



Provincia di Firenze

Settore Ambiente

Progetto

QUALITÀ DELL'ARIA NELLA PROVINCIA DI FIRENZE
VALUTATA MEDIANTE MONITORAGGIO BIOLOGICO

Il Sistema Permanente Integrato per il Monitoraggio della Qualità dell'Aria nella Provincia di Firenze

Risultati della campagna 2001

Firenze, Gennaio 2002



Provincia di Firenze

Settore Ambiente

Il Sistema Permanente Integrato per il Monitoraggio della Qualità dell'Aria nella Provincia di Firenze

Risultati della campagna 2001

Autori del rapporto

M. Ferretti¹, G. Caldini², D. Grechi², F. Lazzaroni³, C. Mazzali¹, C. Sarti¹

¹LINNÆA ambiente Srl, Firenze; ²ARPAT – Dipartimento di Firenze;

³Provincia di Firenze, *Settore Ambiente*

RINGRAZIAMENTI	7
RIASSUNTO	8
ABSTRACT	8
INTRODUZIONE	9
METODI	9
BASE CONCETTUALE DEL SPIMQA	9
<i>Rete chimico-fisica (RCF) di rilevamento dell'ozono</i>	10
<i>Rete di monitoraggio biologico (RMB)</i>	10
STRATEGIA E TATTICA DI CAMPIONAMENTO	11
<i>Il disegno complessivo</i>	11
<i>Dimensionamento</i>	11
<i>Le stazioni di rilevamento nell'estate 2001</i>	11
<i>Bioindicatori utilizzati e periodo di rilevamento</i>	12
RILEVAMENTO DEI SINTOMI	13
CALIBRAZIONE BIOINDICATORI-ANALIZZATORI AUTOMATICI	14
QUALITY ASSURANCE	14
<i>Adozione di procedure operative standard (SOPs) e Limiti di Qualità dei Dati (DQLs)</i>	14
<i>Intercalibrazione tra gli operatori</i>	14
<i>Meta data base</i>	15
<i>Controlli di campagna</i>	15
TRATTAMENTO E PRESENTAZIONE DEI DATI	16
<i>Elaborazioni statistiche</i>	16
<i>Mappaggio</i>	16
RISULTATI	18
SONO RISULTATI EVIDENTI SINTOMI ATTRIBIBILI AD OZONO?	18
DOVE SI MANIFESTANO I SINTOMI DA OZONO?	18
QUALI SONO STATI I LIVELLI DI OZONO NELLE STAZIONI MONITORATE CON I METODI CHIMICO-FISICI?	21
CI SONO RELAZIONI TRA SINTOMI FOGLIARI ED OZONO?	23
<i>Correlazioni settimana per settimana</i>	23
<i>Correlazioni sull'intero periodo</i>	24
STIMA DEI LIVELLI MEDI DI OZONO NELLA PROVINCIA DI FIRENZE MEDIANTE L'ANALISI COMBINATA DEI DATI FORNITI DAI BIOINDICATORI E DALLE CENTRALINE AUTOMATICHE	27
<i>Evoluzione della distribuzione spaziale dei livelli di M24 nel periodo considerato</i>	33
CONCLUSIONI	34
BIBLIOGRAFIA ED ULTERIORI LETTURE	35

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano tutti i colleghi che a vario livello hanno cooperato in questo progetto.

Hanno svolto un ruolo di coordinamento:

Emilio Galanti, Daniela Pacetti (Provincia di Firenze, Assessorato all'Ambiente).

Hanno cooperato al rilevamento dei dati:

Sara Andrei, Alfredo Becattini, Matteo Bruni, Fabio Burrelli, Alma Cerbai, Vincenzo D'Aleo, Gloria Innocenti, Felice Menichetti (ARPAT – Dipartimento di Firenze), Alessandro Bartolozzi (Progetto Ambiente, Borgo San Lorenzo, Firenze),

I dati delle centraline automatiche sono stati trattati da:

Fabrizio Caselli (software per l'estrazione dei dati di concentrazione oraria di O₃ dal db della rete e il calcolo automatico di M1, M7 M24 e AOT40 su base settimanale) (ARPAT – Dipartimento di Firenze);

Matteo Bruni ha provveduto alla redazione dei bollettini settimanali (ARPAT – Dipartimento di Firenze)

Vincenzo D'Aleo, Felice Menichetti e Gianpaolo Poggiali hanno provveduto alla manutenzione dei sistemi di monitoraggio (ARPAT – Dipartimento di Firenze).

Sara Andrei ha cooperato preziosamente nel trattamento dati.

Riassunto

La campagna 2001 effettuata nell'ambito del Sistema Permanente Integrato per il Monitoraggio della Qualità dell'Aria (SPIMQA) si è basata su 7 stazioni di monitoraggio automatico dell'ozono e 12 stazioni biologiche equipaggiate con piante di tabacco ozono-sensibile. La campagna ha stimato concentrazioni medie massime orarie di 140-160 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ nelle zone montane della provincia e nell'area di San Casciano, mentre l'area fiorentina risulterebbe interessata da valori medi massimi di 120-140 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Mediamente, l'errore dei valori stimati è risultato di circa il 10% rispetto ai misurati. I valori cumulati (AOT40) sembrano eccedere i livelli ritenuti protettivi per la vegetazione agraria e forestale, tuttavia le stime di questo descrittore sono affette da errori più elevati, attorno al 25%.

Abstract

The 2001 survey carried out within the “Sistema Permanente Integrato per il Monitoraggio della Qualità dell'Aria” (SPIMQA) was based on 7 automatic ozone measurement devices and 12 biological stations equipped with sensitive tobacco plants. Estimated ozone mean maximum hourly concentration ranges from 140-160 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ of the montane sites to the 120-140 of the metropolitan area and to the 100-120 of the suburbs and rural areas of the West – South West part of the province. Estimates are affected by ca. 10% errors. AOT40 estimates suggest that protective values for crops and forest vegetation are exceeded. However, AOT40 estimates are affected by a 25% error.

Introduzione

La Provincia di Firenze, basandosi sulle esperienze maturate partecipando al Progetto Pilota dell'Unione Europea (Anon., 1997; Ferretti e Pellegrini, 1998) e promuovendo autonomamente indagini a scala provinciale (Ferretti et al., 1998b) ha ormai intrapreso un percorso innovativo nell'utilizzo del monitoraggio biologico, integrandolo nella rete di monitor automatici da anni operativa sul territorio (Ferretti et al., 2000a, b). Progettato tra il 1999 ed il 2000, il Sistema Permanente Integrato per il Monitoraggio della Qualità dell'Aria (SPIMQA) della Provincia di Firenze è arrivato con il 2001 al suo secondo anno di attività, di cui questo rapporto illustra i risultati. SPIMQA è essenzialmente – anche se non esclusivamente – centrato sul monitoraggio dell'ozono. Conseguentemente, il presente rapporto tratterà del monitoraggio integrato chimico-fisico e biologico dell'ozono nell'estate 2001.

L'ozono, per i suoi elevati livelli in atmosfera ed i suoi potenziali effetti sui sistemi viventi oltre che sui materiali, è l'inquinante a diffusione regionale ritenuto più pericoloso in Europa (Matussek e Innes, 1999), dove è riconosciuto un *trend* delle sue concentrazioni, che – in genere - aumentano con l'aumentare della quota ed il diminuire della latitudine (Dollard et al., 1995). L'Europa mediterranea e - conseguentemente - la Toscana sono quindi soggette a livelli di ozono potenzialmente dannosi sia per l'uomo sia per la vegetazione (Bruni e Grechi, 1998; Bini, 1998; Bussotti e Ferretti, 1998; Lorenzini et al., 1986; 1988; 2000).

Metodi

Base concettuale del SPIMQA

Il Sistema Permanente Integrato per il Monitoraggio della Qualità dell'Aria (SPIMQA) è concepito attraverso l'integrazione di due componenti:

- la rete di rilevamento mediante analizzatori chimico-fisici (in seguito RCF), dedicata alla *misura* di determinati inquinanti su un numero limitato di punti del territorio provinciale distribuiti secondo i criteri definiti dalla legislazione vigente. RCF fornisce i dati in ottemperanza alle leggi vigenti, permette la valutazione dei trend temporali di brevissimo, breve, medio e lungo periodo e fornisce i dati di riferimento per la calibrazione dei bioindicatori;
- la rete di monitoraggio biologico (RMB), dedicata alla *stima* dei livelli di inquinanti atmosferici su un numero elevato di punti distribuiti sistematicamente sul territorio provinciale. RMB fornisce la possibilità di estendere al territorio provinciale, mediante un processo estimativo, le misure effettuate da RCF.

Da notare che, con questo approccio i due sistemi di monitoraggio chimico-fisico e biologico, vengono pensati come un unico sistema integrato (Fig. 1).

SPIMQA è basato su un sistema cooperativo i cui *partner* hanno ruoli definiti:

Provincia di Firenze, settore Ambiente

coordinamento, supporto logistico, preparazione mappe

ARPAT Firenze

rilevamento sintomi in coordinamento con Provincia e LINNÆA *ambiente*, raccolta ed elaborazione settimanale dati ozono.

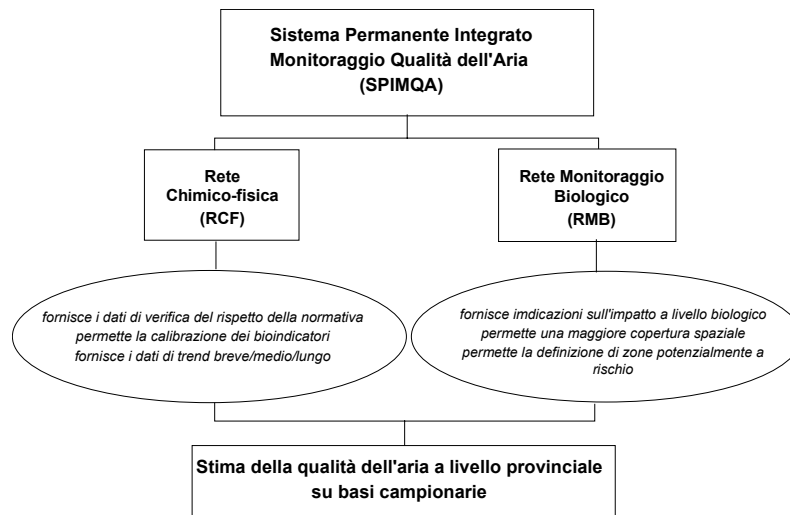


Fig. 1 - Concezione del SPIMQA.

Fig.1 - The basic concept of SPIMQA.

Le procedure adottate nel 2001 prevedono una cooperazione stretta tra i vari *partner* al fine di ottenere, settimana per settimana ed entro 48 ore dal termine dei rilievi sui bioindicatori, stime delle medie dei massimi settimanali di ozono nelle oltre 1000 celle territoriali di 2x2 km in cui è stata suddiviso il territorio della provincia di Firenze.

RETE CHIMICO-FISICA (RCF) DI RILEVAMENTO DELL'OZONO

Nel 2001, il rilevamento di ozono con metodi strumentali è stato effettuato nelle stazioni Firenze Boboli (parco urbano - tipo A), Firenze Novoli (area residenziale - tipo B), Firenze Settignano (area rurale-collinare - tipo D), Calenzano (2 stazioni in parte gestite da un consorzio locale), Montelupo (2 stazioni situate in area residenziale-industriale fuori dal contesto urbano di Firenze). La strumentazione utilizzata è costituita da analizzatori automatici in continuo in grado di determinare la concentrazione di O₃ mediante fotometria di assorbimento UV a 254 nm. La strumentazione e la tecnica utilizzate sono conformi alle prescrizioni tecniche di cui alla Direttiva 92/72/CEE, allegato V. Le stazioni di misura sono collegate in rete telefonica con il Centro Operativo che provvede alla acquisizione, validazione, archiviazione dei valori di concentrazione media oraria.

RETE DI MONITORAGGIO BIOLOGICO (RMB)

La configurazione di RMB è definita dai bioindicatori che si intendono utilizzare (specie, inquinante-target, numero per stazione) e dalla strategia di campionamento (numero e disposizione delle stazioni) ed è stata oggetto di uno studio apposito (Ferretti et al., 2000a, b). Il tipo di bioindicatori da utilizzare è in funzione dei potenziali problemi di inquinamento nella provincia di Firenze da un lato e delle risorse disponibili dall'altro. Nei confronti dei potenziali fenomeni di

inquinamento, l'ozono è senz'altro una priorità per tutta la provincia di Firenze, mentre altri contaminanti o sono decisamente in calo (anidride solforosa), o sono di interesse solo in determinate situazioni (fluoro). Una stima generale dei fenomeni di qualità ambientale quale può essere effettuata tramite lo studio della diversità lichenica rimane però ancora interessante. Per questi motivi, RMB è concepita come un sistema modulare completabile nel tempo e/o al manifestarsi di esigenze peculiari. Il modulo base da conseguirsi nell'ambito del progetto è costituito dai bioindicatori tabacco per ozono, licheni per i contaminanti tradizionali e licheni per metalli in traccia (piombo, ferro, rame, cromo). Successivi moduli possono essere realizzati utilizzando indicatori ed accumulatori a seconda di problemi eventuali che possono manifestarsi.

