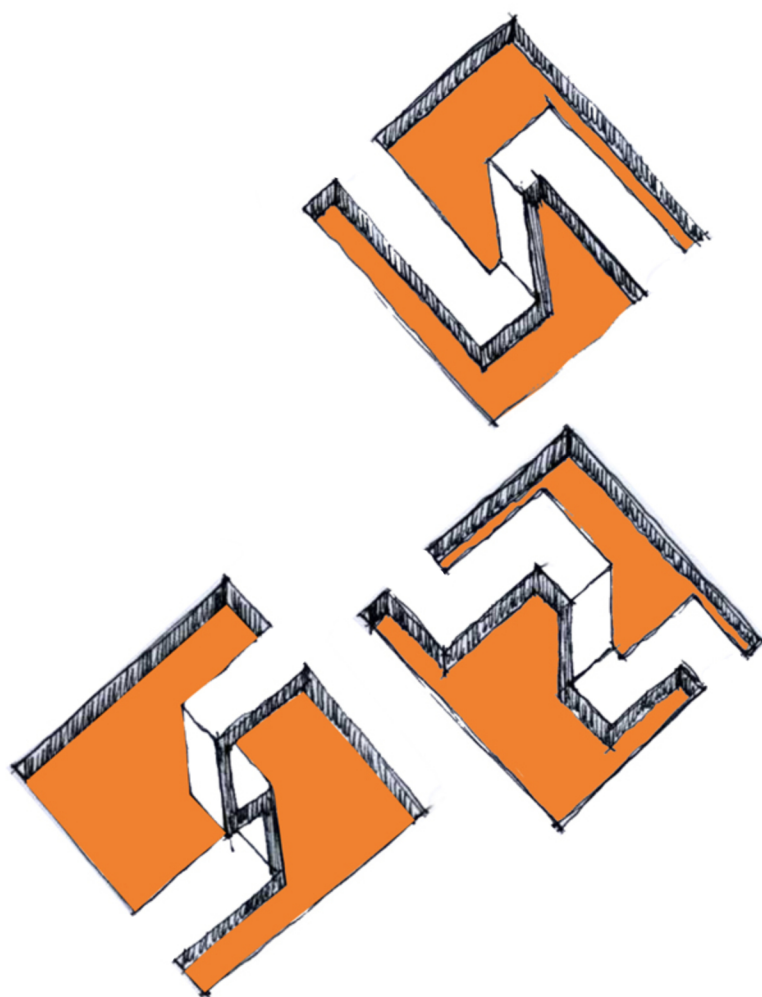


Linea guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee.

Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 14.11.2017.
Doc. n. 20/2017





ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale



Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente

Linea guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee

**Delibera del Consiglio SNPA. Seduta del 14.11.2017.
Doc. n. 20/2017**

Il Sistema Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (SNPA) è operativo dal 14 gennaio 2017, data di entrata in vigore della Legge 28 giugno 2016, n.132 "Istituzione del Sistema nazionale a rete per la protezione dell'ambiente e disciplina dell'Istituto superiore per la protezione e la ricerca ambientale".

Esso costituisce un vero e proprio Sistema a rete che fonde in una nuova identità quelle che erano le singole componenti del preesistente Sistema delle Agenzie Ambientali, che coinvolgeva le 21 Agenzie Regionali (ARPA) e Provinciali (APPA), oltre all'Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA).

Attraverso il Consiglio dell'SNPA, il Sistema esprime il proprio parere vincolante sui provvedimenti del Governo di natura tecnica in materia ambientale e segnala al MATTM e alla Conferenza permanente per i rapporti tra lo Stato, le regioni e le province autonome di Trento e Bolzano l'opportunità di interventi, anche legislativi, ai fini del perseguimento degli obiettivi istituzionali.

Tale attività si esplica anche attraverso la produzione di documenti, prevalentemente linee guida o rapporti, che diffondono tali pareri, tramite la pubblicazione nell'ambito delle rispettive Collane Editoriali, a cura delle singole Agenzie o dell'ISPRA.

L'ISPRA, le ARPA, le APPA e le persone che agiscono per loro conto non sono responsabili per l'uso che può essere fatto delle informazioni contenute in questa pubblicazione.

ISPRA - Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale
Via Vitaliano Brancati, 48 – 00144 Roma
www.isprambiente.gov.it

ISPRA, Manuali e Linee Guida 174/2018
ISBN 978-88-448-0880-8

Riproduzione autorizzata citando la fonte

Elaborazione grafica ISPRA

Grafica di copertina: Alessia Marinelli
Area Comunicazione

Coordinamento pubblicazione on line:

Daria Mazzella – Area Comunicazione

Febbraio 2018

Contributi

Gruppo di Lavoro

Alessia Arena – ARPA Sicilia
Nicoletta Calace - ISPRA
Pietro Capodaglio – ARPA Val d’Aosta
Laura Catalano – ARPA Friuli Venezia Giulia
Roberto Dessì – ARPA Sardegna
Gabriele Fabietti – ARPA Piemonte
Michele Fratini - ISPRA
Paolo Giandon – ARPA Veneto
Alessandro Grillo - ARPA Lazio
Maurizio Guerra - ISPRA
Marco Marcaccio – ARP AE Emilia-Romagna
Stefano Menichetti – ARPA Toscana
Luca Poli - ARPA Friuli Venezia Giulia
Gianluca Ragone – ARPA Campania
Maurizio Testa – ARPA Sardegna
Baldovino Toffolutti – ARPA Friuli Venezia Giulia

Hanno partecipato

Alessandro Felluga - ARPA Friuli Venezia Giulia
Giacomo Zaccanti - ARP AE Emilia-Romagna

Per la determinazione dei valori di fondo per i corpi idrici sotterranei

Stefano Ghergo - IRSA CNR
Daniele Parrone – IRSA CNR
Elisabetta Preziosi - IRSA CNR

Coordinamento:

Maurizio Guerra – maurizio.guerra@isprambiente.it

Ringraziamenti

Questo documento è il prodotto finale del lavoro svolto nel corso del 2015-2017 dal gruppo di lavoro 19bis dell’Area 4 “Valutazioni”. Un sentito ringraziamento va a tutti coloro che a vario titolo – autori, revisori, riferimenti tecnici, ecc. – hanno contribuito alla redazione di questo documento. In particolare si desidera ringraziare l’ing. Luigi Marangio (ISPRA) e il dott. Emanuele Scotti (ARPA Liguria) per l’aiuto prestato nella revisione finale del documento.

Parole chiave:

Fondo naturale ed antropico, terreno, acque sotterranee.

Keywords:

Natural and anthropogenic background, soil, groundwater

INDICE

1	PREMESSA E SCOPO DEL LAVORO	9
2	DEFINIZIONI E CRITICITA'	11
2.1	Definizioni	11
2.2	Criticità semantiche ed operative	12
3	AMBITI DI APPLICAZIONE	20
3.1	Terre e rocce da scavo.....	22
3.1.1	TRs escluse dall'ambito di applicazione dei rifiuti ai sensi dell'art. 185 del TUA.....	23
3.1.2	TRs qualificate come sottoprodotto.....	23
3.1.3	TRs provenienti da aree minerarie dismesse all'interno di SIN	23
3.1.4	TRs nei siti oggetto di bonifica.....	23
3.2	Siti contaminati	24
3.3	Piani di gestione dell'inquinamento diffuso.....	25
3.4	Protezione dei corpi idrici sotterranei dall'inquinamento e dal deterioramento	26
4	PROCEDURA PER LA DETERMINAZIONE E LA GESTIONE DEI VF	28
4.1	Determinazione e gestione dei VF per i siti contaminati, inquinamento diffuso e TRs	29
4.1.1	Programmazione, acquisizione ed analisi preliminare dei dati	30
4.1.2	Analisi dei dati.....	35
4.1.3	Determinazione dei valori di fondo	40
4.1.4	Gestione dei risultati.....	42
4.2	Determinazione dei VFN nell'ambito della protezione dei CIS dall'inquinamento e dal deterioramento.....	45
4.2.1	Programmazione, acquisizione ed analisi preliminare dei dati	47
4.2.2	Analisi dei dati.....	49
4.2.3	Valutazione della consistenza del dataset (Box 15-19)	53
4.2.4	Determinazione dei VFN	53
5	VERSO UN "ATLANTE" ON LINE DEI VALORI DI FONDO	56
6	BIBLIOGRAFIA	57

ALLEGATO A - CARATTERIZZAZIONE DELLE MATRICI AMBIENTALI FINALIZZATA ALLA DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO

A1	INTRODUZIONE	A1
A2	SUOLO E SOTTOSUOLO	A1
A2.1	Ubicazione dei punti di campionamento.....	A1
A2.2	Profondità dei punti di campionamento	A2
A2.3	Lista dei parametri da ricercare.....	A7
A2.4	Metodi analitici di laboratorio.....	A7
A3	ACQUE SOTTERRANEE	A7
A3.1	Criteri di selezione dei punti di campionamento.....	A8
A3.2	Modalità di campionamento.....	A10
A3.3	Lista dei parametri da ricercare.....	A14
A3.4	Metodi analitici di laboratorio.....	A15
A3.5	Rappresentazione dei dati idrochimici	A15
A4	MATERIALI LAPIDEI.....	A17

A5	BIBLIOGRAFIA	A18
----	--------------------	-----

ALLEGATO B - APPROFONDIMENTI DI STATISTICA

B1	INTRODUZIONE	B1
B2	NUMEROSITA' CAMPIONARIA.....	B1
B3	TRATTAMENTO DEI NON DETECTED (ND)	B2
B4	INDIVIDUAZIONE E TRATTAMENTO DEGLI OUTLIER.....	B5
B5	IDENTIFICAZIONE DI PIU' POPOLAZIONI.....	B16
B6	ANALISI DELLA DISTRIBUZIONE DEI DATI.....	B21
B7	TRATTAMENTO DEI DATI TEMPORALI	B26
B7.1.	Diagrammi di serie temporali (time plot).....	B26
B7.2.	Regressione lineare (metodo parametrico).....	B27
B7.3.	Test di Mann-Kendall	B30
B7.4.	La stima della linea di tendenza di Theil-Sen	B33
B7.5.	Esempio di trattamento di dati temporali	B34
B8	INTERPOLAZIONE SPAZIALE	B38
B9	ANALISI MULTIVARIATA	B42
B9.1.	Matrice di varianza covarianza e di correlazione.....	B44
B9.2.	Analisi delle componenti principali	B46
B9.3.	Analisi di clustering	B49
B10	VALUTAZIONE DEI DESCRITTORI DEL FONDO	B50
B10.1.	Valori di fondo individuati da parametri statistici	B50
B10.2.	Valori di fondo individuati con metodi grafici	B54
B10.3.	Distribuzione di frequenza della popolazione ascrivibile al fondo.....	B56
B10.4.	Modello di distribuzione spaziale.....	B56
B11	GESTIONE DEI RISULTATI.....	B60
B11.1.	Confronto diretto fra i VF e i singoli valori puntuali della matrice (sito) di interesse.....	B60
B11.2.	Confronto fra i VF e le concentrazioni rappresentative del sito/matrice di interesse (CR).....	B61
B11.3.	Confronto fra le distribuzioni delle popolazioni rappresentative del fondo e del sito/matrice di interesse	B62
B11.4.	Confronto puntuale fra i valori stimati dal modello geostatistico e i valori misurati nel sito.	B71
B11.5.	Confronto fra i valori stimati dal modello geostatistico del fondo ed il modello geostatistico di tutte le osservazioni (fondo e sito/matrice di interesse).	B71
B12	TAVOLE STATISTICHE FUORI TESTO.....	B73
B13	BIBLIOGRAFIA	B81

ALLEGATO C - CASI DI STUDIO

C1.	INTRODUZIONE	C1
C2.	VALORI DI FONDO DI METALLI E METALLOIDI NEI SUOLI DEL VENETO.....	C2
C2.1	Obiettivi del lavoro	C2
C2.2	Contesto ambientale	C2
C2.3	Modello concettuale	C2
C2.4	“Trasposizione del MC nel DB”	C4
C2.5	Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta	C5
C2.6	Risultati e Gestione dei risultati	C5
C2.7	Criticità e limiti dello studio	C7
C3.	DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO NATURALE NEI SUOLI DELL'AREA DEL METANODOTTO PORTO VIRO (RO) – CAVARZERE (VE).....	C8
C3.1	Obiettivi del lavoro	C8
C3.2	Contesto ambientale	C8
C3.3	“Modello concettuale adottato”.....	C9

C3.4	“Trasposizione del MC nel DB”	C10
C3.5	Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta	C11
C3.6	Risultati e Gestione dei risultati	C11
C3.7	Criticità e limiti dello studio	C12
C4.	DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO NATURALE NEI SUOLI DELL’AREA DEL DISTRETTO CONCIARIO DELLA VALLE DEL CHIAMPO (VI)	C14
C4.1	Obiettivi del lavoro	C14
C4.2	Contesto ambientale	C14
C4.3	“Modello concettuale adottato”	C15
C4.4	“Trasposizione del MC nel DB”	C15
C4.5	Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta	C16
C4.6	Risultati e gestione dei risultati	C16
C4.7	Criticità e limiti dello studio	C17
C5.	VALUTAZIONE DELLA CONTAMINAZIONE DA FONTI DIFFUSE E DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO PER I SUOLI DEL PIEMONTE	C18
C5.1	Obiettivi del lavoro	C18
C5.2	Contesto ambientale	C18
C5.3	Modello concettuale	C18
C5.4	Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta	C19
C5.5	Risultati e gestione dei risultati	C21
C5.6	Criticità e limiti dello studio	C24
C6.	DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO DI CROMO, NICHEL E COBALTO NEL SITO DI INTERESSE NAZIONALE BASSE DI STURA	C27
C6.1	Obiettivi del lavoro	C27
C6.2	Contesto ambientale	C27
C6.3	Modello concettuale adottato	C27
C6.4	Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta	C29
C6.5	Risultati e Gestione dei risultati	C31
C6.6	Criticità e limiti dello studio	C31
C7.	CARATTERIZZAZIONE DEI SITI MINERARI DISMESSI DELLA VALLE ANZASCA DEFINIZIONE DEL VALORE DI FONDO NATURALE RELATIVAMENTE AL PARAMETRO ARSENICO	C32
C7.1	Obiettivi del lavoro	C32
C7.2	Contesto ambientale	C32
C7.3	Modello concettuale adottato	C33
C7.4	Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta	C34
C7.5	Risultati e Gestione dei risultati	C34
C7.6	Criticità e limiti dello studio	C36
C8.	DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO DI BE, SN, V NEI TERRENI DELL’AREA “LAGHETTI DI CASTEL VOLTURNO (SIN LITORALE DOMITIO FLEGREO E AGRO AVERSANO) C37	
C8.1	Obiettivi del lavoro	C37
C8.2	Contesto ambientale	C37
C8.3	Modello concettuale adottato	C39
C8.4	Costituzione del set di dati	C39
C8.5	Definizione dei valori rappresentativi del fondo	C46
C8.6	Conclusioni	C48
C9.	DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO DI ARSENICO NEI SUOLI DEI POLIGONI MILITARI DI SALTO DI QUIRRA E CAPO SAN LORENZO	C49
C9.1	Obiettivi del lavoro	C49
C9.2	Contesto ambientale	C49
C9.3	Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta	C52
C9.4	“Trasposizione del MC nel DB”	C61
C9.5	Risultati e gestione dei risultati	C63
C9.6	Criticità e limiti dello studio	C67

C10. DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO DI COMPOSTI INORGANICI ED ORGANICI NEI SUOLI. AREE PERIFERICHE AL SIN “LAGUNA DI MARANO E GRADO”	C68
C10.1 Obiettivi dello Studio.....	C68
C10.2 Scenario di riferimento	C69
C10.3 Modello concettuale adottato.....	C70
C10.4 Aree individuate per il campionamento dei suoli e procedure di analisi	C71
C10.5 Descrizione del tipo di analisi statistica dei dati condotta	C72
C10.6 Risultati e gestione dei risultati.....	C72
C10.7 Conclusioni.....	C73
C11. MONITORAGGIO D'INDAGINE SULLA CONTAMINAZIONE DA ORGANO-ALOGENATI SULLA PIANA FIORENTINA PROPEDEUTICO ALLA DEFINIZIONE DI VALORI DI FONDO DA CONTAMINAZIONE DIFFUSA	C74
C11.1 Obiettivi del lavoro	C74
C11.2 Contesto idrogeologico.....	C74
C11.3 Modello Concettuale adottato.....	C75
C11.4 Trasposizione del Modello Concettuale nel Data Base	C76
C11.5 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta	C76
C11.6 Risultati e Gestione dei risultati.....	C78
C11.7 Criticità e limiti dello studio	C79
C12. DEFINIZIONE DEI VALORI DI FONDO PER ALCUNI PARAMETRI NELLE ACQUE SOTTERRANEE DEI SITI IN BONIFICA DELLA PIANURA DI SCARLINO, GROSSETO	C80
C12.1 Obiettivi del lavoro	C80
C12.2 Contesto geologico e ambientale	C80
C12.3 Modello concettuale adottato.....	C82
C12.4 Trasposizione del MC nel data base	C82
C12.5 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta	C82
C12.6 Risultati e Gestione dei risultati.....	C83
C12.7 Criticità e limiti dello studio	C87
C13. DETERMINAZIONE DEL FONDO LOCALE IN UNA ZONA DI DISCARICA DELLA PIANA D'AOSTA.....	C88
C13.1 Obiettivi del lavoro	C88
C13.2 Contesto ambientale.....	C88
C13.3 Modello concettuale adottato.....	C88
C13.4 Trasposizione del MC nel DB	C89
C13.5 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta	C89
C13.6 Risultati e Gestione dei risultati.....	C90
C13.7 Limiti dello studio e conclusioni	C93
C14. VALORI DI FONDO DI METALLI E METALLOIDI NEI SUOLI AGRICOLI DELLA PIANURA EMILIANO-ROMAGNOLA	C95
C14.1 Premessa e obiettivi del lavoro	C95
C14.2 Contesto ambientale.....	C95
C14.3 Modello concettuale e trasposizione nel data base	C96
C14.4 Trattazione statistica	C96
C14.5 Elaborazione cartografica	C96
C14.6 Risultati e gestione dei risultati.....	C97
C14.7 Sperimentazione per l'utilizzo della Cartografia come supporto alla pianificazione territoriale.....	98
C15. DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO IN ALLUMINIO, FERRO E MANGANESE NELLA FALDA ACQUIFERA DEL SITO DI MACCHIAREDDU (CA)	C100
C15.1 Obiettivi del lavoro	C100
C15.2 Contesto ambientale.....	C100
C15.3 Modello concettuale adottato.....	C104
C15.4 Attività in campo e attività di laboratorio	C106
C15.5 Test	C110
C15.6 Risultati e Gestione dei risultati.....	C113
C15.7 Criticità e limiti dello studio	C114

C16. “DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO NEI TERRENI” SITO DI INTERESSE NAZIONALE NAPOLI ORIENTALE	C115
C16.1 Premessa	C115
C16.2 Indagine eseguita	C115
C16.3 Elaborazione statistica	C123
C16.4 Conclusioni	C126
C17. INDIVIDUAZIONE DI VALORI DI FONDO NATURALE IN ALCUNI ACQUIFERI DELL’EMILIA-ROMAGNA PER LA CORRETTA DEFINIZIONE DELLO STATO CHIMICO	C127
C17.1 Obiettivi del lavoro	C127
C17.2 Corpi idrici sotterranei in Emilia-Romagna.....	C127
C17.3 Metodologia applicata per la definizione dei valori di fondo naturale	C131
C17.4 Principali risultati ottenuti	C136
C17.5 Criticità e limiti dello studio	C143
C18. STUDIO PER LA VALUTAZIONE DELLA COMPATIBILITÀ GEOLOGICA DEI VALORI DI CROMO E NICHEL RICONTRATI NEL SOTTOSUOLO DI UN’AREA EX INDUSTRIALE IN COMUNE DI GENOVA.....	C144
C18.1 Obiettivi del lavoro	C144
C18.2 Contesto ambientale.....	C144
C18.3 Modello concettuale adottato.....	C145
C18.4 Risultati e Gestione dei risultati.....	C146
C18.5 Criticità e limiti dello studio	C150
C19. BIBLIOGRAFIA	C152

Abbreviazioni

CIS	Corpo idrico sotterraneo
CR	Concentrazione rappresentativa.
CSC	Concentrazioni soglia di contaminazione
CSR	Concentrazioni soglia di rischio
DB	Data base
ds	dataset
MC	Modello concettuale
N	Numero delle stazioni di campionamento che afferiscono ad un dataset
n	Numero di osservazioni che costituiscono una serie temporale di una data stazione di campionamento.
O _{tot}	Numero di osservazioni totali che afferiscono ad un dataset
SC	Stazione di campionamento
TRS	Terre e rocce da scavo
TUA	Testo unico ambientale (decreto legislativo 3 aprile 2006 n. 152 e s.m.i.)
VF	Valore di fondo
VFA	Valore di fondo antropico
VFN	Valore di fondo naturale

1 PREMESSA E SCOPO DEL LAVORO

La determinazione dei valori di fondo (VF) nei suoli e nelle acque sotterranee è più volte richiamata dal dettato normativo ambientale italiano, in quanto essi possono costituire dei valori di riferimento da cui dipende la gestione operativa delle matrici ambientali interessate. Nel dettaglio, gli ambiti considerati per la determinazione e l'applicazione dei VF nei suoli e nelle acque sotterranee, così come richiamati nella normativa, comprendono (Figura 1):

- terre e rocce da scavo
- siti contaminati
- piani di gestione dell'inquinamento diffuso
- protezione dei corpi idrici sotterranei dall'inquinamento e dal deterioramento

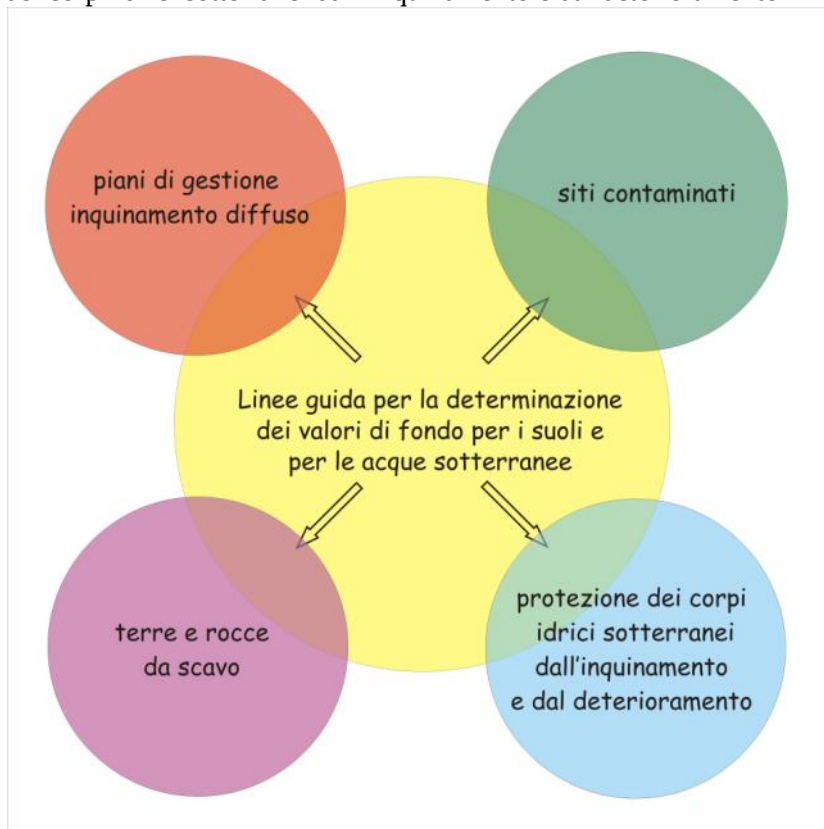


Figura 1. Ambiti nei quali la normativa ambientale richiama il tema del fondo per le matrici ambientali suolo e acque sotterranee.

Gli aspetti metodologici per la determinazione dei “valori di fondo” sono stati affrontati in numerose pubblicazioni e/o linee guida (es. APAT-ISS, Provincia di Milano, CNR-IRSA). Tuttavia, l'intento delle presenti “Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee” è quello di mettere a sistema le esperienze e le competenze sviluppate dalle agenzie ambientali regionali.

L'esperienza maturata dal sistema agenziale ha infatti evidenziato che la complessità di alcuni scenari, può richiedere una rimodulazione degli aspetti metodologici finalizzati alla caratterizzazione del fondo. Si palesa, quindi l'esigenza di condividere, a scala di sistema agenziale nazionale, le esperienze, le definizioni, i metodi di determinazione e i criteri di gestione dei valori di fondo.

I principali obiettivi e le peculiarità delle “Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee” sono pertanto:

- armonizzare, a livello di sistema agenziale nazionale, le definizioni ed individuare i criteri di acquisizione, elaborazione e gestione dei dati finalizzati alla determinazione dei valori di fondo per suoli ed acque sotterranee, in funzione delle specifiche finalità¹

¹ Anche nel rispetto delle funzioni riconosciute al Sistema nazionale a rete per la protezione dell'ambiente, istituito con la Legge 28 giugno 2016, n. 132.

- affrontare i diversi ambiti in cui è richiamato il tema del fondo, ciascuno secondo le proprie peculiarità;
- evidenziare il ruolo centrale del modello concettuale che è alla base di ciascun procedimento di definizione dei VF;
- offrire una prospettiva di maggior flessibilità, per la definizione e la gestione dei valori di fondo. Questo significa che, a fronte di condizioni particolari, siano richieste soluzioni ad hoc;
- proporre una serie di casi studio e schede di approfondimento, frutto dell'esperienza di campo delle agenzie, su temi rilevanti ai fini della determinazione e gestione dei valori di fondo;
- proporre un sistema *on line* di condivisione ed aggiornamento delle esperienze del sistema agenziale su casi studio del fondo anche allo scopo di costituire un database georiferito per le aree/corpi idrici per le quali è stato definito il valore di fondo (c.d. Atlante del fondo naturale ed antropico).

Il lavoro è articolato nelle seguenti sezioni:

- *Definizioni e criticità.* Le definizioni dei termini rilevanti per la caratterizzazione delle matrici ambientali finalizzate alla valutazione del fondo, sono completate da approfondimenti che mettono in evidenza alcune criticità, sia semantiche ovvero legate al significato di termini utilizzati con sfumature diverse in contesti diversi, sia operative, legate al riconoscimento in campo di sorgenti di contaminazione e più in generale allo sviluppo di un modello concettuale affidabile;
- *Ambiti di applicazione.* Sono sinteticamente descritti i caratteri principali degli ambiti normativi (siti contaminati, terre erose da scavo, inquinamento diffuso, protezione dei corpi idrici sotterranei) entro cui può essere richiesta la definizione dei valori di fondo;
- *Procedura per la determinazione e gestione dei valori di fondo.* Viene proposto un percorso metodologico per la determinazione dei valori di fondo; esso comprende gli elementi principali necessari per lo sviluppo del modello concettuale, per l'organizzazione e trattamento dei dati, per la determinazione dei valori di fondo e la gestione dei risultati.

Le “Linee guida per la determinazione dei valori di fondo per i suoli e per le acque sotterranee” sono completate da tre allegati:

- l'allegato A, “*Caratterizzazione delle matrici*” riguardante le modalità con cui condurre indagini integrative o ex novo sulle matrici di interesse finalizzate ad acquisire i dati necessari per la determinazione dei VF;
- l'allegato B, “*Approfondimenti di statistica*” contiene, pur in maniera didascalica e non esaustiva, alcuni approfondimenti che descrivono strumenti e procedure statistiche citate nel testo;
- l'allegato C, “*Casi di studio*”, in cui sono riportate le esperienze più significative maturate dal sistema agenziale per la definizione dei valori di fondo. Questi casi studio in quanto pregressi al presente documento, non necessariamente sono ad esso completamente conformi; tuttavia in ciascuno di essi si possono trovare degli elementi utili a completare ed approfondire il percorso concettuale e metodologico proposto.

Da ultimo occorre evidenziare, nell'applicazione dei principi e delle procedure per la determinazione dei valori di fondo il ruolo primario svolto dal sistema agenziale per le qualificate e specifiche competenze presenti e per la garanzia di terzietà che esso fornisce, soprattutto per due specifiche attività:

- la raccolta di dati o la conduzione di specifici studi su porzioni o sull'intero territorio regionale e la definizione di aree omogenee per valori di fondo naturale/antropico a cui sono assegnati specifici valori di fondo per determinati elementi o composti. Tali valori costituiscono riferimento tecnico prioritario per qualsiasi ulteriore considerazione e valutazione; anche per considerazioni legate alla sostenibilità economica degli interventi va attentamente valutata la necessità di eseguire ulteriori indagini in presenza di un quadro conoscitivo già disponibile presso le ARPA;
- il controllo in contraddittorio di eventuali indagini condotte per iniziativa di soggetti privati allo scopo di determinare il valore di fondo naturale/antropico per determinati elementi o composti in un'area delimitata.

2 DEFINIZIONI E CRITICITA'

2.1 Definizioni

Di seguito sono definiti i termini rilevanti ai fini del presente documento.

- a) “Suolo”: lo strato superiore della crosta terrestre composto di parti minerali, sostanza organica, acqua, aria e organismi viventi. Lo spessore del suolo può orientativamente variare fra qualche centimetro e 1,5 m.
- b) “Sottosuolo”: lo strato della crosta terrestre compreso fra la base del suolo e il substrato roccioso. Ai soli fini del presente documento è esclusa da questa matrice il substrato roccioso, ricompreso nella definizione di “materiale lapideo”.
- c) “Acque sotterranee”: le acque che si trovano sotto la superficie del suolo nella zona di saturazione e a contatto diretto con l’acquifero.
- d) “Materiale lapideo”: matrice geologica costituita, allo stato naturale o a seguito di attività di scavo, da rocce integre o frantumate. Data la sostanziale assenza di matrice (i.e. frazione <2mm), la caratterizzazione di questa matrice, qualora necessaria, richiede la porfirizzazione in laboratorio.
- e) “Terreno di riporto”: orizzonte stratigrafico costituito da terreno naturale, alloctono a seguito di intervento antropico. E’ esclusa da questa matrice la presenza di materiali di origine antropica.
- f) “Materiale di riporto”²: materiale costituito da una miscela eterogenea di materiale di origine antropica, quali residui e scarti di produzione e consumo, e di terreno che compone uno strato stratigrafico specifico rispetto alle caratteristiche geologiche e stratigrafiche naturali del terreno in un determinato sito e utilizzate per la realizzazione di riempimenti, di rilevati e di reinterri.
- g) “Terre e rocce da scavo” (TRS): il suolo, sottosuolo e il materiale lapideo con eventuali presenze di materiale di riporto escavati derivanti dalla realizzazione di un’opera così come definita dal c.1 art.2 del DPR 13 giugno 2017 n. 120
- h) “Corpo idrico sotterraneo” (CIS): un volume distinto di acque sotterranee contenute da una o più falde acquifere³.
- i) “Falda acquifera”: uno o più strati sotterranei di roccia o altri strati geologici di porosità e permeabilità sufficiente da consentire un flusso significativo di acque sotterranee o l'estrazione di quantità significative di acque sotterranee⁴.
- j) “Concentrazione rilevata”: concentrazione di una sostanza nelle matrici ambientali (suolo, sottosuolo, acque sotterranee, ecc.) che può derivare da una o più delle seguenti sorgenti:
 - sorgenti naturali (processi geochimici, biologici, idrogeologici);
 - sorgenti antropiche diffuse;
 - sorgenti antropiche puntuali situate in sito
 - sorgenti antropiche puntuali situate extra sito
- k) “Sorgenti antropiche diffuse”: sono costituite da sorgenti antropiche per le quali non sia possibile discriminare il contributo delle singole fonti alla contaminazione riscontrata. Esse includono sorgenti mobili (es. traffico veicolare), sorgenti arealmente diffuse sul territorio (es. attività agricola, contaminazione veicolata da inondazioni), sorgenti plurime anche puntuali (es. centri urbani, emissioni di poli industriali).
- l) “Sorgenti antropiche puntuali”: sono costituite da sorgenti antropiche per le quali è possibile individuare il contributo delle singole fonti alla contaminazione riscontrata.

²Definizione ai sensi dell’art. 3, c.1 del Dl. 25 gennaio 2012 n. 2 e s.m.i.

³Definizione ai sensi del TUA (art. 54, c.1, lett. o)

⁴Definizione ai sensi del TUA (art. 54, c.1, lett. p). Nel D. Lgs. 16 marzo 2009, 30 (art.2, c.1., lett. m) la stessa definizione è stata attribuita, forse più propriamente, al termine “acquifero”.

-
- m) “Contaminazione”: la presenza nelle matrici ambientali considerate di sostanze con concentrazioni superiori alle concentrazioni di riferimento⁵ applicabili e introdotte direttamente nell'ambiente a causa di attività antropica.
 - n) “Inquinamento diffuso”: la contaminazione o le alterazioni chimiche, fisiche o biologiche delle matrici ambientali determinate da fonti diffuse e non imputabili ad una sola origine.
 - o) “Alterazione delle matrici”: alterazioni derivanti da variazioni dei parametri chimico-fisici della matrice acqua (pH, potenziale redox, ...) generalmente causate dalla immissione di sostanze non corrispondenti a quelle oggetto di contaminazione ma che sono in grado di produrre variazioni dell'ambiente chimico-fisico inducendo fenomeni di contaminazione indotta (ad es. mobilitazione di metalli pesanti in condizioni riducenti)⁶.
 - p) “Modello concettuale” (MC): descrizione delle caratteristiche naturali del sito, sorgenti, percorsi di migrazione e destino dei contaminanti ed i bersagli. Riassume l'interazione tra lo stato di contaminazione delle matrici ambientali e l'ambiente naturale e/o costruito.
 - q) “Fondo naturale”: distribuzione di una sostanza nelle matrici ambientali (suolo, sottosuolo materiale lapideo e acque sotterranee) derivante dai processi naturali (geochimici, biologici, idrogeologici naturali), con eventuale componente antropica non rilevabile o non apprezzabile.
 - r) “Fondo antropico”: distribuzione di una sostanza nelle matrici ambientali (suolo, sottosuolo, materiale lapideo e acque sotterranee) derivante dai processi naturali (geochimici, biologici, idrogeologici), e da sorgenti antropiche diffuse. Per un dato contesto storico ambientale detta distribuzione rappresenta lo stato più indisturbato possibile rispetto a sorgenti localizzate, potenziali o attuali, anche esterne, che impattano sul territorio in esame.
 - s) “Baseline”: distribuzione di una sostanza nelle matrici ambientali derivante dai processi naturali, e/o da sorgenti antropiche diffuse e/o da sorgenti antropiche puntuali esterne ed estranee al contesto di potenziale contaminazione in esame. Essa costituisce un riferimento in base al quale valutare determinati fenomeni di contaminazione.
 - t) “Caratteristiche statistiche”: parametro statistico scelto per rappresentare la distribuzione delle concentrazioni.
 - u) “Valore di fondo naturale” (VFN): Caratteristiche statistiche rappresentative del fondo naturale
 - v) “Valore di fondo antropico” (VFA) Caratteristiche statistiche rappresentative del fondo antropico.

2.2 Criticità semantiche ed operative

Poiché il tema dei “valori di fondo” interessa ambiti diversi, talora caratterizzati da riferimenti specifici, alcune definizioni date nel paragrafo precedente richiedono un necessario approfondimento.

“Suolo” e “Sottosuolo” (lett. a, b): sono state date le definizioni ritenute più appropriate dal punto di vista tecnico-scientifico. Si evidenzia tuttavia che nell'ambito dei siti contaminati (parte IV, titolo V del TUA), i termini “suolo”, “sottosuolo” e “terreno” non sono differenziati⁷. Dal punto di vista operativo, nelle fasi di caratterizzazione, di analisi di rischio e quindi nelle fasi di intervento, la suddetta normativa fa riferimento a terreno (o suolo) superficiale quando è compreso fra 0 e 1 m di profondità, e terreno profondo (o “suolo profondo” o “sottosuolo”), per profondità maggiori di un 1 dal p.c. Per la valutazione di fenomeni di ricaduta

⁵ Letteralmente con il termine “contaminazione” si dovrebbe intendere qualsiasi alterazione (diretta o indiretta) delle matrici ambientali indotta dall'attività antropica, a prescindere dalle concentrazioni di riferimento. Quindi lo stato di contaminazione dovrebbe essere riferito ad uno stato naturale (quantificabile attraverso i VFN). Si osserva tuttavia, che in funzione del contesto normativo in cui si opera le concentrazioni di riferimento possono essere costituite da CSC, VFN, VFA, CSR.

⁶ Pur essendo noti analoghi fenomeni di alterazione chimico-fisica del suolo, riportati anche nella strategia tematica della commissione europea (COM 231/2006), non sono stati considerati nell'ambito del documento per l'eccessiva complessità di trattazione e perché oggetto di interventi di altra natura, considerando per il suolo la sola contaminazione diretta.

⁷ Nell'allegato 2 alla parte quarta, si utilizza il termine generico di “terreni” per indicare le matrici suolo e sottosuolo, che invece sono citate esplicitamente nell'intestazione della Tabella I (“Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo, sottosuolo, e nelle acque sotterranee in relazione alle specifiche destinazioni d'uso”).

ci si riferisce a campioni di “top soil” prelevati nell’intervallo 0-10 cm o 0-20 cm, a prescindere dalle reali condizioni pedologiche del sito.

“Terreno di riporto” (lett. e): tale matrice è stata inserita per ben distinguerla dal “materiale di riporto” (lett. f) regolato da una specifica definizione normativa e vincoli gestionali (es. verifica di conformità del test di cessione). Anche qualora il “terreno di riporto” risultasse distinguibile dal terreno naturale autoctono, esso sarà equiparato ordinariamente a quest’ultimo.

“Concentrazione rilevata” (lett. j): da un punto di vista concettuale, e in riferimento agli strumenti normativi e alla prassi vigenti, la concentrazione di un contaminante misurata in campo può essere data da quattro componenti (Figura 2), non tutte necessariamente presenti nel campione, derivanti da sorgenti: a) naturali, b) antropiche diffuse, c) antropiche puntuali in sito d) antropiche puntuali extra sito. L’individuazione di queste componenti, non sempre facile o possibile, si basa principalmente sul MC del sito, risultato di un’attenta analisi delle caratteristiche del territorio (aspetti geologico-idrogeologici, pressioni antropiche, nonché di eventuali indagini pregresse). La determinazione di VFN e VFA può concorrere a “separare” alcune di queste componenti e costituisce un elemento fondamentale per la gestione operativa dei temi ambientali connessi (vedi Capitolo 4).



Figura 2. La concentrazione di un potenziale contaminante rilevata in campo può essere data da quattro componenti non tutte necessariamente presenti nel campione. Esse derivano da sorgenti: a) naturali, b) antropiche diffuse, c) antropiche puntuali in sito d) antropiche puntuali extra sito. La determinazione di VFN e VFA, può concorrere, insieme allo sviluppo del MC, ad individuare alcune di queste componenti.

“Sorgenti antropiche diffuse”, “Sorgenti antropiche puntuali” (lett. k, l): la contaminazione derivata da sorgenti antropiche diffuse (Figura 3), di per sé non individua soggetti responsabili della contaminazione, ma risulta ascrivibile ad una “collettività indifferenziata”, cui spetta anche l’onere di gestirla (es. attraverso i piani di inquinamento diffuso ai sensi dell’art. 239 del TUA). La contaminazione derivata da sorgenti antropiche puntuali dovrebbe sottintendere il riconoscimento di soggetti responsabili della contaminazione. In questo caso la gestione della contaminazione, nel rispetto del principio di “chi inquina paga” sarà a carico dei soggetti ritenuti responsabili (art. 242 e seguenti del TUA).

La distinzione fra queste due tipologie di sorgenti è essenziale in quanto la componente legata a sorgenti antropiche puntuali non può essere considerata ai fini della determinazione dei VFA. In molte situazioni non è facile discriminare il contributo delle sorgenti antropiche puntuali da quelle diffuse, elementi utili sono, ad esempio:

- il censimento e l’analisi delle sorgenti antropiche note (puntuali e diffuse) presenti e passate che insistono o hanno insistito sull’area di interesse;
- l’analisi dei dati, qualora siano evidenziati dai valori anomali (outlier) fra quelli che costituiscono il campione statistico rappresentativo del fondo. Tali valori potrebbero evidenziare la vicinanza (nello spazio o nel tempo se ci si riferisce alle acque sotterranee) di una sorgente antropica puntuale;
- indagini specifiche (speciazione, indagini isotopiche ecc.), si veda anche nota 9;
- più in generale l’analisi spaziale dei dati, soprattutto qualora sia evidenziata la presenza di gradienti riconducibili a sorgenti puntuali. Via via che ci si allontana dalla zona di influenza della sorgente puntuale questi gradienti possono tendere a zero o a un gradiente “regionale” caratteristico del fondo naturale o antropico.

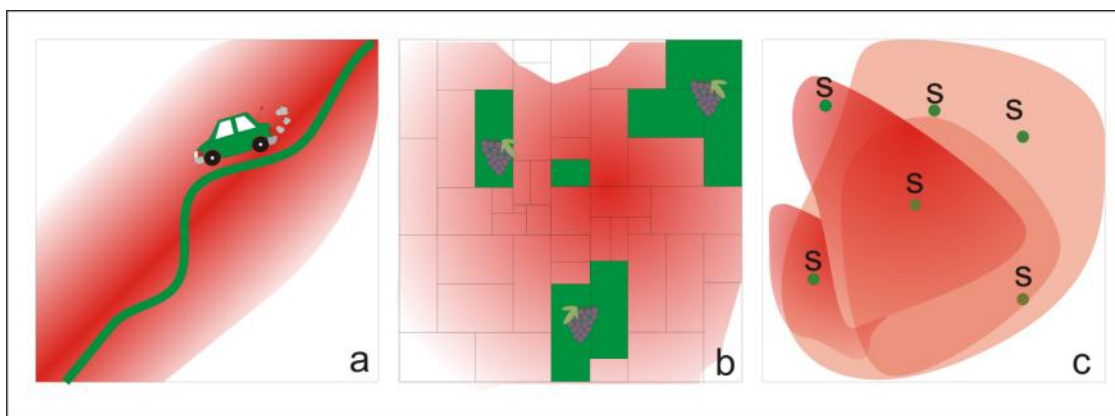


Figura 3. Sorgenti antropiche diffuse: a) Sorgenti mobili (es. traffico veicolare), b) sorgenti che agiscono/hanno agito su vaste aree a seguito di fenomeni calamitosi (es. contaminazione veicolata da inondazioni) o ad attività lecite (es. attività agricola, emissioni di centri urbani) per le quali la contaminazione è ascrivibile alla "collettività indifferenziata". c) Sorgenti plurime per le quali non sia possibile discriminare il contributo delle singole fonti alla contaminazione riscontrata es. emissioni di poli industriali). Talvolta il passaggio da quest'ultima fattispecie ad una situazione di sorgenti antropiche puntuali può risultare sfumato e dipendente dal grado di approfondimento conoscitivo del sistema in esame. Ad esempio la presenza di solventi clorurati nelle acque sotterranee può configurarsi come contaminazione diffusa data da sorgenti plurime. Il ricorso a particolari tecniche analitiche (es. CSIA⁸) potrebbe individuare, nel quadro complessivo della contaminazione, il contributo di specifiche sorgenti puntuali e quindi un soggetto responsabile.

Riguardo l'ultimo punto si deve tuttavia considerare che la possibilità di discriminare, con metodi geostatistici, la distribuzione di un contaminante generata da una sorgente antropica puntuale da quella generata da una sorgente diffusa, è anche funzione della strategia e della scala di campionamento (Figura 4); di qui la rilevanza del MC o di eventuali indagini ad hoc (es. isotopia, fingerprint) per determinare l'apporto delle sorgenti puntuali e diffuse che insistono sullo stesso territorio.

"Contaminazione" (lett. m): letteralmente con "contaminazione" si dovrebbe intendere qualsiasi alterazione (diretta o indiretta) delle matrici ambientali indotta dall'attività antropica, a prescindere dalle concentrazioni di riferimento. Quindi lo stato di contaminazione dovrebbe essere riferito ad uno stato naturale (quantificabile attraverso i VFN). Nel panorama normativo italiano il concetto di contaminazione di una matrice ambientale è invece piuttosto articolato ed è funzione del contesto. Con particolare riferimento alle matrici "suolo" e "sottosuolo" in funzione dello stato "contaminato"/ "non contaminato" dipendono anche le possibilità di gestione (es. riutilizzo) delle matrici coinvolte, come riassunto nella Tabella I.

Si osserva che il riferimento ai VFA è relativo al solo ambito del procedimento di bonifica (titolo V, parte IV del TUA), in tutti gli altri casi il riferimento è costituito dai VFN.

⁸ CSIA (Compound Specific Isotope Analysis). E' un metodo analitico che misura i rapporti isotopici degli elementi (es. $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) che costituiscono le molecole dei contaminati di interesse. Tali rapporti possono essere risolutivi nel distinguere sorgenti multiple e/o entità di processi di degradazione delle sostanze contaminanti.

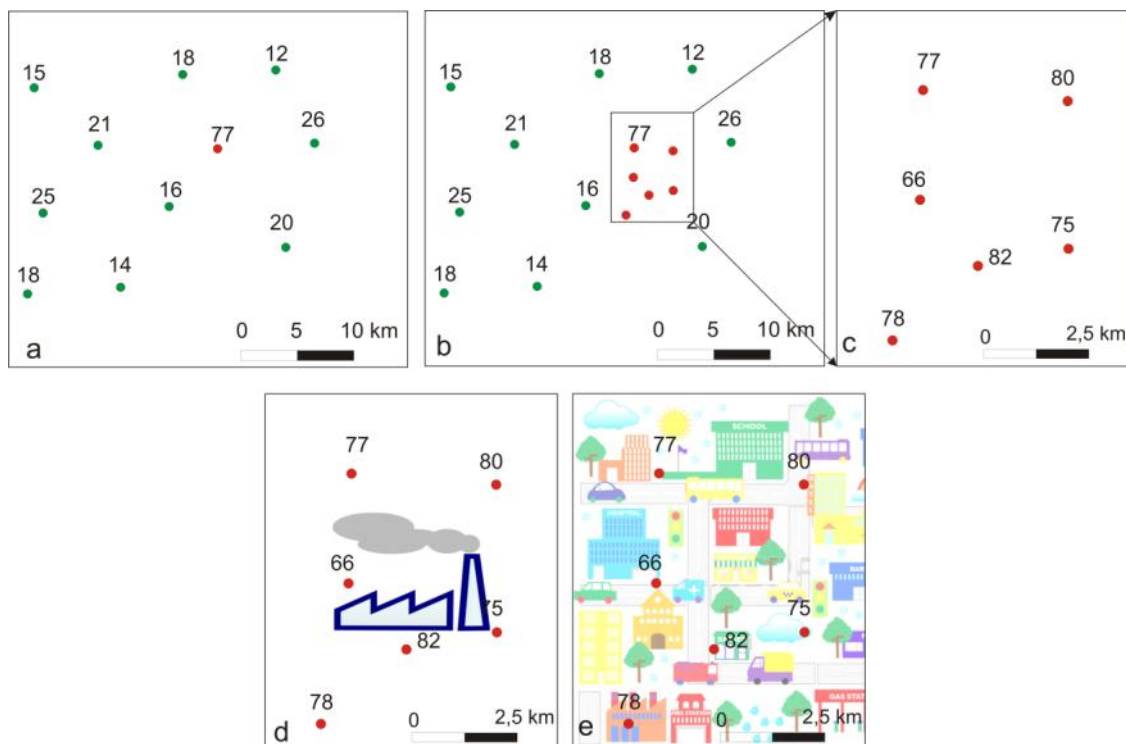


Figura 4. Discriminazione fra sorgenti diffuse e sorgenti puntuali: a) una campagna di indagini in matrice ambientale (suolo o acque sotterranee) rileva un valore potenzialmente contaminato (in rosso); b) ulteriori indagini evidenziano una potenziale contaminazione che si estende su un'area significativa (a titolo meramente indicativo non inferiore ad 1 km², coerentemente al documento “Criteri per l’elaborazione di piani di gestione dell’inquinamento diffuso” SNPA 2016). Il riconoscimento di inquinamento diffuso su base meramente statistica può fornire indicazioni diverse sulla base della scala del supporto di campionamento b) o c); risulta pertanto rilevante stabilire, sulla base del modello concettuale o di analisi specifiche, se la distribuzione dei valori eccedenti le CSC è data da sorgenti puntuali (d) o diffuse (e).

Tabella I. Criteri di assegnazione dello stato “contaminato”/”non contaminato” delle matrici “suolo” e “sottosuolo” in diversi ambiti normativi e operativi. Con il termine “in situ” ci si riferisce alla matrice in posto, non scavata; il termine “on site” indica il riutilizzo della matrice scavata utilizzata sullo stesso sito (così come definito dal c.1 art. 240 del TUA); il termine “extra sito” indica il riutilizzo della matrice scavata in un sito di destinazione diverso dal sito di provenienza.

Ambito	Inquinamento diffuso	Siti contaminati	Gestione TRS		
	(in situ)	(in situ)	Siti contaminati	Siti non contaminati	Gestione extra sito
			(riutilizzo on site)	(riutilizzo on site)	Riutilizzo extra sito
Stato: non contaminato	C<CSC (VFN)	C<CSC (VFN/VFA) C<CSR ^a	C<CSC (VFN) C<CSR	C<CSC (VFN)	C<CSC (VFN) ^b
Azione	Nessun intervento richiesto		Possibilità di riutilizzo ^c		
Stato:contaminato	C>CSC (VFN)	C>CSC (VFN/VFA) C>CSR	C>CSC (VFN); C>CSR	C>CSC (VFN)	C>CSC (VFN) ^b
Azione	Piani di gestione inquinamento diffuso	Caratterizzazione, Analisi di Rischio, Bonifica, MISO, MISP	TRS non possono essere escluse dall’ambito di applicazione della parte IV del TUA. Impossibilità di riutilizzo come sottoprodotto		

^aCSR (concentrazioni soglia di rischio): determinate attraverso un’analisi di rischio in modalità inversa. Attraverso questo procedimento, utilizzando parametri ambientali ed esposizioni sito specifiche sono calcolati i valori di concentrazione massima dei contaminati tali da non comportare dei rischi non accettabili alla salute umana e all’ambiente (con particolare riguardo alla salvaguardia delle acque sotterranee).

^b riferito sia al sito di produzione sia al sito di destinazione.

^c con limitazioni nel caso CSC(VFN)<C<CSR.

“Inquinamento diffuso” (lett.n): si evidenzia che i termini “fonte diffusa “ o “sorgente diffusa ” in via prioritaria, debbano ricondursi ad un concetto di “responsabilità” sottintendendo cioè una “fonte a responsabilità diffusa” che spesso, ma non necessariamente, coincide con una “fonte diffusa spazialmente”⁹. Nei casi reali i concetti di “responsabilità diffusa” e “spazialità diffusa” possono giustapporsi in diverse proporzioni (Figura 5).

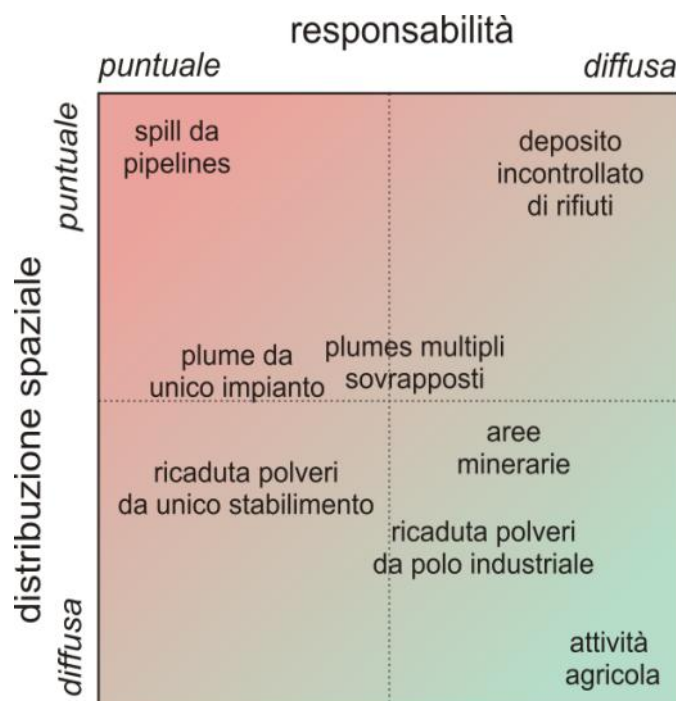


Figura 5. Contaminazione indotta da diverse impatti/pressioni in relazione ai concetti di “responsabilità diffusa” e “distribuzione spaziale diffusa”

“Modello concettuale”(lett. p): Il modello concettuale (MC) costituisce l’elemento centrale del procedimento proposto per la determinazione dei valori di fondo a partire da un dato scenario (Figura 6). Esso infatti costituisce la chiave in base alla quale sono organizzati, trasformati, elaborati ed interpretati i dati che costituiscono il database (DB). La relazione fra MC e DB è dinamica, nel senso che l’analisi dei dati, anche attraverso rappresentazioni grafiche, può rafforzare o confutare il MC, anche imponendo una revisione di quest’ultimo. Una volta verificata la coerenza fra MC e DB, l’utilizzo degli strumenti statistici e/o geostatistici consente di completare il percorso per la determinazione dei valori di fondo.

Il MC restituisce la relazione fra le sorgenti, i processi di migrazione, trasformazione e destino dei potenziali contaminanti e la distribuzione delle sostanze di interesse¹⁰. L’elaborazione di un modello concettuale robusto risulta fondamentale sia per il fondo naturale sia per il fondo antropico e dovrà essere basata sull’individuazione degli analiti di interesse, delle potenziali sorgenti, e di tutti i fattori chimico-fisici e ambientali che regolano la loro distribuzione; in pratica dovrà essere ben definito il contesto ambientale in cui si dovrà operare, essenzialmente acquisendo di volta in volta e a scala opportuna tutti gli elementi conoscitivi disponibili (inclusi specifici dati e studi pregressi) per l’area di interesse.

⁹ Si richiama la definizione di “inquinamento diffuso”: “la contaminazione o le alterazioni chimiche, fisiche o biologiche delle matrici ambientali determinate da fonti diffuse e non imputabili ad una sola origine”(Art 240, c.1, lett. r del TUA).

¹⁰Nella ricostruzione del MC finalizzato alla definizione dei descrittori del fondo sono escluse altre componenti quali l’individuazione dei recettori, o bersagli della contaminazione, e le relative modalità di esposizione che invece hanno un ruolo rilevante in altri procedimenti quali l’analisi del rischio e le connesse misure di mitigazione, messa in sicurezza, bonifica.

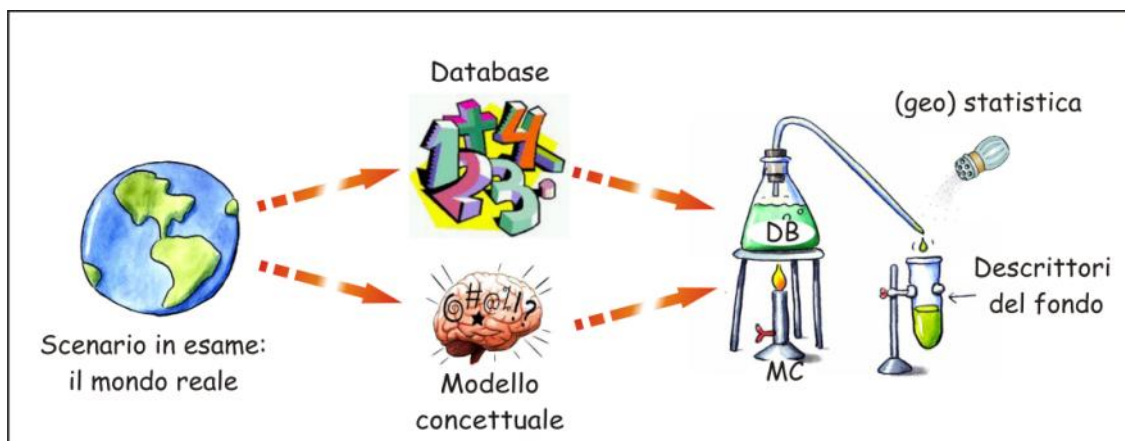


Figura 6. Schema logico del procedimento finalizzato alla definizione del descrittore del fondo a partire da uno scenario in esame.

“Baseline”: il livello di contaminazione di riferimento a partire dal quale sono valutati ulteriori fenomeni di contaminazione non necessariamente è identificabile con un fondo naturale od un fondo antropico. La valutazione di una baseline ha particolare significato nell’ambito dei siti contaminati, allorquando, a prescindere dall’origine (naturale, antropica diffusa, antropica puntuale) viene valutato il carico di contaminanti all’ingresso (monte idraulico) di un dato sito, che costituisce lo “zero” e il carico di contaminanti in uscita (valle idraulica). La differenza costituisce il carico di contaminazione ascrivibile al sito.

“Caratteristiche statistiche” (lett. t): in questo documento si intende dare un’accezione più ampia al termine. Si ritiene infatti che per descrivere al meglio la natura e la complessità del fondo (sia naturale che antropico) oltre ai parametri più comunemente utilizzati (es. 95° percentile, UTL Upper Tolerance limit, UPL Upper Prediction limit, ecc.) in determinate circostanze sia opportuno fare riferimento ad altri strumenti statistici (es. test di confronto fra popolazioni, analisi delle curve di distribuzione) e geostatistici, che comunque si basano sulla parametrizzazione statistica dei dati. Da questa accezione più ampia deriva che in questo documento, al termine “valore di fondo” si affianchi talvolta il termine “descrittore del fondo”. Dal punto di vista funzionale i due termini sono equivalenti, solo che mentre il primo si riferisce ad un numero calcolato (es. 95 percentile pari a 48 mg/kg) il secondo si riferisce ad altre modalità con cui rappresentare il fondo (es. curve di frequenza, modelli geostatistici).

“Valore di fondo naturale” (lett. u): la determinazione dei VFN dovrebbe interessare in via teorica le sole sostanze naturalmente presenti nel contesto ambientale in esame. In molti casi non sempre è possibile individuare la presenza di un contributo antropico diffuso che si sovrappone a quello naturale.

Operativamente la determinazione dei VFN sarà limitata alle sostanze che possono avere un’origine naturale (es. metalli, semi-metalli e, in determinate circostanze, talune sostanze organiche¹¹). Inoltre, al fine di minimizzare l’interazione con sostanze/processi antropici, per la definizione dei VFN si raccomanda di valutare l’opportunità di escludere dall’elaborazione statistica le osservazioni che mostrano evidenze di impatto antropico (i.e. presenza di contaminanti di chiara origine antropica).

¹¹Valori elevati di idrocarburi C>12 (fino a 350 mg/kg) sono stati riscontrati nei suoli torbosi o in generale in suoli con concentrazioni di sostanza organica maggiore del 5%, soprattutto in situazioni di sommersione e quindi carenza di ossigeno. Tali condizioni favorirebbero una lenta trasformazione della sostanza organica in composti ad elevata percentuale di C e H che all’analisi con metodo ufficiale degli idrocarburi C>12 vengono riconosciuti come tali pur non essendo di origine fossile/petroliera. In fase analitica, la disposizione dei picchi del cromatogramma anche confrontata con il cromatogramma riferito a campioni con certa ed unica componente naturale, dovrebbe consentire di escludere o meno l’origine antropica di dette sostanze.

Misure ed esperimenti, in situ e in laboratorio, hanno dimostrato la formazione naturale di cloroformio nei suoli forestati, che sembra fornire all’atmosfera un flusso annuo di circa 200.000 tonnellate (Biancardi et. al. 2009). Studi condotti nelle acque sotterranee in un’area della Toscana settentrionale, caratterizzata da una estesa copertura boschiva e da una scarsissima antropizzazione del bacino (assenza di attività produttive, sporadici insediamenti abitativi), indicano la presenza di cloroformio presumibilmente prodotto da processi naturali in concentrazioni comprese fra 0,1 e 0,8 µg/l.

“Valore di fondo antropico” (lett. v) La definizione dei VFA interesserà le sostanze derivate dalla sommatoria dei processi naturali e di quelli antropici legati a sorgenti diffuse. Massima cura dovrà essere posta all’identificazione di eventuali sorgenti puntuali situate all’interno o all’esterno rispetto all’area di interesse. L’influenza di queste sorgenti deve infatti essere riconosciuta ed esclusa in quanto non riconducibili né al fondo naturale né al fondo antropico.

3 AMBITI DI APPLICAZIONE

Come anticipato in premessa, la determinazione dei VF nelle matrici ambientali suolo, sottosuolo e acque sotterranee è richiamata nei seguenti contesti normativi:

- terre e rocce da scavo
- siti contaminati
- piani di gestione dell'inquinamento diffuso
- protezione dei corpi idrici sotterranei dall'inquinamento e dal deterioramento

La gestione delle matrici investigate nei quattro contesti identificati, richiede prioritariamente che esse siano inquadrare in uno specifico “livello qualitativo”, ovvero se esse siano riconducibili a condizioni di:

- naturalità;
- inquinamento diffuso;
- contaminazione puntuale;

I VFN e VFA concorrono in maniera sostanziale (congiuntamente allo sviluppo di un adeguato modello concettuale) alla discriminazione di questi livelli qualitativi. Nella Figura 7 i “confini” che delimitano i campi tra lo stato di non contaminazione, contaminazione diffusa, contaminazione puntuale di una matrice ambientale (a sinistra per le sostanze di origine naturale ed antropica, a destra per le sostanze di sola origine antropica), sono tracciati in base sia alla determinazione dei VF, sia al MC dello scenario di interesse. In generale, il VFN ed il VFA costituiscono degli indicatori numerici che tendono a sottostimare la “vera” entità del fondo (rispettivamente naturale o antropico). Questo avviene perché l'indicatore scelto è costruito da un percentile (es. 90°, 95°) del campione statistico rappresentativo del fondo, o anche perché qualora il VF fosse assimilato al valore massimo del campione statistico, esso non comprenderebbe tutti i valori più alti (non campionati) riferibili alla popolazione del fondo. In sostanza il VFN o il VFA non costituiscono, dal punto di vista concettuale, i veri limiti superiori rispettivamente del fondo naturale e antropico. Questa considerazione è riportata in Figura 7 nei casi 1 e 2, laddove il campo del fondo naturale e della contaminazione antropica diffusa si spingono oltre i rispettivi VFN e VFA (aree evidenziate in tratteggio). Quando dal piano concettuale si passa sul piano gestionale (e normativo) i VF, vanno a costituire il limite inferiore del campo di contaminazione “soprastrante”. In tal senso il VFN diventa il limite inferiore del campo “contaminazione antropica diffusa”, o della “contaminazione puntuale” (se tali fattispecie sono acclarate dal MC), e il VFA costituisce il limite inferiore della contaminazione puntuale (se acclarata dal MC)¹². Anche nella descrizione di questa figura è enfatizzato il ruolo del MC attraverso il quale sono individuati e distinti i campi di “contaminazione antropica diffusa” e la “contaminazione puntuale” (es. dopo attenta analisi delle sorgenti e dei fenomeni di trasporto esistenti sul territorio), o i campi del “fondo naturale” e della “contaminazione antropica diffusa”. In particolare l'individuazione del limite fra apporto naturale e apporto antropico diffuso, per le sostanze di origine naturale ed antropica, può risultare piuttosto difficile e spesso richiede valutazioni ad hoc. In basso a destra sono indicati gli ambiti normativi/gestionali cui sono finalizzati i VFA e VFN delle matrici ambientali.

Come si vede in Figura 7 in alcuni casi la definizione di una mera soglia numerica (VFN o VFA) può non essere sufficiente a delimitare lo spartiacque ad esempio fra “contaminazione diffusa” e “contaminazione puntuale”. In tali circostanze ci si dovrà riferire al modello concettuale relativo all'area indagata (conoscenza delle sorgenti di contaminazione puntuale) e sulla distribuzione spaziale dei contaminanti (es. presenza di un chiaro plume di contaminazione)¹³.

¹² Nel TUA (art. 242) i VF (sia VFN sia VFA) sostituiscono le CSC, che rappresentano appunto il valore “minimo” al di sopra del quale si delinea una potenziale “contaminazione puntuale”.

¹³ Fatte salve determinate situazioni (es. contaminazione da sorgenti diffuse lineari o chiari fenomeni da ricaduta) l'individuazione del limite fra apporto naturale e apporto antropico diffuso, per le sostanze di origine naturale ed antropica, può risultare piuttosto difficile e spesso richiede valutazioni ad hoc (es. profili verticali nel terreno).

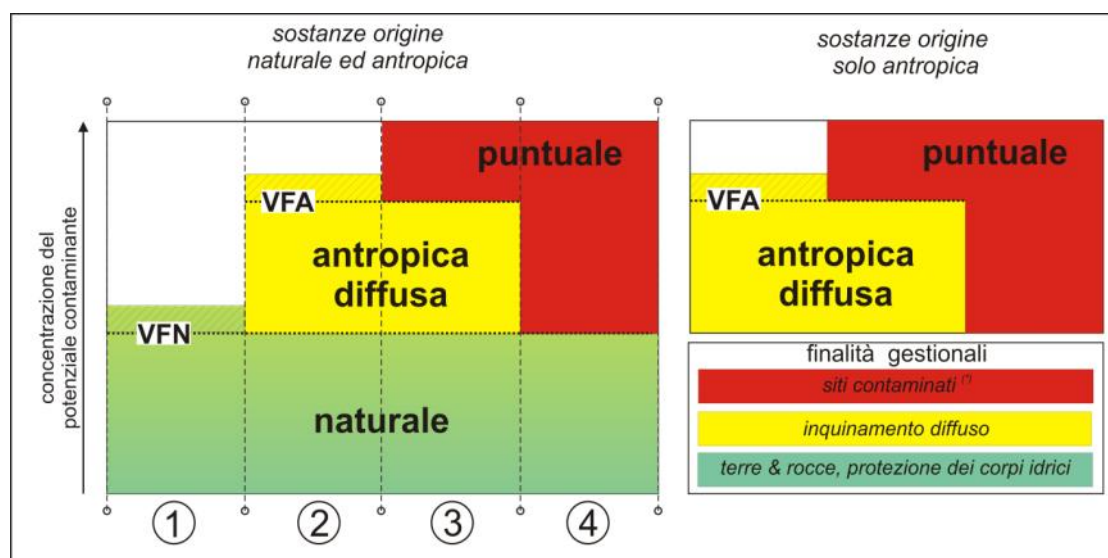


Figura 7. Relazione fra VFN e VFA ed i campi che qualificano lo stato di non contaminazione, contaminazione diffusa, contaminazione puntuale di una matrice ambientale, cui corrispondono diversi ambiti gestionali (vedi testo) (*) Il “campo” dei siti contaminati è stato semplificato, si evidenzia solo che esso interessa le matrici ambientali impattate da una sorgente antropica puntuale, senza entrare nel merito della verifica del superamento delle CSC o delle CSR (non oggetto del presente documento). I settori 1, 2, 3 e 4 identificano le diverse combinazioni delle componenti naturale, contaminazione antropica diffusa, contaminazione puntuale che possono verificarsi in un dato sito.

I VFN individuano lo “spartiacque” fra matrici ambientali non impattate (significativamente) da sorgenti antropiche (campo verde) e matrici impattate da sorgenti diffuse (campo giallo) o puntuali (campo rosso). I VFA, insieme a considerazioni sito-specifiche che costituiscono elementi del MC (es. distribuzione spaziale, analisi isotopiche, fingerprint, ecc.) possono essere di ausilio nell’individuazione di eventuali sorgenti puntuali che insistono su un’area già impattata da sorgenti diffuse. E’ evidente che nel caso di sostanze riconducibili (almeno ordinariamente) ad attività antropiche (es. BTEX, solventi clorurati) si farà riferimento ai soli VFA.

Nei seguenti paragrafi è approfondito il ruolo del fondo nei diversi ambiti normativi in cui esso è richiamato. La Tabella II riassume in funzione del contesto il tipo di fondo (naturale e antropico) e le matrici ambientali coinvolte.

Tabella II. Matrici ambientali oggetto di determinazione dei VFN e/o VFA in relazione agli ambiti normativi considerati.

	Tipo Fondo	Suolo	Sottosuolo	Acque sotterranee	Materiali lapidei
TRS	VFN	SI	SI	NO(*)	SI
Siti contaminati	VFN/VFA	SI	SI	SI	NO
Inquinamento diffuso	VFN/VFA	SI	RARO	SI	NO
Protezione dei corpi idrici	VFN	NO	NO	SI	NO

(*) Fatta salva la verifica della conformità dell’eluato dei materiali di riporto costituenti le TRS, ai VFN delle acque sotterranee, ai sensi dell’art.4, c. 3 del DPR 13 giugno 2017 n. 120.

3.1 Terre e rocce da scavo

Nel quadro normativo vigente, i possibili percorsi gestionali delle TRS sono così riassumibili (Figura 8):

- i) TRS sono escluse dall'ambito di applicazione dei rifiuti ai sensi dell'art. 185 del TUA;
- ii) TRS sono riconducibili a "sottoprodotto" ai sensi dell'art. 184-bis del D.lgs. 152/06. I criteri per qualificare TRS come sottoprodotti sono contenuti nell'art. 4 del DPR 13 giugno 2017, n. 120; i requisiti di qualità ambientale e le modalità di gestione di TRS sono funzione della tipologia di cantiere in cui esse sono prodotte. La norma individua cantieri:
 - a) di grandi dimensioni (>6.000 m³);
 - b) di piccole dimensioni (<6000 m³);
 - c) cantieri di grandi dimensioni non sottoposti a procedure di valutazione di impatto ambientale o ad autorizzazione integrata ambientale;
- iii) TRS nei siti oggetto di bonifica, disciplinate dagli articoli 25 e 26 del DPR 13 giugno 2017, n. 120. Altri riferimenti che coinvolgono TRS, nei siti di bonifica sono contenuti nei commi 7, 8, 9, 10 dell'art. 34 del DL 12.09.2014 n. 133, convertito con modificazioni dalla L. 11/11/ 2014, n. 164. I commi 9 e 10 richiamano direttamente il tema del fondo (non specificando se fondo naturale o antropizzato);
- iv) TRS provenienti da aree minerarie dismesse all'interno di SIN (Siti di interesse Nazionale) come previsto dal c. 3 bis, art. 41 del d.l.69/2013 (convertito con l. 09.08.2013, n. 98);
- v) TRS qualificate come rifiuti, da avviare ad operazioni di recupero o smaltimento. In questo caso la natura giuridica dei materiali non richiede un confronto con i VF.

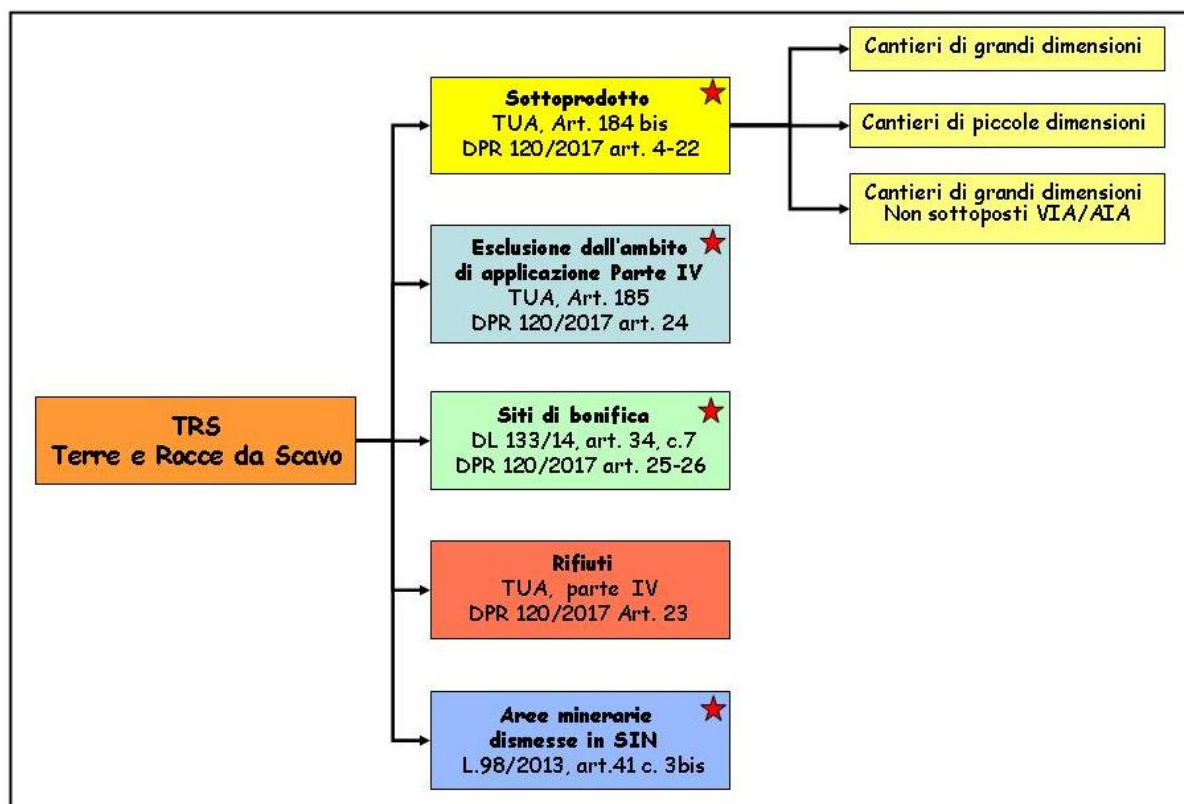


Figura 8. Percorsi gestionali di TRS: Con l'asterisco sono evidenziati i percorsi (stella rossa) in cui è richiamata la determinazione dei VF al fine di valutare i requisiti ambientali (sul tal quale o sull'eluato) delle matrici coinvolte.

Nel DPR13 giugno 2017, n. 120, il concetto di fondo è richiamato nell'art. 2 "Definizioni", laddove si definisce "ambito territoriale con fondo naturale" la "porzione di territorio geograficamente individuabile in cui può essere dimostrato che un valore di concentrazione di una o più sostanze nel suolo, superiore alle concentrazioni soglia di contaminazione di cui alle colonne A e B, Tabella 1, Allegato 5, al Titolo V, della

Parte IV del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, sia ascrivibile a fenomeni naturali legati alla specifica pedogenesi del territorio stesso, alle sue caratteristiche litologiche e alle condizioni chimico-fisiche presenti”¹⁴

3.1.1 TRS escluse dall’ambito di applicazione dei rifiuti ai sensi dell’art. 185 del TUA

Ai fini dell’esclusione dall’ambito di applicazione della normativa sui rifiuti, TRS devono essere conformi ai requisiti di cui all’articolo 185, comma 1, lettera c)¹⁵, del TUA, e in particolare devono essere utilizzate nel sito di produzione. Fermo restando quanto previsto dall’articolo 3, comma 2, del decreto-legge 25 gennaio 2012, n. 2, relativo ai materiali di riporto per i quali deve essere verificata la conformità del test di cessione, la “non contaminazione” è verificata ai sensi dell’allegato 4 del DPR13 giugno 2017, n. 120, che prevede quali riferimenti di qualità ambientali le CSC (Col. A e B in funzione della destinazione d’uso urbanistica del sito) o i VFN.

3.1.2 TRS qualificate come sottoprodotto

Le TRS per essere qualificate come sottoprodotto, tra gli altri requisiti, devono soddisfare quelli di qualità ambientale espressamente previsti dal DPR13 giugno 2017, n. 120. Qualora la realizzazione dell’opera interessi un sito in cui, per fenomeni di origine naturale, le TRS mostrino superamenti delle CSC (colonne A e B, Tabella 1, Allegato 5, al Titolo V, della Parte IV, del decreto n. 152 del 2006 in funzione della destinazione d’uso) dette CSC potranno essere assunte pari al valore di fondo naturale esistente.

Le TRS conformi ai VFN del sito di produzione, previa verifica dei requisiti disposti nell’allegato 4 del suddetto DPR potranno essere utilizzabili anche in altri siti a condizione che essi presentino VFN con caratteristiche analoghe in termini di concentrazione per tutti i parametri oggetto di superamento nella caratterizzazione del sito di produzione

Nel caso TRS comprendano “materiali di riporto” oltre al rispetto dei requisiti di qualità ambientale dei terreni, essi devono essere sottoposti al test di cessione e l’eluato deve garantire il rispetto delle CSC delle acque sotterranee, di cui alla Tabella 2, Allegato 5, al Titolo 5, della Parte IV, del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, o, comunque, dei VFN stabiliti per il sito e approvati dagli enti di controllo.

3.1.3 TRS provenienti da aree minerarie dismesse all’interno di SIN

Una disciplina particolare è infine prevista per i materiali da scavo provenienti da miniere dismesse all’interno dei SIN (art. 41, comma 3-bis, d.l. 21 giugno 2013, n. 69 e s.m.i.). Detti materiali possono essere utilizzati nell’ambito delle medesime aree minerarie per la realizzazione di reinterri, rimodellazioni, o altre forme di ripristino ambientale, a condizione che le concentrazioni degli inquinanti, tenuto conto del **valore di fondo naturale**, siano conformi alle CSC di cui all’allegato 5 alla parte quarta del TUA, in funzione della destinazione d’uso e qualora risultino conformi ai limiti del test di cessione da compiere con il metodo e in base ai parametri di cui al DM ambiente del 5 febbraio 1998¹⁶.

3.1.4 TRS nei siti oggetto di bonifica

Le attività di scavo da realizzare nei siti oggetto di bonifica sono disciplinate dall’articolo 34, comma 7, del decreto legge 12 settembre 2014, n.133, convertito con modificazioni, dalla legge 11 novembre 2014, n. 164,

¹⁴Nella definizione si fa riferimento al solo suolo, laddove il fondo nelle acque sotterranee è esplicitamente richiamato all’art. 4 ai fini della verifica della conformità dell’eluato dei “materiali di riporto”

¹⁵Il comma 1 lett. c dell’art. 185 del TUA prevede l’esclusione dalla disciplina dei rifiuti di suolo non contaminato e altro materiale allo stato naturale (compresi i materiali di riporto) escavato nel corso di attività di costruzione e riutilizzato nello stesso sito in cui è stato scavato.

L’applicazione di questo punto richiede che siano rispettate contemporaneamente le condizioni:

- a) il materiale scavato non deve essere contaminato;
- b) il materiale è scavato nel corso di attività di costruzione;
- c) il materiale scavato è riutilizzato, ai fini di costruzione, nello stesso sito in cui è stato escavato;

il materiale scavato è riutilizzato allo stato naturale.

¹⁶ Si osserva che in questo dispositivo, pur interessando dei materiali di origine naturale (si veda anche l’allegato 10 del DPR 13 giugno 2017, n.120) non è esplicitamente ammessa, per il test di cessione, una deroga al superamento dei limiti tabellari, che tenga conto di un eventuale fondo delle acque sotterranee (che specie in aree minerarie può presentare, per alcuni analiti dei valori anche molto elevati). Viceversa, nell’art. 4 del richiamato DPR il valore di fondo delle acque sotterranee può sostituire i limiti tabellari (CSC) per il test di cessione condotto su “materiali di riporto” al fine di verificare i requisiti di qualità ambientale necessari (oltre ad altri requisiti) per qualificare questa matrice come sottoprodotto

e dagli articoli 25 e 26 del DPR 13 giugno 2017, n. 120. In particolare l'utilizzo di TRS all'interno di un sito oggetto di bonifica già caratterizzato è sempre consentito a condizione che sia garantita la conformità alle CSC per la specifica destinazione d'uso o ai valori di fondo naturale.

Le TRS non conformi alle CSC o ai valori di fondo (naturale), ma conformi alle CSR (concentrazioni soglia di rischio), possono essere utilizzate nello stesso sito se rispettano le condizioni enunciate nell'articolo 26 del DPR 13 giugno 2017, n. 120.

A prescindere dal fatto che la matrice "materiali di riporto" conforme, possa essere assimilata al suolo ai sensi del c.1, art. 3 del D.l. 25 gennaio 2012, n. 2 e s.m.i., non si ravvisa, fatti salvi casi molto particolari¹⁷, l'opportunità di determinare i VF su detta matrice (vedi anche Allegato A "Caratterizzazione matrici").

Le TRS possono essere costituite parzialmente od integralmente da "materiali lapidei". Alcune indicazioni sul trattamento dei materiali lapidei ai fini della determinazione dei VF sono riportate nell'Allegato A.

Normativa di riferimento

- D.lgs. n. 152/2006 e s.m.i. "Norme in materia ambientale". Parte IV "Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati"
- Art. 3 del d.l. 25 gennaio 2012, n. 2 (convertito con l. 24 marzo 2012, n. 28 e s.m.i.) "Interpretazione autentica dell'art. 185 del decreto legislativo n. 152 del 2006, disposizioni in materia di matrici materiali di riporto ed ulteriori disposizioni in materia di rifiuti";
- DPR 13 giugno 2017, n. 120 "Riordino e semplificazione della disciplina sulla gestione delle terre e rocce da scavo. Attuazione articolo 8, D.l. n. 133/2014. Abrogazione DM 161/2012. Modifica art. 184bis, D.lgs. 152/06"
- Art. 41 (commi 3-bis e 3-ter) del d.l. 21 giugno 2013, n. 69 e relativa legge di conversione 9 agosto 2013, n. 98 (materiali da scavo provenienti da miniere dismesse all'interno di Siti di Interesse Nazionale);
- Art. 34 (commi 7, 8, 9 e 10) del d.l. 12 settembre 2014, n. 133 (c.d. "Sblocca Italia").

3.2 Siti contaminati

Nell'ambito della bonifica dei siti contaminati (Titolo V, Parte IV del TUA) la definizione dei valori di fondo è esplicitamente richiamata all'art. 240 c.1: *"Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione (CSC), queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati"*.

Nella comune interpretazione i fenomeni antropici che incidono sul fondo sono solo quelli "diffusi". Viceversa l'impatto sulle matrici ambientali, suolo ed acque sotterranee, indotto da fenomeni antropici "puntuali" non costituisce una componente del fondo, sia esso antropico, ma è riconducibile ad una contaminazione (potenziale) puntuale. Qualora tale impatto si concretizzi nel superamento dei valori limiti CSC o CSR le matrici impattate saranno oggetto di azioni di bonifica, MISP o MISO.

Nell'allegato 2 al titolo V *"Criteri generali per la caratterizzazione dei siti contaminati"* è richiamata l'opportunità di determinare i valori di fondo: *"Al fine di conoscere la qualità delle matrici ambientali (valori di fondo) dell'ambiente in cui è inserito il sito potrà essere necessario prelevare campioni da aree adiacenti il sito. Tali campioni verranno utilizzati per determinare i valori di concentrazione delle sostanze inquinanti per ognuna delle componenti ambientali rilevanti per il sito in esame; nel caso di campionamento di suoli, la profondità ed il tipo di terreno da campionare deve corrispondere, per quanto possibile, a quelli dei campioni raccolti nel sito"*.

¹⁷ Un esempio potrebbe essere costituito dai materiali utilizzati nei secoli passati per la sistemazione di alcune aree lagunari di Venezia o dalle scorie siderurgiche accumulate già in età etrusca in aree della Toscana meridionale.

Normativa di riferimento:

- D.lgs. n. 152/2006 e s.m.i. “Norme in materia ambientale”. Parte IV “Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati”
- D.lgs. 16 gennaio 2008 n.4 art. 2 comma 43 (collegato del Dlgs 152/2006 Parte IV Titolo 5): prevede valori superiori alle CSC per la bonifica delle acque sotterranee in caso di fondo naturale più elevato o di modifiche allo stato originario dovute all'inquinamento diffuso, ove accertati o validati dall'Autorità pubblica competente.

3.3 Piani di gestione dell'inquinamento diffuso

Laddove non si individua una sorgente puntuale (e il relativo soggetto responsabile dell'inquinamento), *“gli interventi di bonifica e ripristino ambientale per le aree caratterizzate da inquinamento diffuso sono disciplinati dalle Regioni con appositi piani, fatte salve le competenze per i siti di bonifica di interesse nazionale...”*. La definizione di **inquinamento diffuso** (art. 240, c.1 lett. r) quale “contaminazione o le alterazioni chimiche, fisiche o biologiche delle matrici ambientali determinate da fonti diffuse e non imputabili ad una singola origine” combinata con quella di **contaminazione** (SNPA, 2016) *“la presenza nelle matrici ambientali considerate di sostanze naturali con concentrazioni superiori alle CSC applicabili e introdotte direttamente nell'ambiente a causa di attività antropica”* individua il limite inferiore del campo di esistenza dell'inquinamento diffuso con le CSC o i valori di fondo naturale (al di sotto dei quali ricade l'area di “non intervento”). Al di sopra di tali valori, il campo della contaminazione è diviso, in i) **contaminazione diffusa**, geneticamente legata a sorgenti diffuse ed oggetto dei piani regionali di gestione di cui all'Art. 239 del TUA¹⁸ e ii) **contaminazione puntuale** quando è individuabile un responsabile e la cui gestione avviene ai sensi degli artt. 242 e 242 bis del TUA (interventi di bonifica, MISP, MISO e similari).

La definizione dei VFA ha lo scopo di:

- i) evidenziare eventuali aree in cui la contaminazione raggiunge valori significativamente più elevati rispetto al resto del campione statistico esaminato. Nelle aree/punti di osservazione in cui si riscontrano valori sistematicamente maggiori dei VFA si dovranno concentrare gli studi ai fini del riconoscimento di sorgenti puntuali. Laddove la valutazione complessiva (guidata da un modello concettuale specifico, basato su osservazioni di campo, uso del territorio, indagini specifiche, ecc.) sia coerente con uno scenario di contaminazione puntuale ascrivibile ad un responsabile univoco della contaminazione, ci si ricondurrà alla gestione secondo le procedure di cui all'art. 242 e seguenti, in caso contrario tali aree/punti potranno essere oggetto di attenzione prioritaria nello sviluppo del piano di gestione sull'inquinamento diffuso;
- ii) ridefinire le CSC (come richiamato dall'art. 240 c.1) ovvero gli obiettivi di bonifica dei siti contaminati ricadenti nelle aree soggette a contaminazione diffusa;
- iii) costituire uno “zero” cui riferire gli esiti degli eventuali monitoraggi delle matrici ambientali prescritti dai piani regionali.

I rapporti fra gli ambiti di “siti contaminati” e di “inquinamento diffuso” anche in relazione ai VFN e VFA sono sintetizzati in Figura 7.

Normativa di riferimento:

- D.lgs. n. 152/2006 e s.m.i. “Norme in materia ambientale”. Parte IV “Norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati”, Titolo 5 “Bonifica di siti contaminati”, art. 239, comma 3: statuisce che *“gli interventi di bonifica e ripristino ambientale per le aree caratterizzate da inquinamento diffuso sono disciplinati dalle Regioni con appositi piani, fatte salve le competenze per i siti di bonifica di interesse nazionale ...”*.
- D.lgs. 16 gennaio 2008 n.4 art. 2 comma 43 (collegato del Dlgs 152/2006 Parte IV Titolo 5): prevede valori superiori alle CSC per la bonifica delle acque sotterranee in caso di fondo naturale più elevato o di modifiche allo stato originario dovute all'inquinamento diffuso, ove accertati o validati dalla Autorità pubblica competente.

¹⁸Per l'elaborazione dei piani di competenza regionale previsti dall'art. 239 comma 3 del TUA relativi agli interventi di bonifica e gestione delle aree caratterizzate da inquinamento diffuso sono stati predisposti dal SNPA delle linee guida tecniche: “*Criteri per la elaborazione di piani di gestione dell'inquinamento diffuso*” (SNPA 2016: MLG 146/2017).

3.4 Protezione dei corpi idrici sotterranei dall'inquinamento e dal deterioramento

Ai fini del raggiungimento degli obiettivi di cui agli articoli 76 e 77 del TUA, il D. lgs 30/2009 di attuazione della direttiva 2006/118/CE, definisce misure specifiche per prevenire e controllare l'inquinamento ed il depauperamento delle acque sotterranee, quali:

- a) criteri per l'identificazione e la caratterizzazione dei corpi idrici sotterranei;
- b) standard di qualità per alcuni parametri e valori soglia per altri parametri necessari alla valutazione del buono stato chimico delle acque sotterranee;
- c) criteri per individuare e per invertire le tendenze significative e durature all'aumento dell'inquinamento e per determinare i punti di partenza per dette inversioni di tendenza;
- d) criteri per la classificazione dello stato quantitativo;
- e) modalità per la definizione dei programmi di monitoraggio quali-quantitativo.

Un obiettivo primario del D. Lgs. 30/09 è quindi quello di definire, oltre allo stato quantitativo (SQ), lo stato chimico (SC) di ciascun corpo idrico sotterraneo (CIS). A loro volta, per la definizione dello stato chimico le regioni adottano gli standard di qualità ambientale definiti a livello comunitario (Tab.2, parte A, Allegato 3 del D.lgs 30/09) e i valori soglia (Tab.3, parte A, Allegato 3 del D. lgs 30/2009, modificata dal DM 6 luglio 2016) che sono stabiliti a livello nazionale (art. 3 c.3 del 30/09), fatto salvo che possono essere definiti dalle regioni limitatamente alle sostanze di origine naturale sulla base del **valore di fondo naturale**¹⁹. Da notare che la stessa possibilità è indicata anche per la definizione dello stato chimico dei corpi idrici superficiali sia nella matrice acqua che nei sedimenti.²⁰

Si tratta in sostanza di definire i valori di fondo naturale (VFN) a scala di CIS. In mancanza di una caratterizzazione pregressa non si ritiene opportuno raggruppare più CIS per la valutazione del fondo, azione invece possibile nella fase di monitoraggio per ottimizzare il rapporto costi/efficacia laddove sia stato verificato che i CIS da raggruppare siano assimilabili in termini di facies idrochimica (composti principali), distribuzione degli analiti di interesse, pressioni antropiche cui il corpo idrico è sottoposto e attendibilità della valutazione del rischio (SNPA 2014; MLG 116/2014). Per la definizione dei VFN, e delle eventuali fluttuazioni stagionali, i punti d'indagine coincideranno in linea di massima con quelli della rete di monitoraggio di sorveglianza, previa valutazione della loro idoneità (i.e. che non siano sottoposti a pressioni antropiche, ovvero esse non siano significative). Diverse esperienze sono disponibili a scala nazionale per la definizione di VFN in corpi idrici sotterranei, sia di piccole che di grandi dimensioni in diversi contesti idrogeologici (Preziosi et al. 2010; Molinari et al., 2012; Marcaccio et. al, 2014, Regione Emilia-Romagna, 2015a,b).

La Direttiva 2014/80/UE, recepita a livello nazionale dal DM 6 luglio 2016²¹ invita gli stati membri a procedere nella individuazione dei VFN dei corpi idrici sotterranei e inserire nei Piani di Gestione dei Distretti idrografici i relativi valori. La suddetta Direttiva apporta delle modifiche all'Allegato II della Direttiva 2006/118/CE, ovvero che:

- la determinazione dei livelli di fondo naturale dei corpi idrici sotterranei deve essere basata sulla caratterizzazione dei corpi idrici medesimi e tenendo conto degli esiti del monitoraggio ambientale.
- la strategia di monitoraggio e l'interpretazione dei dati dovrebbero tenere conto del fatto che condizioni di flusso e la chimica delle acque sotterranee presentano variazioni a livello laterale e verticale;

¹⁹Nei corpi idrici sotterranei in cui è dimostrata scientificamente la presenza di metalli e altri parametri di origine naturale in concentrazioni di fondo naturale superiori ai limiti fissati in Tab.2, parte A, Allegato 3 del D. lgs 30/2009, tali livelli di fondo costituiscono i valori soglia per la definizione del buono stato chimico.

²⁰ Il paragrafo A.2.8. "Applicazione degli standard di qualità ambientale per la valutazione dello stato chimico ed ecologico" recita infatti al punto 6 "Nei sedimenti ricadenti in Regioni geochimiche che presentano livelli di fondo naturali, dimostrati scientificamente, dei metalli superiori agli SQA di cui alle tabelle 2/A e 3/B, questi ultimi sono sostituiti dalle concentrazioni del fondo naturale. Le evidenze della presenza di livello di fondo naturali per determinati inquinanti inorganici sono riportate nei piani di gestione e di tutela delle acque". Ed al punto 7 "Nelle acque in cui è dimostrata scientificamente la presenza di metalli in concentrazioni di fondo naturali superiori ai limiti fissati nelle tabelle 1/A e 1/B, tali livelli di fondo costituiscono gli standard da rispettare. Le evidenze della presenza di livello di fondo naturali per determinati inquinanti inorganici sono riportate nei piani di gestione e di tutela delle acque".

²¹Recepimento della direttiva 2014/80/UE della Commissione del 20 giugno 2014 che modifica l'allegato II della direttiva 2006/118/CE del Parlamento europeo e del Consiglio sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento.

- in caso di dati di monitoraggio limitati, dovrebbero essere raccolti ulteriori dati. Nel contempo si dovrebbe procedere a una determinazione dei livelli di fondo basata sui dati di monitoraggio disponibili, mediante un approccio semplificato che prevede l'uso di un sottoinsieme di campioni per i quali gli indicatori non evidenziano nessuna influenza risultante dall'attività umana;
- se disponibili, dovrebbero essere tenute in considerazione anche le informazioni sui trasferimenti e i processi geochimici;
- in caso di dati di monitoraggio delle acque sotterranee insufficienti e di scarse informazioni in materia di trasferimenti e processi geochimici, dovrebbero essere raccolti ulteriori dati e informazioni. Nel contempo si dovrebbe procedere a una stima dei livelli di fondo, se del caso basandosi su risultati statistici di riferimento per il medesimo tipo di falda acquifera in altri settori per cui sussistono dati di monitoraggio sufficienti.

Tra i metodi proposti per la definizione dei VF nei corpi idrici sotterranei possono essere citate, ad esempio:

- la modellazione matematica (eventualmente condotta su scale multiple di risoluzione) dei processi fisico-chimici che avvengono nel sottosuolo, che dovrebbe includere una quantificazione delle incertezze associate all'impossibilità di descrivere e/o identificare completamente i fenomeni fisici di base e/o i parametri ad essi associati (Bear, 1979);
- metodi basati sull'utilizzo di specie chimiche indicatrici di influenza antropica (Edmunds and Shand, 2008);
- metodi statistici globali, che analizzano la distribuzione e le statistiche di base di concentrazioni monitorate nel tempo e nello spazio (Bridge, 2007).

Quest'ultima metodologia è stata proposta nell'ambito del Progetto BRIDGE (Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds) finanziato dalla Commissione Europea nel 2007, con lo scopo di fornire agli stati membri linee guida per lo sviluppo di un'azione strategica comune per la stima dei VF. Obiettivo principale del progetto indicato è stato la definizione di una procedura applicabile anche in situazioni in cui la tipologia ed il numero di dati disponibili non fosse in grado di condurre ad una appropriata quantificazione del livello di affidabilità associato a più sofisticati metodi di modellazione idrogeochimica (Muller et al., 2006).

Normativa di riferimento:

- D.lgs. n. 152/2006 e s.m.i. "Norme in materia ambientale". Parte III "Norme in materia di difesa del suolo e lotta alla desertificazione, di tutela delle acque dall'inquinamento e di gestione delle risorse idriche"
- D. lgs n. 30/2009, "Attuazione della direttiva 2006/118/CE, relativa alla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento"
- Decreto Ministeriale 8 novembre 2010, n. 260 "Regolamento recante i criteri tecnici per la classificazione dello stato dei corpi idrici superficiali, per la modifica delle norme tecniche del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale, predisposto ai sensi dell'articolo 75, comma 3, del medesimo decreto legislativo"
- Direttiva 2014/80/UE della Commissione del 20 giugno 2014 che modifica l'allegato II della direttiva 2006/118/CE del Parlamento europeo e del Consiglio sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento.
- Decreto Ministeriale 6 luglio 2016 "Recepimento della direttiva 2014/80/UE della Commissione del 20 giugno 2014 che modifica l'allegato II della direttiva 2006/118/CE del Parlamento europeo e del Consiglio sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento.

4 PROCEDURA PER LA DETERMINAZIONE E LA GESTIONE DEI VF

Le procedure per la determinazione dei VF sono rappresentate negli schemi A (Figura 9) e B (Figura 15) il primo applicabile ai contesti di siti contaminati, inquinamento diffuso e TRS, il secondo a quello della protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento (qualità corpi idrici sotterranei, CIS).

Le due procedure si differenziano principalmente per il fatto che quella riguardante la determinazione dei VFN per i CIS prevede aspetti peculiari relativi alla valutazione della consistenza dei data set, anche in relazione alle attività di monitoraggio del CIS che introducono una dimensione temporale, talora rilevante, dei dati.

In linea generale per entrambe le procedure si individuano le fasi seguenti.

Programmazione, acquisizione ed analisi preliminare dei dati: una volta definiti gli obiettivi dello studio si effettua la raccolta e la sistematizzazione dei dati esistenti, finalizzate alla ricostruzione del MC (anche in una forma preliminare) e all'organizzazione del database. In questa fase sono anche svolte alcune operazioni preliminari quali il trattamento delle osservazioni con valori inferiori al limite di rilevabilità e l'applicazione dei criteri di esclusione in conseguenza della quale sono eliminate dal dataset (ds) le osservazioni che non rispondono ai requisiti imposti. E' anche valutata l'adequatezza della consistenza del ds ai fini del trattamento statistico.

Analisi dei dati: i dati afferenti al parametro/i di interesse sono "processati" ai fini di ottenere un dataset effettivamente e statisticamente rappresentativo del fondo. La fase include il trattamento dei dati distribuiti nel tempo (serie temporali), il riconoscimento e la gestione degli outlier, il riconoscimento, su base statistica, di eventuali popolazioni multiple rappresentate dal campione statistico e l'analisi del tipo di distribuzione statistica (es. normale, lognormale, ecc.). Qualora opportuno, in questa fase può essere sviluppata l'analisi spaziale (es. variografia) utile allo sviluppo di un modello geostatistico del fondo.

Determinazione dei valori di fondo: i dati processati nella fase precedente sono organizzati in uno o più dataset, ognuno rappresentativo delle specifiche condizioni riconosciute (es. il dataset dei terreni afferenti alla litologia A, il dataset relativo alle acque in facies solfato-calcica, il dataset individuato con criteri statistici, sulla base della distribuzione di frequenza), per ogni dataset si sceglierà un opportuno parametro statistico rappresentativo della "coda destra" della distribuzione del dataset. In determinate circostanze il fondo (naturale o antropico) potrà essere determinato in relazione allo spazio attraverso l'implementazione di un modello geostatistico.

Gestione dei risultati: nella maggior parte dei casi i VFN o VFA ottenuti seguendo la procedura dello schema A sono utilizzati per un confronto con siti/matrici di interesse al fine di verificare lo stato di contaminazione effettiva del sito e/o i requisiti richiesti per l'utilizzo di TRS. A seconda delle circostanze possono essere individuati diversi criteri per il confronto. I VFN per i CIS ai sensi del DM 6 luglio 2016 saranno invece presi in considerazione nella determinazione dei valori soglia.

Nel caso della determinazione dei VFN per i CIS è prevista una più articolata fase di valutazione della consistenza del dataset, sulla quale si basa, su larga misura, l'attribuzione di un livello di confidenza del VFN determinato per il dataset in esame.

4.1 Determinazione e gestione dei VF per i siti contaminati, inquinamento diffuso e TRS

Il procedimento per la determinazione dei VF da applicarsi negli ambiti dei siti contaminati, inquinamento diffuso e TRS è schematizzato nella **Figura 9** (Schema A).

