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2. Il valore di picco (132.6 µg/m³) si verifica l'ora successiva, con vento debole (0.3 m/s) da NE (47 °N); un valore assai sostenuto (114.4 µg/m³) si verifica anche alle ore 20:00, con vento da NNE (27 °N). Nelle ore successive la concentrazione diminuisce rapidamente (4.7 e 7.7 µg/m³) con vento debole (0.1 e 0.4 m/s) di direzione prima da N (10 °N) poi da E (80 °N). Tenuto conto del criterio di selezione dei casi sottovento al depuratore Aquarno e visto l'andamento delle concentrazioni, si deve ritenere che il picco di H₂S non sia nel complesso attribuibile alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2.

In definitiva, l'analisi degli 8 giorni esaminati in cui si è verificata almeno una concentrazione oraria H₂S > 100 µg/m³ evidenzia:

- 5 giorni in cui i valori elevati di H₂S sono attribuibili alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno (17.10.2013, 31.10.2013, 29.11.2013, 4.12.2013, 11.12.2013);
- 1 giorno in cui i valori elevati di H₂S non sono attribuibili alle emissioni dalle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno (25.1.2014);
- 2 giorni in cui i valori elevati di H₂S appaiono di incerta attribuzione (23.9.2013, 8.11.2013).

Tale analisi conferma che i 3 eventi più significativi (468.4 µg/m³ alle ore 18:00 del 19.11.2013, 209.0 µg/m³ alle ore 17:00 del 4.12.2013, 166.0 µg/m³ alle ore 18:00 del 17.10.2013) sono attribuibili alle emissioni delle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno. Evidenzia, tuttavia,

difficoltà interpretative nei casi in cui non appare immediata l'attribuzione degli episodi acuti: come già visto, ciò dipende dalle posizioni reciproche del laboratorio mobile e delle sorgenti di H₂S attive nella zona. Un più certa attribuzione potrebbe essere effettuata collocando il laboratorio mobile in una posizione più favorevole, oppure impiegando almeno un altro laboratorio mobile collocato in altra posizione.

4.3 Stima dei ratei emissivi di H₂S dalle vasche OMO1 e OMO2

Dalle analisi sopra condotte in merito agli episodi acuti di acido solfidrico rilevati dal laboratorio mobile è emerso che vi sono alcuni casi che appaiono chiaramente riconducibili alle emissioni del depuratore Aquarno, ed in particolare appare plausibile che le sezioni dell'impianto cui attribuire tali effetti possano essere le vasche OMO1 e OMO2.

Si richiama l'attenzione sul già segnalato valore massimo assoluto nel periodo esaminato (concentrazione oraria 468.4 µg/m³) registrato il 29.11.2013 (Figura 13), che appare spiegabile ipotizzando un significativo rilascio di H₂S da parte di una sorgente sopravento alla posizione del laboratorio mobile, enfatizzato da un'occasionale periodo di vento da NNW. In questo caso è possibile effettuare una stima di massima dei ratei emissivi che possono avere determinato tale livello di concentrazione in aria ambiente di H₂S, essendo plausibile che l'emissione sia avvenuta dalle vasche OMO1 e OMO2, o da una di queste due, tenuto conto:

- della distanza tra le due vasche ed il laboratorio mobile (380 m);
- della direzione e della velocità del vento registrate nell'ora in cui si sono verificati i due episodi (direzione 340 °N, con velocità 0.1 m/s);
- della sostanziale assenza di altre sorgenti rilevanti a nord-nordovest del laboratorio mobile.

La stima è stata effettuata con metodo speditivo, grazie all'impiego del codice di calcolo SCREEN3 prodotto e garantito da US-EPA, che implementa la soluzione gaussiana dell'equazione di dispersione degli inquinanti in atmosfera⁸. A tal fine si è impostata una simulazione imponendo terreno piano con prevalente uso rurale, e schematizzando ognuna delle due vasche come un'emissione areale⁹, avente superficie pari a 1520 m² e altezza 6 m dal piano di campagna; il punto recettore è stato posto a 380 m dalle vasche ed a 2 m di quota dal piano di campagna. La velocità del vento è stata approssimata a 1 m/s, il limite inferiore di impiego del codice di calcolo; la classe di stabilità atmosferica F (elevata stabilità) è stata attribuita sulla base dello schema di Pasquill-Gifford, tenuto conto della velocità del vento nell'ora dell'episodio, del periodo in cui si è verificato (ore 18:00, poco dopo il tramonto) e del fatto che la copertura nuvolosa era assente o molto modesta¹⁰.

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

Stima dei ratei emissivi dalle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno								
Dati di input per la simulazione						Dati stimati con la simulazione		
data	ora	concentrazione H ₂ S (µg/m ³)	direzione vento (°N)	velocità vento (m/s)	stabilità atmosferica	rateo emissivo		
						mg/(s m ²)	g/s	kg/h
Emissione da entrambe le vasche								
29.11.2013	18:00	468.4	340	0.1	F	0.06	0.19	0.7
Emissione da una sola vasca								
29.11.2013	18:00	468.4	340	0.1	F	0.10	0.15	0.5

Tabella 13 - Stima dei ratei emissivi da una delle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno effettuata con il codice SCREEN3: dati di input e ratei emissivi stimati.

⁸ Si veda il sito internet US-EPA SCRAM: http://www.epa.gov/ttn/scram/dispersion_screening.htm#screen3.

⁹ Ciascuna vasca, di forma circolare, presenta diametro pari a circa 44 m.

¹⁰ Per le classi di stabilità si veda D.B. Turner, "Atmospheric Dispersions Estimates – An introduction to Dispersion Modeling", Lewis Publishers, 1994, paragrafo 2.6. Per la copertura nuvolosa si è fatto riferimento ai dati meteo rilevati dalla stazione PISA-LIRP dell'Aeronautica militare (collocata presso l'aeroporto "Galileo Galilei").