Strategia e tattica di campionamento

IL DISEGNO COMPLESSIVO

Accanto alla integrazione delle tecniche chimico-fisiche e biologiche, l'altro elemento fondamentale di SPIMQA è rappresentato dalla strategia di campionamento. E' stata data preferenza ad un campionamento di tipo sistematico con una rete di passo nominale 9x9 ottenuto mediante rilevamenti successivi su 4 griglie 18x18 km. Il campionamento sistematico, laddove non ci sia una periodicità di variazione dell'attributo in oggetto, è un compromesso accettabile rispetto ad uno schema completamente randomizzato e – rispetto al campionamento preferenziale – ha il grosso vantaggio di assicurare la selezione di siti di campionamento in maniera formalmente rappresentativa, assicurando a ciascuna porzione di territorio una probabilità di essere selezionata.

Le quattro griglie 18x18 vengono dette "pannelli", definiti poi "interpenetranti" in quanto ognuno è compenetrato nell'altro. Viene così definito "ciclo di monitoraggio" il periodo di 5 anni che intercorre tra la valutazione e la rivalutazione della prima griglia 18x18. Questo approccio è stato mutuato da quello adottato in US/EPA EMAP I (*Unites States Environmental Protection Agency Environmental Monitoring and Assessment Program – Phase I*) (Stevens, 1994).

E' inoltre da notare che, accanto alla copertura spaziale, esiste la necessità di calibrazione dei bioindicatori. Questo aspetto è stato curato attraverso l'uso di apposite stazioni fuori griglia da affiancare stabilmente a quelle della RCF e che – a fine progetto - copriranno il ruolo di "found data" (*sensu* Overton et al., 1993) nel database principale.

I dettagli sul disegno di campionamento sono descritti nel rapporto 2000 (Ferretti et al., 2000a) ed in precedenti documenti (Ferretti et al., 2000b)

DIMENSIONAMENTO

Numero di stazioni e numero di indicatori per stazione sono stati oggetto di uno studio apposito che ha indicato in un minimo di 12 stazioni ed un numero di 6 piante per stazione la numerosità campionaria necessaria per mantenersi generalmente sotto il 20% come errore sulle medie e sul mappaggio di singole celle del territorio (Ferretti et al., 2000a, b).

LE STAZIONI DI RILEVAMENTO NELL'ESTATE 2001

La ripartizione delle stazioni di rilevamento ai vari anni è riportata in Tab. 1. Come si vede, nel 2001 la griglia sistematica assegna 11 stazioni, da supplementare con ulteriori 2 stazioni di calibrazione. Ciò permette di rispettare il numero minimo di 12 stazioni stabilito in precedenza come soglia inferiore. Codice, località coordinate geografiche estratte e coordinate in cui è stato effettivamente possibile installare la stazione di biomonitoraggio per la campagna 2000 sono riportate in Tab. 2. Come si può osservare, le stazioni 2001 sono risultate 12 e non 13 in quanto una delle coordinate è risultata cadere esterna alla provincia di Firenze.

Tab 1 – Puntii di campionamento selezionati per i vari anni dell'indagine.

Table 1 – Sampling sites for each investigation year.

2000-2004			2001			2002			2003		
code	X	Y	code	X	Y	code	X	Y	code	X	Y
1	1685000	4892000	2	1694000	4892000	4	1676000	4883000	5	1685000	4883000
3	1703000	4892000	9	1676000	4874000	6	1694000	4883000	7	1703000	4883000
10	1685000	4874000	11	1694000	4874000	8	1712000	4883000	15	1685000	4865000
12	1703000	4874000	13	1712000	4874000	14	1676000	4865000	17	1703000	4865000
19	1667000	4856000	20	1676000	4856000	16	1694000	4865000	26	1649000	4847000
21	1685000	4856000	22	1694000	4856000	18	1712000	4865000	28	1667000	4847000
23	1703000	4856000	24	1712000	4856000	25	1640000	4847000	30	1685000	4847000
34	1667000	4838000	33	1658000	4838000	27	1658000	4847000	32	1703000	4847000
36	1685000	4838000	35	1676000	4838000	29	1676000	4847000	39	1649000	4829000
38	1703000	4838000	37	1694000	4847000	31	1694000	4847000	41	1667000	4829000
			46	1658000	4820000	40	1658000	4829000	43	1685000	4829000
						42	1676000	4829000	45	1703000	4829000
						44	1694000	4829000			

Tab. 2 – Effettiva localizzazione stazioni 2001.

Table 2 – Actual location of the sampling sites in the year 2001.

N.	nome	X	Y	Altitudine
2	Firenzuola	1695755	4890487	315
9	Spazzavento	1676286	4873474	375
11	B. S. Lorenzo	1694100	4873795	315
13	Acquacheta	1712089	4871563	960
20	Sesto fiorentino	1676000	4856000	50
22	Molin del Piano	1693905	4855803	380
33	Monterappoli	1658000	4838000	65
35	S. casciano	1676124	4838013	265
37	Incisa	1693643	4837798	440
46	Gambassi T.	1659598	4820863	235
A	Settignano	1686934	4850605	178
B	Novoli	1678636	4851370	55

BIOINDICATORI UTILIZZATI E PERIODO DI RILEVAMENTO

Tra le varie applicazioni dei bioindicatori, quella basata sulla sensibilità specifica all'ozono della cultivar di tabacco (*Nicotiana tabacum*) Bel W3 offre considerevoli vantaggi operativi in quanto permette una maggiore coerenza tra *stressor* di interesse e indicatori di risposta. Inoltre esiste ormai una consolidata metodologia sperimentata a diverse scale ed in diverse realtà ambientali, in Italia ed all'estero (e. g. Heggstad, 1991; Ferretti et al., 1992, 1998a, b; Lorenzini et al., 1987, 1988, 2000; Mignanego et al., 1990; Ferretti e Pellegrini, 1998).

I bioindicatori utilizzati sono stati prodotti in condizioni controllate, ma non in aria filtrata, fino alla loro esposizione all'aria ambiente (vedi Lorenzini, 1999). Ogni *set* di piante è rimasto in campo per 4 settimane e poi sostituito con uno nuovo. In base agli obiettivi dell'indagine, e per contenere i costi, è stato deciso di concentrarsi su un periodo ridotto, una "finestra temporale" di due mesi, tra Giugno ed Agosto (vedi Ferretti et al., 1998b per ulteriore discussione sull'argomento).

Rilevamento dei Sintomi

La campagna è stata condotta nel periodo 13 Giugno – 8 Agosto 2001. La cadenza dei rilevamenti è stata settimanale (ogni Mercoledì). Il rilevamento è stato curato in parte dai tecnici ARPAT (8 stazioni su 12), in parte da personale incaricato da LINNAEA *ambiente* (4 stazioni).

Le stazioni sono state visitate settimanalmente per la valutazione del danno fogliare, effettuata secondo procedure operative standardizzate (Ferretti et al., 1996). Il danno tipico da ozono (costituito da piccoli *spot* necrotici di colore dal bianco al nero, Fig. 2) è stato valutato secondo categorie percentuali codificate da 0 (nessun danno) a 8 (>- 40 % della superficie della foglia coperta da necrosi). Ogni squadra ha sempre rilevato le stesse stazioni e – essendo il dato di base derivato dal confronto tra settimane successive – questo accorgimento dovrebbe limitare il peso della soggettività di valutazione.



Fig. 2 – Tipiche lesioni da ozono su foglie di tabacco Bel W3.

Fig. 2 – Typical ozone injury on tobacco Bel W3 leaves.

Dai dati di danno fogliare è stato poi calcolato l'indice di danno fogliare (LII, *Leaf Injury Index*):

$$(1) \quad LII = \frac{\sum_0^N (C_n - C_{n-1})}{N}$$

dove:

LII = Indice di danno fogliare

N = numero di foglie valutato alla settimana n-1

C_n = punteggio della foglia alla settimana n

C_{n-1} = punteggio della foglia alla settimana n-1

Calibrazione bioindicatori-analizzatori automatici

Come nel 2000, due stazioni di bioindicatori sono state poste “fuori griglia” in vicinanza degli analizzatori automatici in modo da permettere uno studio correlativo tra concentrazione e/o dose di ozono e sintomi fogliari. Le stazioni in parallelo sono state Novoli e Settignano, e verranno mantenute per tutti i successivi anni di attuazione del progetto.

Accanto a queste stazioni in parallelo, hanno svolto un ruolo complementare i valori stimati di danno fogliare per le celle territoriali dove si trovano installati altri analizzatori: Boboli (1), Calenzano (2, all'interno della stessa cella 2x2 km: utilizzato il valore medio), Montelupo (2) e Scandicci (1). Ad ogni settimana è stata così effettuata una calibrazione bioindicatori-analizzatori in modo da tenere conto dei cambiamenti di sensibilità che i bioindicatori spesso manifestano all'aumentare dell'età (Lorenzini, com. pers.).

Quality Assurance

ADOZIONE DI PROCEDURE OPERATIVE STANDARD (SOPs) E LIMITI DI QUALITÀ DEI DATI (DQLs)

Le varie fasi operative sono state sviluppate in maniera armonizzata e standardizzata, a partire dalla comune provenienza dei semi dei bioindicatori fino alla fase di raccolta, memorizzazione ed elaborazione dei dati. I tecnici incaricati dei rilievi hanno ricevuto l'istruzione adeguata ed un Manuale (Ferretti et al., 1996) in cui si trovano descritte le procedure operative standard (SOPs), gli *standard* di riferimento ed i limiti di qualità dei dati.

INTERCALIBRAZIONE TRA GLI OPERATORI

Come nel 2000, i tecnici hanno seguito un corso teorico-pratico di addestramento ed intercalibrazione. Sono state dapprima descritte in dettaglio le SOPs, quindi sono stati presentati esempi di casi tipici e casi problematici ed infine sono stati eseguiti quattro esercizi di intercalibrazione. I tecnici hanno valutato indipendentemente 3 serie (A, B, C) di 34 fotografie ciascuna con immagini di foglie di tabacco a diverso livello di sintomi e due piante di tabacco “vere” per un totale di 14 foglie. Le tre serie di immagini erano in realtà costituite dalle stesse fotografie, ma codificate ed ordinate in maniera diversa. I risultati di base dell'esercizio vengono riportati sia in termini di valore medio attribuito da ciascun rilevatore a ciascuna serie di fotografie, sia come accordo tra rilevatori a vari livelli di precisione (Tabb. 3-4).

Come si nota dalla Tab. 3 i valori medi sono in gran parte coerenti con il valore dello standard. Il *team* 5 ed il 6 tendono rispettivamente a sovrastimare e sottostimare.

Considerando il livello di accordo, sono stati effettuati confronti tra i valori individuali per singola foglia/immagine valutata. I confronti sono stati poi classificati a seconda del valore assoluto della loro differenza (Tab. 4). La coincidenza assoluta tra vari rilevatori per la stessa immagine è stata ottenuta mediamente nel 12.9 % dei casi, mentre nel 36.2% dei casi le differenze sono state comprese entro una classe. Complessivamente quindi, il limite stabilito di qualità dei dati è stato ottenuto nell'49.1 % dei casi. E' sperabile che nel proseguimento del progetto con successivi *training* ed intercalibrazioni le prestazioni degli operatori possano ulteriormente migliorare.

Tab. 3 - Media e deviazione standard dei valori attribuiti durante gli esercizi di intercalibrazione dai singoli rilevatori impegnati nella campagna 2001.

Table 3 – Intercalibration 2001. Mean and standard deviation for each exercise and team.

Team	Esercizio A		Esercizio B		Esercizio C		Esercizio D	
	mean	StD	mean	StD	mean	StD	mean	StD
Standard	3.4	2.2	3.4	2.2	3.4	2.2	2.4	1.2
1	3.2	1.8	3.3	2.0	3.4	1.9	1.9	1.4
3	3.6	2.0	3.5	2.0	3.1	1.8	1.9	1.2
4	3.7	2.2	3.6	2.0	3.1	1.7	2.4	1.8
5	4.0	2.1	4.0	2.3	3.7	1.9	1.7	0.8
6	2.8	1.8	3.2	2.3	2.6	1.6	1.5	0.9
7	3.1	2.0	3.4	2.3	3.5	2.3	2.1	1.4
8	3.2	2.0	3.2	2.2	2.8	1.7	2.9	1.9
9	3.3	1.9	3.6	2.0	3.6	1.8	1.9	1.3
10	3.2	2.0	3.2	2.1	2.7	1.8	2.1	0.7
11	3.2	2.0	3.8	2.3	3.4	1.9	NP	NP

Tab. 4 -Percentuale di accordo a vari livelli i precisione negli esercizi di intercalibrazione effettuati dai rilevatori impegnati nella campagna 2001. In grassetto i valori accettabili.

Table 4 – Frequency and percent agreement on individual assessment at different allowance level. In bold the values falling within the DQLs.