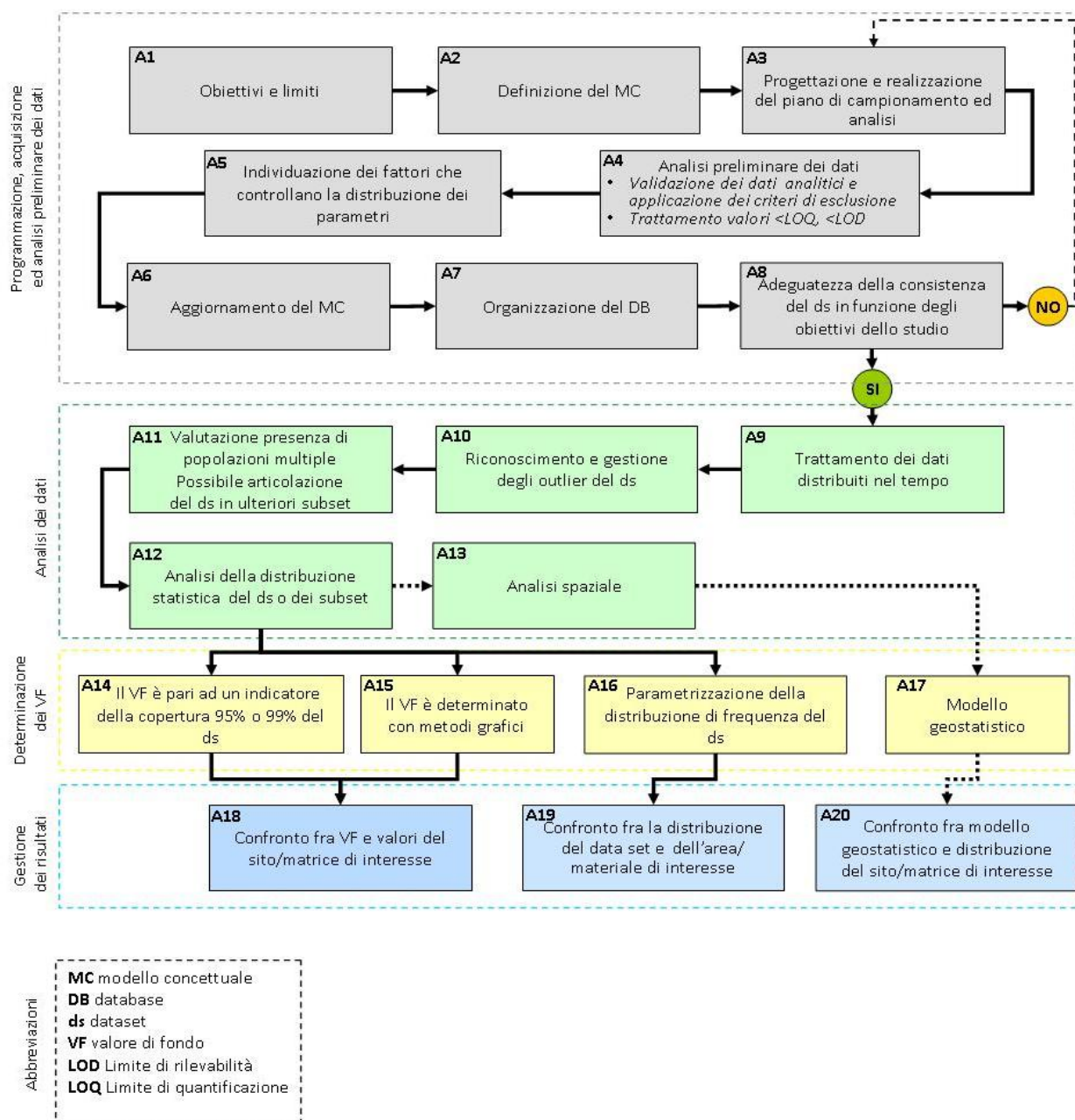


Figura 9. Schema A. Procedura da applicare per la determinazione dei VF nei contesti dei siti contaminati, dell'inquinamento diffuso e TRS.

4.1.1 Programmazione, acquisizione ed analisi preliminare dei dati

Obiettivi e limiti (Box A1)

L'ambito di riferimento, oltre a condizionare gli obiettivi dello studio, incide sulle modalità operative di sviluppo del procedimento per la determinazione dei valori di fondo. Un punto da tenere in considerazione è il "dimensionamento" dello studio²² dal quale dipendono le risorse (tempo, lavoro, denaro) e quindi il livello di approfondimento delle informazioni da raccogliere, del modello concettuale e della completezza del database, che a loro volta determinano la qualità del risultato finale. Una chiara definizione degli obiettivi del lavoro motiva anche le decisioni che saranno prese durante le fasi di elaborazione dei dati.

In questa fase si procederà a:

- individuare i contaminanti oggetto dell'indagine, ovvero le specie di cui si vuole definire il fondo, ma anche eventuali altri parametri rilevanti ai fini della definizione dello stesso (es. per affinità geochimica con i contaminanti di interesse o perché controllano i processi geochimici e /o di mobilizzazione, infine, perché caratterizzanti la facies geochimica);
- definire i limiti spaziali e temporali dello studio, in relazione alle finalità e al contesto ambientale;
- definire il livello di approfondimento dello studio anche in funzione del grado di accettabilità degli errori decisionali; questo aspetto può sostenere o meno alcune scelte operative (es. la possibilità di realizzare piezometri aggiuntivi, analisi più sofisticate per determinare le eventuali sorgenti di contaminazione, campionamenti in profondità da relazionare con i campioni superficiali, ecc.);
- individuare la tipologia di descrittore del fondo (parametri statistici, curva di distribuzione, modello geostatistico) che sarà funzione dell'ambito specifico e delle modalità con cui si intende gestire i risultati.

Definizione del modello concettuale (Box A2)

Il modello concettuale costituisce il quadro conoscitivo dell'area finalizzato ad individuare i fattori (sorgenti e processi) che determinano la distribuzione, nello spazio e nel tempo, dei parametri di interesse. Oltre agli elementi conoscitivi esso contiene degli elementi interpretativi e relazionali che consentono di spiegare "come funziona" il sito in relazione alla presenza delle sostanze di interesse nelle matrici ambientali. Il modello concettuale guida e sostiene alcune scelte durante la procedura della determinazione dei valori di fondo (es. raggruppamento di set di dati, esclusione di osservazioni, individuazione dell'indicatore statistico più idoneo ecc.), scelte che a priori spesso si basano sul "giudizio esperto" dell'operatore, ma che poi devono trovare conferma nella risposta dei dati. Per questo motivo, qualora l'analisi dei dati metta in evidenza fenomeni non coerenti con il modello concettuale, quest'ultimo dovrà essere modificato o integrato.

Una buona formulazione del modello concettuale, anche nella sua forma preliminare, non può prescindere dalle informazioni sulle:

- i) matrici ambientali indagate, intendendo con queste tutte le informazioni di natura pedologica, geologica, geochimica, idrogeologica ecc.;
- ii) pressioni antropiche che nel passato o nel presente hanno, anche potenzialmente, impattato l'area in esame.

Ricostruzione dell'assetto geologico, geochimico ed idrogeologico dell'area di studio

La natura, la "geometria" e le interazioni delle matrici ambientali oggetto della determinazione del fondo sono sintetizzate in un modello ambientale che a secondo del contesto e delle matrici di riferimento avrà connotati specifici.

In particolare, qualora i valori di fondo siano determinati per la matrice suolo/sottosuolo, le informazioni necessarie includeranno a titolo indicativo e non esaustivo:

- litologia (Carta geologica);
- caratteristiche e variabilità del suolo (Carta dei suoli);

²²Nel presente documento non è trattata la definizione di "bianchi relativi" o "baseline" che non si configurano come fondo. Ad esempio, nell'ambito dei siti contaminati in determinate situazioni è sufficiente, per un soggetto, dimostrare la propria estraneità al superamento delle CSC sulla base delle caratteristiche del proprio ciclo produttivo/attività, ovvero in base a considerazioni circa la presenza, anche a monte idrogeologico di detti superamenti, di valori dell'analita tali da definire, nel caso di una falda una "baseline" di contaminazione nel sito. Detto "baseline" non si configura in senso stretto come fondo, tenuto conto che esso può essere determinato sulla base di poche osservazioni e che esso potrebbe rappresentare il contributo di sorgenti antropiche puntuali (quindi non naturali né antropiche diffuse) poste a monte del sito in esame.

- aree d'accumulo e di erosione, unità fisiografiche (Carta geomorfologica);
- composizione geochimica dei terreni (Carta geochimica, Reti di monitoraggio, Archivio geochimico nazionale, FOREGS Geochemical Baseline Mapping Programme).

Per i VF da determinare nelle acque di falda, le informazioni utili comprendono:

- identificazione e delimitazione spaziale degli acquiferi, in particolare definire se trattasi di acquiferi liberi o confinati, (attraverso la ricostruzione dell'assetto stratigrafico, sezioni geologiche interpretative), verificando prioritariamente le informazioni disponibili nei Piani di Gestione dei Distretti Idrografici;
- aree di ricarica, direzioni di deflusso delle acque sotterranee e gradiente idraulico (andamento della superficie piezometrica) e loro variazioni nel tempo (oscillazioni stagionali, variazioni connesse alle maree in aree costiere, presenza di prelievi consistenti in grado di deviare localmente il deflusso idrico sotterraneo);
- definizione dei parametri idrogeologici (trasmissività, immagazzinamento, permeabilità);
- vulnerabilità intrinseca degli acquiferi, soggiacenza della falda, possibili interazioni fra falde sovrapposte e fra falda e corpi idrici superficiali (fiumi, laghi, mare);
- identificazione delle facies idrochimiche delle acque oggetto dello studio (es. diagramma di Piper) e analisi di dati isotopici (es. δD , $\delta^{18}O$, trizio) per l'origine e l'età delle acque; stato qualitativo delle acque desunto da studi preesistenti, oltre che da relazioni di analisi conoscitiva ed altra documentazione tecnica allegate a Pianificazione regionale e di Gestione distrettuale delle Acque;
- parametri chimici e fisici (es. pH, Eh, T, ossigeno disciolto, conducibilità elettrica) che influenzano la diffusione ed il trasporto delle specie chimiche di interesse;
- valutazione dello stato qualitativo e quantitativo del CIS.

La ricostruzione potrà essere presentata mediante relazioni ed elaborazioni grafiche, quali ad esempio:

- ubicazione punti d'acqua censiti;
- carta delle curve isopiezometriche;
- sezioni idrogeologiche esplicative;
- carta delle facies idrochimiche e della qualità delle acque.

Valutazione delle pressioni antropiche attuali e storiche

Al fine di assumere le informazioni necessarie sulle pressioni, (i.e. potenziali sorgenti di contaminazione) che nel passato o nel presente, direttamente o indirettamente, possono aver impattato le matrici ambientali di interesse saranno valutati:

- ubicazione, estensione e tipologia delle sorgenti attive o potenziali, attuali o storiche, presenti nell'area in studio ovvero all'esterno, ma con potenziale impatto sull'area in esame (analisi di ortofoto anche storiche, carte tecniche regionali, carte dell'uso del suolo);
- profondità delle sorgenti di contaminazione rispetto alla superficie topografica e alla superficie piezometrica;
- identificazione di eventuali marker associabili a distinte sorgenti di contaminazione (es. fingerprint, rapporti isotopici);
- i parametri ambientali (es. ventosità, deflusso della falda) e le caratteristiche chimico-fisiche dei parametri in esame che regolano la diffusione ed il trasporto delle specie chimiche di interesse.

Modellazione geochimica

Nel caso di studi sulle acque sotterranee, lo sviluppo del MC e le successive fasi di elaborazione dati e gestione dei risultati possono avvalersi delle tecniche di modellazione geochimica (es. PHREEQC; Parkhurst e Appelo, 1999). Note le fasi mineralogiche che costituiscono le litologie dell'acquifero o di porzioni di esso (es. filoni mineralizzati), la modellazione diretta, in funzione di scenari basati sui dati di campo o di condizioni al contorno opportunamente selezionate (es. condizione di saturazione minerale-acqua, fenomeni di mixing, adsorbimento su minerali argillosi, presenza di CO_2 ecc.) compatibili con lo scenario in esame, fornisce stime dei valori di concentrazione degli elementi/composti di interesse disciolti in acqua. Ciò permette di modellare un livello di "concentrazione" teoricamente atteso che costituisce un riferimento per i valori effettivamente riscontrati. Diverse esperienze sono state condotte in Emilia-Romagna per quanto

riguarda l'arsenico negli acquiferi profondi (Regione Emilia-Romagna, 2015b; Molinari et al., 2014) e il cromo (VI) in acquiferi montani.

Sintesi del modello concettuale: complessità e specificità

Il ruolo centrale del MC nella determinazione del fondo si giustifica in quanto:

- in via preliminare la combinazione delle informazioni relative all'assetto geologico, idrogeologico e geochimico con la valutazione delle pressioni antropiche fornisce gli elementi necessari all'identificazione dei punti d'indagine (es. sondaggi, scavi, piezometri, ecc.) idonei ovvero da scartare. Quindi nella fase preliminare il MC deve essere elaborato prima di condurre l'attività di campo (se ancora da effettuare) in modo da guidare la definizione delle indagini; le informazioni contenute nel MC saranno utilizzate per caratterizzare le sorgenti naturali, cercando di evitare, nei limiti del possibile, le interazioni con la contaminazione (diretta, o indotta) legata alle attività antropiche. Particolare attenzione andrà posta a tutti quei fenomeni naturali che mostrano un'elevata capacità di modificare in maniera sensibile le caratteristiche chimiche delle matrici ambientali indagate (es. aree minerarie, , elevato tenore di sostanze organica per i suoli, mixing con acquiferi profondi, input di CO₂ per le acque sotterranee, ecc.);
- esso fornisce una chiave interpretativa delle caratteristiche del campione analizzato (es. valori particolarmente anomali, distribuzioni bi(poli)modali, distribuzione spaziale, abbinamenti di due o più parametri ecc.);
- conseguenza del punto precedente esso fornisce il grado di affidabilità delle conclusioni (valori ed interpretazioni) dello studio.

In termini più concreti il MC, oltre a valutare le pressioni antropiche e le caratteristiche geologiche, geochimiche ed idrogeologiche dell'area di studio, dovrebbe nella sua forma definitiva (pur ricordando che, come tutti i modelli, può nel tempo essere affinato in base a nuovi dati) essere in grado di individuare i fattori che controllano, nello spazio e nel tempo, la distribuzione dei parametri di interesse nelle matrici ambientali. I fattori così individuati saranno un elemento portante: i) a priori nella trattazione statistica dei dati, poiché in base ad essi saranno raggruppate le osservazioni che risentono in maniera più significativa dei fattori individuati; ii) a posteriori dell'analisi statistica perché agli eventuali gruppi di osservazioni individuati dai metodi statistici (cioè l'individuazione di popolazioni ritenute statisticamente differenti) possa essere assegnato un significato fisico.

Progettazione e realizzazione del piano di campionamento ed analisi (Box A3)

Nel caso lo studio del fondo debba basarsi su dati da acquisire ex novo, o si rendano necessari dati integrativi, si dovrà pianificare un accurato piano di indagini che indichi chiaramente, sulla base degli obiettivi dello studio e di un modello concettuale anche preliminare:

- Ubicazione dei punti di campionamento
- Procedure di campionamento
- Lista dei parametri da determinare
- Pianificazione di indagini su scala temporale
- Metodi analitici di laboratorio.

Gli elementi specifici per lo sviluppo di questa (eventuale) fase per suolo/sottosuolo, materiale lapideo, acque sotterranee, sono riportati nell'Allegato A²³.

²³E' possibile che durante questa fase si verifichi, nelle aree giudicate idonee per la valutazione di VFN o VFA, il superamento delle CSC. In tal caso l'ARPA ai sensi del c.1, art. 244 del TUA ne darà comunicazione alla Regione, Provincia e Comune competenti, specificando tuttavia l'ambito entro cui essi sono stati determinati (i.e. campagna per la valutazione del fondo).

Considerando che:

- la selezione dei punti di campionamento per l'analisi del fondo dovrebbe, per sua natura, essere tale da escludere situazioni in cui la matrice sia stata impattata da contaminazioni puntuali;
- i valori delle CSC potranno, ai sensi dell'art. 240 comma 1 punto b, variare in funzione delle risultanze dello studio;
- le opportune indagini di cui al c. 2 dell'art. 244 non possono prescindere dal risultato dell'analisi dei dati che porterà, previa ricostruzione del modello concettuale, a inquadrare gli eventuali superamenti registrati nel contesto più appropriato (fondo naturale, fondo antropico, contaminazione puntuale);

Analisi preliminare dei dati (Box A4)

Validazione dei dati analitici ed applicazione dei criteri di esclusione

In funzione degli obiettivi del lavoro e dello scenario di riferimento, può risultare opportuno applicare dei criteri di esclusione dei dati dal procedimento di determinazione dei VF, in particolare al ricorrere di talune condizioni e per determinate osservazioni:

- nel caso in cui l'obiettivo sia costituito dalla determinazione dei VFN potrebbero essere escluse le osservazioni con concentrazione di contaminanti organici maggiore del LOD (Limite di quantificazione) o di un altro riferimento. In tali circostanze infatti sarebbe conclamata una significativa componente antropica (diffusa, puntuale) che potrebbe, in misura non nota, avere effetti, diretti o indiretti, anche sulla distribuzione dei parametri di interesse di origine naturale (es. metalli, semimetalli);
- le osservazioni afferenti a serie storiche molto datate che potrebbero non risultare più rappresentative dello stato attuale del sistema in studio (con particolare riferimento alle acque sotterranee o al suolo qualora siano intervenute mutazioni nella sua reale destinazione d'uso);
- le osservazioni che non danno sufficienti garanzie circa la bontà dell'analisi (ad es. laboratorio non accreditato) o, nei casi in cui necessita un maggior rigore, che non siano state validate dall'ente preposto²⁴.

Nei casi in cui i dati a disposizione afferiscono a campagne diverse condotte da soggetti diversi, dovrà essere valutata in via preliminare la "confrontabilità" dei set di dati (es. ricorrendo a test statistici sull'uguaglianza della media o mediana, e, per le acque sotterranee, diagrammi di Piper e caratterizzazione isotopica per le acque sotterranee). Qualora non sia possibile stabilire, su base statistica, questa "confrontabilità" e/o in mancanza di informazioni circa la qualità delle indagini (campionamento e attività di laboratorio) saranno privilegiati i set di dati validati dall'ente preposto.

Per le acque sotterranee potrà anche essere valutato il bilancio ionico condotto sulle specie ioniche maggiori (solitamente K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-)²⁵. Ordinariamente si ritiene accettabile uno scarto del bilanciamento ionico inferiore al 10% (Appelo e Postma 1993 per il 5% e BRIDGE per il 10%). I dati ritenuti poco affidabili sono eliminati dal DB.

Trattamento dei valori minori di LOD o LOQ

Le concentrazioni di alcuni parametri possono risultare inferiori al limite di rilevabilità (Limit of Detection, LOD) o di quantificazione (Limit of Quantification, LOQ) del metodo analitico con il quale sono stati analizzati. I metodi con cui si trattano queste osservazioni sono funzione del tipo di distribuzione che caratterizza la popolazione, della percentuale con cui essi si registrano nel data set, e della variabilità dei limiti di rilevabilità associati ai dati. In prima istanza si ritiene opportuno associare alle osservazioni <LOD o <LOQ un valore di concentrazione pari a metà del corrispondente limite ($\frac{1}{2}$ LOD, $\frac{1}{2}$ LOQ). Ai fini pratici si ricorda che:

- i) i LOD sono comunemente inferiori di 10 volte le CSC ed i valori di LOQ sono circa pari a 3 volte LOD
- ii) le modalità di trattamento dei valori <LOQ, <LOD incidono sulla "coda" sinistra della distribuzione (valori bassi), mentre la determinazione dei descrittori del fondo interessa sostanzialmente la parte destra della distribuzione.

Pertanto, soprattutto quando il numero dei valori <LOQ, <LOD è limitato (es. 15% del data set) i criteri di sostituzione con valori di LOD, $\frac{1}{2}$ LOD o pari a 0 è solitamente influente ai fini del risultato finale dello studio (Si veda sezione B2 dell'Allegato B).

-
- le amministrazioni competenti valuteranno se esistono gli estremi (i.e. se esiste un responsabile dell'evento di superamento) per dare seguito alle prescrizioni del c.2 del medesimo articolo.

²⁴ Per le acque sotterranee il bilancio dei composti ionici principali (Na, K, Ca, Mn, HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-) espressi come meq/l può fornire informazioni significative sulla bontà dei dati.

²⁵ Bilancio ionico $D\% = \frac{\sum a_{cat} - \sum a_{an}}{\sum a_{cat} + \sum a_{an}} \times 100$, dove $\sum a_{cat}$ e $\sum a_{an}$ sono rispettivamente la somma delle

concentrazioni dei cationi (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) e degli anioni (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-) espresse in microeq/l.

Individuazione dei fattori che controllano la distribuzione dei parametri in studio (Box A5)

Qualora un parametro di cui si vuole determinare il VF mostri evidenti correlazioni con le caratteristiche litologiche dei terreni o con le caratteristiche chimico fisiche delle acque campionate, o ancora con la profondità di campionamento o con l'uso del suolo, sarà opportuno suddividere le osservazioni inerenti quel parametro in dataset distinti da elaborare separatamente e all'interno dei quali dette caratteristiche siano sostanzialmente omogenee. Nelle situazioni più complesse, e se il set di dati ha una certa consistenza, si possono adottare metodi di statistica multivariata (cluster analysis, analisi in componenti principali, ecc.).

Con particolare riferimento alle acque di falda potranno essere distinti ed elaborati separatamente i dati afferenti a facies idrochimiche ossidanti da quelli afferenti a facies riducenti, riconosciute sulla base delle misure condotte in campo del potenziale redox e dell'ossigeno disciolto, soprattutto nel caso della determinazione di VF di elementi redox-sensibili (es. As, Mn, Fe).

Analogamente possono essere separati set di dati ascrivibili a facies idrochimiche distinte, sulla base della chimismo principale: (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-), da rappresentare tramite diagrammi di Piper o similari), della salinità o altri parametri da valutare in base al modello concettuale.

Aggiornamento del MC (Box A6)

L'individuazione dei fattori che controllano la distribuzione dei parametri in studio e le successive elaborazioni dei dati anche su base statistica, potranno ulteriormente affinare le conoscenze sul sistema in esame con particolare riferimento ai fattori che presiedono alla distribuzione, nel tempo e nello spazio dei parametri di interesse. In tale evenienza sarà opportuno procedere all'aggiornamento del modello concettuale.

Organizzazione del DB (Box A7)

Raccolta dei dati inerenti i parametri di interesse

La complessità di un sistema ambientale, e di conseguenza del modello concettuale che lo rappresenta, è tale che maggiore è il numero di informazioni disponibili, maggiore è la possibilità di identificare e, nei limiti del possibile, quantificare le sorgenti e i processi che presiedono alla distribuzione dei parametri di interesse del sistema in esame. Per tali motivi il database deve essere considerato una specie di interfaccia numerica del modello concettuale e dovrà essere organizzato in modo tale da poter elaborare tutte le relazioni fra le variabili acquisite. I parametri utili da includere nel DB per una elaborazione ragionata e completa dei dati includono:

- Anagrafica della stazione di campionamento:
- Condizioni di campionamento
- Dati chimico-fisici
- Parametri di interesse
- Composti indicatori di contaminazione antropica
- Uno o più codici identificativi di specifici dataset (es. litologia, facies idrochimica, profondità, uso suolo, ecc.)

Ulteriori dettagli sono riportati nell'Allegato A, relativo alla caratterizzazione delle matrici ambientali.

A seguito della fase di analisi e di trattamento dei dati (vedi paragrafi successivi) alcune osservazioni potranno essere eliminate e potranno essere suddivise in funzione delle popolazioni di cui sono considerate rappresentative. Il DB assumerà la sua forma definitiva sulla quale saranno determinati i descrittori del fondo. In quanto interfaccia numerica di un modello fisico di un oggetto tridimensionale, soprattutto se si intende pervenire ad un descrittore del fondo di tipo geostatistico, il DB sarà preferibilmente integrato da un sistema GIS²⁶.

²⁶ Per la realizzazione di un database preliminare di dati ambientali da integrare poi in un GIS, è consigliabile ordinare i dati in un foglio elettronico con parametri in colonna e stazioni di misura/campionamento in riga, ripetute tante volte quante sono le date di campionamento o di misura. Una struttura semplice di questo tipo, che non ricorra a caselle unite o altre formattazioni particolari offerte sempre più spesso dai fogli elettronici, permette poi l'importazione quasi immediata dei dati in un GIS o comunque l'elaborazione dei dati in altri applicativi, ad esempio quelli statistici.

Valutazione della numerosità campionaria, completezza ed affidabilità del set di dati (Box A8)

A seguito della fase di selezione dei dati e della eventuale applicazione dei criteri di esclusione, si dovrà valutare se le informazioni territoriali (e precipuamente l'assetto pedologico/geologico/ idrogeologico) e i dati numerici inerenti il parametro/i per i quali si voglia determinare i valori di fondo siano adeguati per definire un modello concettuale robusto (i.e. senza lacune) e in quale misura le elaborazioni successive possano produrre una stima sufficientemente e statisticamente rappresentativa del fondo.

L'indicazione del numero minimo di osservazioni su cui basare la procedura per la determinazione del fondo dipende dalle condizioni al contorno, quali ad es. l'estensione dell'area di indagine, la complessità dell'assetto geologico/idrogeologico, il tipo di distribuzione dei valori, e dal livello di accettabilità dell'errore definito a priori dal decisore. In linea di massima il numero di osservazioni necessario a garantire la significatività statistica del valore determinato è compreso fra 10 e 30 (APAT-ISS, 2006).

Nel caso si voglia implementare un modello di distribuzione spaziale, il numero dei record dipenderà dal grado di autocorrelazione spaziale del parametro in studio e dall'estensione dell'area, comunque difficilmente esso potrà essere inferiore a 30 osservazioni. E' evidente che per l'elaborazione statistica e ai fini della completezza del set di dati disponibili un maggior numero di osservazioni aumenta l'affidabilità del valore determinato; è tuttavia opportuno ribadire che in funzione degli obiettivi e delle caratteristiche territoriali, la numerosità campionaria e la completezza del set dei dati disponibili dovrà essere valutata con un certo grado di tolleranza.

Qualora queste considerazioni indichino l'opportunità di acquisire ulteriori informazioni o aumentare la numerosità campionaria, si procederà con una fase più approfondita di ricerca di informazioni / dati preesistenti, oppure si pianificherà una campagna integrativa di campionamento ed analisi delle matrici di interesse. Talvolta, con particolare riferimento alle acque sotterranee, queste campagne hanno lo scopo di stimare le oscillazioni stagionali delle concentrazioni di interesse e/o di verificare il modello concettuale in diverse condizioni stagionali.

4.1.2 Analisi dei dati

L'analisi e il trattamento dei dati contenuti nel DB, è un processo fondamentale per la determinazione dei VF. Determinare il "valore di fondo" di un dato parametro significa attribuire ad esso un valore (o, in termini più generali, associare ad esso un descrittore) che esprima la variabilità massima di quel parametro in relazione all'"oggetto" che si intende rappresentare²⁷, all'area di indagine e, eventualmente, ad una finestra temporale.

Dopo una prima definizione del modello concettuale, in questa fase sono i dati che "parlano"; essi potranno suggerire modifiche al MC e, entro certi limiti, anche alle finalità dello studio e alla gestione dei risultati.

I dati sono sottoposti ad una serie di passaggi che consentono, in funzione dello scenario reale, di eliminare osservazioni non considerate rappresentative, ovvero di raggruppare in diversi sottogruppi considerati rappresentativi di più popolazioni. Nelle operazioni di pulizia si elimineranno quei record che non soddisfano determinati requisiti, ad es. perché ritenuti veri outlier, perché non caratterizzanti la popolazione oggetto dello studio, perché manifestano evidenti indizi di contaminazione antropica "puntuale" ecc.

In generale ogni test o procedura statistica richiede determinati assunti circa la natura dei dati da trattare. Molti di questi assunti sono una naturale conseguenza del requisito che i dati siano *indipendenti e identicamente distribuiti*:²⁸.

Queste caratteristiche sono garantite dal campionamento casuale di una popolazione singola, fissa e stazionaria (cioè che non mostra trend nel tempo e nello spazio)²⁹. Tale campione statistico in termini pratici

²⁷ Ad esempio per la determinazione dei VF dei terreni si può stabilire di assegnare un solo valore (o di associare un solo descrittore) al parametro per tutta l'area di studio, oppure di determinare più valori in funzione delle litologie principali o delle unità fisiografiche. Analogamente per le acque sotterranee si può stabilire di assegnare un solo VF per tutta l'area di indagine, oppure diversi valori in funzione delle facies idrochimiche, della profondità, della stagione. E' evidente che tali scelte dipendono dagli obiettivi dello studio, dal numero delle osservazioni disponibili, e dalla variabilità contenuta all'interno di ogni sottogruppo. Se due litologie A e B mostrano di non esercitare un significativo controllo sulla distribuzione del parametro di interesse, oppure la stagionalità non controlla in modo significativo la variazione di concentrazione di un parametro nelle acque sotterranee sarà sufficiente riferirsi ad un solo VF.

²⁸ *indipendenti e identicamente distribuiti (i.i.d.)*: quando la conoscenza del valore di una misura non modifica la probabilità di ottenere qualsiasi altra misura tratta dalla popolazione e quando le osservazioni hanno tutte la stessa distribuzione di probabilità.

è difficilmente realizzabile. Nel campo ambientale infatti, le variabili studiate mostrano solitamente delle caratteristiche di autocorrelazione (cioè misure prelevate in punti vicini, nel tempo e nello spazio, tendono ad essere più simili rispetto a misure prelevate a maggiori distanze, di tempo o di spazio), che inficiano gli assunti di indipendenza e di identica distribuzione.

Al fine di ricondurre le osservazioni che compongono il campione statistico nelle condizioni di indipendenza e di distribuzione identica, e più in generale di rappresentatività di una popolazione specifica, particolare attenzione andrà posta:

- nella gestione dei potenziali outlier, ovvero di quei valori ritenuti dai test statistici “anormalmente” elevati, per i quali però il MC o le meta-informazioni non individuano a priori situazioni di criticità;
- nell’individuazione di gruppi o sottogruppi che siano rappresentativi di altrettante popolazioni o sub popolazioni afferenti a specifici fattori di controllo individuati nel modello concettuale. In tal caso si procederà, se necessario, a calcolare un valore rappresentativo per ogni sub popolazione distinta (es. falda superficiale, acque termali);
- nella verifica della stazionarietà temporale e spaziale. Questa verifica è strettamente connessa al punto precedente, laddove i fattori di controllo che determinano la distribuzione di un parametro agiscono su scala spaziale e/o temporale.

In termini pratici la “raffinazione” dei dati disponibili prima di procedere alla determinazione dei VF è guidata:

- dalle conoscenze a priori del territorio (il modello concettuale), applicando ad esempio criteri pedologici/geologici (le osservazioni sono suddivise in funzione delle caratteristiche pedologiche/geologiche dei punti campionati), geochimici (i campioni sono raggruppati secondo le facies idrochimiche delle acque campionate, evidenziate ad es. dal diagramma di Piper) geografici/fisiografici (i campioni sono suddivisi in funzione dell'area od unità fisiografica es. area montuosa, pedemontana, fascia costiera) o elementi di analisi riferiti ai singoli corpi acquiferi (superficiale libero, profondo e confinato) di provenienza;
- dall’applicazione di tecniche statistiche (i campioni sono raggruppati in funzione della distribuzione della popolazione evidenziata ad esempio da una curva bimodale o da una distribuzione di frequenza cumulata, analisi multivariata, ecc.) che permettono, *a posteriori* di individuare e separare le osservazioni afferenti a diverse popolazioni, a loro volta genericamente legate da diversi sorgenti/fattori di controllo. In sostanza si procede a suddividere le osservazioni in modo tale che, all’interno di ogni suddivisione, sia rispettata la condizioni di “indipendenza” (e conseguentemente all’interno di ogni gruppo ci si aspetta una distribuzione normale, o riconducibile alla normalità della variabile di interesse.)
- dall’analisi spaziale e temporale dei dati; in questo caso i dati sono analizzati in riferimento alla loro “collocazione” nello spazio e nel tempo. Gli strumenti sono costituiti dalla analisi geostatistica e dall’analisi dei trend temporali.³⁰

Lo sviluppo di questa fase di “raffinazione” è determinante: in base agli esiti può essere riformulato parzialmente o totalmente il MC e i risultati costituiscono l’input per la fase successiva, nella quale sono determinati numericamente i VF.

Indicativamente l’analisi dei dati affronterà i seguenti punti, non necessariamente tutti³¹ o nello stesso ordine qui di seguito proposto:

1. Trattamento dei dati distribuiti nel tempo

²⁹ Esempio (teorico) di questa condizione sono le osservazioni del parametro As nel top soil riferite tutte allo stesso tipo di suolo/roccia madre, con lo stesso utilizzo/impatto antropico, prelevate ad una distanza una dall’altra maggiore del lag individuato dal variogramma e per le quali non si evince un trend spaziale nell’area di indagine. Viceversa il caso della distribuzione del parametro As nelle acque sotterranee che in una data area mostrano indizi di mixing fra la falda superficiale e acque con indizi termali delinea una situazione di sovrapposizione di due popolazioni (acque superficiali e acque termali profonde) e di distribuzione spaziale caratterizzata da trend spaziali. In questa condizione i dati difetteranno dei requisiti di indipendenza ed identica distribuzione.

³⁰ Dal punto di vista delle tecniche utilizzate l’analisi temporale può essere assimilata ad una analisi spaziale ad una dimensione

³¹ Ad esempio in caso di un numero di osservazioni piuttosto scarso o distribuite in maniera poco omogenea (es. osservazioni clusterizzate) l’analisi geostatistica risulterebbe poco efficace.

-
2. Riconoscimento e gestione degli outlier
 3. Individuazione di più popolazioni
 4. Analisi della distribuzione di frequenza della/delle popolazioni riconosciute
 5. Analisi spaziale

Trattamento dei dati distribuiti nel tempo (Box A9)

Nel caso in cui i dati a disposizione mostrino una consistente dimensione temporale, legata all'attività di monitoraggio e comunque quando si sta procedendo alla determinazione dei VFN per i CIS, ai sensi dell'allegato 1 del TUA si rimanda alla procedura proposta in Figura 15 (par. 4.2).

In alternativa, nei contesti di determinazione dei valori di fondo per i siti contaminati, per TRS e il contesto di inquinamento diffuso, il valore rappresentativo delle SC caratterizzate da eventuali serie storiche sarà costituito dalla mediana. Sui valori della mediana e sui valori delle singole osservazioni saranno effettuate le operazioni descritte nelle sezioni seguenti.

Riconoscimento e gestione degli outlier (Box A10)

Gli outlier sono quei valori che, in un insieme di osservazioni, risultano anomali e aberranti; si tratta cioè di valori "chiaramente" distanti dalle altre osservazioni disponibili. Il problema principale è riconoscere la natura degli outlier, ovvero capire se essi afferiscono al fenomeno in studio cioè alla popolazione di osservazioni rappresentative del fondo oppure siano "geneticamente" legati ad altri fenomeni o contesti.

E' evidente quindi che la definizione degli outlier è anche funzione della definizione del fenomeno in esame. Nel caso del fondo naturale, ad esempio, gli elevati valori associati alla contaminazione antropica, sono certamente al di fuori dell'obiettivo dello studio; viceversa valori associati ad es. ad aree ad elevata mineralizzazione potrebbero essere considerati anch'essi rappresentativi del fondo naturale, sia esso riferito al suolo o alle acque sotterranee e quindi essere inclusi nel dataset in base al quale si valuteranno i descrittori del fondo. Questi valori estremi, spesso presenti nei dati di tipo ambientale, sono evidenziati graficamente o attraverso specifici test statistici che definiscono dei "potenziali outlier", riconoscono cioè che detti valori sono significativamente (dal punto di vista statistico) diversi dagli altri valori. Per le acque sotterranee la facies idrochimica può costituire un elemento essenziale ai fini della comprensione di eventuali outlier (Allegato A 3).

In linea di principio, qualora non esistano ragioni oggettive per escludere i *potenziali outlier* dal trattamento per la determinazione dei VF, essi e non devono essere rimossi dal dataset (OSWER 9285.6-10, EPA 2002), tanto più se i dati sono stati validati dall'ente di controllo.

La rimozione o meno dei potenziali outlier deve essere valutata con attenzione in quanto essa può condurre, specie se il numero dei potenziali outlier è relativamente alto, ad una visione errata del data set (EPA 2000b, QA/G-9) e conseguentemente ad una determinazione dei VF non rappresentativa del fondo. In alcuni casi la mancata rimozione dei potenziali outlier potrebbe comportare dei VF maggiori di quelli "reali" e quindi risolversi in una scarsa cautela in fase di gestione dei risultati (es. nel confronto fra VF e matrici potenzialmente contaminate). A livello operativo si propone il seguente schema (ulteriori dettagli nell'Allegato B 4):

1. Individuazione dei potenziali outlier attraverso gli opportuni metodi grafici o statistici.
2. Studio specifico (anche uno ad uno) degli outlier identificati nella fase 1, finalizzato alla scelta del loro trattamento.
3. In base ai risultati del punto 2 e agli obiettivi dello studio si potrà palesare l'opportunità di escludere tutti, alcuni o nessuno dei potenziali outlier dal trattamento successivo.
4. Nel caso l'esclusione di qualche (o tutti gli) outlier non sia sostenuta da chiari elementi scientifici (ovvero sia dettata da un generale principio di cautela, o per gestire meglio l'elaborazione statistica dei dati) si potranno considerare entrambi i data set (quello completo e quello privato degli outlier) ai fini della valutazione dell'influenza dei valori anomali sul risultato finale (i descrittori statistici del fondo) e sulla conseguente gestione del risultato.

In ogni caso l'intero procedimento di gestione degli outlier statistici deve essere opportunamente descritto riportando i passaggi svolti e le motivazioni delle scelte effettuate.

Qualora il numero dei potenziali outlier sia significativo, ovvero si ritenga che essi siano rappresentativi di fenomeni di "incertae sedis" rispetto al contesto in studio (es. elevati tenori di metalli in acque sotterranee con indizi di termalismo) tali potenziali outlier potrebbero configurarsi come rappresentativi di una

popolazione diversa rispetto a quella rappresentata dai valori “normali”. In sostanza il problema dell’identificazione degli outlier statistici diventerebbe contiguo al problema del riconoscimento, nell’insieme delle osservazioni del database, di più popolazioni, soprattutto quando gli outlier sono numerosi o sembrano “organizzati” (es. nel caso di distribuzioni bimodali).

Valutazione della presenza di popolazioni multiple (Box A11)

Sulla stessa porzione di territorio indagato possono insistere diversi fenomeni, sia naturali che antropici, che incidendo su una data variabile, sono causa di una distribuzione complessa derivata dalla “sovrapposizione” di due o più popolazioni con diverse caratteristiche statistiche (es. media, deviazione standard, tipo di distribuzione). Lo scopo di questa fase di analisi è quello di verificare se dal campione statistico sono “separabili” due o più subset di osservazioni che possano essere considerati rappresentativi di altrettante popolazioni a loro volta geneticamente legate a fenomeni o processi di controllo agenti sulla porzione di territorio indagato (es. popolazione dei valori di Cr legata alla litologia “A”, popolazione dei valori di As, appartenenti all’unità fisiografica “B”, popolazione dei VF legata alle acque sotterranee con $T > 30^{\circ}\text{C}$).

Anche i metodi di analisi multivariata possono fornire un contributo significativo per la definizione del modello concettuale e riconoscimento di popolazioni con specifiche caratteristiche. In particolare, avendo a disposizione un insieme di dati costituito da n campioni (ad esempio pozzi di monitoraggio, campioni di suolo), ciascuno descritto da p variabili (ad esempio parametri chimici), può risultare particolarmente utile condurre un’analisi multivariata dei dati. L’applicazione di tale campo della statistica permette l’estrazione di informazioni relative ai parametri statistici di ogni variabile, alle correlazioni tra le variabili, alla presenza di eventuali dati anomali ed altro ancora. L’analisi delle componenti principali è uno dei metodi principali per esplorare i dati relativi a sistemi multivariati; essa è finalizzata ad ottenere la semplificazione dei dati di origine, riducendo il numero di variabili originarie (rappresentanti altrettante caratteristiche del fenomeno analizzato). I metodi di analisi di cluster permettono di valutare la similarità (o dissimilarità) tra i campioni studiati e quindi l’eventuale presenza di gruppi (cluster). L’analisi di cluster è sempre accompagnata da una valutazione a giudizio esperto per la definizione di quanti e quali gruppi di dati sono presenti. Se questi gruppi risultano ragionevolmente robusti i campioni relativi a ciascun gruppo vengono assimilati a classi rappresentative di popolazioni differenti. Una volta assegnati i campioni ad una classe, i metodi di classificazione consentono di costruire dei modelli di classificazione, funzione delle variabili utilizzate e delle classi definite, in grado di predire l’appartenenza di un nuovo campione ad una delle classi note. I metodi multivariati “classici” difficilmente tengono in considerazione la variabilità spaziale. Ulteriori dettagli sull’individuazione delle popolazioni e sull’utilizzo della statistica multivariata sono riportati nelle sezioni B5 e B9 dell’Allegato B.

Analisi della distribuzione del dataset (Box A12)

Una volta individuato il set o il “subset” di osservazioni considerato rappresentativo della popolazione di valori legata ad un determinato contributo/fenomeno è opportuno individuare la distribuzione di probabilità che approssimi meglio l’insieme dei dati disponibili. L’individuazione del tipo di distribuzione che meglio approssima il campione di dati serve a definire i descrittori statistici più appropriati per stimare il valore del fondo. Dal tipo di distribuzione dipendono inoltre i test statistici da applicare per il confronto tra due set di dati (ad esempio il set relativo ai valori di fondo e quello relativo alle concentrazioni riscontrate in uno specifico sito).

Le caratteristiche delle distribuzioni suddette e i test da applicare per la selezione delle stesse sono descritti nel dettaglio nell’Allegato B 6.

Analisi spaziale (Box A13)

L’analisi spaziale dei dati è condotta con tecniche statistiche che comprendono anche il parametro spazio (geostatistica). L’applicazione di queste tecniche consente di affrontare problemi quali:

- variabilità di un parametro nello spazio, e quindi verifica della stazionarietà nello spazio che è un importante requisito necessario per l’applicazione di molte procedure statistiche applicate alla determinazione dei valori di fondo; l’analisi di trend nello spazio, di anisotropie e dei gradienti costituiscono inoltre un elemento per focalizzare i diversi contributi alla contaminazione (puntuale, diffusa) legata a pressione antropiche. Più in generale le tecniche geostatistiche in combinazione con

gli strumenti GIS consentono di analizzare i fattori, anche naturali, che presiedono alla variabilità spaziale;

- stima (ed incertezza associata) di un dato parametro in punti non campionati;

La distribuzione di una variabile spaziale (es. Pb nei suoli, As nelle acque) dipende da numerosi fattori di controllo che agiscono su scale spaziali diverse. Alcuni di questi fattori di controllo, (es. la litologia, distinte unità fisiografiche, facies geochemiche) sono, almeno in via teorica, identificabili *a priori* e facilmente gestibili (es. si può fare riferimento alla determinazione di un fondo relativo alla litologia A e uno alla litologia B), altri fattori possono non essere noti o comunque essere meno gestibili (es. fattori che agiscono secondo gradienti) e che comportano la non stazionarietà (anche a diverse scale) del parametro di interesse (es. il grado di interazione acqua roccia che comporta variazioni del chimismo delle acque sotterranee).

Le azioni proposte da intraprendere nel caso i dati non mostrino una stazionarietà spaziale comprendono (Figura 10):

- la suddivisione dell'area di indagine in due o più subaree all'interno delle quali sia garantita la stazionarietà;
- esclusione delle osservazioni che sulla base della distribuzione spaziale siano riconducibili a fattori di controllo non attinenti al fondo (i.e. contaminazione puntuale);
- la scelta di indicatori più complessi del fondo (es. un modello geostatistico).

L'analisi spaziale da un lato può fornire spunti per l'approfondimento del MC del sito, dall'altro, attraverso la predizione dei valori incogniti può essere utilizzata per la determinazione degli indicatori del fondo, attraverso un modello geostatistico.

Il percorso dell'analisi geostatistica è sintetizzato nel diagramma in Figura 11.

Ulteriori dettagli sulle tecniche di analisi spaziale sono riportate nella sezione B10.4 dell'Allegato B.

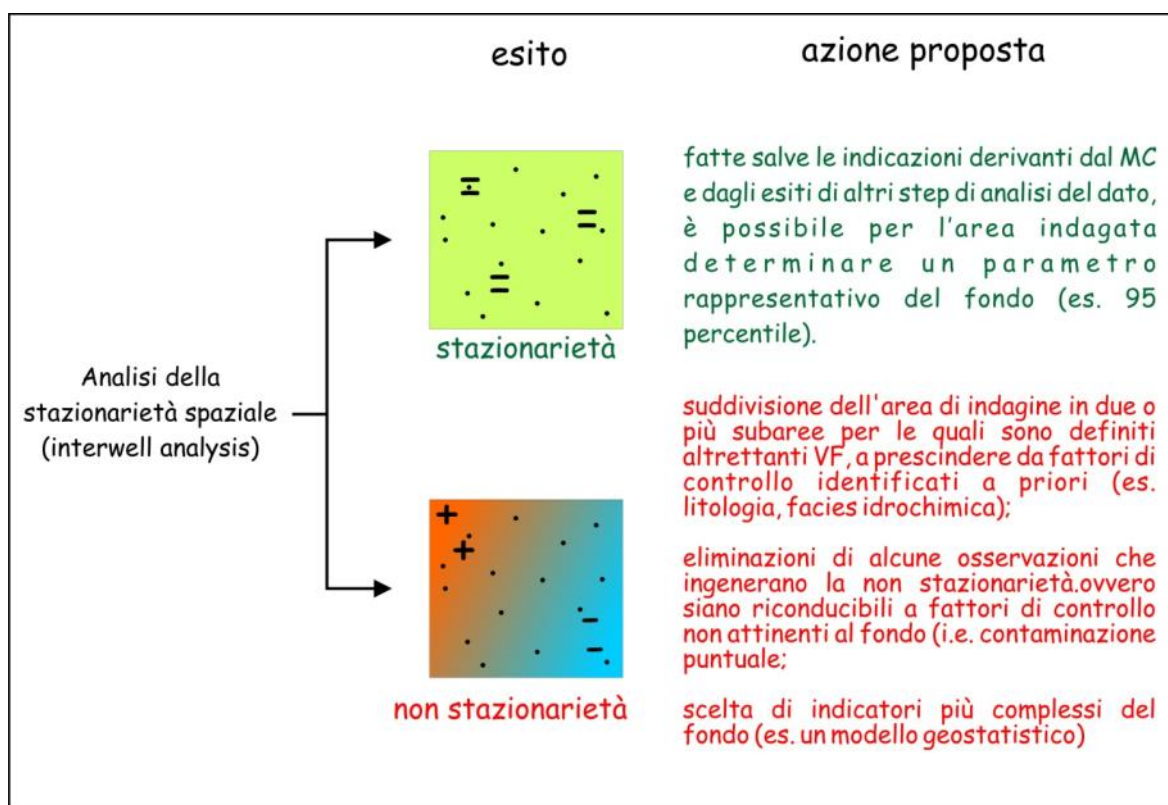


Figura 10. Azioni proposte in funzione dell'esito dell'analisi spaziale dei dati

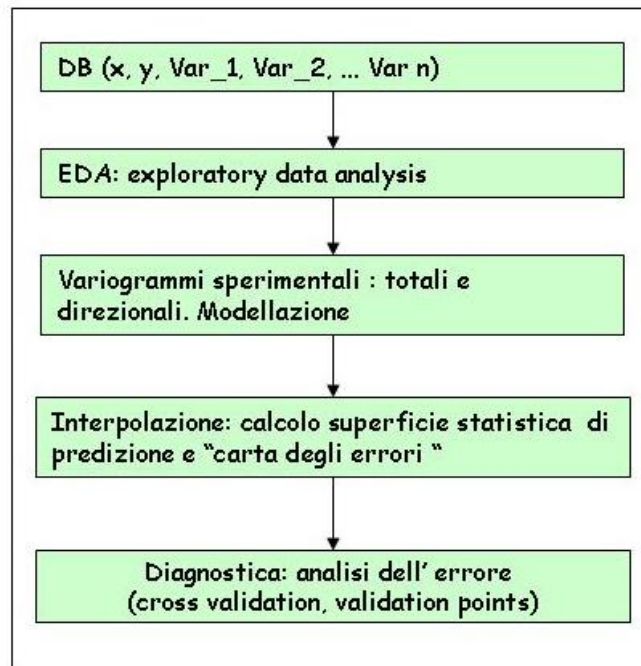


Figura 11. Procedimento per lo sviluppo del modello geostatistico. I dati contenuti nel DB, sono sottoposti all'EDA (Exploratory data analysis) che consiste analizzare, visualizzare ed evidenziare le principali caratteristiche dei dati anche attraverso grafici (es. box plot, istogrammi, scatter plot, ecc.). Attraverso la realizzazione dei variogrammi sperimentali e della successiva modellazione si esamina la dipendenza nello spazio della/e variabile/i di interesse. Gli stessi parametri ottenuti dal variogramma possono essere utilizzati come pesi da utilizzare nel processo di kriging, un metodo di interpolazione (ne esistono anche degli altri) attraverso il quale vien calcolata la superficie statistica di predizione (il modello geostatistico), cui deve essere associata l'analisi degli errori.

4.1.3 Determinazione dei valori di fondo

Come già accennato nel capitolo 2, al termine “valore di fondo”, inteso come valore numerico si può affiancare il termine più esteso di “descrittore”³² del fondo, intendendo con questo termine lo strumento che rende gestibile, in termini operativi, il risultato della modellazione della distribuzione (anche nello spazio o nel tempo) dei valori dei parametri di interesse ritenuti rappresentativi del fondo.

I “descrittori” del fondo utili per conseguire le finalità richiamate nei diversi contesti applicativi includono (Figura 12):

Valori di fondo costituiti da opportuni parametri statistici (**Box A14**).

In funzione del contesto ambientale, della quantità e della qualità dei dati, detti parametri statistici potranno interessare una copertura del 95% o del 99% del campione statistico o della popolazione parente ad esso assimilata. A titolo esemplificativo, nel caso di un nutrito numero di osservazioni che mostrano una distribuzione normale, in un contesto in cui sia ragionevolmente certa la loro origine naturale, il VF potrà essere calcolato considerando 99 percentile oppure altri parametri quali l'Upper Tolerance Limit (UTL 95%-

³² Nella normativa ambientale è utilizzato specificatamente il termine “valori di fondo”, sottintendendo nella prassi un valore numerico eventualmente da sostituire a valori tabellari (es. le CSC). Si evidenzia, d'altra parte, che nelle norme ISO 19258 il valore di fondo è definito “Caratteristiche statistiche rappresentative del fondo”. Il confronto fra due campioni statistici si basa sulle loro caratteristiche statistiche (ovvero i parametri statistici quali ad es. la media, la varianza). Analogamente nella modellazione geostatistica il risultato costituisce una “caratteristica statistica rappresentativa del fondo” in funzione dello spazio. Il valore assegnato ad ogni nodo di griglia è dato da un algoritmo di calcolo (es. inverso della distanza, kriging) che rielabora i dati reali limitrofi, configurandosi come un vero e proprio parametro statistico localizzato nello spazio.

99%)³³ o l'Upper Prediction Limit (UPL 99%). In altre circostanze potrà essere opportuno riferirsi a parametri più cautelativi, riferiti ad una copertura del 95% del campione statistico o della popolazione parente ad esso assimilata. (Si rimanda alla sezione B10.1 dell'Allegato B per dettagli).

Valori di fondo individuati con metodi grafici (**Box A15**)

La determinazione di questi VF si basa sull'individuazione di flessi o di lacune sulle curve di distribuzione di frequenza cumulata del campione statistico. Ulteriori dettagli sono riportati nella sezione B10.2 dell'Allegato B.

Parametrizzazione della distribuzione di frequenza (**Box A16**)

Qualora il campione statistico mostri una distribuzione di frequenza normale invece di calcolare un valore numerico per i VF, può essere opportuno utilizzare i parametri che descrivono la distribuzione (media e deviazione standard) per effettuare dei confronti, attraverso opportuni test, con le osservazioni derivanti dal sito/matrice di interesse.

Modello geostatistico (**Box A17**).

L'approccio geostatistico può risultare perseguibile quando il numero di osservazioni e la loro distribuzione nello spazio sono adeguati.

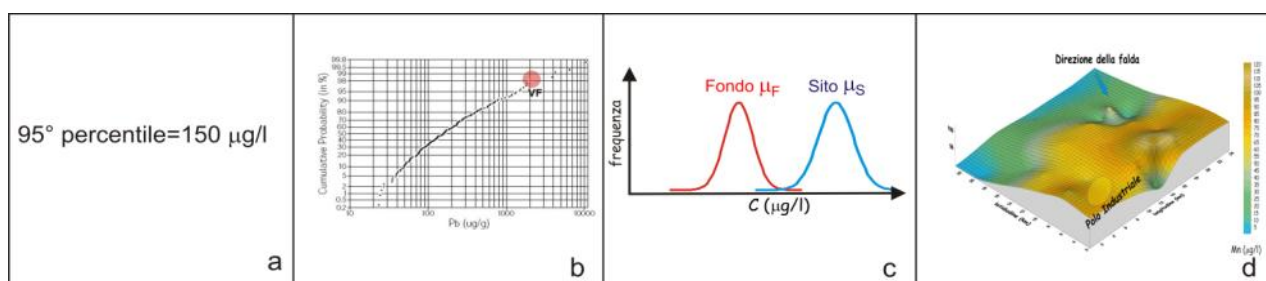


Figura 12. Visualizzazione dei descrittori del fondo: a) “valore di fondo” espresso come concentrazione (mg/kg o µg/l) derivata da un parametro statistico (es. percentile, UTL) del campione di osservazioni ritenute rappresentative del fondo; b) il “valore di fondo” identificato con metodi grafici, es. dalla distribuzione di frequenza cumulata del campione statistico si possono identificare delle discontinuità (flessi, gap) rappresentative delle “soglie” che individuano delle potenziali popolazioni parenti. E’ necessario, una volta individuate le popolazioni associate al campione, definirne anche il significato fisico in base al modello concettuale; c) Distribuzione di frequenza della popolazione derivata dal campione di osservazioni ritenute rappresentative del fondo. Rispetto ai casi precedenti questo descrittore contiene molte più informazioni, in quanto descrive la popolazione in tutto il suo range. Questa distribuzione può essere confrontata, attraverso opportuni test statistici, con quella rappresentativa del sito; d) modello geostatistico. Sulla base delle osservazioni ritenute rappresentative del fondo è ricostruita la distribuzione spaziale della variabile in esame.

E’ evidente che tutti questi “descrittori” approssimano l’entità reale del fondo, ma con diversi livelli conoscitivi. I valori numerici (VF) sono indicativi della tendenza della “coda destra”; con essi si perde tutta l’informazione circa la variabilità complessiva delle osservazioni (eg. le caratteristiche della tendenza centrale o della coda sinistra); quest’ultime informazioni sono recuperate quando il descrittore è costituito dalla curva di distribuzione delle frequenze parametrizzata. Il modello geostatistico, oltre ad esprimere l’intera variabilità del campione statistico, lega la distribuzione dei dati alla dimensione spaziale.

Gli elementi utili per la determinazione di questi “descrittori” sono riportati nella sezione B10 dell’Allegato B.

³³ UTL è il termine che definisce superiormente l’intervallo di tolleranza (Tolerance interval). In questo intervallo di tolleranza ricade, con una certa confidenza, una percentuale specificata della popolazione campionata. All’intervallo di tolleranza, e quindi all’ UTL vengono associati i due parametri:

- livello di confidenza con il quale l’intervallo raggiunge la specifica copertura. Nell’esempio, la confidenza del 95% indica il 95% di possibilità che l’intervallo contenga il “vero” parametro (es. media, p-esimo percentile) della popolazione;
- la copertura, ovvero la proporzione del campione che l’intervallo presumibilmente contiene (nell’esempio 99%).

Una volta definito il “descrittore” più opportuno dovranno essere altresì definite le modalità di confronto, se richiesto, con il sito/matrice di interesse.

4.1.4 Gestione dei risultati

I valori di fondo determinati (o, più in generale, i descrittori del fondo) sono utilizzati:

i) in sostituzione a valori di concentrazioni di riferimento (es. CSC);
ii) per il confronto con la distribuzione delle concentrazioni riscontrate nella matrice ambientale di interesse (es. suolo o sottosuolo nei siti contaminati; acque sotterranee nella determinazione di inquinamento diffuso) finalizzato a chiarirne lo stato (contaminato/non contaminato) e quindi l’operatività gestionale.

Il punto ii) può essere condotto con differenti modalità, a seconda delle finalità dello studio e delle condizioni al contorno (contesto territoriale, indipendenza dei dati a disposizione, tipologia di siti potenzialmente contaminati cui “confrontare” i valori del fondo, gestione dei risultati del confronto, ecc.).

L’esito del confronto orienterà, le decisioni inerenti la gestione del caso in esame (es. l’avvio di procedure ai sensi del titolo V della parte IV del TUA, l’utilizzo di TRS come sottoprodotto, ecc.). Richiamando le tipologie di descrittori del fondo introdotte nel paragrafo precedente, il confronto fra fondo e matrice di interesse, può, a seconda dei casi, concretizzarsi secondo lo schema di Figura 13.

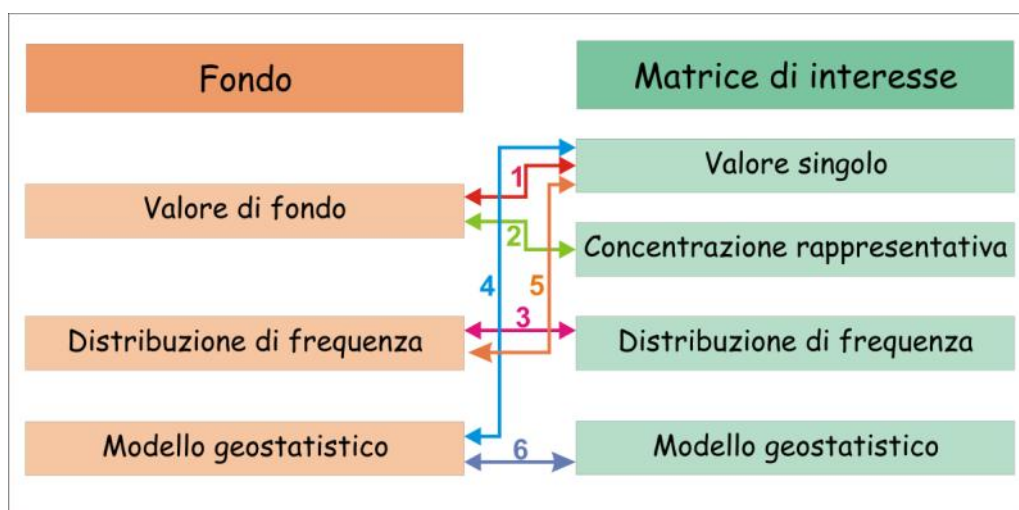


Figura 13. Il confronto fra il fondo e il sito/ matrice di interesse può essere condotto in diverse modalità in funzione della tipologia di indicatore utilizzato. Ad esempio, i VF, ottenuti da una elaborazione statistica (es. 95 percentile) o con metodi grafici possono essere confrontati con i singoli valori riscontrati nel sito/matrice di interesse (percorso 1) oppure con la concentrazione rappresentative del sito/matrice, anche essa derivata da metodi statistici (percorso 2). Confrontando il valore singolo del sito/matrice di interesse con la distribuzione di frequenza del fondo (percorso 5) si può desumere un valore di probabilità che il valore riscontrato appartenga alla popolazione del fondo.

Confronto fra i VF e i singoli valori puntuali del sito/ matrice di interesse (Box A18)

I VF individuati sia con criteri statistici (es. 95° percentile, UPL ecc.) sia con metodi grafici, sono direttamente confrontati³⁴ con i singoli valori di concentrazione misurati della matrice (o del sito) di

³⁴ Nel caso di suolo o sottosuolo, può capitare che i VF siano stati elaborati sulla base dei valori determinati sul passante 2 mm (es. campagne antecedenti il D. Lgs. 152/06, o per scelta mirata ad isolare la variabilità dovuta allo scheletro). Il confronto fra i VF calcolati rispetto al passante 2 mm e i valori di un sito/matrice calcolati sul totale secco, per i quali è noto il rapporto scheletro /matrice, può essere condotto “ricalcolando” il VF rispetto al totale secco di ciascun campione oggetto del confronto, come nell’esempio che segue.

Sia dato un VF_(2mm) pari a 53 mg/kg (determinato su base statistica considerando dei valori espressi sul passante 2mm) e n campioni del sito/matrice di interesse di cui sia nota la concentrazione riferita al totale secco VF_{tot secco} (col. b) e la % di matrice %m (col. c). Applicando la relazione $VF_{tot\ secco} = VF_{(2mm)} \cdot \%m / 100$, si ottiene il VF ricalcolato sul totale secco del campione indagato (col. d), e quindi confrontabile con il campione stesso (col. b).

interesse, anche ottenuti da campioni compositi. Con questo confronto possono essere evidenziati i punti di superamento dei VF che quindi identificano i volumi di matrice (di cui il punto campionato è ritenuto rappresentativo)³⁵. Il limite di questo approccio è che i) le concentrazioni riscontrate nei singoli punti della matrice di interesse sono assegnate a volumi la cui estensione è legata principalmente alla geometria del “supporto” di campionamento e non dalla legge spaziale di distribuzione del parametro in esame; ii) non essendo mediate da indicatori statistici, le osservazioni della matrice/sito di interesse possono configurarsi come “falsi positivi” ovvero esse possono essere interpretate erroneamente come superamenti dei VF ma in realtà compatibili con gli stessi. In questo tipo di confronto è necessario tener conto anche dell’incertezza analitica³⁶.

Confronto fra i VF e le concentrazioni rappresentative del sito/matrice di interesse (Box A18)

I VF individuati sia con criteri statistici (es. 95° percentile, UPL ecc.) sia con metodi grafici, sono confrontati con le concentrazioni rappresentative (CR) del sito di interesse³⁷. Le CR sono solitamente individuate da parametri quali media geometrica, media aritmetica, UCL95%. La determinazione delle CR richiede un numero minimo di osservazioni (es. 10) della matrice/sito di interesse. Questo tipo di confronto permette di superare in buona misura le limitazioni evidenziate al punto precedente. Ulteriori approfondimenti sono riportati nell’Allegato B

Confronto fra le distribuzioni delle popolazioni rappresentative del fondo e del sito (Box A19)

E’ un metodo comparativo che permette di evidenziare se le caratteristiche della distribuzione delle osservazioni del sito di interesse sono comparabili con quelle delle osservazioni inerenti il fondo. In tal caso non viene determinato un valore numerico del fondo ed il confronto si concretizza attraverso l’applicazione dei test statistici più idonei per il tipo di distribuzione. Ulteriori approfondimenti sono riportati nell’Allegato B.

Confronto puntuale fra i valori stimati dal modello geostatistico e i valori misurati nel sito (Box A20)

Attraverso la modellazione geostatistica, vengono stimate le concentrazioni del fondo anche all’interno del sito di interesse. Il confronto è fatto fra il valore misurato della matrice/sito di interesse e il valore stimato dal modello per quel punto, calcolato a partire dai dati inerenti il fondo. La differenza fra i due valori è virtualmente rappresentativa del contributo antropico puntuale. Questo tipo di confronto non è consigliato

a- Id campione "sito/matrice di interesse"	b- concentrazione calcolata sul totale secco	c- %matrice	d- VF ricalcolato sul totale secco del campione indagato
1	20.9	95	50.4
2	28.49	77	40.8
n	33	55	29.2

³⁵ Ad esempio è prassi molto comune, nei siti contaminati, “estendere” spazialmente il singolo valore misurato secondo la metodologia dei poligoni di Thiessen.

³⁶ Si veda il testo “L’analisi di conformità con i valori limite di legge: il ruolo dell’incertezza associata a risultati di misura” Manuali e linee guida ISPRA n. 52/2009.

³⁷ Nell’ambito dei siti contaminati si osserva che i commi 2 e 3 dell’art. 242 del TUA richiedono di accertare o meno l’avvenuto superamento delle CSC “anche per un solo parametro” senza esplicitare le modalità con cui il “sito” nel suo complesso (ovvero le osservazioni puntuali) vada confrontato coi valori limite (CSC o VF). Viceversa l’allegato 1, alla parte IV titolo V del TUA riguardo al confronto fra le CSR (che sono i valori limite stabiliti dall’AdR) e le CRS esplicita che queste ultime (fatto salvo per le contaminazioni puntuali “hot spot” che verranno trattate in maniera puntuale) siano di norma stabilite su basi statistiche. Congruentemente si ritiene corretto il metodo di considerare delle CR (derivate su basi statistiche) per il confronto con i VF, anch’essi derivati da criteri statistici. Da questo tipo di confronto saranno escluse le potenziali contaminazioni puntuali (hot spots) che verranno trattate in modo puntuale (All.2 al D. Lgs. 152/06). Riguardo alla natura degli “hot spot” non definiti nella normativa, si ritiene che essi possano essere considerati quei valori che si configurano come outlier statistici.

quando la distribuzione del parametro di interesse non mostra una continuità spaziale fra l'area da cui sono prelevate le osservazioni afferenti il fondo e il sito, oppure quando le osservazioni afferenti il fondo sono scarse. Ulteriori approfondimenti sono riportati nell'Allegato B.

Confronto fra i valori stimati dal modello geostatistico del fondo ed il modello geostatistico di tutte le osservazioni (fondo e matrice/sito di interesse) (Box A20).

In questo metodo le osservazioni (sia quelle riferibili al fondo che quelle riferite al sito) sono utilizzate unicamente per ricostruire i modelli geostatistici e non sono utilizzate direttamente nel confronto. La procedura prevede la realizzazione di due modelli geostatistici basati su due griglie identiche (come origine e come dimensioni delle maglie) relative rispettivamente ai dati del solo fondo e a tutti i dati (cioè tutte le osservazioni afferenti al fondo e alla matrice/sito di interesse concorrono per la realizzazione del modello di distribuzione spaziale). Attraverso una "sottrazione di griglia" si ottiene un modello spaziale di concentrazioni residue, ascrivibili a contributi connessi alla matrice/sito di interesse. L'applicazione di questo metodo richiede un'adeguata copertura spaziale delle osservazioni disponibili. Ulteriori approfondimenti sono riportati nell'Allegato B.

In relazione all'applicabilità dei suddetti metodi di confronto nei diversi ambiti normativi si tenga conto delle seguenti osservazioni:

Terre e rocce da scavo

Le procedure di campionamento e caratterizzazione delle TRS sono riportate negli allegati 1, 2, 4, 9 del DPR 13 giugno 2017 n. 120. Esse prevedono una caratterizzazione ambientale in fase progettuale e una in corso d'opera.

In entrambi i casi sono in genere considerati dei campioni compositi volti a fornire la rappresentatività media rispettivamente della tipologia e degli orizzonti individuati e dei cumuli/fronze di scavo. In tal caso il confronto con i VFN sarà effettuato con le modalità del caso 1 (confronto fra valore singolo del campione composito e il VFN). In maniera analoga sarà effettuato il confronto con i campioni puntuali prelevati per individuare eventuali contaminazioni ambientali. In tal caso si dovrà tener conto anche dell'incertezza analitica.

In taluni casi risulta opportuno valutare anche i VFN del sito di destinazione. Infatti qualora le concentrazioni di TRS superino le CSC (di Col A o B) e siano conformi al fondo del sito di produzione, il loro utilizzo in un sito diverso rispetto a quello di produzione sarà possibile a condizione che *"tale ultimo sito presenti valori di fondo naturale con caratteristiche analoghe in termini di sostanze e di concentrazione delle stesse per tutti i parametri oggetto di superamento nella caratterizzazione del sito di produzione"*. (Art. 11, c.2 del DPR 13 giugno 2017 n. 120)

Siti contaminati

Nell'ambito dei siti contaminati, nella fase di caratterizzazione i singoli valori puntuali della matrice ubicata nel sito di interesse sono, nella prassi, confrontati con i valori soglia costituiti dalle CSC, o in alternativa dai VF. La normativa, nel dichiarare un sito potenzialmente contaminato *"un sito nel quale uno o più valori di concentrazione delle sostanze inquinanti rilevati nelle matrici ambientali risultino superiori ai valori delle CSC"* non stabilisce in quale modo sia effettuato il confronto fra valori riscontrati nel sito e i valori di riferimento (CSC, VF). Viceversa ai fini di stabilire se un sito è contaminato o meno a seguito dell'AdR nell'Allegato 1 c'è un chiaro riferimento alla determinazione di concentrazioni rappresentative della sorgente (la matrice ambientale potenzialmente contaminata) da stabilire su basi statistiche (media aritmetica, media geometrica UCL 95% del valore medio)³⁸

Piani di gestione dell'inquinamento diffuso

Nei piani di gestione per l'inquinamento diffuso il confronto fra i valori registrati nell'area potenzialmente oggetto dell'inquinamento diffuso e i VFN sono finalizzati ad individuare l'estensione dell'area da assoggettare al piano³⁹. Saranno definite aree soggette a contaminazione diffusa tutte quelle in cui si

³⁸ Salvo contaminazioni puntuali (hot spot) che verranno trattate in modo puntuale. Nel caso in specifico per contaminazione puntuale o "hot spot" si potrebbero intendere le osservazioni che si configurano come outlier.

³⁹ Dal punto di vista operativo ci si trova in condizioni diverse rispetto al contesto dei siti soggetti a (potenziale) contaminazione puntuale; in questi il sito è, ordinariamente, individuato a priori (es. stabilimento, area di sversamento).

riscontrano superamenti delle CSC e dei VFN non attribuibili a contaminazione puntuale ovvero siano attribuibili alla collettività indistinta. I superamenti di VFA andranno ad individuare delle aree a maggior criticità per le quali sarà necessario escludere, attraverso indagini ad hoc, o sulla base del MC, la presenza di sorgenti puntuali. Qualora sia esclusa l'occorrenza di sorgenti puntuali, anche queste aree rientreranno nei piani di gestione per l'inquinamento diffuso.

Ulteriori considerazioni sulla gestione dei descrittori del fondo

E' stata richiamata più volte, nel percorso di determinazione dei VF, l'importanza di considerare le condizioni al contorno (es. aspetti geologico – idrogeologici, uso del territorio, elementi puntuali e/o diffusi di pressione antropica), non sempre “numerabili” che nel loro complesso costituiscono il modello concettuale. Analogamente si ritiene che gli stessi criteri debbano essere utilizzati nella fase di gestione degli indicatori del fondo. In tal senso situazioni particolari dovrebbero richiedere una “flessibilità ragionata” per interpretare al meglio il vero significato dei valori riscontrati in campo. La Figura 14, a mero titolo esemplificativo evidenzia questo concetto. L'opportunità di adottare dei criteri più flessibili in fase di gestione del VF dovrebbe essere sempre proposta, valutata e condivisa dall'ente di controllo ambientale competente, in considerazione della posizione *super partes* e della conoscenza del territorio.

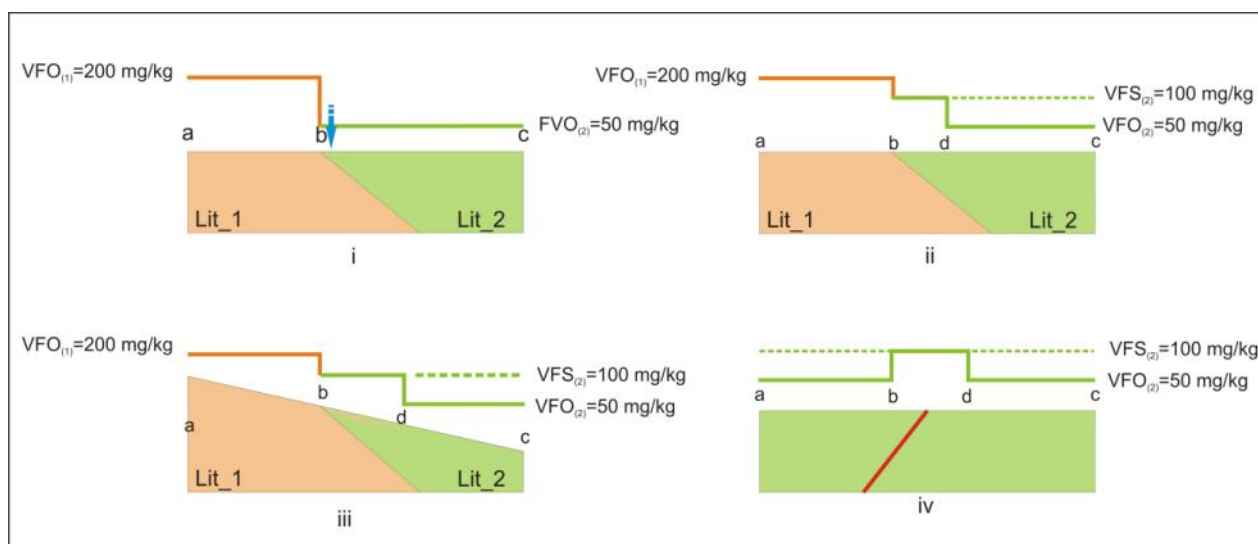


Figura 14. In determinati contesti geologici, può risultare opportuno gestire gli indicatori di fondo con una “flessibilità ragionata”. Nello schema i) è descritto un limite fra due litologie aventi dei valori di fondo “ordinari” $VFO_1 \gg VFO_2$. In una gestione “rigida, una osservazione afferente alla litologia Lit_2 (freccia blu) prossima al punto b con $C > VFO_2$ risulterebbe non riconducibile al fondo. In realtà limiti di rappresentazione cartografica, legati anche alla scala del supporto su cui vengono proiettati i dati, o i normali fenomeni di trasporto esogeni (es. schema iii), rendono plausibile che lungo il limite litologico ci siano fenomeni di “mixing” fra i litotipi Lit_1 e Lit_2. In tali situazioni si possono gestire eventuali valori anomali in prossimità del contatto considerando dei VF basati su indicatori statistici meno restrittivi (VFS “valori di fondo superiori”, nello schema ii) quali ad esempio il 99 percentile invece di un 95 percentile, ovvero adottando il fondo VF1 della litologia adiacente Lit_1. Analoghe considerazioni in condizioni di arricchimento sito specifico legato a mineralizzazioni note in letteratura o ipotizzabili in base al contesto geologico-strutturale (schema iv, rappresentato da un elemento tettonico, si veda anche la sezione C11 dell’Allegato C).

4.2 Determinazione dei VFN nell’ambito della protezione dei CIS dall’inquinamento e dal deterioramento

Il procedimento per la determinazione dei VF da applicarsi nell’ambito della protezione dei corpi idrici sotterranei dall’inquinamento e dal deterioramento (parte III del TUA) è schematizzato nella Figura 15 (Schema B). I VF richiamati dalla parte III del TUA, sono legati a motivi idrogeologici naturali; pertanto si assume che la presente procedura si riferisca ai VFN, interessando quasi unicamente⁴⁰ le sostanze inorganiche naturalmente presenti nelle acque sotterranee ed escludendo le sostanze di origine antropica.

⁴⁰Si veda anche la nota 11.

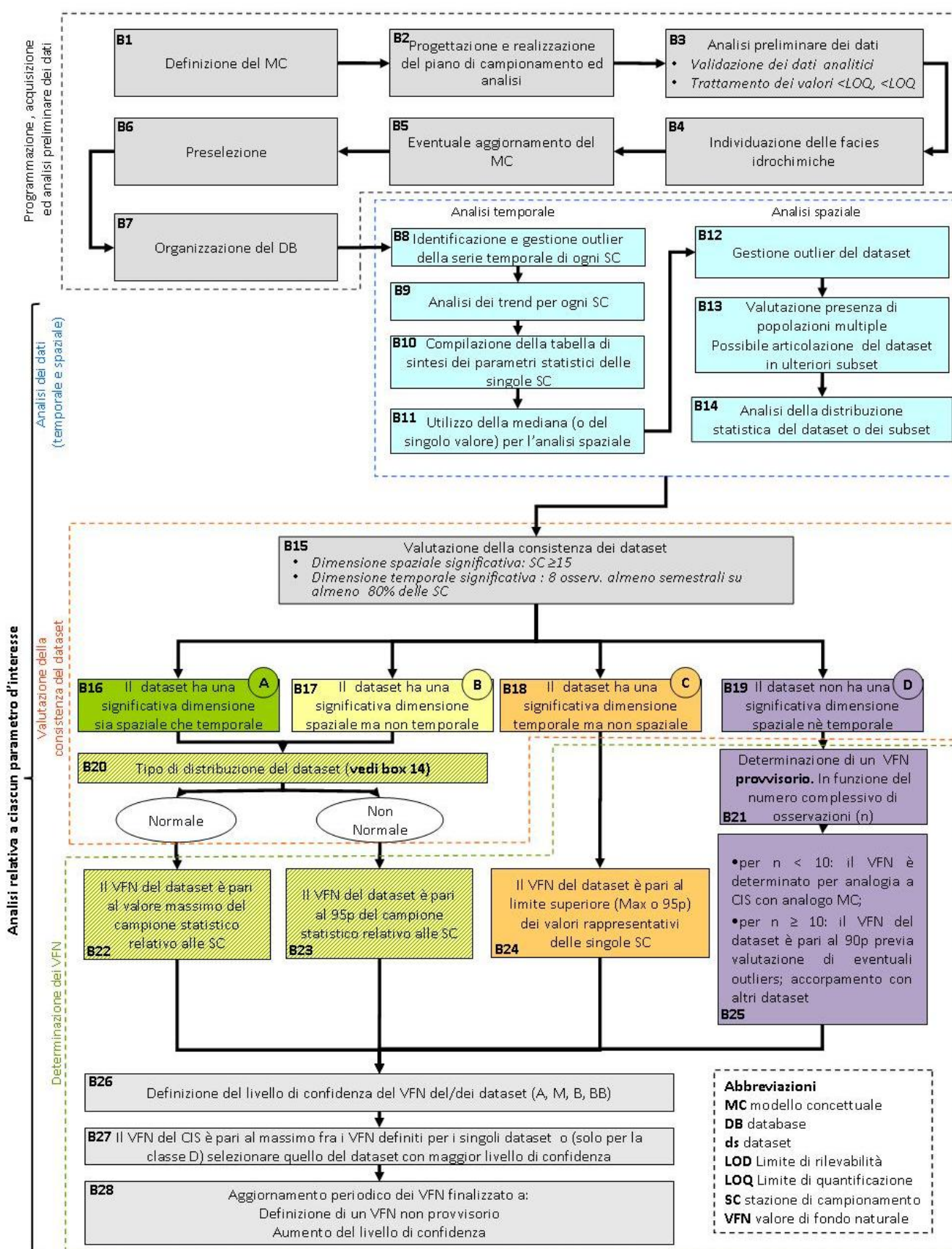


Figura 15. Schema B. Procedura da applicare per la determinazione dei VFN nell'ambito della protezione dei corpi idrici sotterranei dall'inquinamento e dal deterioramento (parte III del TUA).

4.2.1 Programmazione, acquisizione ed analisi preliminare dei dati

Definizione del modello concettuale (Box B1)

I contenuti del MC utile per la determinazione dei VFN per i CIS sono analoghi a quelli descritti nella sezione 4.1.1 (Box A2) cui si rimanda.

Progettazione e realizzazione del piano di campionamento ed analisi (Box B2)

Il piano di campionamento è progettato sulla base del MC; esso prevede:

- l'individuazione delle stazioni di campionamento (pozzi/piezometri, sorgenti) ubicate in zone idonee e con caratteristiche adeguate alla caratterizzazione del sistema in studio. Qualora fosse necessario realizzare nuovi punti, la loro ubicazione e modalità costruttive (es. profondità, posizionamento dei filtri) saranno anch'esse guidate dal modello concettuale;
- eventuali ulteriori campagne di monitoraggio delle stazioni di campionamento precedentemente individuate, finalizzate ad individuare la variabilità legata alle naturali oscillazioni temporali naturali.
- l'eventuale prelievo di campioni replicati, di "campioni ciechi", di bianco di campo al fine di verificare l'affidabilità delle procedure di campionamento, conservazione ed analisi del campione.

Procedure di campionamento. Per rispettare i criteri di rappresentatività e riproducibilità dei dati prodotti le analisi chimiche devono essere effettuate sul campione filtrato (possibilmente in campo). Qualora le indagini ex novo vadano ad integrare un set di dati sui quali non è stata eseguita la filtrazione del campione, si potrà valutare di eseguire le analisi sia sul filtrato sia sul tal quale al fine di meglio interpretare i dati pregressi e di verificare l'opportunità di impiegarli per la determinazione dei VFN. Per ulteriori dettagli circa le modalità di campionamento e conservazione del campione si veda IRSA-CNR 2017.

Parametri minimi da determinare. I parametri da acquisire nelle campagne di campionamento comprendono:

- Parametri chimico-fisici: temperatura, potenziale redox, conducibilità elettrica, pH, ossigeno disciolto (da effettuarsi in campo);
- ioni maggiori: sodio, potassio, calcio, magnesio, cloruri, solfati, bicarbonati;
- potenziali indicatori di impatto antropico (es. nitrati, ione ammonio, idrocarburi) scelti in funzione delle problematiche sito-specifiche e finalizzati a verificare le condizioni inalterate del sistema;
- analiti di interesse per la determinazione dei VFN.

In funzione della complessità sito specifica potranno essere acquisite ulteriori informazioni geochemiche (es. elementi in tracce, analisi isotopiche).

Metodi analitici. Per tutti gli analiti da determinare, dovranno essere utilizzati metodi di analisi ufficiali riconosciuti a livello nazionale e/o internazionale e che tali metodi facciano riferimento alle più avanzate tecniche di impiego generale.

Analisi preliminare dei dati (Box B3)

Validazione. Nella fase di analisi preliminare è valutata l'affidabilità delle procedure di campionamento, conservazione ed analisi del campione sulla base degli esiti dei campioni replicati, o "ciechi", o di bianco di campo. Un altro criterio consiste nel valutare il bilancio ionico condotto sulle specie ioniche maggiori (solitamente K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^-)⁴¹. Ordinariamente si ritiene accettabile uno scarto del bilanciamento ionico inferiore al 10% (Appelo and Postma (1993) per il 5% e BRIDGE (2009) per il 10%). I dati ritenuti poco affidabili sono eliminati dal DB.

⁴¹Si veda anche la nota 24.

Trattamento dei valori minori di LOD, LOQ.

Le concentrazioni di alcuni parametri possono risultare inferiori al limite di quantificazione (LOQ) o al limite di rilevabilità (LOD) del metodo analitico con il quale sono stati analizzati. Il trattamento di queste osservazioni è funzione del tipo di distribuzione che caratterizza la popolazione, della percentuale con cui esse si registrano nel data set e della variabilità dei LOD e LOQ associati ai dati. In prima istanza si ritiene opportuno associare alle osservazioni <LOQ o <LOD un valore di concentrazione pari rispettivamente a $\frac{1}{2}$ LOQ e $\frac{1}{2}$ LOD.

Individuazione di facies idrochimiche (Box B4)

Qualora un parametro di cui si vuole determinare il VFN mostri evidenti correlazioni con le caratteristiche chimico fisiche delle acque campionate sarà opportuno suddividere le osservazioni inerenti quel parametro in dataset distinti da elaborare separatamente e all'interno dei quali dette caratteristiche siano sostanzialmente omogenee. Nelle situazioni più complesse, e se il set di dati ha una certa consistenza, si possono adottare metodi di statistica multivariata (cluster analysis, analisi in componenti principali, ecc.)

Pertanto, con particolare riferimento alla definizione dei VFN di elementi redox-sensibili (es. As, Mn, Fe) potranno essere distinti ed elaborati separatamente i dati afferenti a facies idrochimiche ossidanti da quelli afferenti a facies riducenti, riconosciute sulla base delle misure condotte in campo del potenziale redox e dell'ossigeno disciolto.

Analogamente possono essere separati set di dati ascrivibili a facies idrochimiche distinte, sulla base della chimismo principale: (K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , da rappresentare tramite diagrammi di Piper o similari), della salinità o altri parametri da valutare in base al modello concettuale.

Aggiornamento del modello concettuale (Box B5)

L'analisi preliminare dei dati, l'individuazione di eventuali facies idrochimiche che caratterizzano il CIS, e le successive elaborazione dei dati anche su base statistica, potranno ulteriormente affinare le conoscenze sul sistema in esame con particolare riferimento ai fattori che presiedono alla distribuzione, nel tempo e nello spazio dei parametri di interesse. In tale evenienze sarà opportuno procedere all'aggiornamento del modello concettuale.

Pre - selezione (Box B6)

Attraverso la pre-selezione sono scartati, in quanto non ritenuti rappresentativi di una situazione pre-antropica, tutti quei punti che mostrano evidenze di impatto antropico, sia per la presenza di markers (nitrati/ammoniaca, sostanze di chiara origine antropica, sostanze che derivano da processi antropici che interessano il CIS in esame, composizione isotopica, ecc.) sia per la prossimità con possibili sorgenti di contaminazione.

La valutazione dell'opportunità di escludere i dati, sia perché non ritenuti rappresentativi del sistema in esame, sia perché ritenuti di scarsa qualità, sia perché potenzialmente affetti da significativi input antropogenici, sarà basata sui seguenti criteri:

- i campioni che mostrano concentrazioni di contaminanti organici, o comunque correlabili ad attività antropica, maggiori del 75% del valore soglia previsto dal riferimento vigenti (Tabella 3 "Valori soglia da considerare per la valutazione dello stato chimico delle acque sotterranee" Allegato 1 della parte III del TUA);
- i campioni prelevati in pozzi/piezometri per i quali non è possibile, con i dati a disposizione, verificare la coerenza con il modello concettuale.

In particolare si segnala la necessità di verificare, quale principale marker di contaminazione antropica, le concentrazioni anomale di azoto nitrico o ammoniacale. In questo caso si consiglia di utilizzare i seguenti possibili valori soglia da selezionare a seconda delle peculiarità del CIS in esame (condizioni redox prevalentemente positive o negative):

- il livello di riferimento fissato nell'ambito del progetto BRIDGE, pari a 10,0 mg/L per i nitrati (espressi come NO_3^-) ed, in analogia, 0,1 mg/L per l'ammoniaca (espressa come NH_4^+);
- un limite massimo di 37,5 mg/L per i nitrati e 0,375 mg/L per l'ammoniaca, pari al 75% delle rispettive soglie per il consumo umano;
- una soglia locale individuata tramite opportune tecniche, quali ad esempio metodi grafici (istogrammi di frequenza, box plot, curve di frequenza cumulata e non), il cui valore, salvo casi specifici riconducibili a CIS con ambientazioni geochemiche peculiari, non potrà essere comunque superiore 75% delle rispettive soglie per il consumo umano.

Le difformità dai requisiti sopra enunciati, inclusa la possibilità di recuperare nel dataset i dati relativi a SC risultate affette da contaminazione antropica o difformi dal modello concettuale, dovranno essere opportunamente documentate e verificate, anche mediante l'applicazione di opportuni strumenti statistici. A fronte di un robusto MC che sostenga la totale o parziale origine naturale dei marker individuati potranno essere stabiliti nuovi livelli di riferimento sito specifici ovvero potrà essere stabilita la non idoneità, nel caso specifico, del/i marker della contaminazione sopra riportati

Organizzazione della banca dati (Box B7)

La banca dati dovrà essere organizzata in modo tale da contenere le seguenti informazioni⁴²:

- *Anagrafica della stazione di campionamento*: coordinate, tipologia punto monitoraggio (pozzo per acqua, pozzetto di monitoraggio o piezometro, sorgente), ricostruzione stratigrafica, profondità del tratto filtrato;
- *Condizioni di campionamento*: profondità di campionamento, data di campionamento, metodo di campionamento, pretrattamento del campione (ad esempio, campione tal quale o filtrato a 0,45 mm, aggiunta di reagenti e/o di preservanti), conservazione e metodi di analisi per ciascun parametro;
- *Dati chimico-fisici*: temperatura, conducibilità elettrica, pH, Eh, ossigeno disciolto, torbidità. Tali parametri permettono di valutare gli equilibri chimici a cui possono partecipare gli analiti in esame e le loro eventuali variazioni caratterizzanti il corpo idrico (es. mobilizzazione dei metalli pesanti): la torbidità, per esempio, può evidenziare, laddove non fosse esplicitamente riportato, le condizioni di campionamento (es. inadeguato spurgo del pozzo) e la presenza di solidi sospesi nel campione;
- *Parametri di interesse*: sono i composti inorganici per i quali si vogliono determinare i valori di fondo nelle acque sotterranee;
- *Composti indicatori di contaminazione antropica* (es. composti del ciclo dell'azoto, idrocarburi ecc.);
- *Facies idrochimica attribuita al campione*: è attribuita considerandole condizioni redox e/o il chimismo principale.

4.2.2 Analisi dei dati

Scopo di questa fase è quello di analizzare, per ogni parametro di interesse di cui si vuole determinare il VFN, la variabilità in termini temporali e spaziali. Il procedimento ha anche lo scopo di individuare eventuali condizioni non riconducibili a condizioni naturali, ovvero di evidenziare condizioni naturali anche molto diverse all'interno del CIS in esame che impattano sulla distribuzione spaziale del parametro considerato. Questa fase comprende le:

- analisi temporale dei dati
- analisi spaziale dei dati.

Analisi temporale dei dati

Con l'analisi temporale dei dati si intende stabilire, al netto di oscillazioni stagionali o comunque riconducibili a cause naturali, la stazionarietà/non stazionarietà dei valori osservati all'interno di ogni SC. Il riscontro di condizioni di non stazionarietà (ovvero l'identificazione di trend non correlabili ad oscillazioni naturali) da un lato rende poco robusto qualsiasi trattamento dei dati, dall'altro potrebbe rendere conto di un sistema in non-equilibrio e potenzialmente soggetto ad alterazioni indotte da pressioni antropiche. Le analisi delle serie temporali saranno condotte per ogni singola stazione di campionamento secondo le seguenti fasi:

Identificazione e gestione degli outlier (Box B8 e B12)

L'identificazione e la gestione di eventuali outlier è condotta sia per i dati temporali di una specifica SC, sia per l'analisi spaziale, cioè fra stazioni diverse. Lo sviluppo di questa fase è descritto nella sezione 4.1.2 (Box A10) e nell'Allegato B

⁴²Per la realizzazione di un database preliminare di dati ambientali da integrare poi in un GIS, è consigliabile ordinare i dati in un foglio elettronico con parametri in colonna e stazioni di misura/campionamento in riga, ripetute tante volte quante sono le date di campionamento o di misura. Una struttura semplice di questo tipo, che non ricorra a caselle unite o altre formattazioni particolari offerte sempre più spesso dai fogli elettronici, permette poi l'importazione quasi immediata dei dati in un GIS o comunque l'elaborazione dei dati in altri applicativi, ad esempio quelli statistici.

Analisi dei trend (Box B9)

Questa analisi sarà condotta per tutte le SC che mostrano una serie di almeno 8 osservazioni distribuite con frequenza regolare su almeno 2 anni.

Alcuni dei metodi più comunemente utilizzati per l'analisi dei trend comprendono:

- Diagrammi di serie temporali
- Regressione lineare
- test di Mann-Kendall e metodo di Theil-Sen per la stima della pendenza della linea di tendenza

In funzione dei risultati ottenuti, comunque interpretati alla luce del MC (ovvero di tutte le altre informazioni riferibili allo scenario esaminato)⁴³, sono proposte le seguenti azioni:

Esito	Procedura proposta
L'analisi dei trend non evidenzia, per la singola SC, trend temporali significativi nella finestra temporale osservata, ovvero essi sono riconducibili a variazioni stagionali o comunque a condizioni naturali	Per ogni SC, al netto di eventuali outlier per i quali è stata decisa l'eliminazione, saranno calcolati valori rappresentativi (tendenza centrale e limite superiore) in dipendenza della normalità o meno della distribuzione dei dati: - per distribuzioni normali: mediana e valore massimo; - per distribuzioni non normali: mediana e 95° percentile
L'analisi dei trend evidenzia, per la singola SC, trend temporali significativi nella finestra temporale osservata, non riconducibili a variazioni stagionali o comunque a condizioni naturali	Il parametro in esame in corrispondenza della SC è sospettato di essere soggetto a fattori di controllo non naturali. Si valuti, tenuto conto anche di ulteriori indizi l'opportunità di eliminare dalla valutazione dei VFN la SC. In alternativa si suggerisce individuare il valore rappresentativo per la SC limitando l'analisi ad eventuali intervalli stazionari di "basso" o di considerare un indicatore della tendenza centrale, (mediana).

Compilazione della Tabella di sintesi (Box B10)

Per ogni SC e per ogni parametro considerato, il dataset costituito dalla dimensione temporale (e.g. attività di monitoraggio) è sintetizzato in uno o più valori rappresentativi (es. mediana, 95p) che saranno utilizzati nelle fasi successive di trattamento dei dati e/o determinazione dei VFN.

Il valore rappresentativo della singola SC sarà inoltre utilizzato per le operazioni di classificazione dello stato chimico delle singole SC ai sensi del D. lgs 30/2009. In tal senso nella relazione che descrive la determinazione dei VFN è opportuno archiviare in una tabella riepilogativa (

⁴³ Particolare attenzione dovrà essere posta nella valutazione e gestione di situazioni in cui, all'interno di una SC alcuni parametri mostrano dei trend marcati, altri invece si comportano in maniera stazionaria nella finestra di tempo osservata.

Tabella III) l'esito della procedura per ogni singolo corpo idrico sotterraneo e per ciascun parametro chimico di cui si è determinato il valore di fondo. La tabella dovrà essere organizzata come di seguito riportato e dovrà contenere il dettaglio delle eventuali facies individuate per ciascun corpo idrico, le SC sottoposte alla procedura e i parametri statistici calcolati per la singola stazione.

Tabella III. Tabella riepilogativa per parametro chimico, per corpo idrico e per singola stazione di campionamento (SC)

Codice Corpo Idrico Sotterraneo		Parametro chimico			Valore di Fondo		Livello confidenza (A, M, B, BB)		Anno aggiornamento
IT18002345XX		Cromo esavalente			26		M		2017
Nome Corpo Idrico Sotterraneo		Periodo osservazioni	Numerosità campionaria n.	Minimo	Mediana	95° perc.	Massimo	Parametri preselezione e relativa soglia per ciascuna facies	
Facies Idrochimica	Stazione								
Facies A	Codice SC1	2000-2016	30	2	18.2	26.2	27	NO ₃ >10 mg/L Cloruri >1000 mg/L	
Facies A	Codice SC2	2003-2014	44	2	15.4	23.7	26		
Facies B	...	...	...						
...	...	...	...						
Facies Z	Codice SCN	...	...						

Selezione del valore rappresentativo della SC per l'analisi spaziale (Box B11)

Assumendo che le SC possono, per un dato parametro, mostrare un numero diverso di osservazioni si è ritenuto opportuno considerare quale valore rappresentativo della SC e ai soli fini dell'analisi spaziale, la mediana (o eventualmente l'unica osservazione a disposizione).

Analisi spaziale dei dati

Una volta completata l'analisi temporale per ogni parametro di interesse, le analisi spaziali o "interstazioni" condotte sui valori rappresentativi più opportuni (media o mediana a seconda della normalità o meno) hanno l'obiettivo di valutare la variabilità nello spazio del parametro stesso. Questo tipo di analisi che può comprendere tecniche geostatistiche potrà dare indicazioni circa l'opportunità di:

- suddividere il CIS in due o più sub-aree (evento che deve essere valutato anche in base al modello concettuale, all'eventuale presenza di due o più facies idrochimiche, all'evidenza di due o più popolazioni statistiche "parenti" del campione statistico);
- indagare ulteriormente (ed eventualmente escludere) i punti di osservazione che sulla base della distribuzione spaziale suggeriscano di essere riconducibili a fattori di controllo non attinenti al fondo (i.e. contaminazione puntuale, ma anche hot spots dovuti ad anomalie geochemiche o ad altre cause d'origine naturale).

L'analisi spaziale sarà condotta sui valori rappresentativi delle SC, definiti al Box B11 secondo le seguenti fasi:

Individuazione e gestione degli outlier (Box B12)

I metodi per il riconoscimento dei potenziali outlier statistici all'interno del campione rappresentativo della distribuzione spaziale del parametro e le modalità gestionali degli stessi sono descritti nella sezione 4.1.2 (Box A10) e nell'Allegato B.

Individuazione di popolazioni multiple (Box B13)

All'interno di uno stesso CIS possono insistere diversi fenomeni, sia naturali che antropici, che incidendo su una data variabile, sono causa di una distribuzione complessa derivata dalla "sovrapposizione" di due o più popolazioni con diverse caratteristiche statistiche (es. media, deviazione standard, tipo di distribuzione). Lo scopo di questa fase di analisi è quello di verificare se dal campione statistico sono "separabili" due o più subset di osservazioni che possano essere considerati rappresentativi di altrettante popolazioni a loro volta geneticamente legate a fenomeni o processi di controllo agenti sul CIS indagato. Gli strumenti comunemente utilizzati comprenderanno metodi grafici (curve di frequenza cumulata e non) sulla base dei quali procedere eventualmente con la partizione delle popolazioni individuate (es. metodo di Sinclair), metodi statistici.

Analisi della distribuzione statistica dei dati (Box 14)

Una volta individuato il set o il "subset" di osservazioni considerato rappresentativo della popolazione di valori legata ad un determinato contributo/fenomeno, è opportuno, qualora possibile, individuare una

funzione di probabilità che approssimi meglio l'insieme dei dati disponibili (es. gaussiana, log-normale). L'individuazione del tipo di distribuzione che meglio approssima il campione di dati serve a definire i descrittori statistici più appropriati per calcolare il valore del fondo. Questa operazione è comunemente condotta applicando opportuni test (Shapiro e Wilk, D'Agostino, Lilliefors) spesso condotti automaticamente da molti software dedicati (es. ProUCL 5.0 e seguenti, EPA).

4.2.3 Valutazione della consistenza del dataset (Box 15-19)

Coerentemente con i principi riportati nell'art. 1 del DM 6 luglio 2016, la determinazione dei VFN dovrà tenere conto della variabilità spaziale (laterale e verticale) e temporale (monitoraggi) delle caratteristiche idrochimiche dei CIS. Detta determinazione sarà condotta anche nei casi in cui i dati di monitoraggio siano limitati o insufficienti.

Al fine di distinguere differenti livelli di "copertura" spaziale e temporale dei dati a disposizione per un determinato CIS, da cui dipende anche il livello di affidabilità del VFN determinato, concluse le elaborazioni descritte nelle sezioni precedenti, per effetto delle possibili esclusioni e/o separazioni in diverse popolazioni si procederà alla valutazione definitiva della consistenza dei singoli datasets.

Si individuano 4 casi:

- CASO A: Numerosità campionaria adeguata a descrivere la variabilità nel tempo e nello spazio del parametro/i nelle acque del dataset in esame (box 16)
- CASO B Numerosità campionaria adeguata a descrivere la variabilità nello spazio del parametro/i nelle acque del dataset in esame, ma non nel tempo. (box 17)
- CASO C Numerosità campionaria adeguata a descrivere la variabilità nel tempo del parametro/i nelle acque del dataset in esame, ma non nello spazio (box 18)
- CASO D Numerosità campionaria inadeguata a descrivere la variabilità nel tempo e nello spazio del parametro/i nelle acque del dataset in esame (box 19)

Per numerosità campionaria adeguata a descrivere, da un punto di vista meramente statistico, la variabilità nello spazio del sistema in esame, si intende un minimo di 15 stazioni di campionamento distribuite in modo adeguato ($N \geq 15$).

Per numerosità campionaria adeguata a descrivere, da un punto di vista meramente statistico, la variabilità nel tempo del sistema in esame, si intende un minimo di 8 osservazioni distribuite con frequenza regolare su almeno 2 anni per ciascuna stazione, su almeno l'80% delle stazioni ($n \geq 8$, dove i è la i -esima stazione).

L'individuazione di questi casi incide in maniera significativa nell'attribuzione del livello di significatività al VFN determinato, anche in funzione delle caratteristiche (es. dimensioni) del CIS in esame.

4.2.4 Determinazione dei VFN

La determinazione dei VFN del CIS è effettuata in due fasi:

- la determinazione dei VFN afferenti a specifici dataset in cui sono stati suddivisi i dati relativi al CIS esaminato. A tali VFN è anche associato un livello di confidenza;
- la selezione del VFN di un dataset come rappresentativo dell'intero CIS;

Come descritto nelle sezioni precedenti, i dati afferenti al CIS in esame potranno essere suddivisi in due o più dataset, in funzione delle facies idrochimiche individuate (par.3.1.4) e/o di più popolazioni individuate con metodi statistici o grafici (par. 3.2.2). Questi dataset rappresentano gruppi di osservazioni che, in riferimento al parametro in esame, sono considerati appartenenti ad una singola popolazione per la quale può essere determinato un VFN. A seconda della classe di appartenenza del dataset i relativi VFN saranno determinati come descritto di seguito.

Determinazione dei VNF per i dataset ricadenti nei casi A e B (Box B22 e B23).

Questi tipi di dataset mostrano entrambi una adeguata dimensione spaziale. Il caso A, a differenza del B, mostra anche una adeguata copertura temporale. Ai fini della computazione dei VFN afferenti ai dataset non c'è una sostanziale differenza fra i tipi A e B, differenza che si rifletterà solo in un maggior livello di confidenza da attribuire ai VFN determinati per il tipo A (Tabella IV).

I tipi A e B sono costituiti dai N SC (con $N \geq 15$).

Per ognuna delle N SC il valore rappresentativo è dato dalla tendenza centrale (mediana o, nei casi limite, dal singolo valore disponibile per la SC) delle n osservazioni temporali relative alla singola SC

Il VFN del dataset è dato:

- dal valore massimo degli N valori rappresentativi di ciascuna SC, nel caso che gli N valori mostrino una distribuzione normale;
- dal 95p degli N valori rappresentativi delle SC, nel caso che gli N valori mostrino una distribuzione non normale (parametrica o non parametrica);

Determinazione dei VNF per i dataset ricadenti nel caso C (Box B24)

Questo tipo di dataset mostra una adeguata dimensione temporale ma una scarsa copertura spaziale. In questo caso, l'insieme dei valori rappresentativi delle SC sarà limitato alle sole stazioni con serie temporale adeguata ($n \geq 8$) che comunque costituisce almeno l'80% dell'insieme totale (dove il numero N di SC del dataset risulterà $1 \leq N < 15$)

Per ogni SC viene considerato:

- il valore massimo delle n osservazioni, se esse mostrano una distribuzione normale;
- il 95p delle n osservazioni, se esse mostrano una distribuzione non normale.

Il VFN del dataset è dato dal valore massimo dei valori rappresentativi delle SC afferenti il dataset.