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

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

- il codice di calcolo considera l'emissione costante nell'arco dell'ora: nel caso di rilasci con forte variabilità temporale i ratei emissivi stimati possono rappresentare non tanto il valore di picco nell'ora, quanto la media oraria dell'emissione;
- le stime del codice di calcolo sono affette da un certo grado di incertezza, dovuto soprattutto alle schematizzazioni adottate per pervenire alla soluzione gaussiana. In genere il codice SCREEN3 tende a produrre sovrastime; in questo caso tuttavia un effetto di sottostima può essere stato indotto dall'aver dovuto imporre $v=1$ m/s, in luogo dei valori effettivi di intensità del vento. In ogni caso si ritiene di indicare in $\pm 50\%$ l'incertezza di cui sono affette le stime¹¹: perciò il valore più elevato del rateo emissivo orario è ipotizzabile sia intorno ad 1.5 kg/h.

5 Conclusioni

Si sintetizzano le principali conclusioni in merito alle concentrazioni di acido solfidrico (H_2S) rilevate nel periodo 16.11.2012-16.1.2013, dedotte nel corso delle analisi precedentemente descritte:

1. la distribuzione delle concentrazioni orarie presenta forte asimmetria¹², ed in particolare presenta un numero elevato di valori (75.3%) inferiori alla media ($3.1 \mu g/m^3$);
2. per quanto concerne i valori-guida indicati dall'Organizzazione Mondiale della Sanità, nel periodo di rilevamento non risulta superato quelli di tutela sanitaria; in 308 ore (il 6.9% del totale dei dati rilevati, 4484); è invece superato quello di tutela dalle maleodoranze per H_2S ($7 \mu g/m^3$, su 30 minuti¹³);
3. l'analisi delle mediane delle concentrazioni nel periodo di rilevamento evidenzia valori significativamente diversi in relazione al settore di provenienza del vento. In particolare le mediane risultano nettamente superiori alla mediana complessiva in presenza di vento dai quadranti NW, NNW e N;
4. l'analisi delle medie delle concentrazioni nel periodo di rilevamento evidenzia valori medi nettamente superiori alla media complessiva in presenza di vento proveniente da NW, NNW, N, NNE;
5. il settore di provenienza del vento NNW risulta quello con la mediana ($3.6 \mu g/m^3$) e la media ($20.4 \mu g/m^3$) più elevata; tuttavia anche il settore di provenienza NNE presenta un valore elevato della media ($5.1 \mu g/m^3$);
6. dai punti precedenti emerge la presenza di una o più sorgenti di H_2S collocate a nord rispetto alla posizione in cui sono stati effettuati i rilevamenti: appare plausibile che tali sorgenti abbiano determinato in qualche caso concentrazioni in aria ambiente estreme, ovvero episodi acuti caratterizzati da valori molto superiori alla media. In particolare l'impianto a NNW più vicino, ma anche l'unico in tale direzione, è il depuratore Aquarno. Il valore elevato della media con vento da NNE suggerisce anche un contributo da parte del depuratore di Ponte a Cappiano e/o dell'area produttiva che si estende tra Fucecchio e Ponte a Cappiano;

¹¹ Si veda: US-Environmental Protection Agency, "Revision to the Guideline on Air Quality Models: Adoption of a Preferred General Purpose (Flat and Complex Terrain) - Dispersion Model and Other Revisions; Final Rule", 40 CFR Part 51, 2005. In particolare il paragrafo 9.0.

¹² Ciò non stupisce in quanto tipicamente le concentrazioni in aria ambiente degli inquinanti rilevate in un dato punto sul territorio presentano una distribuzione lognormale, anziché normale: R.O. Gilber, "Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring", John Wiley & Sons, 1987, paragrafo 12.1.

¹³ Si trascura in prima istanza il diverso periodo di mediazione dei dati misurati rispetto a quello indicato dall'OMS.

7. per quanto concerne gli episodi acuti di H₂S (definiti dalla concentrazioni soglia 20 µg/m³) emerge:
 - a. gli episodi acuti di H₂S sono risultati ricorrenti in presenza di vento proveniente dai settori compresi tra WNW e ENE, mentre non si sono verificati episodi in presenza di vento proveniente dai settori compresi tra SE e W;
 - b. se si tiene conto della rosa dei venti registrata nel periodo di rilevamento, risultano particolarmente significativi gli episodi acuti con vento dai quadranti settentrionali (settori NW, NNW, N) giacché da tali settori il vento è risultato poco frequente;
 - c. anche l'analisi degli 84 episodi acuti conferma l'individuazione del depuratore Aquarno ed in parte del depuratore di Ponte a Cappiano e/o dell'area produttiva che si estende tra Fucecchio e Ponte a Cappiano quali sorgenti cui imputare tali evenienze;
8. per quanto riguarda le vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno (collocate a NNW rispetto alla posizione in cui sono state effettuate le misure), con un'analisi specifica limitata alle concentrazioni sottovento alle vasche è stato verificato che le loro emissioni hanno nel complesso determinato concentrazioni di H₂S più elevate nella posizione del laboratorio mobile (sia per quanto concerne le mediane che le medie), nonostante che la posizione del laboratorio mobile sia risultata raramente sottovento a tali sorgenti. Emerge comunque la conferma che un numero significativo di episodi acuti è attribuibile anche alle emissioni del depuratore di Ponte a Cappiano e/o dell'area produttiva che si estende tra Fucecchio e Ponte a Cappiano anche a causa del regime anemologico (la posizione del laboratorio mobile è risultata frequentemente sottovento a tali sorgenti);
9. la valutazione degli 8 giorni in cui si è verificata almeno una concentrazione oraria H₂S > 100 µg/m³ conferma il quadro già emerso, consentendo di confermare che i 3 eventi più significativi (468.4 µg/m³ alle ore 18:00 del 19.11.2013, e 209.0 µg/m³ alle ore 17:00 del 4.12.2013, 166.0 µg/m³ alle ore 18:00 del 17.10.2013) sono attribuibili alle emissioni delle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno;
10. la stima dei ratei emissivi che possono aver determinato l'episodio acuto di H₂S più rilevante attribuibile alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno conduce a valori del rateo emissivo intorno a 1.5 kg/h (ovvero circa 0.4 g/s).