Classi di differenza tra team e controllo	Esercizio				Tot n:116	%	Cumul. %
	A	B	C	D			
	n:34	n:34	n:34	n:14			
0	7	5	3	0	15	12,9	12,9
1	10	15	10	7	42	36,2	49,1
2	7	5	8	4	24	20,7	69,8
3	7	5	8	3	23	19,8	89,7
4	1	2	4	0	7	6,0	95,7
5	2	2	0	0	4	3,4	99,1
6	0	0	1	0	1	0,9	100,0
7	0	0	0	0	0	0,0	100,0
8	0	0	0	0	0	0,0	100,0

META DATA BASE

E' stato preparato un meta data base in cui sono indicati, stazione per stazione e data per data, gli operatori che hanno effettuato i rilievi, le loro prestazioni al corso di intercalibrazione e le risultanze del controllo di campagna (Tab. 5).

CONTROLLI DI CAMPAGNA

Durante l'esecuzione dei rilievi, i tecnici incaricati sono stati visitati da un altro operatore indipendente per eseguire osservazioni parallele. Tali osservazioni hanno solo occasionalmente identificato deviazioni degne di nota, ovvero superiori ad una classe del sistema di valutazione adottato.

Tab. 5 – Stazioni rilevate dai vari operatori alle varie date. Esempio per le prime quattro settimane.

Table 5 – Sites assessed by each surveyor at the various calendar dates. Example of the first four weeks.

Operatore, codice	Date di rilevamento			
	13-giu	20-giu	27-giu	04-lug
1	35;46,33	35;46,33	35;46,33	35;46,33
2	11;13;9;2	11;13;9;2	11;13;9;2	11;13;9;2
3		35;46,33		35;46,33
4	35;46,33		35;46,33	
5		A;B;37;22;20		A;B;37;22;20
6	A;B			
7				
8	37;22,20	A;B;37;22;20	A;B;37;22;20	A;B;37;22;20
9			A;B;37;22;20	

Trattamento e presentazione dei dati

ELABORAZIONI STATISTICHE

La statistica descrittiva di base è stata calcolata per i valori di LII ai vari siti e/o alle varie date. L'andamento temporale è stato verificato calcolando la media dei valori medi per sito a ciascuna data. La relazione tra ozono misurato e sintomi fogliari è stata investigata attraverso un'analisi correlativa (*Spearman Rank Order Correlation*) che ha utilizzato 4 descrittori dell'esposizione ad ozono: M24 (media sulle 24 ore), M7 (media sulle ore dalle 9 alle 16), M1 (media dei valori orari massimi), AOT40 (dose di ozono accumulata sopra il valore di 40 ppb; 1 ppb=1 nl/l~2 µg/m³).

MAPPAGGIO

Come nel 2000, la distribuzione spaziale di LII è stata ottenuta attraverso una funzione che tiene conto della distanza ed all'angolo di posizionamento del sito rispetto a Firenze. Distanza ed angolo sono i primi due aspetti deterministici importanti emersi nello studio del 1998. Abbiamo utilizzato il metodo dei minimi quadrati e il programma Matlab[®] per calcolare i parametri della funzione di interesse. La funzione ha questa forma (Fig. 3):

$$(2) \quad f(\rho, \vartheta) = \frac{a + b \cdot \sin\left(c \cdot \vartheta + \frac{d \cdot \pi}{180}\right) \cdot \rho^2}{1 + \rho^4} + \frac{e}{1 + \rho^2}$$

dove ρ e ϑ sono rispettivamente distanza da Firenze (calcolata in centinaia di chilometri) e angolo (calcolato in radianti tra $-\pi$ e π); mentre a , b , c , d , e sono i parametri appositamente determinati sulla base dei dati 1998 e 2000. La funzione diminuisce con il quadrato della distanza allontanandosi da Firenze; i parametri c e d servono a individuare la direzione nella quale i valori restano più elevati. Sarebbe in grado di rilevare se ci fossero più direzioni con valori maggiori (parametro c).

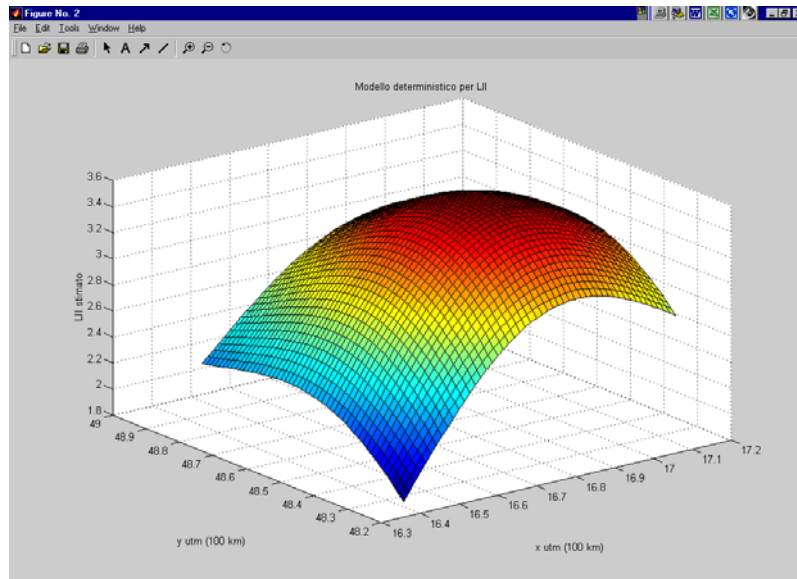


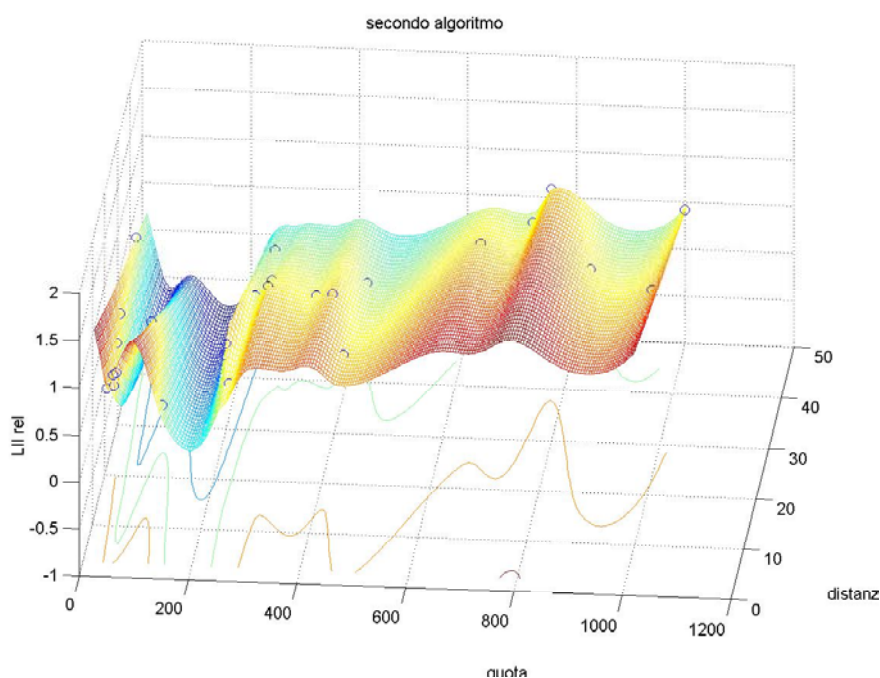
Fig. 3 – Forma della funzione che descrive LII al variare di distanza ed angolo da Firenze. Vedi Ferretti et al., 2000 per dettagli.

Fig. 3 – Shape of the function describing the LII scores at varying distances and azimuth from Florence. See Ferretti et al. (2000) for details.

Come detto, la funzione è stata ulteriormente implementata con i dati acquisiti nel 2000 che sono anche stati utilizzati per verificare se esisteva una dipendenza dei valori di LII dalla quota e dall'uso del suolo. La Fig. 4 riporta l'andamento di LII (relativizzato per comparare i dati 1998 e 2000) in funzione di distanza da Firenze e quota.

Fig. 4 – Superficie ottenuta con un algoritmo apposito utilizzando i dati relativizzati di LII 1998 e 2000, plottati e compensati.

Fig. 4 – Surface obtained by an ad-hoc algorithm and based on the LII values 1998 and 2000.



Mentre non appare modellabile nessuna relazione tra LII ed uso del suolo, una certa possibilità, ancorché complessa, sembra esservi nei confronti della quota. Infatti, l'algoritmo porta ad una superficie che sembra implicare assunzioni di linearità, ma che andrebbe studiato meglio. Sembrerebbe infatti che ci fosse una certa conferma dell'idea che il LII diminuisca in realtà (all'aumentare della quota) per bassi valori di distanza da FI, ma che poi ritorni ad aumentare dopo una certa distanza. Grosso difetto di questo modello è che non viene tenuto in conto della variabile "direzione", che nel modello precedente sembra essere importante. Se se ne tenesse conto dovremmo fare un grafico di una superficie in 4D, quindi non facilmente visualizzabile. In conclusione, anche per il 2001 abbiamo operato mantenendo la funzione studiata con i dati 1998 per il 2000, ma parametrizzandola con i dati raccolti anche nel 2000.

L'andamento spaziale dei valori di LII viene presentato con diagrammi *Box & Whisker* e mediante un'interpolazione spaziale utilizzando l'inverso della distanza al quadrato come algoritmo (Surfer 5.02, Golden Software Inc.). Ai fini della mappatura, sono state utilizzate celle di 2x2 km, evitando il classico *contouring* che avrebbe potuto ingenerare l'idea di una precisione delle stime superiore alla realtà.

L'ampiezza (A) delle fasce di mappatura è stata assegnata a priori sia per i valori di LII che di ozono. Per LII l'ampiezza è stata determinata in base la sensibilità del metodo di rilevamento ($A > 1$). Per le concentrazioni di ozono, l'ampiezza delle fasce è invece stata concordata per poter evidenziare le concentrazioni attorno al limite di legge di $180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Risultati

Lo scopo del lavoro è principalmente quello di avviare operativamente il processo che – alla fine del ciclo di 5 anni – permetterà di produrre mappe con stime quantitative dei livelli di ozono nella provincia di Firenze. Tali stime sono essenzialmente basate sul (i) rilevamento dei sintomi su numerose stazioni di biomonitoraggio, (ii) il loro mappaggio territoriale mediante interpolazione statistica, la cui completezza in termini di variabili considerate aumenterà di anno in anno (vedi la sezione sui metodi), (iii) la loro correlazione con i livelli di ozono misurati da un numero limitato di stazioni della rete chimico-fisica e (iv) il successivo calcolo dei livelli di ozono attraverso le equazioni di regressione. Necessariamente, quindi, l'esposizione dei risultati deve rispondere ai seguenti quesiti (Ferretti et al., 1998b).

Sono risultati evidenti sintomi attribuibili ad ozono?

I sintomi attribuibili ad ozono sono stati osservati in tutte le stazioni installate ed a tutte le date (Tab. 6). I sintomi sono risultati più intensi nella prima settimana di osservazioni e ciò appare dovuto ad una maggiore reattività delle piante.

Dove si manifestano i sintomi da ozono?

La distribuzione spaziale dei sintomi elaborata sulla base dei valori medi settimanali è riportata in Figg. 5-7. I valori massimi assoluti sono stati registrati a Settignano, mentre i valori medi massimi sono stati registrati alle stazioni dell'Acquacheta e San Casciano. In generale, tuttavia non si

osserva una distribuzione “centrata” su Firenze, come nei precedenti anni, ma piuttosto una sostanziale omogeneità dei valori su tutto il territorio provinciale.

Tab. 6 -Valori medi di LII alle varie date e stazioni.

Table 6 – Weekly mean LII scores at the various calendar dates and sites.