Determinazione dei VNF per i dataset ricadenti nel caso D. (Box B21-B25)

Quando i dati non hanno una dimensione significativa né nel tempo né nello spazio (Caso D), il DM 6 luglio 2016 prevede che debbano essere raccolti ulteriori dati e informazioni e che nel contempo si debba procedere ad una **stima** dei valori di fondo, mediante un approccio semplificato o, se del caso, “*basandosi su risultati statistici di riferimento per il medesimo tipo di falda acquifera in altri settori per cui sussistono dati di monitoraggio sufficienti*”.

In siffatte condizioni, per i dataset che non garantiscono una adeguata numerosità campionaria (sia in senso spaziale che temporale) sarà determinato un **VFN provvisorio**.

Dato il numero di osservazioni totali disponibili $O_{tot} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^n O_{i,j}$

dove $O_{i,j}$ è la j-esima osservazione presa nell'i-esima SC:

se $O_{tot} \geq 10$;

- 90 percentile dell'insieme delle osservazioni disponibili O_{tot} derivate dal monitoraggio delle N SC che costituiscono il dataset (cioè includendo le dimensioni temporale e spaziale e previa valutazione degli outlier)
- valutare l'opportunità di riunire l'esiguo dataset con altri dataset/CIS analoghi (caratterizzati da condizioni analoghe in termini di facies geochemica, contesto idrogeologico, pressioni antropiche)
- se $O_{tot} < 10$
- per analogia con altri CIS o porzioni di CIS (caratterizzati da condizioni analoghe in termini di facies geochemica, contesto idrogeologico, pressioni antropiche).

Definizione dei livelli di confidenza (Box B26)

Il DM 6 luglio 2016 stabilisce che la determinazione dei VFN: i) “*debba tenere conto del fatto che condizioni di flusso e la chimica delle acque sotterranee presentano variazioni a livello laterale e verticale*”; ii) i VFN dovranno essere determinati anche “*in caso di dati di monitoraggio limitati*”; iii) i VFN dovranno essere determinati anche “*in caso di dati di monitoraggio insufficienti*”. Coerentemente a tali indicazioni si è ritenuto opportuno associare al VFN determinato per un CIS, o a un dataset afferente ad una porzione di CIS, anche un indice (livello di confidenza) delle dimensioni del campione statistico su cui è stata basata la determinazione del VFN anche in relazione alle caratteristiche dimensionali e tipologiche del CIS o porzione di CIS (Tabella IV).

Tabella IV. Livello di confidenza. Il livello di confidenza attribuito ad un VFN tiene conto delle caratteristiche del data set (tipo A, B, C, D,) del numero di totale di osservazioni e di SC, anche in riferimento all'estensione del CIS o della porzione di CIS rappresentata dal dataset sul quale è stato determinato il VFN e alla tipologia di acquifero (libero, confinato)

TIPO	N. totale osservazioni	N. totale SC	Estensione CIS/ porzione di CIS rappresentata dal dataset (km ²) / Tipologia acquifero							
			<10		10-70		70-700		>700	
			Libero	Confinato	Libero	Confinato	Libero	Confinato	Libero	Confinato
A		15-25	A	A	A	A	M	A	M	A
		>25	A	A	A	A	A	A	A	A
B		15-25	M	A	M	A	B	M	B	M
		>25	A	A	A	A	M	A	M	M
C	≤ 15		M	M	B	M	BB	B	BB	BB
	16-30		M	A	M	M	B	M	BB	B
	> 30		A	A	M	A	M	A	M	M
D	<10		B	B	BB	BB	BB	BB	BB	BB
	≥ 10		B	B	B	B	BB	B	BB	BB

Il livello di confidenza “tabellato” può essere modificato a seguito di informazioni /indagini complementari che comportano una maggiore robustezza.

Ad esempio l'applicazione della modellazione geochimica dell'interazione acqua roccia che conferma i risultati dell'analisi statistica, o indagini isotopiche possono comportare l'incremento di una classe (es. da B a M).

Determinazione dei VNF del CIS (Box B27)

Qualora i dati afferenti ad un CIS siano organizzati in un unico data set, è evidente che il VFN determinato per quel dataset coinciderà anche con il VFN del CIS.

Tuttavia, in base al percorso sopradescritto, può risultare che la distribuzione di un dato parametro in un singolo CIS risulti descritta da uno o più dataset. Ordinariamente, il VFN per il CIS sarà dato dal valore massimo dei VFN definiti per i singoli dataset riconosciuti all'interno del CIS. Con riferimento ai soli dataset di tipo “D” sarà selezionato il dataset con maggior livello di confidenza.

In ogni caso il VFN per un dato parametro andrà espresso con la stessa unità di misura e arrotondato con il medesimo numero di decimali del relativo valore soglia indicato nel TUA.

Aggiornamento dei VFN (Box B28)

La definizione dei livelli di confidenza, oltre che dare indicazioni sulla robustezza dei VFN determinati permette di evidenziare i CIS o le porzioni di essi (es. caratterizzati da livelli di confidenza B o BB) che richiedono un ampliamento delle osservazioni disponibili, in termini spaziali (i.e. individuazione di SC) e/o temporali (i.e. incremento dell'azione di monitoraggio). L'aggiornamento dei VFN interesserà in via prioritaria le situazioni in cui è stato definito un VFN provvisorio. In linea più generale i VFN dei CIS saranno aggiornati avendo un obiettivo finale di conseguire almeno un livello di confidenza M, conseguibile ordinariamente in pochi anni di monitoraggio su base stagionale.

5 VERSO UN “ATLANTE” ON LINE DEI VALORI DI FONDO

Fra le funzioni attribuite al sistema nazionale dalla L. 132 del 28 giugno 2016 c'è anche il “controllo delle fonti e dei fattori di inquinamento delle matrici ambientali e delle pressioni sull'ambiente derivanti da processi territoriali e da fenomeni di origine antropica o naturale, anche di carattere emergenziale, e dei relativi impatti (omissis)”.

Gli strumenti per esercitare tale controllo potrebbero includere anche la mappatura dei dati o delle attività condotte dal sistema nazionale nell'ambito della definizione dei VF o delle aree oggetto di contaminazione diffusa (SNPA, 2016). Questa funzione potrebbe essere svolta in due fasi:

- fase preliminare e “statica”: i lavori e le esperienze condotti dalle agenzie o da soggetti diversi ma comunque validati dalle agenzie, relativi al fondo naturale o alla contaminazione diffusa sono mappati e resi disponibile *on line*. L'obiettivo è quello di ottenere un quadro costantemente aggiornato della copertura, a livello nazionale, delle aree in cui le matrici ambientali suolo, sottosuolo e acque sotterranee sono ascrivibili ad un uno status qualitativo di naturalità o di “inquinamento diffuso”. In questa fase i dati non sono elaborabili
- fase “dinamica”: questa fase comporta la realizzazione di un data base a scala nazione per l'immagazzinamento dei dati di interesse geochimico finalizzati alla mappatura del fondo, della contaminazione diffusa e della contaminazione puntuale (il c.d. “Atlante” *on line*), che costituiscono delle entità intrinsecamente connesse tra loro. A differenza della prima fase i dati sono elaborabili e dovrebbero consentire l'utente di analizzare lo stato delle matrici ambientali in maniera dinamica, attraverso query o semplici metodi di rappresentazione del dato ambientale alla scala definita dall'utente.

Il punto di partenza dell'“Atlante” è costituito da progetti pilota (fra cui si cita il “Geobasi” della Regione Toscana) e i sistemi informativi territoriali di cui si sono dotate le regioni che comprendono numerosi layer tematici (es. contenuti tenori dei potenziali contaminanti nelle matrici ambientali, uso del suolo, geologia, idrogeologia ecc.) fondamentali ai fini dello sviluppo del progetto.

L'“Atlante” si pone al contempo come strumento conoscitivo di sintesi e come strumento di governo del territorio (es. mappatura delle aree a contaminazione diffusa entro cui si applicano i piani di gestione regionali); proprio in quanto strumento di governo del territorio, gli specifici obiettivi cui esso dovrà rispondere dovranno essere minuziosamente definiti e conseguentemente essere definita l'architettura del sistema (implementazione del DB, immagazzinamento dati, modalità di interrogazione, elaborazione, rappresentazione dei dati contenuti nel DB), oltreché definire le modalità di accesso degli utenti e i livelli di protezione.

La fase “statica” dell'Atlante è realizzabile in tempi relativamente rapidi e non mostra particolari criticità; un primo nucleo di questa raccolta potrebbe essere costituito dai casi studio presentati nell'Allegato 3. Viceversa la fattibilità della versione “dinamica” dell'Atlante richiede tempi certamente più lunghi ed un percorso più complesso legato alle scelte che le agenzie vorranno/potranno fare circa la condivisione dei dati e alle difficoltà operative del progetto.

6 BIBLIOGRAFIA

- APAT-ISS (2006): Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale, 2006, <http://www.isprambiente.gov.it/>
- Appelo C.A.J. Postma D. (1993): Geochemistry, Groundwater and Pollution. Balkema, Rotterdam
- Bear J, (1979):Hydraulics of Groundwater, McGraw Hill
- Biancardi G., Mantelli F., Signorini R., Calà P., Martines C., Lucarotti S., Scarselli A., (2009): “Fonti naturali di cloroformio nelle acque”. - Bollettino UNIDEA Unione Italiana Esperti Ambientali n° 3/2009.
- BRIDGE (2007) Background cRiteria for the IDentification of Groundwater Thresholds. <http://nfp-at.eionet.europa.eu/irc/eionet-circle/bridge/info/data/en/index.htm>. Ultimo accesso Aprile 2017
- Bucciante A., Macera P., Marini L., Protano G., Raco B. (2011): “Progetto: GeoBasi – Toscana” Piano Regionale di Azione Ambientale – PRAA 2009 Obiettivo E – Tutela della Risorsa Idrica, Relazione Finale, Dicembre 2011. Pag. 1-176
- CNR-IRSA (2017) Buone pratiche per il campionamento delle acque sotterranee: proposta di un protocollo. A cura di Preziosi E., Ghergo S., Frollini E., Parrone D. Notiziario dei Metodi Analitici, 1, 2017
- Edmunds W.M., Cook J.M., Darling W.G., Kinniburgh D.G., Miles D.L., Bath A. H., Morgan-Jones M., Andrews J.N. (1987): Applied Geochemistry. Vol. 2, pp. 251-274.
- Edmunds WM, Shand P, (2008). Natural groundwater quality. Blackwell, 2008, 469 pp, ISBN 978-14051-5675-2
- European Commission (2000): Directive 2000/60/EC of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy; OJ L 327, 22.12.2000, pp 1-72 (European Parliament and Council).
- European Commission (2006): Directive 2006/118/EC of 12 December 2006 on the protection of the groundwater against pollution and deterioration; OJ L 372, 27.12.2006, pp 19-31 (European Parliament and Council).
- European Commission (2007): Guidance on Groundwater monitoring, Guidance Document No. 15 Technical Report N. 002 – 2007. ISBN 92-79-04558-X. European Communities, Luxembourg.
- European Commission (2009): Guidance on Groundwater Status and Trend Assessment, Guidance Document No. 18 Technical Report N. 026 – 2009. ISBN 978-92-79-11374-1. European Communities, 2009 Luxembourg.
- European Commission (2014): Directive 2014/80/EU of 20 June 2014 amending Annex II to Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council on the protection of groundwater against pollution and deterioration; OJ L 182/52 21.6.2014 (European Parliament and Council).
- Gilbert R. O., 1987: Statistical method for environmental pollution monitoring. Ed. John Wiley & sons, inc
- ISO 19258:2005 - Soil quality -- Guidance on the determination of background values.
- ISPRA (2009) Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee. <http://www.isprambiente.gov.it/>
- ISPRA/ARPA/APPA (2009): L’analisi di conformità con i valori limite di legge: il ruolo dell’incertezza associata a risultati di misura. Manuali e linee guida, n.52
- ISPRA, (2013): *Linee guida per l'analisi e l'elaborazione statistica di base delle serie storiche di dati idrologici*. Manuali e Linee Guida 84/2013. A cura di G. Braca et al. ISBN 978-88-448-0584-5.
- ISPRA (2014): Progettazione di reti e programmi di monitoraggio delle acque ai sensi del D.Lgs 152/2006 e relativi decreti attuativi. Sistema Nazionale per la Protezione dell’Ambiente. Delibera del Consiglio federale delle Agenzie Ambientali. Seduta del 30 giugno 2014 Doc. no. 42/14-CF ISBN 978-88-448-0677-4.
- Marcaccio M., Molinari A., Guadagnini L., Guadagnini A., 2014. Applicazione metodologica preliminare per la stima delle concentrazioni naturali di specie chimiche in corpi idrici sotterranei della pianura alluvionale padana e appenninica. In: Esperienze e prospettive nel monitoraggio delle acque sotterranee. Il contributo dell’Emilia-Romagna (Farina M., Marcaccio M., Zavatti A. (Eds.)), Pitagora ed., Bologna, 76-81, (ISBN 88-371-1859-7).

-
- Marcaccio M., Martinelli G., 2014. Il monitoraggio dell'arsenico nelle acque sotterranee dell'Emilia-Romagna. In: Esperienze e prospettive nel monitoraggio delle acque sotterranee. Il contributo dell'Emilia-Romagna (Farina M., Marcaccio M., Zavatti A. (Eds.)), Pitagora ed., Bologna, 354373, (ISBN 88-371-1859-7).
 - Molinari A., Ayora C., Marcaccio M., Guadagnini L., Sanchez-Vila X., Guadagnini A., 2014. Geochemical modeling of arsenic release from a natural deep solid matrix under alternated redox conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 3, 1628-1637.
 - Molinari A., Guadagnini L., Marcaccio M., Guadagnini A., 2012. Natural background levels and threshold values of chemical species in three large-scale groundwater bodies in Northern Italy. *Sci Total Environ* 425, 9-19.
 - Muller D, Blum A, Hart A, Hookey J, Kunkel R, Scheidleder A, Tomlin C, Wendland F, 2006. Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe. In: Report to the EU project "BRIDGE" 2006, Deliverable D18. <http://www.wfd-bridge.net>
 - Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J., 1999, User's guide to PHREEQC (version 2)--A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99-4259, 312 p
 - Preziosi E. Giuliano G., Vivona R (2010) Natural background levels and threshold values derivation for naturally As, V and F rich groundwater bodies: a methodological case study in Central Italy. *Environmental Earth Science*. vol. 61; p. 885-897, ISSN: 1866-6280, doi: 10.1007/s12665-009-0404-y. Online since 2009.
 - Provincia di Milano-Università degli studi di Milano (2003) – "Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati". Linea guida n.7, Milano
 - Regione Emilia-Romagna, 2015a. Delibera di Giunta n. 1781, "Aggiornamento del quadro conoscitivo di riferimento (carichi inquinanti, bilanci idrici e stato delle acque) ai fini del riesame dei Piani di Gestione Distrettuali 2015-2021"; All. 3 - Concentrazioni anomale di sostanze pericolose per discriminare la componente naturale da quella antropica nei corpi idrici sotterranei di pianura. A cura di Marcaccio M., Guadagnini A., Molinari A., Guadagnini L. <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/acque/informazioni/documenti/aggiornamento-del-quadro-conoscitivo-di-riferimento-carichi-inquinanti-bilanci-idrici-e-stato-delle-acque-ai-fini-del-riesame-dei-piani-di-gestione-distrettuali-2015-2021>
 - Regione Emilia-Romagna, 2015b. Delibera di Giunta n. 1781, "Aggiornamento del quadro conoscitivo di riferimento (carichi inquinanti, bilanci idrici e stato delle acque) ai fini del riesame dei Piani di Gestione Distrettuali 2015-2021"; All. 4 - Valori di fondo naturale di arsenico negli acquiferi profondi di pianura per classificare lo stato chimico delle acque sotterranee. A cura di Marcaccio M., Guadagnini A., Molinari A., Guadagnini L. <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/acque/informazioni/documenti/aggiornamento-del-quadro-conoscitivo-di-riferimento-carichi-inquinanti-bilanci-idrici-e-stato-delle-acque-ai-fini-del-riesame-dei-piani-di-gestione-distrettuali-2015-2021>.
 - SNPA (2014): "Reti di monitoraggio e Reporting Direttiva 2000/60/CE": Progettazione di reti e programmi di monitoraggio delle acque ai sensi del D.Lgs. 152/2006 e relativi decreti attuativi – ISPRA – Manuali e Linee Guida 116/2014. Roma, settembre 2014. Delibera del Consiglio federale delle Agenzie Ambientali. Seduta del 30 giugno 2014 Doc. no. 42/14-CF ISBN 978-88-448-0677-4
 - SNPA(2016): Criteri per la elaborazione di piani di gestione dell'inquinamento diffuso. Testo approvato dal consiglio federale nel luglio 2016, MLG 147/2017. ISBN 978-88-448-0807-5
 - US EPA 1989: Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I - Human Health Evaluation Manual (Part A). Interim Final.
 - <http://www.epa.gov/superfund/programs/risk/ragsa/>, EPA/540/1-89/002. Office of Emergency and Remedial Response, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
 - US EPA (2000) Guidance for Data Quality Assessment – Practical methods for Data Analysis. EPA QA-G-9. EPA/600/R-96/084, July, 2000
 - US EPA (2002) Calculating Upper Confidence Limits for Exposure Point Concentrations at Hazardous Waste Sites. OSWER Number 9285.6-10.
 - US EPA 2006: Data quality assessment: statistical methods for practitioners EPA QA/G-9S
-

-
- US EPA (2008): A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants Using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA). EPA/600/R-08/148. www.epa.gov/nrmrl/pubs/600r08148/600R08148.html.

ALLEGATO A

CARATTERIZZAZIONE DELLE MATRICI AMBIENTALI FINALIZZATA ALLA DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO



A1 INTRODUZIONE

Qualora la determinazione dei VF richieda una indagine integrativa o ex novo sulle matrici di interesse, queste, in funzione della finalità dello studio, saranno caratterizzate con strategie e modalità differenti.

Ad esempio, per la determinazione dei VF per i terreni finalizzati al confronto con le concentrazioni riscontrate in un sito potenzialmente contaminato, le indagini (anche ai sensi dell'All. 2 alla parte IV, titolo V del TUA) saranno riferiti alle stesse litologie e profondità indagate nel sito e i campioni saranno generalmente puntuali. Viceversa qualora l'obiettivo sia valutare i VFA, comprendendo quindi la componente di sorgenti diffuse, le indagini saranno preferenzialmente riferite al top soil o allo spessore di terreno agricolo, e in funzione della dimensione dell'area da indagare potranno essere previsti campioni compositi. La ricorrenza della valutazione dei VFN o dei VFA in funzione delle matrici nei diversi ambiti è riassunta in Tabella V

Tabella V. Ricorrenza della determinazione di VFN o VFA nelle matrici ambientali in relazione agli ambiti normativi considerati; (1) Rare in quanto ci si attende che rare siano le situazioni reali che abbiano portato ad una contaminazione diffusa nel sottosuolo; (2) Fatta salva la verifica della conformità dell'eluato dei materiali di riporto costituenti le TRS, ai VFN delle acque sotterranee, ai sensi dell'art.4, c. 3 del DPR 13 giugno 2017 n. 120.

	Siti contaminati		Inquinamento diffuso		TRS		Protezione dei corpi idrici	
	VFN	VFA	VFN	VFA	VFN	VFA	VFN	VFA
Suolo	SI	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO
Sottosuolo	SI	RARO (1)	SI	RARO (1)	SI	NO	NO	NO
Acque sotterranee	SI	SI	SI	SI	NO (2)	NO	SI	NO
Materiali lapidei	NO	NO	NO	NO	SI	NO	NO	NO

A2 SUOLO E SOTTOSUOLO

A2.1 Ubicazione dei punti di campionamento

A differenza delle fasi di caratterizzazione di un sito potenzialmente contaminato, in cui l'obiettivo è quello di individuare sorgenti e percorsi di migrazione degli inquinanti (definizione del modello concettuale), nella progettazione di un piano di campionamento per la determinazione dei VF la strategia sarà comunque mirata all'individuazione di aree su cui non insistono sorgenti di contaminazioni puntuali, attive o pregresse (es. discariche, grandi vie di comunicazione, insediamenti produttivi significativi, etc.). Le aree in cui eseguire il prelievo dei campioni saranno quindi, in via prioritaria, quelle seminaturali, destinate a verde pubblico, (parchi, zone protette, ecc.) evitando, nei limiti del possibile, le aree che presentino evidenti tracce di rimaneggiamento o di intervento antropico⁴⁴.

L'indagine per la determinazione di VFN e VFA deve essere preceduta dalla verifica che nell'area investigata sia effettivamente presente il suolo naturale. Nel caso in cui sia disponibile una cartografia pedologica, allo scopo di verificare la concordanza tra i caratteri del suolo dell'area prescelta e quelli corrispondenti all'unità tipologica rilevabile dalla cartografia, può essere utile eseguire saggi esplorativi, anche manuali, per evidenziare il grado di variabilità presente e l'eventuale disomogeneità intrinseca dell'area.

⁴⁴ In determinati contesti amministrativi, può essere opportuno che l'autorità competente, anche recependo le indicazioni di un apposito tavolo tecnico, emani un provvedimento che consenta una libera selezione dei punti di indagine (che, con il fine di pubblica utilità, potranno essere posizionati anche all'interno di aree private e non solo pubbliche) anche in funzione di meglio contestualizzare la comunicazione di cui all'art. 244 del TUA a fronte di eventuali superamenti delle CSC.

Il contenuto naturale di metalli nel suolo dipende primariamente dalla natura dei minerali da cui il suolo si è originato e secondariamente dagli eventuali processi di mobilitazione degli elementi intervenuti nel corso della pedogenesi; per questo motivo è ragionevole attendersi un livello di concentrazione relativamente omogeneo in ambiti di pianura e più variabile in ambiti di collina e montagna.

Qualora la determinazione dei VF nel suolo e sottosuolo sia finalizzata alla sostituzione delle CSC in siti potenzialmente contaminati o per il riutilizzo di TRS, l'identificazione e l'estensione dell'area oggetto dell'indagine per valutare il fondo sarà funzione della complessità pedologica e geologica sia del sito/matrice di interesse sia della stessa area rappresentativa del fondo, tenendo conto che il confronto consiste nel verificare se la variabilità del sito/matrice di interesse è compresa/comparabile con quella dell'area assunta rappresentativa del fondo che quindi dovrà essere pedologicamente, geologicamente e geomorfologicamente confrontabile con l'area del sito ovvero con le caratteristiche geolitologiche di TRS.

Si evidenzia infine che in un sito di produzione, in caso di superamento delle CSC, (Col. A e B in funzione della destinazione d'uso del sito) dovuto a fenomeni di origine naturale, l'utilizzo di TRS in un sito diverso da quello di produzione sarà possibile a condizione che il sito di destinazione presenti valori di fondo naturale con caratteristiche analoghe in termini di concentrazione e per tutti i parametri oggetto di superamento nella caratterizzazione del sito di produzione (art. 11, DPR 13 giugno 2017, n.120).

Le strategie di campionamento, volte ad ottenere un campione rappresentativo del fondo, saranno riconducibili a:

- *campionamento sistematico* o a griglia, in cui i punti ricadono sui vertici o all'interno delle celle di un reticolo immaginario a maglia quadrata o triangolare, risultando quindi equispaziati. L'intervallo tra i punti della griglia dipende dalla risoluzione desiderata e dalle dimensioni dell'area investigata⁴⁵;
- *campionamento casuale*, in cui i punti sono disposti liberamente nell'area da investigare;
- *campionamento sistematico-casuale*, in cui all'interno di una maglia quadrata o triangolare le singole celle contengono ciascuna un punto, ma in posizione variabile da cella a cella.
- *campionamento stratificato*, orientato ad ottenere un numero adeguato di osservazioni per ogni elemento (es. litologia, unità fisiografica, profondità) che si ritiene esercitare un controllo sulla distribuzione del parametro/parametri di interesse.

Sebbene in determinati contesti si possa ricorrere al campionamento composito per ottenere un valore rappresentativo di concentrazione di un sito/matrice di interesse, si ritiene che esso non sia idoneo ai fini della determinazione dei VF in quanto, fornendo una indicazione della tendenza centrale (media) della popolazione campionata, non restituisce l'informazione sulla variabilità complessiva della stessa. In ogni caso è possibile confrontare il valore rappresentativo di un sito/matrice ottenuto da campionamento composito con un opportuno parametro statistico rappresentativo del fondo ottenuto dall'elaborazione di campione statistico di osservazioni derivate da un campionamento non composito (vedi par. 4.8).

Tutti i punti di campionamento devono essere georeferiti e nel report di campionamento deve essere specificato il sistema di riferimento delle coordinate (datum e proiezione).

A2.2 Profondità dei punti di campionamento

Anche la profondità del prelievo è fortemente condizionata dalla finalità dello studio e dal contesto operativo. Il criterio generale è che di norma - escludendo i fenomeni di contaminazione puntuale, e considerando altresì che la profondità raggiungibile dalla contaminazione sia legata a numerosi fattori (entità dei fenomeni di ricaduta, tipo di contaminante, caratteristiche chimico-fisiche e tessiturali del suolo, clima, uso del suolo, ecc.), la contaminazione interessa principalmente i livelli più superficiali. I suoli della penisola italiana sono per la gran parte originati su rocce a reazione basica e pertanto presentano condizioni

⁴⁵Nella normativa vigente non ci sono riferimenti specifici circa la spaziatura dei punti di campionamento, che saranno anche funzione delle finalità dello studio e della complessità (e quindi della variabilità attesa) dello scenario in esame. A titolo meramente orientativo si citano i riferimenti presenti del DM 471/99 (non più vigente) relativi al campionamento in siti potenzialmente contaminati. Per i suoli, in funzione delle dimensioni del sito erano previsti: 5 punti di campionamento per aree inferiori a 1 ha; 5-15 punti per aree fra 1 e 5 ha; 15-60 punti per aree fra 5 e 25 ha; 60-120 punti per aree fra 25 e 50 ha, almeno 2 punti per ogni ha per aree maggiori di 50 ha. Per le acque sotterranee: almeno 4 punti per aree inferiori a 5 ha; almeno 6 punti per aree fra 5 e 10 ha, almeno 8 punti per aree comprese fra 10 e 25 ha, almeno 1 punto ogni 2, 5 ha per aree maggiori di 25 ha.

di pH sempre maggiore di 7, in cui la mobilità dei metalli è molto bassa, tale da impedirne la lisciviazione da orizzonti più superficiali ad orizzonti profondi.

La presenza di condizioni di pH subacide o acide ($\text{pH} < 6$) va tenuta in debita considerazione per modificare tale approccio, stante la maggior mobilità dei metalli.

Nella tabella seguente sono riassunte, in funzione del contesto di interesse, le profondità cui prelevare i campioni di suolo/sottosuolo.

Tabella VI. Riepilogo delle profondità e delle modalità di prelievo dei campioni di suolo/sottosuolo (M manuale, S sondaggio o scavo meccanico) in funzione degli obiettivi dello studio (contaminazione diffusa, siti contaminati, TRS)

		Uso del suolo	Orizzonte	Profondità indicativa (m)	metodo
Contaminazione diffusa, indagini conoscitive su ampia scala	VFN	Coltivato/rimaneggiato	C	>0,8	M/S
		Naturale/seminaturale	C	0,8 (o in prossimità strato roccioso)	M/S
	VFA	Coltivato/rimaneggiato	A (corrispondente allo strato lavorato)	0,05-0,4	M/S
		naturale/seminaturale	A	0-0,3	M/S
Siti contaminati	VFA	Coltivato/rimaneggiato /naturale	A, C, sottosuolo	Top soil (0-0,1) Orientativamente, il campionamento prevederà il campionamento del suolo (A+C) e del sottosuolo alle profondità tali da intercettare le stesse litologie/litofacies del sito di interesse, tipicamente lo strato superficiale 0-1 m, e uno rappresentativo del terreno profondo (compreso tra il primo m e il tetto del terreno saturo)	S (M per il top soil)
TRS	VFN	Coltivato/rimaneggiato	C, sottosuolo	Profondità tali da intercettare le stesse litologie /litofacies dei materiali TRS di interesse. Per la determinazione di VFN valutare l'opportunità, in terreni naturali di interessare anche l'orizzonte A	M e S
		naturale/seminaturale	(A), C, sottosuolo		

Per la determinazione dei VFA da inquinamento diffuso è necessario utilizzare un campione dello strato superficiale prelevando, nel caso di suoli coltivati, ad una profondità di 5-40 cm (orizzonte A corrispondente allo strato lavorato), mentre nel caso di suoli naturali dall'orizzonte superficiale (orizzonte A di colore più scuro rispetto agli orizzonti sottostanti) per uno spessore di almeno 10 cm. Per la determinazione del fondo naturale si deve invece utilizzare un campione dello strato profondo raccolto in corrispondenza del primo orizzonte omogeneo (orizzonte C corrispondente al materiale parentale) presente ad una profondità superiore a 80 cm, o in prossimità del materiale roccioso nel caso dei suoli poco profondi di montagna.

In funzione della dimensione dell'area rappresentativa del fondo potrà essere previsto la formazione di campioni compositi. Nel caso lo scavo sia eseguito a profondità superiori ai 2 metri, sarà necessario prevedere un'ulteriore profondità di campionamento per ciascuna discontinuità litologico-tessiturale e di contenuto in sostanza organica riscontrabile dall'esame della stratigrafia; qualora di interesse, il calcolo del valore di fondo va effettuato separatamente per ciascuno strato omogeneo, con la stessa metodologia utilizzata per gli orizzonti più superficiali.

Nel caso della definizione del fondo da confrontare con siti potenzialmente contaminati, in ogni stazione di campionamento saranno orientativamente prelevati 3 campioni: il top soil (0-10 cm), un campione rappresentativo dello strato superficiale 0-1 m, e uno rappresentativo del terreno profondo (compreso tra il primo m e il tetto del terreno saturo); le profondità del prelievo dei campioni potranno essere tuttavia ridefinite al fine di assicurarsi che le litologie/profondità su cui si valuteranno i VFA siano coerenti con quelle dei siti potenzialmente contaminati

L'analisi per la determinazione dei valori di fondo sarà condotta per comparti omogenei in termini di litologia e classi di profondità. Di regola, non saranno prelevati campioni costituiti da materiale di riporto; viceversa sarà valutata con attenzione l'opportunità di procedere con la determinazione dei VF per i terreni di riporto (materiale naturale alloctono, privo di materiali antropici).

La valutazione del fondo finalizzato alla valutazione della contaminazione diffusa, o comunque condotta su aree vaste si avvarrà principalmente di campioni prelevati manualmente (es. con trivella di tipo olandese) valutando l'opportunità di procedere con un campionamento puntuale o composito. Il prelievo di campioni finalizzati alla determinazione dei VF da confrontare con i siti potenzialmente contaminati sarà prevalentemente eseguito con le stesse metodologie usualmente impiegate per la caratterizzazione dei siti contaminati, privilegiando quindi i sondaggi a carotaggio continuo e subordinatamente l'utilizzo di scavatore, considerando tutte le precauzioni necessarie ad evitare fenomeni di *cross-contamination*.

Per lo studio del fondo finalizzato al confronto con TRS i campioni potranno essere prelevati preferenzialmente attraverso scavi esplorativi (pozzetti o trincee) anche facendo riferimento a campioni compositi rappresentativi di orizzonti specifici⁴⁶. Le modalità di confronto fra il valore composito caratterizzante le TRS in esame e i VFN determinati sono descritte nel par. 4.1.8

Nella scheda seguente è proposto un approfondimento per la procedura per il campionamento manuale del suolo, con le informazioni ritenute utili all'analisi ed interpretazione dei dati e alla formulazione del MC.

⁴⁶ DPR 13 giugno 2017, n. 120, Allegato 2 "Procedure di campionamento in fase di progettazione"

Procedura per il campionamento manuale del suolo

Modalità di prelievo

Il campionamento sarà eseguito con una trivella (es. tipo olandese) con diametro di almeno 5 cm, meglio se di 7 cm, per garantire un quantitativo sufficiente di campione per le analisi) ed in grado di arrivare fino ad almeno 120 cm in profondità.

Individuato il punto, la trivella viene introdotta verticalmente con un movimento rotatorio nel terreno, estraendo un campione ogni 10 cm circa; una volta estratta la trivella, la carota viene adagiata su una superficie preventivamente preparata (può essere utile allo scopo predisporre un telo di lunghezza pari a circa 150 cm e larghezza pari a 50 cm, dove siano riportate le profondità). Le singole carote estratte andranno adagate di seguito rispettando la profondità di prelievo; per le carote successive alla prima è opportuno eliminare la parte più superficiale (2-3 cm) per evitare di considerare materiale caduto o comunque asportato dalle pareti del foro. Nel caso il campione raccolto con una trivellata non sia sufficiente (ad esempio, nel caso di orizzonti superficiali sottili), sarà necessario eseguire un'altra trivellata nelle immediate vicinanze.

Qualora la presenza di frammenti grossolani impediscano la penetrazione della trivella fino alla profondità di progetto, sarà necessario far ricorso a uno scavo fino ad almeno 100 cm di profondità.

La frazione maggiore di 2 cm sarà scartata in campo, e il campione sarà formato previa quartatura

Descrizione del punto

Per ciascun punto di prelievo dovrà essere compilata una scheda in campo, i cui dati saranno inseriti nel database e costituiranno "l'anagrafica" del campione.

Per ogni punto di indagine andranno riportate almeno le informazioni elencate nella tabella seguente.

Tabella VII. Informazioni relative al punto di campionamento

Data di campionamento
Nomi ed affiliazione dei rilevatori
Coordinate: latitudine, longitudine (specificando il sistema di riferimento adottato)
Quota di campionamento (m s.l.m.),
Località/Comune/Provincia del punto di campionamento
Numero della sezione della CTR utilizzata come base di riferimento
Pendenza (%), voce particolarmente rilevante per le stazioni di montagna
Uso del suolo prevalente
Cartografia pedologica esistente: in questa voce è opportuno specificare se esiste per la zona di rilievo una cartografia pedologica indicandone il tipo, la scala e l'anno di produzione
Unità tipologica di suolo (UTS): utilizzare questa voce se la zona è già stata descritta dal punto di vista pedologico, in caso affermativo riportare la sigla dell'UTS
Presenza della falda (specificando se supposta o misurata in pozzi/piezometri circostanti; in quest'ultimo caso indicarne la soggiacenza;
Note: riportare gli aspetti rilevati nel sito ove avviene il prelievo (es. eventuali recenti lavorazioni agrarie o fessurazioni presenti sulla superficie del terreno, rifiuti abbandonati nei pressi del punto di campionamento). A tal fine potranno essere utilizzati i codici riportati nel manuale di rilevamento della "Linea guida per la determinazione del valore di fondo naturale e naturale-antropico dei suoli agrari per metalli e metalloidi", MiPAF, 2007

Descrizione della trivellata

Dopo aver eseguito la trivellata sarà opportuno cercare di evidenziare la presenza di diversi orizzonti pedologici sulla base di differenze di colore, tessitura, presenza di screziature e concrezioni, la cui profondità andrà riportata nella scheda di descrizione del sito indicando il valore del limite inferiore; per ciascun orizzonte individuato dovranno essere descritte le proprietà di seguito elencate e si potranno infine descrivere brevemente eventuali annotazioni o particolarità riscontrate.

Nella **Tabella VIII** sono riportati i dati da acquisire in seguito dell'estrazione della carota (cfr. LG MiPAF 2007 o eventuali manuali di rilevamento di Regioni/ARPA/APPA):

Tabella VIII. Dati da acquisire inerenti la carota estratta

<i>N_orizzonte</i> : si dovrà riportare il numero sequenziale dell'orizzonte
<i>Limite superiore (cm)</i> : andrà indicato il limite superiore dell'orizzonte individuato;
<i>Limite inferiore (cm)</i> : andrà indicato il limite inferiore dell'orizzonte individuato;
<i>Colore</i> : riportare il colore rilevato secondo le caratteristiche delle Tavole Munsell, riportando l'annotazione come: hue, value e chroma (es.10YR3/2);
<i>Screziature</i> : indicare, se presenti, il colore, la percentuale e le dimensioni in cm di screziature originate da processi ossido-riduttivi;
<i>Tessitura</i> : riportare le percentuali di sabbia totale, sabbia molto fine e argilla stimate in campagna e la classe tessiturale determinata con il triangolo tessiturale USDA. Per questa voce può essere opportuno consultare il capitolo "TESSITURA" nell'Allegato 2 - Manuale di rilevamento della LG MiPAF 2007 o nel manuale di rilevamento ARPAV
<i>Scheletro</i> : riportare le percentuali, stimate in volume, di frammenti grossolani presenti nell'orizzonte, suddivisi in ghiaia fine (2-5 mm), media (5-20 mm), grossolana (20-75 mm) e ciottoli (>75 mm);
<i>Figure di precipitazione</i> : indicare, se presenti, tipo, natura, percentuale e dimensioni delle figure pedogenetiche di precipitazione di carbonati e sali solubili o di ossidi e idrossidi (si veda LG MiPAF 2007 o manuali di rilevamento delle ARPA);
<i>Effervescenza all'HCl</i> : indicare la classe di effervescenza stimata; per questa voce è opportuno consultare la tabella "REAZIONE ALL'HCl" nel manuale di rilevamento ARPAV;
<i>Note</i> : indicare eventuali annotazioni tipo presenza di materiali estranei (mattoni, resti di manufatti, ecc.) o altre caratteristiche che possono essere ritenute rilevanti per evidenziare le caratteristiche del suolo;
<i>Campione</i> : indicare se è stato prelevato il campione e il numero di campioni prelevati (0, 1, 2, ecc.).

I campioni devono essere identificati in maniera univoca attraverso un codice alfanumerico che potrà comprendere dei caratteri indicativi della campagna, del punto di campionamento, della profondità del prelievo.

A queste informazioni saranno eventualmente aggiunti altri campi, in funzione dell'organizzazione del database su scala regionale. Sarà inoltre opportuno realizzare una foto del paesaggio circostante il sito e una foto delle carote estratte.

A2.3 Lista dei parametri da ricercare

Nello studio finalizzato alla valutazione dei VFN, i parametri da ricercare saranno quelli di origine naturale (metalli, semi metalli, altri inorganici quali ad es. B, F, SO₄, e, in rari casi, idrocarburi). In determinate situazioni potrebbe essere opportuno associare al campionamento e all'analisi degli analiti di interesse anche i dati relativi a contaminanti di origine sintetica, al fine di verificare l'eventuale impatto di sorgenti antropiche⁴⁷. I campioni di terreno che mostrassero tale impatto potrebbero essere scartati dal set per la valutazione del VFN.

Nel caso della definizione del fondo (VFN, VFA) da confrontare con siti potenzialmente contaminati i parametri di interesse saranno quelli legati alla realtà produttiva del sito potenzialmente contaminato (materie prime, prodotti intermedi, prodotti finali, rifiuti) compresi eventuali parametri potenzialmente rilasciati nell'ambiente in occasione di fenomeni particolari (es. incendi, incidenti rilevanti). In particolare essi sono usualmente, ma non necessariamente, scelti fra quelli che mostrano superamenti delle CSC nel sito di riferimento.

A2.4 Metodi analitici di laboratorio

Scartata in campo la frazione maggiore di 2 cm, le determinazioni analitiche sono eseguite sulla frazione granulometrica inferiore ai 2 mm (matrice). La concentrazione del campione sarà riferita alla totalità dei materiali secchi, comprensiva anche della frazione compresa fra 2 mm e 2 cm (scheletro). In ogni caso nel report analitico si dovrà sempre riportare il rapporto scheletro/matrice.

Le metodiche analitiche utilizzate per la maggior parte dei parametri sono quelle individuate dal D.M. del 13 settembre 1999 "Metodi ufficiali di analisi chimica sul suolo" e ad integrazione, per tecniche analitiche non descritte dai citati metodi, le metodiche USEPA ed ISO.

Nei rapporti di prova dei terreni deve essere specificato che le procedure di campionamento ed i metodi di analisi sono conformi al D.M. 13 settembre 1999.

Un'ampia rassegna dei metodi di analisi per i suoli è stata realizzata dal Centro Tematico Nazionale Territorio e Suolo (Rapporto APAT "Guida tecnica sui metodi di analisi dei suoli contaminati") ed è disponibile sul sito www.sinanet.apat.it.

E' auspicabile inoltre che, qualora prodotti da aziende private, i dati siano validati dall'Ente di Controllo, sia per le attività di campo che di laboratorio.

Tabella IX. Informazioni relative alla fase analitica

Laboratorio e accreditamento
Data di analisi
Modalità di conservazione del campione
Metodi analitici
Rapporto scheletro /matrice
% sostanza organica
Composti di interesse per la determinazione dei valori di fondo
MDL e incertezza
Eventuali analisi mineralogiche

A3 ACQUE SOTTERRANEE

La determinazione dei valori di fondo delle acque sotterranee interessa prevalentemente gli ambiti di definizione dello stato chimico per la protezione dei corpi idrici dall'inquinamento e dal deterioramento, di contaminazione puntuale (siti contaminati) e diffusa. Si ricorda tuttavia che l'art. 4, c.3 del DPR 13 giugno 2017, n. 120 relativo alla disciplina semplificata della gestione terre e rocce da scavo, richiama l'opportunità di determinare i valori di fondo delle acque sotterranee, da sostituire alle CSC di Tabella. 2, Allegato 5 al

⁴⁷Si valuti anche l'opportunità di determinare ulteriori parametri caratteristici del terreno che influenzano la mobilità e le reazioni chimiche dei metalli/semi metalli con i costituenti della matrice suolo.

titolo V della parte IV del D. Lgs. 153/06, al fine di verificare la conformità dei materiali di riporto al test di cessione.

A3.1 Criteri di selezione dei punti di campionamento.

Occorre premettere che la qualità delle acque sotterranee dipende da diversi fattori, in particolare dalle caratteristiche idrogeologiche e geochemiche degli acquiferi (es. acquiferi porosi, fessurati, carsici, vulcanici), che determinano la capacità di infiltrazione delle acque e di deflusso dalle zone di ricarica a quelle di recapito (opere di presa, limiti idrogeologici con altri corpi idrici sotterranei o superficiali – sorgenti, fontanili). Le pressioni antropiche possono incidere notevolmente sulla qualità dell'acqua sotterranea (infiltrazione di contaminanti immessi dall'uomo in zone più o meno vulnerabili all'inquinamento) ma comunque le acque sotterranee assumono naturalmente un chimismo proprio (facies idrochimica) sulla base degli ioni disciolti, dal momento in cui si infiltrano nel sottosuolo e progressivamente evolvono durante il trasporto in falda per effetto dell'interazione con la matrice solida (minerali, sostanza organica) e in funzione delle condizioni chimico-fisiche e ambientali presenti in acquifero (condizioni ossidanti, riducenti, attività microbica), Figura 16.

Da ciò risulta evidente che la maggiore mobilità dei contaminanti nella matrice acqua rispetto al suolo comporta la necessità di caratterizzare in modo più estensivo sia spazialmente (nelle tre dimensioni) che temporalmente (variabilità stagionale) la matrice acqua. Per questo motivo è importante riferirsi quanto più possibile ai modelli concettuali degli acquiferi già disponibili (pianificazione di Distretto idrografico, pianificazione territoriale) al fine di perfezionarli e adattarli in funzione della dimensione e profondità dell'area in studio.

Le stazioni di campionamento ideali sono rappresentate in generale dai piezometri cioè da pozzetti di monitoraggio costruiti allo scopo perché rispetto ai pozzi di emungimento a largo diametro o perforati, si prestano molto più facilmente alla determinazione del livello idrostatico, non essendo soggetti ad emungimento, ed all'effettuazione delle operazioni di spurgo e di campionamento, per gli scarsi volumi d'acqua contenuti; inoltre, di essi sono generalmente conosciute le caratteristiche costruttive, geologiche ed idrogeologiche. Tuttavia, mentre nelle indagini sui siti contaminati i piezometri rappresentano la tipologia di stazione di campionamento più comune, negli studi a livello regionale per la caratterizzazione e la classificazione dello stato di qualità ambientale dei corpi idrici, è generalmente necessario utilizzare anche pozzi privati a largo diametro o perforati e sorgenti montane. In questi casi gli acquiferi captati possono essere più di uno lungo la verticale, va pertanto prestata particolare attenzione all'utilizzo di dati già disponibili per questi punti di captazione. Occorre inoltre un'analisi dettagliata delle stratigrafie delle stazioni utilizzate per i campionamenti, al fine di definire univocamente i corpi idrici sui quali insistono pozzi, piezometri, sorgenti, in modo da confrontare solo dati provenienti da orizzonti appartenenti allo stesso corpo idrico. La falda o la porzione di falda oggetto dell'indagine sarà preferenzialmente posta a monte idrogeologico rispetto ad elementi di pressione antropica, con l'accortezza di verificare in ogni caso la natura dell'interazione acqua roccia. In tal senso si ritiene necessaria, per confermare o meno il MC, l'analisi del chimismo principale e la sua rappresentazione su idonei diagrammi (es. Piper, Stiff, Schoeller, par. A3.5).

La valutazione dei VFN dei corpi idrici deve tener conto della distribuzione areale dei punti di osservazione, che coerenti con le variazioni locali naturali osservate nel caso di corpi idrici molto estesi realmente possono includere effetti chimico-fisici e i processi geochemici complessi, come ad esempio la mobilità dell'arsenico e del ferro e manganese in funzione delle variazioni redox. Considerazioni che risultano valide a scala regionale (Figura 17), nell'ambito della protezione dei corpi idrici sotterranei dall'inquinamento e dal deterioramento, devono essere opportunamente tenute in conto anche quando si passa alla scala locale di sito contaminato (effetto di downscaling) dove la valutazione sul corpo idrico sotterraneo presente nel sito contaminato deve essere affiancata da sicure informazioni relative a stazioni di monitoraggio quanto più prossime e/o simili "idrogeologicamente" alla falda del sito contaminato.

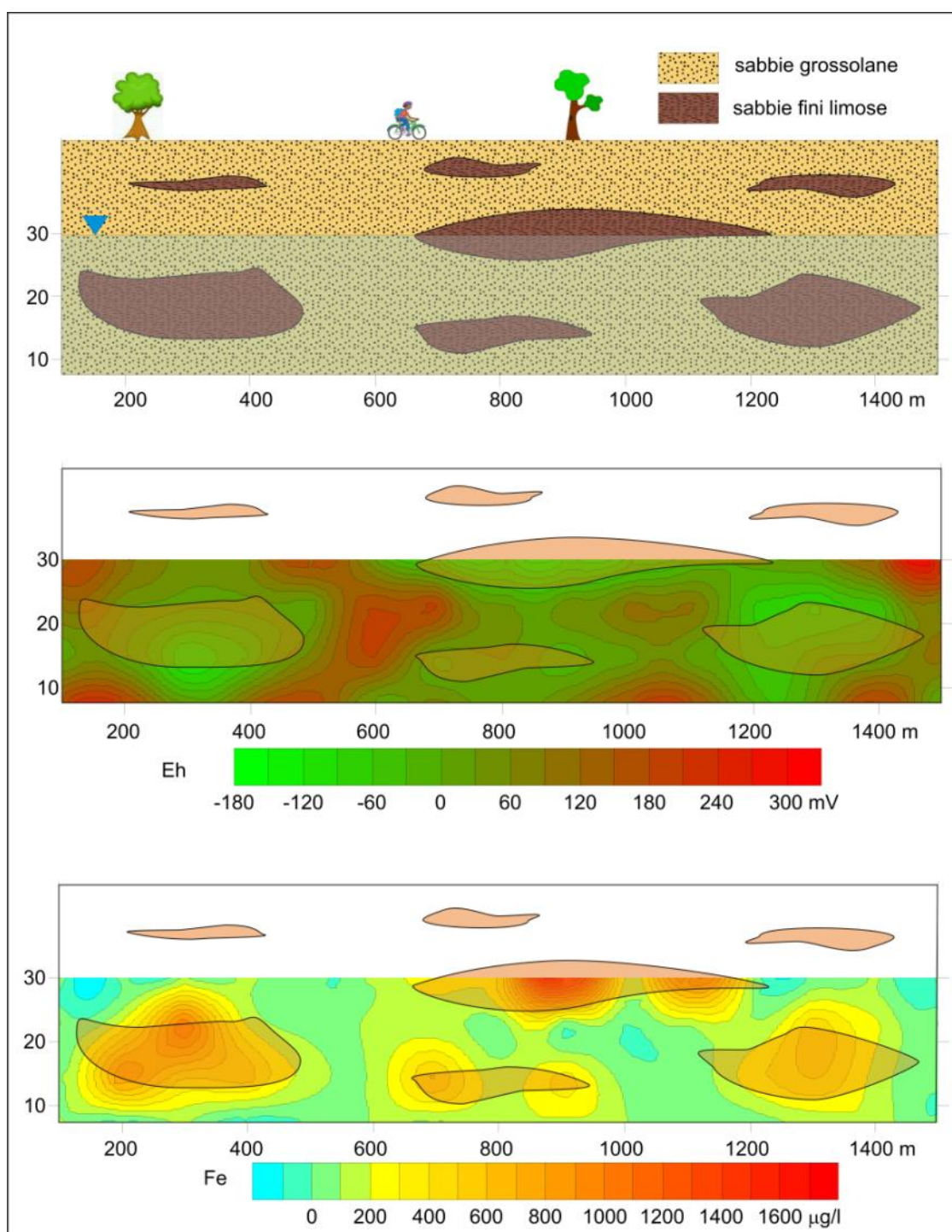


Figura 16. Ipotetica sezione di un acquifero costituito da sabbie grossolane con intercalazioni/lenti di sabbie fini limose ricche in materiale organico (alto), caratterizzato da gradienti idraulici molto contenuti e da una prevalente ricarica verticale. Le anisotropie dell'acquifero si riflettono nella distribuzione spaziale delle caratteristiche chimico fisiche della falda, quali, ad esempio, il potenziale redox (centro) o la concentrazione di Fe (basso).

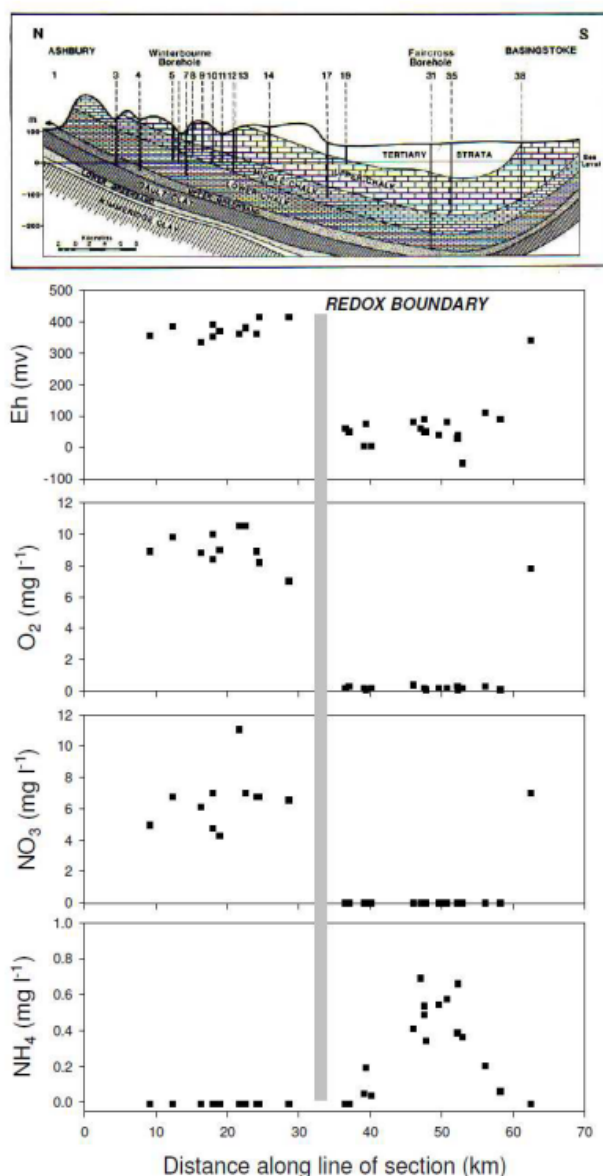


Figura 17. Sezione idrogeologica attraverso la sinclinale Berkshire (Edmunds et alii, 1987) parzialmente modificato da BRIDGE, 2006) che mostra la variazione parametri relativi redox lungo il gradiente di flusso regionale

A3.2 Modalità di campionamento

Prima delle operazioni di spurgo, propedeutiche al campionamento, si dovrà procedere alla misura del livello piezometrico.

Un aspetto determinante per la comparabilità dei dati, in particolare metalli e diversi semimetalli, è l'attenzione da porre nelle fasi di spurgo dei pozzi/piezometri che possono portare in sospensione frazioni solide in grado di alterare significativamente i risultati così come è stato osservato per l'arsenico da Marcaccio & Martinelli (2014) in acque sotterranee dell'Emilia-Romagna. Per tale motivo il campione di acqua finalizzato alla determinazione di metalli e semimetalli dovrà essere opportunamente e rapidamente filtrato in campo con il filtro 0,45 μm (soglia dimensionale che distingue una frazione disciolta da una non disciolta, Figura 18). Per i campioni di acqua destinati alla determinazione di specie organiche non sarà necessaria la filtrazione. Diversi metalli e semimetalli oltre che arricchiti nelle frazioni solide più fini possono anche precipitare a causa della variazione di condizione redox dovuta all'ossigenazione in superficie del campione (Figura 19, Figura 20) come osservato da Mantelli *et alii* (2011) per i dati di ferro della rete di monitoraggio delle acque sotterranee della Toscana.

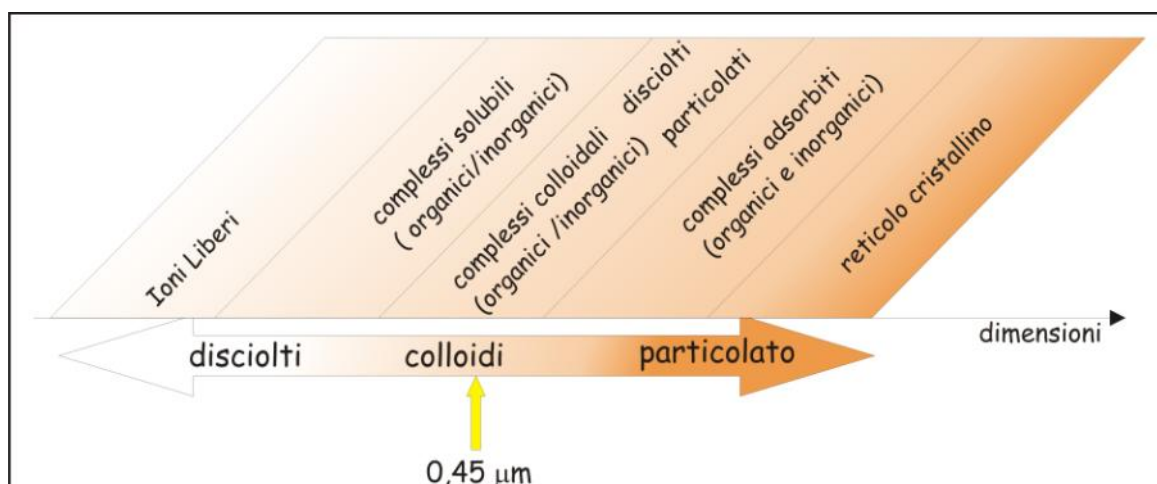


Figura 18. Le specie inorganiche possono essere presenti nelle acque sotterranee in diverse forme; il filtraggio a 0,45 μm consente di eliminare dalle analisi il contributo legato a complessi (complessi colloidali particolati, complessi adsorbiti, sia di natura organica che di natura inorganica) ascrivibili principalmente ad una fase solida non solubile in acqua.

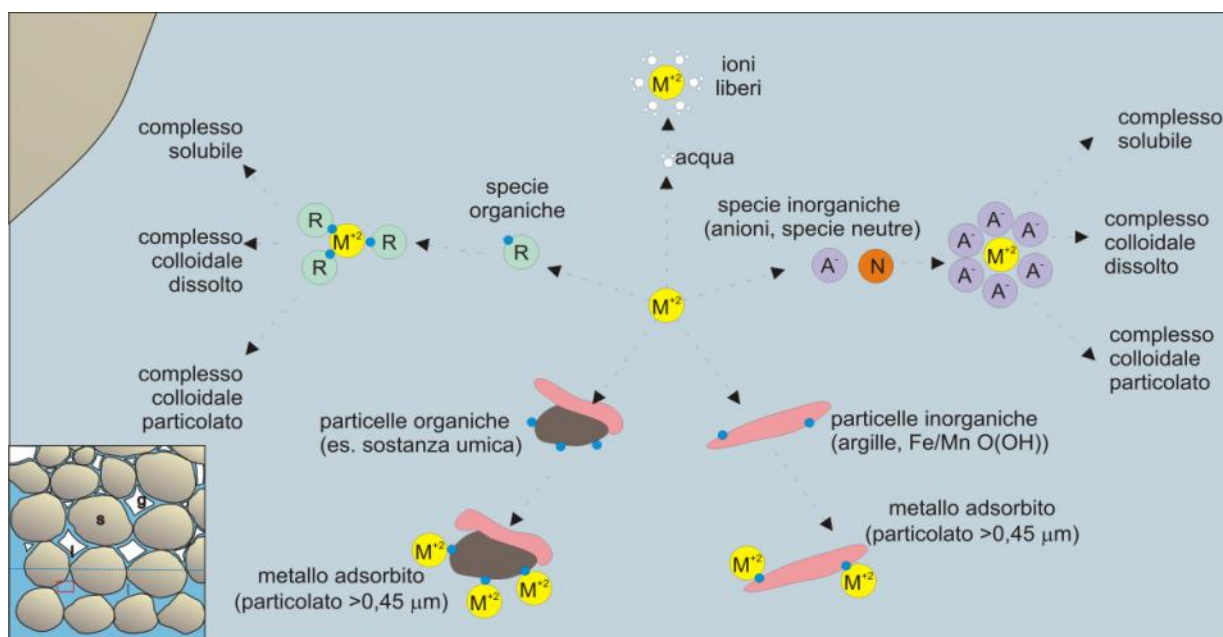


Figura 19. Un catione metallico bivalente può essere presente nelle acque da forme libere idratate, a complessi di diversa natura, sia inorganici che organici

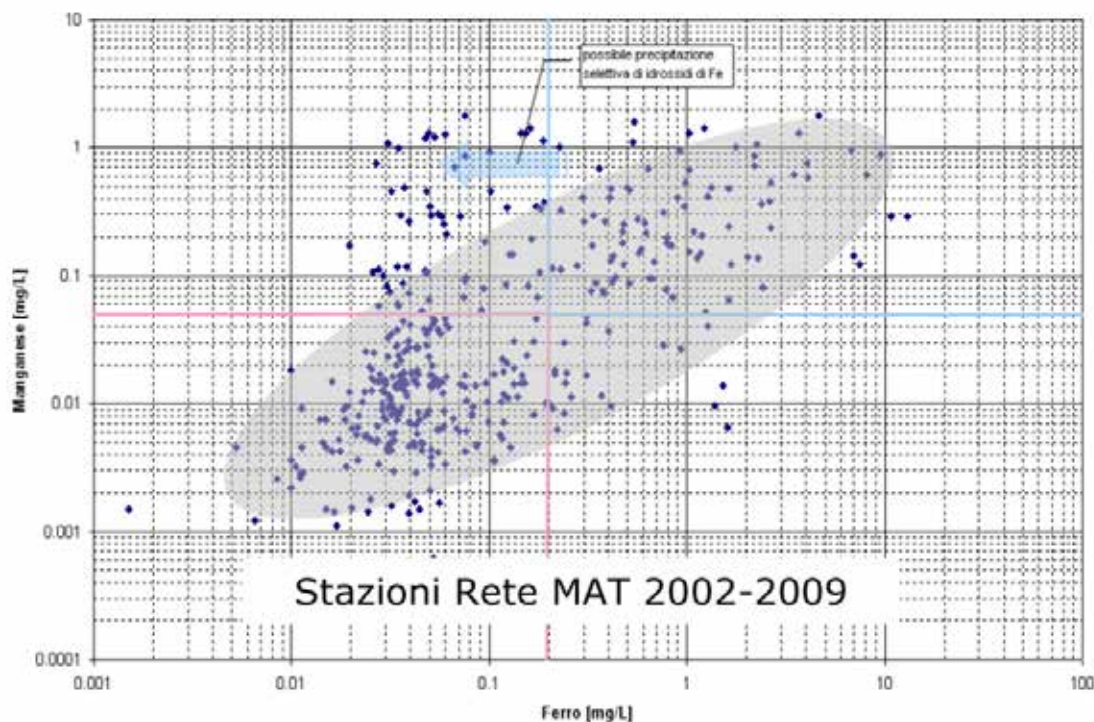


Figura 20. Scatter plot dei dati di concentrazione di ferro e manganese dei pozzi della rete di monitoraggio dei corpi idrici sotterranei toscani dove sembra apprezzarsi una possibile sottostima dei contenuti di ferro motivata dalla una più rapida precipitazione degli idrossidi rispetto al manganese (Mantelli et alii 2011).

Qualora le indagini *ex novo* vadano ad integrare un set di dati sui quali non è stata eseguita la filtrazione del campione, si potrà valutare di eseguire le analisi in doppio, sia sul filtrato sia sul tal quale, al fine di meglio interpretare i dati pregressi e di verificare l'opportunità di impiegargli per la determinazione dei VF.

Se si indaga sui composti organici, dove vi è una differenza di densità che porta ad un arricchimento degli stessi in superficie (LNAPL) o sul fondo del piezometro (DNAPL), si dovrà conoscere la solubilità dei parametri ricercati ed il loro peso specifico, e pertanto acquisisce particolare importanza la profondità della pompa rispetto il pelo libero dell'acqua nel pozzo/piezometri e la velocità di spurgo.

Lo spurgo verrà effettuato secondo le modalità classiche (svuotamento di 3-4 volte il volume del pozzo/piezometro di campionamento, stabilizzazione dei parametri chimico-fisici, campionamento con pompe a basso flusso) fatte salve situazioni particolari in cui lo spurgo non è possibile (es acquiferi a bassa trasmissività); in tali casi si potrà ricorrere ad es. a prelievi statici con bailer. Alle operazioni di spurgo sono connessi anche aspetti di rappresentatività della porzione di falda campionata (

Figura 21). Contestualmente allo spurgo e al prelievo del campione si procederà alla determinazione in campo dei parametri chimico-fisici (temperatura, potenziale redox, conducibilità elettrica, pH, ossigeno disciolto⁴⁸.

⁴⁸ E' da preferirsi per tali operazioni l'utilizzo di una sonda multiparametrica con cella di flusso

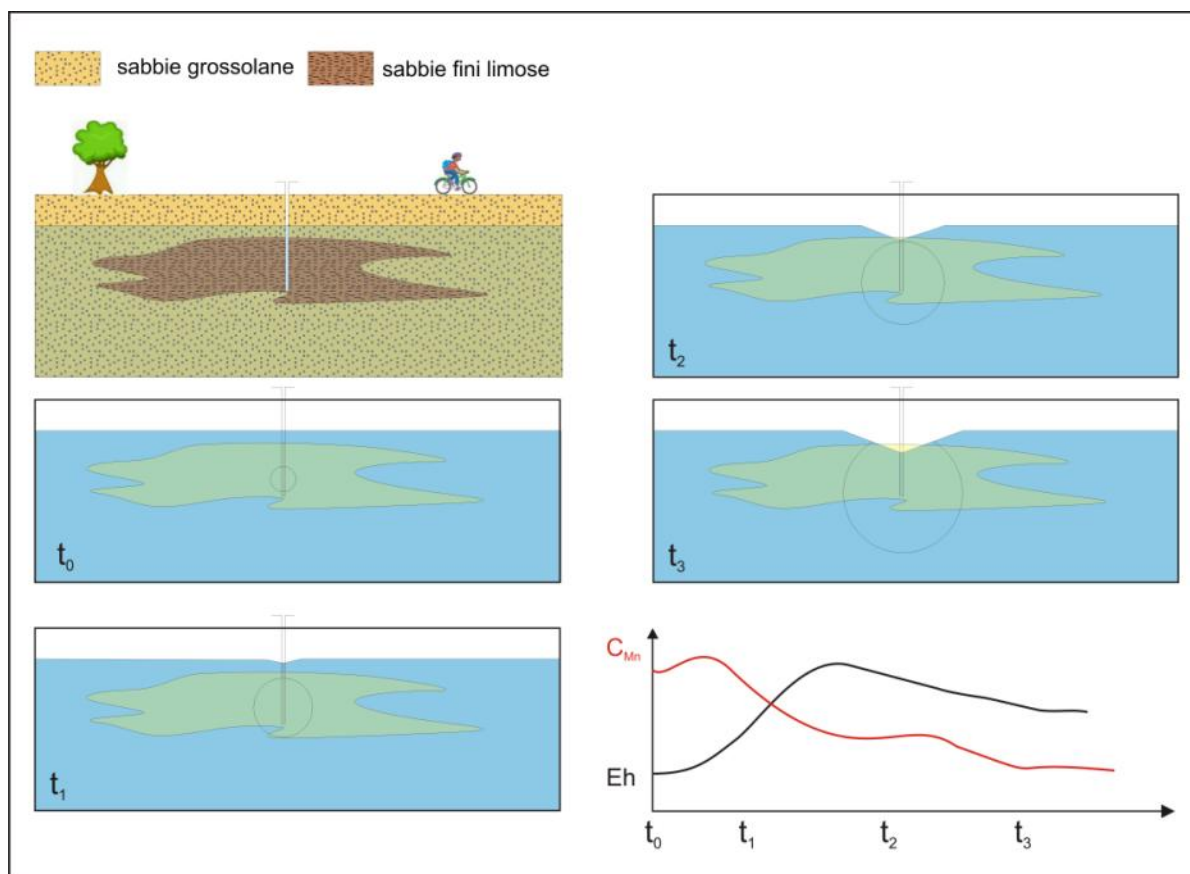


Figura 21. Le caratteristiche di anisotropia comuni a molti acquiferi, comportano che le variazioni chimico fisiche delle acque campionate siano anche funzione dei tempi di emungimento durante lo spurgo o il campionamento. Soprattutto in falde “lente” il pompaggio induce un fronte di richiamo che si allarga progressivamente dal punto di prelievo, intercettando porzioni di falda con caratteristiche chimico-fisiche diverse, in risposta del locale equilibrio con la fase solida. Nell’esempio è rappresentato il prelievo in un acquifero costituito da sabbie grossolane intercalate da sabbie fini limose con presenza di materiale organico. Al tempo di pompaggio t_0 sono richiamate acque caratterizzate da Eh bassi con tenori più elevati di metalli (anche perché nella lente di sabbia fine limosa la circolazione dell’acqua è più lenta e l’interazione con la roccia può risultare più spinta) nei tempi successivi t_1 , t_2 , t_3 il fronte di richiamo si allarga fino a richiamare le acque presenti nella porzione di acquifero costituito dalle sabbie grossolane che possono avere caratteristiche chimico fisiche diverse, come evidenziato nel diagramma in basso a destra.

Le fasi di campionamento devono essere accompagnate dalla raccolta di campioni di “bianco” (bianco di campo etc.) al fine di valutare l’accuratezza dei dati chimici prodotti (APAT, 2006). Ciascun campione prelevato dovrà essere etichettato, e dovrà essere compilata una scheda del campione in cui siano riportate le seguenti informazioni (Tabella X):

Tabella X. Informazioni relative alla fase di campionamento

Operatore, ovvero l'esecutore del campionamento
Data di campionamento
Tipologia punto di campionamento (pozzo, piezometro, sorgente)
Coordinate del punto di campionamento
Quota b.p. (m s.l.m.)
Quota piano campagna (m s.l.m.)
Profondità del tratto filtrato (top e bottom)
Presenza di monitoraggio automatico di livelli (Si/No)
Livello dell'acqua da b.p. all'atto del campionamento
Profondità di campionamento
Stratigrafia
Dati chimico-fisici all'atto del campionamento (T°, pH, Eh, conducibilità, ossigeno disciolto)
Modalità di spurgo
Pretrattamento (filtrazione, aggiunta di reagenti/conservanti)
Modalità di conservazione del campione (contenitori utilizzati, temperatura di conservazione)

A3.3 Lista dei parametri da ricercare

In via preliminare si evidenzia che, a prescindere dalla finalità dell'indagine, è sempre necessario provvedere, per ogni punto di campionamento alla:

- misura in campo del livello della falda rispetto ad un punto ben identificato sull'infrastruttura (pozzo o piezometro) che permette di confrontare nel tempo le variazioni di livello e permette di calcolare il livello piezometrico (quota della falda rispetto il livello medio del mare) e la soggiacenza (profondità della falda rispetto il piano campagna. L'analisi spaziale dei dati di piezometria permette l'elaborazione di carte piezometriche con le quali si individuano le direzioni di deflusso della falda nei diversi periodi dell'anno, in funzione della frequenza di monitoraggio, che permettono di definire le zone di monte e di valle idrogeologico, che spesso non coincidono con le zone di monte e di valle topografico;
- determinazione in campo dei parametri chimico-fisici (temperatura, potenziale redox, conducibilità elettrica, pH, ossigeno disciolto). I dati chimico-fisici permettono di valutare gli equilibri chimici a cui possono partecipare gli analiti in esame e le loro eventuali variazioni caratterizzanti il corpo idrico (es. mobilitazione dei metalli pesanti);
- determinazione in laboratorio dei cationi e anioni principali (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , NH_4^+ ed eventualmente F^-) al fine di individuare la facies idrochimica indotta dall'interazione acqua-roccia, i processi di mixing, e per verificare una complessiva qualità analitica del dato basata sul bilancio ionico. In determinati contesti si può valutare l'opportunità di quantificare altri parametri (es. TSS "solidi sospesi totali", che può essere indicativo delle condizioni di campionamento quali ad esempio lo spurgo del pozzo).

Inoltre, in funzione delle finalità dell'indagine, sono considerati i parametri chimici su cui effettuare la determinazione dei VF.

Nel caso dei siti (potenzialmente) contaminati, i parametri di interesse per la valutazione dei VF scelti fra quelli che mostrano superamenti delle CSC sono preferenzialmente quelli legati diffusamente alla realtà produttiva dell'area (materie prime, prodotti intermedi, prodotti finali, rifiuti), compresi alcuni potenzialmente rilasciati nell'ambiente in occasione di fenomeni particolari come incidenti rilevanti.

Qualora l'obiettivo dello studio sia la valutazione dei VFN, in determinate situazioni può essere opportuno associare alla determinazione degli analiti di interesse (es. metalli / semi-metalli) anche quella relativa a contaminanti di origine sintetica, al fine di verificare l'eventuale (significativo) impatto di sorgenti antropiche sulle acque campionate. Sarà attentamente valutata l'opportunità di scartare dalle elaborazioni successive i campioni di acque che mostrassero tale impatto antropico.

In determinati ambiti, per esempio per determinare l'origine delle acque sotterranee o se una data contaminazione sia ascrivibile ad un fondo diffuso ovvero ad una contaminazione puntuale l'analisi dei

rapporti isotopici (es. US EPA, 2008), dell'acqua o di alcuni composti può fornire indicazioni significative, si veda anche **Tabella XI**.

Tabella XI. Parametri utili per la restituzione del MC e la determinazione dei VF.

Dati chimico-fisici: temperatura, conducibilità elettrica, pH, Eh, O ₂ disciolto
Chimismo principale (K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , HCO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , F ⁻)
Composti di interesse per la determinazione dei valori di fondo (inorganici e/o organici per VFA)
Analisi isotopiche (² H/ ¹ H, ¹⁸ O/ ¹⁶ O, ¹³ C/ ¹² C, ¹⁵ N/ ¹⁴ N, ³⁷ Cl/ ³⁵ Cl)

A3.4 Metodi analitici di laboratorio

Per tutti i parametri da determinare andrà garantito l'utilizzo di metodi di analisi ufficiali riconosciuti a livello nazionale e/o internazionale e che tali metodi facciano riferimento alle più avanzate tecniche di impiego generale. Qualora prodotti da soggetti privati, i dati saranno validati dall'Ente di Controllo, sia per le attività di campo che di laboratorio.

A3.5 Rappresentazione dei dati idrochimici

La rappresentazione grafica dei dati idrochimici è finalizzata a:

- descrivere la qualità delle acque, a comparare i diversi campioni per enfatizzare similitudini o differenze;
- identificare processi specifici cui è soggetta l'acqua nel suo processo evolutivo dalle aree di ricarica a quelle di recapito finale (es. miscelamento di acque con composizione differente, processi di dissoluzione/precipitazione della fase minerale ecc.).
- evidenziare rapidamente eventuali trend temporali (se il set di osservazioni è costituito da una serie storica) o spaziali (se il set di osservazioni interessa aree di vaste dimensioni).

E' evidente che la modalità di rappresentare i dati è funzione dell'obiettivo specifico, della quantità e qualità dei dati stessi, del contesto entro cui i dati sono stati collezionati, delle conoscenze relative all'area indagata (i.e. completezza del MC) ecc. Con riferimento al tema del fondo di metalli e metalloidi particolare attenzione merita l'individuazione e la rappresentazione della facies geochimica delle acque considerate (derivando il concetto dalla geologia, per facies geochimica si intende l'insieme delle caratteristiche geochimiche salienti). Tale passo consente infatti di approfondire il modello concettuale, con particolare riferimento agli aspetti idrogeologici ed idrochimici. In sostanza si può verificare se i campioni considerati afferiscono tutti allo stesso "corpo idrochimico" oppure esistono dei trend evolutivi delle caratteristiche chimiche delle acque, in funzione dell'area di campionamento, oppure ancora se esistono delle porzioni di acquifero con caratteristiche specifiche legate a fenomeni locali (e.g. input di acque profonde, processi geotermali, ecc.).

La definizione della facies geochimica di un campione di acqua si basa sulla presenza e distribuzione dei componenti principali Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, HCO₃⁻ e subordinatamente CO₃²⁻, F⁻, NO₃⁻. Detti componenti derivano dall'interazione acqua-roccia ovvero dalla solubilizzazione di fasi minerali comuni nelle rocce crostali (sedimentarie, ignee e metamorfiche). Le rappresentazioni più comunemente utilizzate per rappresentare la composizione delle acque di falda sono costituite dal diagramma di Piper (Figura 22) e dai diagrammi di Stiff (Figura 23) o di Schoeller (Figura 24).

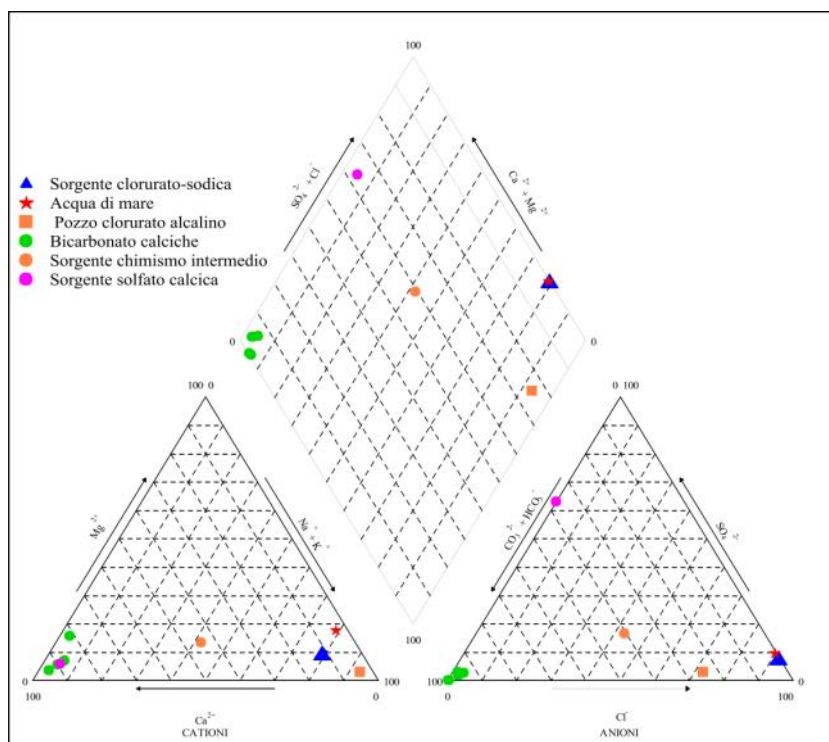


Figura 22. Diagramma di Piper. Nel diagramma di Piper i cationi e gli anioni sono rappresentati in diagrammi ternari separati. I vertici del diagramma dei cationi sono costituiti da Ca^{+2} , Mg^{+2} , e $\text{Na}^{+}+\text{K}^{+}$; i vertici del diagramma degli anioni sono invece costituiti da $\text{SO}_4^{-2}+\text{Cl}^{-}$, $\text{CO}_3^{-2}+\text{HCO}_3^{-}$. I due diagrammi ternari sono quindi “proiettati” su un diagramma a forma di rombo in cui le “coordinate” del campione sono date rispettivamente dai rapporti $(\text{SO}_4^{-2}+\text{Cl}^{-})/\text{anioni totali}$ e $(\text{Na}^{+}+\text{K}^{+})/\text{cationi totali}$, previa normalizzazione a 100 della somma degli anioni e della somma dei cationi.

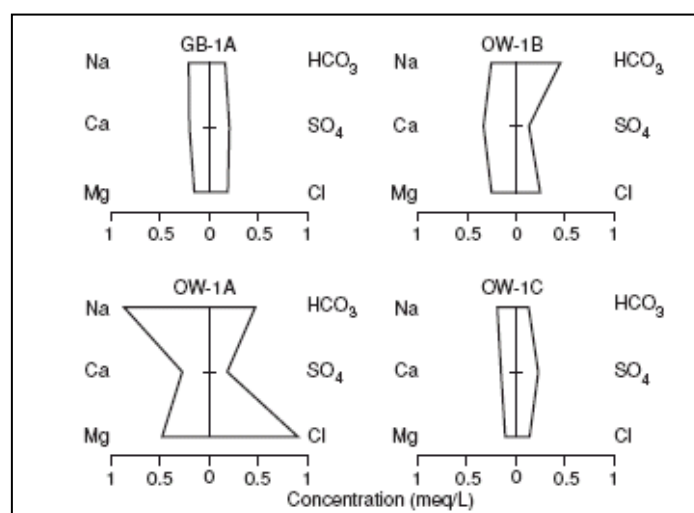


Figura 23. Diagramma di Stiff. In questo tipo di rappresentazione viene costruito un poligono, considerando degli assi orizzontali paralleli che intersecano un asse verticale di “0”. Su ogni asse orizzontale, sul lato sinistro viene riportato il valore dei singoli cationi, sul lato destro il valore degli anioni, espressi in meq/l dove i vertici sono costituiti. La forma risultante costituisce l’“impronta” chimica del campione di acqua.

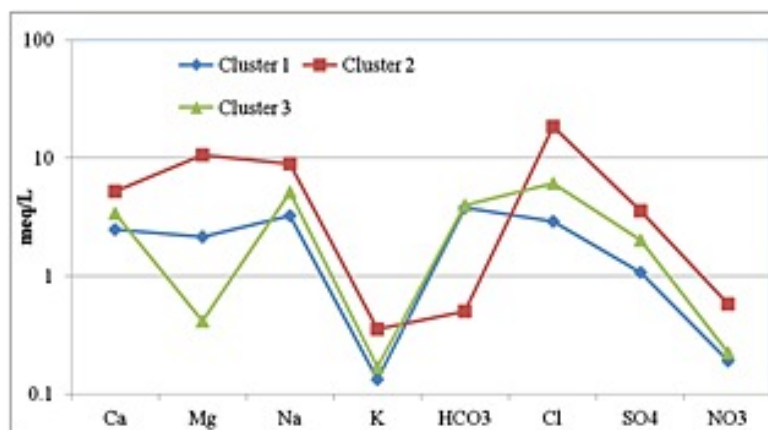


Figura 24. Diagramma di Schoeller. In questo tipo di rappresentazione i valori di concentrazione espressi come meq/l dei costituenti ionici principali sono riportati sull'asse delle ordinate, e il singolo campione di acqua è rappresentato da una linea spezzata che va a costituire il “profilo idrochimico” del campione

A4 MATERIALI LAPIDEI

La valutazione del fondo per i materiali lapidei è essenzialmente riconducibile agli ambiti gestionali di terre rocce da scavo, in quanto questa matrice non è richiamata direttamente nel dettato normativo della parte IV, titolo V del TUA (Bonifica di siti contaminati).

Nella determinazione dei VFN utile ai fini della gestione di materiale lapideo generato da scavi, i parametri di interesse saranno costituiti preferenzialmente dai soli inorganici (metalli e semi-metalli) in quanto la normativa richiede esplicitamente che ai fini della loro gestione TRS siano conformi alle CSC o ai VFN⁴⁹.

Qualora si ritenga necessario procedere alla determinazione del fondo geochimico naturale su materiale lapideo, le analisi saranno condotte previa porfirizzazione dell'intero campione (Allegato 4, DPR 13 giugno 2017, n. 120).

In determinati contesti (es. scavo in galleria) è presumibile che il materiale lapideo derivante da operazioni di scavo, qualora accertato che non sia stato contaminato (ovvero non sia stato frammisto a rifiuto) durante le fasi di scavo⁵⁰, per sua natura, possa essere considerato conforme ai VFN, in quanto totalmente affine dal punto di vista chimico al corpo roccioso non scavato che costituisce il riferimento per il fondo naturale⁵¹.

⁴⁹Nei normali contesti operativi, è esclusa la presenza di idrocarburi naturali (o di materia organica con analoga risposta cromatografica) nel materiale lapideo. Le rare eccezioni potrebbero essere costituita da rocce serbatoio (es. calcari impregnati di idrocarburi naturali) o da litologie particolari quali ad es. ligniti e litantraci. In questi ultimi casi potrebbe essere possibile definire più che un vero e proprio VF (in quanto legato a contesti puntuali), un valore di riferimento anche per le sostanze organiche.

⁵⁰Si ricorda che, ai sensi dell'art. 1, c. 1, lett. b del DM 161/12 “i materiali di scavo possono contenere, sempreché la composizione media dell'intera massa non presenti concentrazioni di inquinanti superiori ai limiti massimi previsti dal presente regolamento, anche i seguenti materiali: calcestruzzo, bentonite, PVC, vetroresina, miscele cementizie e additivi per scavo meccanizzato”

E' evidente tuttavia che anche nel caso i materiali di scavo contengano solo i materiali consentiti, essi non saranno più idonei per la valutazione dei VFN. L'eventuale determinazione dei VFN del sito di produzione dovrà essere condotta su materiale naturale, non contenente nessun apporto antropico.

⁵¹ Di particolare rilevanza è lo spunto presentato nelle “Linee guida per lo studio dei valori di fondo naturale di alcuni metalli e semi metalli nei suoli della Liguria” nel quale, in alternativa alla determinazione dei valori di fondo soprattutto nel caso di siti di piccole dimensioni ARPAL propone la produzione, da parte del soggetto interessato di idonea documentazione della “compatibilità geologica” dei valori rilevati nel sito (di bonifica o comunque di intervento) rispetto alle condizioni geologiche presenti nel contesto territoriale di appartenenza, fermo restando ovviamente che la compatibilità geologica deve essere validata dall'ente di controllo.

Si osserva da ultimo che l'art. 11 del DPR 13 giugno 2017, n.20 richiama la possibilità di riutilizzo di TRS che per motivi legati a fenomeni naturali mostrano superamenti delle CSC, in un sito diverso da quello di produzione a condizione che detto sito di destinazione presenti VFN con “caratteristiche analoghe”, in termini di concentrazione per tutti i parametri oggetto di superamento nella caratterizzazione del sito di produzione. In questo caso la norma sembra sostenere, più che un confronto strettamente “numerico”, una più generale compatibilità composizionale (e quindi geologica trattandosi sempre di concentrazioni legate al fondo naturale) fra il materiale di scavo e il sito di destinazione.

A5 BIBLIOGRAFIA

- APAT, CTN-TES (2003): Proposta di guida tecnica sui metodi di analisi dei suoli contaminati. APAT, Rapporti 37/2003. ISBN 88-448-0117-5
- APAT (2006): Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati. Manuali e linee guida 43/2006 ISBN: 88-448-0234-1
- ARPA Liguria (2014): Linee guida per lo studio dei valori di fondo naturale di alcuni metalli e semimetalli nei suoli della Liguria: https://www.arpal.gov.it/images/stories/Linee_Guida_Fondi_Naturali_suoli_080714.pdf
- BRIDGE (2007): Background cRiteria for the IDentification of Groundwater Thresholds. <http://nfp-at.eionet.europa.eu/irc/eionet-circle/bridge/info/data/en/index.htm>. Ultimo accesso Aprile 2017
- Edmunds W.M., Cook J.M., Darling W.G., Kinniburgh D.G., Miles D.L., Bath A. H., Morgan-Jones M., Andrews J.N. (1987): Applied Geochemistry. Vol. 2, pp. 251-274.
- BRIDGE (2007) Background cRiteria for the IDentification of Groundwater Thresholds. <http://nfp-at.eionet.europa.eu/irc/eionet-circle/bridge/info/data/en/index.htm>. Ultimo accesso Aprile 2017
- Mantelli F., Menichetti S. & Signorini R. (2011): Metodi chimici di analisi e valori di fondo per le sostanze prioritarie nelle acque. Il Bollettino Esp. Ambientali 2011/4 2012/1 pp. 73-83
- Marcaccio M., Martinelli G., (2014). Il monitoraggio dell'arsenico nelle acque sotterranee dell'Emilia-Romagna. In: Esperienze e prospettive nel monitoraggio delle acque sotterranee. Il contributo dell'Emilia-Romagna (Farina M., Marcaccio M., Zavatti A. (Eds.)), Pitagora ed., Bologna, 354373, (ISBN 88-371-1859-7).
- Ministero delle politiche agricole alimentari e forestali (MIPAF), (2007). *Linea guida per la determinazione del valore di fondo naturale e naturale-antropico dei suoli agrari per metalli e metalloidi*.
- Regione Veneto, ARPA Veneto: *Manuale per la descrizione del suolo* (2011): http://www.arpa.veneto.it/temi-ambientali/suolo/file-e-allegati/documenti/manuali-e-schede/ARPAV_RilPed2007_Manuale_riv080108.pdf
- SNPA (2016): Criteri per la elaborazione di piani di gestione dell'inquinamento diffuso. Delibera Consiglio Federale n. 76. ISPRA Manuali e linee guida 146/2017
- US EPA (2008): A Guide for Assessing Biodegradation and Source Identification of Organic Ground Water Contaminants Using Compound Specific Isotope Analysis (CSIA). EPA/600/R-08/148. www.epa.gov/nrmrl/pubs/600r08148/600R08148.html.

ALLEGATO B

APPROFONDIMENTI DI STATISTICA



B1 INTRODUZIONE

Il presente Allegato contiene indicazioni e riferimenti bibliografici utili per l'applicazione del procedimento finalizzato alla determinazione degli indicatori del fondo nelle matrici ambientali considerate. Essa costruisce un approfondimento degli argomenti richiamati nel testo principale. I contenuti sono limitati agli aspetti di interesse e non costituiscono certamente un compendio esaustivo delle tecniche statistiche trattate. Al fine di enfatizzare gli aspetti pratici, laddove possibile, sono stati inseriti dei riquadri con esempi di calcolo.

L'allegato include anche un foglio di calcolo che automatizza una procedura che identifica gli outlier (mediante test robusto di Huber) e contestualmente esegue la verifica della presenza di una singola popolazione di dati e la verifica della forma della distribuzione, elementi necessari per la determinazione dei valori di fondo.

B2 NUMEROSITA' CAMPIONARIA

Il numero di osservazioni disponibili su cui determinare i VF, anche a seguito di operazioni di pulizia o di una eventuale suddivisione in più sub-campioni statistici, potrebbe risultare insufficiente ai fini di una analisi statistica affidabile. In generale maggiore è la variabilità tra le misure e maggiore deve essere il numero di campioni per ottenere una statistica affidabile. Affinché quest'ultima sia significativa, ovvero il campione di dati sia rappresentativo della popolazione, in un contesto di variabilità tipica delle misure ambientali, si fa generalmente riferimento ad un numero minimo di dati, che diversi riferimenti bibliografici, riportano variabile tra 10 e 30.

Un numero esiguo di osservazioni su cui basare la descrizione del fondo può comportare (Battelle Memorial Institute, 2004):

- *un'analisi statistica non attendibile.* In caso di dataset ridotto risulta difficile, se non impossibile, ottenere una stima statisticamente robusta e attendibile del range delle concentrazioni rappresentative del fondo. Anche il confronto fra il campione rappresentativo della popolazione del fondo e il campione rappresentativo del sito potenzialmente contaminato risulta problematica e suscettibile di grande errore;
- *un range di concentrazioni inspiegabilmente elevato.* I valori di concentrazione derivanti da un data set ridotto possono risultare molto variabili e coprire un range molto elevato. In questo contesto risulta difficile distinguere i veri outlier dagli outlier statistici e conseguentemente distinguere se le concentrazioni riscontrate siano attribuibili alla popolazione del fondo o di un sito contaminato;

Del resto è doveroso sottolineare che mentre un dataset con numerosità limitata difficilmente permette di raggiungere una significatività statistica in qualsiasi ipotesi, un dataset di dimensioni estremamente elevate (ad esempio più di 500 dati) può comportare significatività fittizia: questo accade poiché i limiti di accettabilità dei test di ipotesi generalmente si abbassano asintoticamente con la radice quadrata del numero di campioni mentre i dati reali possono avere imperfezioni sistematiche per cui non convergono mai esattamente ai modelli teorici. Il secondo caso comunque è estremamente raro.

In definitiva un dataset troppo esiguo non è considerato rappresentativo e, in sede di confronto, può essere soggetto a congetture speculative. Il descrittore del valore di fondo che si basa su un dataset esiguo diventa un argomento di discussione primario piuttosto che uno strumento a supporto delle decisioni.

In termini più rigorosi, la scelta del numero minimo di osservazioni è funzione, in primo luogo, dello scopo dell'indagine: posto l'obiettivo dell'indagine di caratterizzazione, viene formulata una ipotesi da verificare mediante l'applicazione di un determinato test statistico; lo stesso test serve ad effettuare la stima del numero di campioni necessari.

Ad esempio, si vuole verificare (ipotesi nulla) se la media delle concentrazioni di un composto in un'area è superiore ad un valore soglia (ad esempio la concentrazione massima ammissibile CMA).

Una delle possibili equazioni utilizzate per determinare il numero minimo di campioni necessari per la verifica della significatività della differenza della media di una distribuzione nei confronti di un valore soglia di intervento (Israel, 1992), mediante l'applicazione del t-test, è:

$$n \geq \frac{s^2 Z_{1-\alpha}}{D^2}$$

dove:

- n è il numero minimo di campioni stimato
- s^2 è la stima della varianza totale vera (S^2) ad esempio il valore dello scarto tipo da un gruppo di campioni conoscitivi iniziale, oppure ricavato da dati bibliografici o da precedenti studi.
- α è la probabilità accettabile che il test, applicato sul numero n di dati, indichi in maniera errata che la media delle concentrazioni non supera la CMA (in poche parole che un sito contaminato venga definito “pulito”)
- Δ definito come la differenza ritenuta significativa, ovvero, se l’obiettivo dello studio è quello di confrontare la media di concentrazioni di un’area con le CMA, Δ rappresenta la massima differenza tra la media delle concentrazioni e le CMA che è importante rilevare.
- $Z_{1-\alpha}$ è il valore, per una distribuzione di dati normale, per il quale la proporzione della distribuzione a sinistra di $Z_{1-\alpha}$ è pari a $1-\alpha$. I valori di $Z_{1-\alpha}$ sono riportati in numerosi testi di statistica (es. Gilbert 1987, Table A1, pag. 254) e calcolati correntemente da software come Excel, Calc od R. Ad esempio se l’ipotesi nulla è quella che le concentrazioni misurate superano le CMA, $Z_{1-\alpha}$ rappresenta una quantificazione del livello di accettabilità di evitare di considerare contaminato un sito che in realtà è pulito.

Le assunzioni alla base dell’equazione sopra riportata sono che la distribuzione dei dati sia di tipo normale, o perlomeno simmetrica, che i dati siano rappresentativi della popolazione e che i dati non siano correlati nel tempo e nello spazio (requisito di stazionarietà).

Il livello accettabile di errore viene definito dal decisore e viene espresso tramite il livello di confidenza ($1-\alpha$).

Per gli scopi del presente documento, il numero minimo di campioni necessari per la determinazione della distribuzione di concentrazioni di fondo è posto pari a 15, salvo la successiva necessità di integrare il numero qualora la statistica risulti sufficientemente robusta (ad esempio per una variabilità eccessiva dei valori determinati).

Esempio applicativo: si vuole effettuare uno studio sul mercurio nel suolo in un’area. Si vuole verificare se il valore nel suolo è mediamente superiore ad un valore soglia, supponiamo di 1 mg/Kg. Inizialmente si deve decidere (ipotesi iniziali):

- qual è la differenza (Δ) che si ritiene significativa (viceversa il minimo valore sotto il quale non c’è differenza sostanziale). Supponiamo in questo caso, in base a considerazioni di vario tipo (incertezza analitica, tipo di analita, entità del valore limite, criticità del dato, ecc.), che si ritenga significativa una differenza $\Delta = 0,2$ mg/Kg.
- qual è l’errore (α) accettabile della stima. Classicamente si pone l’errore massimo al 5%, valore utilizzato quasi sempre nei test di ipotesi. Dalla Tavola 2 si ricava $Z_{1-\alpha} = Z_{95\%} = 1,645$.

Per stimare il numero di campioni necessario serve quindi conoscere infine la variabilità del mercurio nell’area. Se non ci sono dati esistenti allora si effettua una campagna conoscitiva con un numero minimo di campioni, in funzione dell’ampiezza dell’area, supponiamo ad esempio sei campioni. Essi devono essere raccolti in modo abbastanza uniforme spazialmente. Dalle analisi si sono ottenute le seguenti concentrazioni, in ordine crescente: 0,05; 0,07; 0,24; 0,95; 1,4 e 1,9 mg/Kg. La stima della varianza quindi è $s^2 = 0,599$.

Applicando la formula si ottiene, $n \geq \frac{0,599 \times 1,645^2}{0,04} = 24,6$, quindi la stima iniziale indica che saranno

sufficienti in totale $n = 25$ campioni nell’area.

Nota 1: Se la differenza da apprezzare fosse stata maggiore, diciamo $\Delta = 0,3$ mg/Kg, il numero di campioni finale sarebbe stato inferiore ($n = 11$). Al contrario per apprezzare differenze più piccole come $\Delta = 0,1$ mg/Kg, servirebbero molti più campioni ($n = 99$).

Nota 2: Se la variabilità dei risultati iniziali fosse stata minore, ad esempio cambiando solo l’ultimo dato da 1,9 a 1,0 mg/Kg, il numero di campioni sarebbe stato inferiore ($n = 14$). Al contrario, misure più variabili comportano un aumento dei campioni, cambiando 1,9 con 2,5 mg/Kg si ha $n = 39$.

B3 TRATTAMENTO DEI NON DETECTED (ND)

Tutti i metodi analitici hanno un limite per la misura della quantità di analita ricercato e tale limite può essere definito come “detection limit” (DL), “limit of detection” (LOD), “limit of quantitation” (LOQ). Le differenze tra i vari “limiti” sono rappresentate dal metodo di calcolo e dal tipo di matrice di riferimento

utilizzata per la loro determinazione. Spesso è prassi considerare il LOQ (ovvero la media dei segnali ottenuti da 7 o più repliche di bianco, sommata a 10 volte la loro deviazione standard), come limite per la definizione dei valori cosiddetti “non-detect” (ND) ovvero concentrazioni realmente o virtualmente pari a zero, o comunque maggiori di zero, ma al di sotto delle possibilità di misurazione del laboratorio (appunto il LOQ).

Un data set contenente non-detect viene definito in letteratura “censored” a indicare la sua incompletezza, che può essere più o meno influente a seconda del LOQ del laboratorio che ha condotto il campionamento: per questo motivo è opportuno che il laboratorio allegghi, alla documentazione dello studio, le informazioni sul “Quantation Limit” (limite di misura). La presenza di ND in un insieme di dati può influire pesantemente sul calcolo della media, della varianza, sull’orientamento dei dati e su vari altri parametri, pregiudicando quindi il procedimento statistico nel caso in cui questo risulti applicabile nonostante la loro presenza⁵².

I laboratori di analisi riportano questi valori come “non-detect” (ND), oppure li pongono pari a zero o come dati “minori di” una certa quantità, in genere pari proprio al LOQ (es. <10 mg/kg), o ancora capita di trovarli indicati come valori pari ad una frazione del LOQ (es. ½ LOQ). E’ comunque preferibile, qualora le tecniche di misurazione lo consentano, che siano riportate le loro misure esatte, benché minime, per non perdere informazioni utili all’analisi dei dati.

La trattazione dei ND, finalizzata all’applicazione di analisi statistiche dell’insieme dei dati e alla conseguente individuazione di un valore rappresentativo può comprendere le seguenti fasi (USEPA 2002):

- 1) Riesame del modello concettuale del sito: da questo riesame potrebbe risultare una distribuzione dei valori di concentrazione tali da permettere l’individuazione di aree a maggior grado di contaminazione e aree a minor grado di contaminazione. In tal caso, il sito oggetto di indagine potrebbe essere suddiviso in sotto-aree, alcune delle quali presenteranno una maggiore e altre una minore concentrazione di ND. In tale caso potrebbe risultare necessario raccogliere un maggior numero di campioni per permettere una migliore caratterizzazione del sito;
- 2) Metodi della sostituzione semplice (“Simple Substitution Methods”): questo metodo prevede l’assegnazione di un valore costante ai ND. Tale valore potrà essere:
 - 0 (approccio lower bound);
 - ½ LOQ (approccio medium bound);
 - LOQ (approccio upper bound).

L’incertezza associata a questo metodo aumenta all’aumentare del valore del LOQ e all’aumentare del numero di ND, pertanto si consiglia di applicare questo metodo solo nel caso in cui il numero dei non-detect costituisce al massimo il 15% di tutto il data set (USEPA 2000, b). In queste linee guida, si ritiene opportuno associare ai ND il valore ½ LOQ.

- 3) Metodo degli estremi (“Bounding Methods”): tale metodo propone di calcolare il valore di concentrazione rappresentativo della distribuzione attribuendo, di volta in volta, uno dei valori costanti elencati sopra compresi tra gli estremi 0-LOQ. Questi metodi forniscono una stima del limite superiore e di quello inferiore dei valori di concentrazione rappresentativi della distribuzione, calcolati sulla base del range di valori da sostituire ai ND, ovvero da 0 (*lower bound*) fino al LOQ (*upper bound*). Ad esempio per utilizzare i valori ND nel calcolo di una media, si usa l’approccio *medium bound* sostituendo gli ND con LOQ/2.
- 4) Metodi della distribuzione (“Distributional Methods”): Si basano sull’ipotesi che la forma della distribuzione dei dati ND sia simile a quella delle concentrazioni misurate che superano il LOQ. Tra

⁵² Ai soli fini della valutazione degli indicatori di tendenza della coda destra (es. 90°, 95°, 99° percentile) calcolati per il campione statistico, si osserva che il valore che viene sostituito ai ND è sostanzialmente irrilevante:

es. nella serie di 32 osservazioni (<10; <10; <10; <10; 11,1; 13,6; 24,3; 30,2; 37,1; 37,2; 41,9; 43,0; 43,2; 43,9; 48,1; 49,1; 49,2; 51,0; 52,8; 54,6; 57,5; 59,5; 65,2; 66,4; 67,5; 69,4; 71,3; 71,4; 73,4; 82,3; 87,9; 91,9), ci sono 4 ND (12,5% del totale delle osservazioni) con LOQ=10; sostituendo ai 4 ND rispettivamente il valore di 5 (½LOQ) e il valore 10 (LOQ), i percentili “alti” del campione statistico non cambiano (es. in tutti e tre i casi il 95°percentile risulterà uguale a 77,85).

La “ricostruzione” della coda sinistra della distribuzione è invece significativa non solo per il calcolo di altri parametri (es. media, varianza) ma anche quando si vuole determinare se il campione statistico afferisce ad una data distribuzione parametrica (normale, lognormale, gamma).

questi metodi si cita il metodo di Cohen⁵³, il metodo Kaplan-Meier (approccio non parametrico) o il metodo ROS (Regression on Order Statistics) quest'ultimo utilizzato nel software PROUCL 5.0. Nel metodo ROS i singoli ND sono sostituiti con dei valori in modo tale che con la sostituzione il data set approssimi meglio una distribuzione (normale, lognormale o gamma), quindi viene valutata la bontà del fit (cioè della funzione della distribuzione di frequenza che meglio approssima i dati), con diversi test applicati su diversi criteri di sostituzione.

Es. data la serie di 32 osservazioni (<10; <10; <10; <10; <11,1; <13,6; 24,3; 30,2; 37,1; 37,2; 41,9; 43,0; 43,2; 43,9; 48,1; 49,1; 49,2; 51,0; 52,8; 54,6; 57,5; 59,5; 65,2; 66,4; 67,5; 69,4; 71,3; 71,4; 73,4; 82,3; 87,9; 91,9) di queste 6 (18,75 % del totale delle osservazioni) sono ND⁵⁴.