E' da sottolineare come tali conclusioni siano pienamente coerenti con quanto già evidenziato nella precedente relazione di analisi dei dati rilevati in zona nel corso dell'anno 2012 e soprattutto in quella di analisi dei dati rilevati a Cerri nel periodo 16.11.2012 al 16.1.2013¹⁴. In questo caso la durata prolungata del periodo di rilevamento, la sua estensione in più stagioni (parte dell'estate, l'autunno, parte dell'inverno) e la numerosità dei dati validi raccolti rafforza il quadro conoscitivo e l'identificazione delle sorgenti di H₂S più rilevanti, con particolare riferimento alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno.

E' da segnalare che le considerazioni precedenti sono il risultato di un'analisi "presso il recettore", con le opportunità ed i limiti che le sono propri. Ad esempio, l'attribuzione alle vasche OMO1 e OMO2 appare da confermare anche per mezzo di accertamenti di altra natura, in particolare impiantistica, tenuto conto che vicino alle vasche vi sono altre porzioni del depuratore Aquarno. Infine l'analisi ha anche confermato talune difficoltà ed incertezze nell'attribuzione univoca degli episodi più significativi esaminati, che potrebbero essere superate modificando - in future campagne di misura - la posizione del laboratorio mobile od impiegando almeno un altro laboratorio mobile collocato in altra posizione, come già suggerito in passato¹⁴.

¹⁴ ARPAT - Settore Modellistica previsionale:

- "Monitoraggio degli odori nella zona di Castelfranco di Sotto e Santa Croce - Analisi delle due campagne di monitoraggio di qualità dell'aria e delle misure anemometriche", dicembre 2012;
- "Monitoraggio dell'acido solfidrico e del toluene in località Cerri (Santa Croce sull'Arno) - Analisi della campagna di misura della qualità dell'aria condotta dal 16.11.2012 al 16.1.2013", febbraio 2013.

Appendice I

-

Test statistici

Test di Kruskal-Wallis

Al fine di verificare la significatività delle differenze tra le mediane si fa ricorso al test statistico non parametrico di Kruskal-Wallis, basato sull'analisi dei ranghi: è uno dei test più potenti per verificare l'ipotesi nulla H_0 , cioè se k gruppi indipendenti provengano dalla stessa popolazione e/o da popolazioni che abbiano la medesima mediana, ed in questo caso è da preferirsi ad altri di tipo parametrico qualora la distribuzione da analizzare non sia di tipo normale¹⁵. In sostanza si tratta di calcolare la statistica g così definita:

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

in cui:

- n_i è il numero di dati nel gruppo i -esimo;
- N è il numero totale dei dati;
- k è il numero di gruppi posti a confronto;
- R_i è la somma dei ranghi del gruppo i -esimo.

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

Test di Kruskal-Wallis-Dunn per i confronti multipli

Qualora con il test di Kruskal-Wallis si sia ottenuta una differenza statisticamente significativa tra le mediane dei gruppi in cui è suddiviso il campione, si possono identificare quali dei k gruppi presentino mediane diverse dagli altri. A tal fine si può fare ricorso al test di Kruskal-Wallis per i confronti multipli, secondo la correzione proposta da Dunn¹⁶, secondo il quale occorre calcolare la statistica Q così definita:

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

nella quale compaiono i ranghi medi dei due gruppi A e B da confrontare ($\bar{R}_i = R_i / n_i$), e SE è l'errore standard opportunamente calcolato. Il confronto viene effettuato per tutti i possibili accoppiamenti tra i gruppi, pari a $k \cdot (k-1) / 2$ nel caso si evitino le ripetizioni. Se il livello di significato complessivo scelto è $\alpha=0.05$, procedendo al confronto multiplo il livello di significato richiesto diminuisce (principio di Bonferroni)¹⁷ fino al valore $\alpha'=0.05/(k \cdot (k-1)/2)$: in altre parole,

¹⁵ Si veda J.H. Zar, "Biostatistical analysis", Prentice Hall International, 1984, paragrafo 11.4; L.Soliani, "Manuale di statistica per la ricerca e la professione", 2005, paragrafo 15.4 (<http://www.dsa.unipr.it/soliani/soliani.html>).

¹⁶ Si veda J.H. Zar, "Biostatistical analysis", Prentice Hall International, 1984, paragrafo 12.6.

¹⁷ Si veda E.W. Weisstein, "Bonferroni Correction", MathWorld - A Wolfram Web Resource (<http://mathworld.wolfram.com/BonferroniCorrection.html>); L.Soliani, "Manuale di statistica per la ricerca e la professione", 2005, paragrafo 15.5 (<http://www.dsa.unipr.it/soliani/soliani.html>).

per ogni confronto l'ipotesi nulla H_0 (mediane uguali) viene rifiutata quando la probabilità associata al valore Q calcolato è inferiore a α '.

Test di Mann-Whitney

Il test statistico non parametrico di Mann-Whitney è basato sull'analisi dei ranghi: è uno dei test più potenti per verificare l'ipotesi nulla H_0 , cioè se 2 campioni indipendenti provengano dalla stessa popolazione e/o da popolazioni che abbiano la medesima mediana; è da preferirsi ad altri di tipo parametrico qualora le distribuzioni dei dati da analizzare non siano di tipo normale.

In sostanza si tratta di calcolare la statistica U così definita¹⁸:

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

in cui:

- n_1 e n_2 sono il numero di dati nei due gruppi da confrontare, essendo $N=n_1+n_2$ il numero totale dei dati dei due gruppi;
- R_1 e R_2 sono rispettivamente la somma dei ranghi del gruppo 1 e del gruppo 2.

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

$$U' = n_1 n_2 - U$$

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

Test *t*-Student

Il test statistico parametrico *t*-Student è basato sull'analisi della statistica t , ovvero del rapporto tra la differenza delle medie di due campioni e la deviazione standard della differenza delle medie¹⁹:

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

in cui:

- \bar{X}_1 e \bar{X}_2 sono le medie dei due gruppi da confrontare, essendo $N=n_1+n_2$ il numero totale dei dati dei due gruppi;
- $S_{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}$ è la deviazione standard della differenza delle medie del gruppo 1 e del gruppo 2.