N.	nome	X	Y	20-giu	27-giu	04-lug	11-lug	18-lug	25-lug	01-ago	08-ago
2	Firenzuola	1695755	4890487	2,00	1,40	1,78	1,97	1,47	1,43	0,75	1,60
9	Spazzavento	1676286	4873474	1,70	1,53	0,93	1,69	1,30	0,75	0,58	1,77
11	B. S. Lorenzo	1694100	4873795	1,85	0,80	1,14	1,10	1,26	1,26	0,56	1,21
13	Acquacheta	1712089	4871563	1,85	0,67	2,25	1,82	2,00	1,44	0,89	1,92
20	Sesto fiorentino	1676000	4856000	1,14	1,00	1,75	0,33	0,62	1,43	0,53	0,37
22	Molin del Piano	1693905	4855803	2,67	0,83	0,93	0,74	1,41	1,15	0,50	1,39
33	Monterappoli	1658000	4838000	1,20	1,50	1,19	0,85	0,91	0,64	0,38	0,34
35	S. casciano	1676124	4838013	2,09	1,11	1,77	0,98	2,06	2,26	1,18	1,76
37	Incisa	1693643	4837798	2,29	0,74	0,76	0,42	1,28	0,78	0,35	0,63
46	Gambassi T.	1659598	4820863	2,22	0,88	0,53	0,95	1,42	1,34	0,83	0,80
A	Settignano	1686934	4850605	3,20	1,67	1,61	0,31	1,44	1,33	0,39	0,78
B	Novoli	1678636	4851370	1,91	2,50	1,48	0,19	0,84	1,63	0,80	0,90

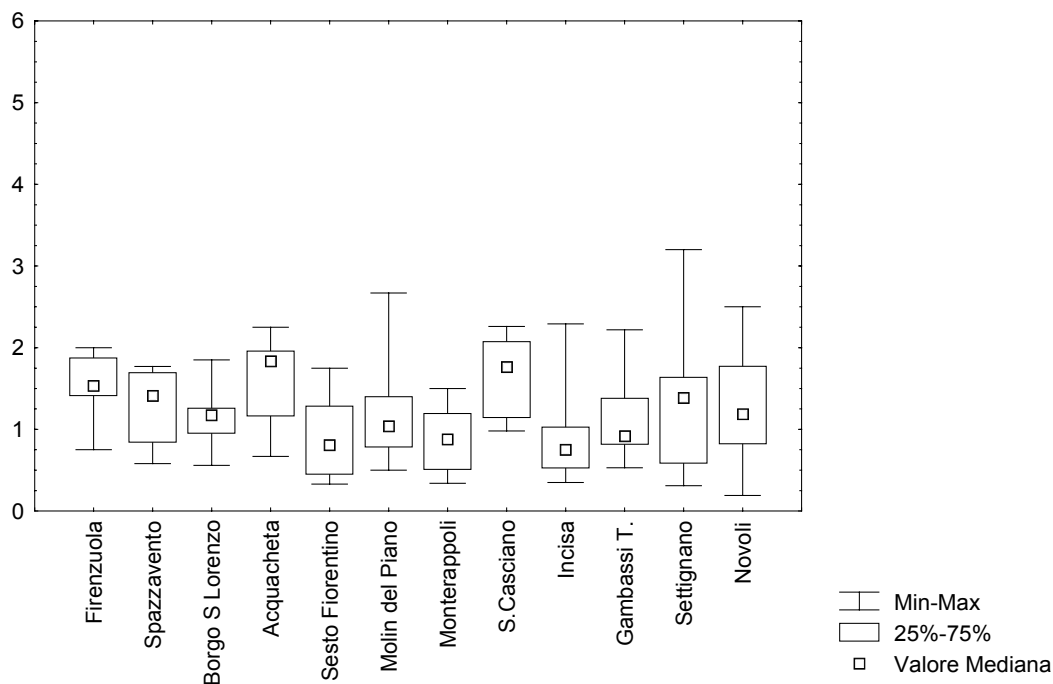


Fig. 5 - Diagramma Box&Whisker per i valori di LII (asse y) alle varie stazione (asse x).

Fig. 5 – Box&Whisker plot for LII scores (y axis) the various sites (asse x).

Complessivamente sembra esservi una tendenza all'aumento dei valori di LII all'aumentare della quota, come riportato in Fig. 6.

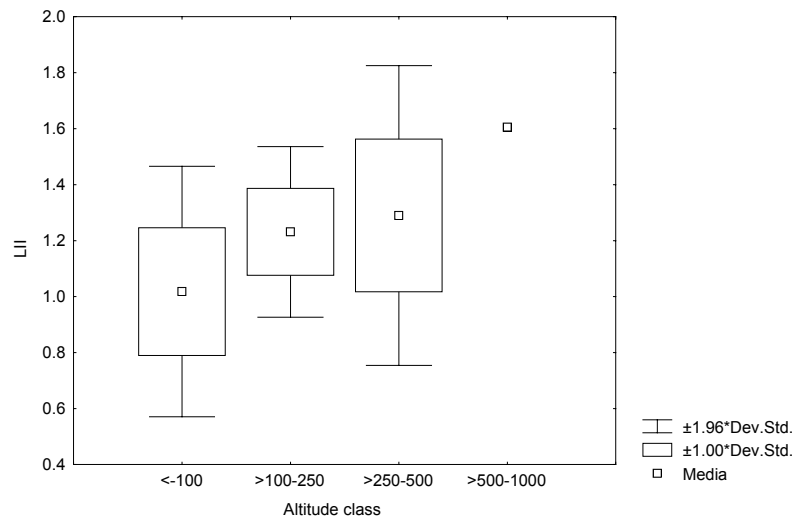


Fig. 6 – LII in funzione della quota.

Fig. 6 – LII and altitude.

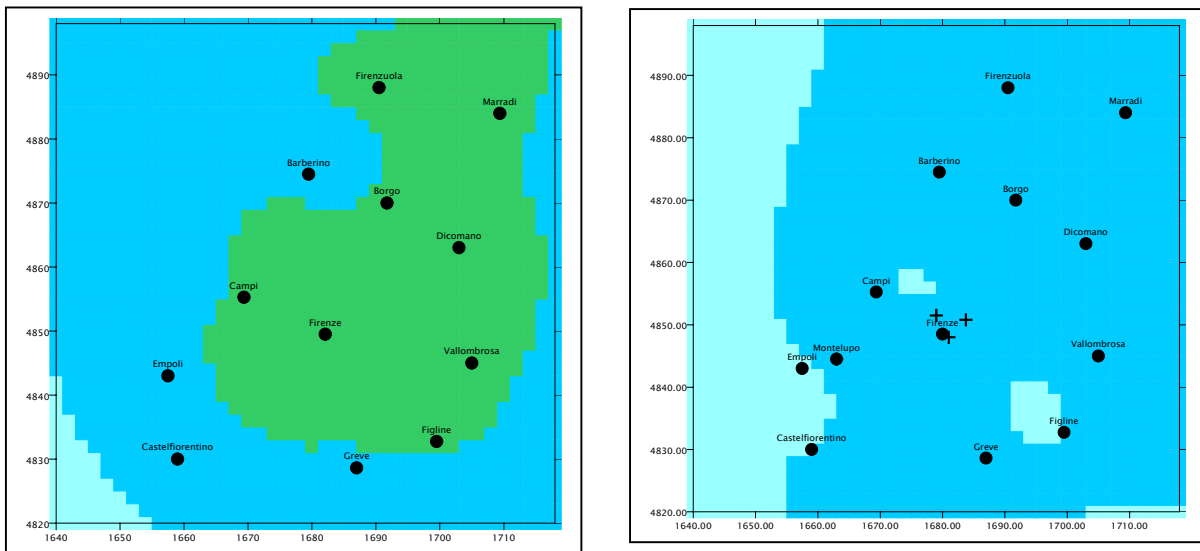


Fig. 7 – Distribuzione spaziale dei valori medi di LII. In azzurro chiaro: $0 < LII < 1$; celeste: $1 < LII < 2$; verde: $2 < LII < 3$. A sx., anno 2000; a dx., anno 2001.

Fig. 7 – Spatial pattern of mean LII values. Light blue: $0 < LII < 1$; blue: $1 < LII < 2$; green: $2 < LII < 3$. Left: year 2000; right: year 2001.

Quali sono stati i livelli di ozono nelle stazioni monitorate con i metodi chimico-fisici?

La Tab. 7 riporta i valori di M24 (media settimanale delle 24 ore), M7 (media settimanale delle 7 ore comprese tra le 9 e le 16) M1 (media settimanale dei massimi orari) ed AOT40 (*Accumulated Over Threshold* 40 ppb), rispettivamente descrittori di esposizione cronica (M24), acuta (M7 ed M1) e cumulata (AOT40) ad ozono.

Tab. 7 – Valori medi settimanali (M1, M7, M24, AOT40) e cumulati (AOT40) per le varie stazioni nel periodo 13 giugno – 8 agosto 2001. Per Calenzano è stata considerata la media di due stazioni limitrofe. Nota: le stazioni di Settignano e Montelupo Pratelle hanno una settimana di dati in meno che pesa sulla stima di AOT40

Table 7 – Mean (M1, M7, M24, AOT40) and cumulated values (AOT40) for the various sites over the period June 13th-August 8th. For the Calenzano site, data represent the mean of two instruments located close to each other. Note: the sites of Settignano and Montelupo Pratelle were not covered for one week and this should be considered when evaluating the AOT40 values.

Stazione, nome	M1($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	M7($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	M24($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	AOT40 (ppb) media settimanale	AOT40 (ppb) somma
Boboli	120	103	70	1014	8112
Settignano	137	119	93	1706	11944
Montelupo Milani	126	106	68	1128	7896
Montelupo Pratelle	145	122	76	1671	11699
Novoli	126	107	75	1158	9267
Scandicci	133	115	74	1413	11303
Calenzano media	128	107	67	1132	7921

Diversamente dal 2000, i valori più elevati dei vari descrittori non sono localizzati esclusivamente a Settignano. I valori di M1 e M7 sono ad esempio più elevati a Montelupo, nella stazione di Pratelle. I valori di AOT 40 sono assai simili per i siti di Settignano, Montelupo Pratelle (cui pure manca una settimana di dati) e Scandicci.

E' comunque interessante notare come la soglia di AOT40 $3000 \text{ ppb}\cdot\text{h}^{-1}$ e $10000 \text{ ppb}\cdot\text{h}^{-1}$ (rispettivamente soglia di rischio per la vegetazione agraria e forestale, da calcolarsi rispettivamente su 3 e 6 mesi) siano state o siano prossime al superamento anche nello spazio di sole 8 settimane.

A titolo di esempio, la Fig. 8 riporta una statistica di M1 relativa ai vari siti. Come si vede, l'andamento è piuttosto appiattito, con una differenza tra il valore M1 medio minimo e medio massimo pari a circa $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Da questi dati sembra emergere un fattore di novità rispetto ai risultati delle precedenti campagne (Bini, 1998; Grechi e Bruni, 1998; Ferretti et al., 1998b). In altre parole, il tradizionale distinto *trend* ovest-est dei livelli di ozono nella provincia di Firenze sembra notevolmente attenuato nel 2001. Permangono, è vero, i valori relativamente più elevati a Settignano, ma ad essi si affiancano valori altrettanto elevati a Montelupo e Scandicci. Le stazioni di Boboli, Novoli, Calenzano e Montelupo Milani mostrano livelli di poco inferiori.

Un ulteriore elemento di novità è l'evidente variazione a scala locale dei livelli di ozono, testimoniata dai diversi valori di Montelupo Milani e Montelupo Pratelle, stazioni localizzate a breve distanza l'una dall'altra.

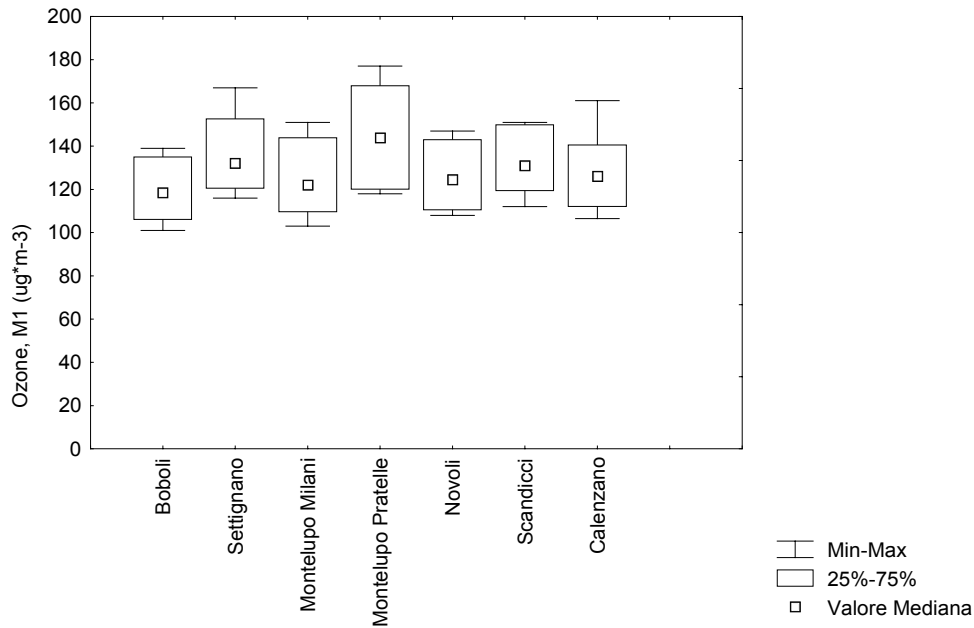


Fig. 8 – Valori di M1 ai vari siti monitorati dagli analizzatori chimico fisici. Per Calenzano si è presa la media di due stazioni limitrofe.

Fig. 8 – M1 values at the sites monitored by chemical-physical analyzers. For the Calenzano site, data represent the mean of two instruments located close to each other.

In Fig. 9 viene riportata a titolo di esempio l'evoluzione temporale di M1: si nota come la settimana tra il 20 ed il 27 luglio e quelle tra il 25 luglio e l'8 agosto abbiano presentato i maggiori livelli di ozono, che durante il periodo esaminato non hanno mai raggiunto i livelli di punta del 1996 (Grechi e Bruni, 1998) o del 1998 (Ferretti et al., 1998).