Applicando il metodo ROS, il software PROUCL 5.0 sostituisce i 6 ND con seguenti valori;

- 6,2; 14,4; 17,3; 17,3; 19,8; 24,1 per la convergenza verso una distribuzione normale
- 16,6; 21,7; 23,6; 23,6; 25,3; 28,3 per la convergenza verso una distribuzione gamma
- 21,6; 25,0; 26,4; 26,4; 27,6; 29,8 per la convergenza verso una distribuzione lognormale

Le statistiche di base del campione statistico "ricostruito", in funzione delle modalità di sostituzione sono riassunte nella Tabella XII.

Tabella XII. Statistiche di base di un set di dati costituito da 32 osservazioni di cui 6 ND, in funzione delle modalità di trattamento dei ND calcolate con il programma proUCL 5.0. Nella tabella è riportata la dizione originaria del "detection limit" DL

Statistica di base	Number	Min	Max	Mean	Median	SD
Statistics (Non-Detects Only)	6	10	13,6	10,78	10	1,448
Statistics (Detects Only)	26	24,3	91,9	56,51	53,7	17,36
Statistics (All: NDs treated as DL value)	32	10	91,9	47,94	49,15	23,92
Statistics (All: NDs treated as DL/2 value)	32	5	91,9	46,93	49,15	25,58
Statistics (Normal ROS Imputed Data)	32	6.192	91,9	49,01	49,15	22,37
Statistics (Gamma ROS Imputed Data)	32	16.61	91,9	50,26	49,15	20,5
Statistics (Lognormal ROS Imputed Data)	32	21.57	91,9	50,82	49,15	19,73

La scelta del metodo più appropriato dipende dal grado di incompletezza del data set, dalle sue dimensioni e dalla distribuzione più idonea a rappresentare i campioni. Inoltre, nel trattamento di un insieme di dati in cui siano presenti dei ND è sempre opportuno tenere presente che (USEPA 2002):

- i LOQ devono sempre essere specificati e i ND riportati con il valore osservato se possibile;
- i ND non devono mai essere riportati come valori zero senza specifiche giustificazioni;
- se un'analisi condotta con un Bounding Method rivela che gli effetti quantitativi della presenza di non-detects nel data set è trascurabile non sono necessari ulteriori esami;
- se si vuole procedere ad ulteriori analisi è consigliabile usare un metodo per una specifica distribuzione;
- se la quantità dei ND nel data set è alta (>75%) oppure se il numero di campioni è basso (n<5) nessun metodo funzionerà bene. In tal caso si può riportare la percentuale di valori al di sotto del

⁵³ Metodo di Cohen (Cohen's Method) (EPA 2000b, QA/G-9): è applicabile se i ND costituiscono il 15-50% del data set disponibile, se la forma della distribuzione dei dati senza i valori ND sia di tipo normale e che il LOQ sia sempre lo stesso. Questo metodo adatta la media e la deviazione standard per valori al di sotto del LOQ, basandosi sulla tecnica statistica della stima più probabile della media e della varianza, in modo che sarà possibile applicare i vari test statistici al data set. Nella applicazione di questo metodo i ND non si assumono mai pari a zero. Dato un dataset costituito da n osservazioni, di cui m sopra il LOQ, il numero dei ND sarà quindi dato da n-m. Viene calcolata la media $\bar{x}_m$ e la varianza s_m^2 delle m osservazioni determinate. Vengono quindi calcolati i valori $h=(n-m)/n$ (l'aliquota delle osservazioni ND rispetto al totale) e $g=s_m^2/(\bar{x}_m-LOQ)^2$. I parametri h e y sono utilizzati per trovare, nella Tavola 1 fuori testo, il coefficiente l. Con il coefficiente l vengono ricalcolate media $\bar{x}_n$ e varianza s_n^2 dell'intero set di n osservazioni secondo le relazioni: $\bar{x}_n = \bar{x}_m - l (\bar{x}_m - LOQ)$; $s_n^2 = s_m^2 + l (\bar{x}_m - LOQ)$.

⁵⁴ Il LOQ di un dataset può cambiare qualora i dati provengano da campagne diverse, oppure siano stati soggetti a rivalidazione o cambio del metodo oppure per necessità di diluire il campione.

LOQ, ricorrere ancora ad un Bounding Method nel quale i ND saranno sostituiti dal LOQ nel calcolo del fondo, che sarà riportato come un numero probabile considerevolmente maggiore della media reale;

- andrà sempre riportata la percentuale di ND che caratterizza il dataset.

B4 INDIVIDUAZIONE E TRATTAMENTO DEGLI OUTLIER

Gli outlier sono quei valori in un insieme di osservazioni che, sulla base di rappresentazioni grafiche o test statistici, si configurano come anomali o aberranti. Il problema principale è quello di individuare un significato fisico ai potenziali outlier, ovvero capire se essi afferiscono al fenomeno in studio cioè alla popolazione delle osservazioni rappresentative del fondo naturale, oppure se essi siano “geneticamente” legati ad altri fenomeni o contesti estranei all’oggetto dello studio, o ancora se si tratti di dati errati o legati a disomogeneità nelle procedure di campionamento ed analisi.

In linea di principio, qualora non esistano ragioni oggettive per escludere i potenziali outlier dal trattamento per la determinazione dei VFN, essi devono essere considerati nella trattazione e non devono essere rimossi dal dataset (US EPA 2002), tanto più se i dati sono stati validati dall’ente di controllo.

Tuttavia, un’errata gestione di tali dati può condurre, specie se il numero dei potenziali outlier è relativamente alto, ad una visione errata del data set e conseguentemente ad una determinazione dei VFN non rappresentativa del contesto. In particolare la mancata rimozione degli outlier potrebbe comportare dei VFN maggiori di quelli “reali” e quindi risolversi in una scarsa cautela in fase di gestione dei risultati. L’identificazione degli outlier può essere condotta attraverso le seguenti fasi(US EPA 2000):

1. Identificazione dei valori estremi sospetti di essere outlier statistici.

Questo può essere fatto mediante rappresentazione grafica dell’insieme dei valori rilevati: è possibile così individuare velocemente quei punti che corrispondono a valori più elevati o più ridotti rispetto agli altri. Una volta identificati i potenziali outlier, è necessario procedere a ulteriori indagini, applicando uno dei test statistici disponibili. Fra i metodi grafici maggiormente utilizzati per questo scopo si ricorda:

- Box plot
- Normal QQ-plot

L’individuazione dei valori anomali può anche essere condotta con gli strumenti dell’analisi multivariata (es. factor analysis e principal components analysis). Nell’analisi multivariata gli outlier sono i valori che sono estremi se considerati in relazione a più variabili. All’aumentare del numero delle variabili, l’identificazione di potenziali outlier usando delle rappresentazioni grafiche diventa più difficile. I test per verificare che i valori estremi derivati da un’analisi multivariata si configurino come outlier statistici sono piuttosto complessi, per approfondimenti si rimanda ai testi specifici sull’analisi multivariata. A solo titolo di esempio sono richiamati i diagrammi a due variabili.

Box plot

I box plot sono dei diagrammi che riassumono gli aspetti principali di una distribuzione di valori; la base inferiore e superiore del rettangolo rappresentano rispettivamente il 25 e il 75 percentile (I e III quartile) (Figura 25). La linea all’interno del rettangolo rappresenta la mediana (ovvero il 50 percentile). Accanto a questi parametri statistici fondamentali, il box plot deriva altri valori importanti per l’identificazione dei valori anomali; con il termine gradino (step) si indica 1,5 volte la differenza fra il valore corrispondente al 75° percentile e quello al 25° percentile. I valori posti in corrispondenza di un gradino sopra la base superiore del rettangolo e un gradino sotto la base inferiore definiscono rispettivamente un limite superiore ed un limite inferiore (upper e lower fence). I limiti non sono solitamente visualizzati sul grafico, mentre sono riportati i valori adiacenti (cioè rispettivamente il primo valore inferiore al limite superiore, e il primo valore superiore al limite inferiore). Sono i valori esterni a questi limiti ad essere visualizzati come outlier. Nel caso non vi siano outlier (verso i valori massimi e/o verso i valori minimi) i valori adiacenti superiore ed inferiore coincideranno rispettivamente con i valori massimo e minimo delle osservazioni.

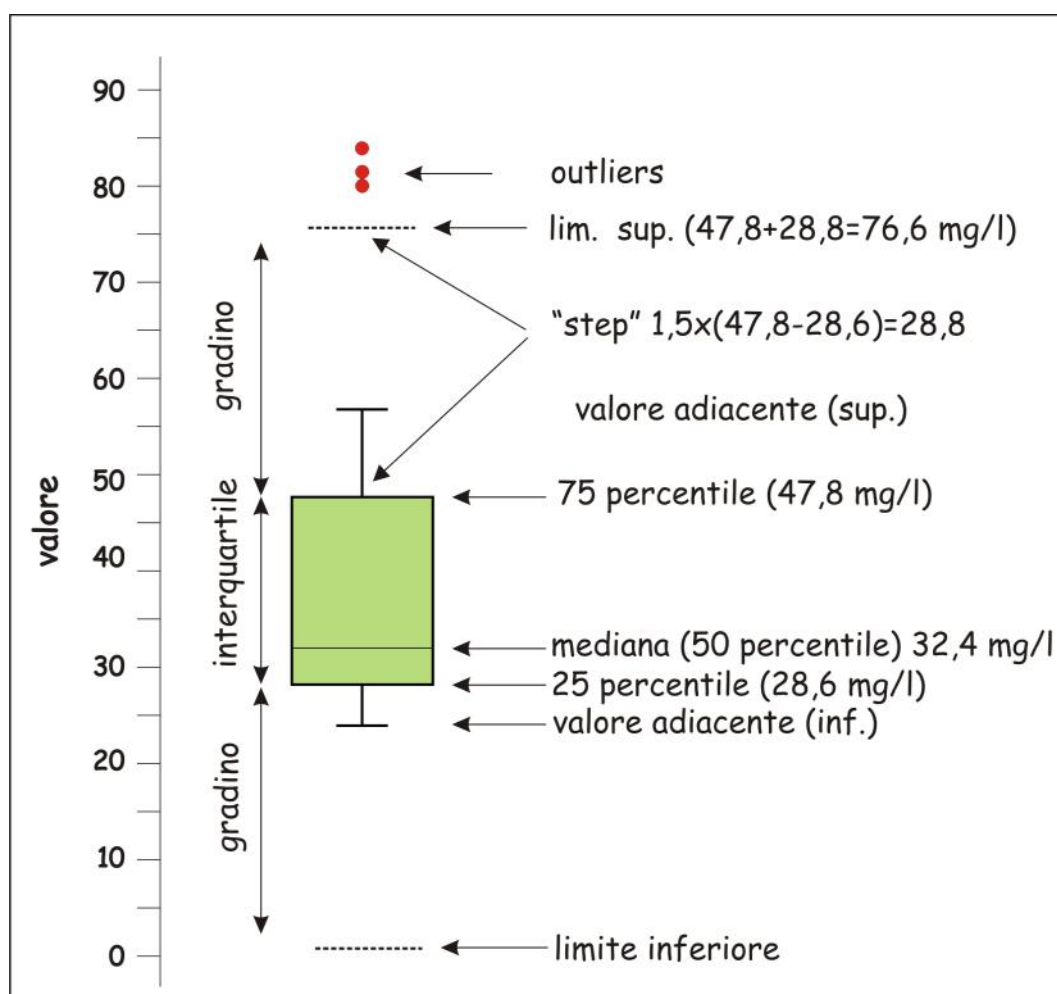


Figura 25. Parametri statistici rappresentati nel box plot e definizione degli outlier. Nell'esempio, poiché il valore più basso del campione è maggiore del limite inferiore l'adiacente inferiore coincide con il valore minimo delle osservazioni

Normal QQ-plot

Fra i diversi tipi di grafici indicati in generale come probability plot, il Normal QQ-plot (grafico quantile vs. quantile normale) costituisce un modo semplice ed efficace per verificare la normalità, e conseguentemente, la deviazione della distribuzione delle osservazioni dalla normalità. In questo tipo di diagramma un asse riporta, in ordine crescente, i valori delle osservazioni (quantili sperimentali), l'altro asse riporta i quantili teorici della distribuzione normale alla corrispettiva probabilità cumulata o z-score.

Dato un set di dati costituito da 55 osservazioni della seguente tabella

Tabella XIII. Set di osservazioni di esempio per la costruzione di Normal QQ-plot

11,9	45,9	55,3	58,0	62,2	65,6	70,9	73,7	76,8	79,8	91,0
38,5	49,2	56,7	58,3	63,2	67,5	71,3	74,0	77,6	80,4	94,3
41,6	52,1	57,2	59,1	63,6	67,6	71,4	74,9	78,3	82,1	140,5
45,5	53,7	57,3	59,8	63,7	68,6	72,3	75,2	78,3	82,9	172,7
45,5	55,0	57,8	62,1	63,7	69,4	73,2	76,2	78,9	83,7	195,9

la costruzione di un normal QQ-plot richiede i seguenti passi (riferimento alla Tabella XIV):

1. ordinare i dati in ordine crescente da x_1 a x_n (Colonna A)

2. (facoltativo) calcolare la media $\bar{x}$ e la deviazione standard s delle n osservazioni. Normalizzare i valori in modo tale che $x_{i,norm} = (x_i - \bar{x})/s$. In questo modo il set di dati normalizzati avrà media uguale a 0 e deviazione standard uguale a 1. (Colonna B)
3. Calcolare le probabilità cumulate $P = i/(n+1)$ per ogni i -esima osservazione (Colonna D); Notare che vi sono peraltro altri modi accettabili di calcolare le probabilità cumulate descritte nella nota 67 (Cap. B 10), utilizzate dai vari software statistici.
4. determinare i quantili (o z-scores) teorici dall'inversa distribuzione normale standard alle probabilità cumulate calcolate nel passo 3 (Colonna E). Gli z-scores sono ottenuti, in excel con la funzione " $=\text{inv.norm.st(probabilità)}$ " o in alternativa con altro software dedicato oppure ricercati sulla tavola pertinente (Tavola 2, fuori testo). In quest'ultimo caso si ricordi che, poiché la distribuzione normale standardizzata è simmetrica rispetto allo 0, per le probabilità cumulative $P < 0.5$ si cercherà in tabella il valore $(1-P)$ e si darà il segno meno allo Z-score trovato.
5. Proiettare gli z-scores trovati in funzione dei valori di concentrazione.

Tabella XIV. Esempio di calcoli condotti su foglio excel per determinare gli Z-score da utilizzare per il normal probability plot. Il set di dati comprende 55 osservazioni (min. 11,9, max 195,9) aventi media 70,9 e deviazione standard 28,4. Sotto il rigo di intestazione sono riportate le formule utilizzate.

A	B	C	D	E
Dati empirici originali	Rango	Dati empirici normalizzati	Quantili/Probability	Z scores
-	-	$=(A3-70,9)/28,4$	$=(B3/56)$	$=\text{inv.norm.st}(C3)$
11,9	1	-2,08	0,0179	-2,10
38,5	2	-1,14	0,0357	-1,80
...	...	...	...	...
...	...	...	...	...
195,9	55	4,40	0,9821	2,10

Proiettando i dati originali (colonna A) e gli Z-scores (colonna E) si ottiene il diagramma in Figura 26. Nel caso il diagramma non mostri un andamento lineare (i.e. i dati non mostrano una distribuzione normale) si potrà applicare il procedimento sopra descritto di trasformazione dei dati (Cap. B6) per verificare la distribuzione dei dati nel caso sia normalizzabile.

Se i dati sperimentali (o trasformati) e i quantili normali teorici formano dei punti allineati linearmente allora essi si possono considerare distribuiti normalmente. La conferma può essere effettuata calcolando la retta di regressione lineare dei punti e verificando che il coefficiente di correlazione R^2 sia almeno 0,95.

Quando invece i normal QQ-plot si presentano come delle linee curve allora indicano che i dati (grezzi o trasformati) non seguono una distribuzione normale, quando presentano delle linee spezzate indicano che vi è più di una popolazione. Infine quando escono solo alcuni punti dall'allineamento è altamente probabile che si tratti di outlier, valori che non seguono il pattern generale dei dati.

Diagrammi analoghi a quello di Figura 26, e con riferimento alla Tabella XIV, sono comunemente costruiti utilizzando anche le coppie di colonne B-D, B-E, e A-D.

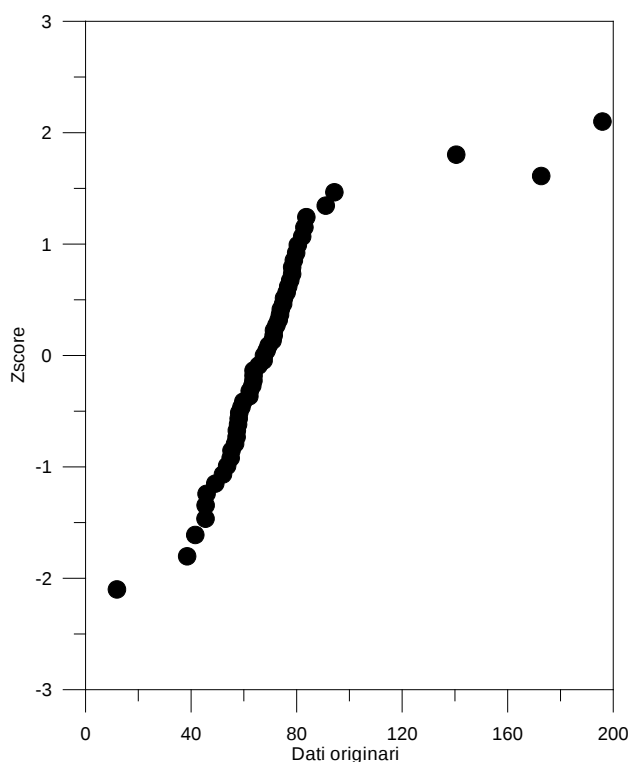


Figura 26. Il probability plot del set in esame delinea una complessiva normalità del set di dati considerato, con l'esclusione un valore estremo minimo e tre valori estremi massimi sospetti di essere outlier la cui consistenza statistica potrà essere validata con gli opportuni test.

Diagrammi a due variabili

In alcuni casi l'analisi univariata, cioè relativa ad un solo parametro non è in grado di evidenziare la peculiarità di alcune osservazioni. Peculiarità che invece sono evidenti se considerati due o più parametri, eventualmente rappresentati in scala logartmica. A mero titolo di esempio, nella Figura 27 alcune osservazioni mostrano un rapporto fra i parametri considerati diverso rispetto a quello delle osservazioni afferenti alla popolazione principale, e si configurano come potenziali outlier ovvero come osservazioni efferenti ad un'altra popolazione. L'individuazione di osservazioni riconducibili ad outlier o ad altre popolazioni con metodi di statistica multivariata è descritta più approfonditamente nel Capitolo B 9.

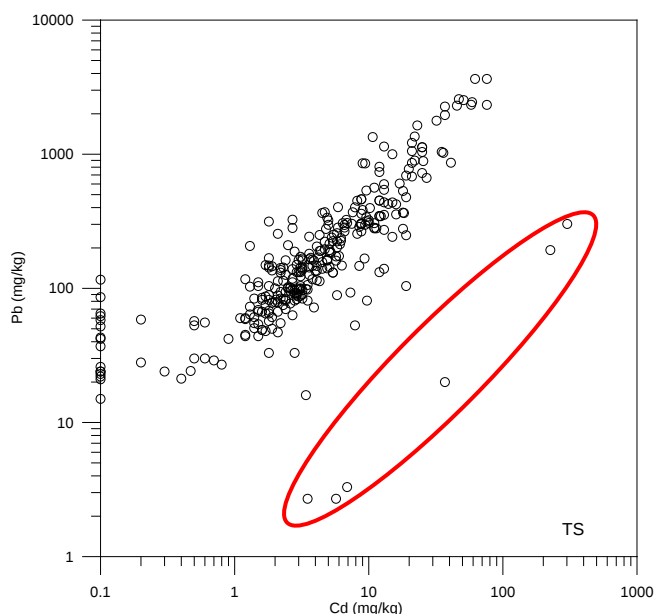


Figura 27. Alcune osservazioni (area evidenziata) mostrano un rapporto fra i parametri considerati diverso rispetto a quello delle osservazioni afferenti alla popolazione principale. Esse si configurano come potenziali outlier.

2. Applicazione di test statistici.

Esistono diversi test statistici atti a verificare se i valori estremi, anche evidenziati con i metodi grafici, si configurano come effettivi outlier statistici. I criteri per identificare il test più opportuno, in funzione delle caratteristiche del set di dati (numero complessivo di osservazioni, numero di potenziali outlier da analizzare, requisito di normalità della distribuzione al netto dei valori estremi) sono riassunti in Tabella XV.

Tabella XV Criteri di selezione del test per la identificazione degli outlier (EPA 2000b, QA/G-9, modificato)

TEST	Num. osservazioni	Requisito normalità	Outlier multipli
test di Rosner	$n \geq 25$	SI	SI
test di Dixon (o del valore estremo)	$n \leq 25$	SI	NO/SI
Discordance Test	$50 \leq n$	SI	NO
test di Walsh	$n > 60$	NO	SI
test di Huber		NO	SI

3. Studio scientifico degli outlier identificati per la scelta di trattamento del dato.

I test statistici (fase 2) da soli non permettono di stabilire se comprendere o escludere il dato dall'insieme considerato. Le scelte possibili sono:

Effettuare ulteriori approfondimenti e indagini al fine di correggere il valore di outlier.

Utilizzare il data set comprensivo dei valori di outlier.

Escludere l'inserimento di tali valori dal data set. Tale scelta può avvenire solo se è possibile accompagnare i risultati dei test statistici (fase 2) con valide giustificazioni scientifiche.

4. Conduzione della successiva analisi statistica sia sull'insieme dei dati comprensivo di outlier, sia su quello rivisto con l'eventuale soppressione degli outlier.

5. Documentazione dell'intero procedimento, con la descrizione di tutti i passaggi e le scelte effettuate.

Test statistici

Test di Dixon (o del valore estremo)

Il test si adatta a campioni statistici con numero di osservazioni $n \leq 25$, e si assume una distribuzione normale del campione privo del valore sospetto.

Le procedure per eseguire il test prevedono:

- o ordinare le n osservazioni dal valore più piccolo $x_{(1)}$ al valore più grande $x_{(n)}$; $x_{(n)}$ risulta pertanto il valore massimo sospettato di essere un outlier;
- o eseguire il test di normalità per il campione costituito dalle osservazioni da $x_{(1)}$ a $x_{(n-1)}$ (rif. cap.B6)
- o specificare il livello di significatività α (cioè la probabilità di commettere l'errore di riconoscere che $x_{(n)}$ sia un outlier quando non è vero. Più è alto α , minore è il valore critico che, se superato dal parametro di test C , individua l'outlier). Per questo test ad α possono essere attribuiti i valori 0,01 0,05, 0,1.

In base al numero di osservazioni (n), ed in riferimento ad un sospetto outlier elevato si computa il valore C :

$C = [x_{(n)} - x_{(n-1)}] / [x_{(n)} - x_{(1)}]$	per $3 \leq n \leq 7$
$C = [x_{(n)} - x_{(n-1)}] / [x_{(n)} - x_{(2)}]$	per $8 \leq n \leq 10$
$C = [x_{(n)} - x_{(n-2)}] / [x_{(n)} - x_{(2)}]$	per $11 \leq n \leq 13$
$C = [x_{(n)} - x_{(n-2)}] / [x_{(n)} - x_{(3)}]$	per $14 \leq n \leq 25$

Dalla **Tavola 3** fuori testo si ricava, in funzione di α e n il valor critico V_c . Se $C > V_c$, si conclude che $x_{(n)}$ è un outlier statistico

Esempio

Sia data la serie di 17 osservazioni, già ordinate in maniera crescente:

73,7	76,8	79,8	83,7	112,7
74,0	77,6	80,4	91,0	
74,9	78,3	82,1	94,3	
76,2	78,9	82,9	100,5	

Il valore di C è dato da $(112,7 - 94,3) / (112,7 - 74,9) = 18,4 / 37,8 = 0,486$.

Con $\alpha = 0,05$ e $n = 17$, il valore critico V_c desunto dalla **Tavola 3** fuori testo è uguale a 0.490. Poiché $C < V_c$ con $\alpha = 0,05$ il valore 112,7 non è un outlier. Considerando $\alpha = 0,1$, si otterrebbe invece $V_c = 0,438$ e quindi $C > V_c$. In questo caso il valore 112,7 si configurerebbe come un outlier. In sostanza se invece del 5% si accetta una probabilità del 10% di commettere l'errore di riconoscere che 112,7 sia un outlier quando non è vero, il test fornisce un esito positivo.

Test di Rosner

Il test si adatta a campioni statistici con numero di osservazioni $n > 25$, e può essere utilizzato per individuare un numero di outlier compreso fra 2 e 5. Anche per questo test si deve assumere una distribuzione normale del campione privo dei valori sospetti.

Le procedure per eseguire il test prevedono:

- ordinare le n osservazioni dal valore più piccolo $x_{(1)}$ al valore più grande $x_{(n)}$;
- individuare, anche per via grafica, il numero massimo di possibili outlier r_0 ;
- calcolare media e deviazione standard dell'intero campione statistico (denominate rispettivamente x^0 e s^0). Individuare l'osservazione y^0 che più si discosta da x^0 (può essere il valore massimo o il valore minimo)
- eliminare y^0 dal set di dati e calcolare media e deviazione standard del campione statistico rimanente (denominate rispettivamente x^1 e s^1). Ricercare il valore y^1 che più si discosta dalla media x^1 ;
- eliminare y^1 dal set di dati e calcolare media e deviazione standard del campione statistico rimanente, continuare con questo processo iterativo fino a quando tutti gli r_0 potenziali outlier sono stati rimossi. A questo punto saranno disponibili i seguenti set statistici: $[x^0, s^0, y^0]$; $[x^1, s^1, y^1]$; $[x^{(r_0-1)}, s^{(r_0-1)}, y^{(r_0-1)}]$
- ogni valore da y^0 a $y^{(r_0-1)}$ sarà testato calcolando iterativamente il valore

$$R_{r-1} = \left| y^{(r-1)} - x^{(r-1)} \right| / s^{(r-1)}$$

Dove l'indice $r-1$ indica l'iterazione corrispondente al numero degli outlier che si sta testando, e varia fra 4 (5, il numero massimo dei sospetti outlier che può testare il test, -1) e 0

Il test viene effettuato prima su tutti gli r_0 potenziali outlier. Se il valore R_{r_0-1} eccede il primo valore critico V_c desunto dalla fuori testo, in funzione di a e n , si conclude che effettivamente ci sono r_0 outlier statistici; nel caso contrario effettuare il test per un numero di r_0-1 sospetti outlier andando ad effettuare il confronto con il successivo V_c . Si continua questo procedimento fino a quando si accerta un certo numero di outlier, ovvero il test non confermerà come outlier alcun valore sospetto.

Esempio

Facendo riferimento al set di dati riportati in **Tabella XIII**, e ipotizzando, in base al probability plot, 5 valori sospetti di essere degli outlier statistici, si calcola la media e la deviazione standard dell'intero set di dati ($x^0=70.9$, $s^0=28.4$) e quindi il valore più distante dalla media ($y^0=195.9$). Si ripete il procedimento ottenendo i dati del seguente prospetto:

iterazione	xr	sr	Valore più distante dalla media
Set completo	$x^0=70,9$	$s^0=28,4$	$y^0=195,9$
Set con esclusione di 195,9	$x^1=68,6$	$s^1=22,8$	$y^1=172,7$
Set con esclusione di 195,9 e 172,7	$x^2=66,7$	$s^2=17,8$	$y^2=140,5$
Set con esclusione di 195,9; 172,7; 140,5	$x^3=65,2$	$s^3=14,6$	$y^3=11,9$
Set con esclusione di 195,9; 172,7; 140,5; 11,9	$x^4=66,3$	$s^4=12,7$	$y^4=94,3$

Le prime tre iterazioni evidenziano che il valore più discosto dalla media è quello maggiore. Nella quarta iterazione si evince che il maggior scostamento dalla media è invece costituito dal valore minimo 11.9. Si calcola il valore di R_4 considerando tutti e 5 i valori sospetti.

$$R_4 = (y^4 - x^4) / s^4 = (94,3 - 66,3) / 12,7 = 2,204$$

Dato $\alpha = 0,05$, una numerosità campionaria di 55 e $r = 5$, il primo valore critico V_c ricavato dalla Tavola 4 fuori testo vale $V_c = 3,45$ per $n = 50$ e $V_c = 3,51$ per $n = 60$. In entrambi i casi R_4 è minore del V_c quindi si deve rifiutare l'ipotesi che tutti e 5 i valori individuati siano outlier statistici

Si calcola R per 4 valori anomali

$$R_3 = (y^3 - x^3) / s^3 = \text{abs}(11,9 - 65,2) / 14,6 = 3,65$$

In questo caso $R_3 > V_c$ (2,96 per $n = 50$ e 3,01 per $n = 60$) quindi si conclude che i 4 valori sospetti 195,9, 172,7, 140,5, 11,9 possono essere considerati degli outlier statistici.

Test di Huber

Le procedure per eseguire il test prevedono:

- ordinare le n osservazioni dal valore più piccolo $x_{(1)}$ al valore più grande $x_{(n)}$;
- calcolare la mediana (50 percentile) dei dati
- calcolare la differenza (valore assoluto) fra ogni osservazione e la mediana (D_i)
- calcolare la mediana delle differenze (D_m)
- calcolare il prodotto $4.5 \times D_m$
- le osservazioni per cui $D_i > 4.5 D_m$ sono anomale con $\alpha = 0,01$.

Esempio

Sia data la serie di 17 osservazioni, già ordinate in maniera crescente:

73,7	76,8	79,8	83,7	112,7
74,0	77,6	80,4	91,0	
74,9	78,3	82,1	94,3	
76,2	78,9	82,9	100,5	

Il valore della mediana è $D_i = 79,8$. Il valore assoluto della differenza fra ogni osservazione e la mediana (D_i) è dato nella tabella

6,1	3	0	3,9	32,9
5,8	2,2	0,6	11,2	
4,9	1,5	2,3	14,5	
3,6	0,9	3,1	20,7	

La mediana delle differenze è pari a $D_m = 3,6$. Dato il prodotto $4,5 \times 3,6 = 16,2$, i valori 100,5 e 112,7 si configurano come outlier statistici in quanto la loro differenza dalla mediana supera il valore di 16,2.

Discordance test

Il test si adatta a campioni con numero di osservazioni $n \leq 50$, e si assume una distribuzione normale del campione privo del valore sospetto.

Le procedure per eseguire il test prevedono:

- o specificare il livello di significatività α (cioè la probabilità di commettere l'errore di riconoscere che $x(n)$ sia un outlier quando non è vero. Più è alto α , minore è il valore critico che, se superato dal parametro di test D , individua l'outlier). Per questo test ad α possono essere attribuiti i valori 0,01 0,05.
- o ordinare le n osservazioni dal valore più piccolo $x_{(1)}$ al valore più grande $x(n)$; $x(n)$ risulta pertanto il valore massimo sospettato di essere un outlier;
- o Calcolare la media ($\bar{x}$) e la standard deviation (s) del campione statistico
- o Calcolare il valore $D = [x_{(n)} - \bar{x}] / s$

Se il valore di D supera il valore critico riportato in Tavola 5 fuori testo, in funzione dei parametri n e α , si conclude che $x(n)$ è un outlier statistico.

Esempio

Sia data la serie di 32 osservazioni, già ordinate in maniera crescente:

5,1	13,6	41,9	49,1	57,5	69,4	87,9
8,6	24,3	43	49,2	59,5	71,3	91,9
9,3	30,2	43,2	51	65,2	71,4	
9,9	37,1	43,9	52,8	66,4	73,4	
11,1	37,2	48,1	54,6	67,5	82,3	

Avente valore medio $\bar{x} = 47,7$ e $s = 24,3$

Il valore $D = (91,9 - 47,7) / 24,3 = 1,818$. Il valore critico V_c per $\alpha = 0,05$ e $n = 32$ vale 2,77. Poiché $D < 2,77$ il valore estremo 91,9 non si configura come outlier statistico. Si osserva che per superare il V_c , il valore estremo dovrebbe essere maggiore di 123.

Test di Walsh

Il test si adatta a campioni con numero di osservazioni, $n > 60$ e non è necessario assumere una distribuzione normale del campione (è un test non parametrico).

Le procedure per eseguire il test prevedono:

- o ordinare le n osservazioni dal valore più piccolo $x_{(1)}$ al valore più grande $x_{(n)}$;
- o identificare il numero massimo dei possibili outlier (r)
- o calcolare i seguenti parametri

$c = \sqrt{2n}$; il valore di c va arrotondato all'intero superiore (es. 3.13 diventa 4)

$k = r + c$

$b^2 = 1/a$; dove $a = 0.1$ se $50 < n < 220$; $a = 0.05$ se $n > 220$

$a = (1 + b\sqrt{(c-b^2)/(c-1)})/(c-b^2-1)$

Gli r valori più bassi sono outlier (con una significatività a) se è verificato che:

$$x_{(r)} - (1+a)x_{(r+1)} + ax_{(k)} < 0 \quad (1)$$

Gli r valori più alti sono outlier statistici (con una significatività a) se è verificato che:

$$x_{(n+1-r)} - (1+a)x_{(n-r)} + ax_{(n+1-k)} > 0 \quad (2)$$

Se entrambe le disequazioni sono verificate, il set di dati evidenzierà degli outlier statistici sia fra i valori più bassi sia fra i valori più alti. Per questo test non è necessario consultare delle tavole.

Esempio

Sia data la serie di 62 osservazioni, già ordinate in maniera crescente, in cui si sospetta che gli ultimi quattro valori più alti possano configurarsi come outlier statistici.

11,9	45,5	55,0	57,3	59,8	63,7	68,6	72,3	75,2	78,3	82,1	92,0	172,7
36,8	45,9	55,3	57,8	62,1	63,7	69,4	73,2	76,2	78,6	82,9	94,3	195,9
38,5	49,2	56,7	58,0	62,2	65,6	70,9	73,7	76,8	78,9	83,7	111,2	
41,6	52,1	56,9	58,3	63,2	67,5	71,3	74,0	77,6	79,8	91,0	140,5	
45,5	53,7	57,2	59,1	63,6	67,6	71,4	74,9	78,3	80,4	91,4	143,3	

Applicando le relazioni sopra descritte si ottiene: $C=12$; $k=12+4=16$; $b^2=10$, $a=2,348$

Si calcola il rango delle osservazione da tenere in considerazione nella disequazione (in grassetto nella tabella):

$x_{(n+1-r)} = x_{(62+1-4)} = x_{59}$ cui corrisponde il valore 140,5

$x_{(n-r)} = x_{(62-4)} = x_{58}$ cui corrisponde il valore 111,2

$x_{(n+1-k)} = x_{(62+1-16)} = x_{47}$ cui corrisponde il valore 78,6

quindi si sostituiscono i valori corrispondenti nella disequazione (2)

$$140,5 - (1+2,348) \cdot 111,2 + (2,348) \cdot 78,6 < 0$$

$$140,5 - 372,3 + 184,5 < 0$$

$$-47,3 < 0$$

Poiché la disequazione è stata verificata, in base a questo test le quattro osservazioni più elevate (140,5, 143,3, 172,7, 195,9) possono considerarsi outlier statistici con livello di significatività $a=0,1$

B5 IDENTIFICAZIONE DI PIU' POPOLAZIONI

Il fine ultimo della statistica inferenziale è quello di utilizzare le informazioni derivate da un insieme di osservazioni per “predire” il comportamento o le caratteristiche di una popolazione. Uno dei problemi rilevanti per la definizione degli indicatori del fondo è quello di capire se il set di osservazioni in esame (i.e. il campione statistico), afferisca a una o più popolazioni.

Questa analisi richiede di operare congiuntamente:

- su base qualitativa: sulla base del modello concettuale, la suddivisione delle osservazioni è effettuata secondo delle caratteristiche che si ritiene (a torto o a ragione) influenzare la distribuzione e il comportamento del parametro in esame (es. suddividere le osservazioni in funzione delle caratteristiche litologiche, della loro posizione di campionamento, della facies idrochimica delle acque sotterranee, ecc.);
- su base quantitativa: dall'analisi dei dati, attraverso metodi grafici e statistici si cerca di capire se essi siano più verosimilmente riconducibili ad una o più popolazioni.

La convergenza degli elementi qualitativi (modello concettuale) e dell'analisi dei dati dovrebbe consentire di dare un “volto fisico” alle popolazioni oggetto del campionamento. Questo significa che se per esempio dall'analisi di un *probability plot* si evidenzia la possibile coesistenza di due popolazioni sul sito indagato, questa osservazione basata unicamente su un criterio quantitativo dovrebbe trovare riscontro (anche se non sempre succede) con la rappresentazione del contesto ambientale.

L'individuazione di più popolazioni e la loro connotazione fisica costituiscono gli elementi chiave per decidere quali osservazioni devono essere escluse in quanto non ritenute significative dell'ambito di cui si vuole determinare l'indicatore del fondo e quali osservazioni invece descrivono la popolazione di interesse.

Ad esempio se si vuole rappresentare un indicatore del fondo su un'area piuttosto ampia, all'interno della quale ci sono delle osservazioni relative ad un fenomeno locale (es. una zona interessata da sorgenti idrotermali) bisogna essere in grado di: a) individuare le osservazioni afferenti al fenomeno locale (la sorgente idrotermale); b) decidere se includere le osservazioni afferenti al fenomeno locale per la valutazione dei descrittori del fondo, perché si riconosce che esso concorre significativamente al chimismo delle acque anche su vasta scala.

Fra i metodi grafici di ausilio per l'individuazione delle popolazioni i due più utilizzati sono i “probability plot”⁵⁵ e l'istogramma. L'assunto di base è che le osservazioni, se indipendenti ed identicamente distribuite, mostrino una distribuzione normale o trasformabile in una distribuzione normale. Nei probability plot le osservazioni caratterizzate da una distribuzione normale sono allineate su un tratto di linea retta. Deviazioni dalla linearità (es. presenza di flessi della curva), o dalla continuità individuano osservazioni anomale (es. outlier) od osservazioni afferenti a più popolazioni, (Figura 28). Esistono delle tecniche che consentono di separare le osservazioni afferenti a diverse popolazioni. Fra queste si ricorda il metodo di partitioning di Sinclair (1974)(Figura 29). Negli istogrammi la presenza di una sola popolazione produce una serie di frequenze osservate avente una forma simile alla distribuzione teorica dei dati (vedere capitolo sull'analisi della distribuzione). La presenza di due mode suggerisce l'esistenza di una seconda popolazione di dati che sono sovrapposti a quelli della prima popolazione, mentre la presenza di valori lontani all'insieme principale dei dati suggerisce l'esistenza di outlier.

Altri metodi per la separazione di più popolazioni sono basati su tecniche di clustering.

Il metodo di Jenks o c.d. dei “*natural breaks*” è un metodo speditivo utilizzato in ambito GIS per la rappresentazione in scala graduata di classi di valori. La separazione è ottenuta sulla base della varianza, che è minimizzata entro lo stesso gruppo e massimizzata tra diversi gruppi.

Le tecniche di clustering si basano su misure relative alla somiglianza tra gli elementi ed il numero ottimale delle classi in cui è possibile suddividere il campione non è noto a priori.

Un criterio per rendere quanto possibile oggettiva la procedura è dato dall'applicazione degli usuali test di compatibilità di distribuzioni note, come meglio descritte nel paragrafo successivo.

Si proseguirà, dunque, nell'incremento delle classi e “partitioning” della popolazione fintantoché è possibile verificare per tutte le classi separate condizioni riferibili a distribuzioni note, preferibilmente di tipo normale. Le operazioni di inferenza statistica come, in esempio la determinazione del 95° percentile di una popolazione, saranno da realizzare, infatti, non tanto sui dati quanto sui modelli di distribuzioni verificati.

⁵⁵ Anche utilizzati per la visualizzazione di potenziali outlier, si veda capitolo relativo.

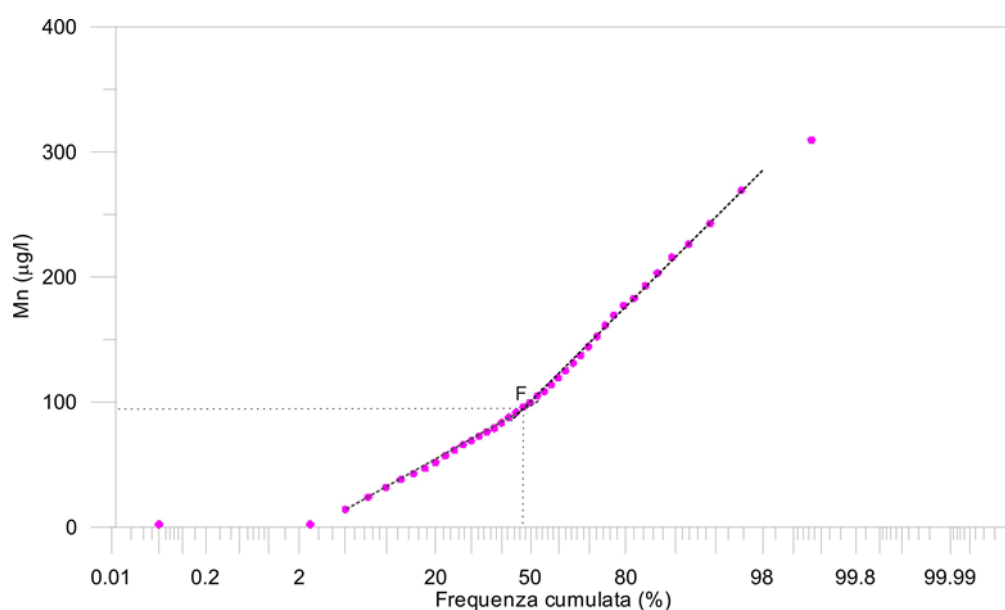


Figura 28 Probability plot. Nell'esempio (QP-plot), il set di osservazioni non presenta una distribuzione né normale né lognormale. Esso mostra una sorta di flesso intorno al 45-50 percentile, corrispondente a circa 100 $\mu\text{g/l}$ che individua due trend caratterizzati da una graduale transizione. Un tale pattern potrebbe essere ascritto alla sovrapposizione di due popolazioni (affendenti a specifici fenomeni fisici, o più in generale se i campioni con comportamento "anomalo" sono poco numerosi essi potrebbero essere considerati outlier).

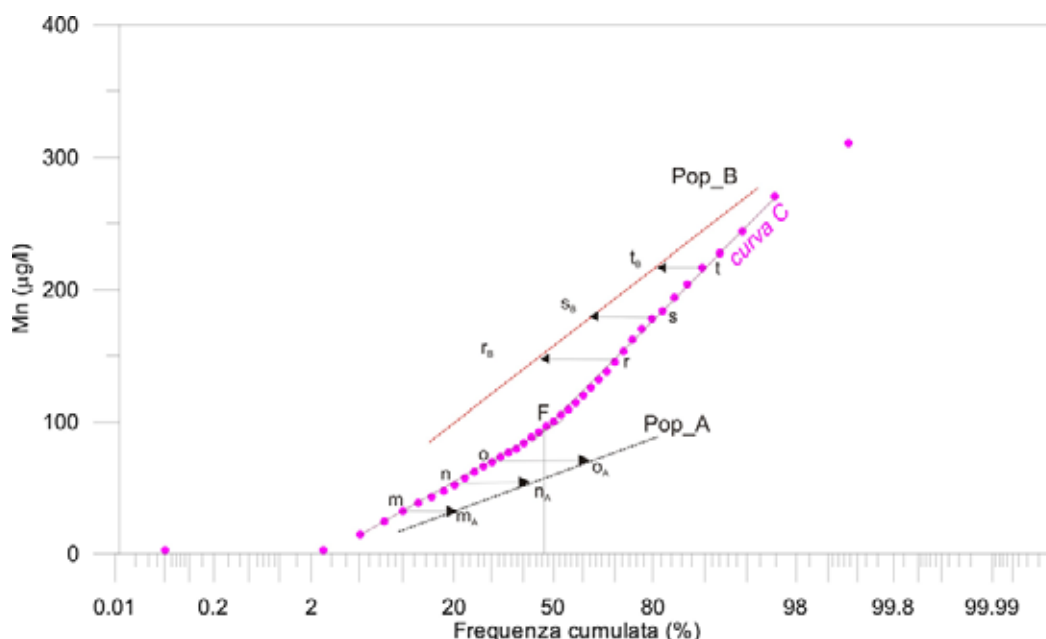


Figura 29. Applicazione del metodo di “partitionig” (suddivisione) di Sinclair. Con riferimento alla figura precedente, il metodo proposto da Sinclair (1974) consente di “districare” le popolazioni madre il cui campionamento ha originato il set di dati osservato. Si individua sull’asse delle ascisse il punto di flesso (es. 46 percentile). Si considera che la curva ottenuta dal campionamento (curva C) sia il risultato della sovrapposizione di osservazioni provenienti da due popolazioni:

la popolazione con valori minori (popolazione A) che incide per il 46% ;

la popolazione con valori maggiori (popolazione B) che incide per il 54%.

Si considerino ad esempio alcuni punti (es. m, n, o) sulla curva C; essi rappresentano rispettivamente il 10, 20, 30 percentile cumulato di tutti i dati ma, rispetto alla sola popolazione A, costituiscono rispettivamente il 22, 44, 66 percentile (es. l’ascissa della proiezione di un generico punto m sulla popolazione A è data da: $m_A = m/f_A \cdot 100$). Dove m è il valore dell’ascissa del punto m sulla curva C, e f_A è la percentuale della popolazione A su cui si vogliono proiettare i punti m, n, o. Considerando i nuovi valori determinati si costruisce la curva A relativa alla popolazione con valori minori. Il procedimento può essere ripetuto fin quanto l’effetto della popolazione B diventa significativo. In tale circostanza i valori calcolati sulla curva A si discostano da un andamento lineare.

I punti utili per la ricostruzione della popolazione B si ottengono con una procedura analoga; in questo caso il calcolo delle ascisse delle proiezione dei punti sulla popolazione B è dato da: $r_A = 100 - (100 - r)/(f_B)$, con f_B uguale a 54. Le proiezioni dei punti con ascissa $r=70$, $s=80$, $t=90$ sulla curva B avranno le seguenti ascisse: $r_B=45$, $s_B=62$, $t_B=81$. Per situazioni più complicate (curve con due flessi oppure per popolazioni le cui curve rappresentative si intersecano, si rimanda al lavoro di Sinclair (1974).

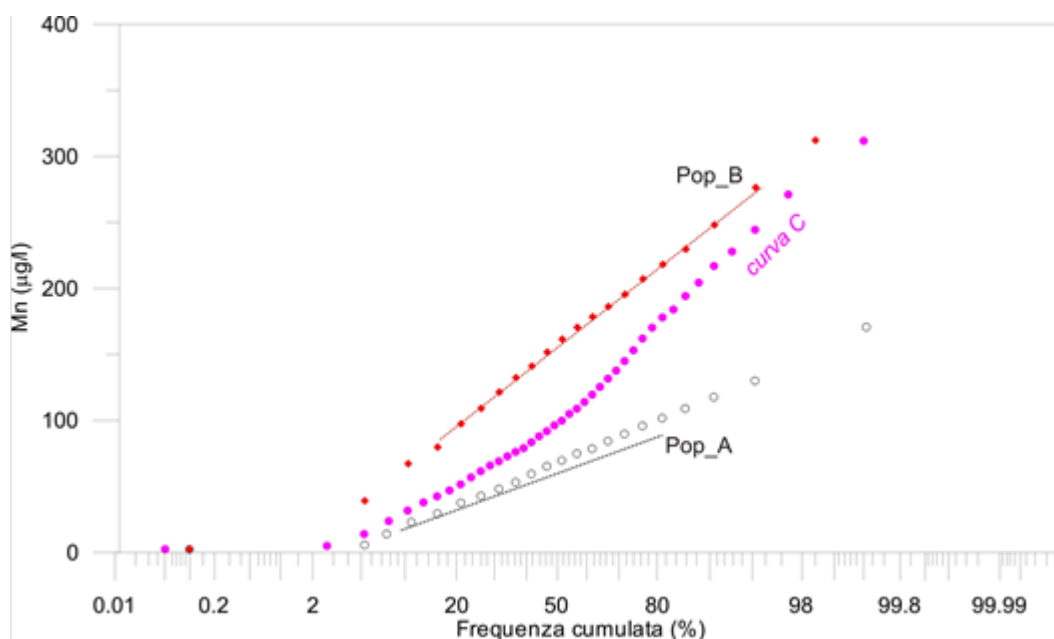


Figura 30. Nell'esempio delle figure precedenti, la curva C era stata costruita sovrapponendo due campioni "artificiali" con distribuzione normale rappresentativi rispettivamente di una popolazione A (media=70 mg/l sd=40 mg/l, cerchi neri) e B (media=160 mg/l sd=70 mg/l, rombi rossi). Il diagramma evidenzia come le curve "teoriche" (Pop_A e Pop_B) ottenute con il metodo di partizione di Sinclair ben si sovrappongano con i dati reali (anche se generati artificialmente) su cui è stata costruita la curva C, a dimostrazione del buon potere risolutivo del metodo. Ai fini della valutazione del fondo sarà necessario assegnare un significato fisico alle popolazioni così riconosciute e conseguentemente decidere le modalità di elaborazione dei dati. In tal senso sarà opportuno verificare in prima battuta da dove provengono le osservazioni rappresentative delle due popolazioni.

Nell'esempio, se sostenuto da un modello concettuale, si potrebbe considerare la popolazione B quella caratteristica del fondo naturale e la popolazione A quella affetta da contaminazione del sito. In questo caso gli indicatori di fondo si baseranno sulle osservazioni riferibili alla popolazione B. Viceversa se anche la popolazione A fosse riconducibile a fattori di controllo naturali (es. litologie diverse, mixing con acquifero profondo) si potrà valutare di considerare tutto l'insieme le osservazioni ai fini della definizione degli VFN⁵⁶.

Il pacchetto statistico EPA-ProUCL produce grafici QQ-plot per l'esplorazione dei dati ma non dispone di funzioni per la separazione delle classi disponibili sia su software GIS, per la più semplice tecnica di Jenks, sia su pacchetti più completi come Past⁵⁷ ed R⁵⁸ che offrono ulteriori possibilità (partitional, hierarchical

Popolazione	Num	%	mean	sd	distr	VF
A (cl5)	8	5%	4,6E+02	6,9E+01	norm	5,7E+02
B (cl4)	7	4%	1,9E+02	1,6E+01	norm	2,1E+02
C (cl3)	97	57%	5,6E+01	2,9E+01	lognorm	1,2E+02
D (cl2)	32	19%	5,5E+00	3,4E+00	lognorm	1,3E+01
E (cl1)	27	16%	6,7E-01	2,6E-01	norm	1,1E+00

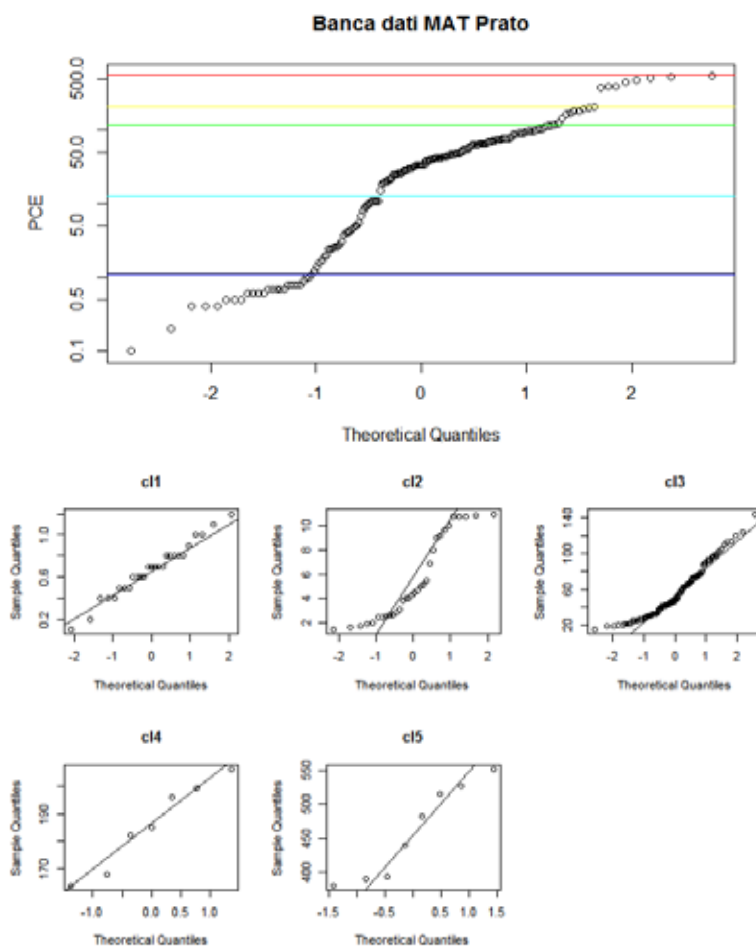
clustering). Nella

Figura 31 è riportato un esempio di partitioning della curva di frequenza cumulata del Tetracloroetilene nell'acquifero di Prato (FI).

⁵⁶ Nel valutare tutte insieme le osservazioni, è violato evidentemente il principio di indipendenza e identica distribuzione, che è alla base di molte tecniche statistiche. D'altra parte in determinate situazioni (es. una zona geologicamente molto complessa, con numerosi litotipi con limitate aree di affioramento), questa semplificazione sarebbe necessaria ai fini di una gestione realistica del valore di fondo.

⁵⁷ Past è un pacchetto statistico free che offre numerose funzionalità anche nel campo della "mixture analysis" <http://folk.uio.no/ohammer/past/>

⁵⁸ Il pacchetto *classInt* di R dispone di metodi comunemente usati per la scelta di intervalli di classe univariate per scopi di mappatura o altri impieghi grafici.



Popolazione	Num	%	mean	sd	distr	VF
A (cl5)	8	5%	4,6E+02	6,9E+01	norm	5,7E+02
B (cl4)	7	4%	1,9E+02	1,6E+01	norm	2,1E+02
C (cl3)	97	57%	5,6E+01	2,9E+01	lognorm	1,2E+02
D (cl2)	32	19%	5,5E+00	3,4E+00	lognorm	1,3E+01
E (cl1)	27	16%	6,7E-01	2,6E-01	norm	1,1E+00

Figura 31. Esempio di partitioning della curva di frequenza cumulata del Tetracloroetilene nell'acquifero di Prato (FI).

B6 ANALISI DELLA DISTRIBUZIONE DEI DATI

Attraverso il campionamento di un numero finito di osservazioni si vogliono determinare le caratteristiche della popolazione parente (che nel caso dei dati ambientali è solitamente costituita da un numero infinito di potenziali osservazioni), nella fattispecie costituita dalla popolazione rappresentativa del fondo. Partendo dall'assunto che il campione statistico sia effettivamente rappresentativo della popolazione rappresentativa del fondo, ci si attende che la distribuzione del campione sia simile alla distribuzione della popolazione. Molti test parametrici richiedono l'ulteriore assunto che la forma o il tipo della popolazione sia almeno approssimativamente nota o possa essere identificata attraverso test diagnostici. In particolare molti test, pena l'invalidità, richiedono che la distribuzione della popolazione sia normale, o gaussiana.

Esistono in letteratura diversi modelli di distribuzione, alcuni dei quali presuppongono una matematica complessa. Per l'elaborazione ed analisi dei dati ambientali, le distribuzioni di probabilità più comunemente utilizzate per la loro rappresentazione sono:

- gaussiana o normale
- funzione normalizzabile: lognormale, radnormale e trasformata di Box Cox⁵⁹
- gamma
- non parametrica.

In un set reale di dati ambientali le difficoltà nell'interpretare in modo corretto il comportamento statistico dei dati possono essere dovute alla presenza di ND, ad una distribuzione asimmetrica (es. skewness positivo) legata alla presenza di outlier, variabilità spaziali o temporali (per le acque) che possono allontanare il campione statistico dalle condizioni di normalità.

Visualizzazione della distribuzione di probabilità dei dati (Istogrammi). La forma della distribuzione di probabilità di un insieme di n dati dello stesso misurando si può intuire visivamente mediante la rappresentazione in un istogramma, ovvero un grafico a rettangoli verticali che riporta in ascissa le classi o intervalli della grandezza misurata ed in ordinata il conteggio o la frequenza (conteggio/ n) del numero di misure che rientrano in ciascun intervallo. All'aumentare di n l'istogramma assumerà sempre più la forma della funzione di densità di probabilità dei dati. Quindi già con un numero finito di dati l'istogramma può suggerire la funzione di distribuzione di probabilità.

Il numero di classi in cui si suddivide un insieme di n dati dovrebbe essere approssimativamente pari a $\sqrt{n}$. L'ampiezza della classe non deve essere minore al valore ND, così nella prima classe possono rientrare tutti i valori ND. Spesso sono necessari degli aggiustamenti manuali sull'ampiezza delle classi per ottenere un istogramma avente una forma più fluida possibile in crescita e in calo, senza cioè alternanza di barre alte e basse. Questo strumento è estremamente utile anche per svelare la presenza di più popolazioni di dati sovrapposte nel dataset. Infatti la presenza più di una moda (massimo) nel grafico suggerirà la presenza di più insiemi di fattori che influiscono sui risultati misurati.

Distribuzione Gaussiana o normale. La distribuzione Gaussiana, o normale (Figura 32), è una distribuzione di tipo simmetrico la cui tendenza centrale è data dal calcolo della media aritmetica dei valori $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ delle grandezze considerate. La forma della distribuzione normale è descritta dalla funzione densità di probabilità, definita da due parametri: la media aritmetica e la varianza del campione, quest'ultima indice della dispersione dei dati rispetto al valor medio.

$$\text{Funzione} \quad f(x) = \frac{1}{s\sqrt{2\pi}} \exp\left\{-\frac{1}{2s^2}\left(\frac{x-\bar{x}}{s}\right)^2\right\}$$

$$\text{Media} \quad \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

$$\text{Varianza} \quad s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i - \bar{x}}{s}\right)^2$$

⁵⁹ Si definisce "radnormale" (En. "Square root distribution"), in analogia con la definizione di lognormale data in letteratura, la distribuzione dei dati le cui corrispondenti radici quadrate hanno una distribuzione normale. La distribuzione Box-Cox (nota anche come distribuzione di potenza normale) è la distribuzione di una variabile casuale X per cui la trasformazione di Box-Cox su X segue una distribuzione normale troncata.

dove n è il numero delle osservazioni che costituiscono il campione statistico.

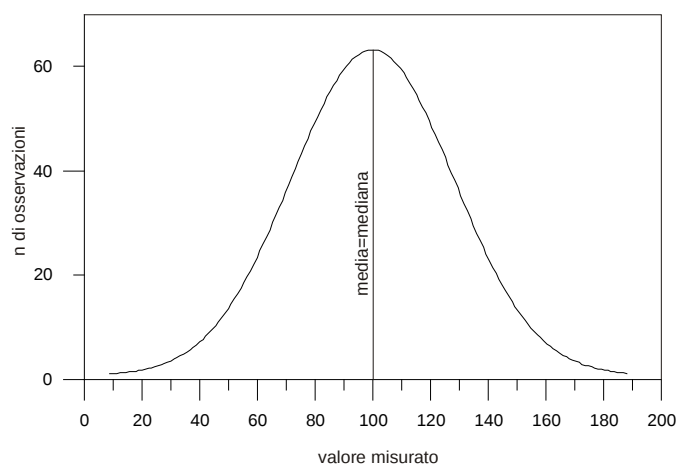


Figura 32. Esempio di distribuzione normale

Distribuzioni normalizzabili: (lognormale, radnormale e trasformata di Box Cox).. Queste distribuzioni sono di solito asimmetriche ma possono essere ricondotte alla distribuzione mediante una trasformazione preliminare dei dati. Tipicamente nei dati ambientali si riscontrano la distribuzione lognormale nella maggior parte dei casi, riconducibile alla normalità mediante trasformazione dei dati mediante logaritmo naturale. Spesso si ritrova anche la distribuzione radnormale, riconducibile alla normalità mediante trasformazione dei dati mediante radice quadrata. Sia la trasformazione lognormale che radnormale rappresentano casi particolari di una più ampia possibilità di trasformazione dei dati, finalizzata a stabilizzare la deviazione standard (s) per ottenere una situazione di omoschedasticità tipica della distribuzione gaussiana. La trasformazione elimina quindi la dipendenza della deviazione standard dal parametro di posizione centrale (m), tipica situazione di eteroschedasticità delle distribuzioni asimmetriche. In base al tipo di dipendenza della s da m possono essere applicate le seguenti trasformazioni dei dati:

Relazione di σ con μ	α	$\lambda = 1 - \alpha$	Trasformazione
$\sigma = \mu^2$	2	-1	$W = \frac{1}{X}$
$\sigma = \mu^{3/2}$	3/2	-1/2	$W = \frac{1}{\sqrt{X}}$
$\sigma = \mu$	1	0	$W = \ln X$
$\sigma = \mu^{1/2}$	1/2	1/2	$W = \sqrt{X}$
$\sigma = \text{costante}$	0	1	Nessuna trasfor.

In particolare la distribuzione lognormale è un tipo di distribuzione dalla coda sinistra ristretta e delimitata dallo zero. La “coda” destra è invece molto più lunga di quella della distribuzione normale. Quindi, la distribuzione lognormale è caratterizzata da una asimmetria positiva (coda a destra) dovuta al fatto che ad un’elevata frequenza di valori bassi si associa una coda di valori molto meno frequenti ma, allo stesso tempo, molto elevati.

In Figura 33 è riportato un esempio di distribuzione lognormale.

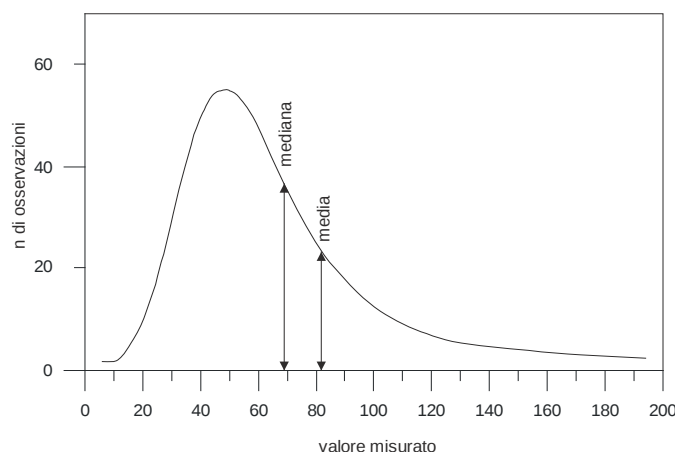


Figura 33. Esempio di distribuzione lognormale.

Distribuzione Gamma. Molti data set che presentano asimmetrie possono essere rappresentati sia mediante una distribuzione lognormale che da una distribuzione di tipo gamma, specialmente nei casi in cui il numero di campioni n è inferiore a 70-100.

La distribuzione gamma è generalmente definita da due parametri: k (parametro di forma) e θ (parametro di scala); il loro prodotto è pari alla media aritmetica

$$\text{Funzione} \quad f(x, k, q) = \frac{1}{q^k \Gamma(k)} x^{(k-1)} e^{-\frac{x}{q}} \quad x > 0, k > 0, q > 0$$

Distribuzione non parametrica. Nel caso in cui non sia possibile dimostrare che i valori di un data set seguano una tra le suddette distribuzioni (ad esempio a causa dello scarso numero di campioni) o qualora risulti, dalla applicazione dei test statistici, che nessuna distribuzione approssimi bene l'insieme dei dati, allora si parla di data set non parametrici.

In tal caso esistono delle procedure specifiche, per l'individuazione del valore rappresentativo dell'insieme dei dati, indipendenti dai parametri statistici e dal tipo di distribuzione dei dati.

Test statistici

Nel seguito sono sinteticamente riportati i principali test statistici per verificare l'assimilabilità di una distribuzione di dati ad un modello di distribuzione, per una trattazione di maggiore dettaglio si rimanda al riferimento bibliografico corrispondente (Tabella XVI).

- “Shapiro e Wilk test” (“W test”)– Con questo test si può valutare se sussistono o meno le ipotesi di distribuzione normale o lognormale nei casi in cui il numero dei dati a disposizione sia inferiore a 50 ($n < 50$).
- “D’Agostino Test” – Con questo test si può valutare se sussistono o meno le ipotesi di distribuzione normale o lognormale nei casi in cui il numero dei dati a disposizione sia uguale o superiore a 50 ($n \geq 50$).
- “Normal Quantile-Quantile (QQ) Plot” – E’ un test grafico che dà indicazioni qualitative, deve essere confermato da altri test più completi (come il “W test” o il “Lilliefors Test”). E’ tuttavia utile per avere una prima approssimativa idea sulla distribuzione che assumono i dati in caso di ipotesi di distribuzione normale o normalizzabile.
- “Quantile-Quantile (Q-Q) Plot per distribuzioni gamma” – E’ un test grafico che dà indicazioni qualitative, deve essere confermato da altri test più completi (come l’Anderson Darling test” o il “Kolmogorov-Smirnov test”). E’ tuttavia utile per avere una prima approssimativa idea sulla distribuzione che assumono i dati in caso di ipotesi di distribuzione gamma.
- “Kolmogorov-Smirnov test” - Per l’applicazione di questo test non devono essere fatte assunzioni sul tipo di distribuzione dei dati. Lo stesso viene utilizzato per dimostrare che un certo data set segue la distribuzione ipotizzata e con parametri noti oppure che due data set rappresentano la stessa distribuzione di dati; la verifica si effettua mediante il confronto tra un determinato parametro calcolato sui dati e il corrispondente valore critico tabellato.

- “Lilliefors Test” – Una modifica del test di “Kolmogorov-Smirnov” nel caso in cui la distribuzione da verificare sia adattata al meglio sui dati sperimentali (con valori di posizione e scala derivanti dai dati stessi). Viene utilizzato per verificare la funzione di distribuzione normale o normalizzabile dei dati. Dall’articolo originale si deduce una applicabilità a numerosità minima molto bassa ($n \geq 4$).
- “Anderson Darling test” - Questo test è simile al Kolmogorov –Smirnov test, ma più preciso, in quanto fa uso di una distribuzione specifica per il calcolo dei valori critici (diversi dunque per ogni tipo di distribuzione), con i quali verrà confrontato il parametro calcolato.

Tabella XVI. Test per la selezione del tipo di distribuzione

TIPO DI TEST	TIPO DI DISTRIBUZIONE			RIF. BIBLIOGRAFICO
	NORMALE o NORMALIZZABILE	GAMMA	NON PARAMETRICA	
“Shapiro e Wilk” ($n < 50$)	X			(Gilbert, 1987), (Software ProUCL), (PAST 3+)
”D’Agostino” ($n = 50$)	X			(Gilbert, 1987)
“Normal Quantile-Quantile (Q-Q) Plot”	X			(Software ProUCL), (PAST 3+)
“Lilliefors”	X			(Software ProUCL), (Software SNPA)
“Gamma Quantile-Quantile (Q-Q) Plot”		X		
“Kolmogorov-Smirnov”	X	X	X	(PAST 3+)
“Anderson Darling ”	X	X	X	(PAST 3+)

Si evidenzia che qualora il set di dati mostri delle osservazioni ND in funzione del tipo di trattamento adottato, lo stesso test può condurre a conclusioni diverse. A titolo di esempio, nelle tabelle successive sono riportati i test sulla distribuzione di un campione statistico con 6 ND. A prescindere dal tipo di trattamento dei ND, tutti i test indicano che il campione segue una distribuzione normale; viceversa nella verifica della lognormalità i test di Lilliefors e Shapiro-Wilk producono esiti diversi a seconda che sia effettuata una sostituzione semplice o una sostituzione con il metodo ROS, (vedi cap. B3).

Tabella XVII. Test per la verifica della normalità di una distribuzione di 32 osservazioni di cui 6 ND. A prescindere dal tipo di trattamento dei ND, il campione mostra una distribuzione normale confermata da tutti i test.

Test sulla distribuzione normale	No NDs	NDs = DL	NDs = DL/2	Normal ROS
Correlation Coefficient R	0.992	0.98	0.974	
	Test value	Crit. (0.05)	Conclusion with Alpha(0.05)	
Shapiro-Wilk (Detects Only)	0.977	0.92	Data Appear Normal	
Lilliefors (Detects Only)	0.0862	0.174	Data Appear Normal	
Shapiro-Wilk (NDs = DL)	0.943	0.93	Data Appear Normal	
Lilliefors (NDs = DL)	0.112	0.157	Data Appear Normal	
Shapiro-Wilk (NDs = DL/2)	0.931	0.93	Data Appear Normal	
Lilliefors (NDs = DL/2)	0.129	0.157	Data Appear Normal	
Shapiro-Wilk (Normal ROS Estimates)	0.974	0.93	Data Appear Normal	
Lilliefors (Normal ROS Estimates)	0.0841	0.157	Data Appear Normal	

Tabella XVIII. Test per la verifica della log normalità di una distribuzione di 32 osservazioni di cui 6 ND. I test di Lilliefors e Shapiro-Wilk producono esiti diversi a seconda che sia effettuata una sostituzione semplice o una sostituzione con il metodo ROS dei ND

Test sulla distribuzione Log-normale	No NDs	NDs = DL	NDs = DL/2	Log ROS
Correlation Coefficient R	0.987	0.916	0.87	0.982
	Test value	Crit. (0.05)	Conclusion with Alpha(0.05)	
Shapiro-Wilk (Detects Only)	0.973	0.92	Data Appear Lognormal	
Lilliefors (Detects Only)	0.106	0.174	Data Appear Lognormal	
Shapiro-Wilk (NDs = DL)	0.822	0.93	Data Not Lognormal	
Lilliefors (NDs = DL)	0.217	0.157	Data Not Lognormal	
Shapiro-Wilk (NDs = DL/2)	0.743	0.93	Data Not Lognormal	
Lilliefors (NDs = DL/2)	0.275	0.157	Data Not Lognormal	
Shapiro-Wilk (Lognormal ROS Estimates)	0.948	0.93	Data Appear Lognormal	
Lilliefors (Lognormal ROS Estimates)	0.108	0.157	Data Appear Lognormal	

B7 TRATTAMENTO DEI DATI TEMPORALI

Una delle valutazioni prioritarie per la determinazione dei valori di fondo nelle acque sotterranee è la verifica della stazionarietà nel tempo delle concentrazioni osservate. La mancanza di tale requisito infatti, deve essere tenuta in debita considerazione quando si effettuano i confronti tra le concentrazioni misurate all'interno di un pozzo in un dato momento e i valori di fondo, determinati, ad esempio in un periodo differente.

La non stazionarietà di una serie di dati di concentrazione, ad esempio la non stazionarietà del valore medio e/o la varianza, può essere di tipo graduale (trend), ciclico, stagionale o una combinazione delle precedenti.

Risulta, quindi, particolarmente importante poter disporre di strumenti statistici che aiutino a verificare la possibilità che una serie di dati abbia le caratteristiche di stazionarietà per poter essere utilizzata nelle analisi statistiche di base, ovvero siano di supporto nell'individuazione di trend o ciclicità in modo da tenerne conto in fase di elaborazione dei dati.

Alcuni dei metodi di analisi utilizzati più comunemente per lo studio di serie temporali comprendono:

- Diagrammi di serie temporali
- Regressione lineare
- test di Mann-Kendall
- lo stimatore di Theil-Sen
-

B7.1 Diagrammi di serie temporali (time plot)

Per verificare l'andamento e l'eventuale presenza di oscillazioni nella distribuzione di una serie di misure di concentrazione acquisite in un intervallo temporale, si può procedere alla elaborazione di un grafico in cui vengono riportati in un diagramma cartesiano i valori delle concentrazioni in funzione del tempo.

L'andamento del grafico di una serie storica è utile per comprendere il suo gradiente evolutivo (trend) per evidenziare eventuali cambiamenti repentini e per delimitare l'arco di variazione di un fenomeno.

Se nel periodo osservato la serie è stazionaria in media, la linea del time plot dovrebbe oscillare intorno ad un valore costante uguale alla media della serie; viceversa se le concentrazioni tendono a variare nel tempo (serie evolutiva), con il time plot può essere messo in evidenza il trend (crescente o decrescente, lineare o non lineare).

Prima di procedere alla elaborazione del grafico, può essere utile effettuare alcune assunzioni preliminari, prima fra tutte la gestione dei non detect. Uno dei metodi applicabili consiste nell'assegnare un valore arbitrario agli n.d.: se i DL di ciascuna misura sono rimasti sempre uguali allora si suggerisce di sostituire gli n.d. con $\frac{1}{2}$ DL, altrimenti è conveniente sostituire gli n.d. con zeri per evitare che il cambiamento dei DL nel tempo possa dare origine a dei trend fittizi. La sostituzione n.d. = 0 ai fini della verifica del trend elimina il problema dei DL e semplifica il procedimento.

Per rendere più chiara l'interpretazione dei grafici si suggerisce di utilizzare simboli diversi per visualizzare i n.d. In questo modo sarà possibile verificare anche se vi sono periodi in cui i non detected sono più frequenti rispetto ad altri.

Nel caso fosse necessario elaborare l'andamento di più serie di dati può essere utile prevedere una standardizzazione o la normalizzazione dei dati, ad esempio sottraendo dalla concentrazione di ogni campione la media ($\bar{x}$) delle misure dividendo poi per la deviazione standard (s), in modo che ogni parametro sia tracciato all'incirca alla stessa scala.

Nel caso fosse evidenziata la presenza di trend crescenti o decrescenti è opportuno procedere ad una verifica dei dati, in particolare dei dati storici, per valutare se tale tendenza possa essere dovuta a cause "esterne" (es. cambiamento delle procedure di prelievo e analisi dei campioni, verificarsi di fenomeni di contaminazione ecc.).



Figura 34. Serie stazionaria

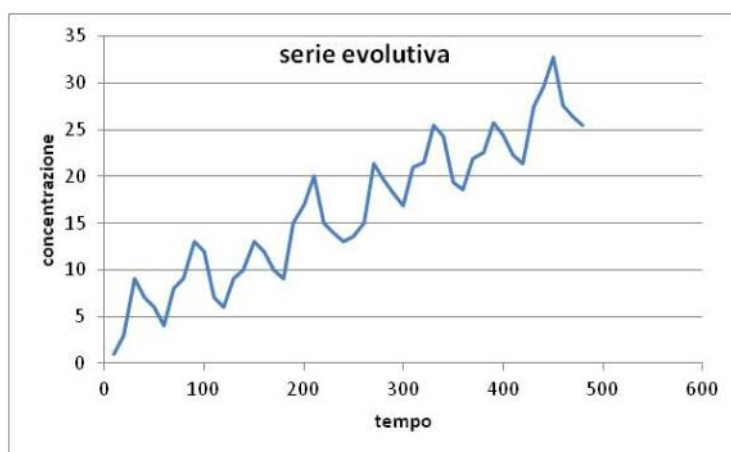


Figura 35. Serie evolutiva, con trend crescente.

Ulteriori informazioni sul comportamento del sistema idrodinamico in esame possono essere ottenute attraverso la rappresentazione sul diagramma tempo-concentrazione:

- le concentrazioni di un singolo parametro riscontrate in campioni prelevati da più pozzi. In questo modo è possibile evidenziare eventuali fluttuazioni stagionali della media delle concentrazioni in più pozzi, in funzione della data di campionamento.
- le concentrazioni di più parametri per lo stesso pozzo: il grafico ottenuto permette di verificare se l'andamento generale osservato per diversi parametri è confrontabile, ad indicare un elevato grado di correlazione fra i diversi composti, ovvero se solo alcuni parametri risentono dell'influenza del fattore tempo.

B7.2 Regressione lineare (metodo parametrico)

Uno dei metodi parametrici più comuni per verificare l'esistenza di un trend temporale nella distribuzione delle concentrazioni di una determinata sostanza consiste nel calcolare la retta di regressione in un diagramma cartesiano in cui siano riportati i dati di concentrazione in funzione della data di campionamento. Si attesta l'esistenza di un trend lineare quando si dimostra che la pendenza della retta di regressione è significativamente differente da zero. La regressione lineare può essere positiva (all'aumento dei valori di una variabile corrisponde un aumento anche nell'altra) o negativa (all'aumento dell'una corrisponde una diminuzione dell'altra): tale relazione è indicata dal segno del coefficiente angolare b .

La regressione lineare, come tutte le tecniche statistiche parametriche, prevede una serie di assunzioni, alcune delle quali potranno essere verificate solo dopo che il test è stato eseguito:

- i residui (la differenza tra ciascuna misura di concentrazione e il corrispondente valore sulla linea di regressione) devono seguire una distribuzione normale

- i residui devono essere indipendenti tra loro
- la varianza dei residui deve essere costante per qualsiasi intervallo di tempo e per qualsiasi valore di concentrazione. Questa assunzione è particolarmente importante per verificare quando la pendenza del trend è statisticamente diverso da zero.

Poiché le assunzioni alla base del test di regressione lineare non dipendono dalle caratteristiche delle misure originarie bensì da quelle dei residui, per l'applicazione del test si procede effettuando un primo tentativo di costruzione della linea di tendenza e si procede poi alla valutazione circa il rispetto delle assunzioni sui residui attraverso l'applicazione di specifici test.

Nel caso in cui le assunzioni non fossero verificate si può tentare una trasformazione (es. logaritmica) dei valori di concentrazione e quindi procedere nuovamente alle verifiche sui residui dei dati trasformati. Nel caso in cui non fosse possibile verificare il rispetto delle assunzioni di base si suggerisce l'applicazione di test non parametrici al posto della regressione lineare. Affinché il metodo della regressione lineare sia applicabile devono essere disponibili almeno 10 misure; in particolare, il requisito è necessario per la stima della varianza intorno alla retta di regressione.

Esempio

Verificare l'esistenza di un trend nelle concentrazioni di manganese misurate in un piezometro nell'arco di circa 4 anni di campionamenti (Tabella XIX). Per esigenze di calcolo l'origine della variabile tempo, misurato in giorni, è fissata arbitrariamente e al 01.01.2008.

Tabella XIX. Dati esemplificativi per l'analisi dei trend

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
n.	data	C (Mn (ng/l)	t (giorni trascorsi) (rif. 01/01/2008)	C calcolata	Residui (c-e)	Quadrato dei residui
1	01/10/2008	62	274	71,91	-9,91	98,14
2	01/01/2009	79	366	79,47	-0,47	0,22
3	01/03/2009	94	425	84,32	9,68	93,66
4	01/07/2009	107	547	94,35	12,65	159,95
5	01/11/2009	99,5	670	104,47	-4,97	24,66
6	01/02/2010	116	762	112,03	3,97	15,76
7	01/05/2010	101	851	119,35	-18,35	336,65
8	01/08/2010	135,2	943	126,91	8,29	68,68
9	01/11/2010	132	1035	134,48	-2,48	6,13
10	01/02/2011	145,1	1127	142,04	3,06	9,36
11	01/05/2011	144	1216	149,36	-5,36	28,72
12	01/08/2011	160,8	1308	156,92	3,88	15,03
13	01/11/2011	160	1400	164,49	-4,49	20,14
14	01/02/2012	191	1492	172,05	18,95	359,04
15	01/04/2012	152	1552	176,98	-24,98	624,24
16	01/07/2012	195	1643	184,47	10,53	110,95

Si traccia il time plot dei dati per effettuare una verifica preliminare della esistenza di un trend:

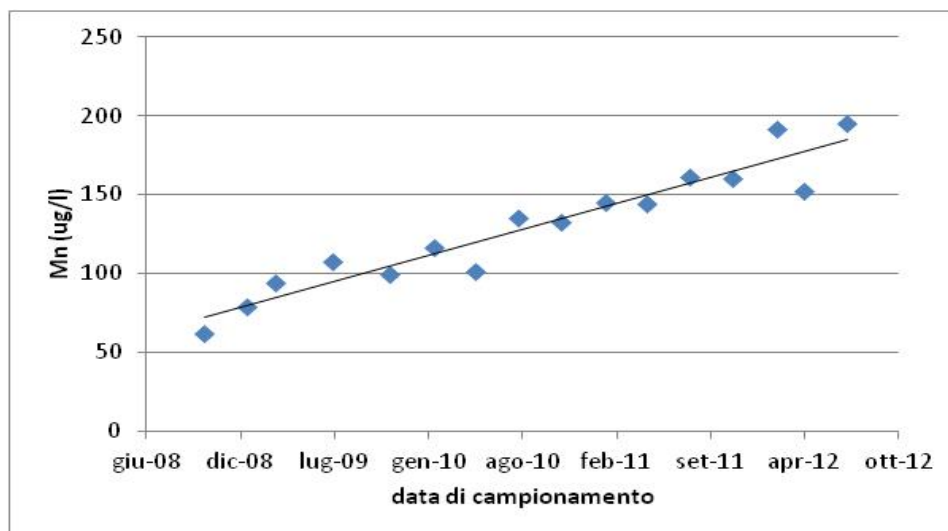


Figura 36. Time plot dei dati di Tabella XIX.

Il grafico mostra la presenza di una trend crescente nei valori di concentrazione del manganese. Si procede quindi al calcolo della retta di regressione (es. usando la funzione “regressione lineare” sui più comuni fogli di calcolo), che nel caso in esame è data da

$$C = 0,0822t + 49,37$$

Dove:

C=concentrazione di Mn (mg/l)

t= tempo (giorni)

sostituendo in questa relazione la variabile t, si ottengono i valori calcolati della concentrazione C (colonna e, in Tabella XIX). Nella colonna f sono calcolati gli scarti ovvero le differenze fra i valori misurati e quelli calcolati.

Per la verifica delle assunzioni di base (distribuzione normale dei residui, indipendenza e stazionarietà dei residui, si può procedere rispettivamente applicando il test di Shapiro-Wilk, e rappresentando il grafico a dispersione (scatter plot) dei residui rispetto alle concentrazioni e rispetto al tempo.

Il test di Shapiro-Wilk utilizzando il software ProUCL (Figura 37), mostra che i residui appaiono distribuiti secondo una normale con un livello di confidenza del 95%.

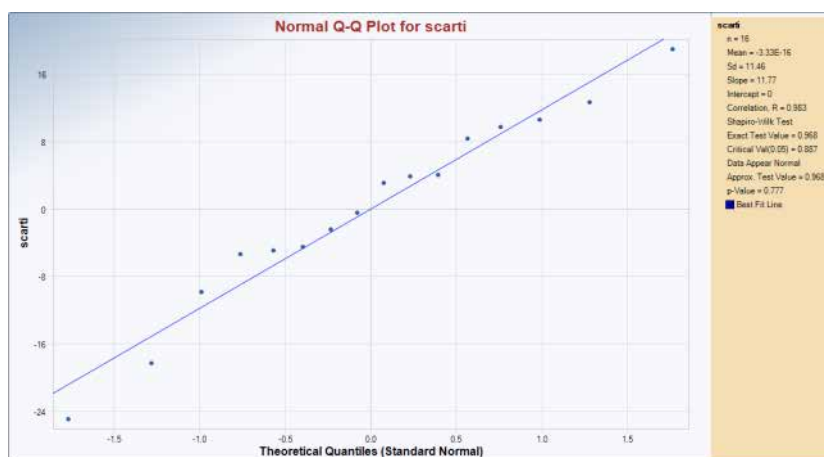


Figura 37. Il test di Shapiro-Wilk utilizzando il software ProUCL, evidenzia la distribuzione normale dei residui

Dai grafici a dispersione dei residui rispetto al tempo e alla concentrazione (Figura 38), considerata la mancata evidenza di tendenze, significative si può assumere la costanza della varianza.

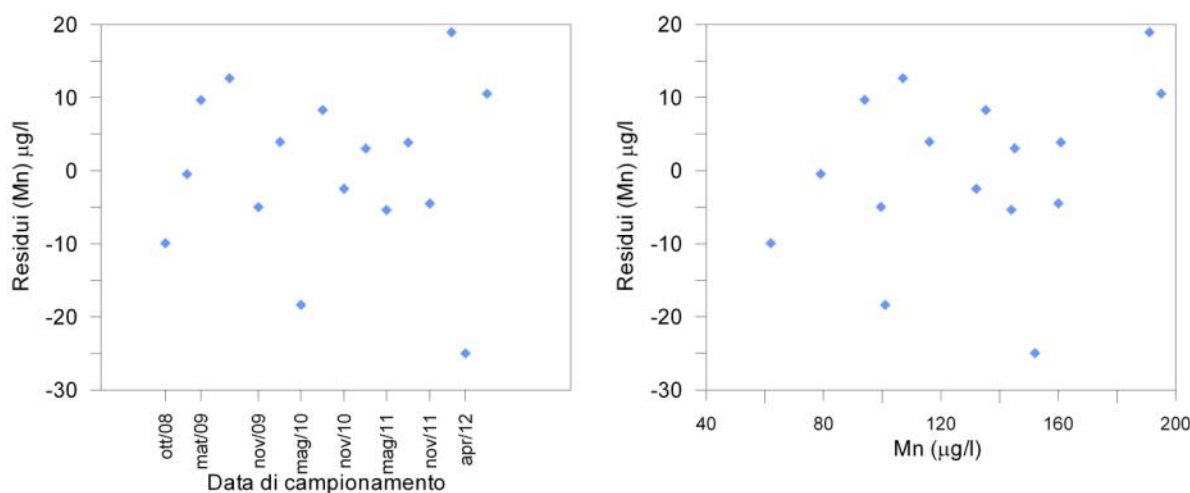


Figura 38. I grafici binari residui/tempo (a sinistra) e residui /concentrazione (destra) non evidenziano tendenze significative, da cui si può desumere la stazionarietà degli scarti rispetto al tempo e alla concentrazione

Per verificare che il coefficiente angolare b della retta di regressione sia significativamente diverso da 0 si deve procedere con il calcolo della statistica t_b

$$t_b = \frac{b}{se(b)} \quad [1]$$

Dove $se(b)$ è l'errore standard del coefficiente angolare della retta di regressione dato da:

$$se(b) = \sqrt{\frac{s_e^2}{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}} \quad [2]$$

Con s_e^2 lo scarto quadratico medio dato dalla sommatoria dei quadrati dei residui (col. g) diviso il numero di gradi di libertà (nel caso in esame $n-2=14$), pari a 140,81.

Applicando la [2] si ottiene $se(b) = 0,0069$, applicando la [1]: $t_b = 0,082/0,0069 = 11,85$

Dato $\alpha = 0,01$, si confronta il risultato con il 99 percentile della distribuzione t-Student con $(n-2) = 14$ gradi di libertà, che è pari a $t_{cp} = t_{99,14} = 2,624$. Poiché la statistica $-t$ è maggiore del punto critico, si può concludere che esiste un trend crescente con una significatività del 1%.

B7.3 Test di Mann-Kendall

Uno dei test più utilizzati per il rilevamento di trend monotoni è il test di Mann-Kendall il cui ampio utilizzo è dovuto al fatto che non richiede il rispetto dell'assunzione di distribuzione normale ed è applicabile anche quando i gruppi di dati contengono valori non detects.

Le ipotesi su cui si basa il test sono:

- Ipotesi nulla, H_0 : assenza di un trend
- Ipotesi alternativa, H_1 : presenza di un trend.

La statistica Mann Kendal è calcolata esaminando la differenza fra tutte le possibili coppie di misure nella serie temporale ed assegnando a ciascuna coppia $x_k - x_i$ un punteggio, in funzione se la differenza è positiva, negativa o nulla:

- 1 quando $x_k - x_i > 0$
- 0 quando $x_k - x_i = 0$
- 1 quando $x_k - x_i < 0$

La statistica del test MK è pari alla somma dei punteggi assegnati a ciascuna coppia.

$$S = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{k=i+1}^n \text{sgn}(x_k - x_i)$$

Un valore positivo di S indica la presenza di un trend crescente, viceversa, un valore negativo di S indica la presenza di un trend decrescente.

Quando non vi sono trend statisticamente significativi nella serie di misure, le differenze positive distribuite in maniera random saranno bilanciate da quelle negative in modo da avere valori di S prossimi a 0.

Per l'esecuzione del test servono almeno 4 valori. Per serie brevi da 4 a 10 dati la probabilità della S è ricavabile dalla Tavola 9. L'ipotesi nulla è rigettata solo se la probabilità (α) del valore di S trovato è minore del valore critico di 0.05, altrimenti il trend non è statisticamente significativo.

Quando il numero di misure n è grande (per valori di $n > 10$)⁶⁰, per calcolare la significatività di S si utilizza la statistica standardizzata Z calcolando media e deviazione standard di S:

Il test è condotto sulla statistica:

$$Z = \begin{cases} \frac{S-1}{S} & \text{se } S > 0 \\ 0 & \text{se } S = 0 \\ \frac{S+1}{S} & \text{se } S < 0 \end{cases}$$

Dove S è la deviazione standard di S data da:

$$s = \sqrt{\frac{1}{18} \left[n(n-1)(2n+5) - \sum_{j=1}^g t_j(t_j-1)(2t_j+5) \right]}$$

dove n è il numero di campioni, g il numero di “nodi” (gruppi di osservazioni con valori uguali) nel data set (quando presenti) e t_j il numero di nodi nel j-esimo gruppo di nodi.

Quando non ci sono nodi, l'equazione diventa

$$s = \sqrt{\frac{1}{18} n(n-1)(2n+5)}$$

L'ipotesi nulla è rigettata se il valore di Z calcolato per la serie in esame ha un p-value minore del livello di significatività prescelto, o analogamente se il valore di Z è superiore al valore della variabile normale standard con probabilità di superamento uguale al livello di significatività fissato.

La statistica Z viene confrontata con il valore critico di una distribuzione standard normale: dato un livello di significatività α , si determina il punto critico Z_{cp} dalla distribuzione normale standard riportata nella tabella fuori testo Tavola 2. Si confronta il valore di Z calcolato con il valore critico Z_{cp} . Se $Z > Z_{cp}$, si può concludere che c'è un'evidenza statistica con una significatività α di un trend crescente. Se $Z < -Z_{cp}$, si può concludere che c'è un'evidenza statistica con una significatività α di un trend decrescente.

Il test di Mann-Kendall viene rapidamente eseguito con il software PAST versione 3 o successive.

Esempio

Utilizzando i dati di Tabella XIX (colonne b e c) si calcola la differenza fra ciascuna coppia di misure (Tabella XX). Nella prima colonna (Mn) sono riportati i dati originali, nella colonna x1 sono riportate le differenze fra le misure della rispettiva riga e la prima osservazione (62), nelle colonne successive (x2, ..., x15) sono riportate le differenze fra le misure della riga rispettiva e la seconda, ... 15esima osservazione. A titolo esemplificativo, in colore è riportata la differenza fra la misura corrispondente alla riga (160, 8 in grassetto) e la 3a misura (94)

⁶⁰ITRC-Groundwater Statistics and Monitoring Compliance, pag. 168.

Tabella XX. Matrice delle differenze fra le osservazioni

data	Mn	x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	x9	x10	x11	x12	x13	x14	x15
ott-08	62															
gen-09	79	17														
mar-09	94	32	15													
lug-09	107	45	28	13												
nov-09	99,5	37,5	20,5	5,5	-7,5											
feb-10	116	54	37	22	9	16,5										
mag-10	101	39	22	7	-6	1,5	-15									
ago-10	135,2	73,2	56,2	41,2	28,2	35,7	19,2	34,2								
nov-10	132	70	53	38	25	32,5	16	31	-3,2							
feb-11	145,1	83,1	66,1	51,1	38,1	45,6	29,1	44,1	9,9	13,1						
mag-11	144	82	65	50	37	44,5	28	43	8,8	12	-1,1					
ago-11	160,8	98,8	81,8	66,8	53,8	61,3	44,8	59,8	25,6	28,8	15,7	16,8				
nov-11	160	98	81	66	53	60,5	44	59	24,8	28	14,9	16	-0,8			
feb-12	191	129	112	97	84	91,5	75	90	55,8	59	45,9	47	30,2	31		
apr-12	152	90	73	58	45	52,5	36	51	16,8	20	6,9	8	-8,8	-8	-39	
lug-12	195	133	116	101	88	95,5	79	94	59,8	63	49,9	51	34,2	35	4	43

Si determina il segno delle differenze riportate in tabella

Tabella XXI. A partire dalla tabella precedente, alle differenze sono sostituiti i valori 1, se le differenze sono positive, -1 se le differenze sono negative, 0 se le differenze sono nulle (caso non verificatosi nell'esempio)

x1	x2	x3	x4	x5	x6	x7	x8	x9	x10	x11	x12	x13	x14	x15
1														
1	1													
1	1	1												
1	1	1	-1											
1	1	1	1	1										
1	1	1	-1	1	-1									
1	1	1	1	1	1	1								
1	1	1	1	1	1	1	1							
1	1	1	1	1	1	1	1	-1						
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1					
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1				
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1			
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1		
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
15	14	13	8	11	8	9	6	7	4	5	0	1	0	1

Si calcola la statistica del test, data dalla somma dei valori sostituiti: $S=102$

Dal momento che il numero di misure n è >10 , si applica l'approssimazione calcolando la deviazione standard (non ci sono misure legate).

$$s = \sqrt{\frac{1}{18} 16(16-1)(2*16+5)} = 22,2$$

Si calcola infine la statistica normalizzata Z :

$$Z = \frac{(|102| - 1)}{22,2} = 4,5$$

Dal confronto con i valori tabellari della distribuzione standard normale (Tavola 2), siccome la statistica Z è maggiore del valore critico (a $P=0.95$ il valore critico è $Z = 1.6449$), si può concludere che i dati mostrano un trend statisticamente significativo con una confidenza del 95% (Figura 39).

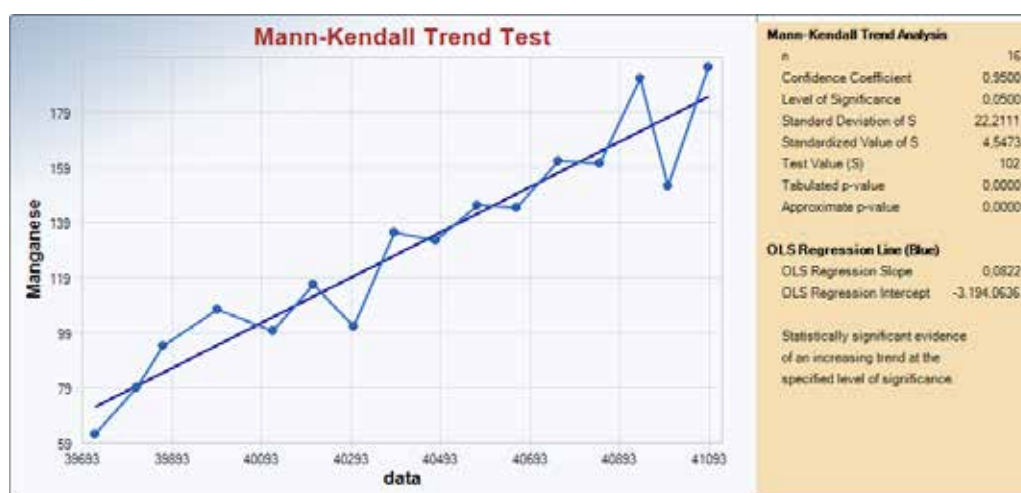


Figura 39. Applicazione del test di Mann Kendall mediante il software ProUCL

B7.4 La stima della linea di tendenza di Theil-Sen

Quando l'applicazione del test di Mann-Kendall evidenzia l'esistenza di un trend lineare, si può applicare il test di Theil-Sen per la stima della pendenza della linea di tendenza.

Lo stimatore di Theil-Sen è un metodo di stima dei trend ben documentato nella letteratura scientifica che rappresenta la versione non parametrica della Regressione Lineare Semplice (OLS) e si basa sui tre principi di seguito descritti:

- 1) è un metodo non parametrico, ovvero non richiede la verifica di ipotesi specifiche sulla distribuzione dei dati;
- 2) a differenza dell'OLS, è uno stimatore poco sensibile alla presenza di valori anomali (outlier);
- 3) è statisticamente più efficiente del modello di regressione lineare OLS quando non valgono le assunzioni di regolarità.

Il test può essere utilizzato quando i gruppi di dati contengono anche nondetects, anche se, in presenza di un elevato numero di nondetects, i risultati potrebbero condurre ad interpretazioni errate.

L'ipotesi di base è che il processo oggetto di analisi evolve nel tempo in maniera lineare (crescente o decrescente). La pendenza della retta (slope) è fornita dalla mediana delle pendenze che possono essere calcolati per ciascuna coppia di punti appartenente al set di dati.

In pratica, la procedura proposta prevede per ogni coppia, identificata dalle variabili (C_i, t_i) e (C_j, t_j) , la stima del coefficiente angolare m_{ij} , con la relazione:

$$m_{i,j} = \frac{(C_j - C_i)}{(t_j - t_i)} \quad [4]$$

Esempio

Utilizzando i dati di Tabella XIX (colonne b e c) si considerano tutte le possibili coppie di misure distinte (C_i, C_j) e (t_i, t_j) con $j > i$ (cioè l'indice j si riferisce ad una osservazione successiva a i). Si procede quindi al calcolo della pendenza (coefficiente angolare) di ciascuna coppia di misure, come descritto in tabella.

Tabella XXII. Calcolo della pendenza relativa a tutte le coppie di osservazioni. La scala temporale utilizzata è su base annuale (dove lo zero è stato convenzionalmente posto al 1 gennaio 1900). Come esempio di calcolo, In rosso è evidenziata la pendenza registrata fra la sesta osservazione (116 mg/l nel feb-2010) e la seconda osservazione (79 mg/l genn-2009) data da: $(116-79)/(110,2-109,1) = 34,10 \text{ mg/l a}^{-1}$

data	data_2	Mn	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
ott-08	108,8	62															
gen-09	109,1	79	67,45														
mar-09	109,2	94	77,35	92,80													
lug-09	109,6	107	60,16	56,46	38,89												
nov-09	109,9	99,5	34,56	24,61	8,19	-22,26											
feb-10	110,2	116	40,39	34,10	23,83	15,28	65,46										
mag-10	110,4	101	24,67	16,56	6,00	-7,20	3,02	-61,52									
ago-10	110,7	135,2	39,94	35,55	29,03	25,99	47,73	38,72	135,68								
nov-10	110,9	132	33,57	28,92	22,74	18,70	32,50	21,39	61,49	-12,70							
feb-11	111,2	145,1	35,56	31,70	26,57	23,98	36,42	29,10	58,32	19,64	51,97						
mag-11	111,4	144	31,77	27,91	23,07	20,19	29,75	22,51	43,00	11,77	24,20	-4,51					
ago-11	111,7	160,8	34,88	31,70	27,61	25,80	35,07	29,95	47,76	25,60	38,51	31,66	66,65				
nov-11	111,9	160	31,77	28,59	24,71	22,68	30,25	25,17	39,23	19,81	28,00	19,92	31,74	-3,17			
feb-12	112,2	191	38,66	36,31	33,18	32,44	40,63	37,50	51,25	37,10	47,12	45,90	62,16	59,91	122,99		
apr-12	112,3	152	25,70	22,47	18,78	16,34	21,73	16,63	26,55	10,07	14,12	5,93	8,69	-13,16	-19,21	-237,25	
lug-12	112,6	195	35,46	33,16	30,27	29,31	35,82	32,73	43,32	31,18	37,82	35,30	43,59	37,26	52,57	9,67	172,47

Per una serie temporale di n misure ci saranno $N=n(n-1)/2$ stime della pendenza di coppie di misure $m_{i,j}$. Nel caso in esame essendo $n=16$ sarà $N=120$. In caso di osservazioni nd, è necessario fare delle assunzioni (semplificando, nd può essere sostituito con il limite di rilevabilità o con la metà di tale valore). Si ordinano quindi gli N valori di pendenza, $m_{i,j}$, dal più piccolo al più grande rinominandoli con l'indicatore $m(1)$, $m(2)$, ..., $m(N)$. Si stima la pendenza di Theil-Sen, Q , come la mediana di questo set di N pendenze ordinate. La pendenza mediana, in funzione del fatto che N è pari o dispari sarà data da:

$$\text{per N pari} \quad Q_M = \frac{\frac{m_N + m_{N+2}}{2}}{2} \quad [5]$$

$$\text{per N dispari} \quad Q_M = m_{\frac{N+1}{2}} \quad [6]$$

Nel caso in esame essendo N pari si applicherà la [5] ovvero la mediana sarà uguale al valore medio della 60 e 61 misura di pendenza pari a $Q_M = 30,7 \text{ mg/l a}^{-1}$

In modo analogo si calcolano le mediane dei tempi $t_M = 110,8 \text{ a}$ e delle concentrazioni $C_M = 133,6 \text{ mg/l}$.

Si procede quindi al calcolo della retta di tendenza Theil-Sen utilizzando l'equazione:

$$C = C_M + Q_M(t - t_M)$$

da cui

$$C = 133,6 + 30,7(t - 110,8) = 30,7t - 3268$$

che può essere utilizzata per la stima delle concentrazioni per qualunque valore del tempo t.

B7.5 Esempio di trattamento di dati temporali

I dati riferiti alla concentrazione di As (mg/l) prelevati in otto campagne (I-VIII) fra dicembre 2010 e dicembre 2014 in 10 pozzi di monitoraggio (MW1-MW10) sono riportati in Tabella XXIII. In tre pozzi di monitoraggio (MW1, MW8 e MW10) la serie di osservazioni è incompleta.