Nella formulazione classica il test *t*-Student richiede:

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

¹⁸ Si veda J.H. Zar, "Biostatistical analysis", Prentice Hall International, 1984: paragrafo 9.8; - L.Soliani, "Manuale di statistica per la ricerca e la professione", 2005: paragrafo 9.8 (<http://www.dsa.unipr.it/soliani/soliani.html>).

¹⁹ Si veda J.H. Zar, "Biostatistical analysis", Prentice Hall International, 1984: paragrafo 9.4; L.Soliani, "Manuale di statistica per la ricerca e la professione", 2005: capitolo VI (<http://www.dsa.unipr.it/soliani/soliani.html>).

- la normalità della distribuzione dei dati.

Il test, tuttavia, è sufficientemente robusto anche quando la distribuzione dei dati si discosta fortemente da quella normale e quando presenta accentuata asimmetria. Nel caso di campioni con varianze molto diverse tra loro si fa usualmente ricorso all'approssimazione della statistica t proposta da Welch:

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

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

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

Allegato A

-

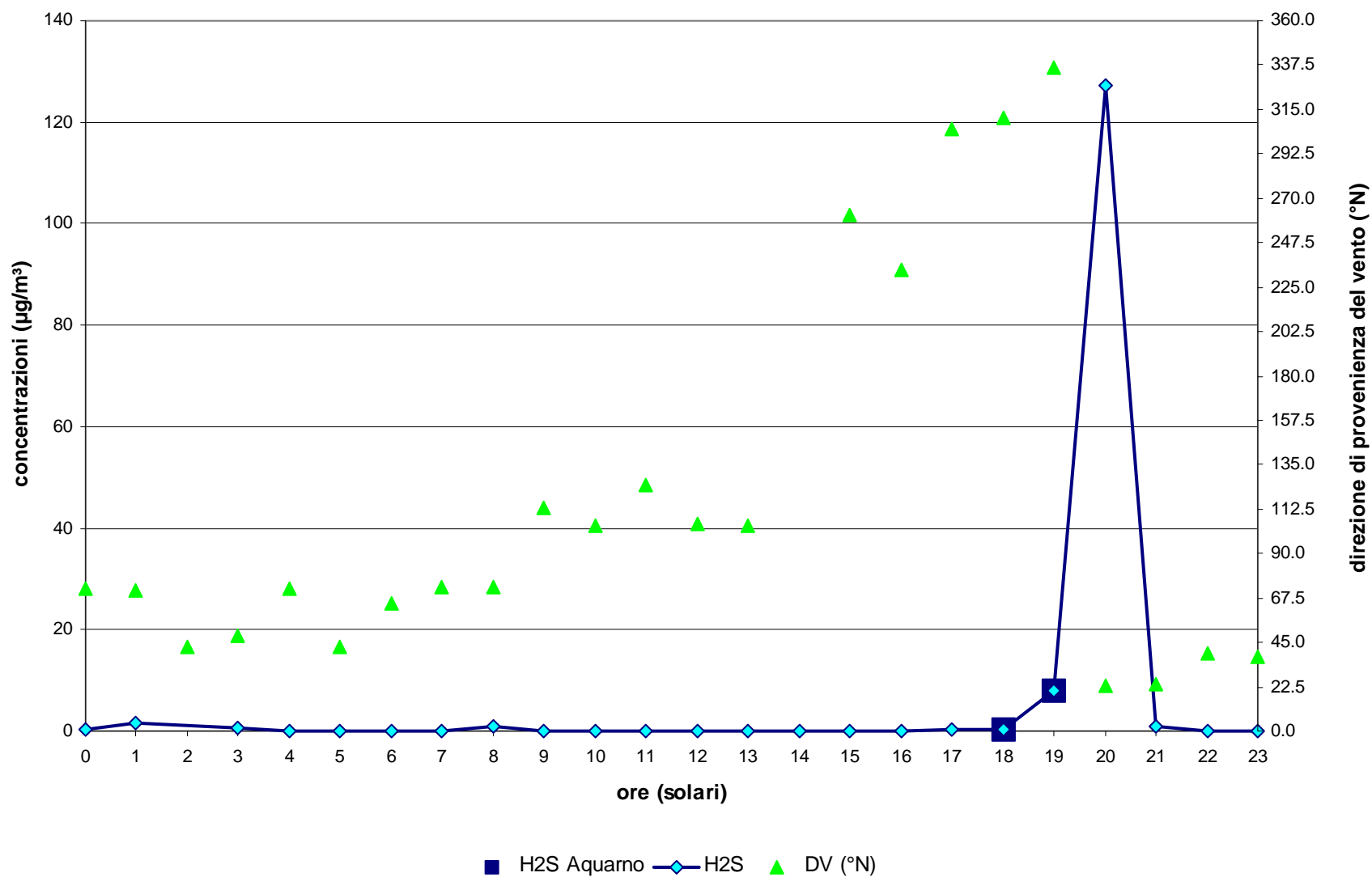
Andamento dell'H₂S negli 8 giorni con concentrazioni orarie più elevate

Grafici relativi ai giorni:

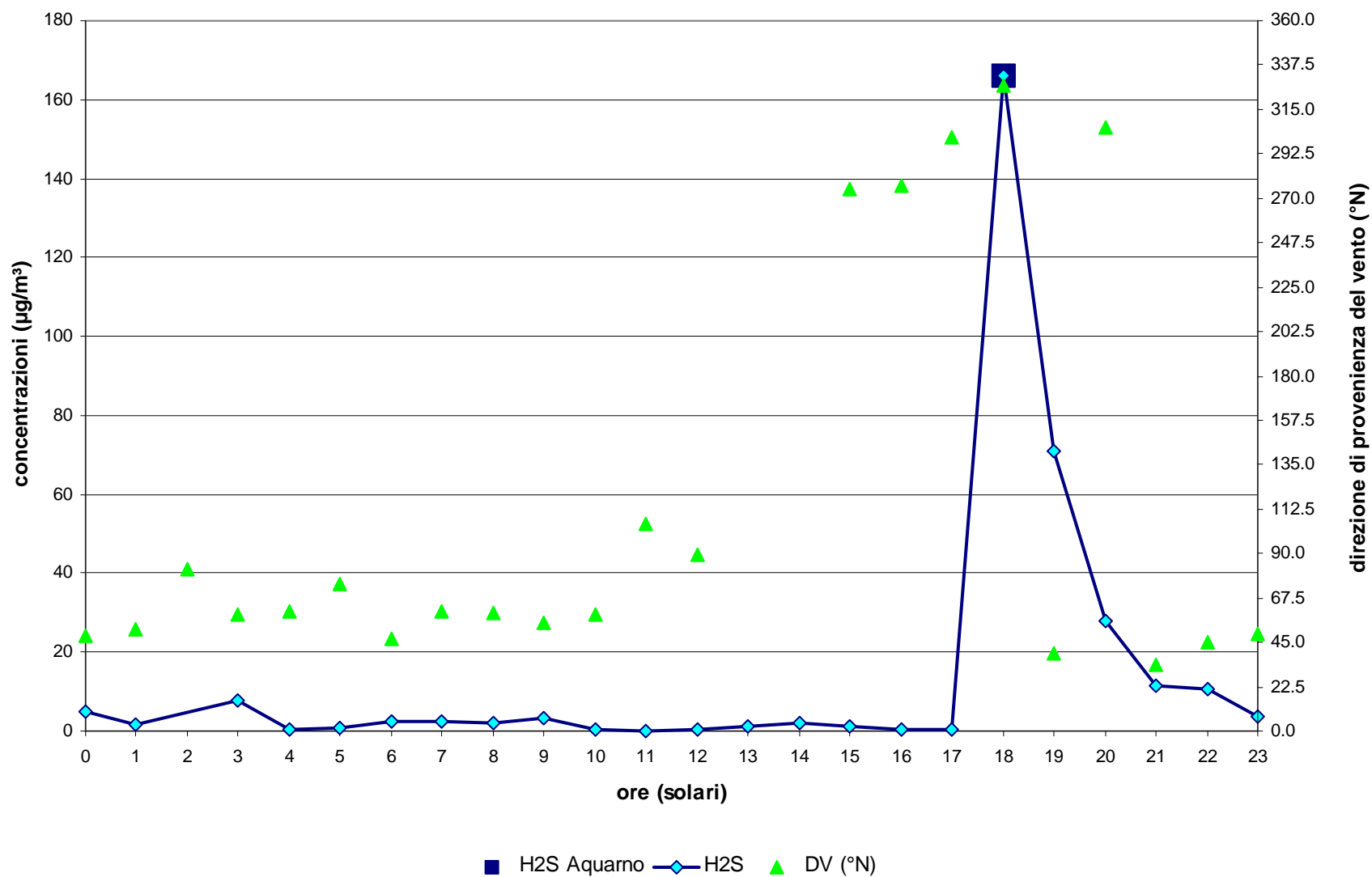
- **23 settembre 2013**
- **17 ottobre 2013**
- **31 ottobre 2013**
- **8 novembre 2013**
- **29 novembre 2013**
- **4 dicembre 2013**
- **11 dicembre 2013**
- **25 gennaio 2014**

Nei grafici sono evidenziate con il quadratino blu ■ le concentrazioni H₂S rilevate in presenza di vento da 307-20 °N che ha posto il laboratorio mobile sottovento alle vasche OMO1 e OMO2 del depuratore Aquarno

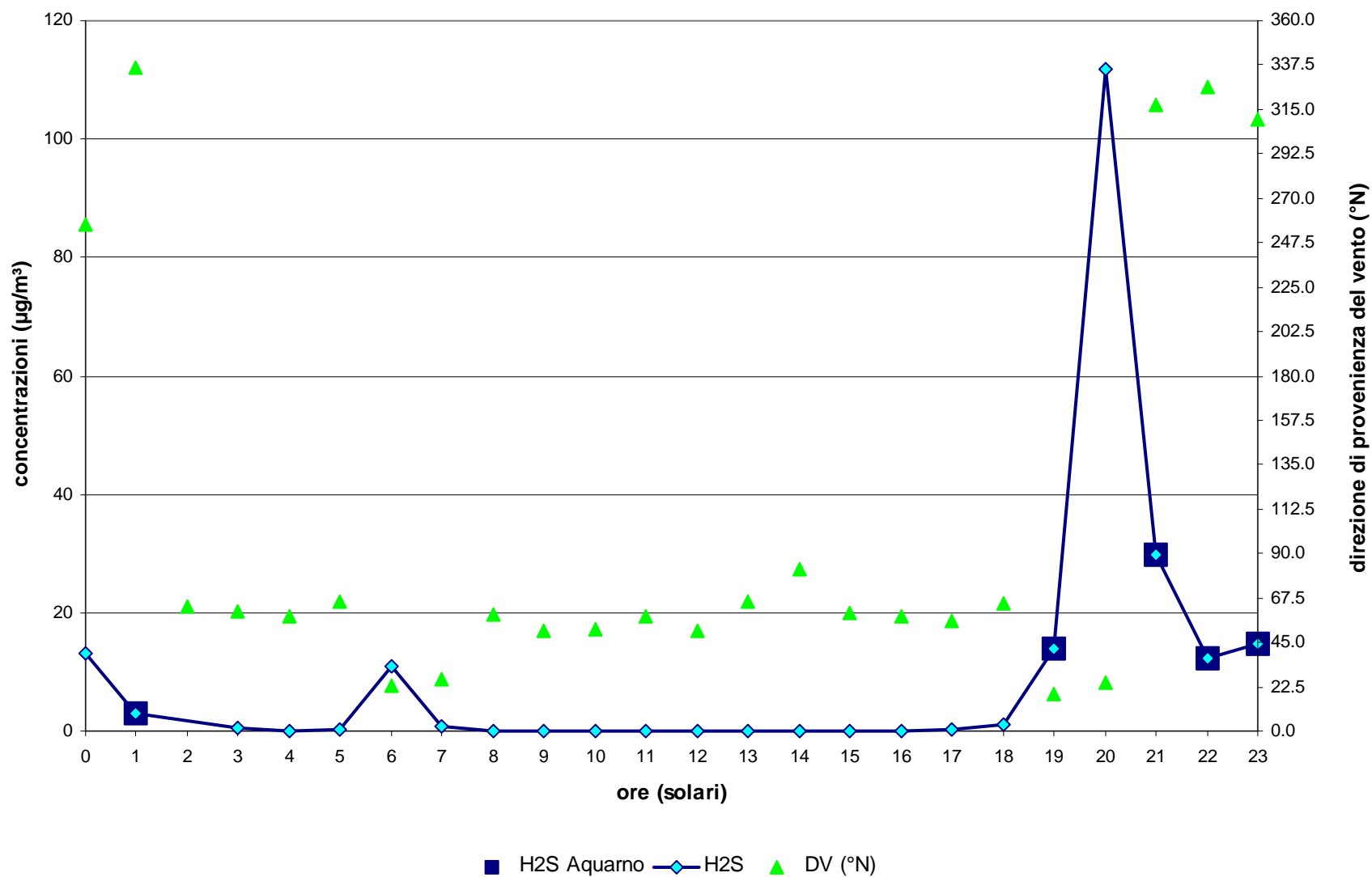
Andamento orario delle concentrazioni di acido solfidrico e della direzione del vento: 23.9.2013
 media giornaliera: 6.1 µg/m³