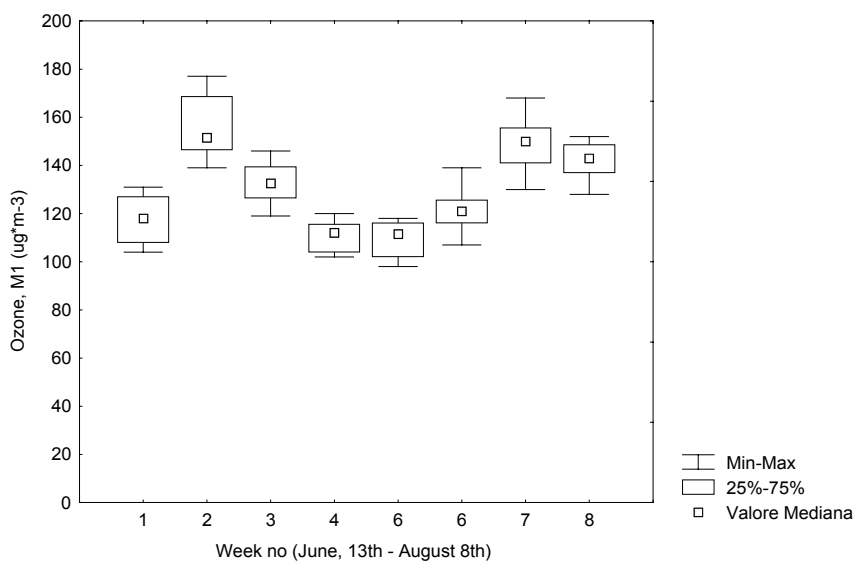


Fig. 9 – Valori di M1 alle varie settimane.

Fig. 9 – M1 values at the various weeks.

Ci sono relazioni tra sintomi fogliari ed ozono?

I valori di M24, M7, M1 ed AOT40 sono stati confrontati con i corrispondenti valori di LII. I confronti sono stati effettuati sia settimana per settimana (per la calibrazione settimanale necessaria alla produzione di mappe settimanali) che su tutto il periodo esaminato (per la produzione di mappe “medie”).

CORRELAZIONI SETTIMANA PER SETTIMANA

Nella Tab. 8 vengono riportati i coefficienti di correlazione ottenuti alle varie settimane. Si può vedere che il livello di significatività non è mai stato ottenuto e che anzi – diversamente da quanto ottenuto nel 2000 (Ferretti et al., 2000) - i valori dei coefficienti di correlazione settimanali sono in genere bassi e spesso addirittura negativi.

Tab. 8 - Coefficienti di correlazione tra vari descrittori dei livelli di ozono e LII alle diverse settimane. N: 7.

Table 8 – Correlation coefficients between weekly mean LII values (measured and estimated) and weekly mean ozone descriptors. N: 7.

Settimana	Tutte le stazioni			
	M1	M7	M24	AOT40
13-20 giugno	0,35	0,05	0,74	0,57
20-27 giugno	0,18	0,11	-0,15	0,11
27giugno-4 luglio	-0,21	-0,18	-0,79	-0,38
4-11 luglio	0,18	0,08	-0,29	0,26
11-18 luglio	0,32	0,42	0,50	0,40
18-25 luglio	-0,50	-0,18	-0,26	-0,77
25luglio-1Agosto	-0,54	-0,40	-0,32	-0,39
1-8 agosto	0,28	0,54	0,52	0,47

I motivi di questo problema possono essere diversi, tra cui (i) la variabilità *random* inerente ai fenomeni biologici, tra cui una (inattesa) bassa risposta delle piante utilizzate all’ozono, (ii) la scarsa variabilità dei livelli di ozono tra i vari siti (vedi Fig. 7), (iii) l’errore di osservazione dei sintomi (mediamente inferiore ad una classe di valutazione), (iv) l’errore di misurazione dell’ozono (in genere attorno al 10%), (v) l’effetto combinato degli errori di valutazione e misurazione che – congiuntamente alla scarsa variabilità – può considerevolmente appiattire la relazione LII-ozono. In questo senso può anche operare la presenza nella rete di stazioni, come quella di Montelupo Pratelle, dotate di analizzatori diversi dalle altre stazioni e che, come detto in precedenza, ha dato abbastanza inaspettatamente i valori più elevati di ozono. Come spesso accade, è probabile che queste varie fonti di distorsione abbiano un effetto complessivo che tende ad essere importante in un periodo come quello esaminato di limitata variabilità dei livelli di ozono.

A titolo di esempio, la Fig. 10 riporta la distribuzione di frequenza dei coefficienti di correlazione con e senza la stazione di Montelupo Pratelle. Come si vede, esiste un netto spostamento verso valori modali di 0.4-0.6.

La Fig. 10 suggerisce quindi un possibile effetto sulla calibrazione dovuto all’inclusione della stazione di Pratelle nel database 2001. Tale effetto può essere dovuto (i) ad un errore del modello di stima di LII, (ii) ad errori di valutazione dei sintomi nelle stazioni circostanti o (iii) ad una possibile “deriva” di misurazione delle concentrazioni di ozono a Montelupo Pratelle. Ripetuti controlli incrociati su ciascuno dei tre potenziali ordini di problemi hanno tuttavia portato ad escludere un loro effetto evidente, mentre resta di difficile valutazione una combinazione di effetti. Ulteriori indagini sono in corso per verificare il modello di stima di LII e cercare di includere altre variabili predittive.

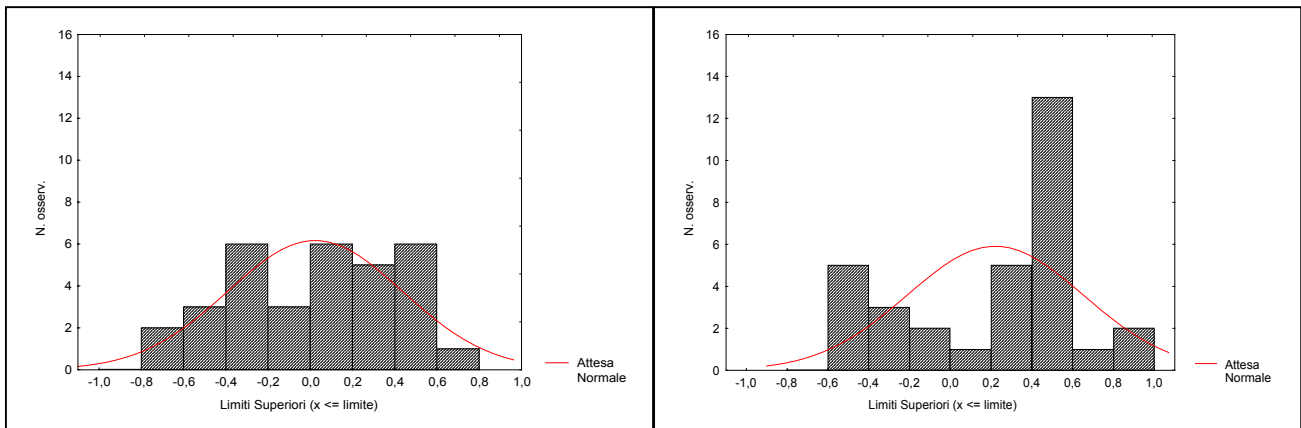


Fig. 10 – Distribuzione dei valori del coefficiente di correlazione (asse x) considerando tutte le stazioni a sx.) ed escludendo la stazione di Montelupo Pratelle (a dx.).

Fig. 10 – Distribution of the correlation coefficients (X axis) with (left) and without (right) the site of Montelupo Pratelle.

CORRELAZIONI SULL'INTERO PERIODO

Approccio A: tutte le centraline chimico fisiche

Il confronto concernente l'intero periodo di indagine è stato basato sui valori mediati per ognuna delle stazioni attive nel 2001: ricordiamo infatti che nel 2001, oltre alle tradizionali stazioni di Boboli, Novoli, Montelupo e Settignano, sono state attivate ulteriori stazioni a Calenzano (2), Montelupo (1) e Scandicci (1). Come era da attendersi, visti i risultati delle analisi settimanali, anche le correlazioni a livello di medie tra LII e descrittori di ozono sono risultate basse (Tab. 8).

Tab. 9 – Coefficiente di correlazione tra i valori di ozono e LII (media e somma) alle varie settimane e sui valori medi dell'intero periodo. I coefficienti di correlazione non sono mai risultati significativi.

Table 9 - Correlation coefficients between ozone descriptors and LII (mean and sum) for the entire survey period. Data refers to the calibration sites in common between 2000 and 2001. Correlation coefficient were not significant.

	LII_Mean	LII_Sum
M1	-0,19	-0,16
M7	0,01	0,00
M24	0,60	0,55
AOT40_Mean	0,12	0,11
AOT40_Sum	0,31	0,26

La correlazione migliore è quella tra LII ed M24 ed il cui scatterplot è riportato in Fig. 11, in cui tra l'altro si può apprezzare come la stazione di Montelupo Pratelle sia piuttosto disallineata rispetto alle altre.

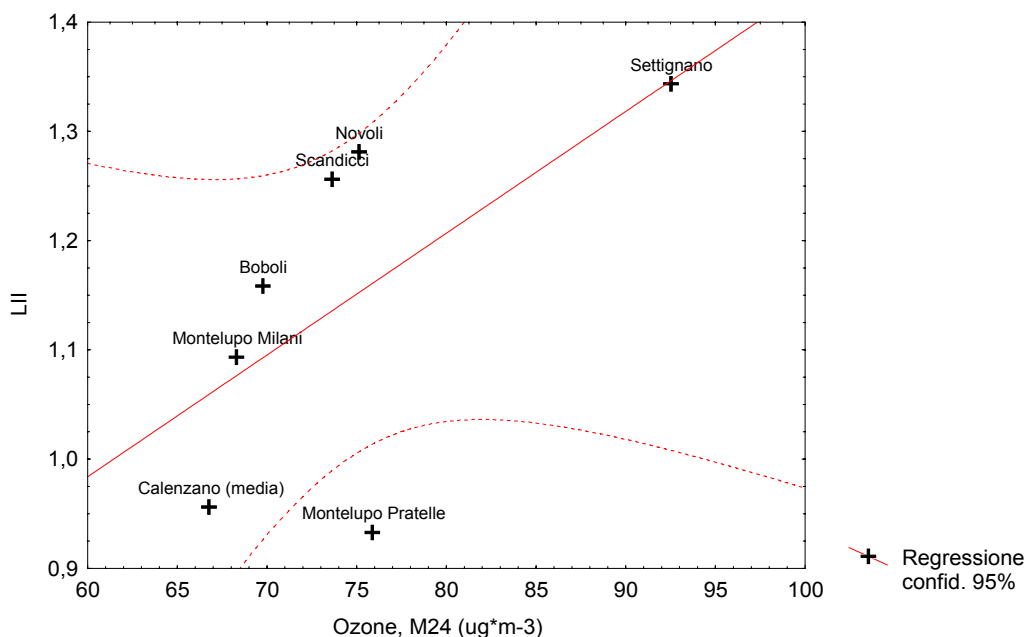


Fig. 11 – Relazione tra la media giornaliera di ozono (M24) e LII medio sull'intero periodo. Sono indicati i nomi delle stazioni.

Fig. 11 – Relationship between daily mean ozone concentration (M24) and mean LII over the entire survey period. The name of the sites is reported.

Approccio 2: stazioni comuni 2000-2001

Parallelamente all'approccio 1, per mantenere una comparabilità di dati con il 2000, è stato sviluppato un secondo approccio che ha utilizzato solo le 4 stazioni di calibrazione attive in entrambi gli anni: Boboli, Montelupo, Novoli e Settignano. I risultati sono riportati in Tab. 10. Come si vede la situazione cambia considerevolmente, rispetto a quanto esposto precedentemente. I grafici di dispersione descrittori di ozono – LII medio sono nella Fig. 12.

Tab. 10 – Coefficiente di correlazione tra i valori di ozono e LII (media e somma) sui valori medi dell'intero periodo. Dati relativi alle sole stazioni comuni 2000-2001.

Table 10 – Correlation coefficients between ozone descriptors and LII (mean and sum) for the entire survey period. Data refers to the calibration sites in common between 2000 and 2001.