Tabella XXIII. Dati relativi alla concentrazione di As ($\mu\text{g/l}$) nelle acque sotterranee. Essi si riferiscono a 10 punti di campionamento (MW1-MW10) per 8 campagne (I-VIII) condotte fra dicembre 2010 e dicembre 2014. Si segnala che nei dati originali, nell'ambito della stessa campagna (es. dic. 2010) i pozzi non sono stati campionati tutti nello stesso giorno ma il loro campionamento è solitamente avvenuto nell'arco di 5 giorni. Nell'analisi dei trend è stato considerato l'effettivo giorno di campionamento

Campagna	data	MW1	MW2	MW3	MW4	MW5	MW6	MW7	MW8	MW9	MW10
I	dic-10	0,7	45,9	7,2	0,3	18,3	1,5	7,6	2,0	0,7	1,6
II	giu-11	0,1	54,0	8,9	0,1	13,0	1,8	9,1	1,9	0,1	2,1
III	dic-11	0,2	49,4	12,0	0,2	16,0	2,5	3,6	0,2	0,2	0,2
IV	gen-13	0,7	54,8	6,4	0,8	14,4	6,3	14,5		1,6	
V	giu-13	0,7	53,5	3,2	0,2	12,5	9,7	20,2	1,7	0,8	1,7
VI	dic-13	0,7	57,9	3,9	0,5	13,5	5,1	27,7	2,0	0,4	3,3
VII	giu-14	0,9	59,5	4,8	5,8	5,1	0,2	33,2	1,0	0,6	1,3
VIII	dic-14		65,1	5,2	1,9	3,3	1,2	53,6	1,7	1,0	1,5

La visualizzazione del contributo della variabilità dei valori di As rispetto allo spazio e al tempo può essere rappresentata dai box plot in cui i dati vengono raggruppati rispettivamente secondo la variabile spazio (i.e. pozzo di monitoraggio) e nel tempo (i.e. campagna), Figura 40.

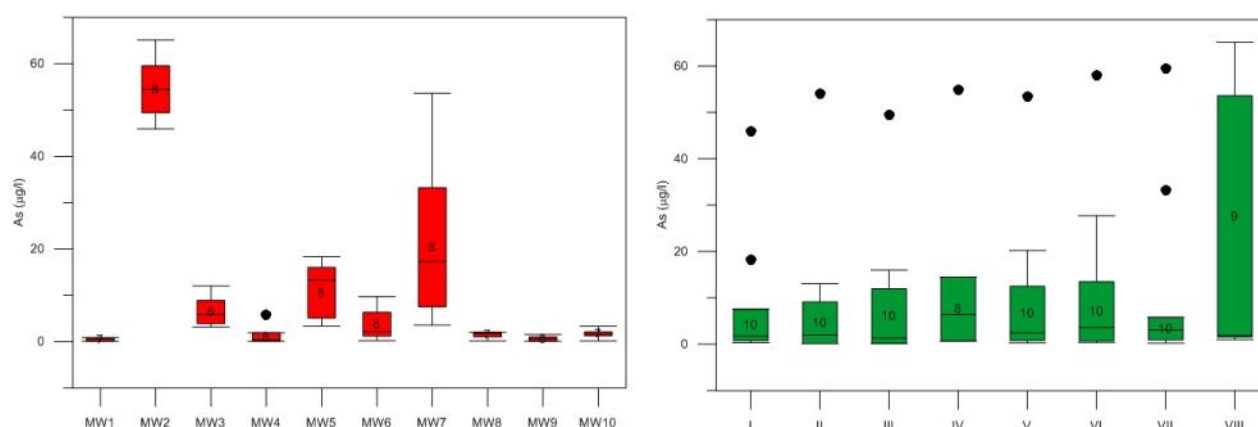


Figura 40. Box plot. A sinistra i dati sono raggruppati secondo i punti di campionamento (MW- MW10). Essi denotano per MW un valore medio decisamente e sistematicamente più alto rispetto agli altri punti. Il campionamento in MW7 individua in alcune campagne con valori piuttosto alti che aumentano la variabilità. A destra i dati sono raggruppati secondo le campagne; in questa rappresentazione, tutte le osservazioni di MW2 si configurano come outlier.

I dati raggruppati secondo i pozzi di monitoraggio evidenziano per MW2 un comportamento anomalo, confermato anche dal grafico basato sul raggruppamento secondo tempo di monitoraggio, laddove tutte le osservazioni di MW2 si configurano come outlier statistici (nelle campagne I e VII si configurano anche dei potenziali outlier statistici legati al MW5 e MW7)

Il contributo della componente spaziale e temporale sulla variabilità complessiva delle osservazioni è meglio definito da una analisi della varianza ANOVA, laddove i risultati riportati in Tabella XXIV evidenziano che la varianza “interwell” cioè fra i pozzi è decisamente superiore alla varianza “intra well” cioè la varianza legata al tempo (è la sommatoria per tutti i pozzi della varianza delle osservazioni ottenute nel tempo in ogni pozzo di monitoraggio). In particolare il p-value < 0,05 associato alla variabile spazio suggerisce che ci siano differenze significative nella media/mediana dei vari gruppi (i pozzi di monitoraggio) viceversa il p-value > 0,05 riferito ai gruppi definiti dalle diverse campagne suggeriscono che le medie/mediane dei diversi gruppi sono comparabili.

Tabella XXIV. Risultati dell'ANOVA rispetto ai due fattori spazio (pozzo di monitoraggio) e tempo (campagna). Si evidenziano differenze statisticamente significative nella media/mediana fra i vari pozzi, ma tali differenze non sono significative fra le diverse campagne. Tutti i rapporti F si basano sull'errore quadratico medio dei residui.

EFFETTI PRINCIPALI					
A:tempo	216,113	7	30,8733	0,80	0,5893
B:spazio	20459,7	9	2273,3	59,02	0,0000
RESIDUO	2311,23	60	38,5205		
TOTALE (CORRETTO)	23088,0	76			

I risultati del test Mann-Kendall sui trend sono sintetizzati in Tabella XXV.

Tabella XXV. Sintesi dei risultati del test Mann-Kendall sui trend condotto con il software PROUCL 5.1 (USEPA). Per ogni pozzo di monitoraggio è evidenziato se esiste una evidenza statisticamente significativa di un trend crescente al livello di significatività del 5% e anche il coefficiente angolare (slope) della retta di regressione.

Id MW	MW1	MW2	MW3	MW4	MW5	MW6	MW7	MW8	MW9	MW10
trend	NO	SI	NO	SI	SI	NO	SI	NO	NO	NO
Slope	0,0004	0,0101	- 0.0037	0,0021	- 0,0082	0,0005	0,0282	0,0000	0,0003	0,0003

I pozzi di monitoraggio MW2, MW4, MW7 mostrano una evidenza statisticamente significativa di un trend crescente al livello di significatività del 5% (Figura 41). Inoltre MW2 e secondariamente MW7 mostrano di incidere in maniera significativa sulla variabilità fra i punti di monitoraggio (in particolare MW2 si configura come un outlier statistico spaziale in quasi tutti i box-plot).

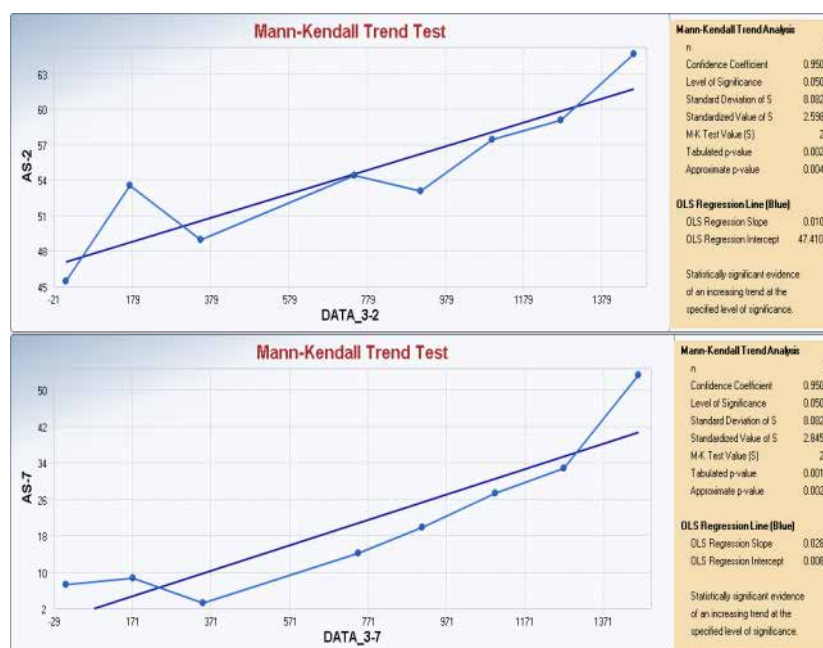


Figura 41. Test di Mann Kendall sui trend temporali. Il test è stato condotto per tutti i pozzi con il software proUCL 5.1 (USEPA). A titolo dimostrativo sono riportati i risultati per il MW2 (sopra) e MW7 (sotto).

I valori di fondo potranno essere determinati “riducendo” le osservazioni di ogni pozzo ad un parametro rappresentativo (es. 95 percentile) e quindi considerare un opportuno parametro rappresentativo del fondo. Tuttavia, poiché nel caso in esame le osservazioni risulterebbero piuttosto ridotte, (9 o 8, se si elimina

dall'elaborazione anche MW7) sarà preferibile considerare tutte le osservazioni utili e in base a queste sarà definito un opportuno parametro rappresentativo del fondo (Tabella XXVI).

Tabella XXVI. Derivazione dei VF dei dati di Tabella XXIII, a seguito dell'applicazione dei criteri di esclusione basati sugli esiti dell'ANOVA e dell'analisi dei trend

Osservazioni utilizzate	n. oss.	90 p	95 p
Tutte	77	47,3	54,2
Esclusione MW2	69	14,4	19,4
Esclusione MW2 e MW7	61	12,0	13,5

In base a questo approccio i VFN rappresentativi delle acque sotterranee in esame risulterebbero essere ragionevolmente compresi fra 15 e 20 mg/l. Procedendo con l'esclusione anche di MW7 (decisione da prendere anche sulla base di dati quali analisi delle pressioni, facies idrochimica, evidenze geologiche – idrogeologiche) il VFN convergerebbe verso circa 15 mg/l.

B8 INTERPOLAZIONE SPAZIALE

Come ricordato, molti strumenti statistici si basano sull'assunto che le osservazioni siano indipendenti ed identicamente distribuite. Questo significa che la variabile oggetto di interesse, anche per la valutazione del fondo, non dovrebbe mostrare dipendenza con altre variabili e che essa sia stazionaria sull'area interessata (condizione di identica distribuzione). Quando si tratta di dati ambientali entrambi gli assunti sono difficilmente verificabili; essi sembrerebbero in contrasto con la "prima legge della geografia" (Tobler, 1970) secondo la quale *"Ogni cosa è correlata a qualsiasi altra, ma le cose vicine sono più relazionate di quelle lontane"*. Questo significa che una variabile sul territorio, la cui distribuzione spaziale è controllata da n fattori (alcuni noti, altri non noti) che spesso agiscono secondo gradienti spaziali, potrà risultare autocorrelata⁶¹.

Se esiste una legge in grado di descrivere l'autocorrelazione nello spazio di una variabile sarà allora possibile utilizzare dei metodi di interpolazione⁶² che consentono di stimare, a partire dai valori effettivamente misurati, il valore di quella variabile in ogni punto dello spazio.

Questi metodi possono suddividersi in "deterministici" e "geostatistici". Nei primi (es. IDW, Inverse Distance Weighted; RBF Radial Basis Function) sono utilizzate funzioni matematiche per predire i valori in punti non campionati a partire dai punti campionati vicini. I secondi utilizzano funzioni matematiche e statistiche e oltre a fornire il valore della variabile in un punto non campionato, forniscono una stima probabilistica della qualità dell'interpolazione basata sull'autocorrelazione spaziale desunta dai punti campionati. Fra questi metodi si citano ad es. il kriging e il co-kriging.

Nell'IDW si assume che il peso di ogni punto misurato è proporzionale all'inverso della distanza elevata ad una potenza selezionabile (solitamente si assume l'inverso del quadrato della distanza). A livello computazionale, poiché all'aumentare delle distanze fra il punto da stimare e i punti misurati i pesi di questi ultimi tendono praticamente a zero, si individua una finestra di ricerca centrata sul punto da stimare in modo tale da considerare solo i punti di misura più vicini. Questo procedimento è effettuato per tutti i punti di cui si vuole effettuare la stima (che solitamente sono ubicati su una griglia regolare). Per valutare l'accuratezza dell'interpolazione si ricorre alla cross validation: dal set di osservazioni completo si sottrae una osservazione, quindi basandosi sulle altre si stima il valore in quel punto, si ripete il procedimento per tutti i punti e si calcola per ogni punto la differenza fra valore misurato e valore stimato (si calcola cioè l'errore), quindi si calcola l'errore quadratico medio dato dalla media dei quadrati degli errori.

Fra i metodi di interpolazioni geostatistici, il kriging⁶³ si articola in due fasi:

- la variografia, ovvero la quantificazione della struttura spaziale della variabile in studio;
- la stima dei valori della variabile in punti non campionati, utilizzando i dati ottenuti dalla variografia.

Il variogramma sperimentale e la sua modellazione consentono di quantificare le caratteristiche della autocorrelazione spaziale, attraverso parametri quali il nugget, il range ed il sill (Figura 42) oltre allo studio delle anisotropie direzionali. Dato un insieme di p punti distribuiti (casualmente o secondo una griglia) nello spazio, è calcolata per ognuna delle $n=p*(p-1)/2$ coppie di punti la loro distanza ed il quadrato della differenza del valore della variabile z :

$$g = \frac{1}{2n} \sum_{i=1}^n [z(x_i) - z(x_i + h)]^2 \quad [7]$$

⁶¹ L'autocorrelazione spaziale misura la correlazione di una variabile con se stessa nello spazio, cioè di quanto le misure vicine tendono a mostrare valori simili della variabile esaminata rispetto ad osservazioni più distanti, anche in funzione del vettore direzionale

⁶² L'interpolazione è la predizione all'"interno" dei dati (data un'area indagata, a partire dai dati misurati si predicono i valori di una variabile all'interno dell'area stessa; nell'extrapolazione i valori misurati in un'area sono utilizzati per predire altri valori in un'area contigua a quella indagata).

⁶³ Esistono diversi tipi di kriging, ordinario, universale. Per dettagli si veda ad es. Ciotoli & Finoia (2005).

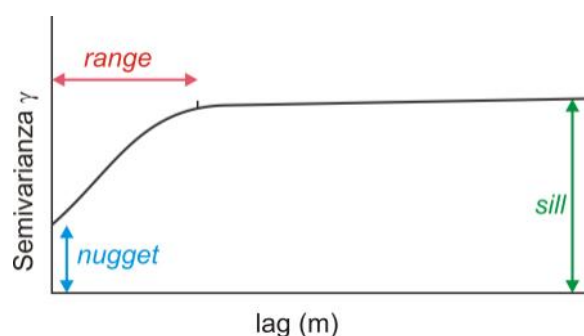


Figura 42. Il variogramma e i suoi parametri principali : *nugget* cioè l'intersezione della curva con l'asse delle ordinate, costituisce la variabilità casuale non correlata alla distanza; il *sill* è il valore limite raggiunto dal variogramma una volta esaurita la correlazione fra semivarianza e distanza; il *range* è la distanza oltre la quale la variabile non mostra più una significativa correlazione spaziale.

Nella pratica poiché le coppie di punti distanti esattamente h (e multipli di h) saranno estremamente scarse (a meno che il campionamento sia stato effettuato sulla base di una maglia regolare) si considerano degli intervalli di distanza all'interno dei quali si calcola g . Questi intervalli di distanza hanno solitamente la stessa ampiezza, ed è buona regola che in ognuno di essi ci siano almeno 30 coppie di punti su cui calcolare g .

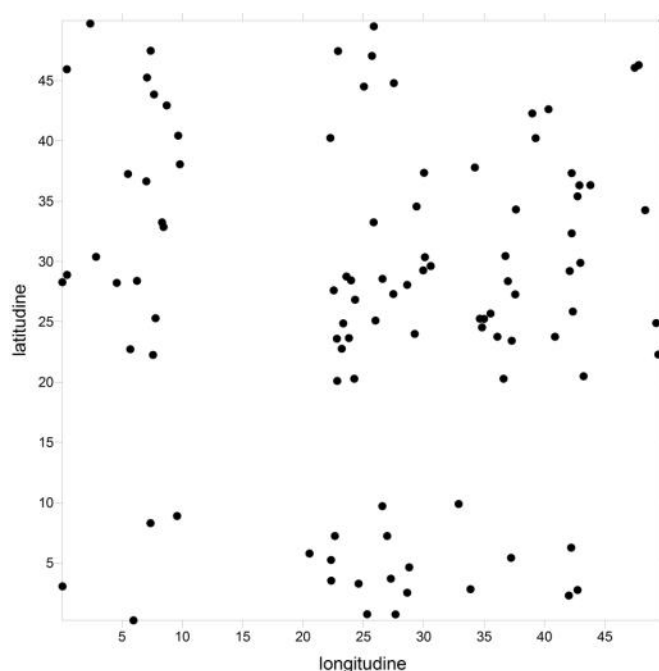


Figura 43. Un insieme di 100 punti di campionamento individua 4950 coppie. Ad ogni coppia si associa la distanza fra i due punti e il quadrato della differenza dei valori assunti dalla variabile nei punti della coppia. Si individuano degli intervalli di distanze (lag) quindi si raggruppano tutte le coppie in funzione della distanza e all'interno di ogni gruppo viene calcolato g secondo la [7]

Il variogramma sperimentale è il grafico che descrive g in funzione di h (Figura 44). Ad esso viene associato un modello matematico che meglio lo approssima⁶⁴ (es. sferico, esponenziale, lineare, gaussiano, o una combinazione di essi).

Il modello del variogramma sperimentale evidenzia il tipo di correlazione spaziale dei dati analizzati, evidenziando anche il *range* entro cui la variabile mostra una autocorrelazione spaziale e al di fuori del quale la variabile non è spazialmente autocorrelata (Figura 45).

⁶⁴ La scelta del modello costituisce spesso un passo piuttosto critico.

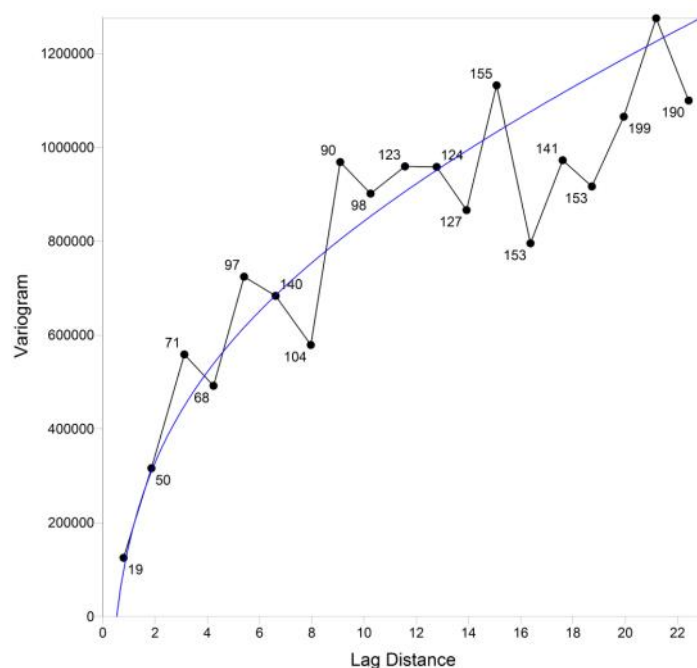


Figura 44. A partire dai 100 punti di campionamento rappresentati in Figura 43, si ottiene il variogramma sperimentale; la distanza massima cui è spinto il grafico è solitamente circa la metà della distanza massima fra i punti. In blu il modello del variogramma.

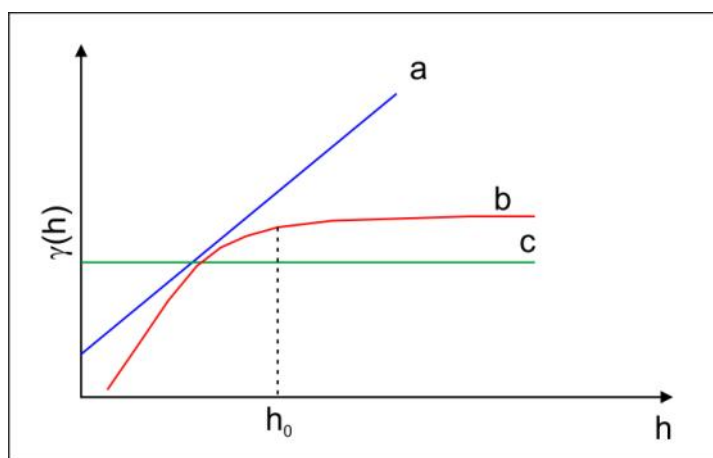


Figura 45. Il modello del variogramma fornisce indicazioni sul grado e l'estensione della autocorrelazione spaziale della variabile: a) la variabile è auto correlata per ogni distanza; b) la variabile è autocorrelata fino ad h_0 (range), oltre non è autocorrelata; c) la variabile non è autocorrelata spazialmente.

Al fine di esplorare eventuali anisotropie nella distribuzione spaziale di una variabile, si può ricorrere anche ai variogrammi direzionali. In questo tipo di variogrammi le coppie di punti sono raggruppate non solo in funzione della distanza, ma anche in funzione della direzione del vettore che si ottiene unendo i punti della coppia (e impartendo una tolleranza angolare). Qualora la variabile sia affetta da anisotropie direzionali i variogrammi assumeranno forme molto diverse in funzione della direzione.

L'analisi del variogramma fornisce i parametri in base ai quali sono definiti i pesi su cui si basano gli algoritmi del kriging utilizzati per l'interpolazione (Figura 46).

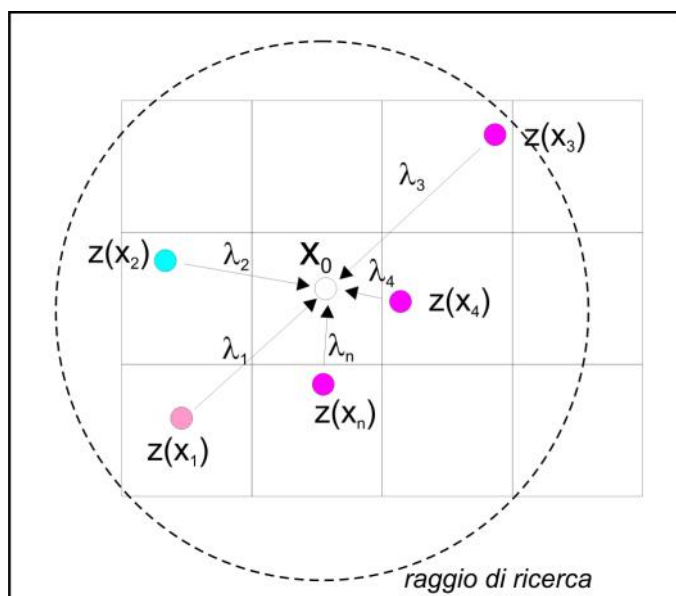


Figura 46. Il kriging stima i valori incogniti attraverso una media pesata dei punti misurati nel vicinato. I pesi (λ) da attribuire ai punti misurati dipendono dalla distanza tra essi e il punto da cui calcolare il valore (X_0), dall'autocorrelazione spaziale definita dal variogramma. Il raggio di ricerca (neighborhood) non dovrebbe superare il valore del range. I pesi sono scelti in modo tale da rendere minima la varianza dell'errore di stima (Minimum-variance unbiased estimator, MVUE).

Per una valutazione della continuità spaziale e più precisa delimitazione degli ambiti di applicazione dei valori di fondo osservati un approccio preliminare all'analisi del variogramma è quello dell'analisi di autocorrelazione spaziale tramite l'indice I di Moran (Anselin & Rey, 1991). L'indice verifica l'esistenza di configurazioni spaziali in forma raggruppata (vicinanza di valori simili), dispersa (vicinanza di valori diversi) o casuale attraverso l'espressione:

$$I = \frac{N}{\sum_i \sum_j W_{ij}} \frac{\sum_i \sum_j W_{ij} (x_i - \bar{x})(x_j - \bar{x})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$$

dove:

N è il numero di unità geografiche, nel nostro caso i punti di indagine

x_i è la variabile che descrive il fenomeno oggetto di studio, dunque la concentrazione della sostanza nel punto i .

$\bar{x}$ rappresenta la media campionaria e dunque $(x_i - \bar{x})$ è la deviazione dalla media

W_{ij} è la matrice di pesi che tiene conto della localizzazione, dati dall'inverso della distanza tra il punto i ed i circostanti punti j

L'indice I varia tra -1,0 per configurazioni "disperse" a +1,0 per configurazioni in "cluster". Un indice I prossimo a 0 indica invece un pattern casuale.

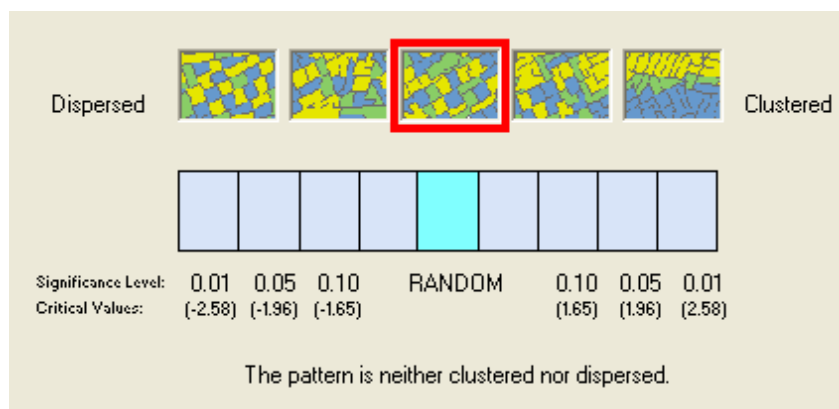


Figura 47. Configurazioni spaziali nell'analisi di autocorrelazione di Moran.

Un'importante proprietà della statistica I riguarda la sua interpretazione in termini probabilistici, dato il suo valore atteso e relativa varianza calcolabili come:

$$E(I) = \frac{-1}{(n-1)} \quad V[I] = E[I^2] - E[I]^2$$

Per ciascun valore di I è possibile, infatti, associarvi anche una sua probabilità e convenzionalmente, per valori di $p < 0,05$ può essere dunque rifiutata l'ipotesi nulla, cioè che la distribuzione dei dati sia puramente casuale, indicando invece come significativa la presenza di cluster positivi o negativi dati dalla vicinanza di valori simili o viceversa l'esistenza di outlier anche qui positivi e negativi.

B9 ANALISI MULTIVARIATA

Nell'analisi dei dati multidimensionali, la prima fase è costituita dallo screening dei dati stessi. Esso consiste nella valutazione dell'accuratezza dei dati mediante l'analisi delle statistiche descrittive univariate, dei grafici delle distribuzioni, del numero e della distribuzione dei dati mancanti (missing data), dell'esistenza di outlier, ecc. (si rimanda ai capitoli precedenti).

Dopo aver valutato la tipologia di dati si può effettuare la vera e propria analisi esplorativa multivariata.

L'analisi esplorativa di dati multidimensionali (analisi multivariata), finalizzata alla determinazione dei valori di fondo, è particolarmente utile per la determinazione delle regole alla base della separazione dei dati in esame (*classificazione*) e nel raggruppamento (*clustering*) e ricerca tipologica, definendo le classi di valori in base alle somiglianze. In molti casi può essere necessario effettuare una riduzione dei dati eliminando la ridondanza nelle informazioni (*analisi delle componenti principali*).

Nei *metodi di classificazione* l'appartenenza dei campioni ad una classe è conosciuta a priori. Ciascuna osservazione utilizzata per la classificazione è pertanto assegnata a priori alla sua classe. I metodi servono per trovare delle regole che generalizzino la distinzione delle varie classi. Una volta trovate, queste regole servono per classificare campioni incogniti.

Nei *metodi di clustering* non si conosce l'appartenenza dei campioni ad una particolare classe. L'analisi di clustering ha pertanto come obiettivo quello di verificare se i campioni sono dispersi omogeneamente o se esistono gruppi (clusters). Se al termine dell'analisi i gruppi risultano avere un significato fisico, essi andranno a costituire delle classi.

Ogni metodo di analisi multivariata si basa sull'utilizzo di criteri di similitudine:

- similitudine basata su distanze euclidee (o altre distanze geometriche): due campioni sono tanto più simili quanto più sono vicini nello spazio n -dimensionale. La misura della distanza Euclidea in effetti è inversamente proporzionale alla misura della similitudine in quanto, per oggetti identici, si ha che $d = 0$. La Cluster Analysis, l'analisi discriminante lineare (LDA), l'analisi della vicinanza degli intorni (K-NN) sono tra i metodi più utilizzati.

- similitudine sulla base dell'aderenza ad un unico modello matematico: due o più campioni sono tanto più simili quanto più seguono lo stesso modello matematico. L'Analisi delle Componenti Principali (PCA) è quello più utilizzato.

Generalmente la conduzione dell'analisi multivariata su dati ambientali prevede come primo passaggio la costruzione di una matrice di dati primari (Tabella XXVII).

Tabella XXVII. Esempio di matrice di dati primari ambientali per un set di stazioni relative al monitoraggio di acque sotterranee

		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
O2 disciolto	mg/l	2,9	2,2	4,2	4,5	4,9	5,2	6,1	6,5	7,7	8,1
NH4	mg/l	63	54	7	3	5	8	6	4	41	57
NO3	mg/l	2	5	3	2	51	47	5	6	7	3
As	microg/l	39,5	36,8	32,2	29,3	30,5	7,9	7,2	5,7	5,1	4,6
Fe	microg/l	26,3	25,3	28,6	26,5	27,4	28,5	29,6	26,2	26,1	25,1
PCE	microg/l	16,8	18,4	19,4	15,6	10,2	11,5	12,8	13,2	11,4	15,2

Si deve tenere in considerazione che a volte i dati possono essere caratterizzati da differenti unità di misura. Il set dei dati a disposizione potrebbe inoltre presentare dati mancanti e/o outlier (Tabella XXVIII).

Tabella XXVIII. In una matrice reale di dati, non è raro individuare dei dati mancanti (x) o dei valori estremi (in grassetto), o dati con differenti unità di misura (es. mg/l, microg/l).

		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10
O2 disciolto	mg/l	2,9	2,2	x	4,5	4,9	x	6,1	6,5	7,7	8,1
NH4	mg/l	63	54	7	3	5	8	6	4	41	57
NO3	mg/l	2	5	3	2	51	47	5	6	7	3
As	microg/l	139,5	36,8	32,2	29,3	301,5	7,9	7,2	5,7	5,1	4,6
Fe	microg/l	26,3	25,3	28,6	26,5	27,4	28,5	29,6	26,2	26,1	25,1
PCE	microg/l	16,8	18,4	19,4	15,6	10,2	11,5	12,8	13,2	11,4	15,2

Il trattamento dei dati caratterizzati da differenti unità di misura può prevedere operazioni di scalatura ovvero una procedura di trasformazione dei dati basata sulla loro standardizzazione e/o normalizzazione. Tale operazione è necessaria per eliminare il contributo alla varianza totale dovuto esclusivamente ai differenti ordini di grandezza coinvolti.

Il problema dei dati mancanti viene solitamente risolto escludendo dall'analisi tutte le osservazioni incomplete (soluzione adottata dalla maggior parte dei software statistici). In questo modo i risultati dell'analisi (sui soli campioni completi) possono risultare distorti e poco robusti a causa della riduzione della numerosità campionaria. Un metodo alternativo e molto diffuso è quello di immettere al posto dei valori mancanti la media della variabile stessa (stima non condizionata) o una sua media condizionata (stima condizionata), ottenuta come valore predetto da un'analisi di regressione, rispetto ad un'altra variabile.

I dati mancanti devono essere distribuiti in modo casuale; l'assunzione di una distribuzione casuale può essere verificata costruendo due set di dati caratterizzati dall'assenza e dalla presenza della variabile (o variabili) in cui sono registrati dati mancanti. Applicando un semplice test di confronto tra i due set di dati se le differenze non risultano statisticamente significative allora il modo in cui si trattano i dati mancanti non risulta particolarmente critico in caso contrario vanno tenuti in considerazione tutti i vantaggi e svantaggi delle scelte operate per il trattamento dei dati mancanti.

In generale, se la numerosità campionaria è alta ed il numero di dati mancanti è basso il problema della loro presenza diventa irrilevante e le tecniche risolutive sono tante. Viceversa, se il numero dei dati mancanti è

elevato e la numerosità campionaria è piccola il trattamento dei dati è piuttosto complesso. Sfortunatamente non esistono ancora indicazioni su quanti dati mancanti possano essere accettati per un campione di una certa dimensione.

Gli outlier multivariati sono campioni caratterizzati da valori estremi su due o più variabili. Essi possono essere valutati attraverso alcuni metodi di analisi quali ad esempio il calcolo della distanza di Mahalanobis, oppure mediante metodi grafici quali ad esempio lo scatterplot bivariato.

La distanza di Mahalanobis è la distanza di un campione dubbio dal centroide (campione “medio”) dei campioni rimanenti considerati certamente non outlier; il centroide è il punto generato dall’intersezione delle medie di tutte le variabili. La distanza di Mahalanobis al quadrato (SMD) è una misura della distanza multivariata e può essere valutata per ogni campione. Qualora il centroide e la matrice di varianza covarianza siano definite dalla popolazione, allora la distribuzione della SMD è definita dalla distribuzione del χ^2 con un numero di gradi di libertà pari al numero di campioni considerati non outlier.

Qualora invece, caso più comune, il centroide e la matrice di varianza covarianza siano calcolate sulla base dell’insieme dei campioni, ovvero come campione medio e varianza covarianza del dataset in esame, allora la distribuzione della SMD è proporzionale ad una variabile definita dalla distribuzione Beta (Verweridis et al., 2008; Cerioli et al., 2013). In questo caso la probabilità α associata alla SMD di ciascun campione viene calcolata mediante la formula (redatta come formula Excel® 2010)

$$\alpha = 1 - \text{DISTRIB.BETA} \left(\frac{n}{n-1} * \text{SMD}; \frac{p}{2}; \frac{n-p-1}{2}; \text{VERO} \right)$$

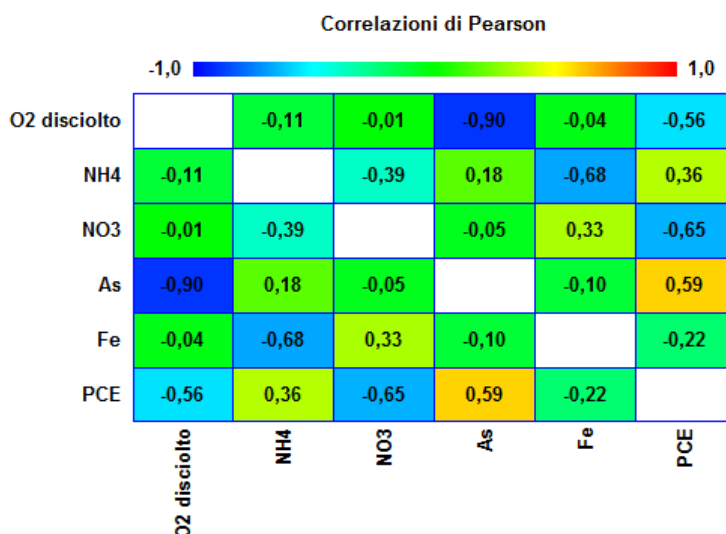
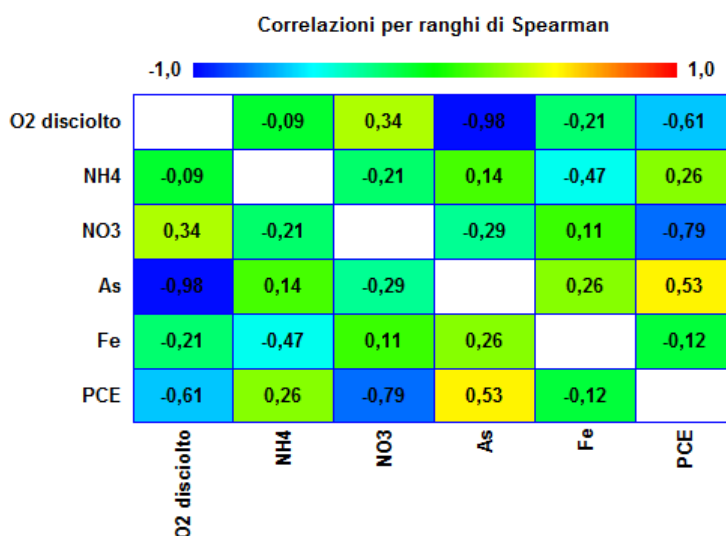
dove n è il numero di campioni e p il numero di parametri.

Nel decidere se un campione rappresenta un estremo del dataset la letteratura suggerisce di essere molto conservativi e di fissare la soglia di probabilità $\alpha = 0,001$.

B9.1 Matrice di varianza covarianza e di correlazione

La matrice di varianza covarianza di un dataset di n campioni per p parametri è una matrice $p \times p$ che indica le varianze di ciascun campione sulla diagonale e le covarianze tra due campioni fuori diagonale. Essa viene utilizzata in molte tecniche di analisi multivariata assieme alla matrice di correlazione, alla quale è legata da una relazione matematica: infatti la matrice di varianza covarianza del dataset di dati autoscalati coincide con la matrice di correlazione. Quindi entrambe descrivono le variazioni dei dati ma la varianza covarianza è sensibile alla scala di misura mentre la correlazione no. Di conseguenza la varianza covarianza risente delle unità di misura dei valori o del loro ordine di grandezza ed è tendenzialmente comandata dalla variabile con valori maggiori, mentre la correlazione equipara tutti i valori a prescindere dalla loro scala. Ove possibile è sempre preferibile utilizzare la correlazione.

La matrice di correlazione è una matrice quadrata $p \times p$ ed indica i coefficienti di correlazione (ovvero la tendenza che due variabili hanno di variare insieme cioè di covariare) calcolati per ciascuna coppia di variabili e raggruppati in una matrice (Tabella XXIX).

Tabella XXIX. Coefficienti di correlazione di Pearson calcolati dai dati primari**Tabella XXX.** Correlazioni di Spearman ottenute dopo aver ordinato ed attribuito i ranghi agli stessi dati della tabella precedente

Il coefficiente di correlazione può assumere valori che vanno da $-1,00$ (correlazione perfetta negativa) a $+1,00$ (correlazione perfetta positiva). Un coefficiente pari a 0 indica che tra le due variabili non vi è alcuna relazione.

Esistono vari tipi di coefficienti di correlazione: le correlazioni di Pearson (parametriche) sono calcolate partendo dai dati primari (grezzi o trasformati) e risultano pertanto fortemente influenzati dalla eventuale presenza di dati anomali; le correlazioni di Spearman o τ di Kendall sono calcolate dopo aver attribuito ranghi ai dati ordinati (Tabella XXX). I coefficienti su ranghi rientrano nella statistica non parametrica e non sono influenzati dalla eventuale presenza di dati anomali, tuttavia perdono l'informazione sul valore numerico del dato.

In generale le matrici di varianza covarianza e di correlazione possono essere fortemente distorte (Rousseaw et al, 1991) anche da un solo campione anomalo, pertanto si suggerisce caldamente la loro identificazione e la loro rimozione ragionata pesando i costi e benefici di tale operazione, prima di procedere con le analisi multivariate successive. In alternativa è utile, anche se di estrema complicazione senza un opportuno software di supporto, calcolare le corrispettive matrici "robuste", ossia basate su un subset di campioni non anomali.

B9.2 Analisi delle componenti principali

L'analisi delle componenti principali (PCA) viene generalmente utilizzata nella prima fase di elaborazione dei dati in quanto offre una visione generale degli andamenti e delle relazioni esistenti tra i campioni e tra le variabili e della presenza di possibili outlier multivariati (campioni anomali). E' in grado inoltre di fornire un'indicazione preliminare sul peso delle variabili, evidenziando la possibilità di eliminare alcune tra quelle che sono risultate strettamente correlate tra loro e quindi portatrici di informazioni ridondanti.

Attraverso la PCA i dati sono valutati in funzione delle "componenti principali": le componenti principali sono delle variabili "sintetiche" ottenute dalla combinazione lineare delle variabili iniziali; esse sono le direzioni lungo le quali i dati mostrano la massima varianza, in ordine via via decrescente; la prima componente principale è in grado pertanto di spiegare la maggior percentuale di varianza, la seconda ne spiegherà un po' meno, la terza meno ancora e così via. Per visualizzare questo concetto si considerino 12 campioni caratterizzati da 2 variabili, var 1, var 2, (Figura 48). I dati possono essere proiettati su infiniti assi; fra questi c'è quello che massimizza la dispersione o varianza del set di osservazioni considerato (nell'esempio, a sinistra, l'asse a che costituisce una componente principale). Viceversa proiettando i dati sull'asse b, perpendicolare ad a (Figura 48, destra) viene minimizzata la varianza.

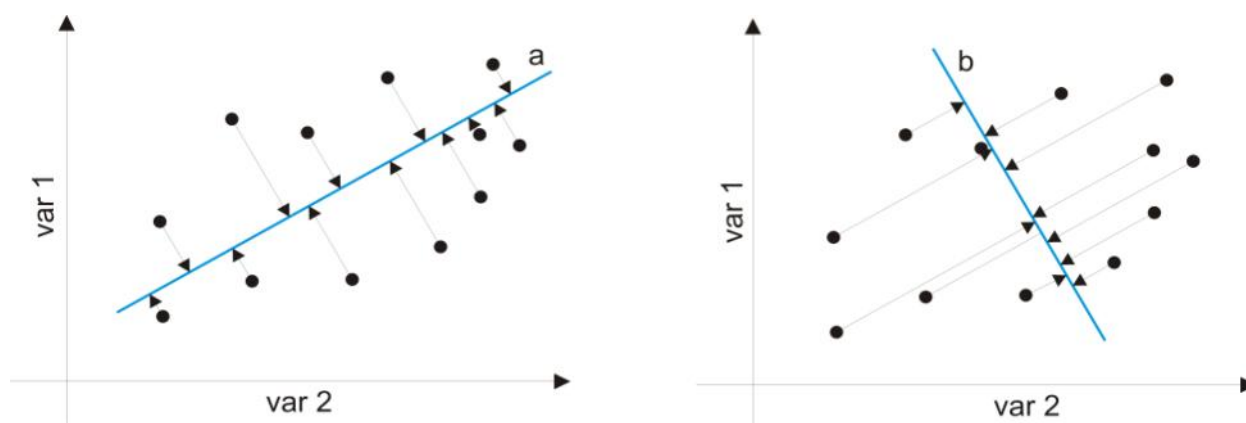


Figura 48. Rappresentazione delle componenti principali

L'autovettore costituisce la direzione dell'asse su cui vengono proiettati i dati e calcolata la varianza, il cui valore è dato dall'eigenvalue. L'analisi di un set di osservazioni costituito da due variabili, consente di visualizzare il concetto di autovettore, ma ordinariamente la PCA è sviluppata, attraverso metodi matematici, su set di dati che comprendono n variabili. Dal punto di vista della varianza, un set di campioni costituito da n variabili può essere rappresentato da n coppie di autovettori e autovalori.

I dati possono essere riferiti ad un nuovo sistema di riferimento dato dagli autovettori (Figura 49).

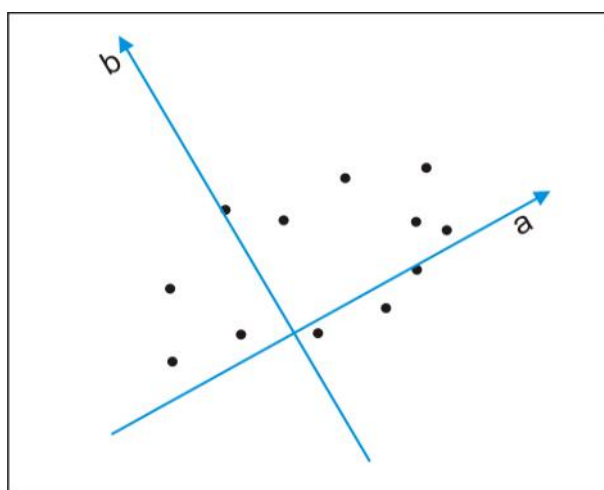


Figura 49. Gli autovettori a e b ridefiniscono un nuovo sistema di riferimento sui cui assi è massimizzata (asse a) e minimizzata (asse b) la varianza dei dati.

Il nuovo sistema di riferimento dei dati è costituito dagli assi che massimizzano la variabilità e cioè informazione (se non ci fosse variabilità, i.e. tutti i valori lungo gli assi fossero uguali, l'informazione sarebbe minima).

La PCA è uno strumento che consente di ridurre le dimensioni di un set di dati, eliminando le dimensioni meno significative, ovvero quelle lungo le quali gli autovalori sono più bassi, e quindi portano meno informazione. In Figura 50 è riportato l'esempio di un set di osservazioni che comprendono 3 variabili (var 1, var 2, var 3).

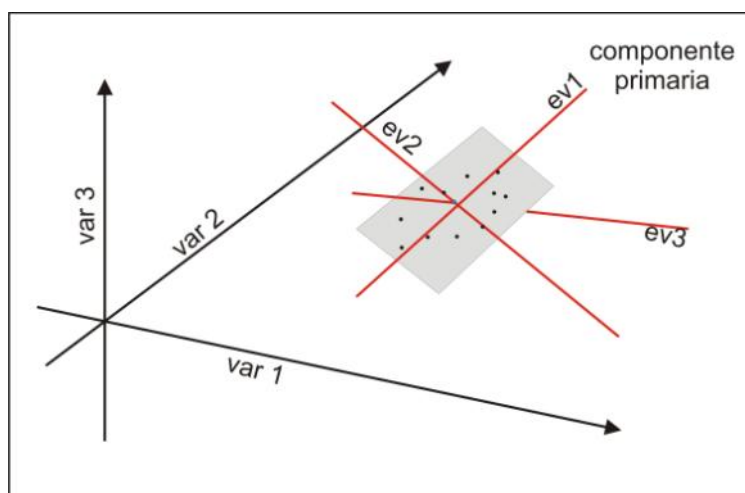


Figura 50. Analogamente alla figura precedente, riferita ad un contesto a due variabili, le osservazioni definite da tre variabili (var 1, var 2, var 3) sono ridefinite in un nuovo sistema di riferimento che consente di identificare una componente primaria (cioè una direzione) che raccoglie la maggior parte della varianza nello “spazio 3D” mostrata dalle osservazioni.

In questo caso ev1 (autovettore 1) costituisce l'asse che raccoglie la maggior parte della varianza; ev2 raccoglie una varianza intermedia, e ev3 una varianza minima (se tutti i punti rappresentativi dei campioni fossero complanari su un piano perpendicolare a ev3, l'autovalore di ev3 sarebbe nullo). E' evidente che in un simile esempio l'analisi di ev3 può essere omessa in quanto poco significativa. In questo caso, invece di ricorrere ad una rappresentazione 3D i dati possono essere rappresentati in un sistema di riferimento costituito dai soli assi ev1 e ev2.

All'atto pratico la procedura per trattare i dati con PCA prevede:

- la standardizzazione dei dati (es. z scores) e calcolo della matrice di varianza covarianza, oppure in modo equivalente il calcolo della matrice di correlazione sui dati (vedi B9.1)
- derivazione dell'autovettore
- riproiezione dei dati (calcolo degli scores)
- rappresentazione del bi plot (dati riproiettati sugli assi delle componenti principali)

Con riferimento ai dati di Tabella XXVII, in Tabella XXXI sono evidenziate le percentuali di varianza raccolte dalle sei componenti. L'interpretazione della PCA deve tenere in considerazione i coefficienti (loadings) delle variabili nella combinazione lineare, sempre compresi fra -1 e +1, (Tabella XXXII), e le coordinate (scores) dei campioni nello spazio cartesiano rappresentato dalle coppie di componenti principali (Tabella XXXIII).

Tabella XXXI. Varianza spiegata dalle componenti estratte dalla PCA dei dati di Tabella XXVII.

Componente	Varianza percentuale	Varianza cumulata
1	45,83	45,83
2	29,55	75,39
3	15,50	90,89
4	5,25	96,14
5	2,34	98,49
6	1,50	100,00

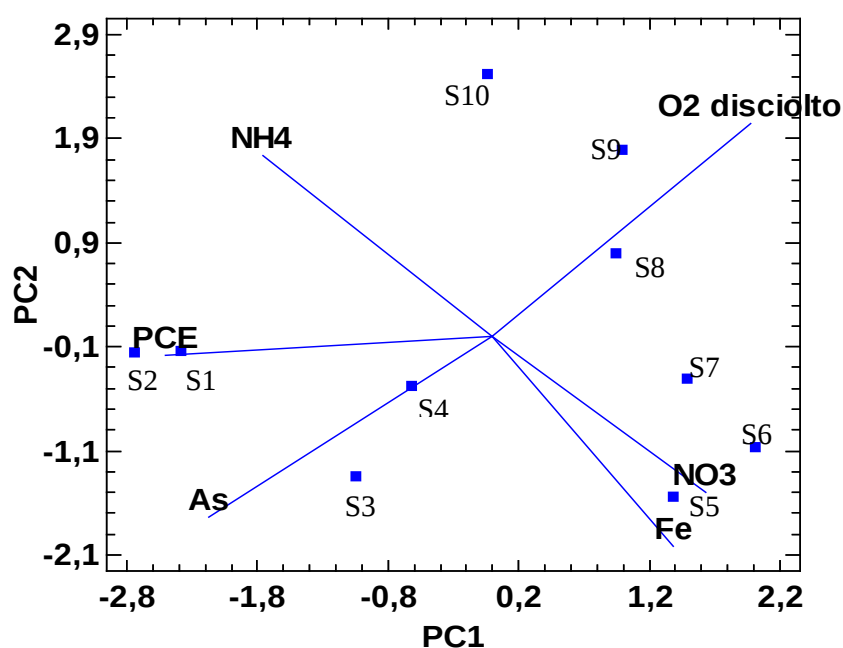
Tabella XXXII. Loadings delle componenti principali estratte dall'analisi dei dati di Tabella XXVII.

Variabili	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
O2 disciolto	0,416	0,502	-0,162	-0,051	0,161	0,720
NH4	-0,368	0,428	0,376	0,728	-0,059	0,064
NO3	0,344	-0,367	0,644	0,095	0,561	0,084
As	-0,457	-0,426	0,207	-0,171	-0,307	0,664
Fe	0,290	-0,494	-0,459	0,653	-0,108	0,144
PCE	-0,528	-0,045	-0,403	0,021	0,741	0,081

Tabella XXXIII. Scores delle componenti principali estratte dall'analisi dei dati di Tabella XXVII

Campioni	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5	PC6
S1	-2,388	-0,137	0,557	0,599	-0,414	0,047
S2	-2,735	-0,147	0,646	-0,015	0,143	-0,400
S3	-1,049	-1,339	-1,484	0,072	0,457	0,362
S4	-0,617	-0,479	-0,512	-0,959	-0,227	0,029
S5	1,376	-1,539	1,582	-0,326	-0,123	0,400
S6	2,014	-1,063	0,646	0,479	0,474	-0,369
S7	1,492	-0,409	-1,395	0,681	-0,440	-0,113
S8	0,949	0,796	-0,460	-0,838	-0,001	-0,346
S9	0,996	1,790	0,272	0,141	-0,364	0,118
S10	-0,039	2,527	0,146	0,165	0,497	0,272

La rappresentazione grafica delle componenti principali è costituita dal plot dei loadings nel quale sono rappresentate le variabili misurate in forma di vettori; dal plot degli scores nel quale sono rappresentati i campioni analizzati come punti e infine il biplot nel quale i campioni sono rappresentati da punti e le variabili da vettori aventi origine coincidente con l'origine degli assi (Figura 51).

**Figura 51.** Biplot dei loadings (vettori) e degli scores (punti)

Un campione posizionato in senso opposto alla direzione di una variabile, ha un basso contenuto di quella variabile quindi ad esempio i campioni S4 e S3 saranno caratterizzati da un basso contenuto di ossigeno disciolto e da un alto contenuto di arsenico; i campioni S2 ed S1 sono caratterizzati da un alto contenuto di PCE ma da un basso contenuto di ossigeno, nitrati e ferro. Quanto più l'angolo tra due vettori è prossimo a zero, tanto più essi risultano correlati positivamente, e quanto più l'angolo è prossimo a 180 gradi tanto più essi sono correlati negativamente. Ad esempio, nitrato e ferro sono positivamente correlati mentre ossigeno e arsenico sono inversamente correlate. In entrambi i casi la correlazione tra le variabili permette di prenderne in considerazione una sola delle due per descrivere il sistema.

B9.3 Analisi di clustering

Serve per costruire gruppi dai dati primari che non siano definiti a priori. Lo scopo di condurre un'analisi di clustering è quello di massimizzare l'omogeneità interna a ciascun gruppo e pertanto massimizzare le differenze tra i gruppi. Non esiste un metodo univoco per effettuare l'analisi di clustering.

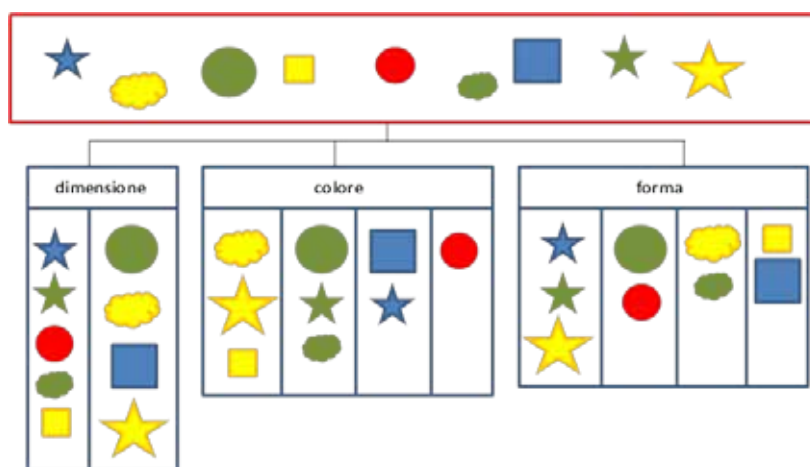


Figura 52. A partire da un set di dati primari (rettangolo rosso), vengono individuati i criteri di classificazione, nell'esempio "dimensione", "colore" e "forma", in base ai quali i dati sono suddivisi in gruppi.

I passaggi fondamentali consistono nel selezionare una misura di prossimità (ad esempio la distanza di Manhattan, le distanze Euclidee ecc.) e nello scegliere il criterio di raggruppamento (metodo del legame singolo, metodo del legame completo, metodo del legame medio, metodo del centroide, metodo di Ward, metodo K-means).

Tabella XXXIV. Definizione delle misure di prossimità.

Distanza euclidea	$d_{ij}^E = \sqrt{\sum_{k=1}^p (x_{ik} - x_{jk})^2}$
Distanza Manhattan (rettilinea o city block)	$d_{ij}^{CB} = \sum_{k=1}^p x_{ik} - x_{jk} $

Sulla base del criterio scelto si può effettuare un'analisi:

- gerarchica ovvero dove ogni gruppo può essere contenuto nel successivo (rappresentazione mediante dendrogramma) e i cui criteri sono il metodo del legame singolo, metodo del legame completo, metodo del legame medio, metodo del centroide, metodo di Ward. Essa può essere agglomerativa ovvero gli n campioni (o p variabili) iniziali vengono fusi in gruppi via via più ampi (alla fine si può ottenere un unico gruppo) o scissoria dove vengono definite partizioni sempre più fini dell'insieme iniziale (alla fine n clusters contenenti ciascuno un elemento).
- non gerarchica, il cui criterio di raggruppamento è basato sul metodo K-means (agglomerativo) ovvero dove i gruppi vengono definiti a priori e si procede per riallocazioni successive delle unità tra i gruppi, fino ad ottenere un ripartizione giudicata "ottima" sulla base di un criterio predefinito.

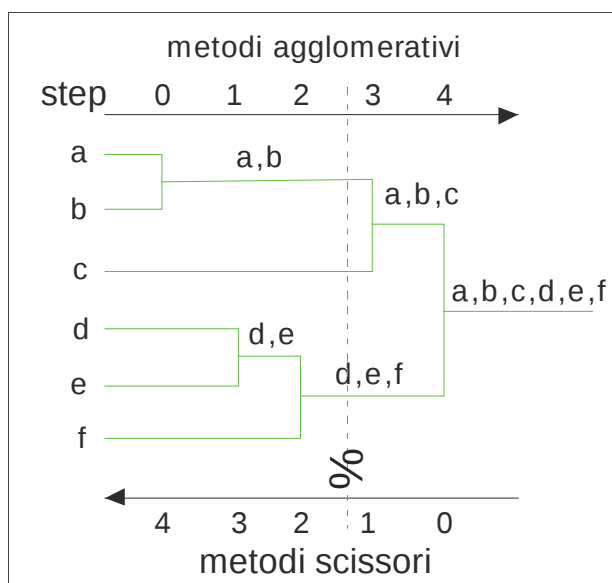


Figura 53. Il dendrogramma è una rappresentazione grafica che visualizza secondo ordinate crescenti il livello di aggregazione delle unità o cluster. Per determinare il numero maggiormente significativo di gruppi si può analizzare il dendrogramma e tagliare virtualmente “alle radici” (cioè in basso) dell’insieme dei “rami” più lunghi (cioè le verticali più lunghe). L’esempio riportato nella figura ha generato tre gruppi (a, b), (d, e, f) e c unico elemento di un gruppo.

B10 VALUTAZIONE DEI DESCRITTORI DEL FONDO

B10.1 Valori di fondo individuati da parametri statistici

La complessa distribuzione dei valori ascrivibili al fondo è rappresentata da un valore (o da un range) che comprende ragionevolmente tali valori. Questo approccio ha il vantaggio di essere facilmente gestibile quando i VF vanno a sostituire le CSC e quindi devono essere confrontati con i materiali del sito potenzialmente contaminato o nell’ambito della gestione di TRS.

Il trattamento statistico “classico”, che prevede l’assunzione dell’indipendenza e dell’identica distribuzione delle osservazioni⁶⁵, e la verifica che i valori siano distribuiti sul territorio in modo non aggregato o localizzato in aree limitate bensì ragionevolmente omogeneo e diffuso (verifica con visualizzazione dei valori in una mappa), consente di ottenere (inferire), a partire dal campione statistico, delle informazioni sulla popolazione parente (nel caso in esame della popolazione del fondo). In quest’ambito sarà cioè possibile determinare, a partire dal campione statistico, dei valori numerici rappresentativi della popolazione del fondo.

Nell’allegato foglio di calcolo è proposta una procedura che identifica gli outlier mediante test robusto di Huber e contestualmente esegue il test di Lilliefors al 99% di probabilità per la verifica della presenza di una singola popolazione di dati e la verifica della forma della distribuzione. Le forme previste sono la normale e alcune normalizzabili. Nel caso il test di Lilliefors non venga superato allora si procede a valutare due opzioni:

- la forma della distribuzione non è una delle previste: in tal caso si può provare ad eliminare gli outlier se presenti

⁶⁵ L’assunto principale su cui si basano molte procedure e test statistici è che le osservazioni provenienti da una popolazione siano indipendenti ed identicamente distribuite (i.i.d.). Se tale requisito non è soddisfatto le conclusioni statistiche e i risultati dei test possono risultare non validi o errati. Una variabile è statisticamente indipendente quando l’osservazione o la conoscenza del valore di una misura, non modifica la probabilità di osservare una qualsiasi altra misura nella popolazione. Una variabile è identicamente distribuita (o stazionaria) quando la sua media e varianza non cambia nel tempo (es. monitoraggio di un piezometro nel tempo) e nello spazio (es. “n” osservazioni prelevate in un’area mostrano la stessa media e varianze anche variando i punti di prelievo)

- vi sono più popolazioni di dati: in tal caso bisogna dividere il dataset in due subset omogenei e riprovare l'analisi

Se invece si verifica che una delle forme della distribuzione supera il test di Lilliefors, ovvero una delle forme che superano il test di Lilliefors ha il minor numero di outlier, allora tale modello viene assunto per il parametro in esame.

Ciò permette la conferma della presenza di una sola popolazione di dati omogenei e la determinazione del tipo di funzione di frequenza. I modelli che, in base all'attuale esperienza del SNPA, rappresentano la maggior parte delle casistiche finora riscontrate in campo ambientale sono, in ordine di maggior riscontro, la funzione di frequenza lognormale, la normale e la radnormale.

Qualora le osservazioni a disposizione non siano indipendenti e identicamente distribuite, non sarà possibile derivare direttamente da esse dei parametri rappresentativi del fondo. A tale categoria appartengono le osservazioni che manifestano del trend spaziali o temporali, piuttosto comuni nel campo ambientale.

Una volta individuato il set o il "subset" di osservazioni considerato rappresentativo della popolazione di valori legata al fondo naturale o al fondo antropico ed identificato, se possibile, il modello di distribuzione della popolazione parente (es. log-normale, normale, gamma, ecc..) è scelto un parametro statistico calcolato sulla distribuzione modellata della popolazione parente.

Qualora non sia chiaro il significato "fisico" di eventuali outlier statistici che caratterizzano il campione statistico, il calcolo dei parametri statistici della popolazione rappresentativa del fondo potrà essere condotto sia sul set di dati completo che include gli outlier statistici sia sul set di dati che non li comprende⁶⁶, in questo caso si consiglia di riferirsi ad un range di valori che comprenda entrambe le determinazioni.

Ad esempio una causa di esclusione di campioni o di singoli valori di parametro risultati come outlier statistici dal dataset è dovuto al fatto che tali outlier non siano uniformemente distribuiti sull'area ovvero siano aggregati in determinate sub-aree o in precisi punti (hot spot). Essendo infatti per definizione i valori di fondo caratteristici di una situazione omogenea e diffusa non possono comprendere situazioni di dati eterogenei (rispetto all'area) e localizzati (in una piccola frazione di area). In tal caso questi dati devono essere scorporati ed indagati separatamente.

Ordinariamente i parametri statistici utilizzati per definire i VF non sono gli indicatori della tendenza centrale (es. media, mediana, moda) ma degli indicatori di tendenza della "coda" destra (in quanto questi indicatori devono comprendere la massima parte della popolazione escludendo le code estreme, ovvero i valori la cui ricorrenza, all'interno della popolazione, è estremamente improbabile).

I parametri più comunemente utilizzati sono:

- Percentili (orientativamente compresi fra il 90° e 99° percentile). Il p-esimo percentile X_p (quantile associato ad una probabilità p in percentuale) è un valore che divide una distribuzione di dati in due parti di cui una contenente il p% dei valori minori o uguali a X_p e l'altra contenente il rimanente 100%-p% dei valori maggiori a X_p . Ad esempio in un dataset di 20 misure ordinate dalla più piccola alla più grande, il 90° percentile è un valore maggiore o uguale alla 18^a misura e minore della 19^a misura, poiché 18 misure su 20 (il 90% delle osservazioni) sono minori o uguali ad esso. Il calcolo del valore numerico del percentile è effettuato con degli algoritmi⁶⁷. La scelta fra 90, 95, 99 (o altro)

⁶⁶ Si osserva che il campione statistico che presenta outlier statistici difficilmente potrà essere ricondotto ad un modello di distribuzione parametrica.

⁶⁷ **Algoritmo non parametrico:** questo è un metodo semplice e robusto basato sul rango delle osservazioni. Dato un set di N osservazioni, esse devono essere ordinate in modo crescente e numerate con un indice progressivo "i" che va da 1 a N. Ad ogni osservazione del campione si associa la corrispondente probabilità (cumulata) calcolata utilizzando uno dei diversi metodi esistenti (Hyndman and Fan, 1996). Una formula suggerita è $p\% = 100 \cdot (i-1)/(N-1)$ poiché è utilizzata nei software di uso principale quali nelle funzioni PERCENTILE o INC.PERCENTILE di Excel® fino alla versione 2010 e nel software ProUCL.

Altre formule, specialmente in caso di numerosità campionaria ridotta (inferiore a 20-30 osservazioni) possono produrre differenze significative; ad esempio rispetto alla formula proposta, sui percentili 90-99, la formula $p\% = 100 \cdot i/N$ tendenzialmente porta alla sottostima dei percentili mentre le formule $p\% = 100 \cdot (i-0.5)/N$ e specialmente $p\% = 100 \cdot i/(N+1)$, quest'ultima utilizzata nella funzione ESC.PERCENTILE di Excel® 2010 e anche usata convenientemente nei qq-plot (tabella III campo D) portano ad una sovrastima dei percentili. Infine il valore del percentile desiderato viene preso dalle osservazioni al livello di probabilità prescelto. Tuttavia la probabilità cumulata calcolata per ciascuna osservazione raramente coincide con quella prescelta: in questi casi si ricorre ad una interpolazione lineare fra i valori più vicini che comprendono il valore desiderato, mediante la formula $X_p = X_{p_1} + (p -$

percentile può dipendere dal grado di confidenza con il quale si ritiene che tutte le osservazioni del campione statistico appartengano effettivamente alla popolazione del fondo (o più genericamente ad una popolazione che si intende studiare). Maggiore è la convinzione (basata sul MC) che tutte le misure appartengano al fondo, maggiore potrà essere il percentile cui riferirsi. La scelta del percentile potrà essere anche influenzata dalla presenza o meno di outlier statistici nel campione. Infatti, a fronte della individuazione di outlier statistici per i quali tuttavia non esiste una chiara motivazione per la loro rimozione dal set di dati (cioè sono valori molto alti ma non si riesce a darne una spiegazione) qualora si opti per la loro rimozione ci si potrà orientare verso percentili più elevati da applicare alle osservazioni rimanenti. Qualora invece si ritenga opportuno mantenere gli outlier nel campione statistico da elaborare, si ritiene opportuno orientarsi verso percentili più bassi per evitare che il VF sia principalmente determinato da questi pochi valori insolitamente elevati rispetto alle altre osservazioni. Nel caso di incertezza si potrà procedere in entrambe le modalità e verificare la differenza fra i due valori calcolati. Una criticità ricorrente nel fissare il VF pari ad un dato percentile “ X_p ” è che, per costruzione, la percentuale di osservazioni “1-p” risulterà eccedere il nuovo VF e pertanto nel caso la valutazione del VF nasca per sostituire le CSC tali valori potrebbero essere considerati contaminati (o potenzialmente contaminati). Poiché questa criticità andrebbe ad impattare su delle osservazioni che in base al MC sono considerate afferenti al fondo, si ritiene ragionevole che esse debbano essere considerate “a prescindere” compatibili con il VF stesso alla cui determinazione hanno contribuito. Inoltre se si utilizza un calcolo non parametrico, per non doverestrarre un valore il percentile esclusivamente tra i due valori più elevati escludendo dai VF solamente il valore massimo, la probabilità scelta dovrebbe essere tanto meno elevata quanto ridotta è la numerosità campionaria. Si suggerisce di scegliere un livello di probabilità non superiore a $1-1/N$. Ad esempio per adottare il 90° percentile dovremmo disporre di più di 10 dati, per salire al 95° più di 20, e più di 100 dati per il 99°.

- Valore Massimo: si può considerare un caso particolare (100° percentile) del parametro precedente. Le considerazioni circa l’opportunità di considerare questo parametro sono sostanzialmente le medesime del punto precedente. Si suggerisce di utilizzare il valore massimo solo nei casi in cui si disponga di non più di 10 campioni senza outlier.
- UTL (Upper tolerance limit): è il termine che definisce superiormente l’intervallo di tolleranza (Tolerance interval, TI, inferiormente limitato da LTL). L’intervallo di tolleranza definisce l’intervallo entro cui, con una certa confidenza, ricade una percentuale specificata della popolazione campionata. All’intervallo di tolleranza vengono quindi associati i due parametri:

livello di confidenza con il quale l’intervallo raggiunge la specifica copertura. Ad es. la confidenza del 95% indica il 95% di possibilità che l’intervallo contenga il “vero” parametro (es. media, p-esimo percentile) della popolazione;

la copertura, ovvero la proporzione del campione che l’intervallo presumibilmente contiene.

A titolo esemplificativo il **parametro UTL95%-90%** indica il valore al quale al 95% di possibilità è contenuto il parametro 90 percentile.

$p_1)(DX/Dp)$. Ad esempio, dati i percentili sperimentali prossimi al 95°, ad esempio $X_{92.5}=100$ e $X_{96.8}=110$, si calcola $X_{95}=100+(95-92.5)(110-100)/(96.8-92.5)=100+2.5*10/4.4=105.8$.

Algoritmo parametrico: Qualora invece il campione statistico sia riconducibile (o trasformabile) ad una distribuzione parametrica, il calcolo dei percentili sarà basato su algoritmi specifici per quella distribuzione (per ulteriori approfondimenti si veda ad es. guida PROUCL). Un metodo semplice per una distribuzione normale o normalizzata e senza outlier consiste nel calcolare il percentile X_p come media + Z_p *(scarto tipo), dove Z_p è ricavato dalla Tavola 2 alla probabilità p (es $p=95\%$, $Z_p=1.6449$). Un metodo matematico più raffinato per calcolare i percentili è applicabile se si hanno un numero di valori sufficiente: si basa sull’adattamento della funzione di distribuzione teorica all’istogramma dei dati qualora il numero di barre sia adeguato (dicasi almeno sei classi di frequenza, indicativamente più di 36 dati); questo processo di best fit consiste nella ricerca dei migliori parametri della funzione teorica che minimizzano la distanza tra frequenze sperimentali e teoriche del modello. Tipicamente si ricorre ad algoritmi di minimizzazione della somma degli scarti quadratici; si consiglia di ritenere accettabile l’adattamento del modello quando il coefficiente di determinazione R^2 supera il 95%. I percentili di questa funzione di frequenza sono calcolati invertendo la funzione di distribuzione trovata alla probabilità scelta. Il metodo permette di sopprimere ad eventuali lacune campionarie casuali, quando ad esempio mancano dati per certi intervalli di valori frequenze.

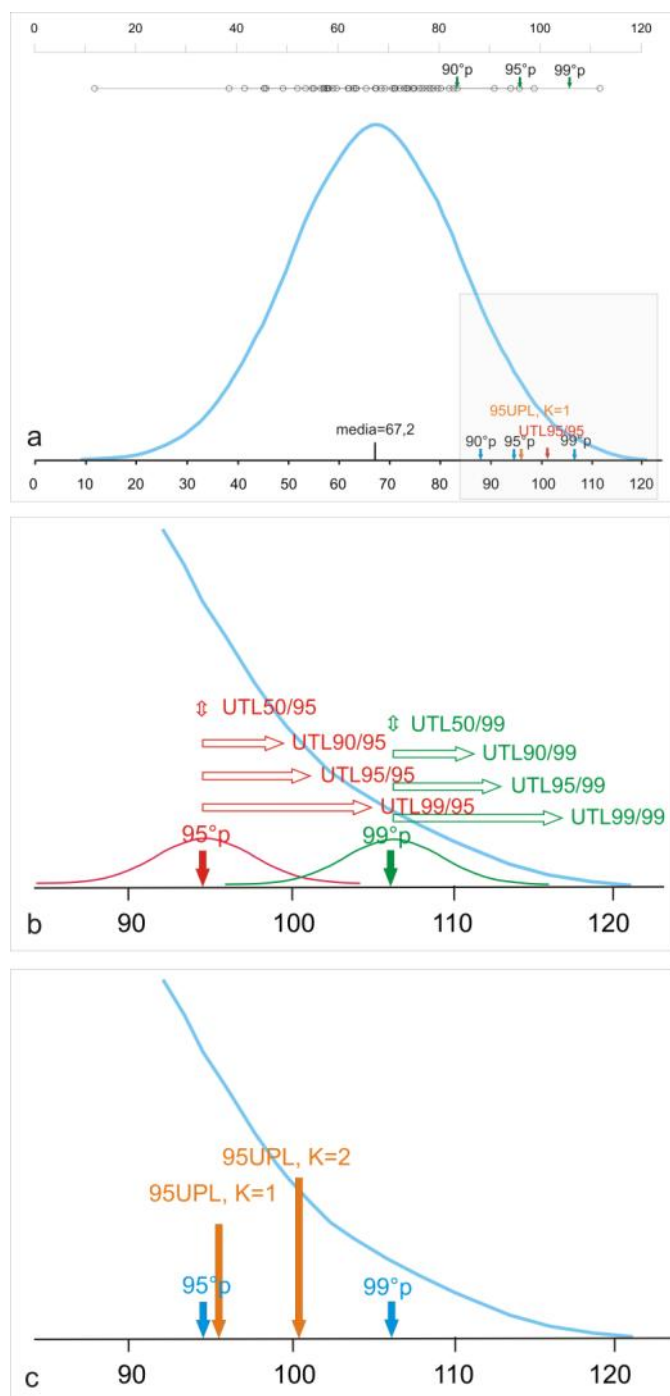


Figura 54. Un campione statistico di 55 osservazioni, mostra di avere una distribuzione normale (Shapiro Wilk e Lilliefors test) con una media di 67,27 mg/kg e una deviazione standard pari a 16,65 mg/kg. Nella figura a, in alto è riportata la distribuzione dei valori del campione statistico e i valori di 90, 95 e 99 percentile. Gli stessi parametri, relativi però alla popolazione “parente” sono riportati in basso insieme a UTL e UPL. Nell’ingrandimento b è riportato il dettaglio dei rapporti fra i percentili ed il parametro UTL in funzione del livello di confidenza e della “copertura”. Analogamente nell’ingrandimento c sono rappresentati i rapporti fra i valori percentili della popolazione parente e il parametro UPL per un a confidenza 95% e $k=1$ e $k=2$. Per facilitare il confronto, i valori sono riportati nella tabella seguente.

- UPL (*Upper Prediction Limit*) è il termine che definisce superiormente l’intervallo di “previsione” (“prediction interval”, PI inferiormente delimitato dal LPL). Il PI rappresenta l’intervallo entro cui,

con una data confidenza, ci si attende⁶⁸ che cada una singola osservazione ($k=1$) o più osservazioni simultaneamente ($k=2, 3, \dots, n$), campionate dalla stessa popolazione da cui è stato tratto il campione su cui è stato computato il PI.

In una distribuzione normale UPL50 coincide con la media. All'aumentare delle dimensioni del campione UPL95→95mo percentile. In una distribuzione non parametrica UPL95=95mo percentile.

I rapporti fra questi parametri sono visualizzati in Figura 54.

Tabella XXXV. Parametri rappresentativi del fondo di un set di 55 osservazioni aventi distribuzione normale e media pari a 67, 3 u.m. e dev. St. 16,6 u.m.

PERCENTILI	Campione statistico	Popolazione parente (normale)
90° percentile	83.39	88.6
95° percentile	94.8	94.65
99° percentile	104.9	106

Upper tolerance limit	Coefficiente di confidenza	Copertura	Valore
UTL	90	90	92.87
		95	99.56
		99	112.2
	95	90	94.25
		95	101.2
		99	114.3
	99	90	97.08
		95	104.5
		99	118.6

Upper prediction limit	Coefficiente di confidenza	K	Valore
UPL	90	1	89.06
		2	95.38
	95	1	95.38
		2	100.9
	99	1	107.5
		2	112.1

In genere, ma non necessariamente, si ha che: $media < UCL_{95}$ della $media < 95^{\circ} percentile < UPL_{95}$, $k=1 < UTL_{95\%-95\%} < o > UPL_{95}$, $k=2$

Il calcolo di questi parametri può essere eseguito con software dedicati quali ad esempio Pro UCL 5.0 realizzato da US EPA.

B10.2 Valori di fondo individuati con metodi grafici

Qualora non siano provate le proprietà di indipendenza e stazionarietà delle osservazioni a disposizione non è opportuno, a rigore, utilizzare gli strumenti della statistica classica. Le osservazioni che compongono il campione statistico sono certamente o presumibilmente dipendenti da qualche fattore di controllo

⁶⁸Con il termine “ci si attende” si intende una probabilità maggiore del 50%. In sostanza per $k=1$ $UPL_{95}=UTL_{50\%95\%}$

chiaramente identificabile⁶⁹ (es. litologia, temperatura dell'acqua di falda) oppure pur non avendo individuato un fattore di controllo, la loro distribuzione non è riconducibile ad una distribuzione normale. In questo caso si potrà procedere con metodi grafici (istogrammi e probability plot).

L'assunto di base è che determinate rappresentazioni dei dati evidenzino delle discontinuità, dei "gap" o delle "forme" ognuna delle quali può essere considerato come limite superiore di un insieme di osservazioni che rappresenta un dato "dominio" (es. osservazioni afferenti al fondo naturale, al fondo antropico, o alla contaminazione puntuale, oppure afferenti alla litologia A o alla litologia B).

A fronte di un MC ben costruito si potrà considerare come valore rappresentativo del fondo quello identificato dal punto di flesso/discontinuità evidenziati sulla curva cumulativa di frequenza non ancora soggetta a partioning. In questo caso il MC deve consentire, con una certa affidabilità, di dare un significato fisico ai punti singolari evidenziati nel diagramma delle frequenze.

Fra le rappresentazioni dei dati maggiormente utilizzate ci sono la distribuzione di frequenza (evidenza di distribuzioni polimodali) o la distribuzione di frequenza cumulata (Figura 55).

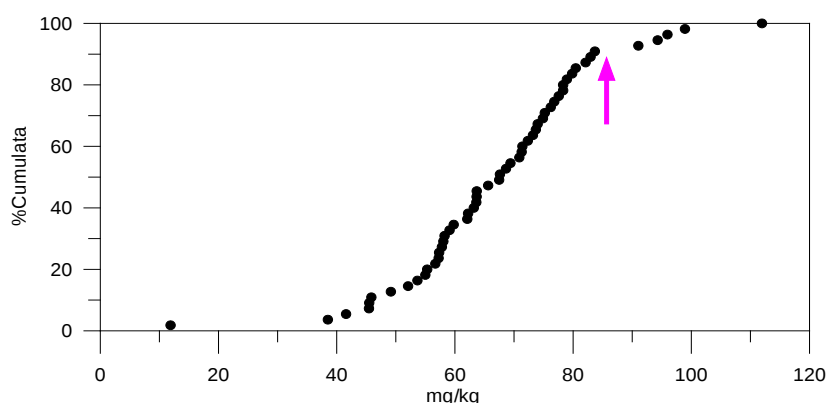


Figura 55. Curva di frequenza cumulata dello stesso set di 55 osservazioni riportati in Tabella XIII. La %Cumulata per l'*i*-esimo dato di *N* dati è calcolato come $100 \cdot i / (N + 1)$. Con la freccia è indicato un punto di discontinuità ("gap" più variazione della pendenza). In questo caso il VF individuato è intorno a 85-90 u.m.

Analogo utilizzo hanno altri tipi di probability plot:

- il QP-plot (quantile-probability plot): in questo caso, per ogni *i*-esimo dato *X*, si riporta la probabilità teorica $P(\text{th})$ calcolata dalla distribuzione normale standard cumulativa dei dati autoscalati ($(x - \text{media}) / \text{scarto tipo}$). In questo modo il grafico *X* vs. $P(\text{th})$ nel caso i dati abbiano una distribuzione gaussiana, sarà rappresentato con una linea retta. In ascisse il valore della variabile in esame potrà essere trasformato (cfr cap B 6) per verificare le distribuzioni normalizzabili.
- il QQ-plot (quantile-quantile plot): già descritto precedentemente, diagramma i dati (quantili del campione statistico), eventualmente autoscalati ($(x - \text{media}) / \text{scarto tipo}$), contro i quantili teorici di una distribuzione normale standard alla medesima probabilità. Se il campione statistico ha distribuzione normale i punti nel grafico saranno allineati lungo una retta. Si può ritenere accettabile l'allineamento se la correlazione R^2 è almeno 0.95. Nel caso in cui i quantili teorici siano messi in ascissa ed i dati sperimentali in ordinata effettuando una regressione lineare dall'intercetta si ottiene una stima della tendenza centrale e dalla pendenza una stima della deviazione standard della distribuzione dei dati.

Le osservazioni che si allontanano dalla retta del probability plot sono anche quelle che sono (dal punto di vista statistico) più lontane dalla distribuzione teorica (

- Figura 56) e quindi ascrivibili a fenomeni diversi rispetto a quello che regola la distribuzione normale.
- Nell'esempio seguente si costruisce un QP-plot. Si ordinano gli *N* dati della variabile *X* in modo crescente, si calcola la media e lo scarto tipo. Per ogni valore *X* si calcola il corrispettivo valore

⁶⁹ Può capitare che l'attribuzione di una osservazione ad una data litologia sia desunta dalla posizione dell'osservazione sulla carta geologica. In determinate situazioni, es. soprattutto in corrispondenza dei limiti geologici l'attribuzione potrebbe non essere corretta.

standardizzato (autoscalato) $Z=(X-\text{media})/\text{scarto tipo}$. Quindi si calcola la probabilità normale standard teorica o percentili teorici, ad esempio con Excel® usando la funzione “=DISTRIB.NORM.ST(Z)” per ogni Z. Infine si diagrammano i percentili vs. X sul grafico. La retta di regressione mostra l’andamento della distribuzione normale teorica.

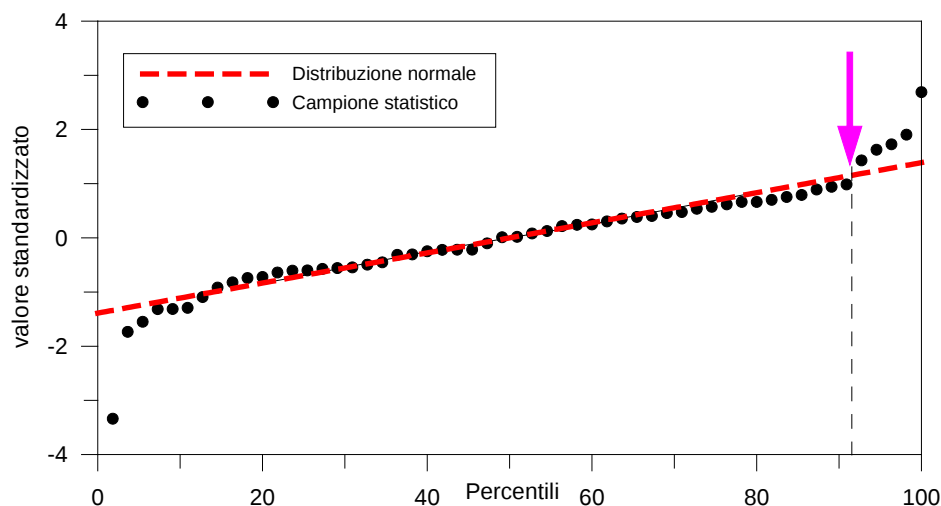


Figura 56. Lo stesso set di 55 osservazioni di Figura 55 è riportato in un diagramma QP-plot. Le osservazioni sono state autoscalate (in modo tale che il campione statistico abbia media =0 u.m. e deviazione standard=1 u.m.) quindi per ognuna di esse è stato determinato il percentile normale standard corrispondente e riportate sul grafico. Al grafico è aggiunta una retta di regressione lineare, che rappresenta la distribuzione normale che riproduce al meglio i dati sperimentali. La freccia evidenzia il punto in cui il campione statistico si discosta dalla linearità (nel caso specifico in corrispondenza del 92-93 percentile), e quindi dalla distribuzione normale, facendo ritenere che questo disturbo sia indotto da fenomeni diversi di quello base, assunto ascrivibile al fondo.

B10.3 Distribuzione di frequenza della popolazione ascrivibile al fondo.

In alcuni casi invece di determinare i VF può essere opportuno confrontare il campione statistico rappresentativo del fondo con il campione statistico rappresentativo del sito/matrice di interesse. Opportuni test condotti sul campione statistico consentono di affermare se esso sia significativamente riconducibile ad una distribuzione parametrica es. normale o log-normale (Cap. B6), e quindi di effettuare un confronto circa l’uguaglianza delle medie dei campioni (es. t test), si veda sezione B11.3

B10.4 Modello di distribuzione spaziale

Per la determinazione di questo descrittore non è richiesto il requisito della indipendenza o della stazionarietà delle osservazioni utilizzate. In questo caso l’indicatore del fondo non sarà un numero, ma un modello di distribuzione spaziale (2D o più raramente 3D) ricostruito con i metodi di interpolazione basati su tecniche geostatistiche.

Questo approccio è particolarmente significativo quando le osservazioni inerenti il fondo mostrano un trend legato allo spazio ed è difficile separarle *a priori* (es. per le acque sotterranee quando procedendo verso valle idrogeologica cambiano le condizioni redox che sono fra i fattori di controllo della solubilità di molti metalli, oppure per i terreni analizzando i fenomeni di ricaduta da sorgenti diffuse che mostrano un gradiente spaziale).

Per ottenere il modello di distribuzione spaziale si elaborano le misure discrete e puntuali per ottenere una distribuzione continua bidimensionale (più raramente tridimensionale). A questo scopo si possono utilizzare due procedure:

- la triangolazione, che è un metodo di stima che unisce le osservazioni con triangoli, quindi interpola i valori tra i punti di osservazione;
- il *gridding* che è un metodo di stima che sovrappone all’area investigata una griglia di punti e calcola i valori della variabile ai nodi della griglia utilizzando le informazioni osservate nei punti campionati. Esistono numerosi algoritmi per interpolare i valori misurati ed ottenere i valori sui nodi della griglia, fra questi si ricordano a titolo esemplificativo il “trend surface”, “spline”, *Inverse*

Distance Weighting (IDW), Kriging nelle varianti semplice, ordinario, universale, si veda anche Cap. B8. Ulteriori dettagli circa la descrizione di questi algoritmi e dei parametri su cui operano è trovata in Ciotoli e Finoia, 2005.

Di seguito è riportato un esempio di una modellazione spaziale ottenuta da un set di 24 osservazioni

ID	X	Y	Z
F1	7	17	26
F2	21	30	29
F3	17	20	22
F4	9	10	39
F5	15	18	35
F6	7	24	36
F7	20	12	51
F8	20	5	37
F9	34	16	32
F10	9	8	40
F11	15	27	6
F12	21	22	8
F13	9	28	35
F14	30	8	29
F15	10	33	29
F16	31.8	32.7	27
F17	31	28	7
F18	24	15	47
F19	29	34	39
F20	7	11	24
F21	30	2	15
F22	22	25	39
F23	1	33	22
F24	4	7	32

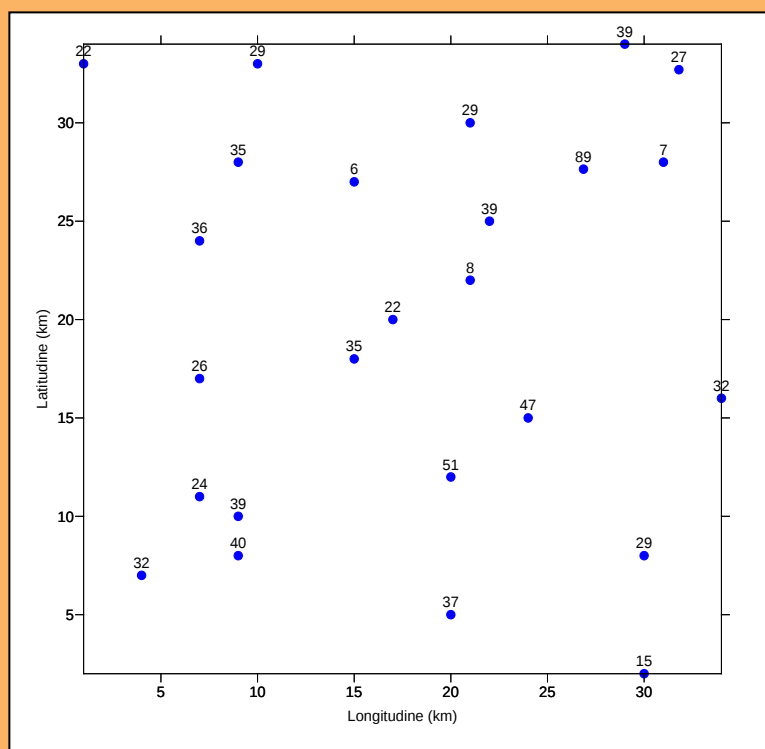


Figura 57. E' dato un insieme di 24 osservazioni le cui coordinate X, Y ed il valore di concentrazione Z è riportato nella tabella.

Figura 58. I dati sono utilizzati per costruire una griglia sui cui nodi, attraverso l'interpolazione, sono stimati i valori della variabile Z. Considerando una distanza media fra le osservazioni data dalla relazione SQR ($area/n$, oss), che nell'esempio vale 7km, si considera una griglia il cui lato è circa $1/3$ della distanza media (nell'esempio 2 km).

Le due figure riportano i risultati dell'interpolazione ottenuta con i metodi descritti nel cap. B8. In alto l'IDW (Inverse Distance Weighted) uno stimatore deterministico che assegna ad ogni nodo un valore dato dalla media pesata degli n valori misurati limitrofi con peso pari a $1/d$ o $1/d^2$ dove d è la distanza fra il nodo e l' n -esimo valore misurato (solitamente nei programmi di calcolo è possibile stabilire i criteri di ricerca dei valori limitrofi al nodo di cui si sta calcolando il valore).

In basso è utilizzato il kriging, uno stimatore probabilistico. Esistono numerose modalità con cui utilizzare il kriging: semplice, ordinario, universale, block, la cui selezione dipende dalla tipologia di distribuzione spaziale della variabile di interesse. Anche in questo caso nei programmi di calcolo è possibile inserire dei parametri necessari ad eseguire algoritmo del kriging.

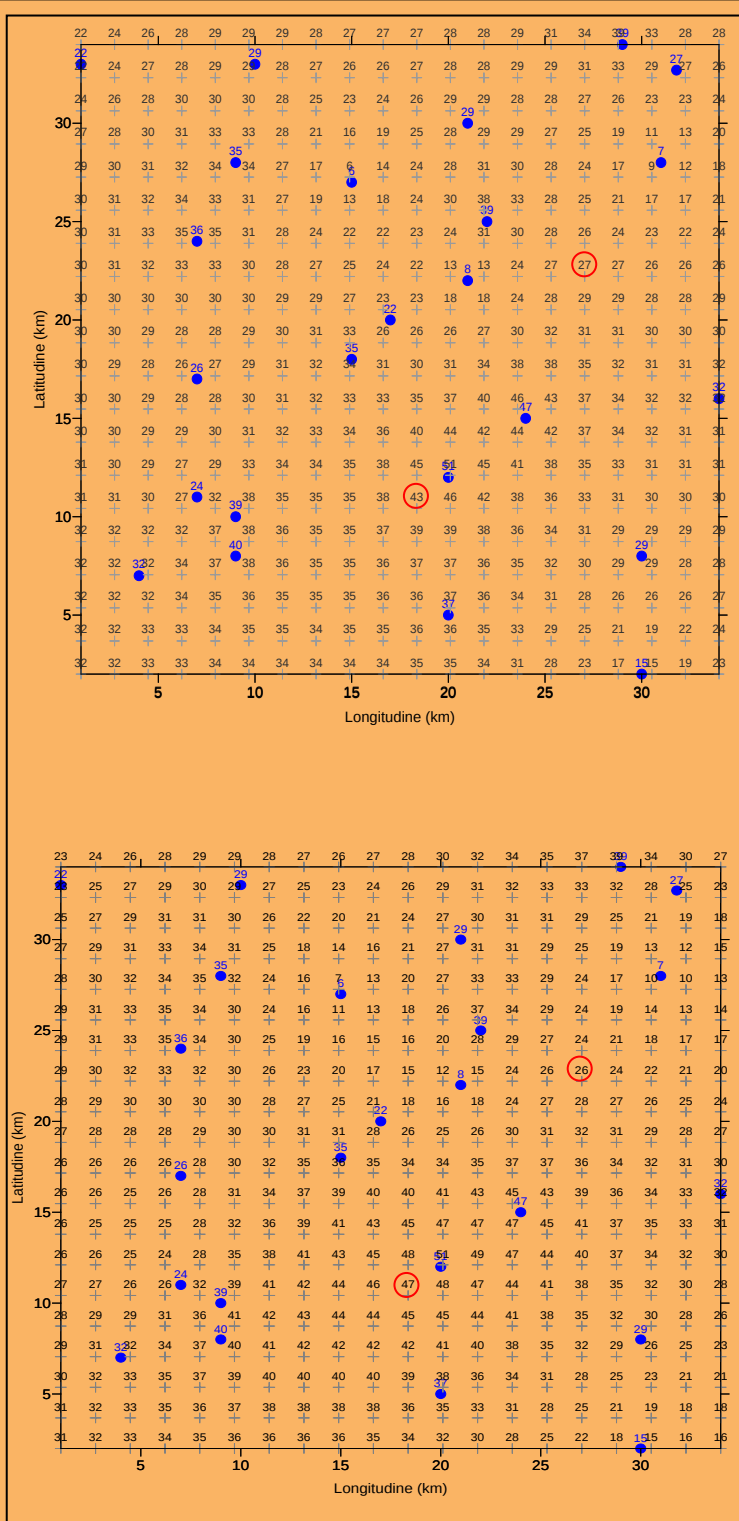
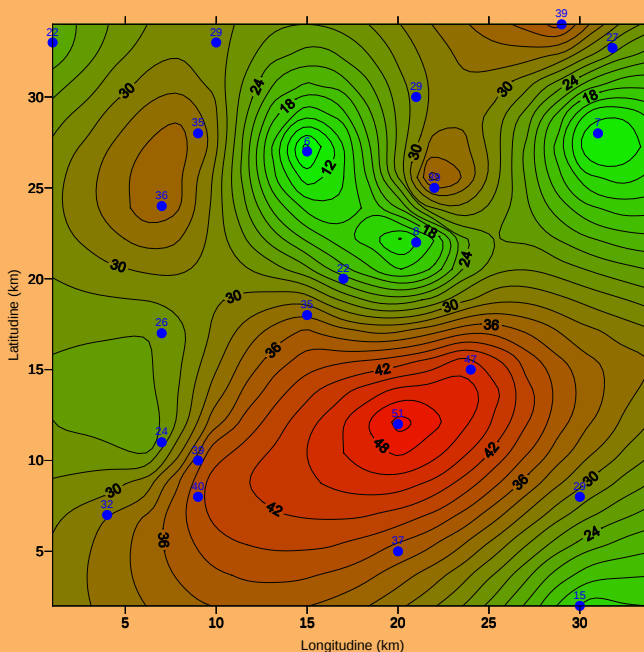
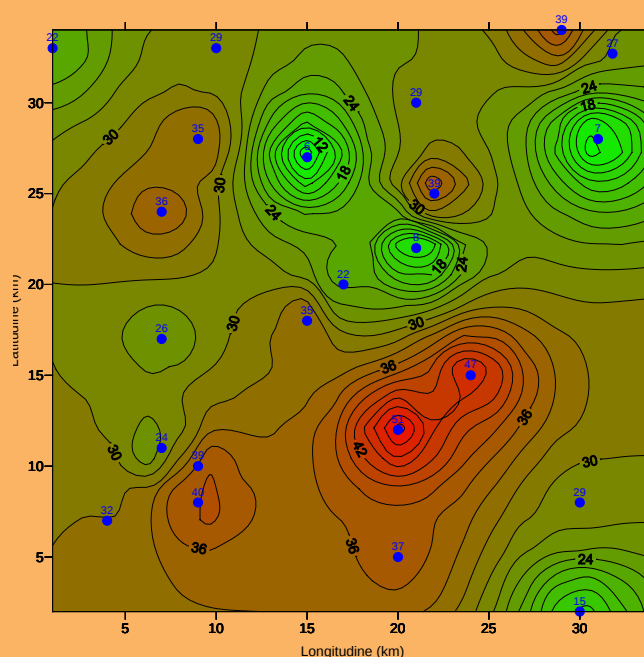


Figura 59. La visualizzazione della modellazione può essere realizzata o attraverso delle mappe ad isolinee o attraverso delle rappresentazioni “3D” (es. carte tipo “wireframe” “shaded relief”, image”).

Se le 24 osservazioni di partenza erano ascrivibili, almeno in base al modello concettuale, al fondo, si deve assumere che il risultato finale, nei limiti della l'accuratezza dell'interpolazione che comunque deve essere valutata, costituisca una “immagine” dello stesso. Nel percorso di definizione dei VF, il modello spaziale non necessariamente costituisce il termine dell'indagine, i risultati ottenuti potrebbero infatti costituire motivo di rielaborazione del MC anche alla luce di una analisi combinata con gli altri elementi geografici (geologici, idrogeologici, pressione antropica, ecc.) basata su GIS. La gestione dello strumento “modellazione spaziale” ai fini dei problemi connessi al fondo è descritta nel capitolo successivo.



B11 GESTIONE DEI RISULTATI

Una volta determinato numericamente, oppure come distribuzione di frequenza, oppure come modello geostatistico, il descrittore del fondo può essere utilizzato per confrontarlo con i valori di sito/ matrici di interesse (es. acque di falda di un sito potenzialmente contaminato, TRS). A tal fine, ed in funzione del descrittore statistico utilizzato, si può procedere nei modi di seguito individuati.

B11.1 Confronto diretto fra i VF e i singoli valori puntuali della matrice (sito) di interesse

I valori del parametro in esame relativi alle osservazioni effettuate sulla matrice di interesse (es. suolo di un terreno contaminato, TRS) sono confrontati singolarmente con il valore rappresentativo del fondo. Le singole osservazioni che supereranno il VF (e superino ovviamente le CSC) individueranno una potenziale contaminazione estesa all'area (es. attraverso i poligoni di Thiessen) e al volume della matrice (Figura 60). Dette aree saranno pertanto oggetto delle procedure descritte nella parte VI, titolo V (Analisi di rischio e/o misure volte alla MISO, MISP, o bonifica, ovvero, nell'ambito della gestione di terre e rocce di scavo i materiali eccedenti il VFN non potranno essere riutilizzati). Un confronto di questo tipo richiede anche che siano esplicitati i criteri con cui viene gestita l'incertezza associata ai valori misurati. A tale fine si rimanda al documento "L'analisi di conformità con i valori limite di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura" (ISPRA - Manuali e linee Guida 52/2009).

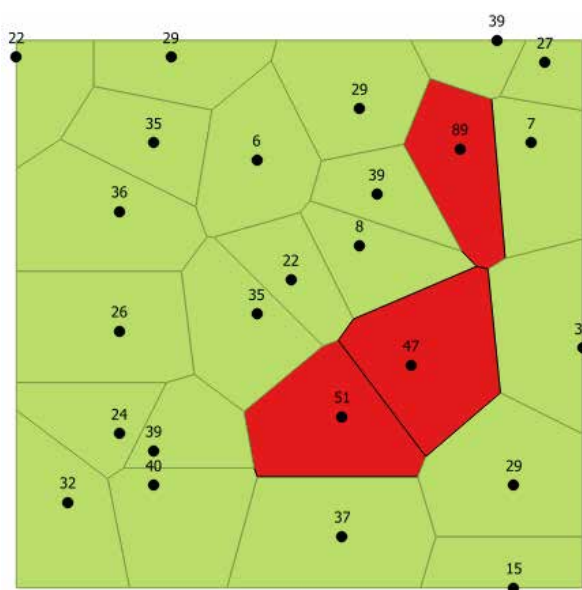


Figura 60. Esempio di confronto fra il VF e i singoli valori puntuali. Il VF, pari nell'esempio a 45 u.m, è confrontato con le singole osservazioni: si andranno a delineare delle aree (o meglio volumi di terreno) conformi al VF (in verde) ed aree non conformi (in rosso).

B11.2 Confronto fra i VF e le concentrazioni rappresentative del sito/matrice di interesse (CR)⁷⁰

Qualora il numero dei campioni provenienti dal sito sia piuttosto consistente (orientativamente sia superiore a 10) e fatti salvi gli “hot spot”, si può considerare una unica concentrazione media rappresentativa della matrice del sito. Al fine di operare una scelta sufficientemente cautelativa tale concentrazione è solitamente individuata dal parametro UCL95% (Upper confidence limit della media con confidenza 95%). Utilizzando gli stessi dati di Figura 57, il UCL95% calcolato con il software ProUCL 5.0 è pari a 39,28 u.m. Questo valore risulta inferiore al VF ipotizzato essere uguale a 45 u.m. Quindi la CR è inferiore al VF ed il sito risulterebbe nel complesso non contaminato (Figura 61).

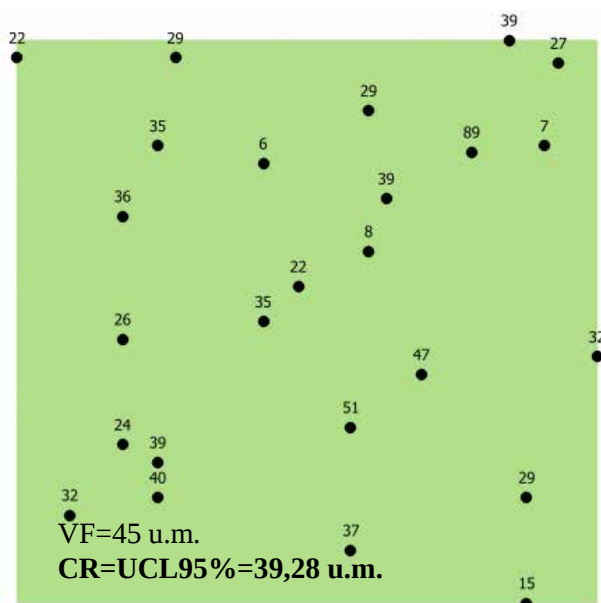


Figura 61. Confronto fra il VF (45 u.m.) e la concentrazione rappresentativa del sito CR posta uguale al UCL95% (Upper Confidence Limit). Poiché nel caso in esame risulta che $CR = UCL95\% = 39,28 \text{ u.m.} < VF$, il sito, nel suo complesso, non risulterà contaminato ovvero i materiali di scavo (qualora sussistano altri requisiti di legge) potranno essere riutilizzati. Si osserva che a parità di dati, i diversi criteri di confronto possono portare a risultati diversi.