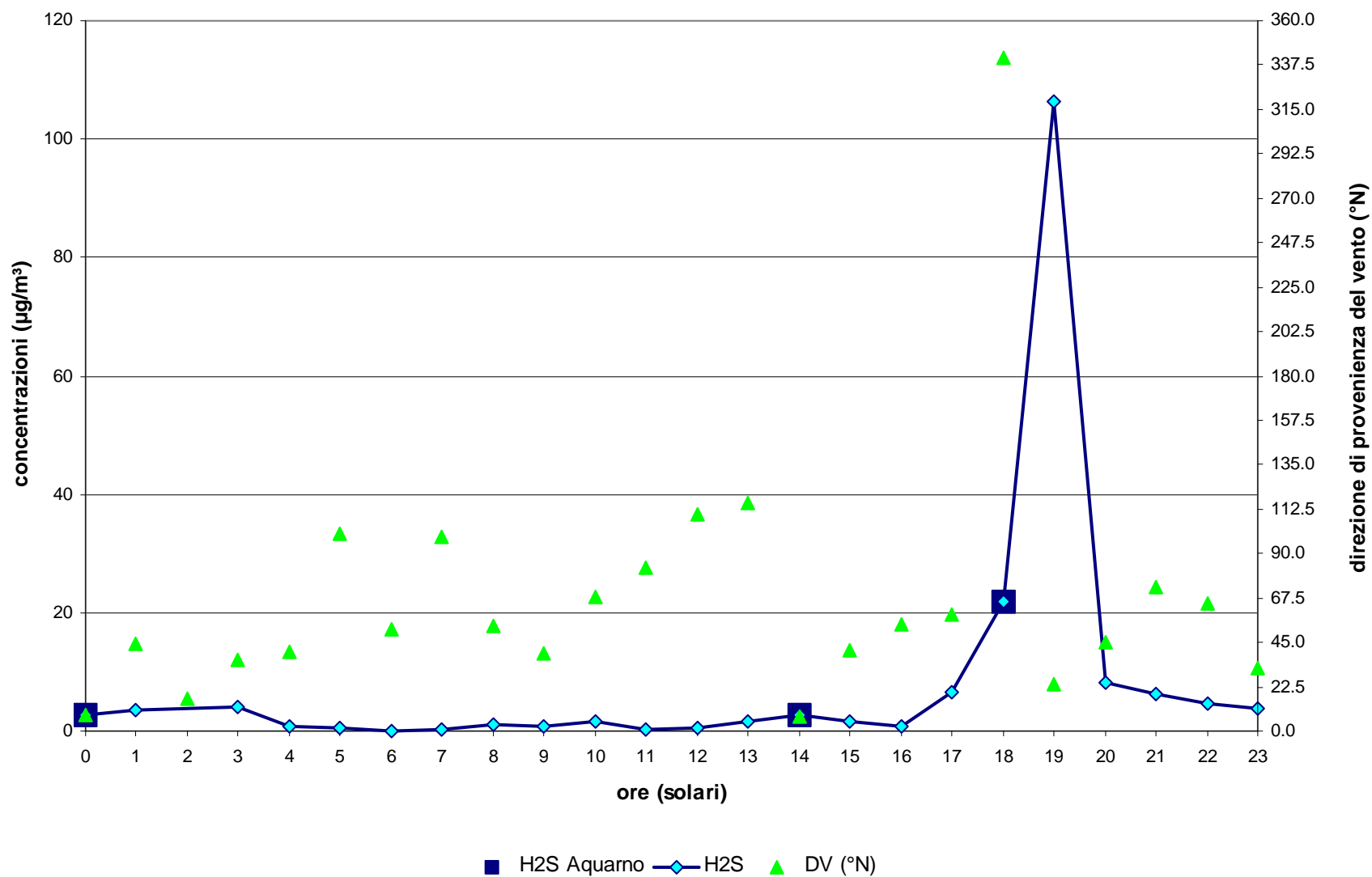
Andamento orario delle concentrazioni di acido solfidrico e della direzione del vento: 17.10.2013
 media giornaliera: 14.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$