	LII Mean	LII Sum
M1	0,74	0,87
M7	0,79	0,83
M24	0,88	0,83
AOT40_Mean	0,76	0,80
AOT40_Sum	0,91	0,87

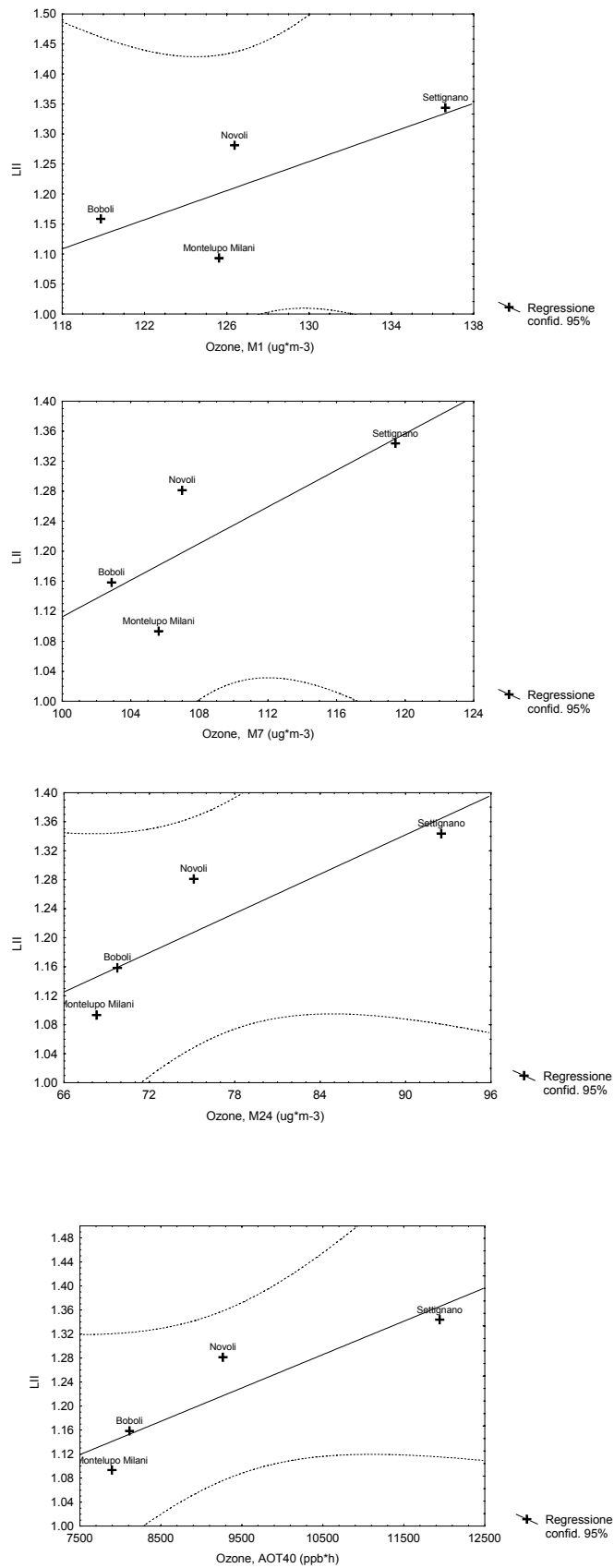


Fig. 12 – Scatterplot descrittori di ozono e LII (intero periodo).

Fig. 12 – Scatterplots: ozone descriptors and LII (entire survey period).

Con un successivo tentativo abbiamo provato ad identificare quale, tra le tre nuove stazioni di calibrazione, fosse quella con il maggior effetto sulle relazioni LII-ozono. In pratica, partendo dalle 4 stazioni comuni 2000-2001, di volta in volta è stata aggiunta una delle 3 stazioni “entrate” nel 2001. I risultati – in termini di coefficienti di correlazione tra descrittori di ozono ed LII - sono riportati in Tab. 11.

Come si vede, sebbene un certo effetto lo abbiano sia Calenzano che Scandicci, è l’introduzione di Montelupo Pratelle a cambiare completamente il quadro delle relazioni LII-ozono.

Tab. 11 – Coefficiente di correlazione tra i valori di ozono e LII (media e somma) sui valori medi dell’intero periodo. Dati relativi alle stazioni comuni 2000-2001 con successive aggiunte specificate in testa tabella. Per una comparazione con le sole stazioni comuni vedi Tab.10.

Table 11 - Correlation coefficients between ozone descriptors and LII (mean and sum) for the entire survey period. Data refer to the calibration sites in common between 2000 and 2001 plus individual sites added as reported at the top of the table.

Aggiunta Calenzano		
	LII_M	LII_S
M1	0,42	0,65
M7	0,58	0,72
M24	0,83	0,85
AOT40_M	0,63	0,74
AOT40_S	0,82	0,86
Aggiunta Scandicci		
	LII_M	LII_S
M1	0,48	0,69
M7	0,62	0,75
M24	0,79	0,80
AOT40_M	0,66	0,77
AOT40_S	0,81	0,86
Aggiunta Montelupo Pratelle		
	LII_M	LII_S
M1	-0,19	-0,16
M7	0,00	0,00
M24	0,60	0,55
AOT40_M	0,11	0,11
AOT40_S	0,30	0,26

Stima dei livelli medi di ozono nella provincia di Firenze mediante l'analisi combinata dei dati forniti dai bioindicatori e dalle centraline automatiche

Processo

Utilizzando la calibrazione tra sintomi fogliari ed i dati misurati dalle centraline è stata tentata una stima dei livelli di ozono nelle varie celle territoriali di 2x2 km in cui è stata suddivisa la provincia di Firenze.

Il processo concettuale seguito per le stime è schematizzato di seguito (Ferretti et al., 1998b):

1. Rilevamento dati in campagna
 - 1a Rilievo sintomi su tabacco (bioindicatori)
 - 1b Misura automatica ozono (centraline)
2. Calcoli
 - 2a. Calcolo valori LII
 - 2b Calcolo descrittori sintetici (es. M1, M7, M24, AOT40)
- 3 Analisi di Regressione e Verifica
 - 3a Correlazione descrittori - LII
 - 3b Retrocalcolo di descrittori dall'equazione della regressione per le stazioni chimiche
 - 4a Confronto Misurato-Calcolato sulle stazioni chimico/fisiche
- 5 Mappaggio

Sono stati considerati tutti i vari descrittori dei livelli di ozono (M1, M7, M24 e AOT40) sia per singola settimana che su tutto il periodo.

Stime settimanali

L'affidabilità delle stime a livello settimanale nel 2001 è limitata. A titolo indicativo, le stime sono state effettuate settimana per settimana solo quando il valore del coefficiente di correlazione è risultato superiore a 0.5 (soglia arbitraria), ovvero nella fattispecie solo nei casi di M7 alla settimana 8, M24 alle settimane 1, 5, 8 e AOT40 alla settimana 1 (vedi Tab. 8).

Stime sull'intero periodo

Le stime sull'intero periodo sono state effettuate utilizzando le equazioni di regressione ottenute dai dati delle sole stazioni di calibrazione in comune tra 2000 e 2001. Le nuove stazioni introdotte nel 2001 sono servite come verifica *post-hoc*. Le equazioni utilizzate per stimare i vari descrittori sono esposte di seguito mentre i coefficienti di correlazione sono in Tab. 10.

$$M1 = \frac{LII + 0.3215}{0.01212}$$

$$M7 = \frac{LII + 0.1087}{0.01221}$$

$$M24 = \frac{LII - 0.52898}{0.00903}$$

$$AOT40 = \frac{LII - 0.70264}{0.00006}$$

Da queste equazione sono stati quindi calcolati i valori di M1, M7, M24 ed AOT40 per tutte le stazioni dotate di analizzatore automatico, incluse quelle di nuova introduzione nel 2001. I valori così calcolati, definiti come ozono stimato (M1_e, M7_e, M24_e, AOT40_e) sono stati confrontati con i valori rilevati, definiti come ozono misurato (M1_m, M7_m, M24_m, AOT40_m) (Tab. 12, 13; Fig. 13).

Tab. 12 – Valore tra ozono misurato ed ozono stimato.

Table 12 – Measured and estimated ozone values.

Stazione, nome	Misurato				Stimato			
	M1	M7	M24	AOT40	M1	M7	M24	AOT40
Boboli	120	103	70	8112	133	114	84	9747
Settignano	137	119	93	11944	137	118	89	10566
Montelupo Milani	126	106	68	7896	116	98	62	6363
Montelupo Pratelle(*)	145	122	76	11699	108	90	51	4835
Novoli	126	107	75	9267	132	113	83	9540
Scandicci	133	115	74	11303	129	111	79	9020
Calenzano media	128	107	67	7921	105	87	47	4129

(*) una settimana di dati in meno

Tab. 13 – Differenze percentuali (valore assoluto) tra ozono misurato ed ozono stimato.

Table 13 – Percent difference (absolute values) between measured and estimated ozone values.

Stazione, nome	[Differenze %] del misurato			
	M1	M7	M24	AOT40
Boboli	10,95	10,81	20,43	20,16
Settignano	0,27	1,20	3,78	11,54
Montelupo Milani	7,66	7,22	9,21	19,41
Montelupo Pratelle(*)	25,30	26,32	32,77	58,67
Novoli	4,45	5,61	10,48	2,94
Scandicci	3,01	3,37	7,30	20,20
Calenzano media	18,01	18,93	29,59	47,88
Media	9,95	10,49	16,22	25,83

Le differenze tra i valori misurati e stimati di ozono sono mediamente entro il 10% (M1), 10,5 % (M7), 16,5% (M24) e 26% (AOT40). Come nel 2000, le differenze tra i valori misurati e stimati di AOT40 sono state le più consistenti.

Come si nota dai dati di Tab. 13 e dall'esempio di Fig. 13, le differenze sono concentrate essenzialmente su Montelupo Pratelle e, in misura minore, su Calenzano (Fig. 13). La verifica di quanto le stime dei vari descrittori di ozono differissero dai valori effettivamente misurati e se le differenze fossero significative, è stato fatto mediante un confronto di dati ed un test *t* tra le serie di dati misurati e stimati. I risultati sono riportati in Tab. 14. Come si vede, in nessun caso la differenza tra le varie medie è risultata significativa.

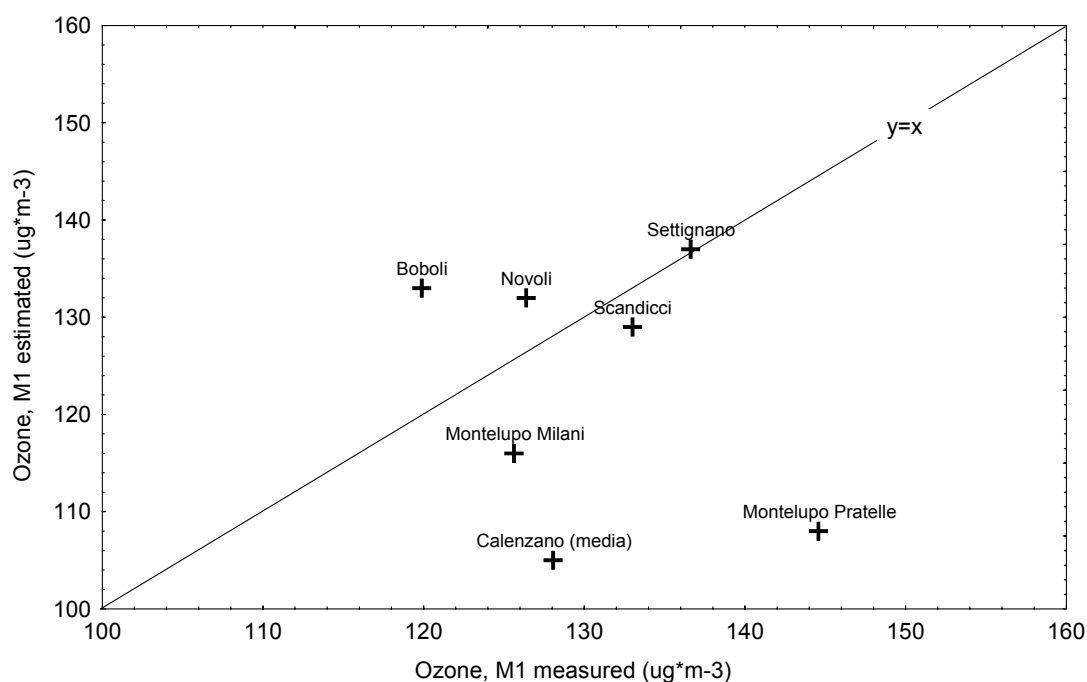


Fig. 13 – Scatterplot dei valori di M1 misurato (asse x) stimato (in asse y). La linea disegnata rappresenta la retta 1:1 e non la regressione.

Fig. 13 – Scatterplot of the measured (x axis) and estimated (y axis) M1 values. The line represents the 1:1 ratio and not the regression fit.

Tab. 14 - Risultati del test t tra le serie di dati stimati e misurati. Entambe le serie di dati sono riferite a tutte le stazioni attive nel periodo considerato. Sono indicati i valori di t ed il livello di significatività della differenza tra medie: ns= non significativo.

Table 14 – Results of the t-test between measured and estimated ozone values for all the sites equipped with automatic devices. T values are reported: ns= not significant.

M1e	1,33ns			
M7e		1,24ns		
M24e			0,53ns	
AOT40e				1,65ns
	M1m	M7m	M24m	AOT40m

Sulla base di questi risultati è stata effettuata una mappatura dei vari descrittori di ozono a livello provinciale (Figg. 14-17).