⁷⁰ Si osserva che al di là della prassi comunemente adottata anche nei SIN, la normativa ambientale non si riferisce, se non per casi specifici, a superamenti di singole osservazioni, ma a superamenti di singoli parametri. L' All. 1 alla parte IV del D. lgs. 152/06, relativamente al confronto fra CSR e valori del sito recita: “salvo che per le contaminazioni puntuali “hot spot” che verranno trattate in modo puntuale, tali concentrazioni (le concentrazioni dei contaminanti rappresentativi in corrispondenza di ogni sorgente di contaminazione) dovranno essere di norma stabilite su basi statistiche (media aritmetica, media geometrica, UCL 95% del valore medio)”. Risulterebbe abbastanza logico ed intuitivo che anche le CSC (e quindi i VF) debbano essere confrontati con lo stesso criterio delle CSR.

B11.3 Confronto fra le distribuzioni delle popolazioni rappresentative del fondo e del sito/matrice di interesse

Questo metodo prevede il confronto tra la distribuzione dei dati rappresentativi del fondo con quella dei dati sito specifici, con lo scopo di verificare se le due popolazioni da cui sono originati i campioni siano statisticamente uguali o una mostri dei descrittori significativamente diversi (più alti o più bassi) dell'altra (Figura 62). Il criterio comparativo si basa su metodi statistici più o meno complessi, i cui principi sono di seguito descritti. L'applicazione di test statistici si concretizza con l'accettazione o il rifiuto di ipotesi statistiche circa l'uguaglianza o meno dei set di campioni in esame. Con questi test si ha anche il controllo sulla probabilità di commettere errori decisionali. Il metodo comparativo richiede un certo grado di conoscenza del sito e di un consistente set di osservazioni rappresentative del fondo e dell'area di riferimento e che rispettino l'assunzione dell'indipendenza e dell'identica distribuzione.

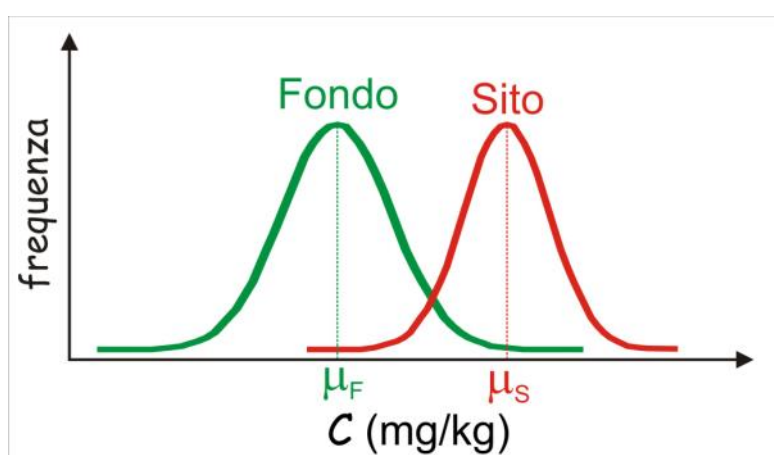


Figura 62. Confronto fra la popolazione del fondo e la popolazione del sito di interesse. A partire dai due campioni statistici considerati rappresentativi rispettivamente del fondo e del sito (o del materiale TRS da riutilizzare) si ricostruiscono le rispettive “forme” teoriche della distribuzione (normale, log-normale, gamma) rappresentativa della popolazione. Quindi queste distribuzioni sono confrontate attraverso l'applicazione di opportuni test statistici es. il test di Student delle medie sulle distribuzioni normali o lognormali, o il più generale test di Wilcoxon delle mediane

Test statistici – aspetti generali

Il test statistico è lo strumento per verificare in maniera quantitativa la validità di una ipotesi. In statistica, l'ipotesi da verificare si chiama “ipotesi nulla” o “ipotesi di nullità”, cui si associa in modo complementare una ipotesi alternativa. Nell'ipotesi nulla deve sempre comparire un segno di uguaglianza ($=, \leq$ o $\geq$), es. fra un parametro di una popolazione (es. la media) e un numero determinato, oppure fra i parametri di due popolazioni. L'ipotesi di nullità è indicata con il simbolo H_0 . Esempi di connotazione che esprimono l'ipotesi di nullità sono:

$H_0: m_A = 4$ (l'ipotesi è che la media della popolazione A sia uguale a 4)

$H_0: m_1 \geq m_2$ (l'ipotesi è che la media della popolazione 1 sia non inferiore alla media della popolazione 2)

Una ipotesi di nullità è considerata vera sino a quando l'evidenza statistica indica il contrario. Se l'ipotesi di nullità si dimostra falsa allora l'ipotesi alternativa deve considerarsi vera.

L'ipotesi alternativa esprime pertanto sempre una disuguaglianza (es. fra un parametro della popolazione quale la media e un numero determinato, oppure la disuguaglianza fra i parametri di due o più popolazioni).

L'ipotesi alternativa è indicata con il simbolo H_1 . Esempi di connotazioni che esprimono le ipotesi alternative rispetto alle due precedenti ipotesi di nullità sono rispettivamente:

$H_1: m_A \neq 4$

$$H_1: m_1 \leq m_2$$

L'applicazione di un test statistico comporta sempre un rischio di errore. Nella pratica statistica si individuano due tipi di errori (Figura 63):

- errore di primo tipo; è quello che porta a rifiutare H_0 quando è vera;
- errore di secondo tipo; è quello che porta ad accettare H_0 quando è falsa.

			
	innocente	colpevole	
ipotesi di innocenza NON rifiutata	a decisione corretta confidenza = $1-\alpha$	c Errore II tipo $P(\text{errore II tipo})=\beta$	
ipotesi di innocenza rifiutata	b Errore I tipo $P(\text{errore I tipo})=\alpha$	d decisione corretta potenza = $1-\beta$	

Figura 63 Relazione fra ipotesi di nullità ed errori di I e II tipo. Nell'esempio si propone l'ipotesi di nullità: "A è innocente" H_0 : A=innocente (in questo caso parliamo di ipotesi di innocenza). Si possono verificare 4 situazioni:

A è veramente innocente e l'ipotesi di nullità non viene rifiutata (A è riconosciuto innocente);

A è veramente innocente ma l'ipotesi di nullità viene rifiutata. Si commette un errore di tipo I (ovvero A è riconosciuto colpevole);

A è veramente colpevole e l'ipotesi di nullità non viene rifiutata (non si hanno le prove della colpevolezza di A). Si commette un errore di tipo II.

A è veramente colpevole e l'ipotesi di nullità viene rifiutata. (A è riconosciuto colpevole).

Al fine di memorizzare questi concetti si può riassumere:

l'errore di tipo I consiste nel riconoscere colpevole un innocente.

L'errore di tipo II consiste nel riconoscere innocente un colpevole.

Un atteggiamento "garantista" cercherà di minimizzare la probabilità di incorrere in un errore di tipo I, pertanto si utilizzerà α basso (es. 0.01)

Un atteggiamento "giustizialista" tenderà a minimizzare la possibilità di incorrere in un errore di tipo II, β sarà basso e la potenza del test ($1-\beta$) alta.

Con la lettera α si indica la probabilità di commettere un errore di primo tipo. Con $100(1-\alpha)\%$ si indica il livello di confidenza del test, cioè la probabilità di accettare correttamente l'ipotesi nulla.

Minore è α , maggiore sarà il livello di confidenza del test, minore la possibilità di commettere un errore di tipo I, ovvero minore è l'area di rifiuto. Questo significa che se con α basso (es. 0,01) viene scartata l'ipotesi di nullità saremo piuttosto confidenti di aver "indovinato" una decisione corretta.

Se il test non scarta H_0 , ovvero conferma l'ipotesi nulla, può significare che le informazioni del set di dati non sono sufficienti per scartare H_0 con quel livello di confidenza. Ad esempio, fissato $\alpha = 0,05$ (5%), con i dati campionari si esegue il test e si valuta se il suo valore cade nella regione di rifiuto o nella regione di accettazione. Se, ad esempio, cade nella regione di rifiuto si dice che il test è significativo al 5%.

Con la lettera β si indica la probabilità di commettere un errore del secondo tipo. Con $100(1-\beta)\%$ si indica la potenza del test, cioè la probabilità di scartare correttamente l'ipotesi nulla.

Nell'ambito di indagini ambientali che comportino l'applicazione di test statistici, i limiti di tolleranza della probabilità di commettere errori (del primo o del secondo tipo) dovrebbero essere specificati in fase di progettazione. Usualmente nelle verifiche delle ipotesi basate su due set di dati numerici vengono formulate solo ipotesi di nullità (es. i due dataset appartengono alla stessa popolazione di dati) che viene accettata o

rifiutata senza formulare ipotesi alternative. Pertanto inizialmente è molto importante la scelta del valore di α mentre non è vincolante la scelta del valore di β , anche perché il valore di β è comunque legato al tipo di test scelto e di seguito sono suggeriti dei test con elevata potenza che ne garantiscono i migliori livelli possibili. Tuttavia, qualora l'accettazione dell'ipotesi di nullità dovuta solamente all'impossibilità di rifiutarla risultasse (per qualche motivo) poco convincente, può essere utile eseguire una conferma a posteriori sulla numerosità campionaria, poiché il valore di β è comunque legato ad essa.

Sono stati elaborati differenti metodi statistici finalizzati alla verifica di ipotesi, la scelta del più appropriato è funzione di una serie di fattori tra i quali il tipo di distribuzione dei dati ha un peso determinante. In funzione del tipo di distribuzione dei dati è possibile distinguere fra metodi parametrici e i metodi non-parametrici:

- parametrici: si tratta di metodi statistici che si basano su distribuzioni probabilistiche quale, ad esempio, la distribuzione normale. I test statistici parametrici sono utilizzati per la valutazione di ipotesi che riguardano i parametri della distribuzione;
- non-parametrici: metodi la cui applicazione prescinde dalla conoscenza del tipo di distribuzione della popolazione. In generale i test non parametrici dovrebbero essere preferiti quando i dati non si distribuiscono secondo una distribuzione normale, o comunque non si è in grado di dimostrarlo, ad esempio per numerosità ridotta.

Nell'applicazione dei test statistici è opportuno seguire e descrivere i seguenti passaggi:

- definizione dell'ipotesi nulla (e dell'eventuale ipotesi alternativa);
- scelta del test da adottare;
- decisione del livello di significatività;
- esecuzione dei calcoli previsti nel test;
- decisione se accettare o meno la validità dell'ipotesi nulla, in genere confrontando il valore ottenuto nel test con un valore tabulato.

Test statistici finalizzati al confronto fra i valori di fondo e i valori sito specifici

Gli aspetti generali sopra descritti caratterizzano anche i test statistici utili al confronto fra i valori di fondo e i valori di un sito potenzialmente contaminato. In funzione del tipo e delle caratteristiche di distribuzione dei dati disponibili, è possibile selezionare il tipo di test più idoneo da utilizzare. Nella Tabella XXXVI sono indicati alcuni dei test più comunemente usati per il confronto di popolazioni.

Tabella XXXVI. Selezione del test statistico più idoneo in funzione delle caratteristiche di distribuzione dei dati disponibili

TEST	OBIETTIVI/ASSUNZIONI	VANTAGGI	SVANTAGGI
Test t-student	L'obiettivo è valutare la differenza tra le medie di due popolazioni (es. sito e fondo); Entrambe le distribuzioni devono presentare una distribuzione non troppo diversa dalla normale; I valori ND non devono avere un impatto significativo sul calcolo della media (meno del 15% dei dati sono ND); La distribuzione di concentrazioni del sito e di fondo non devono avere dispersioni (varianze) diverse. Ciò si assume a priori se il numero di osservazioni è inferiore a 30 per entrambe i dataset.	È il test che possiede la maggiore potenza nella verifica dello scostamento dei valori medi di due popolazioni che presentano una distribuzione normale.	Il test richiede una valutazione statistica della assunzione di uguaglianza tra la varianza della distribuzione del sito e quella del fondo; in genere la potenza è inferiore al WRS test, nel caso in cui le popolazioni non presentassero una distribuzione normale; L'assunzione di "normalità" viene spesso trascurata; il risultato del test può essere influenzato dalla presenza di outlier; non si adatta a set di dati che presentano numerosi n.d.
Test t-Satterthwaite	L'obiettivo è valutare la differenza tra le medie di due popolazioni (es. sito e fondo); Entrambe le distribuzioni devono presentare una distribuzione non troppo diversa dalla normale; non devono essere presenti valori n.d.; Si presume che la distribuzione di	Il test può essere applicato quando la distribuzione dei valori del sito e quella dei valori del fondo hanno varianze differenti	Il calcolo manuale può risultare relativamente complesso; presenta gli stessi svantaggi del t-Test

	concentrazioni del sito e di fondo non presentino la stessa forma (varianza) per cui servono almeno 30 dati per entrambe.		
Wilcoxon Rank Sum Test (WRS test)	L'obiettivo è valutare la differenza tra le mediane di due popolazioni (sito e fondo); Un solo DL (tutti i n.d. devono avere lo stesso valore) che deve essere minore del più piccolo valore di concentrazione rilevato; Non sono richieste assunzioni riguardanti la forma della distribuzione di concentrazioni del sito e di fondo ma si assume che sia la medesima.	Non sono necessarie assunzioni circa il tipo di distribuzione; Di solito, il test ha più potenza per determinare uno scostamento della mediana, rispetto a altri test parametrici, quando le distribuzioni dei valori del sito e quelle del fondo sono asimmetriche; Può essere applicato parallelamente all'applicazione di test che mirano a valutare la differenza tra la coda destra di due distribuzioni (Slippage test e Quantile test).	Relativamente più complicato da applicare; la presenza di numerosi ND. pregiudica l'applicabilità del test.
Slippage Test Rif. US EPA 2006.	L'obiettivo è valutare la differenza nella coda di destra di una distribuzione di concentrazioni (valori più alti) di due popolazioni (sito e fondo); Si può applicare anche in presenza di un numero elevato di ND; È stato determinato almeno un valore del fondo diverso da ND; Non sono richieste assunzioni riguardanti la forma della distribuzione di concentrazioni del sito e di fondo.	Semplice da applicare; Non sono necessarie assunzioni circa il tipo di distribuzione; Si può applicare anche in presenza di numerosi ND; Può essere applicato parallelamente all'applicazione di test che mirano al confronto tra medie (o mediane).	Può richiedere un gran numero di dati affinché si abbia una potenza sufficiente per rilevare la differenza tra le concentrazioni di un sito e quelle di fondo
Quantile Test Rif. US EPA 2006..	L'obiettivo è valutare la differenza nella coda di destra di una distribuzione di concentrazioni (valori più alti) di due popolazioni (sito e fondo); I valori ND non devono essere tra i valori più elevati nel set di dati del sito e di fondo; Non sono richieste assunzioni riguardanti la forma della distribuzione di concentrazioni del sito e di fondo.	Abbastanza semplice da applicare Non sono necessarie assunzioni circa il tipo di distribuzione; Può avere maggiore potenza per rilevare la differenza tra distribuzioni del sito e quelle di fondo rispetto ad altri test; Si può applicare anche in presenza di numerosi ND.	Può richiedere un gran numero di dati affinché si abbia una potenza sufficiente per rilevare la differenza tra le concentrazioni di un sito e quelle di fondo Potrebbe risultare inefficace nel caso in cui fossero presenti ND. tra i valori più elevati.
Gehan Test Rif. US EPA 2013.	L'obiettivo è valutare la differenza tra le mediane di due popolazioni (sito e fondo); Possono essere presenti differenti valori del DL; Non sono richieste assunzioni riguardanti la forma della distribuzione di concentrazioni del sito e di fondo.	Può essere utilizzato in caso di presenza di differenti valori del detection limit; gli stessi vantaggi del WRS test	Il calcolo manuale può risultare relativamente complesso; Le performance del test non sono note quanto quelle del WRS test.

Test t-student

In questo test si mettono a confronto le medie di due popolazioni rappresentate rispettivamente da due set di campioni casuali:

- un set di m dati: $x_1, x_2, \dots, x_m$ per la prima popolazione (che rappresenta ad esempio la distribuzione dei valori di background);
- un set di n dati: $y_1, y_2, \dots, y_n$ per la seconda (che rappresenta ad esempio la distribuzione dei valori del sito).

Le condizioni necessarie per la corretta applicazione di questo test sono:

- la variabilità delle due popolazioni espressa dalle rispettive varianze sia approssimativamente uguale;
- i due campioni siano indipendenti (condizione di indipendenza);
- le due popolazioni devono avere distribuzione approssimativamente normale.

Questo test è robusto in riferimento alle condizioni di normalità e di eguaglianza delle varianze, mentre non lo è nel caso di presenza di outlier.

L'ipotesi nulla è che le medie delle due popolazioni non siano diverse: $H_0: \mu_1 = \mu_2$.

Dopo avere calcolato per ogni campione le medie $\bar{x}$ e $\bar{y}$ e le varianze S_x^2 e S_y^2 si calcola la varianza congiunta (pooled) S_E data da:

$$S_E = \sqrt{\frac{(m-1)S_x^2 + (n-1)S_y^2}{(m-1) + (n-1)}}$$

Quindi si calcola il parametro t dato da:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_E \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}}$$

dalla Tavola 6 fuori testo si ricava il valore critico di $t_{(1-\alpha)}$ tale che il 100(1- α)% della distribuzione t di Student, con (m + n - 2) gradi di libertà, sia inferiore a $t_{(1-\alpha)}$.

Se $t > t_{(1-\alpha)}$ l'ipotesi di nullità può essere rifiutata, e se $\bar{y} > \bar{x}$ allora il sito è contaminato; se $t \leq t_{(1-\alpha)}$ non sussiste l'evidenza per rifiutare l'ipotesi nulla.

In quest'ultimo caso in il sito non risulta contaminato solo perché non si riesce a dimostrare il contrario. Se la conclusione non sembra ragionevole, per confermarla con un rischio accettabile (β), può essere utile verificare la potenza del test a posteriori dovuta alla numerosità dei dati utilizzati. Infatti quando l'ipotesi nulla non è stata respinta, se la numerosità dei dati è sufficiente la conclusione che il sito è pulito è confermata, se la numerosità non è sufficiente la conclusione rimane incerta a causa delle dimensioni troppo piccole dei campioni. Per calcolare la numerosità N minima sufficiente del campione a posteriori, una volta specificata la probabilità β accettabile (normalmente 20% è sufficiente), si calcola:

$$N = \frac{2S_E^2 (z_{(1-\alpha)} + z_{(1-\beta)})^2}{d_m^2} + 0.25z_{(1-\alpha)}^2$$

dove $Z_{(1-\alpha)}$ e $Z_{(1-\beta)}$ rappresentano i valori del percentile della distribuzione normale standard e d_m la differenza trovata tra i valori medi dei due campioni ($\bar{x} - \bar{y}$). Si confrontano i valori di m e n con N: se m e n $\geq N$ i campioni sono sufficienti.

Test t student - esempio

Nell'esempio proposto si vogliono confrontare le medie delle due popolazioni rappresentate rispettivamente da due serie di osservazioni:

- il campione S: costituito da 39 osservazioni campionate casualmente dalla popolazione afferente al sito potenzialmente contaminato (media 116,3, st.dev. 62,3 u.m.):
5,0/5,0/5,0/23,9/34,2/40,8/55,0/63,3/78,1/83,0/87,2/89,0/92,0/98,8/100,8/101,9/112,9/117,7/118,1/126,1/126,7/127,8/129,2/130,5/132,1/133,9/137,9/140,1/141,8/145,7/148,3/148,6/155,2/157,8/177,3/220,3/226,0/242,7/276,9
- il campione F: costituito da 46 osservazioni campionate casualmente dalla popolazione afferente al fondo (media 98,8; sd 40,5 u.m):
5,0/18,9/46,7/48,1/50,3/53,7/56,7/57,7/58,5/60,4/61,0/64,2/74,8/74,9/76,5/82,0/82,9/83,2/84,2/85,1/88,4/89,1/89,3/93,7/99,0/100,5/110,3/116,1/119,6/119,9/124,0/125,8/126,1/129,8/137,0/137,5/138,6/142,0/145,2/145,4/146,0/147,3/149,6/158,7/159,3/183,5.

Un confronto fra i due campioni è visualizzato in Figura 64.

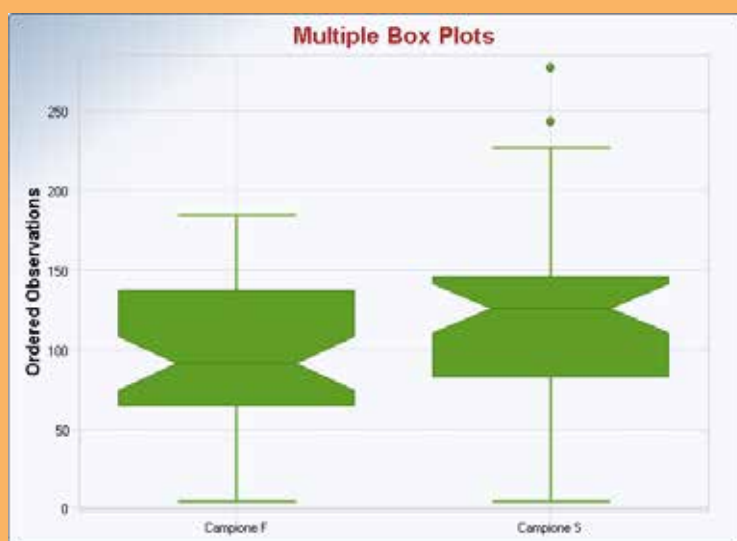
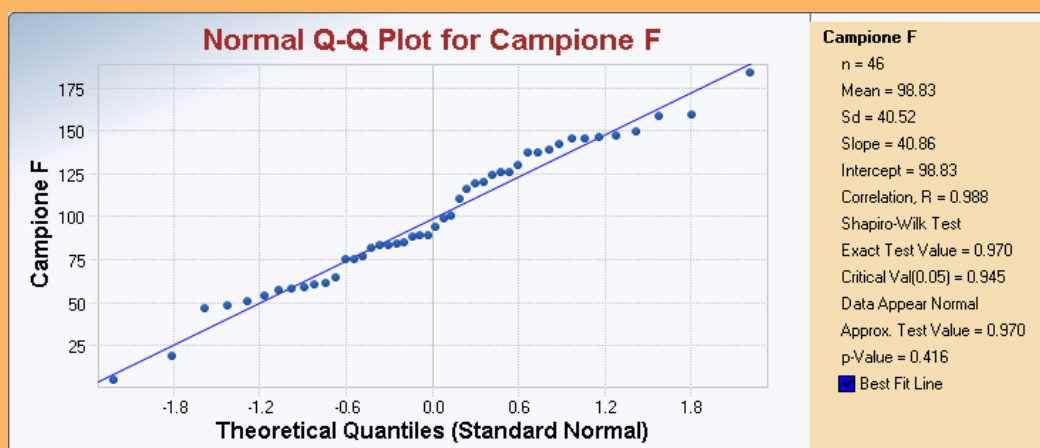


Figura 64. Box plot rappresentante i campioni "F" (46 obs.) e "S" (39 obs)

Con il software ProUCL 5.00 è stato verificato che entrambi i campioni sono normali con una significatività pari al 5% (Figura 65)



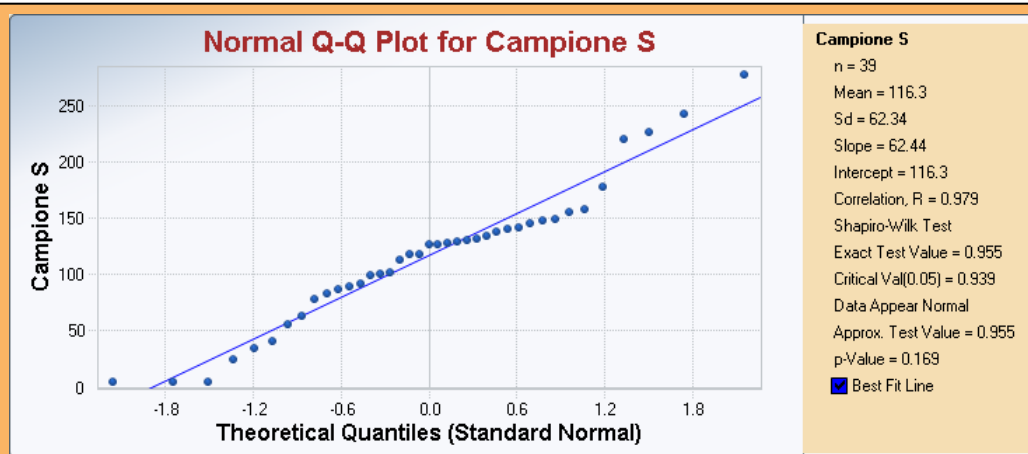


Figura 65. Verifica che la distribuzione dei due campioni statistici sia riconducibile a condizioni di normalità.

L'ipotesi nulla è che la differenza delle medie delle due popolazioni sia significativamente inferiore o uguale a 0:

$$H_0: \mu_S - \mu_C \leq 0$$

Ovvero che la media della popolazione del sito sia significativamente minore di quella della popolazione del fondo. Dopo avere calcolato per ogni campione le medie $\bar{x}$ e $\bar{y}$ e le varianze S_x^2 e S_y^2 (che sono supposte non essere differenti) si calcola la deviazione standard congiunta S_E data da:

$$S_E = \sqrt{\frac{(m-1)S_x^2 + (n-1)S_y^2}{(m-1) + (n-1)}} = 11,38$$

Quindi si calcola il parametro t dato da:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_E \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}} = 7,05$$

dalla Tabella A12.2 si ricava il valore critico di $t_{(1-\alpha)}$ tale che il 100(1- α)% della distribuzione t di Student, con $(m + n - 2)$ gradi di libertà, sia inferiore a $t_{(1-\alpha)}$. Nel caso in esame considerando $\alpha=0,05$, e i gradi di libertà $(46+39-2)=83$ si ottiene il valore critico di $t_{cr}=1,66$. Essendo t maggiore, ci si trovi nel caso di non accettabilità della ipotesi nulla. Si può concludere che la media del campione S non è significativamente minore o uguale della media del campione F, cioè il sito è contaminato.

Test t di Satterthwaite – varianze diverse

Questo test parametrico, viene usato per comparare le medie di due popolazioni quando le loro varianze sono disuguali. Per definire disuguali le varianze però è richiesta una certa numerosità di dati, perciò con pochi dati comunque si può solo eseguire esclusivamente il test di Student. Il test richiede i seguenti assunti:

- i due campioni siano indipendenti (condizione di indipendenza);
- le due popolazioni devono avere distribuzione approssimativamente normale
- il numero di dati di entrambe i dataset sia almeno 30

Siano $x_1, x_2, \dots, x_m$ e $y_1, y_2, \dots, y_n$ i due campioni costituiti rispettivamente da m ed n misure e rappresentanti due popolazioni e caratterizzati da varianze S_x^2 e S_y^2 differenti di cui si vogliono comparare le medie $\bar{x}$ e $\bar{y}$.

I passi per l'applicazione del test t di Satterthwaite prevedono:

Il calcolo della deviazione standard congiunta S_{NE} data da:

$$S_{NE} = \sqrt{\frac{S_x^2}{m} + \frac{S_y^2}{n}}$$

il calcolo del parametro t di Satterthwaite:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_{NE}}$$

dalla Tavola 6 fuori testo si ricava il valore critico di $t_{(1-\alpha)}$ tale che il $100(1-\alpha)\%$ della distribuzione t di Student, con $(m + n - 2)$ gradi di libertà, sia inferiore a $t_{(1-\alpha)}$.

Se $t > t_{(1-\alpha)}$ l'ipotesi di nullità può essere rifiutata, e quindi sembra che $\mu_1 - \mu_2 > 0$ cioè il sito è contaminato; se $t \leq t_{(1-\alpha)}$ non sussiste l'evidenza per rifiutare l'ipotesi nulla.

In quest'ultimo caso in il sito non risulta contaminato solo perché non si riesce a dimostrare il contrario. Se la conclusione non sembra ragionevole, per confermarla con un rischio accettabile (β), può essere utile verificare la potenza del test a posteriori dovuta alla numerosità dei dati utilizzati. Infatti quando l'ipotesi nulla non è stata respinta, se la numerosità dei dati è sufficiente la conclusione che il sito è pulito è confermata, se la numerosità non è sufficiente la conclusione rimane incerta a causa delle dimensioni troppo piccole dei campioni. Non esistono tuttavia formule semplici per la stima del numero minimo di campioni N come per il test t di Student ed è quindi necessario il ricorso ad un esperto di statistica in questo caso.

Wilcoxon rank sum test (o U di Mann-Whitney)

Il Wilcoxon rank sum test (conosciuto anche come “Mann-Whitney U Test”) si applica laddove le assunzioni sulle caratteristiche delle distribuzioni sono difficili da verificare o da soddisfare per entrambe le popolazioni. La potenza del test è comparabile a quella del t -test su distribuzioni normali, mentre è molto superiore per distribuzioni non normali. Il test viene eseguito sulla tendenza centrale (mediana). L'ipotesi nulla è “ H_0 : la distribuzione delle popolazioni 1 e 2 sono identiche” e viene verificata contro l'ipotesi alternativa “ H_a : parte della distribuzione della popolazione 1 è posta a destra/sinistra della distribuzione della popolazione 2”. Viene scelto a priori il livello α ovvero la probabilità che il test di Wilcoxon dichiari in modo scorretto che le concentrazioni del sito sono superiori a quelle di fondo e cioè che vi sia un problema di contaminazione del sito da affrontare quando però tale situazione non è vera.

Wilcoxon rank sum test - Esempio

Dato un set di m dati: $x_1, x_2, \dots, x_m$ per la prima popolazione (che rappresenta ad esempio la distribuzione dei valori di background) ed un set di n dati: $y_1, y_2, \dots, y_n$ per la seconda (che rappresenta ad esempio la distribuzione dei valori del sito), tutti i dati vengono uniti ed ordinati, a prescindere dalla popolazione di partenza e viene loro attribuito il rango agli $n + m$ valori del sito e di fondo, incominciando da un rango 1 per il valore più piccolo e così via. Se si hanno valori uguali nella stessa posizione per un numero inferiore al 40% del totale si effettua una mediazione del rango. Viene calcolata la somma dei ranghi R del sito come nell'esempio seguente, posto a puro titolo esplicativo, in quanto il numero di campioni utilizzato sarebbe nel caso in esame insufficiente:

Tabella XXVI. Esempio di calcolo del Rango.

Indicativo del dato	<u>y1</u>	x4	x3	<u>y2</u>	<u>y4</u>	x1	<u>y3</u>	x2	
Valore	2,2	2,3	2,8	2,8	3,2	3,3	3,6	3,6	
posizione	1	2	3	4	5	6	7	8	n+m
Rango	<u>1</u>	2	3,5	<u>3,5</u>	<u>5</u>	6	<u>7,5</u>	7,5	

$R_y = 1 + 3,5 + 7,5 + \dots$

si determina quindi il valore del parametro $W_{(1-a)}$, che nel caso di numerosità sufficiente può essere ben approssimato dalla formula

$$W_{(1-a)} = \frac{n(n+1)}{4 + z_{(1-a)} \sqrt{\frac{n(n+1)(2n+1)}{24}}}$$

dove il valore $z_{(1-a)}$ è il 100(1-a) percentile della distribuzione normale standard della Tavola 7 fuori testo. Per numerosità piccole è possibile effettuare un calcolo esatto. Tale test è implementato in numerosi software di calcolo.

Se $R_y > W_{(1-a)}$ le concentrazioni del sito sono significativamente superiori a quelle del fondo, ovvero il sito risulta contaminato.

B11.4 Confronto puntuale fra i valori stimati dal modello geostatistico e i valori misurati nel sito

Se l'area del sito è compresa nella più vasta area oggetto di studio del fondo, si potrà procedere con il confronto puntuale fra le singole osservazioni misurate del sito e i corrispondenti valori del fondo calcolati (cioè nello stesso punto di misura, ovvero nei nodi di gridding più vicini), Figura 66.

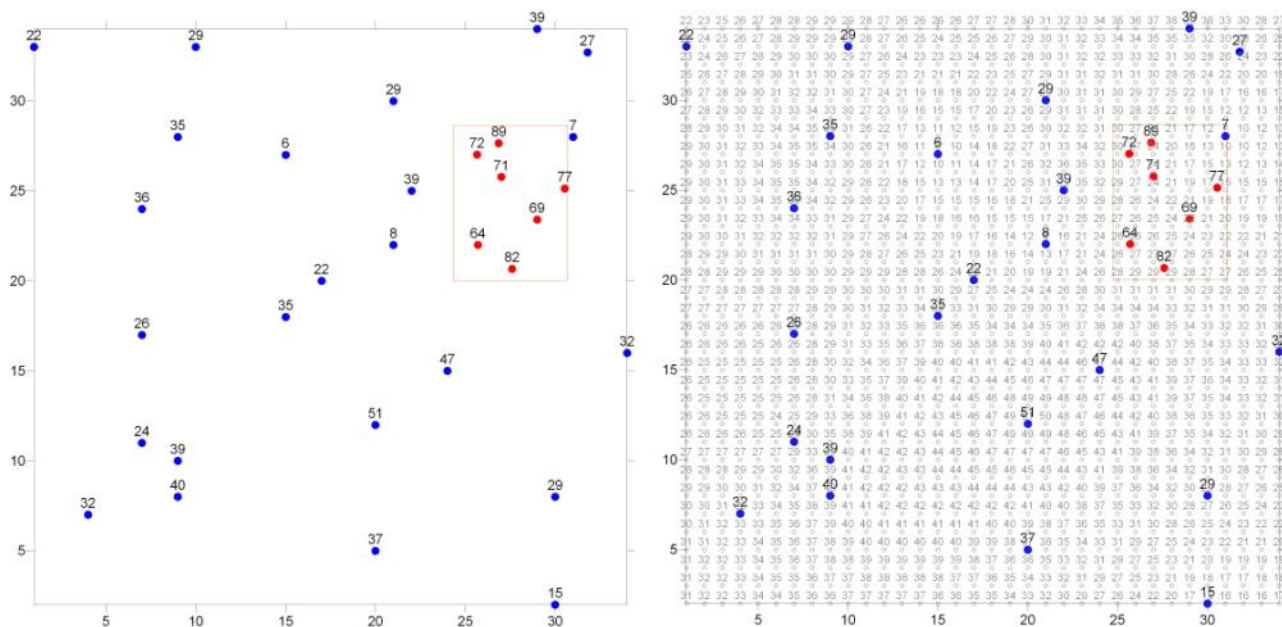


Figura 66. A partire dalle sole osservazioni (in blu, a sinistra) relative ad un'area ritenuta rappresentativa del fondo, è costruita, sulla base di algoritmi geostatistici, una griglia che stima i valori rappresentativi del fondo anche in aree dove non sono presenti delle osservazioni (nodi e valori stimati in grigio, a destra) ed estesa anche nell'area del sito (perimetro rosso). Si procederà allora al confronto puntuale fra il valore osservato del sito (punti rossi) e il corrispondente nodo di griglia (quello coincidente o quello più vicino al valore di sito misurato). Nel caso in esame tutti i singoli valori dei punti del sito sono maggiori dei punti del fondo stimato per l'area del sito.

B11.5 Confronto fra i valori stimati dal modello geostatistico del fondo ed il modello geostatistico di tutte le osservazioni (fondo e sito/matrice di interesse).

A partire dalla situazione rappresentata in Figura 66 (sinistra) si effettueranno (utilizzando gli stessi parametri di griglia, origine ed estensione delle maglie) due distinte operazioni di gridding: una basata sulle osservazioni rappresentative del solo fondo (punti blu) e una basata sulle osservazioni rappresentative del fondo+sito (punti blu e rossi). Si procederà quindi ad una "sottrazione" su base spaziale operata sui nodi di griglia delle due distribuzioni ottenendo una distribuzione dei valori residui di concentrazione, che, almeno concettualmente, rappresentano il contributo estraneo al fondo e potenzialmente riconducibile alla contaminazione puntuale (Figura 67, sinistra). I valori residui possono essere rappresentati anche attraverso contour lines (Figura 67, destra). E' evidente che nelle aree più distali al sito i valori residui di concentrazioni saranno prossimi allo "zero" in quanto è minima l'influenza spaziale dell'"effetto sito". In base agli esiti di questa operazione si valuterà l'attivazione delle misure opportune ai sensi della parte IV, titolo V del D. lgs. 152/06.

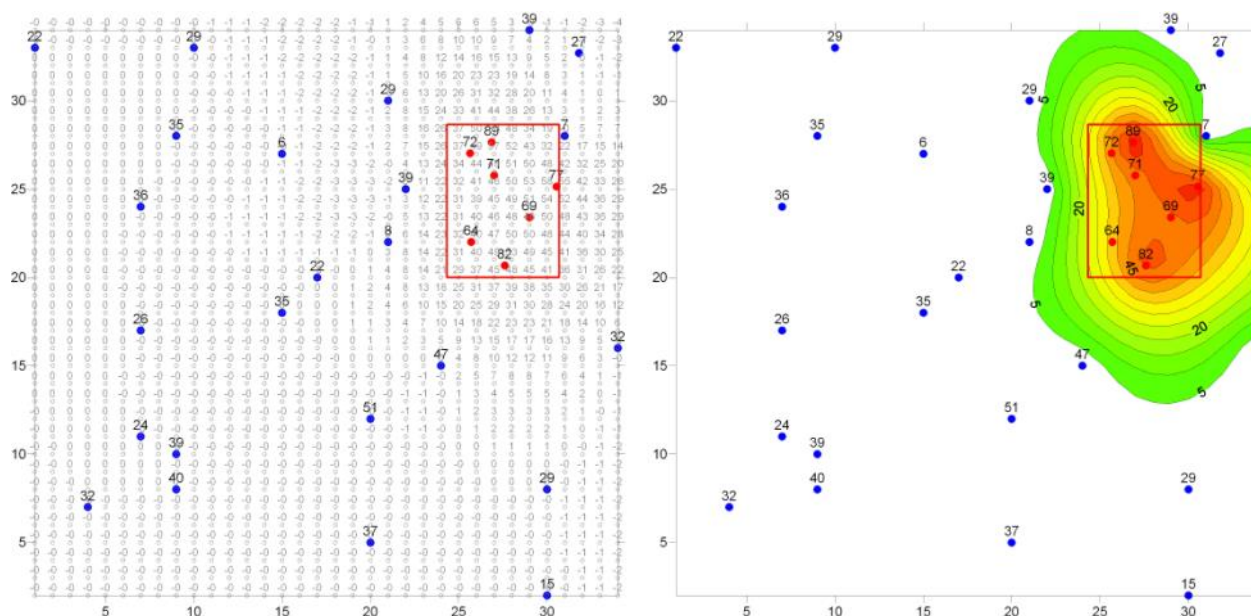


Figura 67. Distribuzione dei valori residui. Si effettuano due operazioni di “gridding” (una per le osservazioni fondo+sito e l’altra per le osservazioni rappresentative del solo fondo). In ogni nodo della griglia generata dalle osservazioni del fondo e del sito si sottrae il valore del nodo corrispondente della griglia generata dalle osservazioni inerenti il solo fondo, ottenendo una griglia che rappresenta la distribuzione dei valori residui di concentrazione (sinistra), a loro volta legati, almeno concettualmente, al contributo estraneo al fondo, ovvero a quello riconducibile ad una contaminazione sito-relata. E’ evidente che nelle aree più distali al sito i valori residui di concentrazioni saranno prossimi allo “zero” (anche leggermente negativi, come risultato delle fluttuazioni di calcolo sui singoli nodi di griglia) in quanto è minima l’influenza spaziale dell’“effetto sito”. A destra è riportata la carta degli iso-valori residui. Valori residui maggiori evidenziano aree maggiormente diverse dal fondo calcolato per le aree stesse.

B12 TAVOLE STATISTICHE FUORI TESTO

Tavola 1. Valori di f per la correzione di Cohen (US EPA 2009, p. 15-22)

$\gamma \backslash ND\%$	1	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
.01	.0102	.0530	.1111	.1747	.2443	.3205	.4043	.4967	.5989	.7128	.8403
.05	.0105	.0547	.1143	.1793	.2503	.3279	.4130	.5066	.6101	.7252	.8540
.10	.0110	.0566	.1180	.1848	.2574	.3366	.4233	.5184	.6234	.7400	.8703
.20	.0116	.0600	.1247	.1946	.2703	.3525	.4422	.5403	.6483	.7678	.9012
.30	.0122	.0630	.1306	.2034	.2819	.3670	.4595	.5604	.6713	.7937	.9300
.40	.0128	.0657	.1360	.2114	.2926	.3803	.4755	.5791	.6927	.8179	.9570
.50	.0133	.0681	.1409	.2188	.3025	.3928	.4904	.5967	.7129	.8408	.9826
.60	.0137	.0704	.1455	.2258	.3118	.4045	.5046	.6133	.7320	.8625	1.0070
.70	.0142	.0726	.1499	.2323	.3206	.4156	.5180	.6291	.7502	.8832	1.0303
.80	.0146	.0747	.1540	.2386	.3290	.4261	.5308	.6441	.7676	.9031	1.0527
.90	.0150	.0766	.1579	.2445	.3370	.4362	.5430	.6586	.7844	.9222	1.0743
1.00	.0153	.0785	.1617	.2502	.3447	.4459	.5548	.6725	.8005	.9406	1.0951
1.25	.0162	.0828	.1705	.2636	.3627	.4687	.5825	.7053	.8385	.9841	1.1443
1.50	.0170	.0868	.1786	.2758	.3793	.4897	.6081	.7357	.8738	1.0245	1.1901
1.75	.0177	.0905	.1861	.2873	.3948	.5094	.6321	.7641	.9069	1.0625	1.2332
2.00	.0184	.0940	.1932	.2981	.4093	.5279	.6547	.7909	.9382	1.0984	1.2739
2.25	.0191	.0973	.1999	.3082	.4231	.5454	.6761	.8164	.9679	1.1325	1.3127
2.50	.0197	.1005	.2062	.3179	.4363	.5621	.6965	.8407	.9962	1.1651	1.3498
2.75	.0203	.1035	.2123	.3272	.4489	.5781	.7161	.8639	1.0234	1.1963	1.3854
3.00	.0209	.1063	.2182	.3361	.4609	.5935	.7348	.8863	1.0495	1.2264	1.4197
3.50	.0219	.1118	.2292	.3529	.4838	.6226	.7704	.9287	1.0990	1.2835	1.4847
4.00	.0229	.1168	.2395	.3687	.5052	.6498	.8038	.9685	1.1455	1.3371	1.5458
4.50	.0239	.1216	.2492	.3836	.5253	.6755	.8353	1.0060	1.1895	1.3878	1.6037
5.00	.0248	.1262	.2585	.3977	.5445	.7000	.8653	1.0418	1.2312	1.4359	1.6587
5.50	.0256	.1305	.2673	.4111	.5628	.7233	.8938	1.0758	1.2711	1.4820	1.7113
6.00	.0264	.1346	.2757	.4240	.5803	.7456	.9212	1.1085	1.3094	1.5262	1.7617

Tavola 2. Percentili della distribuzione normale standardizzata (US EPA 2009, Tab. 10-1 Appendice D):
nella prima colonna la probabilità con due decimali, nella prima riga il terzo decimale.

P	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009
0.50	0.0000	0.0025	0.0050	0.0075	0.0100	0.0125	0.0150	0.0175	0.0201	0.0226
0.51	0.0251	0.0276	0.0301	0.0326	0.0351	0.0376	0.0401	0.0426	0.0451	0.0476
0.52	0.0502	0.0527	0.0552	0.0577	0.0602	0.0627	0.0652	0.0677	0.0702	0.0728
0.53	0.0753	0.0778	0.0803	0.0828	0.0853	0.0878	0.0904	0.0929	0.0954	0.0979
0.54	0.1004	0.1030	0.1055	0.1080	0.1105	0.1130	0.1156	0.1181	0.1206	0.1231
0.55	0.1257	0.1282	0.1307	0.1332	0.1358	0.1383	0.1408	0.1434	0.1459	0.1484
0.56	0.1510	0.1535	0.1560	0.1586	0.1611	0.1637	0.1662	0.1687	0.1713	0.1738
0.57	0.1764	0.1789	0.1815	0.1840	0.1866	0.1891	0.1917	0.1942	0.1968	0.1993
0.58	0.2019	0.2045	0.2070	0.2096	0.2121	0.2147	0.2173	0.2198	0.2224	0.2250
0.59	0.2275	0.2301	0.2327	0.2353	0.2378	0.2404	0.2430	0.2456	0.2482	0.2508
0.60	0.2533	0.2559	0.2585	0.2611	0.2637	0.2663	0.2689	0.2715	0.2741	0.2767
0.61	0.2793	0.2819	0.2845	0.2871	0.2898	0.2924	0.2950	0.2976	0.3002	0.3029
0.62	0.3055	0.3081	0.3107	0.3134	0.3160	0.3186	0.3213	0.3239	0.3266	0.3292
0.63	0.3319	0.3345	0.3372	0.3398	0.3425	0.3451	0.3478	0.3505	0.3531	0.3558
0.64	0.3585	0.3611	0.3638	0.3665	0.3692	0.3719	0.3745	0.3772	0.3799	0.3826
0.65	0.3853	0.3880	0.3907	0.3934	0.3961	0.3989	0.4016	0.4043	0.4070	0.4097
0.66	0.4125	0.4152	0.4179	0.4207	0.4234	0.4261	0.4289	0.4316	0.4344	0.4372
0.67	0.4399	0.4427	0.4454	0.4482	0.4510	0.4538	0.4565	0.4593	0.4621	0.4649
0.68	0.4677	0.4705	0.4733	0.4761	0.4789	0.4817	0.4845	0.4874	0.4902	0.4930
0.69	0.4959	0.4987	0.5015	0.5044	0.5072	0.5101	0.5129	0.5158	0.5187	0.5215
0.70	0.5244	0.5273	0.5302	0.5330	0.5359	0.5388	0.5417	0.5446	0.5476	0.5505
0.71	0.5534	0.5563	0.5592	0.5622	0.5651	0.5681	0.5710	0.5740	0.5769	0.5799
0.72	0.5828	0.5858	0.5888	0.5918	0.5948	0.5978	0.6008	0.6038	0.6068	0.6098
0.73	0.6128	0.6158	0.6189	0.6219	0.6250	0.6280	0.6311	0.6341	0.6372	0.6403
0.74	0.6433	0.6464	0.6495	0.6526	0.6557	0.6588	0.6620	0.6651	0.6682	0.6713
0.75	0.6745	0.6776	0.6808	0.6840	0.6871	0.6903	0.6935	0.6967	0.6999	0.7031

P	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009
0.76	0.7063	0.7095	0.7128	0.7160	0.7192	0.7225	0.7257	0.7290	0.7323	0.7356
0.77	0.7388	0.7421	0.7454	0.7488	0.7521	0.7554	0.7588	0.7621	0.7655	0.7688
0.78	0.7722	0.7756	0.7790	0.7824	0.7858	0.7892	0.7926	0.7961	0.7995	0.8030
0.79	0.8064	0.8099	0.8134	0.8169	0.8204	0.8239	0.8274	0.8310	0.8345	0.8381
0.80	0.8416	0.8452	0.8488	0.8524	0.8560	0.8596	0.8633	0.8669	0.8705	0.8742
0.81	0.8779	0.8816	0.8853	0.8890	0.8927	0.8965	0.9002	0.9040	0.9078	0.9116
0.82	0.9154	0.9192	0.9230	0.9269	0.9307	0.9346	0.9385	0.9424	0.9463	0.9502
0.83	0.9542	0.9581	0.9621	0.9661	0.9701	0.9741	0.9782	0.9822	0.9863	0.9904
0.84	0.9945	0.9986	1.0027	1.0069	1.0110	1.0152	1.0194	1.0237	1.0279	1.0322
0.85	1.0364	1.0407	1.0450	1.0494	1.0537	1.0581	1.0625	1.0669	1.0714	1.0758
0.86	1.0803	1.0848	1.0893	1.0939	1.0985	1.1031	1.1077	1.1123	1.1170	1.1217
0.87	1.1264	1.1311	1.1359	1.1407	1.1455	1.1503	1.1552	1.1601	1.1650	1.1700
0.88	1.1750	1.1800	1.1850	1.1901	1.1952	1.2004	1.2055	1.2107	1.2160	1.2212
0.89	1.2265	1.2319	1.2372	1.2426	1.2481	1.2536	1.2591	1.2646	1.2702	1.2759
0.90	1.2816	1.2873	1.2930	1.2988	1.3047	1.3106	1.3165	1.3225	1.3285	1.3346
0.91	1.3408	1.3469	1.3532	1.3595	1.3658	1.3722	1.3787	1.3852	1.3917	1.3984
0.92	1.4051	1.4118	1.4187	1.4255	1.4325	1.4395	1.4466	1.4538	1.4611	1.4684
0.93	1.4758	1.4833	1.4909	1.4985	1.5063	1.5141	1.5220	1.5301	1.5382	1.5464
0.94	1.5548	1.5632	1.5718	1.5805	1.5893	1.5982	1.6072	1.6164	1.6258	1.6352
0.95	1.6449	1.6546	1.6646	1.6747	1.6849	1.6954	1.7060	1.7169	1.7279	1.7392
0.96	1.7507	1.7624	1.7744	1.7866	1.7991	1.8119	1.8250	1.8384	1.8522	1.8663
0.97	1.8808	1.8957	1.9110	1.9268	1.9431	1.9600	1.9774	1.9954	2.0141	2.0335
0.98	2.0537	2.0749	2.0969	2.1201	2.1444	2.1701	2.1973	2.2262	2.2571	2.2904
0.99	2.3263	2.3656	2.4089	2.4573	2.5121	2.5758	2.6521	2.7478	2.8782	3.0902

Tavola 3. Valori critici per il test di Dixon sugli outlier (US EPA 2009, Tab. 12-1 Appendice D)

n\α	.01	.05	.10
3	0.988	0.941	0.886
4	0.889	0.765	0.679
5	0.780	0.642	0.557
6	0.698	0.560	0.482
7	0.637	0.507	0.434
8	0.683	0.554	0.479
9	0.635	0.512	0.441
10	0.597	0.477	0.409
11	0.679	0.576	0.517
12	0.642	0.546	0.490
13	0.615	0.521	0.467
14	0.641	0.546	0.492
15	0.616	0.525	0.472
16	0.595	0.507	0.454
17	0.577	0.490	0.438
18	0.561	0.475	0.424
19	0.547	0.462	0.412
20	0.535	0.450	0.401
21	0.524	0.440	0.391
22	0.514	0.430	0.382
23	0.505	0.421	0.374
24	0.497	0.413	0.367
25	0.489	0.406	0.360

Tavola 4. Valori critici per il test di Rosner sugli outlier (USEPA 2009, Tab. 12-2 Appendice D)

n\α	k = 2		k = 3	
	.05	.01	.05	.01
20	2.83	3.09	2.88	3.13
	2.52	2.76	2.60	2.83
			2.45	2.68
30	3.05	3.35	3.12	3.41
	2.67	2.92	2.73	3.01
			2.56	2.75
40	3.17	3.52	3.22	3.58
	2.77	2.98	2.81	3.03
			2.62	2.82
50	3.27	3.61	3.34	3.68
	2.85	3.08	2.89	3.15
			2.68	2.89
60	3.34	3.70	3.42	3.75
	2.90	3.17	2.95	3.20
			2.73	2.95
80	3.45	3.80	3.49	3.85
	2.97	3.23	3.03	3.27
			2.81	3.01
100	3.52	3.87	3.60	3.97
	3.03	3.28	3.10	3.34
			2.86	3.06

n\α	k = 4		k = 5	
	.05	.01	.05	.01
20	2.95	3.20	2.97	3.18
	2.63	2.83	2.65	2.89
	2.49	2.68	2.51	2.69
	2.39	2.58	2.42	2.61
			2.37	2.57
30	3.16	3.48	3.19	3.48
	2.77	3.02	2.78	3.03
	2.59	2.79	2.60	2.80
	2.49	2.70	2.51	2.74
			2.45	2.62
40	3.32	3.64	3.31	3.63
	2.86	3.10	2.88	3.13
	2.67	2.87	2.69	2.89
	2.55	2.74	2.55	2.74
			2.47	2.65
50	3.40	3.74	3.45	3.77
	2.93	3.18	2.96	3.21
	2.72	2.92	2.74	2.94
	2.59	2.78	2.61	2.79
			2.52	2.70
60	3.48	3.82	3.51	3.81
	2.98	3.20	3.01	3.24
	2.77	2.97	2.77	2.96
	2.63	2.82	2.65	2.83
			2.56	2.72
80	3.57	3.91	3.61	3.93
	3.05	3.31	3.11	3.36
	2.84	3.04	2.86	3.08
	2.69	2.87	2.72	2.89
			2.62	2.76
100	3.64	3.96	3.70	4.01
	3.13	3.34	3.16	3.42
	2.89	3.06	2.91	3.10
	2.74	2.90	2.77	2.93
			2.67	2.84

Tavola 5. Valori critici per il discordance test (USEPA 2000, QA/G-9, Tab. A-4)

n	Level of Significance α		n	Level of Significance α	
	0.01	0.05		0.01	0.05
3	1.155	1.153	33	3.150	2.786
4	1.492	1.463	34	3.164	2.799
5	1.749	1.672	35	3.178	2.811
6	1.944	1.822	36	3.191	2.823
7	2.097	1.938	37	3.204	2.835
8	2.221	2.032	38	3.216	2.846
9	2.323	2.110	39	3.228	2.857
10	2.410	2.176	40	3.240	2.866
11	2.485	2.234	41	3.251	2.877
12	2.550	2.285	42	3.261	2.887
13	2.607	2.331	43	3.271	2.896
14	2.659	2.371	44	3.282	2.905
15	2.705	2.409	45	3.292	2.914
16	2.747	2.443	46	3.302	2.923
17	2.785	2.475	47	3.310	2.931
18	2.821	2.504	48	3.319	2.940
19	2.854	2.532	49	3.329	2.948
20	2.884	2.557	50	3.336	2.956
21	2.912	2.580			
22	2.939	2.603			
23	2.963	2.624			
24	2.987	2.644			
25	3.009	2.663			
26	3.029	2.681			
27	3.049	2.698			
28	3.068	2.714			
29	3.085	2.730			
30	3.103	2.745			
31	3.119	2.759			
32	3.135	2.773			

Tavola 6. Valori critici per la distribuzione *t* di Student; i valori dell'ultima riga corrispondono a valori critici per la distribuzione normale standard.

Gradi di libertà	1- α								
	,70	,75	,80	,85	,90	,95	,975	,99	,995
1	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,65
2	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925
3	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841
4	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604
5	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032
6	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707
7	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499
8	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355
9	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250
10	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169
11	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106
12	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055
13	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012
14	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977
15	0,536	0,691	0,866	1,074	1,34	1,753	2,131	2,602	2,947
16	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921
17	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898
18	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878
19	0,533	0,6880	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861
20	0,533	,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845
21	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831
22	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819
23	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807
24	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797
25	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787
26	0,531	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779
27	0,531	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771
28	0,530	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763
29	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756
30	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750
40	0,529	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704
60	0,527	0,679	0,848	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660
120	0,526	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617
	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576

Tavola 7. Valori critici per il Wilcoxon Rank Sum Test (n =numero di misure nel sito, m =numero di misure del fondo)

n	α	m																		
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2	0,05	0	0	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3	4	4	4	4	5	5	5
	0,10	0	1	1	2	2	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	7	7	8	8
3	0,05	0	1	1	2	3	3	4	5	5	6	6	7	8	8	9	10	10	11	12
	0,10	1	2	2	3	4	5	6	6	7	8	9	10	11	11	12	13	14	15	16
4	0,05	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15	16	17	18	19
	0,10	1	2	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	16	17	18	19	21	22	23
5	0,05	1	2	3	5	6	7	9	10	12	13	14	16	17	19	20	21	23	24	26
	0,10	2	3	5	6	8	9	11	13	14	16	18	19	21	23	24	26	28	29	31
6	0,05	1	3	4	6	8	9	11	13	15	17	18	20	22	24	26	27	29	31	33
	0,10	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	35	37	39
7	0,05	1	3	5	7	9	12	14	16	18	20	22	25	27	29	31	34	36	38	40
	0,10	2	5	7	9	12	14	17	19	22	24	27	29	32	34	37	39	42	44	47
8	0,05	2	4	6	9	11	14	16	19	21	24	27	29	32	34	37	40	42	45	48
	0,10	3	6	8	11	4	17	20	23	25	28	31	34	37	40	43	46	49	52	55
9	0,05	2	5	7	10	13	16	19	22	25	28	31	34	37	40	43	46	49	52	55
	0,10	3	6	10	13	16	19	23	26	29	32	36	39	42	46	49	53	56	59	63
10	0,05	2	5	8	12	15	18	21	25	28	32	35	38	42	45	49	52	56	59	63
	0,10	4	7	11	14	18	22	25	29	33	37	40	44	48	52	55	59	63	67	71
11	0,05	2	6	9	13	17	20	24	28	32	35	39	43	47	51	55	58	62	66	70
	0,10	4	8	12	16	20	24	28	32	37	41	45	49	53	58	62	66	70	74	79
12	0,05	3	6	10	14	18	22	27	31	35	39	43	48	52	56	61	65	69	73	78
	0,10	5	9	13	18	22	27	31	36	40	45	50	54	59	64	68	73	78	82	87
13	0,05	3	7	11	16	20	25	29	34	38	43	48	52	57	62	66	71	76	81	85
	0,10	5	10	14	19	24	29	34	39	44	49	54	59	64	69	75	80	85	90	95
14	0,05	4	8	12	17	22	27	32	37	42	47	52	57	62	67	72	78	83	88	93
	0,10	5	11	16	21	26	32	37	42	48	53	59	64	70	75	81	86	92	98	103
15	0,05	4	8	13	19	24	29	34	40	45	51	56	62	67	73	78	84	89	95	101
	0,10	6	11	17	23	28	34	40	46	52	58	64	69	75	81	87	93	99	105	111
16	0,05	4	9	15	20	26	31	37	43	49	55	61	66	72	78	84	90	96	102	108
	0,10	6	12	18	24	30	37	43	49	55	62	68	75	81	87	94	100	107	113	120
17	0,05	4	10	16	21	27	34	40	46	52	58	65	71	78	84	90	97	103	110	116
	0,10	7	13	19	26	32	39	46	53	59	66	73	80	86	93	100	107	114	121	128
18	0,05	5	10	17	23	29	36	42	49	56	62	69	76	83	89	96	103	110	117	124
	0,10	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	78	85	92	99	107	114	121	129	136
19	0,05	5	11	18	24	31	38	45	52	59	66	73	81	88	95	102	110	117	124	131
	0,10	8	15	22	29	37	44	52	59	67	74	82	90	98	105	113	121	129	136	144
20	0,05	5	12	19	26	33	40	48	55	63	70	78	85	93	101	108	116	124	131	139
	0,10	8	16	23	31	39	47	55	63	71	79	87	95	103	111	120	128	136	144	152

Tavola 8. Tabella della probabilità associata al valore assoluto della S di Mann-Kendall per serie temporali brevi, da 4 a 10 valori (USEPA 2009, Tab. 17-5 Appendice D)

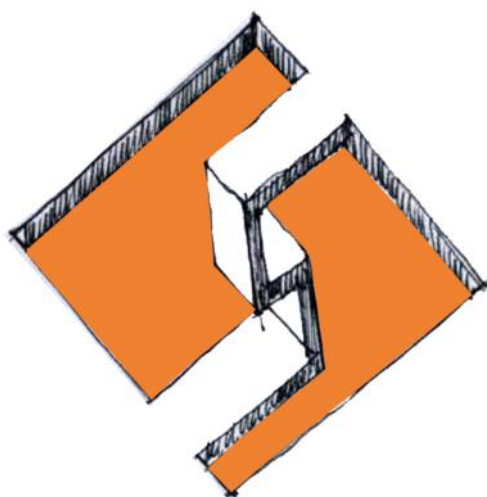
n = 4		n = 5		n = 6		n = 7		n = 8		n = 9		n = 10	
S	α	S	α	S	α	S	α	S	α	S	α	S	α
0	0.6250	0	0.5920	1	0.5000	1	0.5000	0	0.5480	0	0.5400	1	0.5000
2	0.3750	2	0.4080	3	0.3600	3	0.3860	2	0.4520	2	0.4600	3	0.4310
4	0.1670	4	0.2420	5	0.2350	5	0.2810	4	0.3600	4	0.3810	5	0.3640
6	0.0420	6	0.1170	7	0.1360	7	0.1910	6	0.2740	6	0.3060	7	0.3000
		8	0.0420	9	0.0680	9	0.1190	8	0.1990	8	0.2380	9	0.2420
		10	0.0083	11	0.0280	11	0.0680	10	0.1380	10	0.1790	11	0.1900
				13	0.0083	13	0.0350	12	0.0890	12	0.1300	13	0.1460
				15	0.0014	15	0.0150	14	0.0540	14	0.0900	15	0.1080
						17	0.0054	16	0.0310	16	0.0600	17	0.0780
						19	0.0014	18	0.0160	18	0.0380	19	0.0540
						21	0.0002	20	0.0071	20	0.0220	21	0.0360
								22	0.0028	22	0.0120	23	0.0230
								24	0.0009	24	0.0063	25	0.0140
								26	0.0002	26	0.0029	27	0.0083
								28	0.0000	28	0.0012	29	0.0046
										30	0.0004	31	0.0023
										32	0.0001	33	0.0011
										34	0.0000	35	0.0005
										36	0.0000	37	0.0002
												39	0.0001
												41	0.0000
												43	0.0000
												45	0.0000

B13 BIBLIOGRAFIA

- Battelle Memorial Institute, 2004: Guidance for environmental background analysis. Volume III groundwater. User's guide UG-2059-ENV.
- Cerioli, Andrea, Marco Riani, and Francesca Torti. "Size and power of multivariate outlier detection rules" Algorithms from and for Nature and Life. Springer International Publishing, 2013. 3-17.
- Ciotoli G., Finoia M.G., 2005. Dalla Statistica alla Geostatistica: introduzione all'analisi dei dati ambientali e territoriali. Aracne Editrice s.r.l., Roma, pp.440, ISBN 88-548-0191-7.2.
- Davis, J.C., 2002. Statistics and Data Analysis in Geology, John Wiley & Sons, NY, USA, pp. 637
- Gilbert R. O., 1987: Statistical method for environmental pollution monitoring. Ed. John Wiley & sons, inc
- Hyndman, Rob J., and Yanan Fan. "Sample quantiles in statistical packages." The American Statistician 50.4 (1996): 361-365.
- ISPRA (2009): L'analisi di conformità con i valori limite di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura. Manuali e linee guida 52/2009. ISBN: 978-88-448-0414-5
- Israel, Glenn D. Determining sample size. University of Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agriculture Sciences, EDIS, 1992.
- Lilliefors, Hubert W. "On the Kolmogorov-Smirnov test for normality with mean and variance unknown." Journal of the American Statistical Association 62.318 (1967): 399-402.
- Rousseeuw, Peter J., and Bert C. van Zomeren. "Robust distances: simulations and cutoff values." Directions in Robust Statistics and Diagnostics. Springer New York, 1991. 195-203.
- Ververidis, Dimitrios, and Constantine Kotropoulos. "Gaussian mixture modeling by exploiting the Mahalanobis distance." IEEE transactions on signal processing 56.7 (2008): 2797-2811. Formula 49
- US EPA 1989: Risk Assessment Guidance for Superfund, Volume I - Human Health Evaluation Manual (Part A). Interim Final. <http://www.epa.gov/superfund/programs/risk/ragsa/>, EPA/540/1-89/002. Office of Emergency and Remedial Response, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- US EPA 2000: Guidance for Data Quality Assessment: Practical Methods for Data Analysis. <http://www.epa.gov/r10earth/offices/oea/epaqag9b.pdf>, EPA QA/G-9, QA00 Update. Office of Environmental Information, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.
- US EPA 2002: Calculating upper confidence limits for exposure point concentrations at hazardous waste sites. OSWER 9285.6-10,
- US EPA 2006: Data quality assessment: statistical methods for practitioners EPA QA/G-9S
- US EPA 2009: Statistical analysis of groundwater monitoring data at rcra facilities unified guidance appendices, EPA 530/R-09-007
- US EPA 2013: ProUCL Version 5.0.00 technical Guide. Statistical Software for Environmental Applications for Data Sets with and without Nondetect Observations.

ALLEGATO C

CASI DI STUDIO



C1. INTRODUZIONE

In questo allegato sono riportate alcune delle esperienze più significative maturate dal sistema agenziale per la definizione dei valori di fondo. Esse comprendono sia la matrice suolo/sottosuolo che le acque sotterranee, con approcci anche molto diversi in funzione degli obiettivi e delle dimensioni delle aree in studio.

La rassegna comprende studi a carattere regionale (es. Regione Veneto, Piemonte, Emilia-Romagna) e condotti su ambiti più ristretti (es. Laghetti di Castelvoturno, Piana di Scarlino) ed include temi particolarmente significativi e complessi per la determinazione del fondo naturale (es. aree minerarie della Valle Anzasca) o del fondo antropico (es. Piana Fiorentina).

Al fine di facilitare un confronto metodologico fra le diverse esperienze, esse sono state sintetizzate secondo un unico schema in modo tale da rendere evidenti le diversità/analogie fra i contesti ambientali, il modello concettuale adottato, le modalità di analisi dei dati, la gestione dei risultati e le criticità e limiti dello studio.

Questi casi studio in quanto pregressi al presente documento, non necessariamente sono ad esso completamente conformi; tuttavia in ciascuno di essi si possono trovare degli elementi utili per completare ed approfondire il percorso concettuale e metodologico per la determinazione dei valori di fondo.



C2. VALORI DI FONDO DI METALLI E METALLOIDI NEI SUOLI DEL VENETO

P. Giandon, A. Garlato, F. Ragazzi (Arpa Veneto)

C2.1 Obiettivi del lavoro

La valutazione dello stato di contaminazione dei suoli nei confronti di metalli e metalloidi richiede la conoscenza delle concentrazioni naturali presenti per effetto della composizione dei minerali costituenti del suolo. Tali concentrazioni infatti, soprattutto per alcuni metalli, possono variare notevolmente a seconda del materiale su cui il suolo si è sviluppato. Fin dalle prime indagini condotte (1995) per il rilevamento dei suoli finalizzato alla costituzione di una base conoscitiva per il Veneto – in particolare nell’ambito della realizzazione della carta dei suoli regionale alla scala 1:250.000 (ARPAV, 2005) e delle carte dei suoli alla scala 1:50.000 delle province di Treviso (ARPAV, 2008), Venezia (ARPAV, 2009) e Padova (ARPAV, 2012) ARPAV ha ritenuto di associare alla determinazione delle caratteristiche di base dei suoli, necessaria per la loro classificazione, anche la misura della concentrazione di alcuni metalli e metalloidi, con l’obiettivo di definire un quadro di riferimento a livello regionale.

Dal punto di vista normativo il Decreto Legislativo n. 152 del 03 aprile 2006 “Testo Unico recante le Norme in Materia Ambientale” disciplina al titolo V (articoli 239-253) criteri, procedure e modalità di messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati. A tal fine l’art. 240, comma 1, lettera b), laddove viene definita la Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC), precisa che: *“Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un’area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati”*.

Per l’applicazione questa parte del disposto normativo, è stata quanto mai importante l’approvazione da parte della Regione Veneto di criteri di indagine univoci per la determinazione del valore di fondo naturale dei metalli nei suoli, avvenuta con DGRV 464 del 2/3/2010, allo scopo di poter distinguere tra situazioni di effettivo inquinamento causata da apporti esterni al suolo (processo esogeno) e situazioni di elevata concentrazione naturale degli elementi presenti nel suolo (processo endogeno).

C2.2 Contesto ambientale

Lo studio è stato condotto su tutto il territorio del Veneto proprio allo scopo di creare un quadro di riferimento dei valori di fondo dei metalli nei suoli. Pertanto lo scenario di riferimento è il contesto ambientale dei suoli della regione Veneto descritti dalle cartografie pedologiche prodotte e costantemente aggiornate da ARPAV.

C2.3 Modello concettuale

Per la determinazione dei valori di fondo dei metalli nel suolo è stato utilizzato l’approccio concettuale proposto dalla norma ISO 19258:2005 (*Soil Quality – Guidance on the determination of background values*) che rappresenta il riferimento a livello internazionale per le modalità di campionamento, analisi ed elaborazione dei dati.

Pertanto la scelta dei siti di campionamento è stata effettuata seguendo l’“approccio tipologico” definito nella norma ISO 19258:2005, cioè in funzione del materiale di partenza e delle tipologie di suolo, scegliendo i siti da analizzare all’interno di aree omogenee definite con criteri diversi: per la pianura, dove i suoli si sono originati da materiali alluvionali e queste aree omogenee prendono il nome di **unità deposizionali** (Figura 68), il criterio è l’origine dei sedimenti dai quali si è formato il suolo, mentre nell’area montana, dove i suoli si sono formati dai materiali presenti sul posto (**unità fisiografiche**; Figura 69), l’elemento di differenziazione è costituito dalla litologia prevalente sulla quale si è sviluppato il suolo e la tipologia e i processi pedogenetici che caratterizzano il suolo stesso.

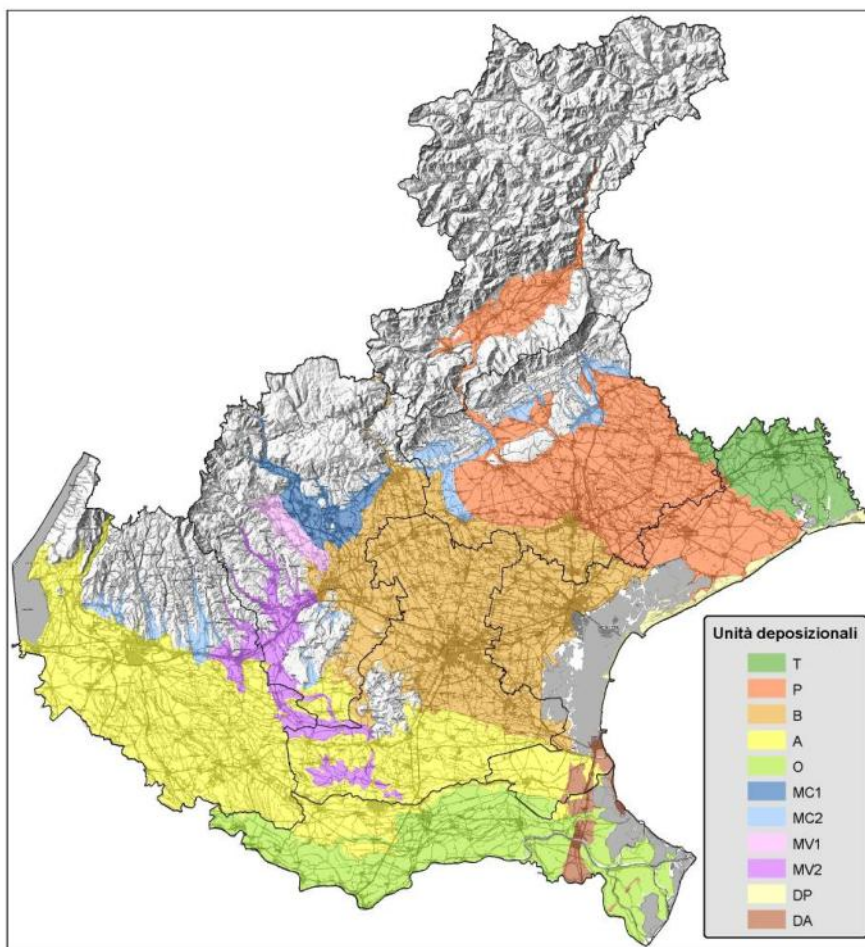


Figura 68. Unità deposizionali individuate nel territorio di pianura. T = Tagliamento; P= Piave; B = Brenta; A = Adige; O= Po; MC1= conoidi dell'Astico; MC2 = conoidi pedemontane calcaree; MV1= conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio; MV2 = depositi fluviali del sistema Agno-Guà; DP= costiero nord-orientale; DA= costiero meridionale.

I siti di campionamento sono stati individuati all'interno delle diverse unità fisiografiche/deposizionali utilizzando i campioni provenienti dai profili rappresentativi delle principali unità tipologiche di suolo descritte nella carta dei suoli e, dove questi non erano sufficientemente numerosi, da trivellate appositamente eseguite e descritte.

Nella scelta dei siti di campionamento si è inoltre tenuto in considerazione l'uso del suolo, scegliendo cioè siti ad uso agricolo, avendo cura di evitare zone contaminate o troppo vicine a potenziali fonti inquinanti e siti che presentavano evidenti tracce di intervento antropico.

La profondità di campionamento è stata scelta in funzione degli orizzonti pedologici, ma con metodologie differenziate tra pianura e montagna. In pianura i campioni per la determinazione del contenuto naturale sono stati prelevati in corrispondenza del primo orizzonte o strato pedologico sotto i 70 cm, ritenendo tale profondità sufficiente per poter escludere qualsiasi eventuale apporto antropico; per la determinazione del contenuto naturale-antropico si è campionato in corrispondenza del primo orizzonte individuato partendo dalla superficie, spesso lavorato, fino alla massima profondità di lavorazione che in genere è di circa 40 cm. In montagna si è operato prelevando un campione superficiale dal primo orizzonte pedologico, di spessore variabile, e un secondo campione in corrispondenza del primo orizzonte pedologico sotto i 70 cm quando possibile o, quando il suolo era meno profondo, in corrispondenza dell'orizzonte più profondo campionabile. Le determinazioni analitiche sono state effettuate presso il laboratorio ARPAV del Servizio Laboratori di Treviso che ha operato dal 1998 al 2009 presso la sede di Castelfranco Veneto, utilizzando metodi di analisi ufficiali riconosciuti a livello nazionale e/o internazionale ed eseguite sulla frazione granulometrica inferiore ai 2 mm (terra fine).

I campioni analizzati sono stati complessivamente 2393, di cui 1363 superficiali e 1030 profondi. In pianura ricadono 1119 campioni superficiali e 835 profondi, mentre in area montano-collinare 244 superficiali e 195 profondi.

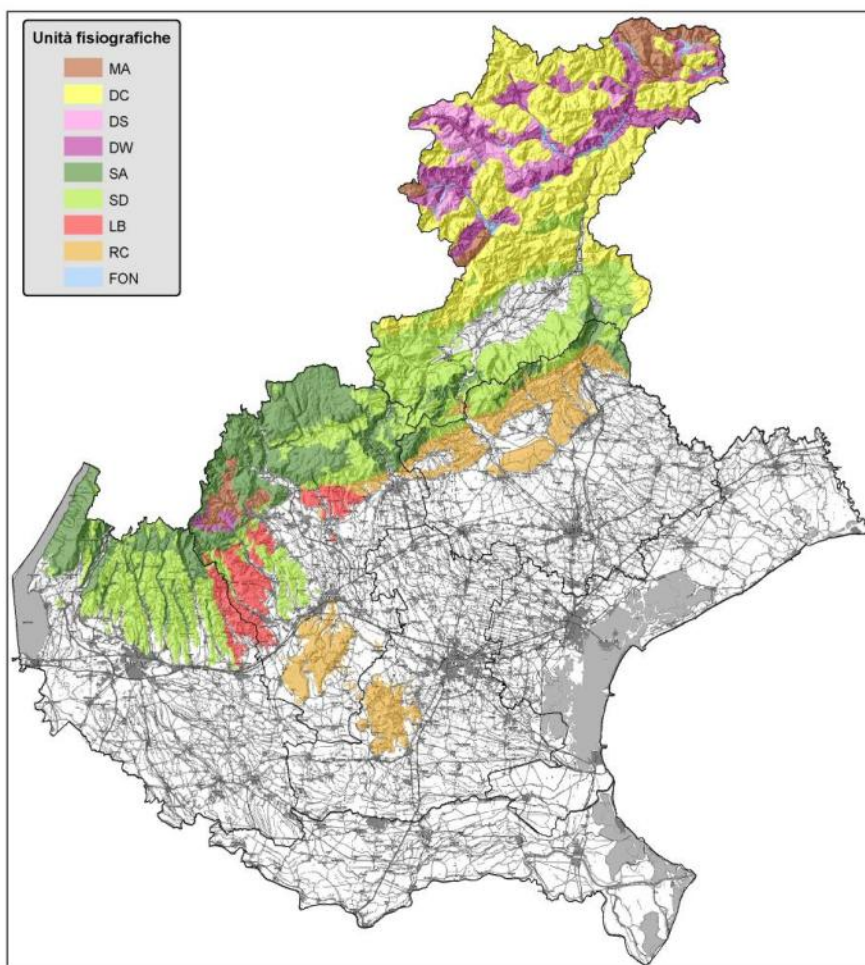


Figura 69: Unità fisiografiche identificate per l'area montana e collinare del Veneto. MA = Alpi del basamento cristallino e metamorfico; DC = Alpi su dolomia; DS = Alpi su litotipi silicatici; DW = Alpi su formazione di Werfen; SA = Prealpi su calcari duri; SD = Prealpi su calcari marnosi; LB = Prealpi su basalti; RC = colline.

I metalli analizzati sono antimonio, arsenico, berillio, cadmio, cobalto, cromo, rame, mercurio, nichel, piombo, selenio, stagno, vanadio, zinco; per misurarne la concentrazione nel suolo è stata eseguita la determinazione degli elementi in forma “totale” (o pseudo-total secondo la terminologia anglosassone) cioè quelli presenti nella frazione estraibile.

C2.4 “Trasposizione del MC nel DB”

La gestione ed elaborazione dei dati si è basata sulla struttura informativa creata da ARPAV per la gestione di tutti i dati relativi ai suoli del Veneto e consistente in un database pedologico che raccoglie tutte le osservazioni eseguite in campo, i risultati delle analisi dei suoli e la descrizione delle unità cartografiche e tipologiche che costituiscono gli elementi descrittivi di base della cartografia regionale dei suoli.

L'elaborazione statistica dei dati è stata condotta inizialmente sull'intero dataset, per una prima stima dell'andamento delle concentrazioni, successivamente per ciascuna unità deposizionale/fisiografica. Tutte le elaborazioni sono state eseguite con il programma Statistica, versione 8.0. Il numero di osservazioni all'interno delle unità è variabile e dipende essenzialmente dalla superficie dell'unità; per alcune unità

dimensionalmente piccole e/o poco indagate il numero di osservazioni è stato aumentato con rilevamenti dedicati; nonostante questo per alcune unità, in particolar modo nell'area montana, il numero di dati a disposizione è risultato essere inferiore a 30, numero consigliato nella norma ISO 19258/2005 per la determinazione dei valori di fondo, ma comunque sufficiente per un'elaborazione statistica. Le elaborazioni all'interno di queste unità danno però soltanto una prima idea dell'andamento dei dati, con una probabilità di errore elevata. I metalli con meno di 5 dati analitici sono stati esclusi dalle elaborazioni. I risultati ottenuti dall'analisi dei campioni prelevati dagli orizzonti superficiali sono stati elaborati separatamente da quelli relativi agli orizzonti profondi in quanto i due insiemi di dati costituiscono popolazioni diverse, l'una rappresentativa del valore di fondo naturale-antropico e l'altra del valore di fondo naturale o pedo-geochimico.

C2.5 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta

Sui dati ciascuna suddivisi per unità deposizionale/fisiografica, mantenendo distinti i valori degli orizzonti superficiali da quelli profondi; per ogni metallo e metalloide sono stati determinati media, mediana, minimo, massimo, percentili (5°, 25°, 75°, 90° e 95°), deviazione standard, errore standard, coefficienti di asimmetria (skewness) e di curtosi (kurtosis), test per la normalità.

Per ciascun gruppo di dati è stato verificato se la distribuzione era normale o gaussiana con i test di Kolmogorov-Smirnov e di Lilliefors e, in caso negativo, è stata effettuata la trasformazione dei dati scegliendo quella più appropriata con il metodo di Box-Cox. Sui dati, tal quali o trasformati a seconda dei casi, è stata eseguita la ricerca di eventuali outliers utilizzando i grafici chiamati "box and whisker plot", a scatola e baffi, come suggerito dal documento ISO 19258 (2005); questi grafici riportano nella scatola la distribuzione dei dati tra il 25° e il 75° percentile, visualizzando cioè il 50% dei dati, e al suo interno la mediana; i baffi vanno dal 25° e 75° percentile rispettivamente fino al valore pari a una volta e mezzo l'intervallo interquartile (che è la differenza tra il 25° e il 75° percentile); i valori che ricadono al di fuori dei baffi sono identificati come outliers. La presenza di outliers è stata valutata di volta in volta per comprendere il significato di questi valori anomali ed eventualmente escluderli dalla determinazione del valore di fondo. Dal momento che il dataset era stato validato in precedenza, escludendo valori derivanti da errori di trascrizione, di codifica dei dati o di strumentazione, la presenza di valori outliers è riconducibile o a fenomeni di inquinamento puntuale oppure alla presenza di materiali parentali diversi da quelli dell'unità, deposizionale o fisiografica, in esame. I primi sono stati senz'altro esclusi dall'elaborazione mentre i secondi sono stati eliminati soltanto quando considerati dei veri "intrusi", spesso posti al confine tra due diverse unità.

Successivamente all'eliminazione degli outliers, per ogni metallo è stato calcolato il valore di fondo, che corrisponde al valore del 95° percentile all'interno di ciascuna unità fisiografica/deposizionale, in linea con quanto previsto nel manuale APAT-ISS (2006). Per poter distinguere tra valore di fondo naturale-antropico e valore di fondo naturale o pedo-geochimico sono stati tenuti distinti i valori delle concentrazioni negli orizzonti superficiali e profondi, in modo tale da conservare le informazioni relative alle diverse profondità.

C2.6 Risultati e Gestione dei risultati

Nella Tabella XXXVII vengono riportati i valori di fondo per ogni metallo e metalloide definiti in ognuna delle 20 unità fisiografiche e deposizionali. Per una semplificazione a livello operativo, per ogni metallo e metalloide, si è scelto di fornire un unico valore per ciascuna unità, corrispondente al valore più elevato tra il fondo naturale-antropico e quello pedo-geochimico.

I metalli per i quali non si osserva nessun superamento delle concentrazioni soglia di contaminazione in nessuna unità fisiografica/deposizionale sono antimonio, mercurio e selenio.

Per il rame si ha un unico superamento nell'unità del Piave a causa della diffusione del vigneto. Anche per il cadmio superamenti si verificano solo in area prealpina su calcari duri anche se valori prossimi al limite si osservano sempre in Prealpi su suoli sviluppati su calcari marnosi.

Il piombo presenta valori superiori al limite solo in area prealpina, sia su calcari duri che marnosi e nelle conoidi pedemontane del sistema Leogra-Timonchio (MV1).

Arsenico, berillio, cobalto, cromo, nichel, vanadio e zinco superano la concentrazione soglia di contaminazione prevista per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale in numerose unità, coinvolgendo una superficie significativa del territorio regionale; solo per l'arsenico nell'unità dell'Adige il valore di fondo corrisponde alla concentrazione soglia di contaminazione definito per i siti ad uso commerciale e industriale (colonna B).

Discorso a parte merita lo stagno, inteso come contenuto totale, che oggi è stato escluso dalla tabella 1 e sostituito con i composti organo-stannici; il lavoro sui valori di fondo aveva evidenziato l'inadeguatezza del limite proposto in quanto tutte le unità fisiografiche e deposizionali del Veneto presentano valori di fondo superiori al limite.

Le aree con il maggior numero di superamenti sono le Prealpi su basalti in area montana e i depositi fluviali del sistema Agno-Guà in pianura, che ricevono sedimenti proprio dall'alterazione dei basalti; in questi suoli zinco, nichel, cromo, cobalto, arsenico, stagno e vanadio presentano valori di fondo nettamente superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione.

Tabella XXXVII. Valori di fondo nelle unità fisiografiche e deposizionali del Veneto, in grassetto i valori maggiori o uguali alle concentrazioni soglia di contaminazione previsti per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) del DLgs 152/2006.

Unità fisiografiche/ deposizionali	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	V	Zn
Alpi del basamento cristallino metamorfico (MA)	3,6*	17*	1,1*	0,58*	20*	67*	0,41*	53*	90*	52*	nd	Nd	79*	153*
Alpi su dolomia (DC)	2,4*	27*	1,4*	1,70*	31*	88*	0,22*	87*	96*	79*	0,56*	3,0*	110*	170*
Alpi su litotipi silicatici (DS)	2,0*	17*	Nd	0,66*	32*	73*	0,34*	40*	63*	76*	Nd	Nd	Nd	125*
Alpi su Formazione di (DW)	2,5*	31*	Nd	0,25*	22*	98*	0,89*	47*	99*	30*	Nd	Nd	Nd	300*
Prealpi su calcari duri (SA)	3,3*	27*	3,3*	3,40*	39*	130*	0,45*	81*	130*	76*	1,31*	5,6*	210*	245*
Prealpi su calcari marnosi (S)	1,8	23	2,3*	1,98	33	164	0,29*	173	126	89*	0,81*	2,7*	120*	200
Prealpi su basalti (LB)	1,1*	15*	2,4*	0,25*	79*	260*	0,14*	190*	48*	94*	0,62*	3,0*	220*	165*
Colline (RC)	2,0	22	3,0	1,00	32	140	0,22	88	47	109	0,61	3,5	130	140
Fondovalle alpini e prealpini (FON)	2,2**	24**	1,9**	0,81**	29**	75**	0,44**	46**	81**	61**	0,93**	2,8**	180**	138**
Tagliamento (T)	nd	14*	nd	0,62*	12*	67*	0,09*	42*	33*	44*	nd	nd	nd	86*
Piave (P)	1,0	13	1,7	0,64	15	61	0,26	52	36	186	0,50	4,0	87	113
Brenta (B)	2,4	45	2,3	0,95	16	64	0,67	38	54	110	0,31	7,8	96	144
Adige (A)	1,5	50	1,4	1,17	20	141	0,32	125	46	79	1,00	3,7	89	155
Po (O)	1,4	31	1,6	0,60	20	153	0,08	130	35	63	0,90	3,4	80	111
Conoidi dell'Astico (MC1)	2,0*	21*	2,1*	0,66*	23*	83*	0,31*	64*	61*	103*	0,40*	4,4*	203*	137*
Conoidi pedemontane (MC2)	0,8*	23	1,6*	0,86	16	76	0,26	56	45	114	0,40*	3,4*	81*	110
Conoidi pedem. del sistema Leogra-Timonchio (MV1)	2,8*	26	1,7*	0,86	35	153	0,16*	120	106	86	0,44*	6,4*	157*	200
Depositi fluviali del sistema Guà (MV2)	1,6*	41*	1,5*	0,59*	51*	190*	0,10*	161*	56*	66*	0,72*	2,9*	146*	164*
Costiero nord-orientale	0,8*	12*	0,2*	0,25*	5*	19*	0,85*	8*	51*	58*	0,10*	5,7*	20*	67*
Costiero meridionale (D)	1,2*	23*	0,9*	0,25*	14*	89*	0,13*	83*	56*	54*	0,68*	5,8*	61*	181*

* numero campioni per la determinazione del valore di fondo inferiore a 30, quantità consigliata dalla norma ISO 19258 (2005). ** metodologia per il calcolo dei valori di fondo diversa rispetto alle altre unità fisiografiche/deposizionali

In pianura nelle unità del Po, Adige e Brenta sono numerosi i valori di fondo superiori al limite mentre all'estremo opposto troviamo il Tagliamento che non presenta nessun superamento, sebbene non siano disponibili dati per stagno, berillio e vanadio, e il Piave che presenta superamenti solo per il rame, per i motivi sopra ricordati, e per lo stagno.

Significativi, in termini di superficie coinvolta e per le caratteristiche tossicologiche dell'elemento, sono i superamenti del limite per l'arsenico nei depositi di Adige, Po e Brenta.

In montagna l'unità che presenta il minor numero di superamenti è l'area alpina dove affiora il basamento cristallino e metamorfico (MA), dove solo lo zinco supera i limiti di colonna A.

C2.7 Criticità e limiti dello studio

I valori di fondo determinati sono riferiti alla sola frazione fine inferiore ai 2 mm, senza considerare lo scheletro, a differenza di quanto previsto dal D.Lgs. 152/2006 che prevede di esprimere le concentrazioni riferendole alla totalità dei materiali secchi comprensiva anche della frazione inferiore a 2 cm dello scheletro. Questo non determina alcuna differenza dove lo scheletro è assente, come le aree di bassa pianura, mentre in alta pianura, ma anche in area collinare o montana, i valori di fondo calcolati potrebbero ridursi, tenendo in considerazione una parte dello scheletro, anche del 30%. Per dare ulteriori elementi utili a superare tale possibile limite ARPAV ha predisposto una cartografia della distribuzione sul territorio regionale dei suoli classificati in base alla percentuale di scheletro totale presente nel primo metro di suolo, espresso in volume, e della distribuzione regionale dello scheletro con diametro inferiore a 2 cm.

Lo studio effettuato ha messo in luce, in alcune unità fisiografiche e deposizionali, valori di fondo di origine naturale superiori alle concentrazioni soglia di contaminazione individuate dal D.Lgs. 152/2006 per i siti ad uso verde pubblico privato e residenziale. L'origine naturale da un lato rassicura, sia per l'assenza di fenomeni di contaminazione antropica che per la forma meno disponibile dei metalli rispetto a quelli immessi nell'ambiente dall'uomo, ma d'altro canto non si può escludere che queste concentrazioni elevate, anche se naturali, potrebbero costituire un rischio per la popolazione. Il rischio per la popolazione può essere determinato in modi diversi, ad esempio con indagini epidemiologiche o attraverso l'applicazione di modelli di analisi di rischio, come propone lo stesso D. Lgs. 152/2006. Tali applicazioni dovranno necessariamente essere sviluppate sempre di più nel prossimo futuro.

Un altro aspetto che lo studio lascia in sospeso riguarda i rapporti tra il contenuto totale in metalli e le loro forme "biodisponibili" o "bioaccessibili" che rappresentano la frazione che più facilmente può entrare in contatto con l'uomo. I termini "biodisponibilità" e "bioaccessibilità" hanno un significato diverso: la biodisponibilità descrive la frazione in grado di raggiungere la circolazione sistemica degli organismi viventi, mentre la bioaccessibilità stima, in termini generali, la quantità di una determinata sostanza che si presenta in forme chimico-fisiche tali da essere potenzialmente accessibili da parte degli stessi organismi. La frazione bioaccessibile rappresenta un'entità sicuramente più ampia della frazione che sarà effettivamente biodisponibile ed è una caratteristica che interessa in modo più diretto il suolo. Nel suolo, infatti, la quantità totale di un inquinante non è mai completamente bioaccessibile e, a sua volta, non tutta la quota bioaccessibile risulta essere biodisponibile per essere metabolizzata dai ricettori biologici. Le diverse frazioni sono determinate soprattutto dalla forma chimica e dalla quantità di inquinante utilizzata dallo specifico organismo target. La continua richiesta da parte della comunità scientifica internazionale dell'inserimento della biodisponibilità nelle procedure di analisi di rischio agro-ambientale sta sempre più evidenziando la necessità di definire le metodologie per la sua valutazione, necessaria per la previsione dei rischi collegati all'inquinamento dei suoli.

C3. DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO NATURALE NEI SUOLI DELL'AREA DEL METANODOTTO PORTO VIRO (RO) – CAVARZERE (VE)

P. Giandon, F. Pocaterra, F. Ragazzi (Arpa Veneto)

C3.1 Obiettivi del lavoro

Nell'ambito del monitoraggio ambientale per la costruzione del metanodotto Porto Viro-Cavarzere, ad opera di Terminal GNL, che ha comportato l'esecuzione di analisi su diversi campioni di terreno, si sono riscontrati in alcuni campioni superamenti dei valori di Concentrazione Soglia di Contaminazione di cui alla Tabella 1, colonna A, dell'allegato 5 della Parte IV del D.Lgs. 03.04.2006, n. 152 per i parametri As, Cr, Sn, V, Idrocarburi pesanti, DDT, DDD, e DDE.

A seguito di questi fatti le Amministrazioni coinvolte hanno convenuto che per i superamenti riscontrati risultava necessario un approfondimento di indagine che comprendeva anche la valutazione dei valori di fondo naturale per i composti inorganici, secondo criteri concordati con l'ARPAV, nelle aree limitrofe a quelle interessate dall'opera.

Al fine di definire i criteri per la determinazione dei sopracitati valori di fondo la Regione ha disposto con DGRV 2843/2007 la costituzione di un gruppo di studio coordinato dalla Regione – Direzione Regionale Tutela Ambiente composto da esperti di ARPAV e rappresentanti del Terminal GNL.

C3.2 Contesto ambientale

L'area di studio si colloca nella parte di Bassa Pianura Veneta che ricade all'interno dei comuni di Cavarzere, Loreo, Porto Viro e Rosolina. Il sito in esame, nella porzione orientale, si trova a poco più di 5 km dalla linea di costa. In quest'area le deposizioni consistono in materiale a granulometria fine, quali limi e argille e in orizzonti sabbiosi contraddistinti da variabili quantità di materiale più sottile e di potenza limitata. Le velocità di scorrimento della falda risultano essere molto ridotte e i tempi di contatto tra acque sotterranee e sedimenti molto elevati.

I suoli dell'area di indagine (Figura 70) si sono formati sulle deposizioni dei fiumi Po e Adige; nella parte occidentale, compresa tra lo scolo Botta e Loreo, si trovano delle aree morfologicamente depresse, caratterizzate da drenaggio difficoltoso e da accumulo di sostanza organica. Qui i suoli si sono formati su depositi a tessitura fine (argillosi o limosi) intercalati a materiali organici residui della vegetazione palustre, scomparsa una volta che le superfici sono state drenate artificialmente; presentano quindi, almeno in superficie, orizzonti scuri, ricchi in sostanza organica (orizzonte mollico o istico) a reazione subacida o neutra; spesso sono presenti orizzonti organici sepolti, acidi o subacidi e salini. In corrispondenza di piccoli canali (più frequenti nell'unità BR6.2), per lo più ricollegabili a rotte fluviali, evidenti in foto aerea e in immagine da satellite per la colorazione più chiara, i suoli si sono formati su depositi principalmente limosi, presentano reazione alcalina e un contenuto inferiore di sostanza organica rispetto ai precedenti.

La parte centrale dell'area è occupata da più serie di cordoni dunali, antichi nella parte più interna e via via più recenti andando verso est; i primi (CL1.1) rappresentano una parte di cordoni litoranei connessi all'apparato deltizio del Po dell'età del bronzo e sono contraddistinti dall'alternanza di suoli sabbiosi fin dalla superficie, tipici delle aree di duna, e di suoli sabbiosi ma con contenuto elevato di sostanza organica in superficie (e spesso con presenza di orizzonti organici sepolti), tipici delle aree di interduna. Seguono, verso est, dei cordoni più recenti (CL1.2), nei quali, a causa dello spianamento per l'utilizzo della sabbia e per l'attività agricola, non è più possibile riconoscere l'alternanza di dune e interdune; qui i suoli, sabbiosi fin dalla superficie, si distinguono per il drenaggio, rapido quando la falda è più profonda e mediocre quando è più prossima alla superficie. L'unità BR4.1, compresa tra le due serie di cordoni, rappresenta la parte terminale di un dosso del Po.

Nella parte orientale dell'area si trova la pianura deltizia formata dal Po (CL2.1 e CL2.2) nella quale i suoli si sono sviluppati su depositi prevalentemente limosi e in condizioni di drenaggio limitanti.

C3.3 “Modello concettuale adottato”

L'indagine è stata svolta in un'area definita mantenendo costante la distanza dal tracciato del metanodotto in modo che le misure fossero correlate spazialmente tra loro. Questa distanza è stata fissata facendo riferimento al bacino del Brenta, dove studi di dettaglio hanno permesso di definire la correlazione spaziale tra i dati osservati attraverso una funzione, il semivariogramma, che misura la diversità dei valori al crescere della distanza tra le coppie di punti. Nel caso del Brenta è stato verificato che per distanze superiori ai 2600 m le misure della maggior parte dei metalli non sono più correlate spazialmente tra di loro e pertanto è stata ritenuta questa distanza impiegabile anche per i bacini di Adige e Po.

La scelta dei punti di campionamento all'interno dell'area è stata fatta seguendo un approccio tipologico, cioè in funzione delle diverse caratteristiche dei suoli e del materiale da cui il suolo si è originato, secondo la metodologia indicata nel documento di riferimento internazionale ISO 19258 (2005) “Soil Quality – Guidance on the determination of background values”.

L'area tracciata è stata perciò sovrapposta alla carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 (Figura 70), intercettando 8 unità cartografiche (livello L4) che costituiscono altrettante unità di campionamento in quanto al loro interno sufficientemente omogenee per quanto riguarda i suoli presenti; di queste una unità è stata esclusa perché marginale e di superficie ridotta (BR5.1) e altre due (CL2.1 e CL2.2) sono state accorpate perché simili per ambiente di formazione, ottenendo 6 **unità di campionamento** finali (Figura 71).

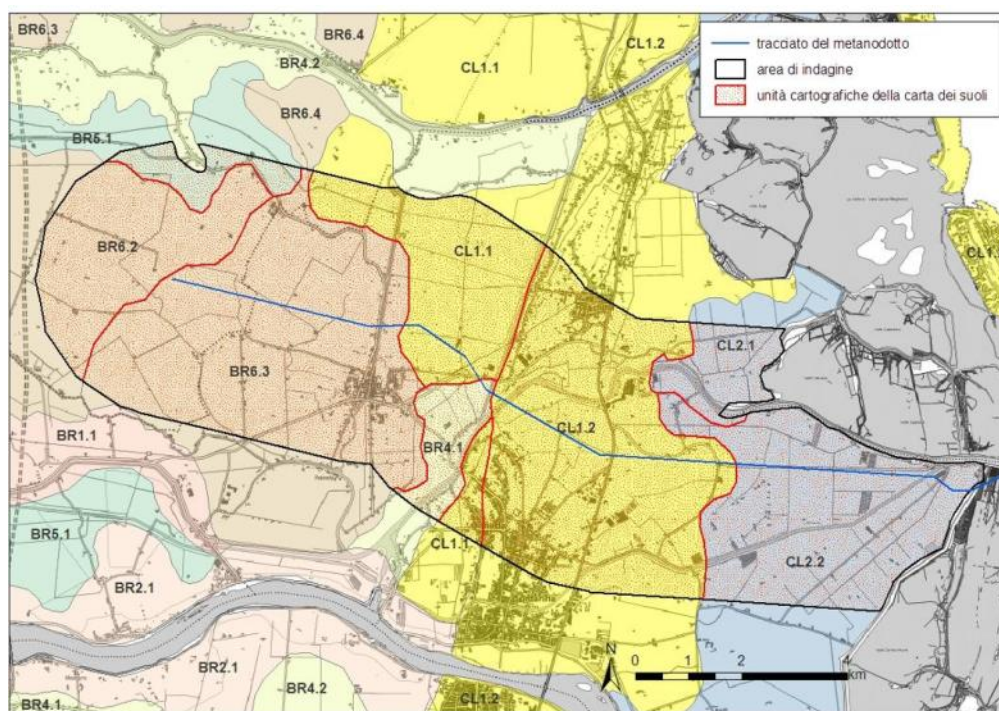


Figura 70. Unità cartografiche della carta dei suoli del Veneto in scala 1:250.000 comprese nell'area di indagine.

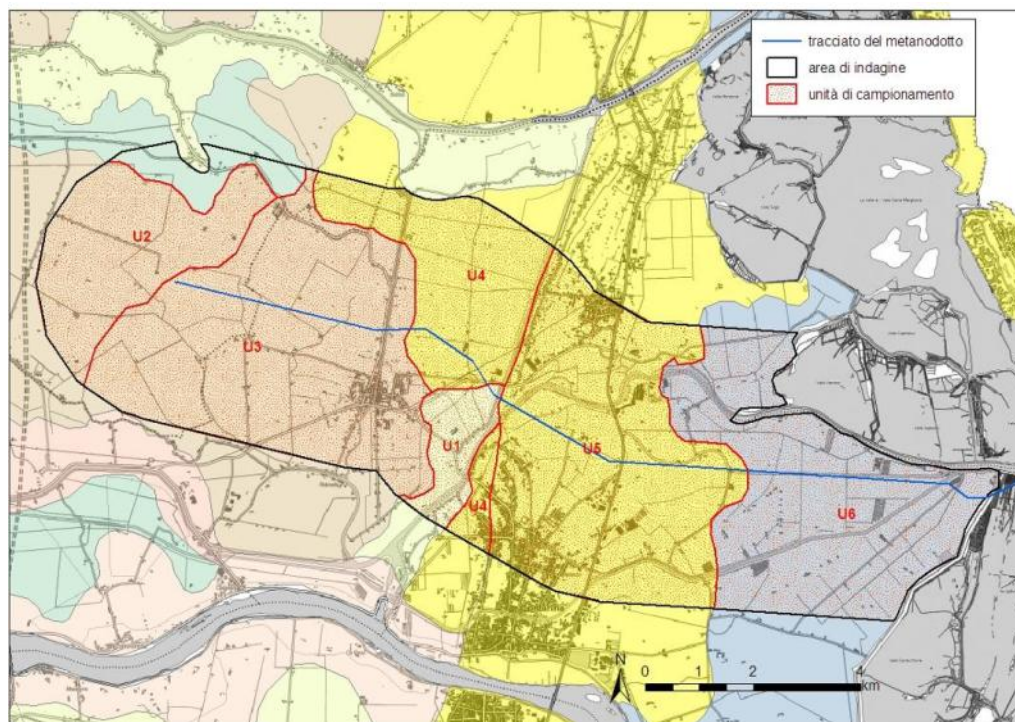


Figura 71. Unità di campionamento nell'area di indagine: U1=BR4.1, U2=BR6.2, U3=BR6.3, U4=CL1.1, U5=CL1.2, U6=CL2.1 e CL2.2.