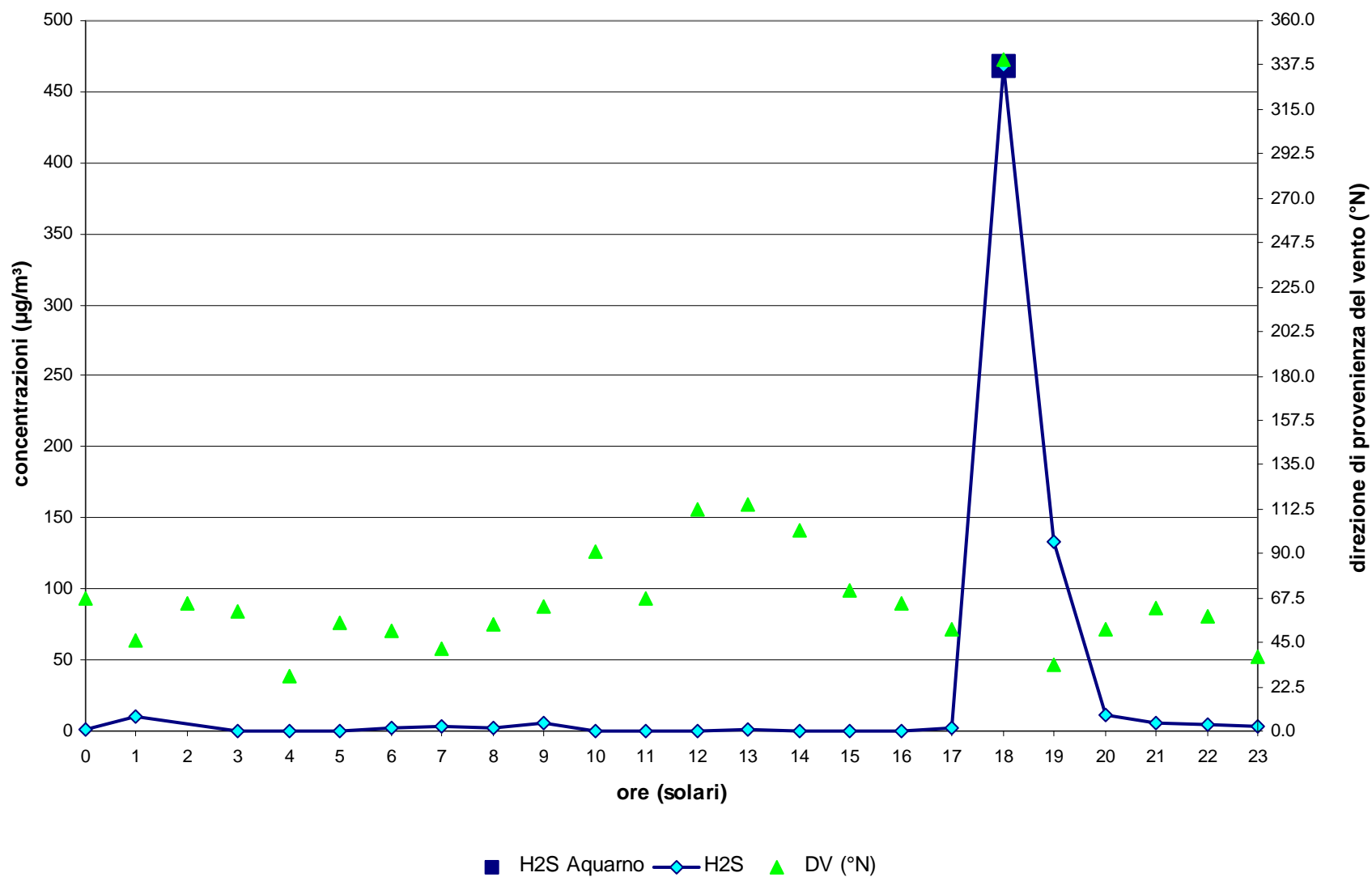
Andamento orario delle concentrazioni di acido solfidrico e della direzione del vento: 31.10.2013
 media giornaliera: 9.3 µg/m³



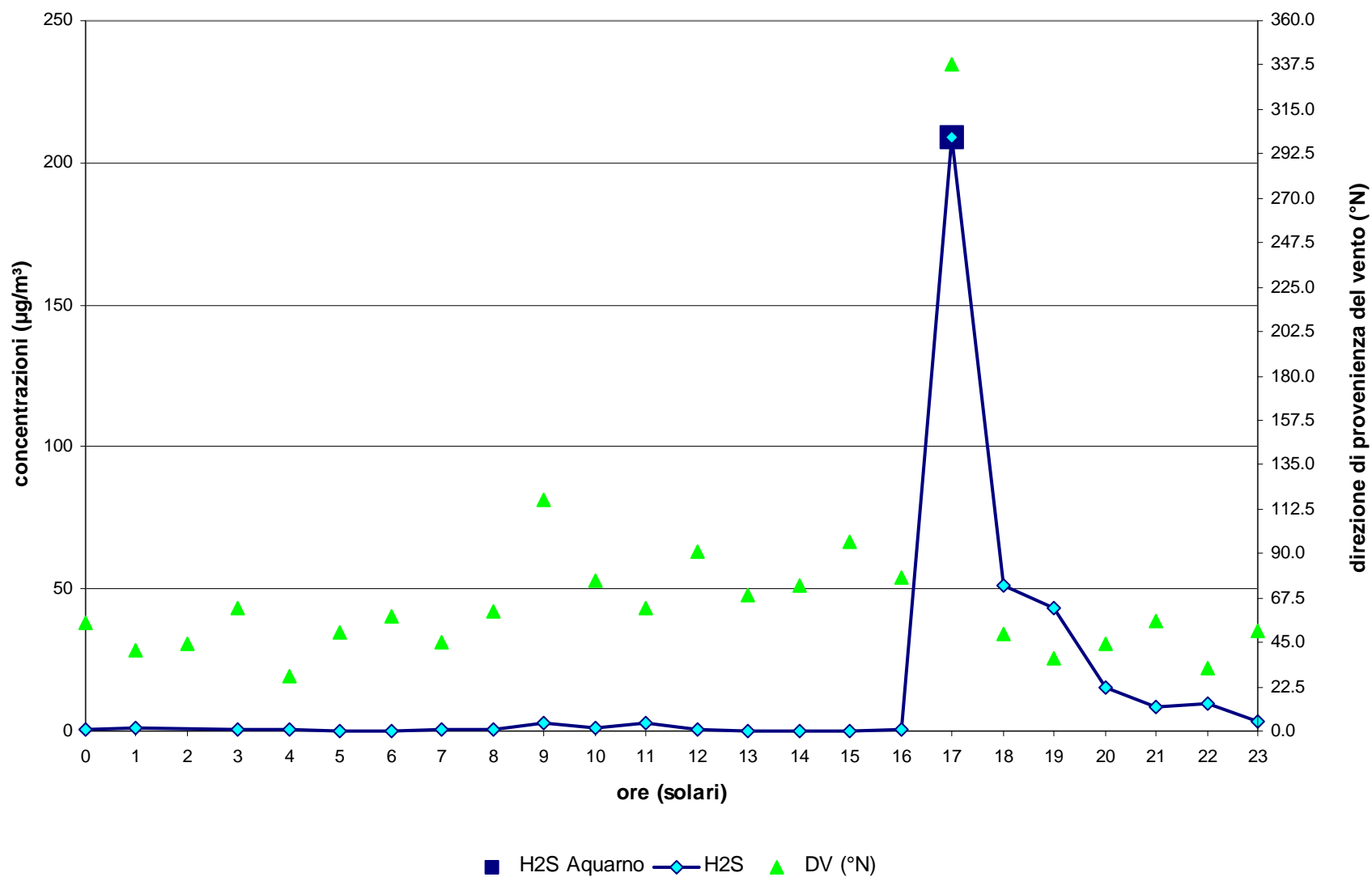
Andamento orario delle concentrazioni di acido solfidrico e della direzione del vento: 8.11.2013
 media giornaliera: 7.9 µg/m³