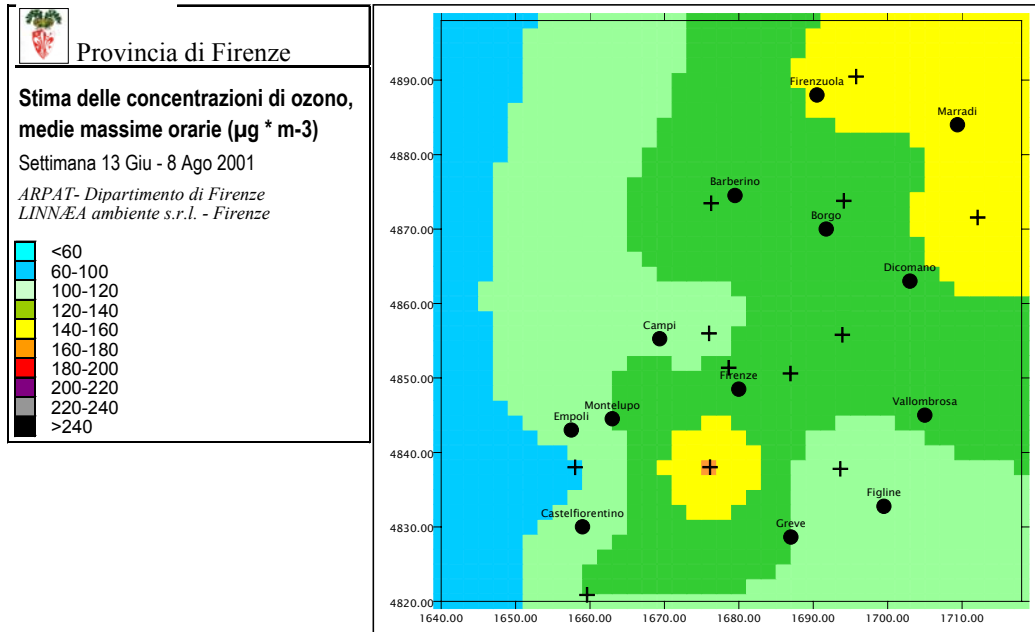


Fig. 14 - Stima dei valori medi orari massimi nel periodo 13 giugno – 8 agosto 2001 per celle di 2x2 km.

Fig. 14 – Estimated map of M1 over the period June 13th – August 8th by 2x2 km cells.

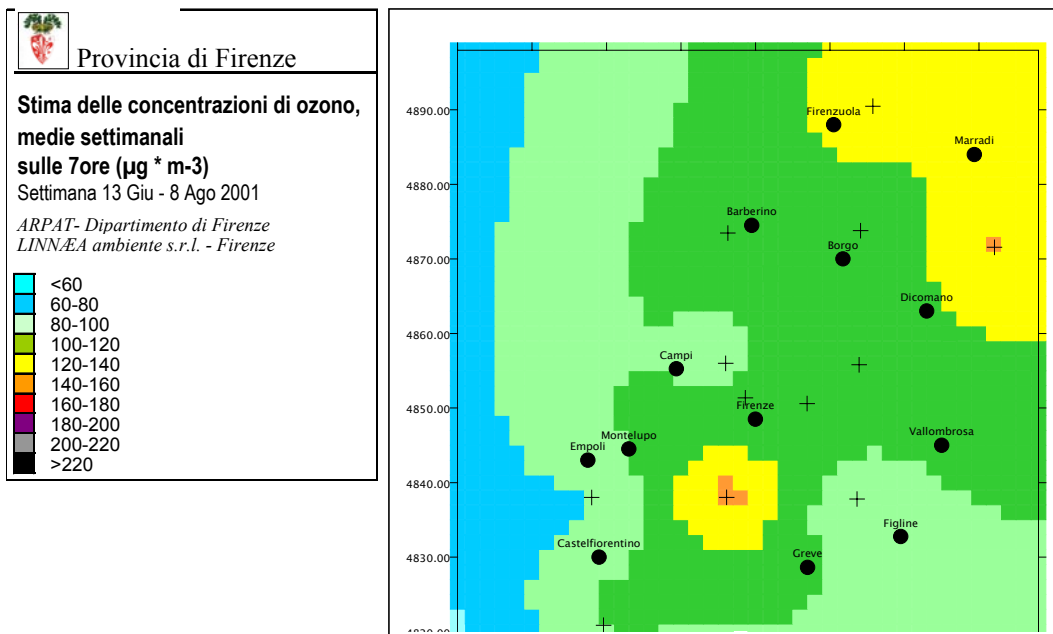


Fig. 15 - Stima dei valori medi sulle 7 ore nel periodo 13 giugno – 8 agosto 2001 per celle di 2x2 km.

Fig. 15 – Estimated map of M7 over the period June 13th – August 8th by 2x2 km cells.

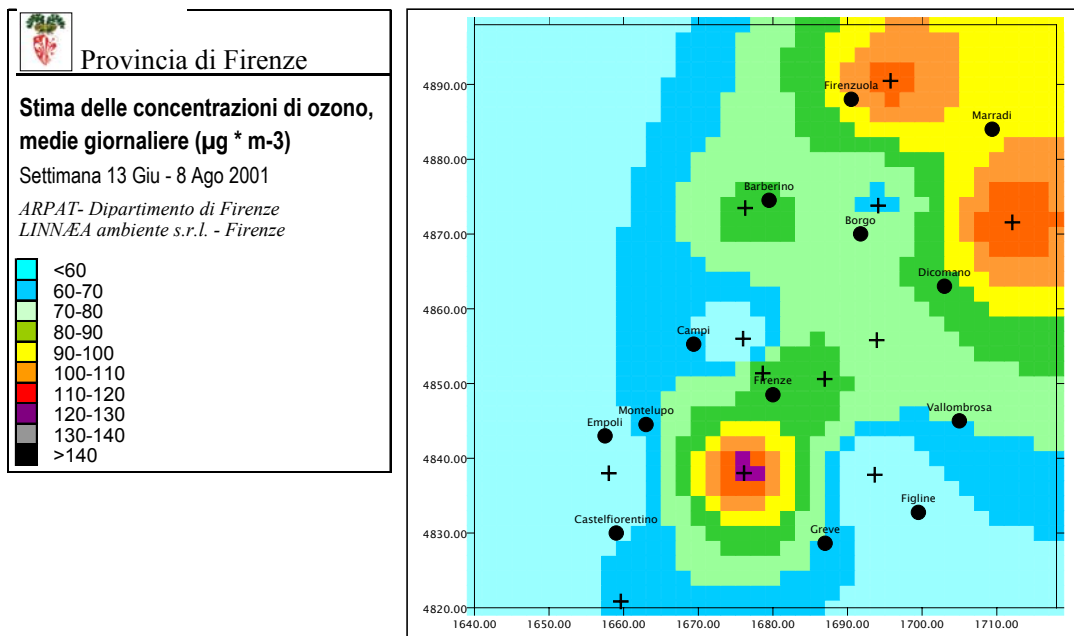


Fig. 16 - Stima dei valori medi su 24 ore nel periodo 13 giugno – 8 agosto 2001 per celle di 2x2 km.

Fig. 16 – Estimated map of M24 over the period June 13th – August 8th by 2x2 km cells.

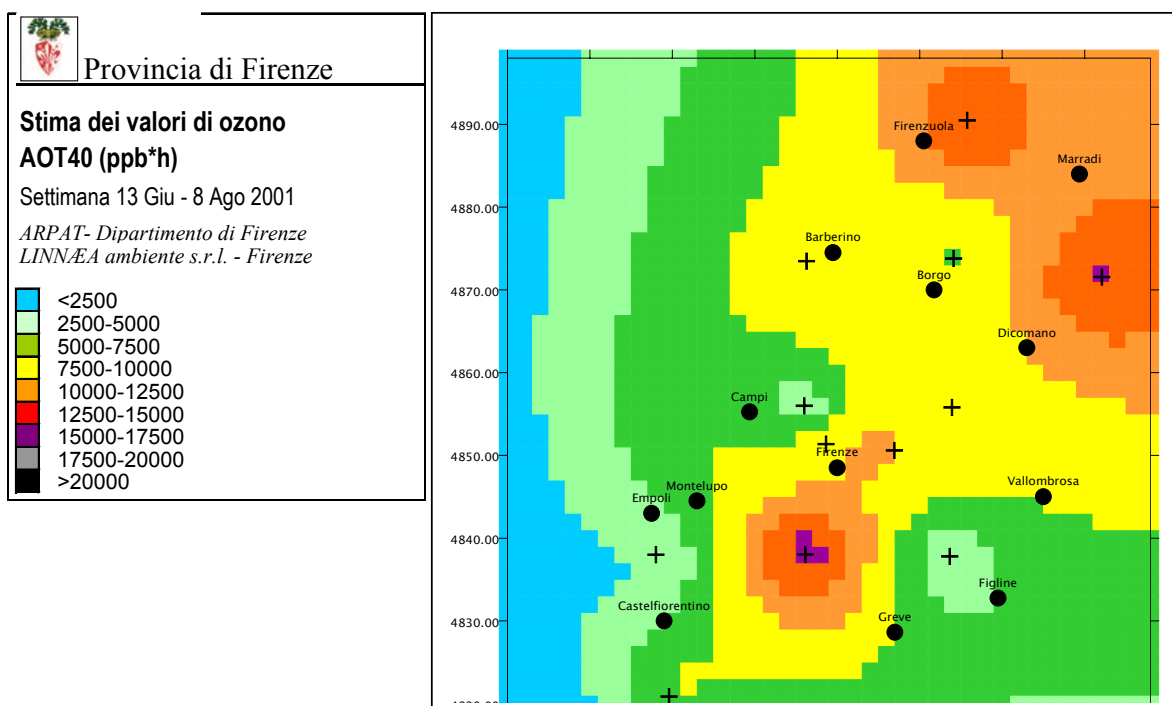


Fig. 17 - Stima dei di AOT40 nel periodo 13 giugno – 8 agosto 2001 per celle di 2x2 km.

Fig. 17 – Estimated map of AOT40 over the period June 13th – August 8th by 2x2 km cells.

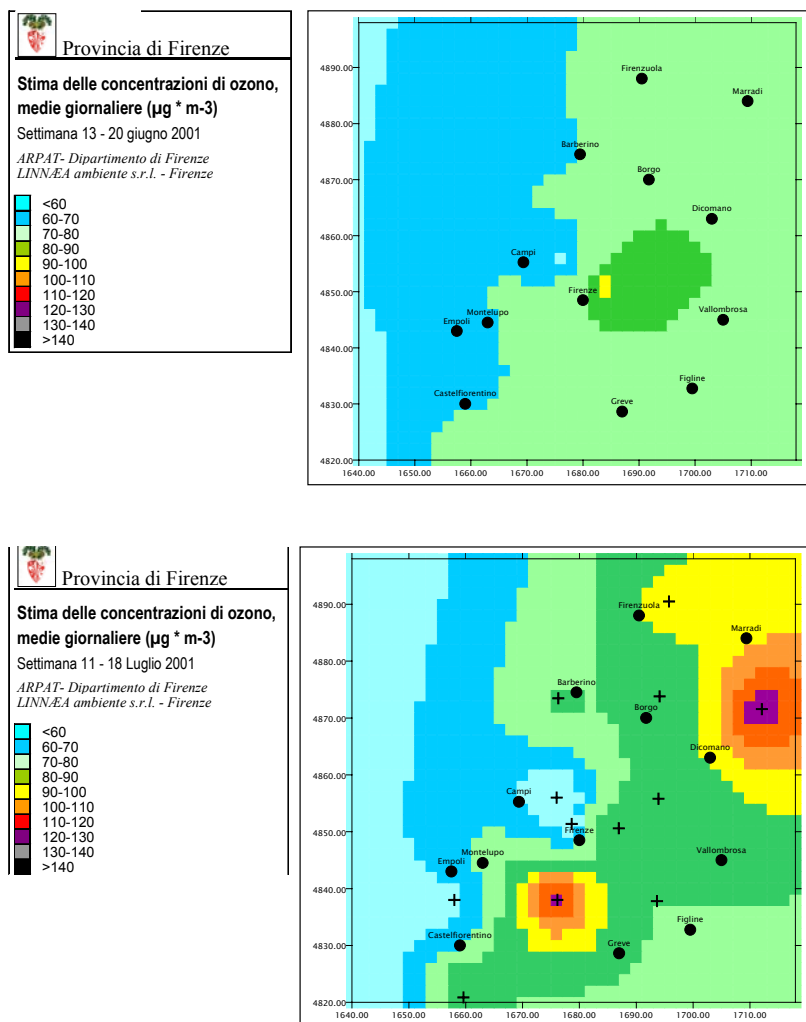
La distribuzione dei valori di ozono per tutti i descrittori nel periodo considerato si differenzia da quanto osservato nel 2000, dove era risultata la presenza di un distinto pattern spaziale, con un “pennacchio” che si estendeva dall’area urbana fiorentina verso la Val di Sieve.

Secondo i dati del 2001, sono le zone più remote ed a quote più elevate quelle con i maggiori livelli di ozono. In particolare, le aree nord orientali (zone di Firenzuola, Marradi, est di Dicomano) da un lato e la zona di San Casciano dall’altro hanno evidenziato medie dei massimi orari di circa 140-160 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. L’area fiorentina, parte del Mugello e del Valdarno, secondo i dati raccolti, mostrano livelli massimi settimanali mediamente attorno ai 120-140 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, mentre la fascia che comprende Campi, Empoli e Castelfiorentino è mediamente attorno ai 100-120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Andamenti simili si ritrovano anche per gli altri descrittori (vedi Figg. 13-17): in particolare, secondo le stime dell’AOT40, quasi tutta la zona appenninica si troverebbe esposta a dosi di ozono in grado di procurare danni alla vegetazione forestale. Anche le aree agricole sembrano potenzialmente esposte a livelli di ozono dannosi. Dato che le eccedenze dei livelli protettivi per le colture agricole e le piante forestali si sono manifestate in periodi di circa 2/3 - 1/3 di quelli solitamente utilizzati per il calcolo di questi valori, è assai possibile che le eccedenze siano in realtà ben superiori.