Complessivamente sono state effettuate e campionate 94 trivellate pedologiche su una superficie di circa 82 kmq; per ogni trivellata è stato scelto un primo campione di suolo in corrispondenza dell'orizzonte superficiale (solitamente entro i primi 40 cm), e un secondo campione in corrispondenza del primo orizzonte al di sotto dei 70 cm; sono stati inoltre campionati, quando presenti, anche gli orizzonti al di sotto dei 70 cm con evidenze di materiale torboso.

C3.4 “Trasposizione del MC nel DB”

La gestione ed elaborazione dei dati si è basata sulla struttura informativa creata da ARPAV per la gestione di tutti i dati relativi ai suoli del Veneto e consistente in un database pedologico che raccoglie tutte le osservazioni eseguite in campo, i risultati delle analisi dei suoli e la descrizione delle unità cartografiche e tipologiche che costituiscono gli elementi descrittivi di base della cartografia regionale dei suoli. Tale database si interfaccia con un sistema informatico geografico dove le osservazioni pedologiche e le unità cartografiche sono georiferite e gestite.

L'elaborazione statistica è stata condotta inizialmente sull'intero dataset, per una prima stima dell'andamento delle concentrazioni; dal momento che il contenuto in metalli è in stretta relazione con l'origine del materiale di partenza da cui si è evoluto il suolo, che in pianura coincide con il bacino di provenienza dei sedimenti, avvalendosi della suddivisione geografica elaborata con la carta dei suoli della provincia di Rovigo in scala 1:100.000 e con quella in scala 1:50.000 della provincia di Venezia, l'area è stata suddivisa in tre unità omogenee: bacino dell'Adige, bacino del Po e pianura costiera. Il Po infatti è caratterizzato da un contenuto in Nichel, Cromo e Cobalto più elevato rispetto all'Adige e agli altri bacini fluviali del Veneto; per le peculiari caratteristiche dei suoli è stata tenuta distinta anche la pianura costiera.

I dati sono quindi stati elaborati distinti per bacino, oltre che per profondità. Delle 94 trivellate 60 sono state attribuite al Po, 16 all'Adige e 18 alla pianura costiera.

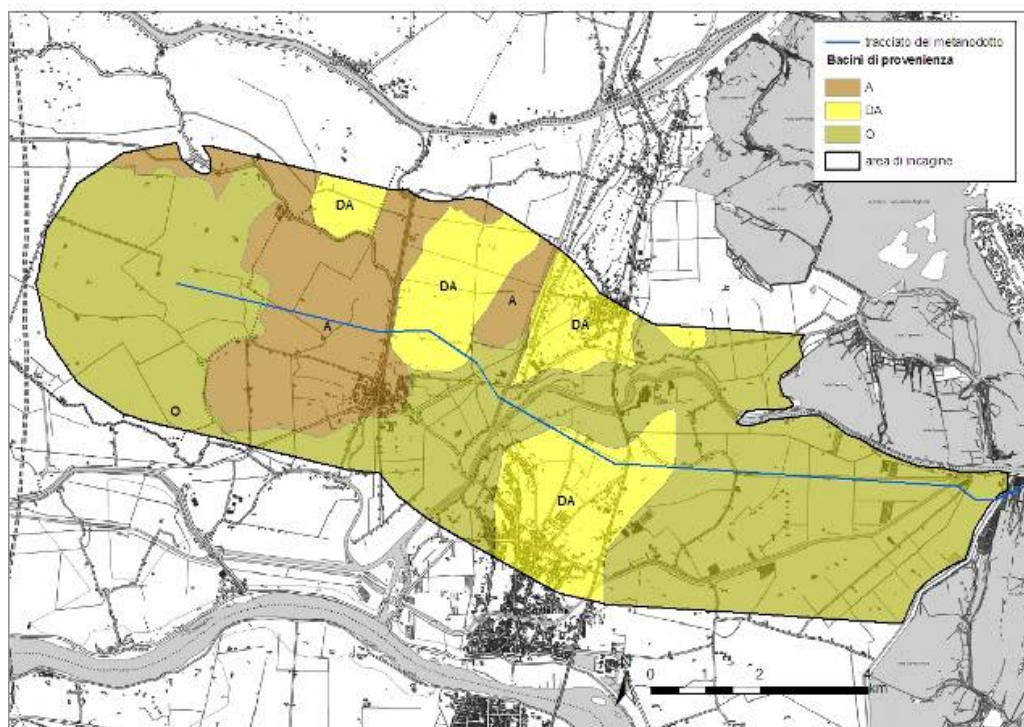


Figura 72. I tre bacini distinti nell'area del metanodotto: A= Adige, DA= pianura costiera, O=Po.

C3.5 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta

Sui dati sono state eseguite alcune elaborazioni di statistica descrittiva per ciascun elemento e per ciascuna unità deposizionale, mantenendo distinti i valori degli orizzonti superficiali da quelli profondi; per ogni variabile sono stati determinati media, mediana, minimo, massimo, percentili (5°, 25°, 75°, 90° e 95°), deviazione standard, errore standard, coefficienti di asimmetria (skewness) e di curtosi (kurtosis), test per la normalità.

Alcuni dei parametri analizzati hanno riportato numerosi valori inferiori al limite di quantificazione: Cadmio e Mercurio sono risultati inferiori al limite in più del 60% dei dati, Berillio e Selenio in più del 15% negli orizzonti di superficie e del 35% in quelli profondi; qualche valore inferiore al limite di quantificazione era presente anche per Rame, Zinco e Antimonio, ma in percentuale molto bassa. In tutti i casi, poiché si tratta di metalli per i quali non viene mai superato il limite di legge del D.Lgs. 152/06 per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A), si è ritenuto di sostituire il dato con la metà del limite di quantificazione, come consigliato nelle linee guida APAT (APAT-ISS, 2006) "Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale".

Per i diversi elementi è stata verificata la presenza di outlier per escluderli dal calcolo del 95° percentile da utilizzare per definire il valore di fondo. Sono stati eseguiti test per la normalità (Kolmogorov-Smirnov e Lilliefors) e, quando necessario, è stata effettuata la trasformazione dei dati con il metodo di Box-Cox, che individua la trasformazione migliore nel caso di distribuzioni di dati non normali. Sui dati normali o normalizzati sono quindi stati realizzati per tutti gli elementi, distinti per bacino e per profondità, i grafici a "box e whiskers" che mettono in evidenza l'eventuale esistenza di outlier.

C3.6 Risultati e Gestione dei risultati

Nel **bacino deposizionale del Po** sono stati riscontrati superamenti del limite di legge fissato dal D.L. 152/2006, per siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A, Tabella 1, Allegato V, Titolo V, Parte IV), per **Nichel** e **Arsenico** negli orizzonti di superficie, a questi si aggiungono **Cromo** e **Cobalto** negli orizzonti profondi.

L'abbondanza di Nichel, Cromo e Cobalto nei suoli del bacino del Po rispetto a quelli di altri bacini era stata riscontrata in precedenti indagini nell'ambito della provincia di Rovigo e nella vicina regione Emilia Romagna e può essere ricondotta ad un contenuto di natura pedo-geochimica di tali elementi.

L'Arsenico, pur avendo un valore medio inferiore al limite di legge di 20 mg/kg, assume dei valori superiori a tale limite in particolare negli orizzonti superficiali: questi valori possono essere spiegati con un apporto di sedimenti del fiume Adige che presentano un contenuto di tale elemento più elevato.

Nel **bacino dell'Adige** si riscontrano superamenti dei limiti di colonna A del D.L. 152/2006, a entrambe le profondità, soltanto per l'**Arsenico**. Le concentrazioni riscontrate sono riconducibili ad un contenuto naturale: infatti testando le correlazioni con i principali parametri del suolo, l'arsenico risulta correlato significativamente con il carbonio organico. Nichel, Cromo e Cobalto sono in concentrazioni mediamente più basse rispetto al bacino del Po; la presenza di valori elevati, simili a quelli caratteristici del Po, sono probabilmente dovuti ad apporti da parte di questo fiume, soprattutto negli orizzonti profondi.

La **pianura costiera** comprende degli antichi cordoni litoranei connessi all'apparato deltizio del Po dove i suoli, a tessitura prevalentemente sabbiosa e con capacità di scambio cationico bassa, hanno minor affinità per i metalli: il contenuto risulta infatti inferiore rispetto a quello riscontrato nel bacino del Po. L'unico elemento che supera i limiti di col. A è l'**Arsenico**, ma soltanto negli orizzonti superficiali; l'elemento risulta fortemente correlato con il contenuto di carbonio organico nel suolo, particolarmente alto in quei suoli delle dune antiche del cordone più interno.

I valori che possono essere considerati di riferimento sono riportati nella Tabella XXXVIII.

Tabella XXXVIII. Valori di fondo naturale e di background per l'area del metanodotto Porto Viro Cavarzere; dati espressi in $mg \cdot kg^{-1}$.

Elemento	Valore limite col.A DL152/06	Po		Adige		Costiero	
		superficiale (livello naturale-antropico)	profondo (livello naturale)	superficiale (livello naturale-antropico)	profondo (livello naturale)	superficiale (livello naturale-antropico)	profondo (livello naturale)
		Percentile 95°	Percentile 95°	Percentile 95°	Percentile 95°	Percentile 95°	Percentile 95°
	$mg \cdot kg^{-1}$	$mg \cdot kg^{-1}$	$mg \cdot kg^{-1}$	$mg \cdot kg^{-1}$	$mg \cdot kg^{-1}$	$mg \cdot kg^{-1}$	$mg \cdot kg^{-1}$
Cd totale	2	0,5	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Co totale	20	19,6	19,2	17,9	17,6	15,9	14,9
Cr totale	150	141,7	142,0	108,0	116,0	92,8	89,4
Cu totale	120	48,8	40,4	57,0	60,8	37,1	39,4
Ni totale	120	122,0	125,6	90,2	104,6	72,2	86,8
Pb totale	100	34,6	29,6	42,5	39,5	40,3	15,5
Zn totale	150	102,0	101,0	121,5	115,9	98,1	72,9
As totale	20	29,6	16,6	26,1	29,1	23,5	13,1
Sb totale	10	1,3	1,0	1,2	1,2	1,2	0,7
Hg totale	1	0,08	0,06	0,08	0,07	0,06	0,03
Be totale	2	1,5	1,4	1,1	1,2	0,9	0,9
Se totale	3	0,8	0,9	0,8	0,5	0,7	0,5
Sn totale	1	3,4	3,4	3,8	4,3	3,4	3,0
V totale	90	73,4	75,0	64,1	59,6	61,9	44,4
Fe totale		4072	4076	3574	3564	1789	1250
Mn totale		954	826	630	683	341	425

C3.7 Criticità e limiti dello studio

Lo studio ha indagato anche il contenuto di **idrocarburi pesanti** nel suolo sia negli orizzonti superficiali che in quelli organici di profondità: questi ultimi hanno un contenuto superiore rispetto agli orizzonti di superficie, spiegato dalla presenza di una correlazione significativa tra idrocarburi pesanti e carbonio organico.

Sono stati riscontrati alcuni superamenti del limite di legge di 50 mg/kg probabilmente dovuti alla presenza di sostanze organiche complesse formatesi in situazioni di scarsa presenza di ossigeno (es. suoli sommersi di palude) e quindi con una composizione chimica C-H-N molto simile a quella degli idrocarburi, a punto tale da non risultare distinguibile dagli idrocarburi derivati del petrolio con il metodo analitico utilizzato.

I valori che possono essere presi a riferimento come fondo naturale, applicando il metodo del 95° percentile, devono essere distinti in base alla tipologia di orizzonte, di superficie (orizzonti A, valore di fondo pari a 68

mg/kg) e organici di profondità (orizzonti H, valore di fondo pari a 355 mg/kg); il dato relativo agli orizzonti organici di profondità deriva da un numero insufficiente di campioni e quindi è puramente indicativo e richiede ulteriori verifiche e approfondimenti.

C4. DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO NATURALE NEI SUOLI DELL'AREA DEL DISTRETTO CONCIARIO DELLA VALLE DEL CHIAMPO (VI)

P. Giandon, A. Dalla Rosa, S. Obber, A. Garlato, A. Bizzotto, R. Cappellin (Arpa Veneto)

C4.1 Obiettivi del lavoro

Tra gli obiettivi dei comuni del distretto conciario della Valle del Chiampo, situato nell'area occidentale della provincia di Vicenza, vi è la creazione di un sistema di gestione integrata dell'ambiente finalizzato alla promozione della riqualificazione ambientale, dello sviluppo sostenibile del comprensorio e all'ottenimento della certificazione ambientale del distretto. Tale sistema di gestione integrata passa anche attraverso il continuo aggiornamento dell'analisi ambientale e una migliore conoscenza delle caratteristiche del territorio. In particolare il Piano d'attività predisposto per il biennio 2009-2010 ha previsto la realizzazione di uno studio sul possibile stato di contaminazione diffusa del territorio legata alle attività della concia. Vista la presenza nell'area di suoli aventi natura pedogeochimica anche molto diversa con presenza di valori elevati di alcuni metalli di origine naturale già messa in evidenza da precedenti studi di ARPAV, è stato avviato uno studio sui valori di fondo dei metalli e metalloidi nei suoli per evidenziare eventuali situazioni di criticità dovute a fenomeni di contaminazione.

C4.2 Contesto ambientale

Il territorio interessato si colloca nella fascia più occidentale della provincia di Vicenza lungo le valli dei torrenti Chiampo ed Agno. E' chiuso a nord dalla catena dei Lessini Orientali e dalle Piccole Dolomiti, si estende verso la pianura e si chiude a sud comprendendo parte dei Colli Berici occidentali. L'area è prevalentemente montuosa nella parte settentrionale e degrada verso la pianura a sud. Comprende cime che sfiorano i 2000 m s.l.m. fino ai 60 m s.l.m. della zona pianeggiante (Figura 73).

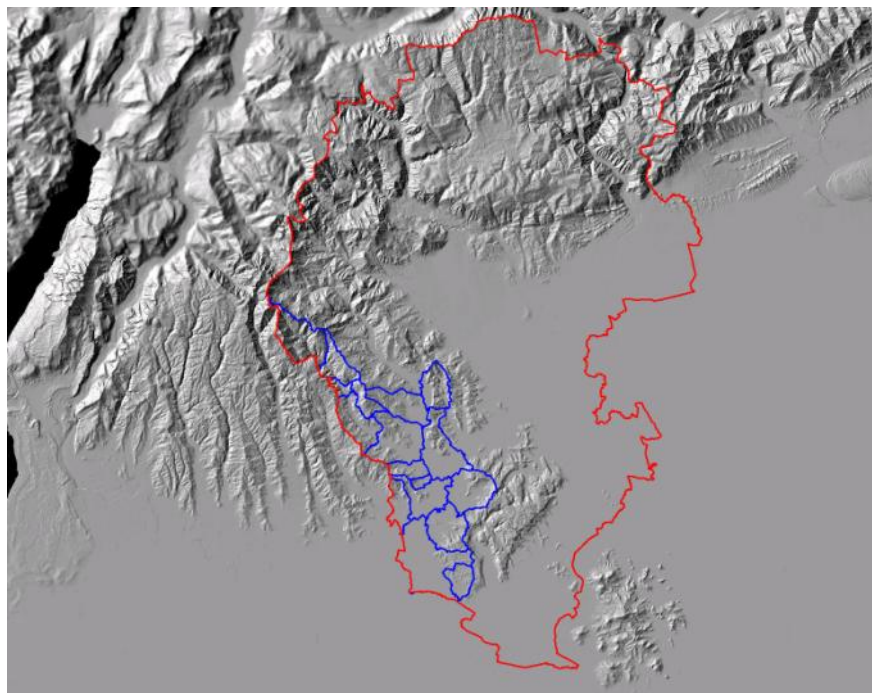


Figura 73. Inquadramento geografico dell'area di studio, in rosso è indicato il confine provinciale, in blu i confini dei comuni oggetto di studio.

Il territorio ricade all'interno di 17 comuni per una superficie totale di circa 350 kmq.

Si tratta di un'area caratterizzata da un'elevata urbanizzazione soprattutto nei fondo valle con oltre 400 siti produttivi di dimensioni medio-piccole specializzati nel settore della concia, più altri 200 siti circa legati ad attività complementari alla lavorazione della pelle.

C4.3 “Modello concettuale adottato”

Nell'area sono stati eseguiti in passato dei rilevamenti pedologici finalizzati alla realizzazione della Carta dei suoli del Veneto (ARPAV, 2005) e altri lavori di cartografia pedologica realizzati da altri autori; è stato quindi necessario uniformare le informazioni già presenti per renderle utilizzabili per il seguente lavoro. A queste informazioni si sono aggiunti i rilevamenti eseguiti appositamente per il progetto negli anni 2011-2015. Erano inoltre disponibili anche alcune informazioni raccolte per l'elaborazione della carta dei suoli della Provincia di Vicenza da parte di ARPAV.

L'approccio all'indagine si è basato sulle informazioni utili a comprendere la natura dei fattori (fattori pedogenetici) che hanno determinato la formazione dei suoli (materiale di partenza, clima, vegetazione, organismi viventi, tempo) e influenzato i processi pedogenetici. Per interpretare le dinamiche che portano alla formazione dei suoli di pianura, ci si basa su studi geomorfologici, sul telerilevamento (analisi di foto aeree e immagini satellitari), sull'analisi del microrilievo (isoipse a 1m) e sulla cartografia storica. Per la differenziazione di bacini limitrofi, risultano utili anche i dati analitici sui metalli e metalloidi realizzati per la determinazione del livello di fondo a scala regionale (ARPAV, 2011). Lo studio preliminare ha permesso di delimitare le sovraunità e unità di paesaggio, zone omogenee di territorio sulla base delle quali si ipotizzano i modelli suolo-paesaggio, ossia le relazioni tra i fattori pedogenetici e tipo di suolo presente. Sulla base delle unità di paesaggio viene organizzato il rilevamento di campagna e la successiva elaborazione dei dati.

Le aree di pianura sono state suddivise prevalentemente facendo riferimento agli ambienti deposizionali (alluvioni dell'Agno-Guà e alluvioni dell'Adige) e alla morfologia (conoidi carbonatici nelle zone a ridosso del margine collinare). Per i rilievi la suddivisione è avvenuta prevalentemente su base litologica (substrati vulcanici o carbonatici), evoluzione geostrutturale (rilievi dei Lessini appartenenti al Graben vulcanico terziario dell'Alpone-Chiampo e rilievi dei Berici) e morfologia (acclività dei versanti, forme dei rilievi).

Nel complesso nell'area sono state eseguite 736 osservazioni pedologiche totali, di cui 168 (trivellate e profili) sono state campionate. Ai fini dell'elaborazione dei dati per la valutazione del contenuto in metalli sono state anche utilizzate 34 osservazioni campionate che non ricadono direttamente all'interno dei confini dell'area di studio, ma in aree limitrofe simili per litologia.

C4.4 “Trasposizione del MC nel DB”

L'elaborazione dei dati si è basata sulla struttura informativa creata da ARPAV per la gestione di tutti i dati relativi ai suoli del Veneto e consistente in un database pedologico che raccoglie tutte le osservazioni eseguite in campo, i risultati delle analisi dei suoli e la descrizione delle unità cartografiche e tipologiche che costituiscono gli elementi descrittivi di base della cartografia regionale dei suoli. Tale database si interfaccia con un sistema informatico geografico dove le osservazioni pedologiche e le unità cartografiche sono georiferite e gestite.

La contemporanea realizzazione della carta dei suoli è stata la base per indirizzare il campionamento dei terreni finalizzato alla determinazione del contenuto in metalli (Sb, As, Be, Cd, Co, Cr, CrVI, Hg, Ni, Pb, Cu, Se, Tl, V, Zn).

L'elaborazione statistica dei dati è stata condotta inizialmente sull'intero dataset, per una prima stima dell'andamento delle concentrazioni, successivamente per ciascuna unità omogenea.

Nell'area sono state individuate le seguenti unità suddivise in aree di pianura (ambiente deposizionale dell'Agno-Guà, ambiente deposizionale dell'Adige e pianura formata dai conoidi carbonatici) e aree di collina e montagna distinte su base litologica in unità fisiografica dei basalti, dei calcari dei Berici, dei calcari dei Lessini (Calcareniti di Castegomberto), dei calcari marnosi, dei calcari duri e delle marne.

C4.5 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta

Nel dataset dei risultati analitici era presente per alcuni parametri un numero elevato di “non detect” (ND ovvero di concentrazioni inferiori al limite strumentale); in questo caso i dati sono stati trattati utilizzando il metodo della sostituzione semplice (“Simple Substitution Method”), assegnando un valore pari a metà del limite di rilevabilità. Tale sostituzione si è resa necessaria soprattutto per alcuni metalli tra cui cadmio e mercurio ed in misura minore per berillio e selenio. Per quanto riguarda invece il cromo VI e il tallio nel primo caso sono sempre stati misurati valori inferiori al limite di rilevabilità, mentre nel caso del tallio è stata misurata una concentrazione superiore al limite di rilevabilità solo in un campione. Per questi ultimi due metalli non è quindi stata eseguita alcuna elaborazione statistica.

La popolazione di dati è poi stata suddivisa tra campioni prelevati negli orizzonti superficiali e in quelli profondi ai fini di determinare i valori di fondo così come previsti dalla normativa regionale (DGRV 464/2010) e dalla ISO 19258/2005.

Il passo successivo è stata la suddivisione dei dati per unità fisiografiche-deposizionali di suolo all'interno delle quali è stata condotta l'elaborazione statistica.

Tutte le elaborazioni sono state eseguite con i programmi Statistica 8.0 e ProUCL 5.0 (EPA, 2013).

Inizialmente sono state valutate eventuali correlazioni tra i diversi metalli (correlazione di Pearson) per ciascuna unità e per i suoli superficiali e i suoli profondi; le concentrazioni dei diversi metalli nel suolo dipendono infatti dalla combinazione tra caratteristiche del materiale di partenza, caratteristiche dei suoli che ne influenzano il comportamento e fenomeni di inquinamento diffuso che possono apportare al suolo eventuali metalli da attività antropiche. La valutazione delle correlazioni era quindi utile per determinare eventuali legami tra differenti metalli in funzione del materiale di partenza.

Per ciascun raggruppamento di dati è stata verificata la normalità della distribuzione attraverso i test statistici di Kolmogorov-Smirnov, di Lilliefors e Shapiro-Wilk e, in caso negativo, è stata effettuata la trasformazione logaritmica dei dati o quella più appropriata individuata con il metodo di Box-Cox e quindi riverificata nuovamente la normalità sulle nuove distribuzioni ottenute.

Sui dati tal quali o trasformati, a seconda delle esigenze, sono stati ricercati eventuali outliers, cioè quei valori all'interno di un dataset che non sono rappresentativi dell'insieme dei dati nel suo complesso perché quantitativamente in numero ridotto e qualitativamente molto grandi o molto piccoli. Gli outlier sono stati identificati sia con metodo grafico (Box and Whisker Plot) sia con metodo statistico (Test di Rosner e di Dixon a seconda della numerosità campionaria). L'eliminazione degli outlier è stata valutata di volta in volta per singola unità fisiografica/deposizionale; la presenza degli outlier infatti può essere dovuta o a fenomeni di “inquinamento” del suolo o a cause naturali dovute alla presenza di materiali parentali diversi da quelli dell'unità deposizionale o fisiografica (esempio di osservazioni che ricadono al confine tra due diverse unità o in aree ricche di inclusioni litologiche differenti). Nel caso di fenomeni di inquinamento puntuale il dato è stato escluso, nel secondo caso è stato invece necessario attribuire nuovamente le osservazioni alle corrette unità di appartenenza.

C4.6 Risultati e gestione dei risultati

Un'analisi generale dei dati permette di concludere che i terreni presenti all'interno dell'area di studio mostrano un arricchimento diffuso di metalli tipici delle formazioni di origine vulcanica ovvero cromo, cobalto, nichel e vanadio questo sia nelle aree montuoso-collinari di origine basaltica sia nelle aree di pianura formatesi sui sedimenti dell'Agno-Guà. Anche per le aree prevalentemente su substrati calcarei è evidente la presenza di inclusioni di origine vulcanica; i terreni infatti su calcari evidenziano una presenza di minerali sia tipici degli ambienti vulcanici (cromo, cobalto, vanadio e nichel) diffusi sia di altri più caratteristici dei substrati calcarei (arsenico, berillio e cadmio).

Alcuni metalli come il piombo e lo zinco sembrano essere più influenzati da apporti antropici: solitamente si misurano risultati più elevati negli orizzonti superficiali per effetto sia di deposizioni atmosferiche sia per apporti derivanti dall'utilizzo di deiezioni zootecniche o altri prodotti utilizzati in agricoltura.

Una valutazione a parte è stata fatta per i suoli coltivati a vigneto dove i continui apporti di prodotti per la viticoltura a base di rame hanno determinato un arricchimento superficiale di tale metallo.

In Tabella XXXIX si riportano i risultati calcolati per le singole unità fisiografiche-deposizionali; a causa della limitata estensione e del numero esiguo di osservazioni non è stato calcolato un valore di fondo per le

unità “marne” e “lembi di pianura”. Per i calcari duri e la pianura dell’Adige si riportano i risultati più estesi relativi a tutta la superficie occupata da tali unità in ambito regionale.

Tabella XXXIX. Valori di fondo calcolati per i suoli dell’area del distretto conciarario; i valori evidenziati in giallo superano le CSC così come definite dalla normativa vigente.

Unità	Sb	As	Be	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	V	Zn
Agno-Guà	1,88	14,1	1,71	0,56	54,9	199	0,25	161	32	107	2,24	174	160
Basalti	1,50	13,6	2,15	0,81	79,5	295	0,25	241	49,7	109	0,46	213	178
Calcari marnosi	2,91	13,1	2,00	2,11	36,9	116	0,27	147	61,0	105	0,77	138	207
Calcari dei Berici	4,82	40,7	3,06	1,71	30,4	179	0,16	120	78,5	59,4	0,59	230	156
Calcari dei Lessini	1,76	32,2	2,50	1,70	39,0	168	0,13	138	42,1	56,6	0,74	159	138
Calcari duri	3,34	27,0	3,30	3,40	39,4	130	0,45	81	130	76	1,31	210	245
Pianura dell'Adige	1,50	40	1,6	0,99	18,9	130	0,27	110	56	92,5	0,73	78	148

C4.7 Criticità e limiti dello studio

I diversi superamenti riscontrati sul territorio indagato non spiegabili nemmeno con i valori di fondo e dovuti a fenomeni di inquinamento diffuso (es. rame nelle aree coltivate a vigneto) sono stati evidenziati e gestiti in una formale conferenza di servizi convocata dalla provincia in presenza degli amministratori dei comuni coinvolti. Per ciascun punto è stata condotta una verifica delle attività svolte in passato nell’area di prelievo del campione e, qualora fosse necessario acquisire informazioni più precise sullo stato di potenziale contaminazione, si è provveduto all’esecuzione di un campionamento areale per verificare la distribuzione delle concentrazioni.

Al termine della prima fase di verifica dei circa 22 punti evidenziati come potenziale contaminazione solo per 7 sono stati ritenuti necessari ulteriori approfondimenti di indagine.

C5. VALUTAZIONE DELLA CONTAMINAZIONE DA FONTI DIFFUSE E DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO PER I SUOLI DEL PIEMONTE

G. Fabietti (Arpa Piemonte)

C5.1 Obiettivi del lavoro

Lo studio ha avuto come obiettivo valutare, sul territorio piemontese, presenza, origine e intensità delle principali forme di contaminazione diffusa dei suoli e i valori di fondo a scala regionale dei contaminanti per i quali sono previsti valori limite dal D.Lgs. 152/06.

I risultati ottenuti da questo studio colmano una storica mancanza di dati e documentazione scientifica, relativa alla caratterizzazione e quantificazione della contaminazione dei suoli del territorio piemontese.

In particolare i dati forniti rappresentano un fondamentale supporto scientifico di riferimento per tutte le attività correlate alla valutazione della qualità del suolo e dell'ambiente in genere, alla pianificazione territoriale su ampia scala e all'applicazione delle normative che riguardano la contaminazione del suolo, quali ad esempio il D.Lgs. 152/06 ed il D.M. 10 agosto 2012 n. 161, che necessitano di informazioni base relative alla contaminazione diffusa del suolo ed ai valori di fondo a scala regionale.

C5.2 Contesto ambientale

Lo studio è stato condotto su tutto il territorio del Piemonte utilizzando i dati forniti dalla Rete di monitoraggio ambientale dei suoli, un sistema di monitoraggio dei suoli, realizzato da Arpa Piemonte per fornire dati omogenei e validati relativi ai principali contaminanti, da utilizzare come supporto scientifico di riferimento in attività correlate alla valutazione della qualità del suolo e all'applicazione delle normative che riguardano la contaminazione ambientale.

C5.3 Modello concettuale

Il monitoraggio dei suoli è stato realizzato in corrispondenza di stazioni di monitoraggio distribuite su tutto il territorio regionale, in corrispondenza dei vertici di una maglia sistematica ampliata con livelli successivi di approfondimento (9x9, 3x3 e 1.5x1.5 km) per un totale di 380 stazioni di monitoraggio.

I dati sono stati integrati con analisi di stazioni di monitoraggio rappresentative (340) realizzate in porzioni di territorio caratterizzate da problemi specifici di contaminazione diffusa del suolo e per le quali viene analizzato un set ridotto di dati.

I campioni di suolo sono stati prelevati a profondità fisse A e B in base all'uso del suolo. Per i suoli agricoli periodicamente lavorati la profondità di campionamento A corrisponde all'orizzonte arato (Ap) e B al campionamento effettuato a 20 cm dal limite inferiore di Ap. Per i suoli naturali (bosco, prato – pascolo) e/o indisturbati (incolto) il campione A corrisponde alla profondità 0-10 cm, mentre il campione B è effettuato a profondità compresa tra i 30 ed i 60 cm. Nel campionamento è stato scartato lo strato superficiale (orizzonte O) rappresentato da sostanza organica indecomposta e/o parzialmente decomposta e privo di componente minerale.

Per ogni campione sono stati analizzati contaminanti per i quali sono fissati valori limite dal D.Lgs. 152/06 per siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale:

- metalli pesanti e metalloidi (Antimonio - Sb, Arsenico - As, Berillio - Be, Cadmio - Cd, Cobalto - Co, Cromo - Cr, Mercurio - Hg, Nichel - Ni, Piombo - Pb, Rame - Cu, Selenio - Se, Stagno - Sn, Tallio - Tl, Vanadio - V e Zinco - Zn). Estrazione in acqua regia e analisi con ICP-MS (Agilent, 7500CE).
- idrocarburi policiclici aromatici (IPA - 16 composti). Estrazione attraverso ASE 200 Accelerated Solvent Extractor (Dionex, Sunnyvale, CA, USA). con diclorometano.
- diossine e furani (PCDD/DF - 17 congeneri). Estrazione attraverso ASE 200 Accelerated Solvent Extractor (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) con toluene.

- policlorobifenili (PCB - 30 congeneri). Estrazione attraverso ASE 200 Accelerated Solvent Extractor (Dionex, Sunnyvale, CA, USA) con toluene.
-
- Sono inoltre stati analizzati:
- lantanoidi o “terre rare” non normati dal D.Lgs 152/06, ma di notevole interesse per la valutazione della contaminazione diffusa del suolo: (Cerio - Ce, Disprosio - Dy, Erblio - Er, Europio - Eu, Gadolinio - Gd, Olmio - Ho, Lantanio - La, Neodimio - Nd, Praseodimio - Pr, Samario - Sm, Tallio - Tl, Ittrio - Y, e Itterbio - Yb). Estrazione in acqua regia e analisi con ICP-MS (Agilent, 7500CE).
- composti inorganici non normati dal D.Lgs. 152/06 ma necessari per l'interpretazione di numerosi fenomeni contaminazione. Estrazione in acqua regia e analisi con ICP-MS (Agilent, 7500CE).

Tramite opportune semplificazioni dei risultati ottenuti dai modelli previsionali, sono state delimitate e classificate aree omogenee di concentrazione per i singoli contaminanti.

I valori di fondo sono stati calcolati in corrispondenza delle aree omogenee seguendo gli standard internazionali stabiliti dalla normativa ISO 19258/2005 “Soil quality - Guidance on the determination of background values”.

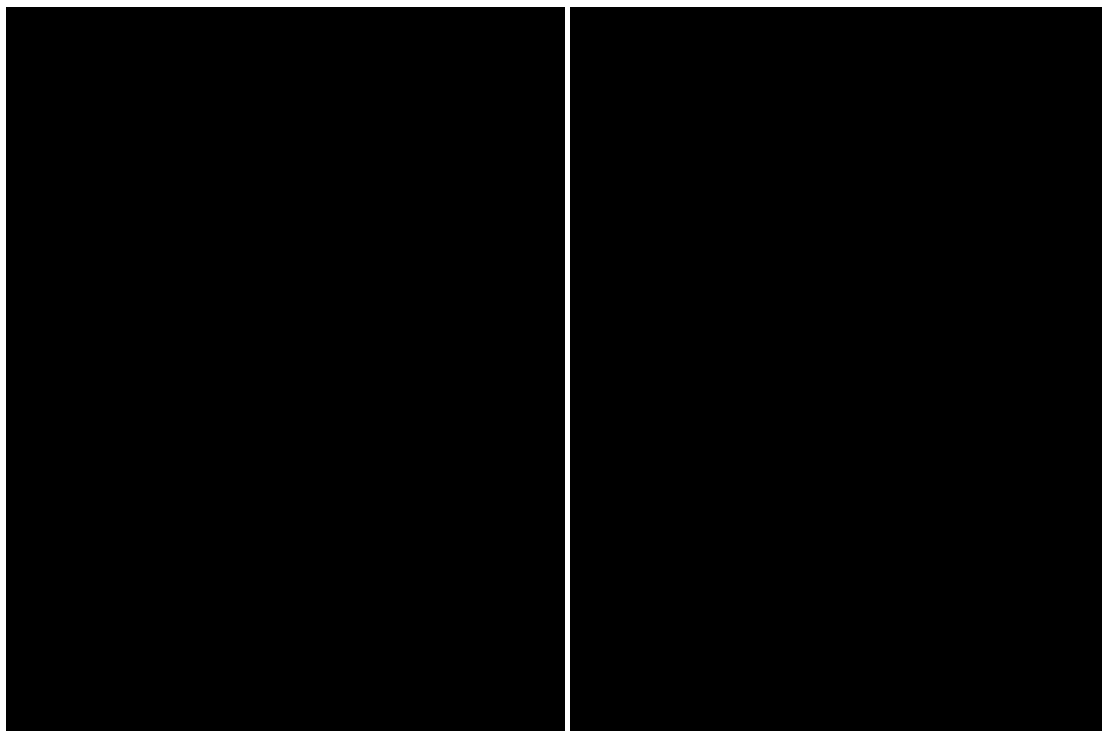


Figura 74. Ubicazione delle stazioni della Rete di monitoraggio ambientale dei suoli del Piemonte. Fonte: Arpa Piemonte - Rete di monitoraggio ambientale dei suoli (Dati aggiornati dicembre 2015).

C5.4 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta

Le determinazioni analitiche in laboratorio condotte sull'aliquota di granulometria inferiore a 2 mm. La concentrazione del campione si riferisce alla totalità dei materiali secchi della sola frazione inferiore a 2 mm senza includere la frazione di scheletro 2 cm - 2 mm.

I dati al di sotto del limite di rilevabilità dello strumento di analisi sono stati inclusi nelle elaborazioni statistiche utilizzando il metodo medium-bound (*i* dati non rilevabili assumono un valore pari a metà del limite di rilevabilità).

Non sono stati elaborati gli inquinanti per i quali la percentuale di campioni al di sotto del limite di rilevabilità è superiore al 60%.

Sono inoltre stati esclusi dalle elaborazioni i valori outliers che si discostano dalla mediana oltre 3 volte la distanza interquartile.

Al fine di evitare di includere nelle elaborazioni statistiche campioni caratterizzati da forme di inquinamento del suolo eccessive ed imputabili prevalentemente a forme di contaminazione puntuale, sono stati esclusi dalle elaborazioni i profili con indice di arricchimento superficiale superiore a 3.

Elaborazione dei dati per aree omogenee di concentrazione

Il consistente numero di campioni fornito dalla rete di monitoraggio ha permesso di ottenere, attraverso l'utilizzo di modelli predittivi geostatistici, rappresentazioni spaziali attendibili a scala regionale della concentrazione dei contaminanti analizzati.

Tramite opportune semplificazioni dei risultati ottenuti dai modelli previsionali, sono state delimitate sul territorio aree omogenee di concentrazione dei contaminanti ed aree critiche che presentano probabilità elevate (>50%) di superamento dei limiti di legge stabiliti dal D.Lgs. 152/06 per siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (Allegato 5 - Tabella 1 - colonna A).

La rappresentatività statistica delle popolazioni di dati appartenenti alle singole aree omogenee di concentrazione è stata verificata attraverso confronto tra popolazioni con test statistici (t-test per campioni indipendenti) e metodi grafici (curve della densità di distribuzione, Box plot, Curve di distribuzione cumulata di frequenza).

In corrispondenza delle aree omogenee di concentrazione individuate, sono state effettuate valutazioni relative alla presenza, origine, intensità della contaminazione diffusa, attraverso l'analisi e l'interpretazione dei parametri statistici relativi alle diverse profondità di campionamento ed il calcolo di specifici indici di arricchimento (vedi paragrafo successivo).

L'utilizzo della statistica multivariata (correlazioni di Pearson, principal component analysis, cluster analysis) ha permesso di verificare ipotesi relative all'origine prevalente (naturale o naturale-antropica) del contaminante nel suolo, attraverso l'individuazione di correlazioni statisticamente significative tra coppie e/o gruppi di contaminanti attribuibili ad origine comune.

Le aree omogenee di concentrazione di tutti i contaminanti sono state classificate in base alle probabilità crescenti di superamento del limite di legge stabiliti dal D.Lgs. 152/06 per i suoli ad uso verde pubblico, privato e residenziale (Allegato 5 - Tabella 1 - colonna A).

La presenza e l'intensità di fenomeni di contaminazione da deposizione superficiale è stata quantificata attraverso appositi indici di contaminazione, che mettono in relazione le concentrazioni del contaminante rilevate alle diverse profondità di campionamento, basandosi sull'ipotesi che i contaminanti presenti nell'atmosfera si accumulano negli orizzonti superficiali dei suoli.

Calcolo dei valori di fondo

I valori di fondo sono stati calcolati in corrispondenza delle aree omogenee seguendo gli standard internazionali stabiliti dalla normativa ISO 19258/2005 "Soil quality - Guidance on the determination of background values".

La normativa ISO 19258/2005 prevede la determinazione di due diverse tipologie di valore di fondo:

- *"contenuto di fondo di natura pedogeochimica o naturale del suolo"*: concentrazione di elementi generata dai fattori caratteristici della pedogenesi, quali ad esempio la composizione ed alterazione della roccia madre.
- *"contenuto di background o fondo naturale-antropico"*: concentrazione di un elemento riferito ad un tipo di suolo, localizzato in un'area o regione definita, che scaturisce dalla sommatoria delle concentrazioni apportate da sorgenti naturali e diffuse non naturali, quali ad esempio la deposizione atmosferica e le pratiche agronomiche.

Per i contaminanti la cui presenza nei suoli piemontesi è attribuibile in prevalenza a fonti di inquinamento puntuale o diffuso (deposizioni atmosferiche, distribuzione di fertilizzanti e pesticidi) è stato determinato il *"fondo naturale-antropico"* attraverso l'elaborazione delle concentrazioni degli orizzonti superficiali A (0-10 cm per i suoli naturali e orizzonte arato Ap per i suoli agricoli).

Per i contaminanti la cui origine nei suoli piemontesi è principalmente attribuibile al substrato litologico, è stato determinato il *"fondo naturale del suolo"* attraverso l'elaborazione delle concentrazioni degli orizzonti profondi B (20 cm al disotto del limite inferiore dell'orizzonte Ap e 30 – 60 cm per i suoli naturali).

La norma raccomanda l'utilizzo dei 10°, 25°, 50°, 75° e 90° percentili per rappresentare in maniera corretta la distribuzione delle concentrazioni.

La distribuzione dei dati che meglio approssima il campione (normale, log-normale, gamma, non parametrica) è stata valutata attraverso test statistici di Shapiro - Wilk e Anderson - Darling e metodi grafici (istogrammi di frequenza, curve cumulative di frequenza e box plot).

I valori di fondo per le aree omogenee di concentrazione sono considerati validi se rappresentati da un numero minimo di campioni stabilito prevalentemente in base alla distribuzione della popolazione.

Per popolazioni di dati con distribuzione normale è raccomandato l'utilizzo minimo di 30 campioni di suolo.

La distribuzione dei contaminanti organici ed inorganici nei suoli superficiali è risulta però nella maggior parte dei casi non normale o log-normale con asimmetria positiva a causa della presenza di forme più o meno marcate di contaminazione diffusa o dalla elevata variabilità del suolo, accentuata dal monitoraggio effettuato a grande scala di dettaglio.

In caso di distribuzione non normale dei campioni, il numero minimo è stato stimato in base al numero di campioni, (>30), sufficiente ad ottenere una curva di distribuzione di frequenza (Quantile plot, Percentile Plot) dei valori log trasformati omogenea, uniforme e continua.

Il valore di fondo dell'area omogenea di concentrazione individuata è attribuito al 95° percentile della popolazione ricostruita di dati ottenuta dopo aver rimosso gli eventuali valori anomali - *outliers*.

Gli outliers identificano campioni hot-spot che presentano concentrazioni anomale rispetto alla popolazione campionaria.

Sono individuati come outliers i valori $\geq Q3 + 1,5(Q3-Q1)$ dove Q3 è il terzo quartile (corrispondente al 75° percentile), Q1 è il primo quartile (corrispondente al 25° percentile).

Al fine di evitare di includere campioni potenzialmente contaminati nel calcolo del valore di fondo, sono inoltre esclusi dalle elaborazioni i profili con fattore di arricchimento superficiale superiore a 3.

In base a quanto raccomandato a livello internazionale e nazionale (Direttiva Quadro 2000/60/CE, ISS 04/15/04, World Health Organization etc...) i dati al disotto del limite di rilevabilità dello strumento di analisi sono stati inclusi nelle elaborazioni statistiche utilizzando il metodo medium-bound, che attribuisce ai dati non rilevabili un valore pari a metà del limite di rilevabilità ($NR=LR/2$).

C5.5 Risultati e gestione dei risultati

I risultati dei modelli previsionali geostatistici hanno permesso di individuare sul territorio piemontese per i singoli contaminanti aree omogenee e aree critiche che presentano elevate concentrazioni di metalli pesanti associate ad alte probabilità (>50%) di superamento dei limiti di legge.

I risultati relativi alla valutazione della presenza, origine ed intensità della contaminazione diffusa per aree omogenee di concentrazione, hanno permesso di individuare due principali gruppi di contaminanti.

Un primo gruppo è rappresentato da metalli pesanti e metalloidi quali Cromo, Nichel, Cobalto, Arsenico, Berillio e Vanadio (esempi in Figura 75), che presentano sul territorio piemontese aree critiche con livelli di concentrazione elevati e alte probabilità di superamento dei limiti di legge (>50%), attribuibili in prevalenza alla composizione chimica del materiale di partenza da cui il suolo ha avuto origine.

Questi contaminanti presentano aree omogenee di concentrazione di dimensioni elevate, differenze minime tra la concentrazione degli orizzonti superficiali e quelli profondi, indici di arricchimento prossimi all'unità con valori costanti all'aumentare della concentrazione e valori outliers con indici di arricchimento bassi ad indicare nel loro insieme assenza di fenomeni rilevanti di contaminazione diffusa di origine antropica.

Per questi contaminanti, le elaborazioni statistiche ed il calcolo dei valori di fondo (*contenuto di fondo naturale del suolo o di natura pedogeochimica*), sono stati effettuati utilizzando i campioni degli orizzonti B (30 - 60 cm per i suoli naturali o indisturbati e 20 cm al disotto dell'orizzonte arato Ap per i suoli agricoli).

Un secondo gruppo di contaminanti è rappresentato da metalli pesanti quali Piombo, Rame, Zinco, Stagno e Antimonio (esempi in Figura 76), che presentano sul territorio piemontese aree critiche con livelli di concentrazione elevati e alte probabilità di superamento dei limiti di legge (>50%), attribuibili in parte alla composizione chimica del materiale di partenza da cui il suolo ha avuto origine (*natura pedogeochimica*) ed in parte a fenomeni più o meno intensi di deposizione superficiale derivante da contaminazione diffusa di origine antropica.

Questi contaminanti presentano aree omogenee di concentrazione di ampie dimensioni caratterizzate da bassi livelli di concentrazione ed aree di dimensioni ridotte caratterizzate da concentrazioni più elevate, con medie e valori di fondo comunque al disotto dei limiti di legge.

In queste aree sono riscontrate differenze significative tra la concentrazione degli orizzonti superficiali e quelli profondi, indici di arricchimento superiori all'unità con valori crescenti all'aumentare della concentrazione e valori outliers con indici di arricchimento elevati ad indicare nel loro insieme presenza di fenomeni di contaminazione diffusa di origine antropica.

Per i contaminanti soggetti a fenomeni più o meno intensi di deposizione superficiale derivante da contaminazione diffusa di origine antropica, le elaborazioni statistiche ed il calcolo dei valori di fondo (*contenuto di fondo di naturale - antropico*), sono stati effettuati utilizzando i campioni degli orizzonti A (0 - 10 cm per i suoli naturali o indisturbati e orizzonte arato Ap per i suoli agricoli arati).

I risultati dello studio hanno inoltre permesso di individuare aree omogenee di concentrazione ed aree critiche per le quali i parametri statistici ed i valori di fondo calcolati non possono essere considerati statisticamente significativi, a causa del ridotto numero di campioni, dell'elevata variabilità statistica e/o della distribuzione asimmetrica, irregolare e discontinua dei campioni.

Per queste aree è auspicabile un infittimento dei campionamenti su maglia sistematica, dimensionato in base ai risultati delle mappe di previsione dell'errore standard che hanno individuato zone differenziate per qualità di predizione ed aree sottocampionate.

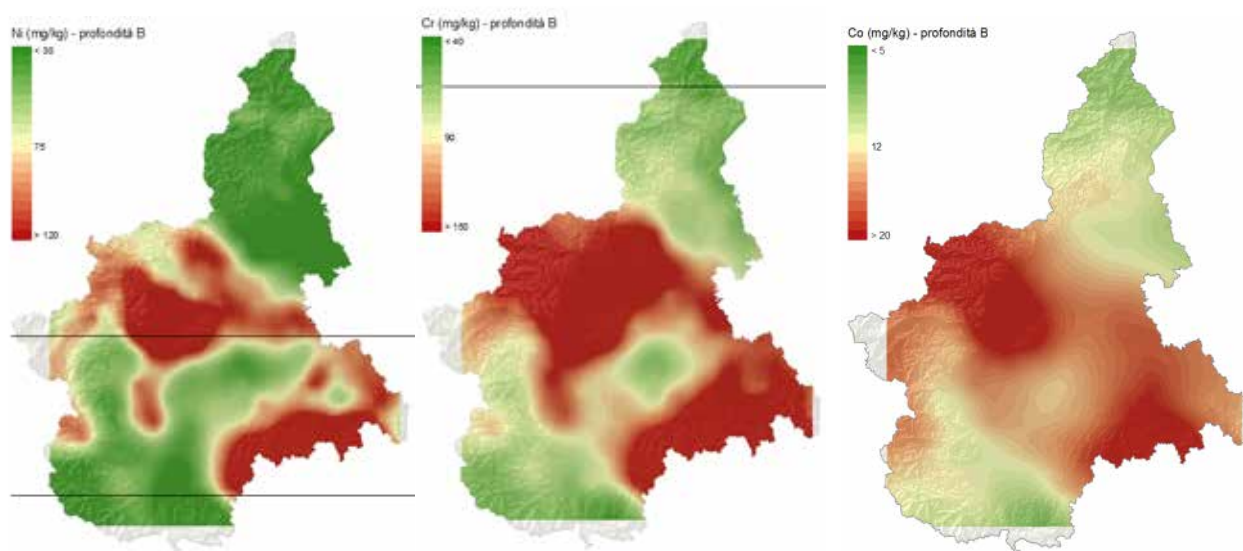


Figura 75 - Spazializzazione della concentrazione di Cromo (Cr), Nichel (Ni) e Cobalto (Co) nei suoli del territorio piemontese, con aree critiche (rosso) attribuibili in prevalenza alla composizione chimica del substrato geologico. Fonte: Arpa Piemonte - Rete di monitoraggio ambientale dei suoli (Dati aggiornati – dicembre 2015).

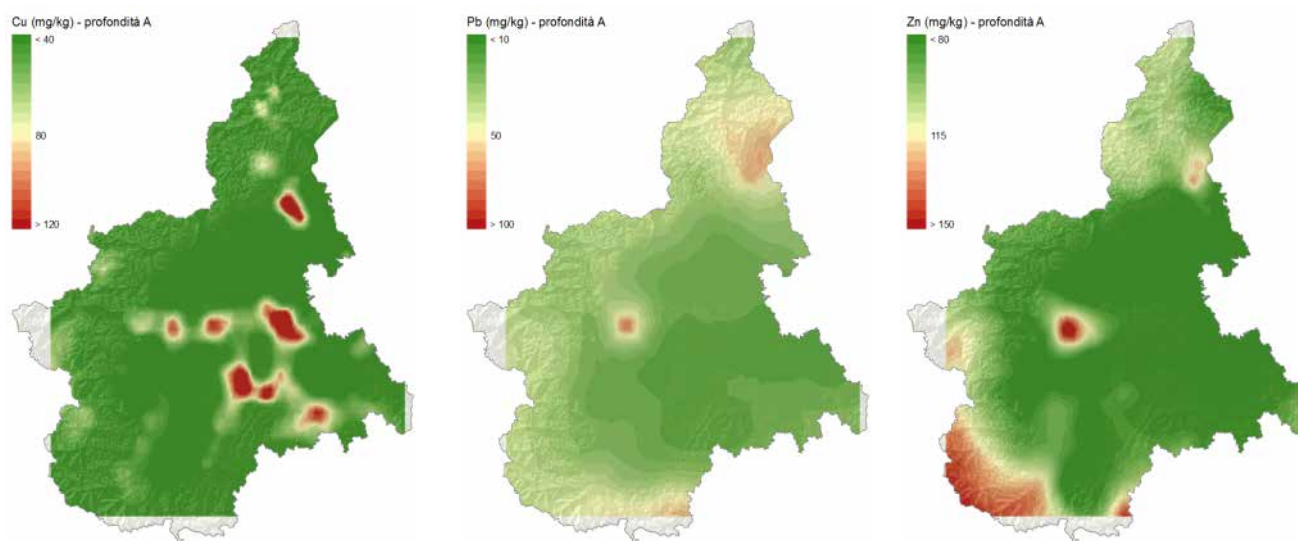


Figura 76- Spazializzazione della concentrazione di Rame (Cu), Piombo (Pb) e Zinco (Zn) nei suoli del territorio piemontese, con aree critiche (rosso) attribuibili a fenomeni più o meno intensi di deposizione superficiale derivante da contaminazione diffusa. Fonte: Arpa Piemonte - Rete di monitoraggio ambientale dei suoli (Dati aggiornati – dicembre 2015).

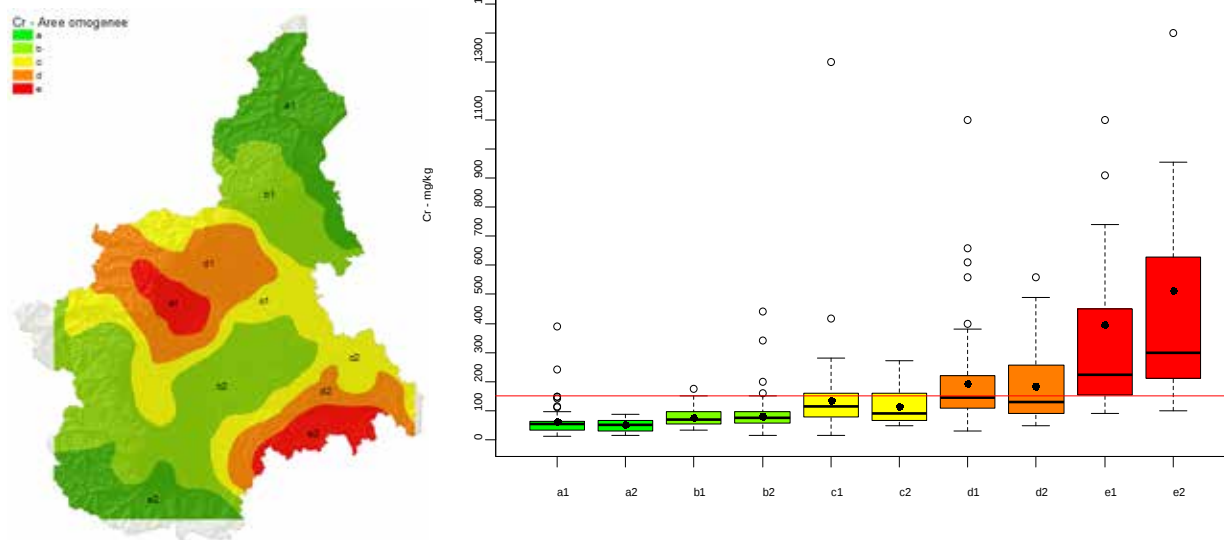


Figura 77- Box plot⁽¹⁾ della concentrazione di Cromo (Cr) in mg/kg nei suoli ⁽²⁾ del territorio piemontese per aree omogenee di concentrazione e confronto con i limiti di legge (150 mg/kg) ⁽³⁾ (linea orizzontale rossa).

⁽¹⁾rettangolo = distanza interquartile ($IQR=Q3-Q1$), linea orizzontale = mediana, pallino = valore outlier ($>Q3+1,5*IQR$), linee verticali tratteggiate = range di valori con esclusione degli outliers. ⁽²⁾ Elaborazione dei campioni di suolo B (30 - 60 cm per i suoli naturali o indisturbati e 20 cm al disotto dell'orizzonte arato Ap per i suoli agricoli) ⁽³⁾ Limiti di legge stabiliti D.Lgs. 152/06 per siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale. Fonte: Arpa Piemonte - Rete di monitoraggio ambientale dei suoli (Dati aggiornati – dicembre 2015).

Tabella XL. Statistica descrittiva, percentili, valori di fondo ⁽¹⁾, confronto con i limiti di legge (150 mg/kg) ⁽²⁾ e conteggio di campioni analizzati del Cromo (Cr) nei suoli ⁽³⁾ del territorio piemontese per aree omogenee di concentrazione.

Aree omogenee		Cr_a1	Cr_a2	Cr_b1	Cr_b2	Cr_c1	Cr_c2	Cr_d1	Cr_d2	Cr_e1	Cr_e2
Media	mg/kg	61	49	76	81	137	113	191	183	397	515
Mediana	mg/kg	52	49	69	75	113	90	145	130	222	300
Dev. St	mg/kg	54	22	32	50	139	58	152	136	400	494
CV	-	0,9	0,4	0,4	0,6	1,0	0,5	0,8	0,7	1,0	1,0
Min	mg/kg	11	14	33	13	15	49	29	49	91	100
Max	mg/kg	390	86	174	440	1300	270	1100	560	1800	1700
25° percentile (Q1)	mg/kg	34	29	53	56	77	66	107	93	155	217
50° percentile	mg/kg	52	49	69	75	113	90	145	130	222	300
75° percentile (Q3)	mg/kg	64	65	95	95	160	160	220	253	440	573
90° percentile	mg/kg	97	81	126	120	210	197	310	363	859	1267
95° percentile	mg/kg	143	82	137	141	237	219	396	466	1072	1505
Soglia outliers ⁽⁵⁾	mg/kg	108	118	156	153	284	301	390	491	868	1107
Numero outliers	n	7	0	1	4	2	0	5	1	3	2
Valore di fondo ⁽¹⁾	mg/kg	72	81	100	115	209	197	271	334 ⁽⁴⁾	470 ⁽⁴⁾	607 ⁽⁴⁾
Campioni	n	70	41	59	139	90	44	85	28	24	14
> Limite di legge ⁽²⁾	n	2	0	1	4	26	12	40	10	19	12
	%	3	0	2	3	29	27	47	36	79	86

(1) Valore di fondo-naturale calcolato secondo la normativa ISO 19258/2005, corrisponde al 95° percentile della popolazione ricostruita di dati ottenuta dopo aver rimosso gli eventuali valori anomali (outliers). Valori calcolati a grande denominatore di scala; non possono essere considerati sostitutivi dei valori di fondo sito-specifici citati dall'art. 240 del D.Lgs. 152/06. (2) Limiti di legge D.Lgs. 152/06 per siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale. (3) Elaborazione dei campioni di suolo B (30 - 60 cm per i suoli naturali o indisturbati e 20 cm al disotto dell'orizzonte arato Ap per i suoli agricoli). ⁽⁴⁾Numero di dati insufficiente per una corretta definizione dei valori di fondo. Occorre un ulteriore infittimento dei campionamenti. ⁽⁵⁾ = $Q3 + 1,5 \cdot IQR$, $IQR = Q3 - Q1$.

Fonte: Arpa Piemonte - Rete di monitoraggio ambientale dei suoli (Dati aggiornati - dicembre 2015).

C5.6 Criticità e limiti dello studio

Le elaborazioni statistiche fornite dalla rete di monitoraggio per aree omogenee di concentrazione a scala regionale, rappresentano una fondamentale base conoscitiva scientifica di riferimento per attività correlate alla valutazione della qualità del suolo e dell'ambiente, alla pianificazione territoriale su ampia scala ed all'applicazione delle normative che riguardano la contaminazione del suolo. E' però di fondamentale importanza rilevare che i parametri statistici forniti ed i valori di fondo, essendo elaborati a grande denominatore di scala e con un numero di campioni ridotto in relazione alla eterogeneità delle unità geologiche pedogenizzate, verosimilmente non sono attendibili a livello locale e/o comunale.

Per l'utilizzo e l'interpretazione dei dati è opportuno specificare che:

- I parametri statistici ed i valori di fondo forniti per area omogenea di concentrazione possono essere utilizzati come riferimento esclusivamente per lo strato superficiale interessato da processi chimici, fisici e biologici della pedogenesi e per una profondità coerente con le profondità di campionamento utilizzate nel presente studio;
- Le determinazioni analitiche in laboratorio condotte sull'aliquota di granulometria inferiore a 2 mm;
- La concentrazione fornita dalle elaborazioni si riferisce alla totalità dei materiali secchi della sola frazione inferiore a 2 mm, senza includere la frazione di scheletro 2 cm - 2 mm. I dati forniti dalla rete di monitoraggio non sono pertanto direttamente confrontabili con valori di concentrazione relativi a campioni riferiti alla totalità dei materiali secchi (comprensiva dello scheletro frazione 2 cm - 2 mm in base alle modalità previste dal D.Lgs. 152/06);
- I parametri statistici dall'area omogenea di concentrazione ricadente nella zona di interesse devono essere interpretati esclusivamente in termini probabilistici;
- Le rappresentazioni geostatistiche per aree omogenee di concentrazione dei singoli contaminanti sono da interpretare ad una scala di dettaglio indicativa pari a 1:250.000.

- Le concentrazioni dei contaminanti derivate da una o più stazioni di monitoraggio non possono essere considerate rappresentative del livello di contaminazione locale;
- L'ottenimento di parametri statistici rappresentativi a scala di dettaglio comunale e/o locale è vincolato ad un ulteriore approfondimento con monitoraggio di maggiore dettaglio;
- Nelle aree critiche con elevate concentrazioni attribuibili in prevalenza *“a caratteristiche naturali del terreno”* con situazioni di potenziale o conclamato impatto, l'utilizzo di parametri statistici e valori di fondo forniti dalla Rete di Monitoraggio ambientale è vincolato ad un ulteriore approfondimento delle informazioni tramite:
 - fornitura di informazioni di supporto alle ipotesi (geografiche, geologiche, pedologiche, storiche, fonti di pressione ambientale etc...)
 - monitoraggio di maggiore dettaglio (es attraverso elaborazione di modello concettuale)
 - eventuale speciazione dei metalli per meglio comprendere comportamento (tossicità, biodisponibilità, solubilità, reattività) ed origine dell'elemento considerato.
- L'eventuale incongruenza della concentrazione del singolo dato rispetto a quella stimata può essere attribuito, oltre che alla scala di rappresentazione, alla bassa rappresentatività del punto rispetto alla popolazione di dati individuata all'interno dell'area omogenea.

Utilizzo dei valori di fondo della rete nell'applicazione delle normative ambientali

Nell'ambito delle indagini preliminari sito specifiche richieste dalla normativa riguardante la contaminazione dei suoli, i valori di fondo forniti dalla rete di monitoraggio sono da utilizzare esclusivamente come riferimento conoscitivo scientifico di base e non possono in nessun modo sostituire i valori di fondo sito-specifici citati dall'art. 240 del D.Lgs. 152/06.

Per quanto riguarda l'applicazione della normativa concernente le terre e rocce da scavo, l'allegato 4 del D.M. 10 agosto 2012 n. 161 cita: *“Qualora si rilevi il superamento di uno o più limiti di cui alle colonne A e B Tabella 1 allegato 5, al Titolo V parte IV del D.Lgs.152/2006 e s.m.i., è fatta salva la possibilità del proponente di dimostrare, anche avvalendosi di analisi e studi pregressi già valutati dagli Enti, che tali superamenti sono dovuti a caratteristiche naturali del terreno o da fenomeni naturali e che di conseguenza le concentrazioni misurate sono relative a valori di fondo naturale”*.

Per il territorio piemontese il riferimento ad *“analisi e studi pregressi realizzati già valutati dagli Enti”*, può essere effettuato in prima battuta tramite confronto con i risultati della Rete di monitoraggio ambientale dei suoli.

I risultati della rete dimostrano la presenza sul territorio piemontese di aree critiche caratterizzate da probabilità elevate di superamento dei limiti di legge (D.Lgs. 152/06 - Allegato 5 - Tabella 1 - colonna A) attribuibili in prevalenza *“a caratteristiche naturali del terreno”* per: Cromo (Cr), Nichel (Ni), Cobalto (Co), Arsenico (As) e Vanadio (V).

E' opportuno specificare che l'utilizzo dei parametri di riferimento forniti dalla rete di monitoraggio per dimostrare che i superamenti dei limiti di legge riscontrati sono principalmente attribuibili a caratteristiche naturali del terreno, può essere effettuata esclusivamente per siti che ricadono nelle aree critiche contrassegnate con le lettere “d” e/o “e”, caratterizzate da alte probabilità (>50%) di superamento dei limiti di legge.

Le ipotesi relative alla prevalente origine naturale sono relative all'analisi di una popolazione di dati statisticamente significativa a grande scala di dettaglio. Nelle aree critiche non è quindi possibile escludere a priori la presenza di casi di superamento dei limiti di legge e/o valori di fondo proposti, riconducibili a contaminazione puntuale di origine antropica come del resto non è possibile escludere localmente la presenza di valori superiori al fondo determinato in termini probabilistici dovuto a cause naturali.

Occorre inoltre considerare che le elevate concentrazioni riscontrate nelle aree critiche, caratterizzate da concentrazioni medie e valori di fondo molto elevati, possono “mascherare” forme di contaminazione da deposizione superficiale anche di intensità rilevante.

Per i motivi sopra elencati, l'ottenimento di dati rappresentativi a scala di dettaglio comunale e/o locale, è sempre vincolato ad un ulteriore approfondimento con caratterizzazione di maggiore dettaglio ed eventuale speciazione dei metalli per meglio comprendere l'origine dell'elemento considerato.

Per l'interpretazione ed il confronto con i parametri statistici forniti dalla rete di monitoraggio per aree omogenee di concentrazione è opportuno considerare alcuni aspetti di fondamentale importanza:

- I parametri statistici ed i valori di fondo forniti per area omogenea di concentrazione possono essere utilizzati come riferimento esclusivamente per lo strato superficiale interessato da processi chimici, fisici e biologici della pedogenesi, per una profondità coerente con le profondità di campionamento utilizzate nel presente studio (cfr. capitolo sul campionamento dei suoli pagg. 9 – 10)..
- Le determinazioni analitiche in laboratorio sono condotte sull'aliquota di granulometria inferiore a 2 mm. La concentrazione del campione si riferisce alla totalità dei materiali secchi della sola frazione inferiore a 2 mm senza includere la frazione di scheletro 2 cm - 2 mm. I dati forniti dalla rete di monitoraggio non sono pertanto direttamente confrontabili con valori di concentrazione relativi a campioni riferiti alla totalità dei materiali secchi (comprensiva dello scheletro frazione 2 cm - 2 mm in base alle modalità previste dal D.M. 161/12).

C6. DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO DI CROMO, NICHEL E COBALTO NEL SITO DI INTERESSE NAZIONALE BASSE DI STURA

C. Manzo, S. Buratto, S. Pardu (Arpa Piemonte)

C6.1 Obiettivi del lavoro

Le indagini di caratterizzazione condotte sull'intero sito di interesse nazionale Basse di Stura hanno evidenziato diffusi superamenti delle concentrazioni limite di alcuni metalli per la destinazione d'uso residenziale, in particolare cromo, nichel e cobalto, per i quali studi pregressi e numerose fonti bibliografiche relative alle caratteristiche geologiche dell'area torinese suggeriscono una potenziale origine naturale. L'obiettivo principale dello studio è individuare le concentrazioni caratteristiche del fondo naturale del Sito, in modo da accertare se i valori riscontrati possano essere attribuiti ad un'origine naturale ovvero alla presenza di sorgenti puntuali interne all'area.

C6.2 Contesto ambientale

Il sito Basse di Stura ricade all'interno della conoide del torrente Stura di Lanzo, costituita da depositi di origine fluviale e fluvioglaciale di età quaternaria (depositi pleistocenici, recenti e attuali, vedi carta geologica foglio n. 56 – Torino - SGI 1969). Al di sotto dei depositi quaternari continentali sono presenti i depositi transizionali e marini pliocenici (depositi in facies villafranchiana ed in facies astiana) caratterizzati da litotipi sabbiosi, argillosi e marnosi, la cui successione stratigrafica tipo è riscontrabile nel pozzo posto all'interno dell'area di pertinenza della discarica AMIAT (profondità 120 m), ubicata in sinistra idrografica dello Stura in adiacenza all'area in oggetto, oltre che nel pozzo Fenice (profondo 180 m), posto all'interno dell'omonima proprietà.

I suoli ed i depositi sedimentari presenti nel SIN Basse di Stura sono rappresentativi del substrato litologico affiorante nel bacino idrografico del torrente Stura di Lanzo. Quest'ultimo, di superficie pari a 836 km², è articolato in tre sottobacini principali sub paralleli all'asse ovest-est: la Val Grande, la Val d'Ala e la Valle di Viù.

Le Valli di Lanzo presentano una comune costituzione geologica, in quanto rientrano nella zona delle cosiddette "pietre verdi", rocce ofiolitiche principalmente derivanti da metamorfismo delle rocce che costituivano il fondo oceanico dell'antico bacino ligure-piemontese.

In generale tali elementi si trovano fortemente arricchiti nei minerali ultramafici e nei loro derivati metamorfici: le peridotiti, da cui derivano per metamorfismo le serpentiniti, sono costituite principalmente da olivina e pirosseni, a cui possono essere associati alti tenori in Cr, Ni e Co per vicarianza con Fe e Mn a causa delle similitudini di carica e raggio atomico.

Per quanto riguarda i depositi clastici rappresentativi del sito Basse di Stura, si evidenzia un elevato tenore in Cr, Ni e Co soprattutto in corrispondenza dei depositi fluvio-glaciali quaternari.

Effettuando un confronto tra campioni prelevati in corrispondenza dei depositi fluvioglaciali e campioni prelevati nei sottostanti complessi Villafranchiano ed Astiano, emerge infatti una differenza piuttosto evidente nelle distribuzioni di tali elementi all'interno delle due formazioni (Figura 78).

Non emergono invece differenze sostanziali ad un confronto effettuato tra ghiaie sabbiose e terreni a tessitura fine, senza distinzione tra formazioni o complessi di appartenenza, indicazione questa che suggerisce come le distribuzioni di tali metalli dipendano in generale dall'ambiente di sedimentazione piuttosto che dalla composizione granulometrica.

C6.3 Modello concettuale adottato

Lo studio dei valori di fondo è stato effettuato in riferimento al "Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale" del giugno 2006, redatto dall'Agenzia Nazionale per la Protezione dell'Ambiente (ISPRA) ed Istituto Superiore di Sanità. Le elaborazioni statistiche sono state effettuate con l'ausilio del software ProUCL 4.00.04, (USEPA), che implementa funzionalità specifiche finalizzate allo studio dei siti contaminati.

Secondo il sopracitato protocollo operativo, ai fini della corretta determinazione dei valori di fondo, sono necessarie diverse fasi di studio successive, di seguito brevemente richiamate:

- definizione di un modello concettuale geologico-stratigrafico
- individuazione di aree rappresentative, con caratteristiche omogenee su cui effettuare campionamenti dei terreni per la costituzione del set di dati
- definizione dei punti di prelievo, ed in particolare di una strategia mirata all'individuazione di aree su cui non insistono sorgenti di contaminazione antropica
- determinazioni analitiche, siano esse mirate allo studio del fondo naturale e/o ottenute con dati pregressi, previa verifica dell'adeguatezza degli stessi
- analisi preliminare del set di dati ricavato (identificazione e trattamento di *outliers* e *non detect*)
- definizione della distribuzione che meglio approssima il campione di dati, al fine di definire i descrittori statistici più appropriati per stimare il valore di fondo, anche con l'aiuto di rappresentazioni grafiche (istogrammi, box plot, curve cumulative di frequenza)
- determinazione del valore di fondo in corrispondenza del 95° percentile.

Di fatto il set di dati su cui sono stati applicati i descrittori statistici per il calcolo dei valori di fondo è stato selezionato tenendo in considerazione tutti i punti elencati nel modello concettuale, adeguando l'impostazione metodologica al contesto del sito.

In particolare, a differenza di quanto previsto nel protocollo operativo (campioni provenienti da zone geologicamente e geomorfologicamente confrontabili con l'area oggetto di indagine e non interessate da alcuna sorgente puntuale) è stata considerata la porzione di dati relativa alla caratterizzazione del sito, verosimilmente non affetta da contaminazioni di origine antropica. Tale scelta si è resa necessaria in quanto, come è noto, il sito Basse di Stura è inserito in un contesto territoriale a forte urbanizzazione ed industrializzazione, che non ha consentito di individuare aree esterne idonee.

Inoltre, per l'individuazione del valore di fondo è stato utilizzato il 95° percentile della popolazione statistica, stimato secondo le regole inferenziali, anziché il 95° percentile del set di misure, come proposto dal protocollo operativo APAT. Precisamente si è considerato il calcolo del valore UTL95%-95% (stima cautelativa del 95° percentile della popolazione) in funzione della miglior distribuzione adattata ai dati di misura (Normale, Gamma, Log-normale), ottenuto con il software ProUCL v. 4.00.04. Come verifica della stabilità dei valori calcolati, è stato considerato anche il metodo non parametrico BCA Bootstrap 95%, anch'esso implementato dal software ProUCL 4.00.04.

Al fine di ottenere un set adeguato per lo studio del fondo naturale dell'area sono stati dapprima selezionati i campioni prelevati in corrispondenza dei terreni naturali fluvioglaciali, non rimaneggiati, avendo quindi cura di escludere :

- i campioni prelevati all'interno del materiale di riporto o dei rifiuti
- i campioni prelevati nel primo metro da piano campagna.

La scelta di escludere anche i campioni del primo metro è stata dettata dall'esigenza di evitare i possibili effetti dovuti alla ricaduta atmosferica diretta o riconducibili alle pratiche agricole effettuate in alcune porzioni del sito.

Sul set di dati iniziale così ottenuto sono state effettuate selezioni successive per confronti tra sottoinsiemi di dati, in relazione al modello concettuale del sito.

Al fine di ottenere un set adeguato per lo studio del fondo naturale dell'area sono stati dapprima selezionati i campioni prelevati in corrispondenza dei terreni naturali fluvioglaciali, non rimaneggiati, avendo quindi cura di escludere :

- i campioni prelevati all'interno del materiale di riporto o dei rifiuti
- i campioni prelevati nel primo metro da piano campagna.

La scelta di escludere anche i campioni del primo metro è stata dettata dall'esigenza di evitare i possibili effetti dovuti alla ricaduta atmosferica diretta o riconducibili alle pratiche agricole effettuate in alcune porzioni del sito.

C6.4 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta

Poiché il SIN Basse di Stura è stato oggetto di un notevole sfruttamento a partire dall'inizio secolo scorso, la superficie che può considerarsi priva di impatto antropico (aree verdi o a vocazione agricola) è limitata rispetto alla superficie totale dell'area (Figura 79). Per tale motivo è stata valutata la possibilità di includere nel set rappresentativo anche i campioni prelevati in terreni naturali posti al di sotto di terreni rimaneggiati e/o caratterizzati dalla presenza di rifiuti (di seguito identificati come "aree con riporti").

Come primo passo si è proceduto al confronto tra il sottoinsieme comprendente i campioni prelevati in corrispondenza delle aree agricole o prive di interramenti di qualsiasi genere, in cui risultano virtualmente assenti potenziali fonti primarie o secondarie di contaminazione (di seguito "aree prive di riporti") ed il sottoinsieme "aree con riporti".

I box plot evidenziano che i set "aree con riporti" sono caratterizzati da una coda "destra" molto allungata che comporta l'individuazione di molti valori potenzialmente anomali, verosimilmente riconducibili ad un possibile impatto derivante dalla presenza di materiali contaminanti all'interno dei riporti (Figura 3). Tale aspetto è particolarmente evidente nei grafici Q-Q plot (nella parte destra della figura) in cui la serie "aree con riporti" (in colore verde) tende a sovrastare la serie 'aree prive di riporti' (in azzurro) in modo tanto più netto quanto più ci si approssima ai valori elevati. La presenza di tali code determinano una elevata asimmetria, non compatibile con distribuzioni asimmetriche di tipo gamma o lognormale.

Le aree prive di riporti costituiscono solo una porzione ristretta del SIN: l'utilizzo di un set di dati ristretto a tali aree, in caso di marcata variabilità spaziale di origine naturale delle concentrazioni di cromo, nichel e cobalto, potrebbe quindi determinare un fenomeno di "distorsione" dei dati.

Per verificare se il set di dati prescelto sia effettivamente rappresentativo dell'intero sito, è stata elaborata la mappa di Figura 2-II: nella stessa vengono riportate le concentrazioni di cromo in corrispondenza dei depositi fluvio-glaciali (sia al di sotto dei materiali di riporto sia nelle zone che ne sono prive). In particolare vengono rappresentate le medie pesate sulla verticale di indagine, secondo la relazione:

$$\bar{c} = \frac{\sum_{i=1}^n l_i \cdot c_i}{\sum_{i=1}^n l_i}$$

In cui l_i e c_i rappresentano gli spessori e le concentrazioni degli i -esimi intervalli di campionamento.

Esaminando la figura è possibile notare una certa eterogeneità dei valori di concentrazione all'interno del sito. Si notino, ad esempio, le concentrazioni di cromo del settore est (aree Arlotto e Rockwood) mediamente inferiori a quelle della parte nord-occidentale del SIN (Bertola, Pilone, Sintexcal, Bechis, Edilstura).

Non è da escludere, in taluni casi, che differenze tra diversi settori possano essere attribuite a scostamenti sistematici tra i risultati analitici dei differenti laboratori che hanno operato nelle diverse sub-aree (si vedano in proposito le relazioni di validazione ARPA delle attività di caratterizzazione delle diverse proprietà ricadenti all'interno del SIN), ovvero alle diverse tipologie di sorgenti contaminanti presenti.

I dati di concentrazione non appaiono tuttavia strutturati in senso spaziale, per cui si ritiene valida, per la stima dei valori di fondo, la scelta del set relativo alle aree prive di riporto.

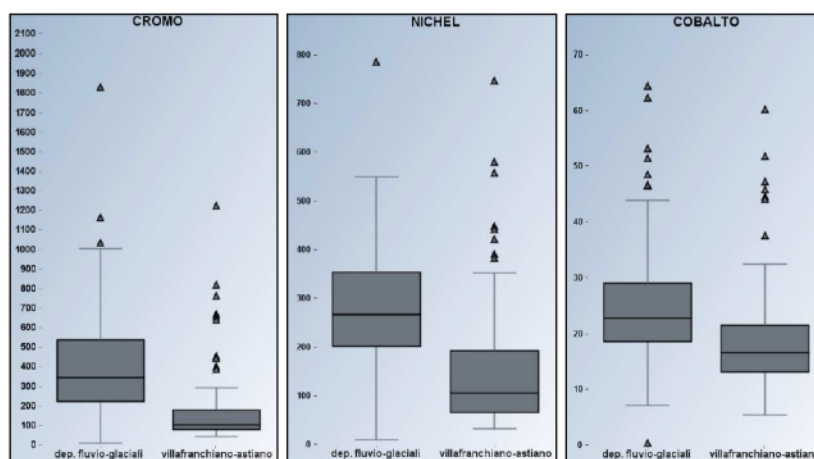


Figura 78 - Confronto tra le concentrazioni relative ai differenti complessi sedimentari.

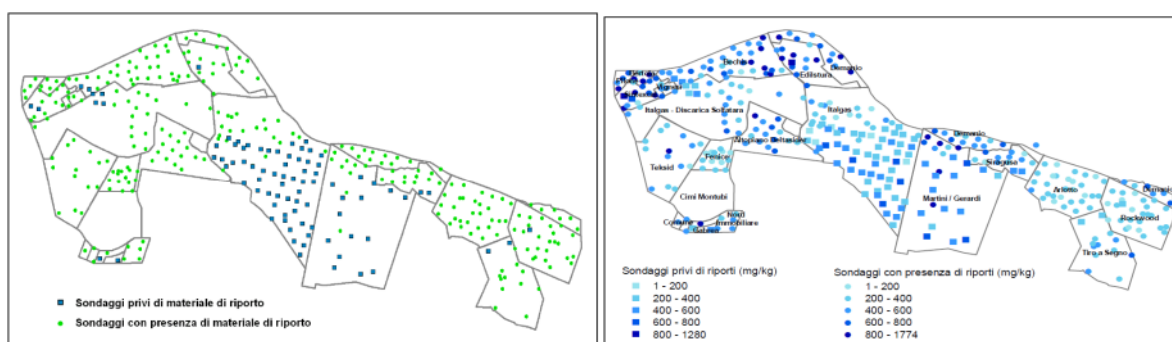


Figura 79. Ubicazione dei sondaggi relativi ai set 'aree prive di riporti' (in azzurro), ed 'aree con riporti' (verde).II - Rappresentazione delle concentrazioni medie per sondaggio di cromo nei depositi fluvio-glaciali

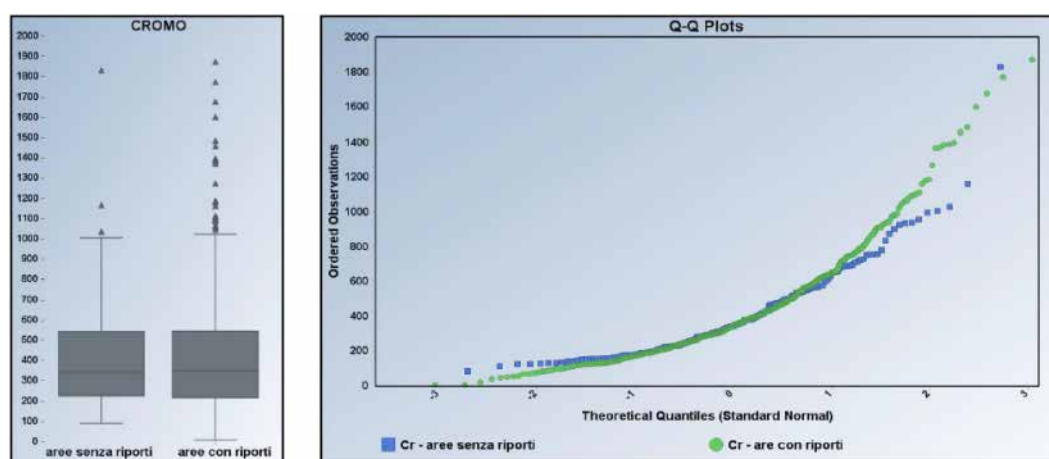


Figura 80 - Confronti tra set "aree prive di riporti" e set "aree con riporti" (box plot e Q-Q plot dei due set).

C6.5 Risultati e Gestione dei risultati

Cromo

Per tale parametro i dati seguono approssimativamente una distribuzione di tipo gamma (livello di significatività 0.05). L'unico dato potenzialmente anomalo che supera anche la soglia di anomalia statistica è il valore di concentrazione massimo del set rappresentativo pari a 1830.6 mg/kg. Per tale ragione viene escluso dai calcoli successivi. In figura 6 vengono riportati il box plot del set comprensivo del valore anomalo individuato ed il Q-Q plot gamma del set rappresentativo del cromo, privo del valore anomalo.

Il valore di fondo viene stimato con l'indicatore UTL-95% attraverso i metodi implementati dal programma ProUCL 4.00.04 per la distribuzione gamma e con il metodo non parametrico BCA Bootstrap 95%. Le stime si aggirano intorno ai 900 mg/kg, come riportato nella tabella che segue.

Nichel

Il set di misure del nichel è compatibile con una distribuzione di tipo gamma (livello di significatività di 0.05). Nessun dato supera la soglia dei valori anomali pari a 809.7 mg/kg, di conseguenza l'intero set rappresentativo viene utilizzato per la stima del valore di fondo. In figura 6 vengono riportati il box plot ed il grafico Q-Q plot relativo alla distribuzione gamma del set rappresentativo.

I valori delle stime, riportati nella tabella a fondo pagina, individuano un valore di fondo intorno alla concentrazione di 500 mg/kg.

Metodo di calcolo:	Stima valore di fondo
95% WH Approx. Gamma UTL with 95% Coverage	497.9 mg/kg
95% HW Approx. Gamma UTL with 95% Coverage	503.0 mg/kg
95% BCA Bootstrap UTL with 95% Coverage	481.6 mg/kg

Cobalto

Il set di misure del cobalto è compatibile con la distribuzione gamma (significatività pari a 0.05). I dati potenzialmente anomali sono sei, ma solo due di essi superano la soglia di anomalia statistica e precisamente i valori 64.4 e 62.3 mg/kg. Quest'ultimo si riferisce al medesimo campione, prelevato in area Sintexcal, da cui proviene il dato anomalo rilevato per il parametro cromo.

Il calcolo dell'UTL 95% è stato quindi effettuato escludendo tali dati (vedi box plot di fig. 10), con i metodi parametrici per la distribuzione gamma e il metodo non parametrico BCA Bootstrap 95%. In figura 6 viene inoltre riportato il Q-Q plot gamma del set rappresentativo, privo dei due valori anomali individuati.

Nella tabella che segue sono riportati i valori di fondo calcolati, che si attestano attorno a 43 mg/kg.

Metodo:	Stima valore di fondo
95% WH Approx. Gamma UTL with 95% Coverage	42.0 mg/kg
95% HW Approx. Gamma UTL with 95% Coverage	42.43 mg/kg
95% BCA Bootstrap UTL with 95% Coverage	43.37 mg/kg

C6.6 Criticità e limiti dello studio

Per il calcolo dei valori di fondo di cromo, nichel e cobalto è stato utilizzato un procedimento in grado di selezionare, all'interno dell'insieme dei dati analitici ottenuti nell'ambito della caratterizzazione del sito di interesse nazionale, un set quanto più possibile rappresentativo delle condizioni naturali, in coerenza con il modello concettuale del sito. Tale set comprende quei dati che si riferiscono a campioni prelevati nei depositi fluvio-glaciali quaternari, dai sondaggi effettuati in aree prive di interramenti di qualsiasi natura. Al fine di limitare quanto più possibile eventuali influenze dovute alle pratiche agricole o alla contaminazione da ricaduta atmosferica, dal set di dati sono stati anche esclusi i campioni prelevati nel primo metro.

Anche a seguito di tali selezioni il set rappresentativo rimane piuttosto ampio, comprendendo 188 dati.

I valori di fondo, essendo stati stimati utilizzando il 95° percentile della popolazione statistica, non sono da considerarsi univoci, ma piuttosto come livelli di attenzione, al superamento dei quali sono opportuni ulteriori approfondimenti di indagine, sia da un punto di vista quantitativo che qualitativo.

C7. CARATTERIZZAZIONE DEI SITI MINERARI DISMESSI DELLA VALLE ANZASCA DEFINIZIONE DEL VALORE DI FONDO NATURALE RELATIVAMENTE AL PARAMETRO ARSENICO

C. Ariotti, P. Rossanigo (Arpa Piemonte)

C7.1 Obiettivi del lavoro

La Caratterizzazione dei siti minerari dismessi della Valle Anzasca, ove in passato si estraeva oro da rocce ricche in arsenopirite, aveva interessato tre aree (Campioli, Pestarena e Crocette), individuate in base alla presenza di:

- edifici sede delle lavorazioni;
- colorazione superficiale dei terreni.

Alti livelli di Arsenico (superiori alle CSC D.Lgs 152/06) erano stati rilevati nella maggior parte dei campioni, compresi quelli in corrispondenza di materiale privo di evidenze visive di contaminazione ed in particolare dello sterile derivante dalle operazioni di vagliatura.

Sebbene si ritenesse che i materiali contaminati provenienti dalle lavorazioni non fossero stati trasportati nelle circostanti aree di attività mineraria, risultava di fondamentale importanza definire le concentrazioni di fondo naturale per discriminare tra il contenuto naturale di Arsenico e quello antropico

L'obiettivo del lavoro è stato quindi calcolare il "contenuto pedo-geochimico naturale" essendo:

- il suolo è una matrice ambientale più omogenea rispetto alla roccia da cui deriva (verosimilmente anche un numero non troppo elevato di campioni poteva essere rappresentativo del fondo naturale);
- la matrice suolo quella più strettamente connessa con i rischi per la salute umana (es. percorsi diretti di esposizione) nonché il mezzo attraverso il quale l'inquinamento entra nella catena trofica (es: coltivazioni, prodotti naturali, ecc.).

C7.2 Contesto ambientale

La disamina della carta geologica (rilievo minerario, scala 1:25.000), i rilevamenti geologico-strutturali a disposizione nonché i sopralluoghi condotti nell'area hanno consentito di individuare le seguenti litologie affioranti nell'area di interesse:

- Depositi alluvionali;
- Depositi morenici;
- Anfiboliti e gneiss anfibolitici;
- Ortogneiss ghiandoni e/o occhiadini;
- Micascisti, Paragneiss e Migmatiti.

In base alle informazioni inizialmente a disposizione la concentrazione naturale di Arsenico poteva dipendere:

- dalle caratteristiche mineralogico - petrografiche dei differenti tipi di roccia;
- dall'intensità con cui dette rocce hanno subito dopo la loro formazione i processi idrotermali che hanno portato alla messa in posto dei corpi filoniani auriferi, i quali sono connessi con i lineamenti tettonici NW-SE ma che, come indicano i dati di letteratura, sono spesso indipendenti dalla natura delle rocce incassanti.

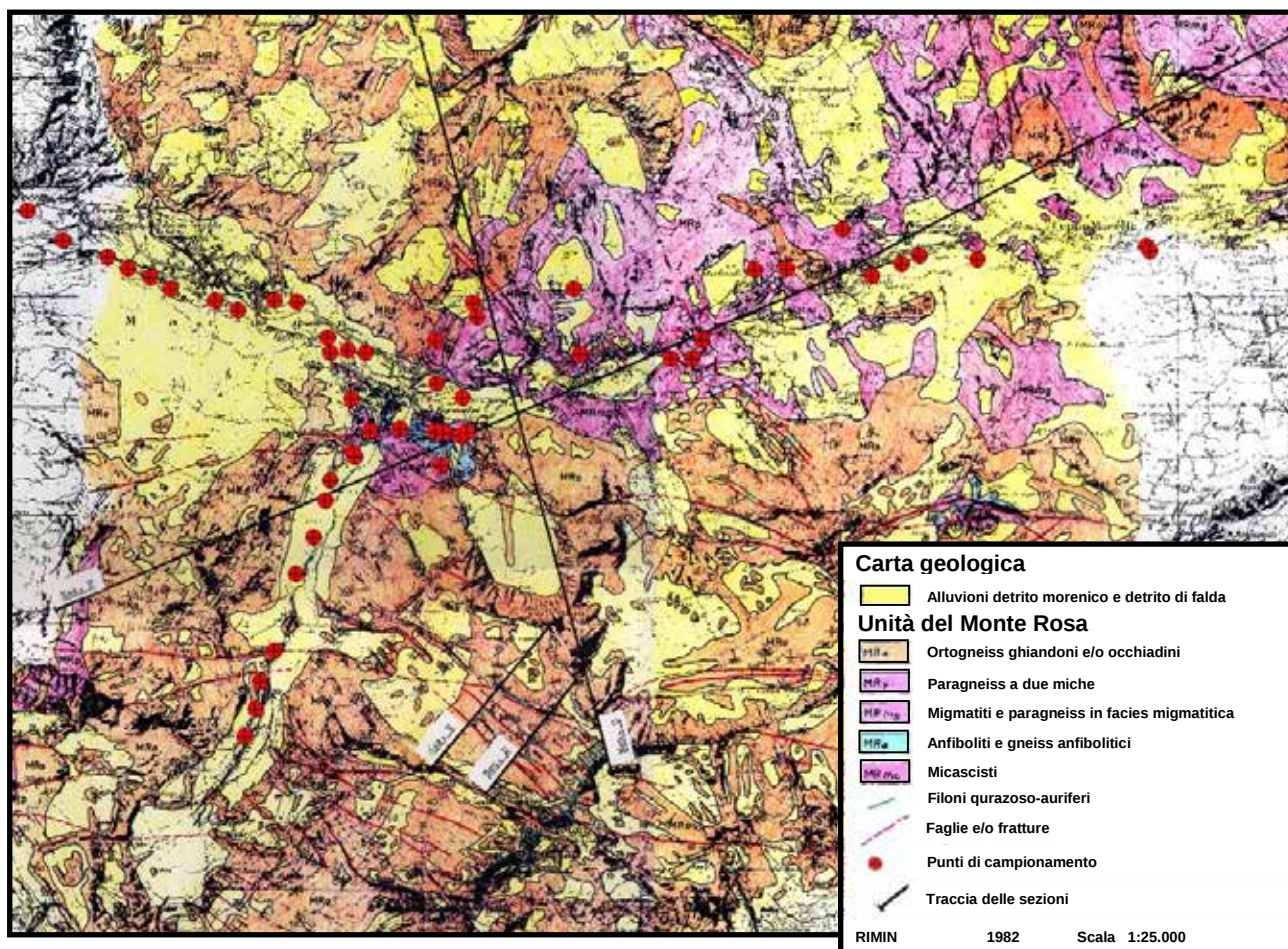


Figura 81. Carta geologica dell'area in studio.

C7.3 Modello concettuale adottato

In base alla situazione geologica locale complessa è stato deciso di effettuare un campionamento per aree omogenee (*Stratified random sampling*) che prevede una suddivisione della zona da campionare in sottozone o *strata* che si ipotizza siano uniformi.

Tenendo conto della variabilità litologico-petrografica del sito, ancorché secondo schemi semplificati al fine di non prelevare un numero troppo elevato di campioni, le unità di campionamento individuate sono:

- sedimenti morenici e alluvionali: sebbene derivanti da meccanismi deposizionali diversi, si presume che i clasti che li compongono siano costituiti da elementi litologici simili;
- rocce cristalline (gneiss, micascisti, ecc.): alla mesoscala mostrano caratteri tessiturali e mineralogico-petrografici diversi che però difficilmente possono determinare caratteristiche geochemiche significativamente differenti relativamente all'Arsenico.

Il campionamento dei depositi morenico/alluvionali di fondo valle, è stato realizzato “per profili”, ubicando i punti di campionamento lungo i corsi d'acqua, a distanza regolare di circa 200 - 300 m lungo il rio Quarazza, lungo il torrente Anza a monte della località Motta e lungo il torrente Anza a valle di Campioli. Questo campionamento è idoneo sia per determinare il contenuto naturale pedo-geochemico nell'ambito di questi depositi sia per avere indicazioni circa eventuali *hotspot* da contaminazione antropica eventualmente presenti all'esterno delle aree già oggetto di caratterizzazione.

Le concentrazioni legate al “contenuto naturale pedo-geochemico” e le concentrazioni dovute ad un'eventuale contaminazione antropica sono state inoltre differenziate considerando la presenza di contaminanti specifici dell'attività di estrazione come Mercurio ed eventualmente Piombo.

Il campionamento in corrispondenza di ortogneiss, micascisti e paragneiss è stato effettuato in base all'accessibilità dei siti, alla presenza o meno di un terreno pedogenizzato e alla presenza di materiali derivanti da processi gravitativi o di depositi morenici.

Per quanto concerne le Anfiboliti, nell'area in esame affiorano limitatamente e sono spesso ricoperte da depositi morenici; risultava pertanto impossibile verificare se questa tipologia di roccia evidenziasse determinate peculiarità geochemiche.

C7.4 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta

Sono stati prelevati 51 campioni fino alla profondità massima di un metro. I campioni, compositi, sono stati formati miscelando 3 incrementi, ubicati lungo la diagonale di un ipotetico quadrato di lato 10 m. Il prelievo è stato eseguito tramite trivella a motore, trivella manuale e/o pala, in funzione della potenza della coltre di terreno campionabile e dell'accessibilità del sito. Il campionamento è stato effettuato, per quanto possibile, in aree con morfologia pianeggiante o a debole pendio onde evitare gli effetti di ruscellamento superficiale che avrebbero potuto produrre concentrazioni anomale degli elementi ricercati.

La prima operazione condotta è stata esaminare i dati analitici in funzione della distribuzione areale e aggiornare di conseguenza il modello concettuale del sito.

Al fine di confermare le ipotesi formulate nel nuovo modello concettuale e calcolare i valori di fondo naturale per l'Arsenico, sono state effettuate, mediante il software ProUCL v. 4, **elaborazioni statistiche** sia sui dati derivanti dalle attività di Caratterizzazione delle aree inquinate, sia sui dati prelevati per lo studio dei valori di fondo.

Nelle elaborazioni si è tenuto conto del "Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale - Giugno 2006" pubblicato dall'APAT e dall'Istituto Superiore di Sanità.

C7.5 Risultati e Gestione dei risultati

I dati analitici sono stati valutati inizialmente in funzione della distribuzione areale con l'obiettivo di individuare eventuali sub-aree che potessero, anche in funzione delle conoscenze geologiche dell'area esaminata, rappresentare, secondo un criterio non statistico, popolazioni differenti da sottoporre a valutazioni "statistiche" per verificare la bontà delle ipotesi fatte.

I dati di concentrazione sono stati pertanto suddivisi in gruppi, con range di concentrazioni crescenti (Figura 82):

- < 20 mg/kg ss (valori inferiori alla CSC prevista per i terreni residenziali dal d.lgs. 152/06)
- 20 – 50 mg/ kg ss
- 50 – 100 mg/ kg ss
- > 100 mg/ kg ss

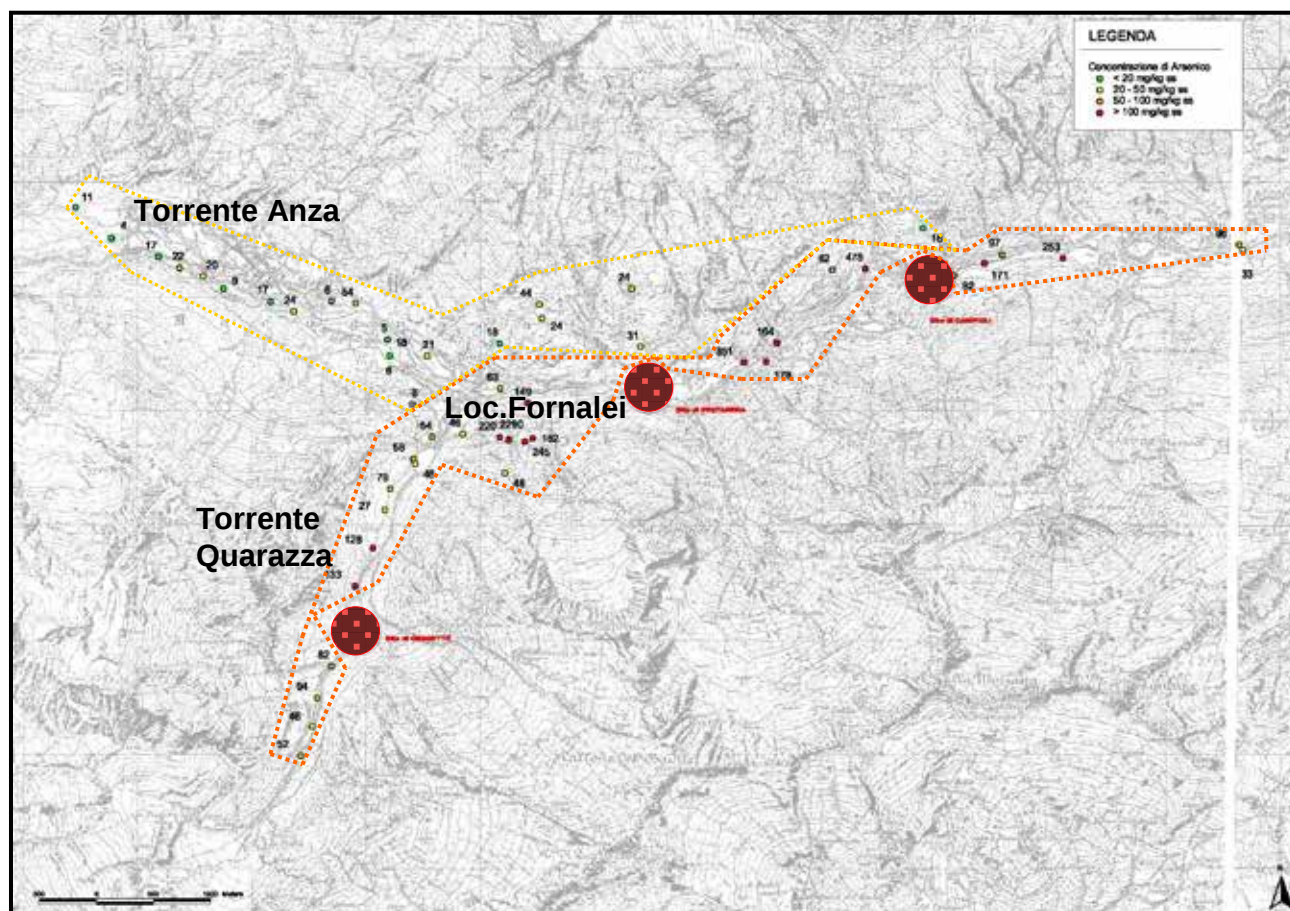


Figura 82. Distribuzione dell'arsenico nell'area di studio

Da un primo esame dei dati è emerso che:

- le concentrazioni di Arsenico sono mediamente poco elevate nel fondovalle del torrente Anzasca nel tratto a monte della confluenza con il torrente Quarazza;
- concentrazioni abbastanza elevate sono osservabili lungo il torrente Quarazza;
- concentrazioni elevate sono presenti nel settore immediatamente a sud della confluenza fra torrente Quarazza e torrente Anza;
- il settore nord dell'area esaminata, rispetto al torrente Quarazza ed il torrente Anza, mostra concentrazioni di Arsenico inferiori rispetto ai campioni prelevati nei suoli sovrastanti i depositi fluvio-glaciali di fondovalle.

Le concentrazioni di Arsenico non sono quindi strettamente correlate alle differenti litologie ma piuttosto sono connesse con i fenomeni idrotermali che hanno determinato la mineralizzazione aurifera; dati di letteratura confermano che detti fenomeni di mineralizzazione sono stati più significativi nel settore sud dell'area indagata.

Queste valutazioni hanno consentito pertanto l'aggiornamento del modello concettuale iniziale. Si è ritenuto quindi

In prima battuta sono stati definiti i set di dati rappresentativi di ciascun sito caratterizzato. Nessun dato *outlier* è stato scartato in quanto non sussistevano i presupposti per considerare alcuna analisi chimica affetta da errori, e inoltre concentrazioni particolarmente elevate potevano essere semplicemente indicative di una contaminazione particolarmente significativa in corrispondenza di *hotspots*, connessi con il tipo di attività di estrazione.

Dalle elaborazioni dei dati successivamente effettuate (test di Kruskal-Wallis, test di Wilcoxon-Mann-Whitney) sono quindi emerse:

- l'interdipendenza reciproca di Arsenico, Piombo e Mercurio (Pb e Hg connessi con le attività di lavorazione);
- la presenza di intensità di contaminazioni confrontabili nei tre siti caratterizzati;
- il diverso contenuto di contaminanti nelle matrici suolo e terreni fluvio-glaciali soggiacenti, dovuto alla diversa propensione dell'inquinante a muoversi verticalmente nella zona insatura, in funzione dell'estremamente eterogeneità dei terreni fluvio-glaciali stessi.