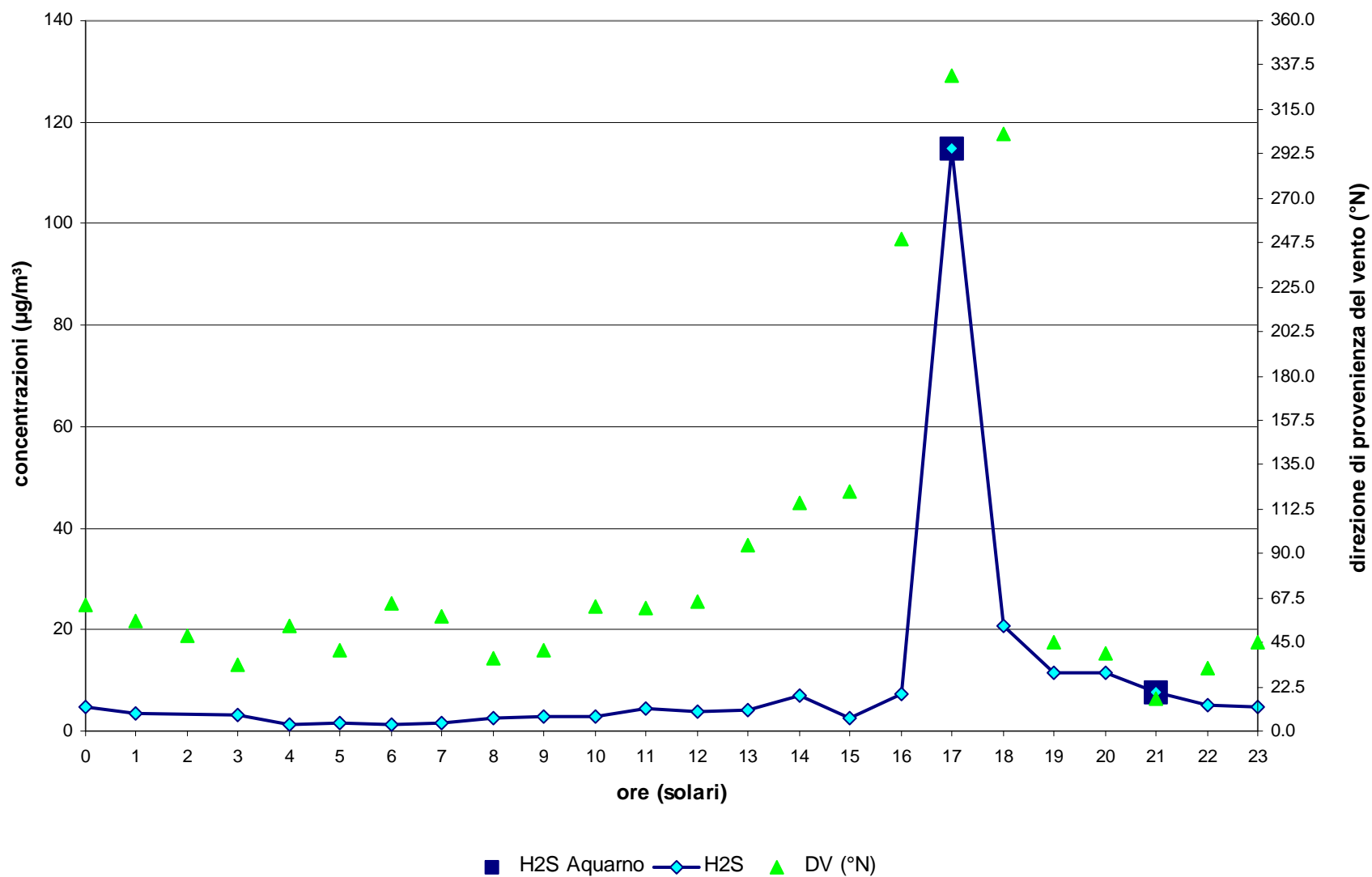
Andamento orario delle concentrazioni di acido solfidrico e della direzione del vento: 29.11.2013
 media giornaliera: 28.5 µg/m³



Andamento orario delle concentrazioni di acido solfidrico e della direzione del vento: 4.12.2013
media giornaliera: 15.3 µg/m³



Andamento orario delle concentrazioni di acido solfidrico e della direzione del vento: 11.12.2013
 media giornaliera: 10. $\mu\text{g}/\text{m}^3$



Andamento orario delle concentrazioni di acido solfidrico e della direzione del vento: 25.1.2014
 media giornaliera: 13.3 µg/m³