EVOLUZIONE DELLA DISTRIBUZIONE SPAZIALE DEI LIVELLI DI M24 NEL PERIODO CONSIDERATO

Con lo stesso procedimento descritto sopra, sono stati mappati i valori di alcuni descrittori alle varie settimane. M24 è riportato nella Fig. 18. Data la saltuarietà con cui sono state ottenute le mappe, non è stato possibile tracciare continuamente un’evoluzione spaziale dei fenomeni di inquinamento da ozono.



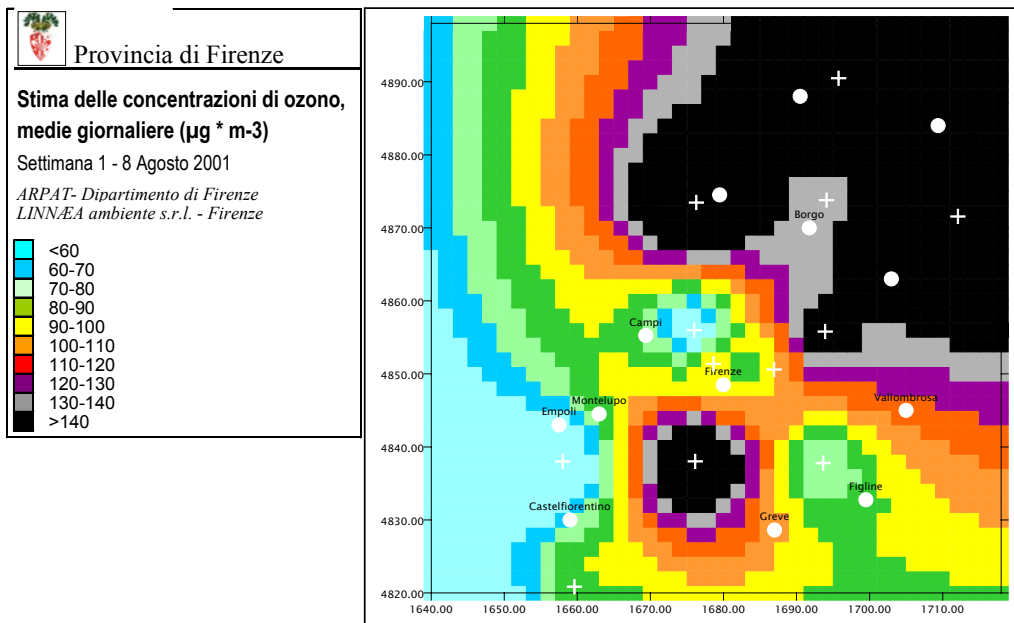


Fig. 18 – Mappa di M24 a due date di rilevamento: 13-20 giugno (in alto), 11-18 luglio (al centro), 1-8 agosto (in basso).

Fig. 18 – M24 maps at three weeks: June 13th-20th (top), July 11th -18th (middle), August 1st-8th (bottom).

Conclusioni

Come già specificato nel rapporto 2000, SPIMQA rappresenta un tentativo formale di integrazione di tecniche strumentali e biologiche per il monitoraggio della qualità dell'aria, con particolare riferimento all'ozono. Il progetto è basato sull'esistente rete di analizzatori chimico-fisici e su una rete di bioindicatori (per l'ozono: *Nicotiana tabacum* Bel W3) installata secondo un disegno di campionamento sistematico con in più alcuni siti di calibrazione. Il disegno di campionamento è progettato per consentire la copertura del territorio secondo una maglia di 9x9 km utilizzando 4 "pannelli" annuali di punti di campionamento selezionati secondo una rete di 18x18 km. Numero di stazioni, numero di piante per stazioni e funzioni di stima di LII sono state oggetto di studi appositi.

L'esperienza condotta nel 2000 ha permesso di verificare la validità del concetto e le potenzialità del sistema. I dati raccolti dalla rete automatica durante la settimana *n-1*, sono stati elaborati la settimana successiva per fornire i descrittori dei livelli di ozono: medie dei massimi orari, medie delle 7 ore, medie delle 24 ore, dosi cumulate (AOT40). I dati raccolti mediante bioindicatori alla settimana *n* (e relativi alla settimana *n-1*) sono stati elaborati, mappati e correlati con i descrittori di ozono. Le equazioni delle regressioni sono state trattate come equazioni di calibrazione e risolte per ciascuna cella di 2x2 km nelle quali è stato suddiviso il territorio provinciale. Successivamente, sono state preparate le mappe relative ai livelli di ozono. Le mappe ottenute nel 2000 confermavano quanto rilevato in altre occasioni: i livelli di ozono sono superiori nella zona ad est di Firenze e valori elevati possono interessare località montane e rurali della provincia.

L'esperienza 2001 è stata più problematica. La validità del lavoro è confermata, come illustrano le stime medie riportate in questo rapporto. Tuttavia è stata verificata una minore efficienza della relazione dose-risposta che di fatto ha impedito stime settimanali routinarie. I motivi di questi problemi sono potenzialmente vari e sono stati discussi all'interno del rapporto. La loro ulteriore elaborazione farà parte integrante della preparazione della prossima campagna, per la quale è già in corso di test una nuova funzione di stima. Rimane confermata la possibilità di conoscere per singola cella di territorio il valore stimato di ozono e ciò rappresenta un considerevole miglioramento della possibilità di informare i cittadini sulle condizioni chimiche dell'atmosfera.

La natura del SPIMQA permetterà di migliorare il modello a mano a mano che nuovi dati andranno a popolare il database del progetto, permettendo l'introduzione di nuove variabili esplicative. I risultati di SPIMQA si confermano interessanti e sembra possibile identificare nel lavoro d'equipe tra gestori tecnici ed amministrativi della rete di analizzatori automatici ed esperti di reti e rilevamento biologico la base dei buoni risultati ottenuti. L'auspicato coinvolgimento di esperti meteorologi è in corso e ciò consentirà una migliore spiegazione dei fenomeni osservati, nonché un complessivo miglioramento della qualità dell'indagine.

Bibliografia ed ulteriori letture

- Anonimo: 1997 *Bio-indication of Air Quality in Urban Areas. European Pilot Project. Final Report* Vol. 4/4. AGRER - European Commission. Non pubblicato.
- Bini G., 1998. Firenze: il rischio ozono. *Net*: 36-39.
- Bussotti F., Ferretti M., 1998. Air Pollution, Forest Condition and Forest Declines in Southern Europe. An Overview. *Environmental Pollution*, 101: 49-65.
- Cochran, W.G., 1977. *Sampling techniques*. Third edition. John Wiley & Sons, New York, NY, USA.
- De Leeuw, F A A M, van Zantvoort, E D G, 1997. Mapping of exceedance of ozone critical levels for crops and forests trees in the Netherlands: preliminary results. *Environmental Pollution* 96, 1: 89-98.
- Dollard, G., Fowler, D., Smith, R.I., Hjellbrekke, A.-G., Uhse, K., Wallasch, M.: 1995, 'Ozone measurements in Europe'. *Water, Air, Soil Pollution*, **85**: 1949-1954.
- European Environment Agency, 1999, Environment in the European Union at the turn of the century. Luxembourg: Office for the Official Publications of the European Communities (Dobris report No 2).
- Ferretti M., 2000. "Design e procedure di assicurazione di qualità dei dati per una rete nazionale per il rilevamento della qualità dell'aria mediante l'indice di biodiversità lichenica". Unpublished report prepared for the National Environmental Protection Agency (ANPA), Rome, Italy, Contract Prot. N. 19420, Pos. AUG Z, 00/AMB/58-3050-75.
- Ferretti M., Cenni E., Pisani B., Righini F., Gambicorti D., De Santis P. & Bussotti F., 1992 - Biomonitoraggio di inquinanti atmosferici - un'esperienza integrata nella Toscana costiera. *Acqua-Aria*, 8, 747-758.
- Ferretti M., Mansuino S., Pallicca P., 1996 - Progetto pilota europeo sull'uso di bioindicatori di inquinamento atmosferico in aree urbane - Manuale di Campagna. Non pubblicato.
- Ferretti M. e Pellegrini M. (a cura di), 1998. I vegetali come bioindicatori di inquinamento atmosferico in città italiane. Risultati, Problemi, Prospettive. Pubblicato congiuntamente da: Comune di Bologna, META spa Modena e Provincia di Firenze.
- Ferretti M., Gavilli G., Grossoni P., Lorenzini G., Pellegrini M., 1998a. Biomonitoraggio di ozono, metalli in traccia, zolfo e cloro a Firenze nel 1996. In: Ferretti M. e Pellegrini M. (a cura di), 1998. I vegetali come bioindicatori di inquinamento atmosferico in città italiane. Risultati, Problemi, Prospettive. Pubblicato congiuntamente da: Comune di Bologna, META spa Modena e Provincia di Firenze.
- Ferretti M., Caldini G., Lorenzini G., Nali C., Cenni E., 1998b - *Monitoraggio biologico di ozono nella provincia di Firenze nell'estate 1998. Progetto "Qualità dell'aria nella provincia di Firenze valutata mediante monitoraggio biologico."* Project package 1. Provincia di Firenze, Settore Ambiente, 24 pp
- Fuhrer J., Skärbi L., Ashmore M. R., 1997. Critical levels for ozone effects on vegetation in Europe. *Environmental Pollution* 97, 1-2: 91-106.
- Grechi D., Bruni M., 1998. Misure di ozono nell'area metropolitana di Firenze. In: Ferretti M. e Pellegrini M. (a cura di), 1998. I vegetali come bioindicatori di inquinamento atmosferico in città italiane. Risultati, Problemi, Prospettive. Pubblicato congiuntamente da: Comune di Bologna, META spa Modena e Provincia di Firenze.

- Heggestad H. E., 1991 - Origin of Bel-W3, Bel-C and Bel-B tobacco varieties and their use as indicator of ozone. *Environmental Pollution* 74: 264-291.
- Lorenzini G., Panattoni A. & Guidi L., 1987 - Rilevamento biologico di ozono, fluoruri e metalli pesanti a Firenze, Arezzo e Pisa nell'estate 1986 con l'impiego di piante indicatrici e accumulatrici. In: *Qualità dell'Aria-Indicatori Biologici-Api e Piante*, AICS: 46-57.
- Lorenzini G., Guidi L. & Panattoni A., 1988 - Valutazione dei livelli e degli effetti di inquinanti atmosferici con l'impiego di indicatori biologici. Risultati di un'esperienza su scala regionale. *Acqua Aria*, 3, 289-302.
- Lorenzini, G.: 1995, 'Why biomonitoring of air pollutants with plants has difficulty in taking off.', in: Lorenzini, G. & Soldatini, G.F. (Eds), *Responses of plants to air pollution*, Pacini, Pisa: 170-173.
- Lorenzini G., Nali C., Ferretti M., Pellegrini M., 2000. Monitoring and biomonitoring of surface ozone in Florence, Italy. *Environmental Monitoring and Assessment* (in press).
- Manning W. J., Feder W., 1980 - Biomonitoring air pollutants with plants. Applied Science Publishers, Barking, 142 pp.
- Markert B., 1993 - Plants as biomonitors. VCH, Weinheim, 644 pp.
- Matheron G., 1963. Principles of geostatistics. *Econ. Geol.*, 58: 1246-1266.
- Matheron G., 1971. The theory of regionalized variables and its applications. *Les Cahiers du Centre de Morphologie Mathématique de Fontainebleau* no. 5, 208 pp.
- Mignanego L., Biondi F., Schenone G., 1990. *Biomonitoraggio dell'ozono nel Nord Italia*. Contributi ENEL alla conoscenza di problematiche ambientali, Documento 21: pp. 27 + annessi.
- Overton J.McC., Young T.C., Overton W.S., 1993. Using "found" data to augment a probability sample: procedure and case study. *Environmental Monitoring and Assessment*, 26: 65-83.
- Piccini C., Salvati S., (a cura di): 1999, *Atti del Workshop Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale*. Serie: Atti 2/1999, Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente: 337 pp.
- Posthumus A C, 1982 - Biological indicators of air pollution. In: Unsworth M. H. and Ormrod D. P (eds), *Effects of Gaseous Air Pollution in Agriculture and Horticulture*, Butterworth Scientific, 27-42.
- Steubing L., Jäger H. J., 1982 - Monitoring of air pollutants by plants - Methods and problems. *Proceed. International Workshop*, Osnabrück 24-25, 1981. Dr. W. Junk Publishers, The Hague, The Netherlands.
- Stevens, D., 1994. Implementation of a national monitoring program. *Journal of Environmental Management*, 42: 1-29.