C7.6 Criticità e limiti dello studio

Preso atto del fatto che esistono tenori di Arsenico naturale notevolmente più elevati delle CSC previste dalla tabella A dell'Allegato 5 al Titolo 5 del d.lgs 152/06, si ritiene opportuno realizzare uno studio per verificare le eventuali ricadute sulla salute umana attraverso le diverse vie di assunzione dell'elemento e, in particolare, se questo elemento entri nella catena trofica effettuando determinazioni analitiche mirate che verifichino le concentrazioni di Arsenico in alcuni vegetali, nelle colture locali, nei funghi (soprattutto le specie edibili), nonché frutti come lamponi e mirtilli.


ISPRA

 Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

C8. DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO DI BE, SN, V NEI TERRENI DELL'AREA "LAGHETTI DI CASTEL VOLTURNO (SIN LITORALE DOMITIO FLEGREO E AGRO AVERSANO)

F. Araneo, M. Fratini, M. Guerra (Ispra); G. Ragone, G. Scoppa (Arpa Campania)

C8.1 Obiettivi del lavoro

Il presente Caso studio riporta il lavoro di determinazione dei valori di fondo nei terreni per i parametri Berillio, Stagno e Vanadio, dell'area denominata "Laghetto di Castel Volturno". Lo studio è stato realizzato da ISPRA ed ARPA Campania.

C8.2 Contesto ambientale

La zona di interesse è interna all'ex SIN "Litorale Domitio Flegreo ed Agro Aversano", ed è ubicata nell'estrema parte sud - occidentale della provincia di Caserta (Figura 83), estendendosi tra la foce del fiume Volturno (a nord), il lago Patria (a sud), la S.P. 13 (ad est) e la S.P. 58 (ad ovest).

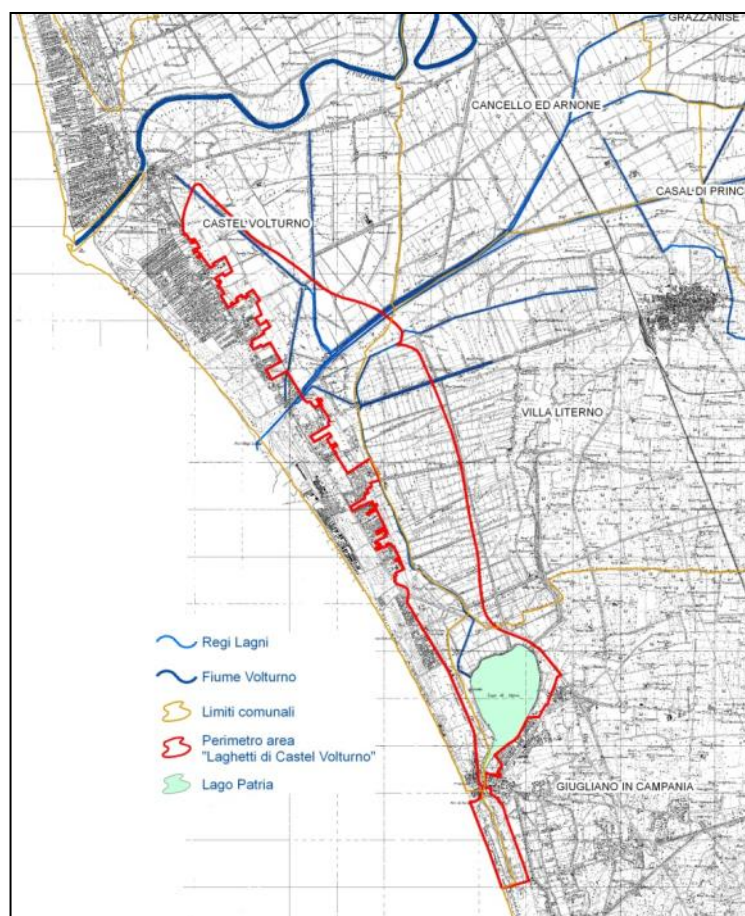


Figura 83. Inquadramento generale

L'area di interesse è ubicata nei territori comunali di Castel Volturno (CE), Villa Literno (CE) e Giugliano in Campania (NA), e si estende per un'ampiezza massima di circa 2,5 km lungo una fascia di territorio lunga circa 16 km che corre parallela alla costa campana, per una superficie complessiva di circa 25 kmq.

Negli anni tale territorio è stata oggetto di una intensa attività estrattiva di sabbia condotta diffusamente ed abusivamente, che hanno comportato la venuta a giorno della superficiale falda freatica (- 1.5, - 2 m dal p.c.) con la formazione di numerosi bacini. Tali specchi d'acqua sono comunemente indicati come "laghetti". Il susseguirsi delle attività non autorizzate di estrazione e di riempimento con materiali di natura indefinita ha contribuito notevolmente ad un forte degrado ambientale di tutta l'area, provocando un potenziale rischio sanitario-ambientale. Il territorio in esame è inoltre caratterizzato dalla presenza di insediamenti industriali di varia natura e differente impatto antropico/ambientale e, nella zona costiera, da allevamenti zootecnici e da aree a colture estensive. La strada statale Domitiana rappresenta la netta separazione tra l'area urbanizzata, localizzata lungo la stessa statale e lungo il versante costiero, e quella non edificata e non interessata da attività agricole, che ha conservato una propria naturalità distinguendosi per la presenza di risorse naturali protette, pinete, aree a macchia mediterranea (aree naturali ricoperte da vegetazione arbustiva ed arborea autoctona, generalmente limitrofe alle pinete, ma fisicamente ben distinte perché in passato escluse dalla forestazione), terreni prevalentemente incolti marginali e sabbiosi, di transizione verso i suoli agrari (terreni fortemente sabbiosi e come tali caratterizzati da una fertilità intrinseca molto ridotta), area umida protetta (paludi), aree perilacustri (in tale categoria sono comprese le aree limitrofe al lago Patria, agli invasi ed altre aree umide-acquitrinose).

Dal punto di vista geologico il sito ricade per intero all'interno di quella che costituisce la Piana Campana, occupandone parte del settore occidentale. Si tratta di un'area caratterizzata da un bassissimo gradiente topografico la cui morfologia è condizionata da attività di natura vulcanica, fluviale, marino-eolica ed antropica. Quasi tutto il territorio è compreso in una fascia altimetrica tra 0 e 3 m s.l.m., con un'area leggermente in "rilievo" (3÷9 m s.l.m.) corrispondente al cordone dunare.

I principali morfotipi sono:

1. morfotipi da morfologia costiera: sviluppato cordone dunare (con la tipica deposizione sabbiosa), non sempre riconoscibile a causa dell'intensa antropizzazione dell'area, e da limitate aree interdunali lagunari. Il cordone dunare si estende per l'intera lunghezza del perimetro individuato, parallelamente alla linea di costa, con una larghezza di circa 1 km;
2. morfotipi legati alla dinamica fluviale: aree golenali, cuspidi deltizie e meandri abbandonati tipici dell'azione erosivo-deposizionale del fiume Volturno;
3. morfotipi di origine antropica dai: sistema di canali artificiali per la bonifica idraulica della Piana (Regi Lagni), opere per la mitigazione del rischio idrogeologico (argini in terra in molti casi rivestiti in calcestruzzo) serie di "laghetti" artificiali, creati per affioramento della falda in seguito all'intensa attività di escavazione per la realizzazione di cave a fossa per lo sfruttamento di litotipi sabbiosi.

Dal punto di vista litologico l'area è caratterizzata sostanzialmente da 3 tipologie di facies legate ad attività di natura fluviale, vulcanica e alle dinamiche costiere.

Nel settore occidentale (la fascia litorale del perimetro considerato) si ha la presenza di terreni che obbediscono ai meccanismi e modalità deposizionali delle dune litorali. Tale membro risulta costituito da sabbie fini e sabbie argillose, da sciolte a poco addensate con abbondanti resti di molluschi.

Verso est i depositi continentali lasciano posto a terreni alluvionali costituiti da sabbie grigie sciolte ed argille grigio-azzurrognole da poco a mediamente consistenti con resti di molluschi, argille torbose poco consistenti e torbe. A tali depositi si alternano alluvioni recenti del Volturno costituite da argille da poco a mediamente consistenti con abbondanti resti vegetali lignei e molluschi, e sabbie grigie poco addensate con inclusi elementi pomicei e scoriacei.

Alle facies alluvionali seguono depositi prodotti dall'intensa attività vulcanica flegrea consistenti in sabbie e sabbie-ghiaiose con subordinata frazione limosa di origine piroclastica e piroclastiti in senso stretto. Tali depositi sono presenti in affioramento solo nel settore sud orientale del perimetro individuato (nei pressi del Lago Patria), mentre nella restante porzione di territorio sottendono i suddetti depositi alluvionali il cui spessore massimo raggiunge i 30 m (aree prossime al fiume Volturno).

C8.3 Modello concettuale adottato

Per la determinazione dei valori di fondo si è fatto riferimento al “Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d’interesse nazionale” Redatto da APAT (ora ISPRA) e ISS nel giugno 2006.

C8.4 Costituzione del set di dati

La determinazione dei valori di fondo ha seguito il seguente iter:

- analisi preliminare del set di dati (identificazione e trattamento di outlier e non-detect);
- definizione della distribuzione dei dati;
- definizione dei valori di concentrazione rappresentativi del fondo.

I dati per la valutazione dei valori di fondo di Be, Sn e V nei suoli dell’area di interesse acquisiti nel corso delle indagini risultano essere 1.498 e provengono da campioni prelevati a diverse profondità da circa 600 sondaggi. I dati risultano validati da ARPA Campania. Da questo set sono stati individuati i campioni di terreno che mostravano anche un solo superamento delle CSC (Colonna A) relativo a contaminanti organici o comunque a composti direttamente connessi con l’attività antropica (IPA, Idrocarburi, pesticidi, ecc.). L’applicazione di questo primo “filtro” ha consentito l’esclusione di 283 dati. Pertanto il data set finale sul quale sono state effettuate le elaborazioni statistiche è risultato composto da 1.215 dati.

Il passo successivo è consistito nell’assegnazione a ciascun campione di un codice rappresentativo della facies litologica di appartenenza. Per questo scopo si è fatto riferimento, oltre che a quanto riportato nelle stratigrafie dei sondaggi, ai seguenti elaborati:

- Carta Geologica d'Italia scala 1:100.000: Foglio 183-184 “Isola d'Ischia-Napoli”, Foglio 172 “Caserta”, Foglio 171 “Gaeta”);
- Carta Geologica d'Italia scala 1:50.000: Foglio 446-447 Napoli (Progetto CARG – in corso di realizzazione).

A ciascun dei 1.215 campioni è stato quindi assegnato un codice rappresentativo della facies litologica che ha portato all’individuazione delle seguenti classi Tabella XLI):

Tabella XLI. Facies litologiche e numero di campioni ad esse pertinenti

Facies Litologica	acronimo	n. campioni
(1) Sabbie, argille e limi alluvionali	ALL	517
(2) Depositi Marini	MAR	2
(3) Piroclastiti (inclusi “tufi”)	PIR	20
(4) Riporto	RIP	96
(5) Sabbie di duna, spiagge attuali, depositi di interdu	SEO	482
(6) Terreno Vegetale	VEG	87
(7) Torba	TOR	5
(8) Nessuna litologia associata	NUL	6
Totale		1.215

L’analisi dei dati riportati nella tabella, lo studio delle carte geologiche e delle stratigrafie dei sondaggi evidenziano che le due facies litologiche significative ai fini della determinazione dei valori di fondo sono le facies ALL e SEO. Per quanto riguarda le altre facies litologiche valgono le seguenti considerazioni:

- PIR: la facies affiora esclusivamente nella porzione sud-orientale dell'area indagata; in accordo a quanto riportato nel Protocollo, la numerosità campionaria non è sufficiente ai fini di una determinazione rigorosa del valore di fondo;
- MAR e TOR il campione è costituito da un numero di osservazioni insufficiente per un'analisi statistica;
- RIP: la natura stessa del materiale costituente i campioni, eterogenea e con possibili apporti antropici, esclude la possibilità di determinare una concentrazione di fondo per questa litologia;
- VEG: la descrizione riportata nelle stratigrafie non permette di attribuire i campioni ad una facies litologica definita.

Analisi preliminare dei dati

In relazione al trattamento dei valori inferiori al limite di rilevabilità (DL), si fa presente che nel set di dati tali valori sono stati sostituiti con il DL stesso.

Per ciò che riguarda l'individuazione ed il trattamento degli outlier si è fatto ricorso a due tipi di test:

- il test di Rosner (n° oss. >25) utilizzando il software ProUCL vers. 4.00.04 per la popolazione VEG che è l'unica avente distribuzione normale, e per le popolazioni PIR e RIP aventi distribuzioni log-normali applicando il test al logaritmo naturale delle concentrazioni;
- il test di Walsh (con $\alpha = 0,05$ e n° oss >220) per le distribuzioni non parametriche ALL e SEO.

Berillio: il test eseguito sulle distribuzioni normali e log-normali VEG, RIP e PIR non restituisce alcun outlier. Si evidenzia la presenza di 2 outlier (concentrazioni 27 e 10 mg/kg) per ALL e 5 outlier per SEO (concentrazioni 4,4 4,6 4,8 7,3 e 7,4 mg/kg).

Stagno: il test eseguito sulle popolazioni VEG, RIP, PIR e SEO non restituisce alcun outlier; il test indica invece l'esistenza di 3 outlier (concentrazioni 7 15,9 31 mg/kg) per ALL.

Vanadio: il test eseguito sulle popolazioni VEG, RIP, PIR e SEO non restituisce alcun outlier; il test indica invece l'esistenza di 1 outlier (concentrazione 2.100 mg/kg) per ALL.

Con lo scopo di individuare i potenziali fattori regolanti la distribuzione dei valori dei parametri in esame, è stata analizzata la relazione tra le concentrazioni rilevate e la profondità di prelievo dei campioni. I data set utilizzati nelle elaborazioni sono comprensivi di eventuali outlier.

Per quanto riguarda la profondità rappresentativa dei campioni, sono stati individuati 4 livelli prendendo in considerazione il limite inferiore dell'intervallo di campionamento ("bottom") degli stessi desunto dalle stratigrafie dei sondaggi (Tabella XLII).

Tabella XLII. Suddivisione in livelli in funzione della profondità del bottom

	Profondità del bottom del campione compresa fra
LIV_1	0-1 m dal p.c.
LIV_2	1-2 m dal p.c.
LIV_3	2-3 m dal p.c.
LIV_4	>3 m dal p.c.

La matrice che descrive i raggruppamenti in funzione della litologia e della profondità è data in Tabella XLIII

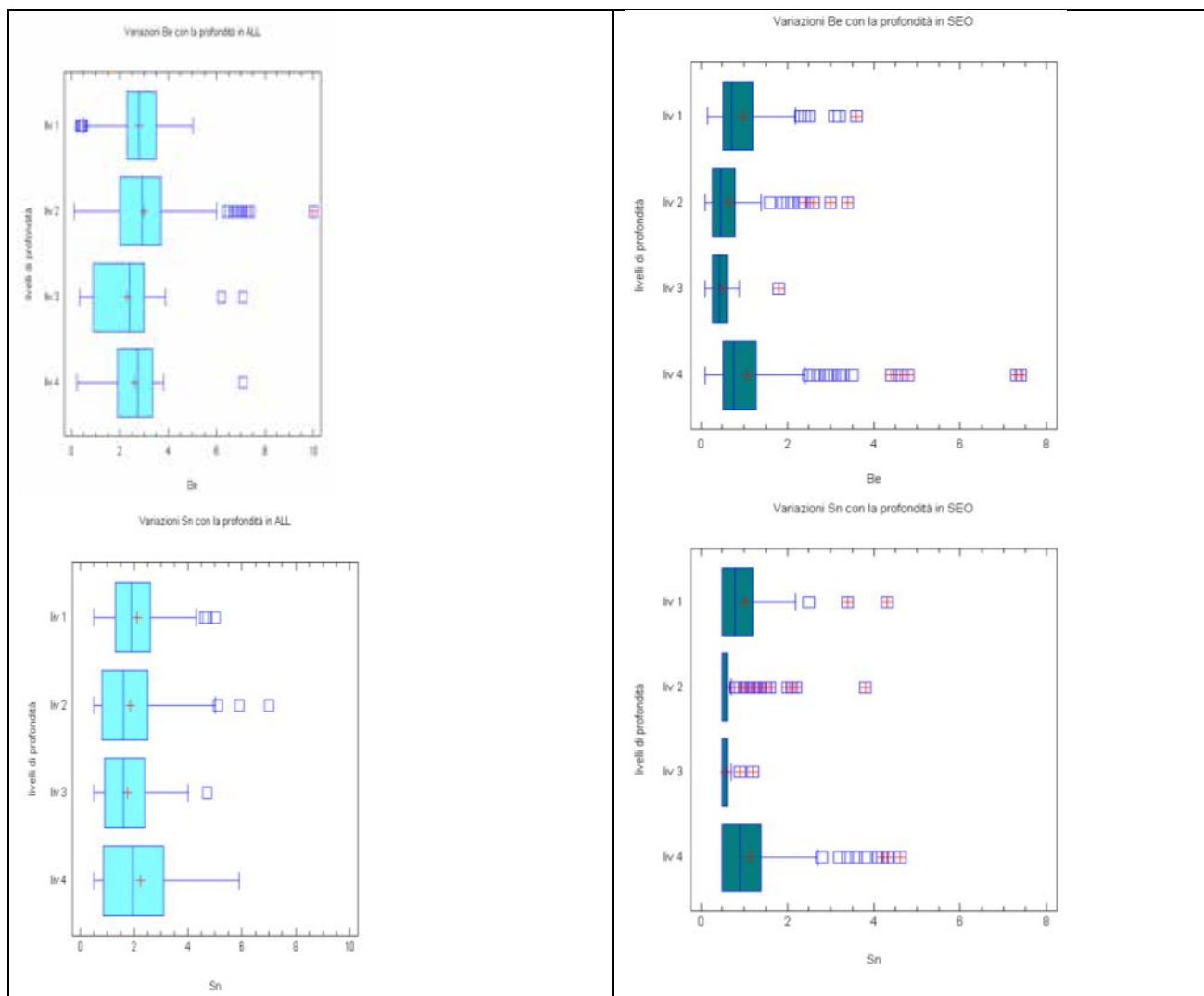
che riporta, per ogni gruppo, la numerosità campionaria.

Tabella XLIII. Suddivisione dei campioni in classi in funzione di litologia e profondità. Per ogni classe è riportato il numero dei campioni

	ALL	MAR	PIR	RIP	SEO	VEG	TOR	NUL	Totale
LIV_1	169		1	31	77	78	1		357
LIV_2	295	2	3	32	178	8	3	1	522
LIV_3	29		1	1	28				59
LIV_4	24		15	32	199	1	1	5	277

Totale	517	2	20	96	482	87	5	6	1.215
--------	-----	---	----	----	-----	----	---	---	-------

La ricostruzione dell'andamento di Be, Sn e V con la profondità all'interno di ogni classe litologica mostra un andamento piuttosto variabile, ma non si evidenziano trend univoci. In Figura 84 è rappresentata la variazione delle concentrazioni con la profondità nelle facies litologiche ALL e SEO. La distribuzione delle concentrazioni di Be, Sn e V rispetto alle diverse facies litologiche viene mostrata in Figura 85.



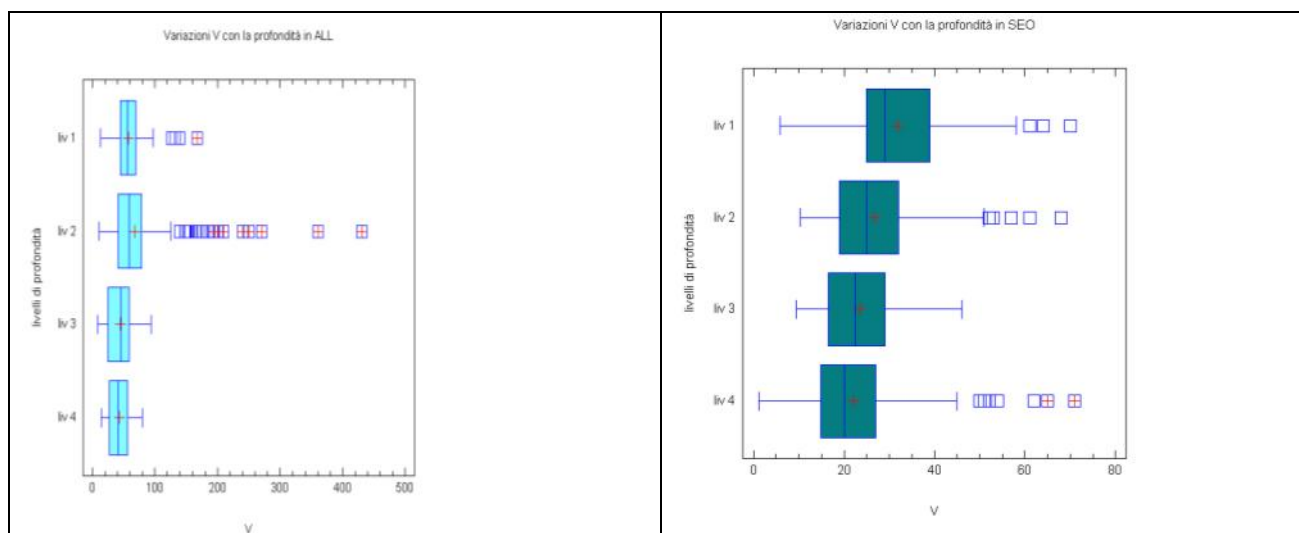


Figura 84. Variazione delle concentrazioni con la profondità in SEO e ALL

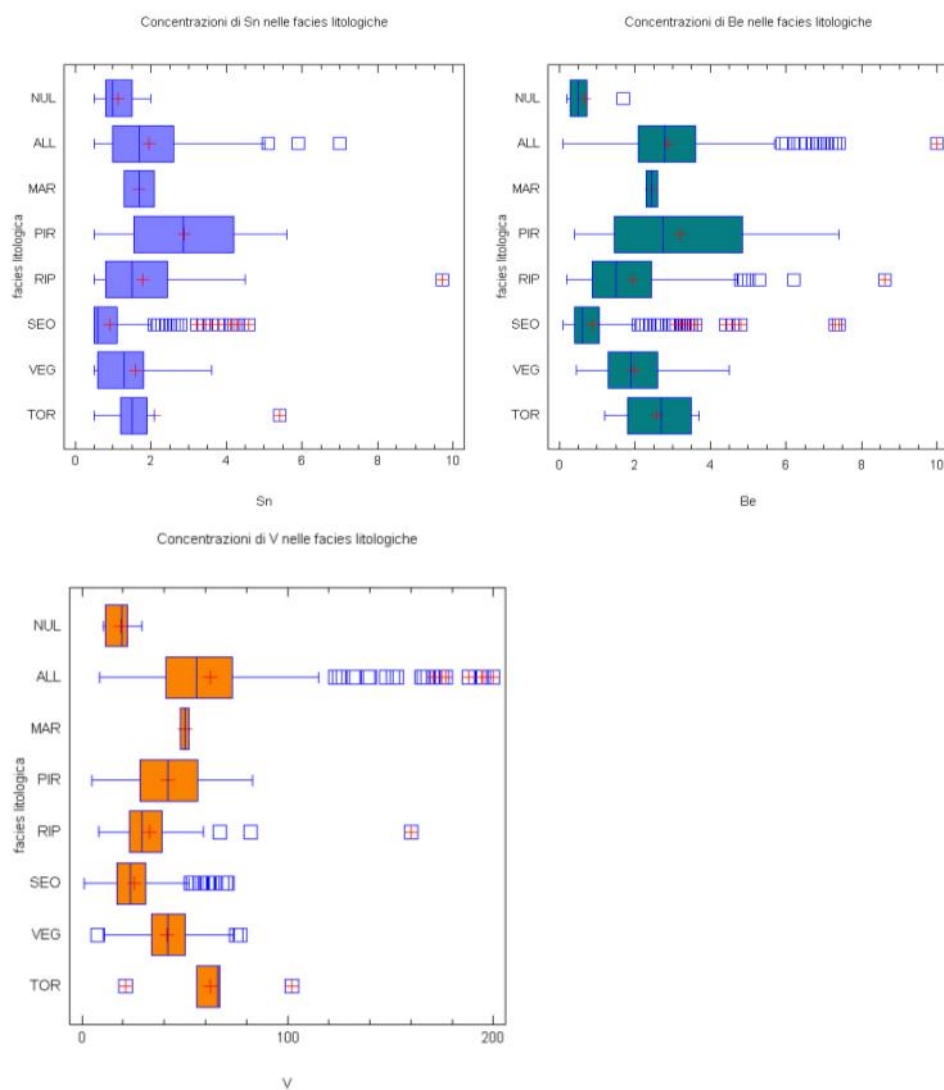


Figura 85. Box plot della distribuzione di Be, Sn e V in tutte le facies litologiche

I dati indicano chiaramente che le concentrazioni di Be e Sn sono maggiori nelle classi ALL e PIR e RIP (con indicatori quali media e 75-95 percentile circa il doppio/triplo rispetto alla litologia SEO) mentre in VEG mostrano valori intermedi. Analogo discorso per il V dove però la classe PIR mostra tenori in linea con gli altri gruppi litologici (Figura 85).

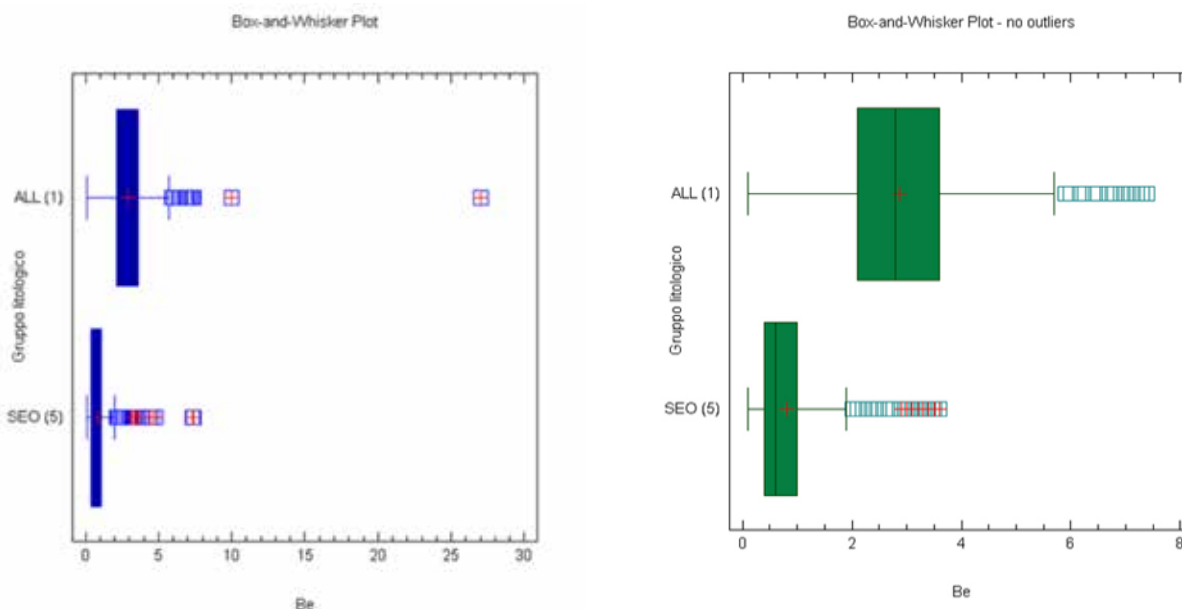
A seguito delle suddette considerazioni si ritiene che il fattore che maggiormente regola la distribuzione dei parametri in esame sia rappresentato dalla facies litologica senza tener conto della profondità di campionamento.

Definizione della distribuzione dei dati

Per eseguire lo studio dei tipi di distribuzione delle popolazioni afferenti ai diversi domini di deposizione sono stati applicati i test di Shapiro Wilk e Kolmogorov-Smirnov i cui risultati sono riportati in Tabella XLIV, Tabella XLV e Tabella XLVI.

In particolare, in considerazione della maggiore significatività delle popolazioni ALL e SEO, si è provveduto allo studio delle distribuzioni mediante l'utilizzo di metodi grafici.

I box-plot realizzati nelle due condizioni di inclusione ed esclusione dei potenziali outlier mostrano due popolazioni diverse con valori decisamente più elevati nelle alluvioni ALL rispetto a quelli registrati nelle sabbie di duna SEO. Tale differenza è riscontrabile per tutti i tre parametri investigati (Be, Sn e V) e sembra massima nel caso del Berillio (Figura 86).



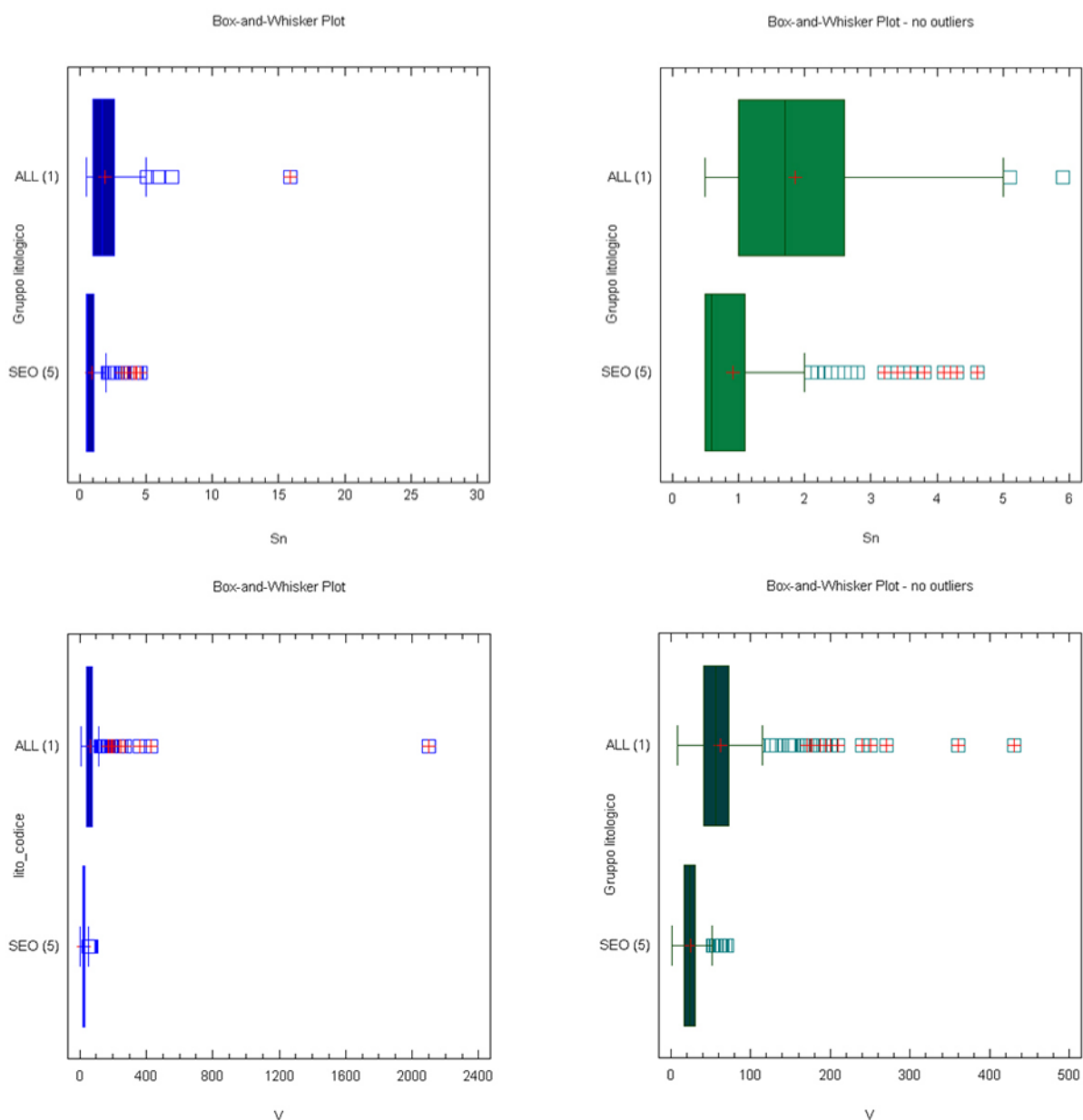


Figura 86. Box-plot relativi alle popolazioni ALL e SEO per Be, Sn e V (a destra dopo esclusione outlier)

Gli istogrammi di frequenza (Figura 87) mostrano in altro modo la stessa differenza evidenziando come nel caso delle sabbie eoliche e di duna SEO la curva di inviluppo sia marcatamente asimmetrica con le classi più rappresentate corrispondenti ai valori più bassi, mentre nelle alluvioni ALL si rileva una maggiore simmetria della curva. Anche in questo caso la differenza è più marcata per il Berillio.

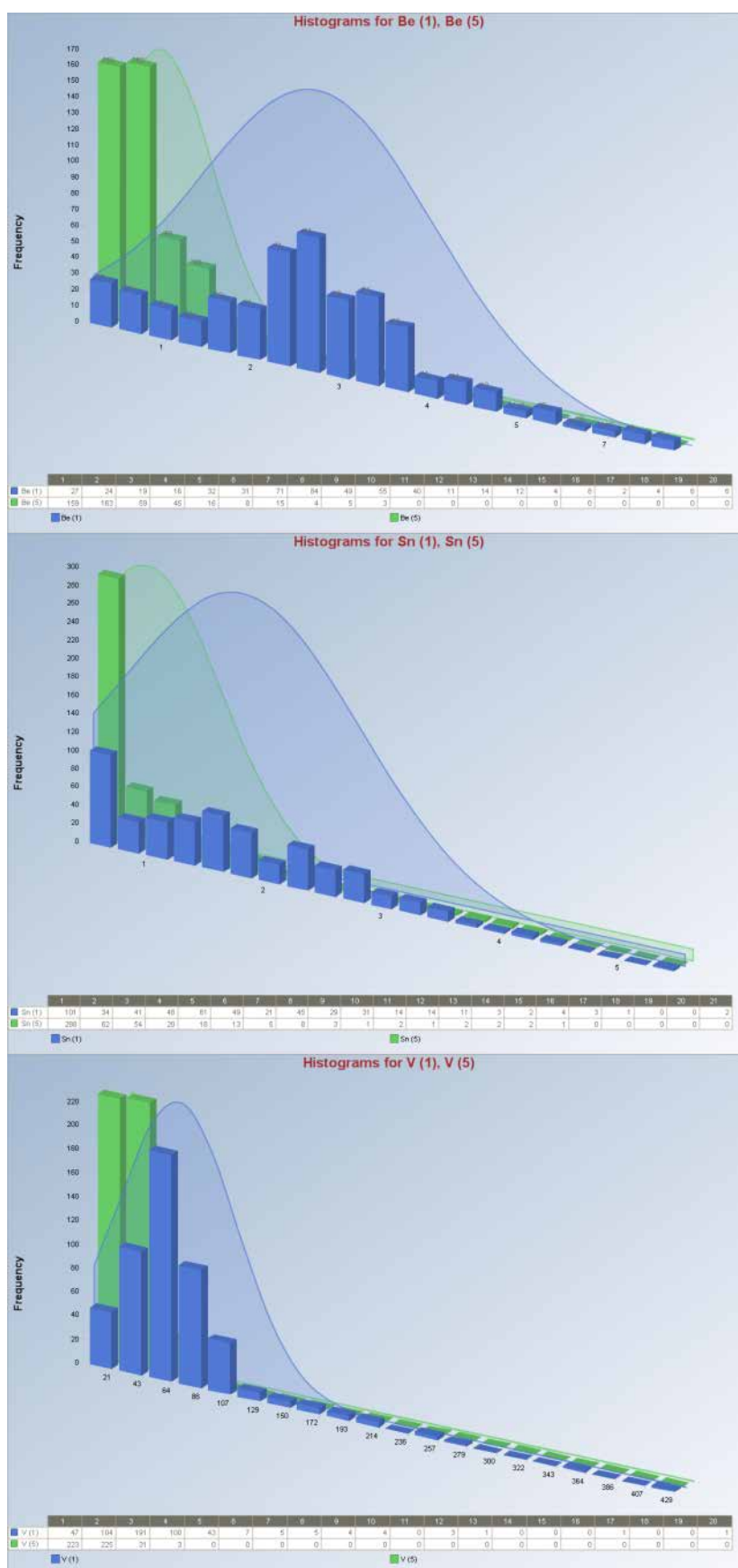


Figura 87. Istogrammi relativi alla frequenza del Be, Sn e V nelle popolazioni ALL (popolazione 1 in blu) e SEO (popolazione 5 in verde)

C8.5 Definizione dei valori rappresentativi del fondo

Questa fase di analisi ha interessato le sole classi che mostravano un adeguato numero di campioni (tipicamente le classi con n. di osservazioni >30). Pur mostrando un numero totale di campioni pari a 20, l'analisi è stata estesa anche alle piroclastiti "PIR", rinvenute principalmente nella porzione sud orientale dell'area, i cui tenori in metalli possono essere rappresentativi del terreno profondo (posto alla base delle coltri clastiche) e come potenziale roccia madre, cui riferirsi nell'evoluzione del suoli.

In Tabella XLIV, Tabella XLV e Tabella XLVI sono riportati per ogni elemento i principali indicatori statistici utili alla determinazione dei valori di fondo (massimo, minimo, media, deviazione standard, 50 percentile, 95 percentile, 95UTL e UPL 95 con k=1) sia per il set completo che per quello al netto dei potenziali outlier individuati nella fase precedente per ogni facies litologica riconosciuta.

Per le due facies litologiche ALL (Sabbie, argille e limi alluvionali) e SEO (Sabbie di duna, spiagge attuali, depositi di interduna) è inoltre proposto un valore di fondo.

Tabella XLIV. Berillio - principali descrittori statistici delle popolazioni individuate sulla base dei facies litologiche

Berillio		<i>Distr</i>	<i>NumObs</i>	<i>Max</i>	<i>Mean</i>	<i>Median</i>	<i>95%ile</i>	<i>95%UTL with 95% Coverage</i>	<i>95%UPL</i>	<i>Valore di fondo proposto</i>
ALL	<i>tot</i>	NP	517	27	2,9	2,8	5,6	6,2	5,6	6
	<i>no outlier</i>	NP	515	7,	2,9	2,8	5,5	5,9	5,6	
PIR	<i>tot</i>	N, LM	20	7,	3,2	2,8	6,9	8,1	6,8	
RIP	<i>tot</i>	LM	96	8,	1,9	1,5	4,8	6,5	5,3	
SEO	<i>tot</i>	NP	482	7,	0,9	0,6	2,4	2,6	2,4	3
	<i>no outlier</i>	LM	477	3,	0,8	0,6	2,3	2,4	2,3	
VEG	<i>tot</i>	N	87	4,	2,0	1,9	3,5	3,8	3,5	

Tabella XLV. Stagno- principali descrittori statistici delle popolazioni individuate sulla base dei domini deposizionali

Stagno		<i>Distr</i>	<i>NumObs</i>	<i>Max</i>	<i>Mean</i>	<i>Median</i>	<i>95%ile</i>	<i>95%UTL with 95% Coverage</i>	<i>95%UPL</i>	<i>Valore di fondo proposto</i>
ALL	<i>tot</i>	NP	517	31,0	1,9	1,7	3,8	4,0	3,9	4
	<i>no outlier</i>	NP	514	5,9	1,9	1,7	3,7	4,0	3,8	
PIR	<i>tot</i>	N, G	20	5,6	2,9	2,9	4,8	6,6	5,6	
RIP	<i>tot</i>	NP	96	9,7	1,8	1,5	3,9	4,4	3,9	
SEO	<i>tot</i>	NP	482	4,6	0,9	0,6	2,2	2,5	2,2	3
VEG	<i>tot</i>	NP	87	22,0	1,6	1,3	2,7	2,9	2,7	

Tabella XLVI. Vanadio - principali descrittori statistici delle popolazioni individuate sulla base dei domini deposizionali

Vanadio		<i>Distr</i>	<i>NumObs</i>	<i>Max</i>	<i>Mean</i>	<i>Median</i>	<i>95%ile</i>	<i>95%UTL with 95 Coverage</i>	<i>95%UPL</i>	<i>Valore di fondo proposto</i>
ALL	<i>tot</i>	NP	517	2100	66	56	125	165	128	150
	<i>no outlier</i>	NP	516	430	62	56	124	153	125	
PIR	<i>tot</i>	N, G	20	83	42	42	68	88	76	
RIP	<i>tot</i>	LN, G	96	160	33	29	57	68	61	
SEO	<i>tot</i>	G	482	71	26	24	47	50	48	<90
VEG	<i>tot</i>	N	87	77	41	42	61	67	64	

C8.6 Conclusioni

Lo studio ha comportato la determinazione dei valori di fondo riguardanti le facies litologiche:

- ALL - Sabbie, argille e limi alluvionali (corrispondente alla formazione “al - sabbie e limi di colmata; argille lagunari” riportate nella Carta Geologica d'Italia scala 1:100.000)
- SEO Sabbie di duna, spiagge attuali, depositi di interduna (corrispondente alle formazioni “ad e as - Spiagge sabbiose e duna litoranea recente; duna interna stabilizzata” riportate nella Carta Geologica d'Italia scala 1:100.000).

Gli indicatori calcolati per la definizione del valore di fondo sono il 95° percentile, il 95UTL e il 95UPL(k=1). I valori relativi ai diversi indicatori statistici non differiscono in maniera sostanziale; allo stesso tempo non si apprezzano differenze di risultati tra le analisi condotte includendo nel set di dati i valori considerati outlier.

I valori decimali sono stati approssimati, per Be e Sn, all'intero in analogia al numero di cifre decimali con le quali sono espressi i limiti delle CSC della norma di riferimento.

- *Berillio*: il valore di fondo per la facies litologica ALL è di 6 mg/kg, quello per la facies litologica SEO di 3 mg/kg;
- *Stagno*: il valore di fondo per la facies litologica ALL è di 4 mg/kg, quello per la facies litologica SEO di 3 mg/kg;
- *Vanadio*: il valore di fondo per la facies litologica ALL è di 150 mg/kg, quello per la facies litologica SEO risulta ampiamente inferiore alla CSC (90 mg/kg).

Per quanto riguarda le altre facies litologiche individuate dall'analisi dei logs stratigrafici valgono le seguenti considerazioni:

- PIR: la facies affiora esclusivamente nella porzione sud-orientale dell'area indagata; in accordo a quanto riportato nel Protocollo, la numerosità campionaria non è sufficiente ai fini di una determinazione rigorosa del valore di fondo; tuttavia i dati a disposizione evidenziano tenori in Be di 7 mg/kg e Sn 6 mg/kg, superiori a quelli riscontrati in ALL;
- MAR e TOR i campioni sono costituiti da un numero di osservazioni che non consente di effettuare un'analisi statistica;
- RIP: la natura stessa del materiale costituente i campioni, eterogenea e con possibili apporti antropici, esclude la possibilità di determinare una concentrazione di fondo per questa litologia;
- VEG: la descrizione riportata nelle stratigrafie non permette di attribuire i campioni ad una facies litologica definita.

Per queste ultime due litologie si osserva che i valori rappresentativi di Be e Sn sono compresi tra SEO e ALL.

Proposta di gestione dei valori di fondo

Per effettuare il confronto tra la concentrazione di un singolo campione e il valore di fondo si suggerisce il seguente approccio (valido per campioni appartenenti alle due facies litologiche, ALL (Sabbie, argille e limi alluvionali) e SEO (Sabbie di duna, spiagge attuali, depositi di interduna):

- individuare il valore di fondo con cui effettuare il confronto utilizzando il criterio spaziale (posizionando il campione sulla carta geologica verificare se ricade all'interno del dominio SEO o del dominio ALL);
- in base alle caratteristiche descritte nelle stratigrafie del sondaggio verificare l'esatta attribuzione al dominio associato con criterio spaziale; potrebbe accadere, infatti, che la stratigrafia indichi una facies differente rispetto a quella attribuita con criterio spaziale (soprattutto in prossimità del limite tra i due domini o in caso di campioni prelevati in profondità);
- una volta individuato il corretto valore di fondo, effettuare il confronto tenendo conto della incertezza analitica e di campionamento come definita nel documento ISPRA “L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura” Manuale e linee guida 52/2009 (http://www.isprambiente.it/site/contentfiles/00003400/3449_mlg52_2009.pdf)
- in caso di superamento, potrà essere valutata l'opportunità di eseguire indagini integrative (ulteriori prelievi di campioni, analisi mineralogiche, ecc.) al fine di includere o meno tale valore nel fondo.



C9. DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO DI ARSENICO NEI SUOLI DEI POLIGONI MILITARI DI SALTO DI QUIRRA E CAPO SAN LORENZO

M. Guerra (Ispra)

C9.1 Obiettivi del lavoro

A partire dai primi anni del 2000 il Poligono Interforze Salto di Quirra (PISQ) e quello di Capo San Lorenzo (PCSL), nonché le aree limitrofe sono stati sinteressati da campagne di caratterizzazione volte a determinare il contenuto di metalli e semimetalli. In particolare è emersa l'esigenza di determinare i VF dell'As nei suoli al fine di verificare se i contenuti di questo contaminante riscontrati nelle aree sottoposte ad attività potenzialmente contaminanti (aree esercitative, zona brillamento, e un'area adibita a discarica, nel seguito denominate "AAI" Aree ad Alta Intensità) potessero essere ascrivibili al fondo. Il tema, in via preliminare è stato affrontato in appositi tavoli tecnici costituiti da ISS, ISPRA,, ARPA Sardegna, RAS, Provincie e Autorità militari. Detti tavoli tecnici avevano definito le seguenti condizioni al contorno in base alle quali determinare i VF:

- l'oggetto dello studio ha riguardato il "fondo antropico" (riferimento ISO19258:2005) questo perché in molte aree all'interno e/o limitrofe ai poligono sono state oggetto in passato ad attività mineraria e quindi sarebbe risultato molto difficile distinguere, per i metalli o semi-metalli, la componente antropica da quella naturale;
- i VF sono stati determinati per singole litologie o a gruppi litologici accorpati secondo un prospetto fornito da Arpa Sardegna
- al fine di garantire una minima significatività statistica, il trattamento è stato condotto su almeno 15 osservazioni per litologia/gruppo litologico ;
- sono state considerate, in via preliminare, delle fasce di "rispetto" all'intorno delle AAI per verificarne l'eventuale influenza sulla distribuzione i parametri in studio;
- il trattamento statistico dei dati da effettuare secondo il protocollo APAT/ISS (2006).

Nello studio originale, come concordato con gli altri enti, la determinazione dei VF ha interessato As e Sb. In questo documento è descritto il procedimento per la determinazione dei VF del solo arsenico, in quanto è risultata molto più impegnativa laddove per l'antimonio i VF calcolati per le diverse litologie sono risultati tutti abbondantemente inferiori alle CSC (col. B, Tab. 1, All. 5, titolo V, parte IV del D. Lgs. 152/06).

C9.2 Contesto ambientale

L'area di interesse è riportata in Figura 88. Lo studio del fondo interessa il poligono a terra (PISQ) e a mare (PCSL). A tal fine è stato considerato anche un intorno che si estende per una fascia di 15 km dai confini del PISQ e tale da comprendere tutte le litologie presenti all'interno del poligono.

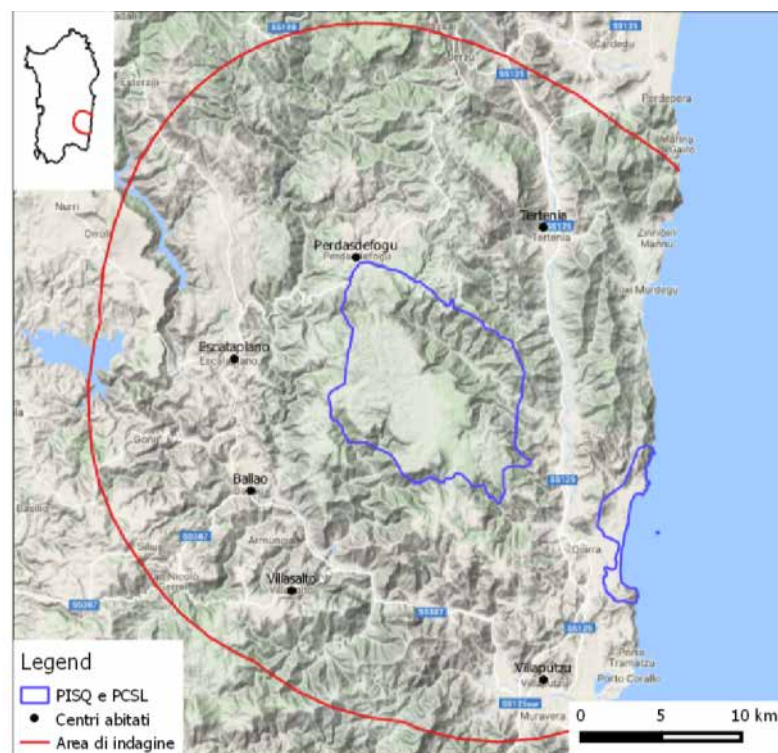


Figura 88. Identificazione dell'area di interesse. Essa si estende in un intorno di 15 km dal limite del PISQ tale da interessare tutte le litologie che affiorano nei poligoni di terra (PISQ) e di mare (PCSL) e la pressoché totalità dei campioni prelevati nelle quattro campagne (AMB, MAR, SGS, UNISI).

L'area di indagine è caratterizzata da una elevata complessità geologica. Essa, è per buona parte costituita da metamorfiti erciniche di basso grado, mentre il complesso intrusivo tardo-Paleozoico e le coperture sedimentarie occupano aree molto più limitate (Figura 89).

Le unità litostratigrafiche che affiorano nell'area del Salto di Quirra sono raggruppabili, andando dai terreni più antichi a quelli più recenti, in (Carmignani et al., 2001):

1. Basamento metamorfico ercinico
2. Complesso intrusivo tardo-Paleozoico
3. Successione vulcano-sedimentaria tardo-Paleozoica
4. Successione sedimentaria Mesozoica
5. Successione sedimentaria Terziaria
6. Depositi quaternari.

A sua volta il basamento metamorfico ercinico è rappresentato da quattro Unità tettoniche, che dal basso verso l'alto sono (Carmignani et al., 2001):

- a) Unità tettonica di Riu Gruppa
- b) Unità tettonica del Gerrei
- c) Unità tettonica di Meana Sardo
- d) Unità tettonica del Sarrabus.

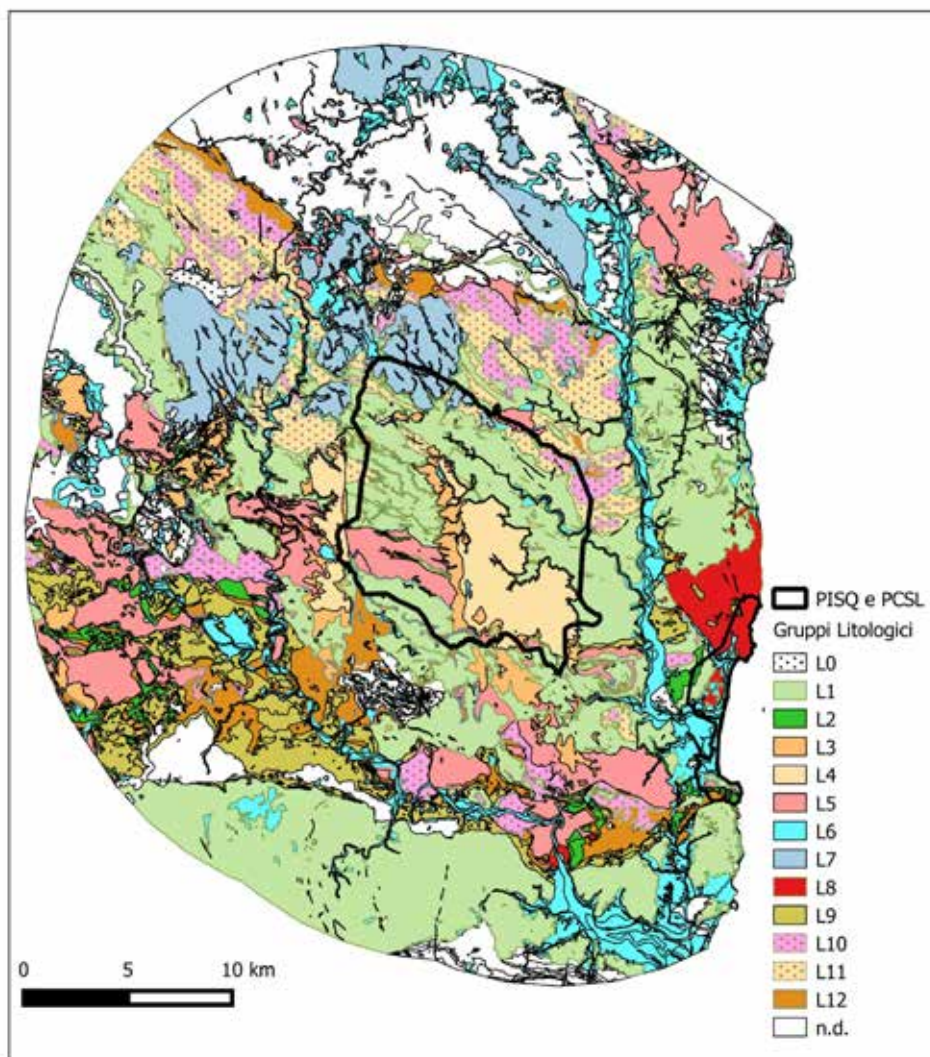


Figura 89. Carta degli affioramenti dei gruppi litologici riconosciuti ed accorpati (L1 Arenarie di S. Vito; L2 Argilloscisti di Rio Canoni; L3 Arenarie e conglomerati di Monte Cardiga; L4 Argille di Monte Cardiga; L5 Porfiroidi; L6 depositi detritici quaternari; L7 Depositi carbonatici mesozoici (es. F.ne di Dorgali); L8 Granite leucograniti; L9 Gruppo scisti neri a graptoliti; L10 Vulcaniti ordoviciane a chimismo da medio a basico (es. F.ne Serra Tonnai, F.ne Monte Santa Vittoria); L11 Vulcaniti acide ordoviciane (es. F.ne Manixeddu); L12 Quarziti ordoviciane; L0 Tipi litologici caratterizzati da una componente molto eterogenea, non riconducibile direttamente ad uno dei gruppi precedenti. Il numero di campioni prelevati da questi tipi è solitamente estremamente esiguo (1-3 campioni) . n.d. indica i gruppi litologici non determinati in quanto afferenti a litologie non affioranti in PISQ e PCSL e non oggetto di campionamento. Tali litologie non sono pertanto significative al fine dello studio).

Ognuna di queste Unità comprende formazioni geologiche originariamente sedimentarie (es. metarenarie, metaquarzoareniti, marmi) e vulcaniche (es. meta rioliti, porfiroidi) la cui età è compresa tra il Cambriano ed il Carbonifero inferiore, talvolta presenti in due o più unità tettoniche. Queste unità sono suddivise da rilevanti elementi tettonici di età ercinica probabilmente riattivatisi anche in fasi successive. Lungo questi lineamenti si sono concentrate numerose manifestazioni metallifere che costituiscono il distretto minerario del Sarrabus-Gerrei e che mostrano una spiccata variabilità della paragenesi metallifera. Fra queste manifestazioni quella di maggior spicco e rilevanza per lo studio è quella di Baccu Locci situata subito a sud dei confini del PISQ, lungo il corso dell'omonimo Rio, nel comune di Villaputzu. La mineralizzazione di Baccu Locci è associata a fasce cataclastico-milonitiche tra unità tettoniche, mostra una giacitura filoniana o lentiforme, e consiste di *arsenopirite*, *galena*, e quantità subordinate di *blenda*, *pirite*, *calcopirite* e *pirrotina*. Il rio Baccu Locci costituisce un vettore di trasporto di materiali ad elevato tenore di metalli, verso la zona costiera di Capo San Lorenzo.

Dal punto di vista idrogeologico, i sondaggi effettuati hanno evidenziato la presenza di una debole circolazione idrica legata allo stato di fratturazione della roccia. Le acque campionate sono state oggetto di uno studio geochimico e isotopico per permettere una piena comprensione delle dinamiche in essere.

C9.3 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta

La definizione del MC e quindi del set di osservazioni da considerare per il calcolo dei valori di fondo ha richiesto una fase preliminare di trattamento dei dati principalmente volta a chiarire la natura delle sorgenti di As, riscontrato nei terreni. I dati utilizzati per questa prima fase conoscitiva, differenziati in funzione della campagna di indagine e della matrice ambientale indagata (TS top soil, SS suolo superficiale, SP suolo profondo, SF sedimenti fluviali) sono sintetizzati in Tabella XLVII.

Tabella XLVII. Campioni utilizzati per la prima fase conoscitiva differenziati in funzione della campagna di indagine e della matrice ambientale indagata (TS top soil, SS suolo superficiale, SP suolo profondo, SF sedimenti fluviali).

Campagna	Anno	TS	SS	SP	SF	Totale	Validazione ARPA
AMB	2013/2015	112	70	28	27	237	SI
MAR	2013	126	5	24	-	155	
SGS ^(*)	2008-2010	636	6	11	24	677	SI
UNISI	2002-2004	640	-	-	-	640	
Totali		1567	81	63	51	1709	

Nella fase propedeutica volta all'approfondimento del modello concettuale, l'analisi statistica è stata condotta sostanzialmente per valutare la variabilità delle osservazioni in funzione dei seguenti fattori:

- Metodi di campionamento/preparazione/analisi dei campioni
- Profondità
- Ubicazione, intesa come distanza dalle AAI.
- Litologia

Successivamente è stata visualizzata la distribuzione spaziale di As è correlata con gli aspetti geologici.

Metodi di campionamento/preparazione/analisi

I dati provengono da quattro campagne (AMB, MAR, SGS, UNISI) per le quali i diversi metodi di campionamento/preparazione/analisi del campione potrebbero introdurre differenze statisticamente significative. Le quattro campagne, avendo anche obiettivi diversi, hanno interessato aree di campionamento non completamente sovrapponibili (es. le osservazioni di AMB sono state concentrate soprattutto nelle AAI all'interno del PISQ e del PCLS, mentre le altre hanno compreso aree più vaste. Al fine di valutare eventuali differenze statisticamente significative, riconducibili ai soli metodi di campionamento/preparazione/analisi dei campioni, sono state individuate tre aree di "taratura" T1, T2 e T3 di limitata estensione e in cui vi è una sufficiente numerosità campionaria per tutte le campagne condotte (con eccezione dell'area T3 nella quale non sono presenti campioni della campagna "AMB"). Le osservazioni utilizzate sono riferite al solo TS.

Al fine di verificare la significatività delle differenze delle medie è stato effettuato il test di Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW). Tale test è robusto quando la SD risulta contenuta rispetto alla media; per tale motivo sono stati considerati i dati al netto degli outliers.. Il test è stato condotto con l'ipotesi nulla H_0 "campione 1=campione 2" (c.d. test a due "code") con coefficiente di confidenza 95%. I risultati dei test condotti sono sintetizzati in Figura 90. In verde è evidenziata una differenza fra le medie non significativa (cioè le campagne sono comparabili), in rosso una differenza statisticamente significativa.

AREA T1	AMB	MAR	SGS
AMB (53obs)			
MAR (23 obs)			
SGS (18 obs)			
UNISI (47 obs)			
AREA T2	AMB	MAR	SGS
AMB (31 obs)			
MAR (15 obs)			
SGS (75 obs)			
UNISI (98 obs)			
AREA T3	MAR	SGS	UNISI
MAR (15 obs)			
SGS (51 obs)			
UNISI (17 obs)			

Figura 90. Arsenico - Esiti del test Wilcoxon-Mann-Whitney condotto nelle tre aree campione (T1, T2, T3) e volto al confronto fra le medie dei gruppi di osservazioni raccolti nelle quattro campagne. I dati utilizzati sono al netto degli outliers evidenziati dal diagramma box-and-whisker). In verde è evidenziata una differenza fra le medie non significativa (cioè le campagne sono comparabili), in rosso la differenza fra le medie è invece statisticamente significativa. Il test è stato condotto con l'ipotesi nulla H_0 "campione 1=campione 2" (c.d. test a due "code") con coefficiente di confidenza 95%.

I risultati dei test condotti, non sempre coerenti nelle tre aree, mostrano in generale una buona sovrapponibilità dei dati prodotti da AMB e UNISI e di quelli prodotti da MAR e SGS, laddove i primi risultano più elevati dei secondi (orientativamente di un fattore 2-5).

Profondità

Lo stesso tipo di confronto descritto nel paragrafo precedente è stato applicato ai dati per verificare se esistono differenze statisticamente significative fra i valori di As nel top soil (TS), suolo superficiale (SS, 0-1 m), suolo profondo (SP >1m) e sedimenti fluviali (SF).

Tale analisi può essere di aiuto nella definizione dei processi di dispersione dei potenziali contaminanti, con particolare riferimento ad eventuali fenomeni di ricaduta. I dati sono analizzati tenendo distinte le tre campagne (AMB, MAR, SGS) anche alla luce delle differenze evidenziate fra la prima e le altre due. Non si è potuto condurre l'analisi per i dati di UNISI in quanto questi sono tutti riferiti nominalmente al top soil. I risultati dei test di Wilcoxon-Mann-Whitney sono sintetizzati in Figura 91.

AMB	TS	SS	SP
TS (106 obs)			
SS (65 obs)			
SP (25 obs)			
SF (26 obs)			
MAR	TS	SS	SP
TS (114 obs)			
SS (5 obs)	SS>TS		
SP (22 obs)	SP>TS	SS>SP	
SGS	TS	SS	SP
TS (573 obs)			
SS (6 obs)	SS>TS		
SP (11 obs)	SP>TS		
SF (20 obs)	SF>TS		

Figura 91. Arsenico - Esiti del test Wilcoxon-Mann-Whitney condotto per le quattro tipologie di matrice (TS top soil, SS suolo superficiale, SP suolo profondo, SF sedimento fluviale) e volto al confronto fra le medie. I dati utilizzati sono al netto degli outliers evidenziati dal diagramma box-and-whisker (Figura B-7). In verde è evidenziata una differenza fra le medie non significativa (cioè le matrici mostrano la stessa media), in rosso la differenza fra le medie è invece statisticamente significativa. Il test è stato condotto con l'ipotesi nulla H_0 "campione 1=campione 2" (c.d. test a due "code") con coefficiente di confidenza 95%.

Il quadro complessivo che emerge è quello di una sostanziale invarianza della concentrazione in funzione della profondità, ovvero in alcune situazioni si evidenzia che il valore medio di As è inferiore nel TS rispetto alle altre profondità di terreno (SS e SP).

Distanza dalle aree di attività

Al fine di verificare una relazione spaziale fra valori di As e le AAI all'interno dei poligoni PISQ e PCSL, le osservazioni disponibili sono state raggruppate in 4 gruppi in funzione della posizione relativa rispetto alle suddette aree di attività. I 4 gruppi sono così costituiti:

- POS_1: comprende tutte le osservazioni poste all'interno delle aree di attività;
- POS_2: comprende tutte le osservazioni poste entro un raggio di un 1km dal perimetro dalle aree di attività;
- POS_3: comprende tutte le osservazioni comprese fra 1 e 3km dal perimetro dalle aree di attività;
- POS_4: comprende tutte le osservazioni poste a distanze maggiori di 3km dal perimetro dalle aree di attività.

Anche in questa fase l'analisi è stata condotta separando i set dei dati in funzione delle campagne di indagine.

I dati (diagramma box e whisker, Figura 92) e il test Wilcoxon-Mann-Whitney generalmente non evidenzia differenze significative per le osservazioni afferenti ai gruppi POS_1, POS_2, POS_3 (Figura 93), ad eccezione dei dati ottenuti da "AMB" che mostrano un valore medio per POS_1 (34 mg/kg) significativamente maggiore rispetto a quello di POS_2 (27 mg/kg).

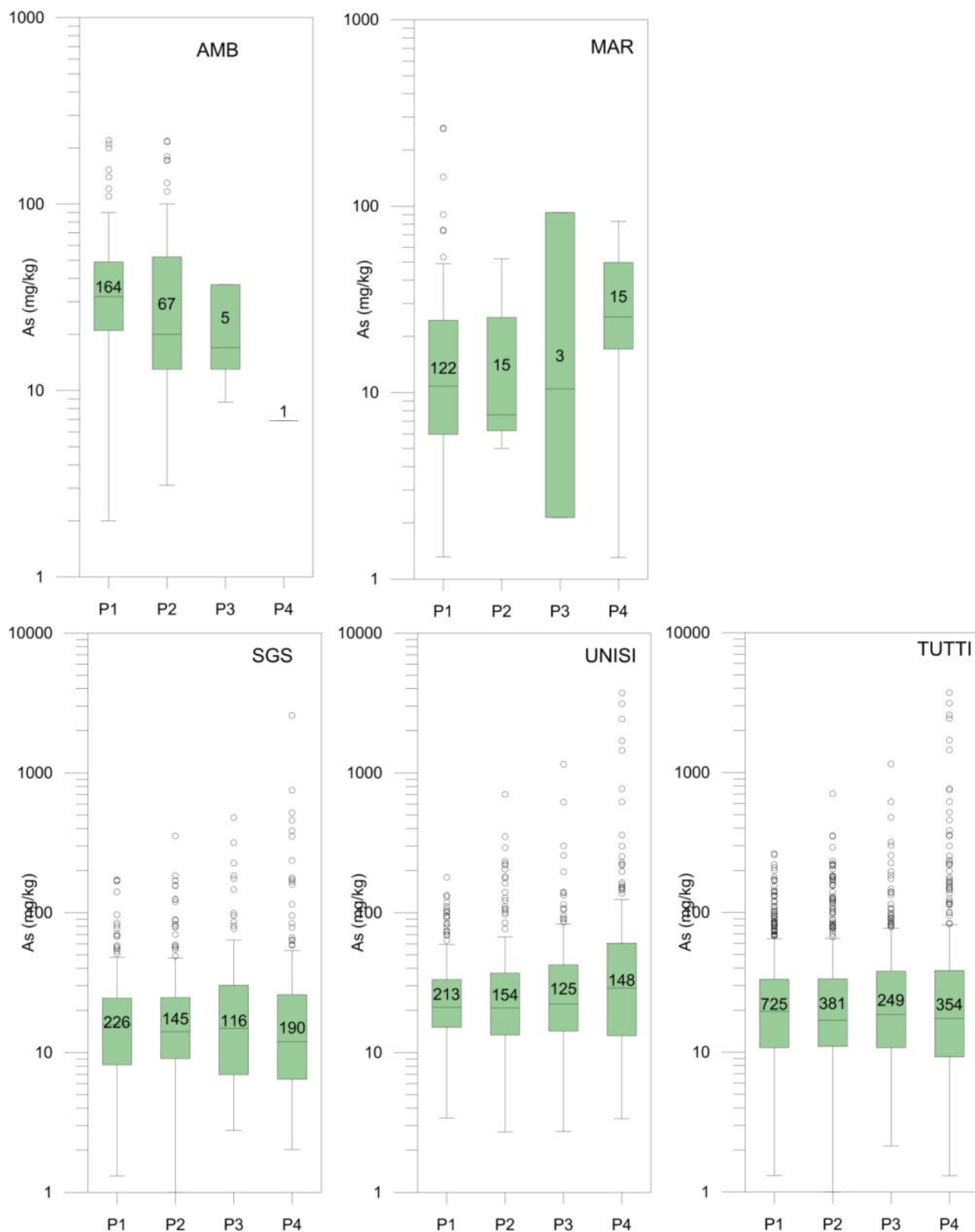


Figura 92As. Box plot relativi ai campioni statistici definiti in funzione delle distanza dalle aree di attività: POS_1 aree di attività, POS_2 distanza fra 0 e 1 km dal limite delle aree di attività; POS_3 distanza fra 1 e 3 km dal limite delle aree di attività, POS_4 distanze maggiori di 3 km dal limite delle aree di attività. I campioni statistici comprendono i potenziali outliers

AMB	Pos_1	Pos_2	Pos_3	Pos_4
Pos_1 (156 obs)				
Pos_2 (60 obs)	Pos1>Pos2			
Pos_3 (5 obs)				
Pos_4 (1 obs)	n/a	n/a	n/a	
MAR	Pos_1	Pos_2	Pos_3	Pos_4
Pos_1 (115 obs)				
Pos_2 (15 obs)				
Pos_3 (3 obs)	pochi	pochi		
Pos_4 (15 obs)	Pos4>Pos1	Pos4>Pos2	pochi	
SGS	Pos_1	Pos_2	Pos_3	Pos_4
Pos_1 (209 obs)				
Pos_2 (126 obs)				
Pos_3 (104 obs)				
Pos_4 (169 obs)	Pos4<Pos1			
UNISI	Pos_1	Pos_2	Pos_3	Pos_4
Pos_1 (192 obs)				
Pos_2 (134 obs)				
Pos_3 (112 obs)				
Pos_4 (128 obs)	Pos4>Pos1	Pos4>Pos2		
TUTTI	Pos_1	Pos_2	Pos_3	Pos_4
Pos_1 (668 obs)				
(330 obs)	Pos1>Pos2			
Pos_3 (215 obs)				
Pos_4 (310 obs)	Pos1>Pos4			

Figura 93. **Arsenico** - Esiti del test Wilcoxon-Mann-Whitney condotto sulle osservazioni suddivise in funzione della distanza dai centri di attività (Pos_1: interno delle aree interessate da attività; Pos_2 aree limitrofe a quelle interessate da attività fino ad una distanza di 1km; Pos_3 aree comprese fra 1 e 3 km di distanza dalle aree interessate da attività; Pos_4 aree poste ad una distanza maggiore di 3 km dalle aree interessate da attività) e volto al confronto fra le medie. I dati utilizzati sono al netto degli outliers evidenziati dal diagramma box-and-whisker.. In verde è evidenziata una differenza fra le medie non significativa (cioè le matrici mostrano la stessa media), in rosso la differenza fra le medie è invece statisticamente significativa. Il test è stato condotto con l'ipotesi nulla H_0 "campione 1=campione 2" (c.d. test a due "code") con coefficiente di confidenza 95%.

Il gruppo POS_4 mostra una media solitamente più alta degli altri gruppi probabilmente perché ad esso appartengono le osservazioni prelevate nella zona a vocazione mineraria (es. Baccu Locci).

L'analisi dell'intero set di osservazioni (cioè a prescindere dalla campagna di acquisizione) evidenzia una media di POS_1 maggiore di POS_2 e POS_4. La significatività statistica di tale differenza è il risultato dell'elevato numero di osservazioni; in tali condizioni il test risulta particolarmente severo (il campione statistico tende alla sua popolazione "parente"). Si evidenzia tuttavia che le medie dei quattro gruppi ottenuti sommando tutte le campagne AMB, MAR, SGS, UNISI sono in realtà comprese fra i 18.9 e 21.1 mg/kg e che quindi l'influenza del fattore distanza dalle aree ad alta intensità (AAI) è di fatto trascurabile.

Litologia

L'effetto del fattore litologico sulla distribuzione di As è sintetizzato in Figura 94.

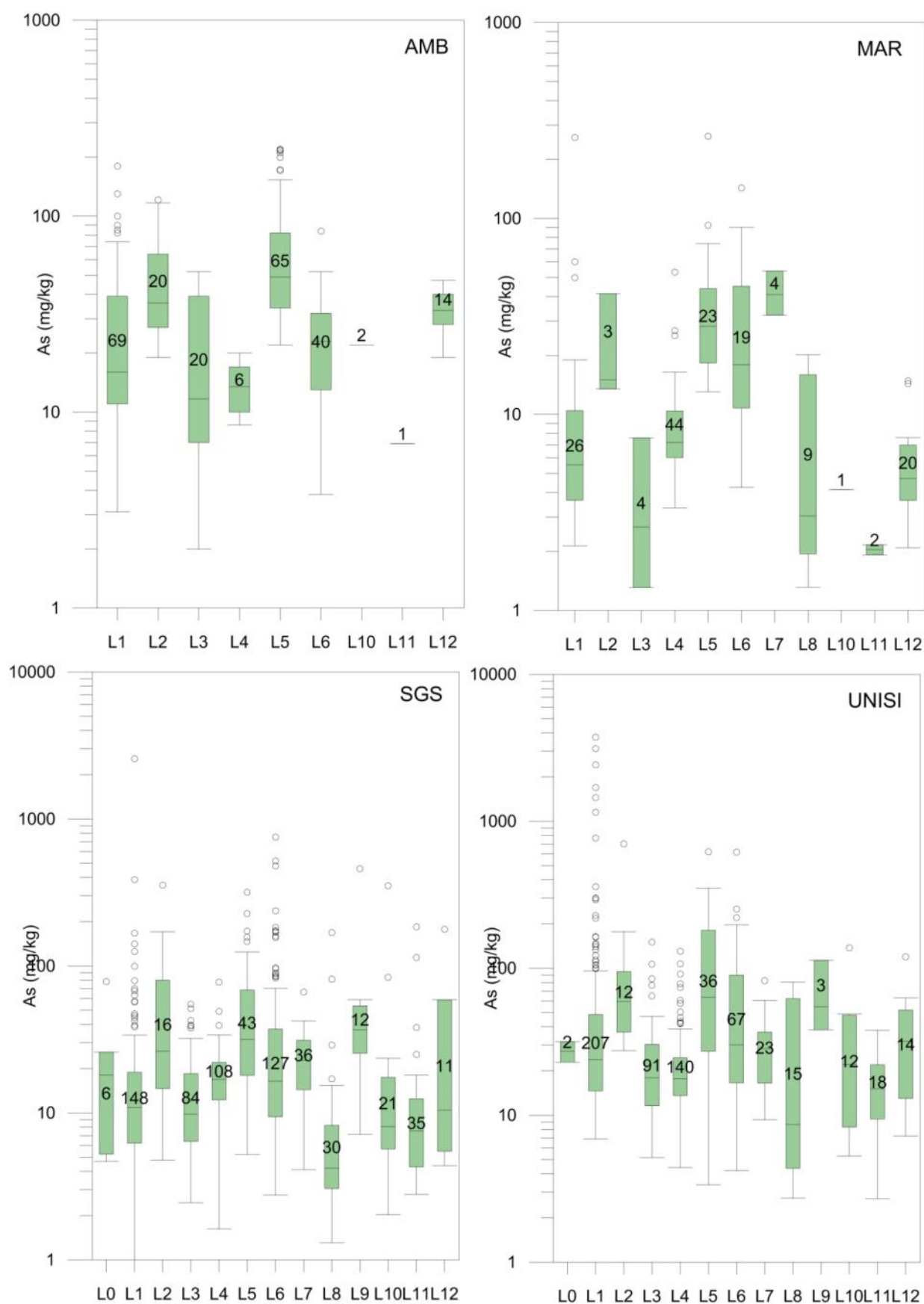


Figura 94.As. Box plot relativi ai campioni statistici definiti in funzione dell'appartenenza dei gruppi litologici (L0-L12), suddivisi nelle campagne di indagine (AMB, MAR, SGS, UNISI). I campioni statistici comprendono i potenziali outliers

Gli indicatori della tendenza centrale (media) e della “coda destra” dei campioni statistici raggruppati secondo il criterio litologico, mostrano valori tendenzialmente maggiori per i gruppi L5 (porfiroidi), L2 (argilloscisti di rio Canoni) e L9 (anche se spesso non raggiunge il numero di 15 osservazioni) e minori per i gruppi L4, L3 (F.ne di Monte Cardiga), L11, L8.

Distribuzione spaziale di As e Sb

Al fine di completare il quadro conoscitivo circa la distribuzione di As nell’area di interesse, sono state realizzate delle carte di distribuzione in modo tale da relazionare tale parametro con i potenziali fattori di controllo naturali (assetto geologico) ed antropici (aree di attività all’interno dei poligoni, attività mineraria). Proprio perché finalizzata ad individuare eventuali trend spaziali in relazione ai fattori sopra citati in questa fase l’analisi è stata condotta utilizzando tutte le osservazioni disponibili.

I dati sono stati elaborati utilizzando Surfer 8 per la fase di gridding e Qgis 2.8.1 per la restituzione dei raster in ambiente GIS. L’algoritmo utilizzato per il “gridding” è il Kriging; per calcolare il valore al nodo di griglia sono stati utilizzati i parametri di default proposti da Surfer 8.

La distribuzione di As (Figura 95) sembrerebbe essere regolata dall’assetto geologico strutturale. I valori più elevati sono riscontrati lungo una direzione che dall’area mineraria di Baccu Locci, si allunga in direzione NO verso l’area di Monte S’Ollasteddu-Accu Perda Majori, in corrispondenza dell’affioramento dei porfiroidi (gruppo L5) presenti nell’Unità tettonica del Gerrei. I valori più elevati non sono riscontrati in corrispondenza dell’affioramento delle litologie di M.te Cardiga che di fatto vanno a “sutare” il fronte di sovrascorrimento delle Unità tettoniche di Meana Sardo sulle Unità del Gerrei e la fascia cataclastica ad esso associato. Nella zona centrale del PISQ, anche in corrispondenza delle aree di attività P3, P6 e P7 i valori di As risultano piuttosto modesti.

Per verificare l’effettivo controllo esercitato dal contesto geologico è stata realizzata una carta di distribuzione di As ottenuta privando il set di osservazioni dei valori più elevati (sono state eliminate 20 osservazioni maggiori di 350 mg/kg). I risultati dell’elaborazione sono riportati in Figura 96 e confermano, anzi enfatizzano, il controllo litologico (porfiroidi) e strutturale nell’area Monte S’Ollasteddu-Accu Perda Majori.

L’area di attività P5 è ubicata in corrispondenza del sovrascorrimento dell’Unità del Meana Sardo sull’Unità del Gerrei, ed interessa in parte l’affioramento di porfiroidi. Al fine di meglio dettagliare la distribuzione di As e Sb è stato realizzato un profilo ortogonale al sovrascorrimento trasversale all’area P5. Per la realizzazione del profilo è stato selezionato un set di osservazioni (interne al rettangolo tratteggiato in blu in Figura 97) sul quale è stato elaborato un grid. Attraverso la funzione “slice” di Surfer 8 è stato ottenuto il profilo della concentrazione di As (Figura 98).

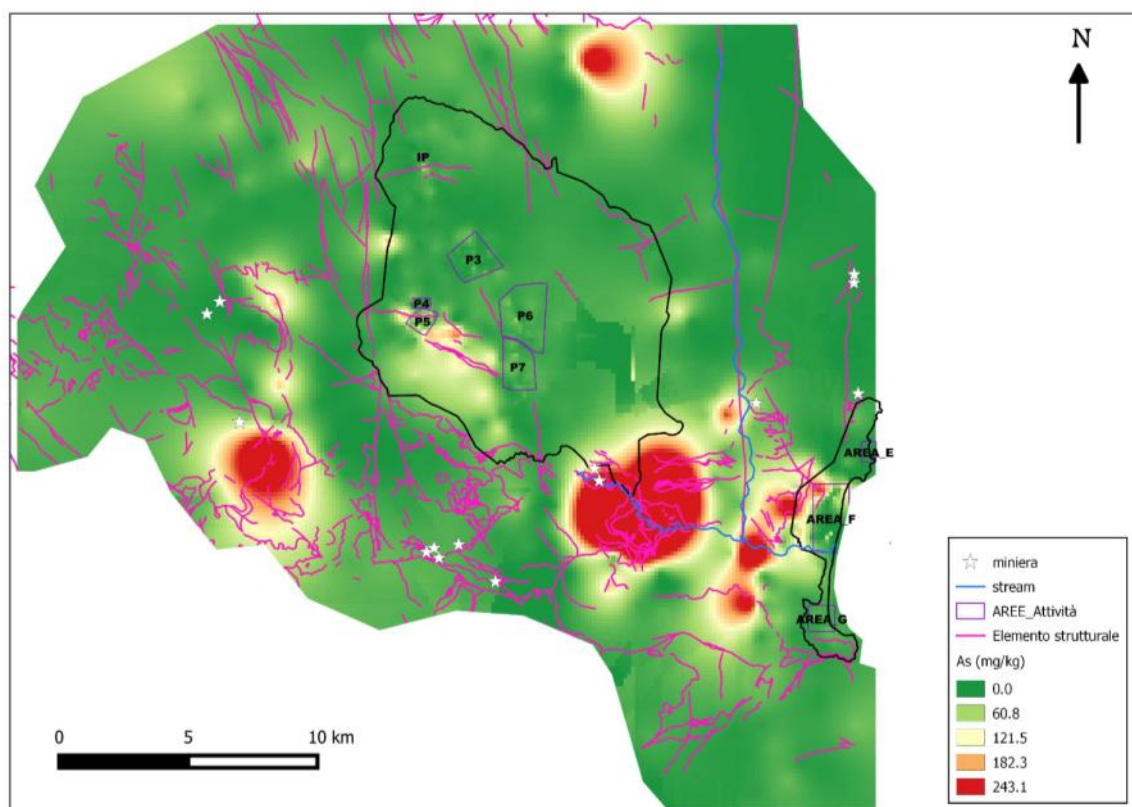


Figura 95. Distribuzione di As nelle matrici indagate (TS, SS, SP, SF), set di osservazioni completo. Sono evidenziati i valori di As più elevati lungo la direttrice Baccu Locci-Accu Perda Majori nel settore occidentale del PISQ

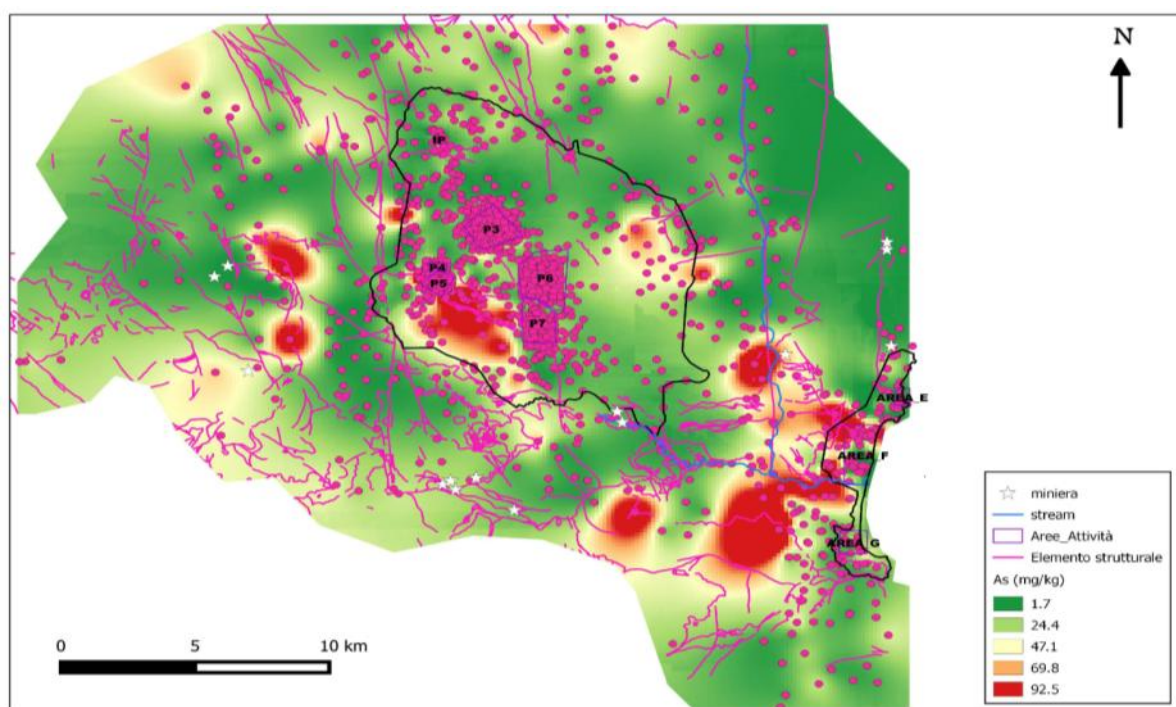


Figura 96. Distribuzione di As nelle matrici indagate (TS, SS, SP, SF). Il set di osservazioni originario è stato privato delle osservazioni maggiori di 350 mg/kg al fine di verificare la struttura spaziale di As anche a valori più bassi. Anche in tali condizioni è confermato il controllo dei porfiroidi e di alcuni elementi strutturali sulla distribuzione di As nel settore occidentale del PISQ.

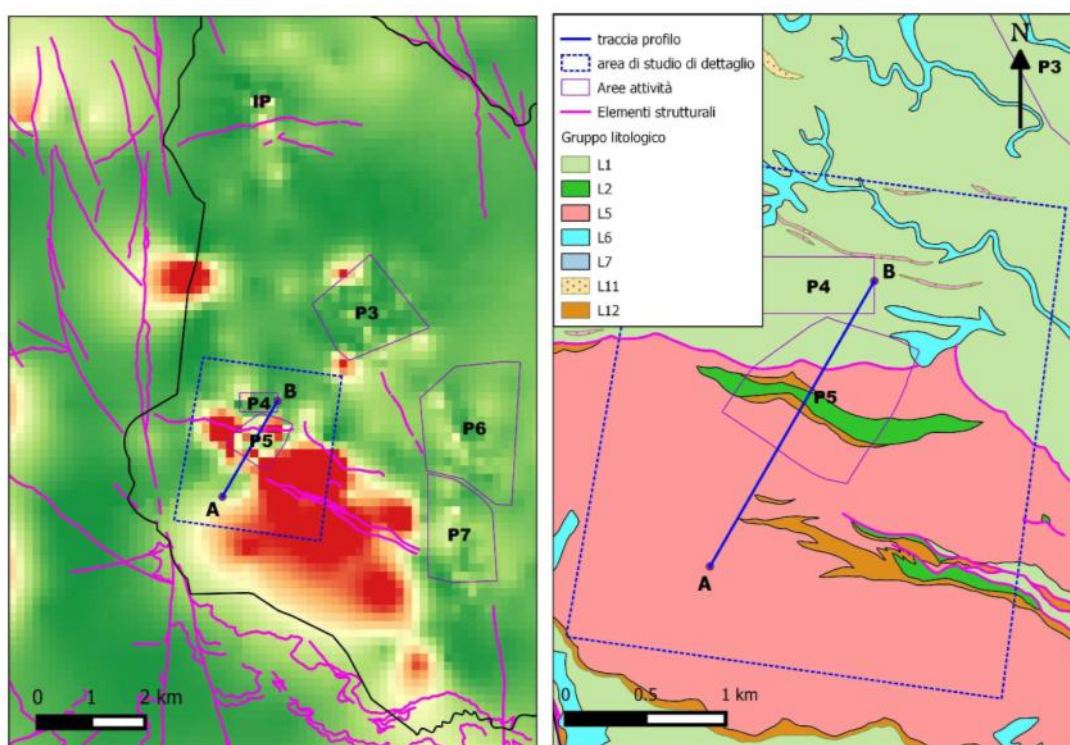


Figura 97. Carta geologica dell'area limitrofa a P5. E' indicata la traccia del profilo AB di Figura 98.

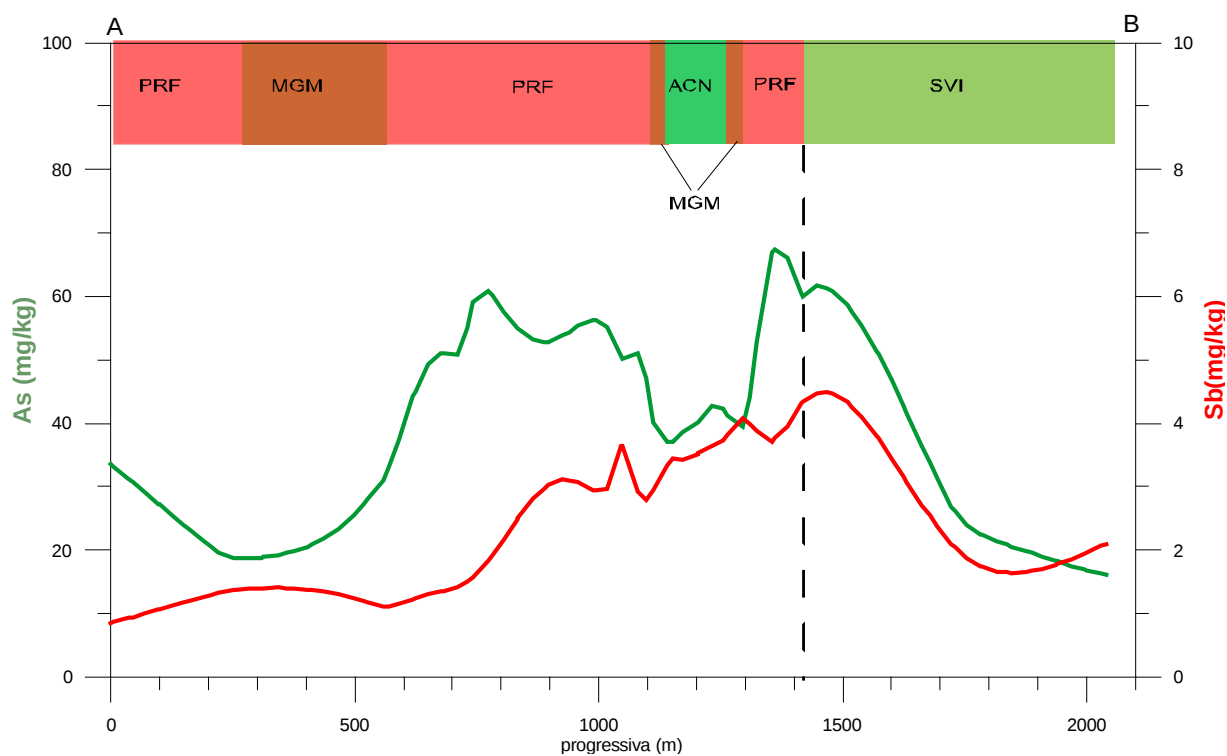


Figura 98. Profilo delle concentrazioni di As e Sb lungo la traccia AB. È evidenziata la risposta dei parametri in funzione delle litologie e degli elementi strutturali. La traccia del sovrascorrimento è segnalata dalla linea tratteggiata. Modello concettuale

L'elaborazione statistica condotta sui gruppi di osservazioni in funzione della profondità, della distanza dalle aree di attività e della litologia nel complesso mostra che:

1. le 4 campagne di indagine non sono tutte statisticamente sovrapponibili; in particolare le campagne AMB e UNISI mostrano valori medi significativamente maggiori delle campagne MAR e SGS;
2. non è stata osservata una significativa dipendenza dei valori di As con la profondità; sensibili fenomeni di ricaduta legati a sorgenti antropiche sembrerebbero essere esclusi;
3. non è stata osservata una significativa dipendenza dei valori di As con la posizione rispetto alle aree di attività; sensibili fenomeni di contaminazione all'interno delle aree di attività sembrerebbero essere esclusi;
4. la distribuzione di As sembra essere controllata da fenomeni geologici (litologia e mineralizzazioni).

Riguardo al ruolo svolto dall'assetto geologico si evidenzia la relazione fra valori più elevati di As e Sb ed elementi strutturali (sovrascorrimenti, faglie) in corrispondenza dei quali si sono sviluppate alcune fasce di mineralizzazione che talora hanno dato luogo ad arricchimenti economicamente sfruttabili (miniere di Baccu Locci, Villasalto). La distribuzione sul territorio di As è quindi il risultato sia del "potenziale" intrinseco della litologia (es. i porfiroidi contengono più As dei depositi dolomitici e calcarei della F.ne di Dorgali), sia della presenza di significativi elementi strutturali (es. le arenarie di San Vito in prossimità del sovrascorrimento dell'Unità di Meana Sardo sull'Unità del Gerrei mostrano dei tenori in As significativamente più elevati rispetto alla stessa litologie in aree non interessate a deformazioni fragili). Le formazioni depositatesi successivamente alle fasi di deformazione e di mineralizzazione (i.e. le formazioni cenozoiche) vanno a complicare il quadro della distribuzione dei parametri in studio. Ad esempio è molto probabile che le F.ne di M.te Cardiga "obliteri" la continuità della direttrice ad alto tenore di As Baccu Locci-Accu Perda Majori nel settore occidentale del PISQ che coincide con il citato sovrascorrimento dell'Unità di Meana Sardo sull'Unità del Gerrei.

Ancora più articolata è la distribuzione di As nei depositi quaternari costituiti prevalentemente da sedimenti fluviali, e nell'area di PCSL, anche da sedimenti marini. In questo caso è evidente che il tenore in As riscontrato nelle matrici ambientali deriva dalla roccia parente e dai processi di trasporto fisico (gravitativo e fluviale). In tal senso si evidenziano i valori di As particolarmente elevati nei depositi quaternari a valle dell'area mineraria di Baccu Locci. Il materiale trasportato per via fluviale va a costituire parte dei sedimenti fluviali, fluvio-palustri e marini che caratterizzano l'area di Flumini Durci, Cala de s'Acqua Durci e gli stagni limitrofi.

C9.4 "Trasposizione del MC nel DB"

Il quadro così delineato consente di selezionare i set di osservazioni utili per la definizione dei valori di fondo rispettivamente per il PISQ e il PCSL. Poiché le 4 campagne di indagine non sono tutte statisticamente sovrapponibili; in particolare le campagne AMB e UNISI mostrano valori medi significativamente maggiori delle campagne MAR e SGS è stato deciso di utilizzare le sole osservazioni afferenti alla campagna SGS, in quanto essa garantiva una sufficiente numerosità di osservazione, era stata validata da ARPA Sardegna, e mostrava dei valori mediamente inferiore rispetto a campagne quali AMB e UNISI (a prescindere dalla bontà di misura riscontrata nelle singole campagne, utilizzando dei valori più bassi per la definizione dei VF si introduce un elemento di cautela).

Nell'area del PISQ la distribuzione di As è regolata dal fattore litologico cui localmente si sovrappone una componente di mineralizzazione legata a sua volta ai processi di circolazione di fluidi che sono occorsi nelle fase erciniche e post erciniche soprattutto in corrispondenza degli elementi strutturali riconosciuti. Non si ritiene rilevante, per l'area del PISQ, il fenomeno di trasporto di massa gravitativo (fluviale) da aree esterne al PISQ stesso. Viceversa per il PCSL andrà anche valutato l'apporto nei sedimenti del materiale naturale, o anche legato alla attività estrattiva, proveniente da Baccu Locci. I set di osservazioni validi per determinare i VF nelle aree del PISQ e del PCSL sono così definiti:

PISQ: sono considerate le sole osservazioni riferite alla campagna SGS, con esclusione delle osservazioni:

- incluse nelle aree di attività del PISQ (Is Pibiris, P3, P4, P5, P6,P7) e di PCSL (Area E, F, G);
- incluse nell'area nelle valle del Rio Baccu Locci e di altre aree adiacenti al PCSL, al fine di sottrarre al fondo del PISQ l'effetto del Baccu Locci e di altre aree minerarie (Figura 99) relative ai sedimenti fluviali (SF).

PCSL: sono considerate le sole osservazioni riferite alla campagna SGS e comprendenti anche quelle relative ai sedimenti fluviali (SF), con esclusione delle osservazioni:

- incluse nelle aree di attività del PISQ (Is Pibiris, P3, P4, P5, P6, P7) e di PCSL (Area E, F, G);

A differenza del PISQ, la valutazione del fondo per il PCSL tiene conto anche dell'influenza della valle del Rio Baccu Locci e ingenerale dell'area compresa fra il PISQ e il PCSL (Figura 99).

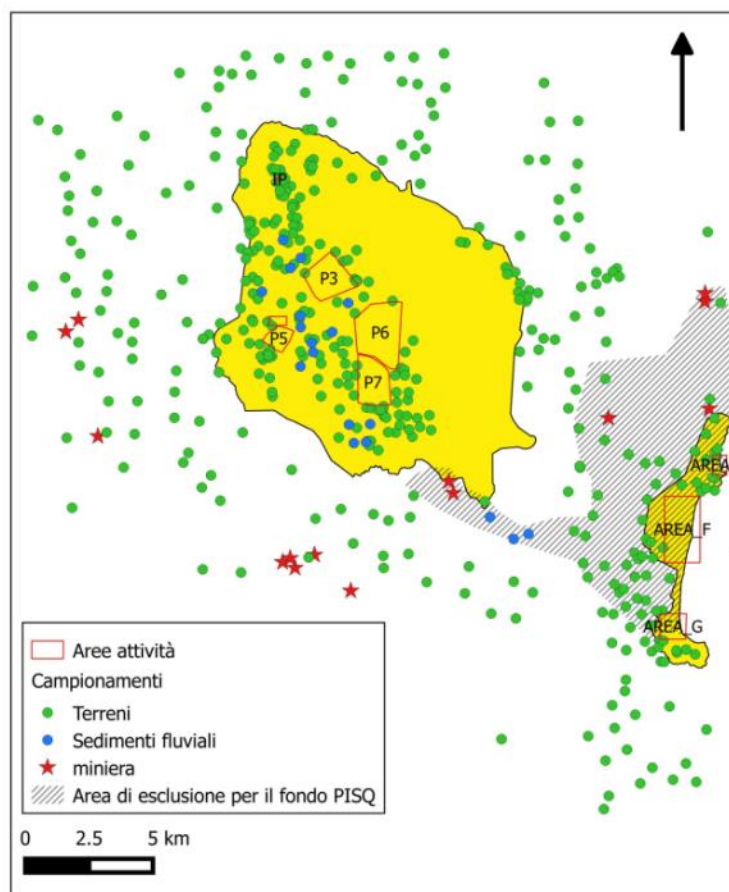


Figura 99. Per la determinazione dei valori di fondo sono stati utilizzati i dati della campagna SGS con esclusione di quelli ricadenti nelle aree di attività (Is Pibiris, P3, P4, P5, P6, P7 nel PISQ e Area E, Area F, Area G nel PCSL), dei sedimenti fluviali, e per il PISQ quelli compresi nell'area tratteggiata, a valle dell'area mineraria di Baccu Locci

Circa l'opportunità di includere o escludere dai campioni statistici sopra definiti gli "outliers statistici" bisogna considerare che:

- l'obiettivo dello studio è quello di determinare degli indicatori del fondo di As e Sb, al netto di un eventuale contributo di sorgenti puntuali costituite, all'interno dei poligoni, dall'attività militare. Tale contributo sembrerebbe essere assente o trascurabile sulla base delle valutazioni condotte;
- la distribuzione spaziale di As e Sb ottenuta utilizzando tutte le osservazioni disponibili, ha mostrato di essere coerente con la distribuzione ottenuta con il set di dati privato dei valori più alti (gli outliers);
- l'interesse circa la determinazione del fondo riferito alle litologie non è tanto finalizzato a determinare il "potenziale" intrinseco della litologia, quanto quello di verificare su ogni litologia (sempre ovviamente al netto di contaminazioni puntuali antropiche) quali sono i valori compatibili con quell'affioramento tenuto presente che i processi di erosione e trasporto possono ammettere, soprattutto in corrispondenza dei limiti geologici, che in aree a litologia X ci sia una componente di

- litologia Y (un caso estremo è rappresentato dalle alluvioni che costituiscono una “sommatoria” e un “mixing” delle litologie parenti a monte del bacino idrografico);
- in ogni caso il “potenziale” intrinseco della litologia dovrebbe rendere conto anche di possibili processi locali di mineralizzazione che producono outliers rispetto alle restanti osservazioni derivanti da aree dove la stessa litologia non risulta mineralizzata.

In sostanza il modello concettuale risultante dall’analisi dei dati denota che valori anche estremi (i.e. una ampia variabilità) sono compatibili con il contesto naturale considerato; in tal senso l’eliminazione degli outliers non risulterebbe giustificata ma eliminerebbe parte del fenomeno (es. mineralizzazione, ma anche il trasporto solido dalle aree minerarie) che invece deve essere considerata nel caso in esame. Per tali motivi, si ritiene adeguato sia per il PISQ che per il PCSL considerare, ai fini della determinazione dei valori di fondo, i campioni sopra definiti nella loro completezza, includendo cioè anche gli eventuali outliers statistici.

C9.5 Risultati e gestione dei risultati

La definizione degli indicatori del fondo è stata effettuata in accordo con il protocollo APAT-ISS (2006). Al fine di superare le criticità indotte da serie di osservazioni (AMB, MAR, SGS, UNISI) con differenze statisticamente significative dei valori medi, sono state considerate, per la determinazione del fondo, le sole osservazioni della campagna SGS. Tale campagna è stata validata da Arpa Sardegna e ha una numerosità campionaria e copertura territoriale adeguate. I valori mediamente più bassi riscontrati rispetto alle altre campagne, comportano dei valori di fondo cautelativi e, al contempo, un confronto piuttosto severo con i risultati del piano di indagini condotto da AMB in quattro aree di attività (Is Pibiris, Zona arrivo colpi, Accu Perda Majori, Area G presso il PCSL).

I due set di osservazioni, così come definiti nel paragrafo precedente rispettivamente per il PISQ e il PCSL, sono stati suddivisi in funzione dell’appartenenza ai gruppi litologici (L1-L12) sopra descritti. I 12 gruppi litologici (L1-L12) sono stati ulteriormente accorpati in funzione della loro presenza in PISQ e PCSL, anche al fine di gestire meglio i valori di fondo ottenuti (i.e. identificare dei domini spaziali continui su cui adottare i valori di fondo); a tali “supergruppi” è stato dato il prefisso “LL”. In particolare per il PISQ essi sono stati rimodulati come riportato in Figura 100.

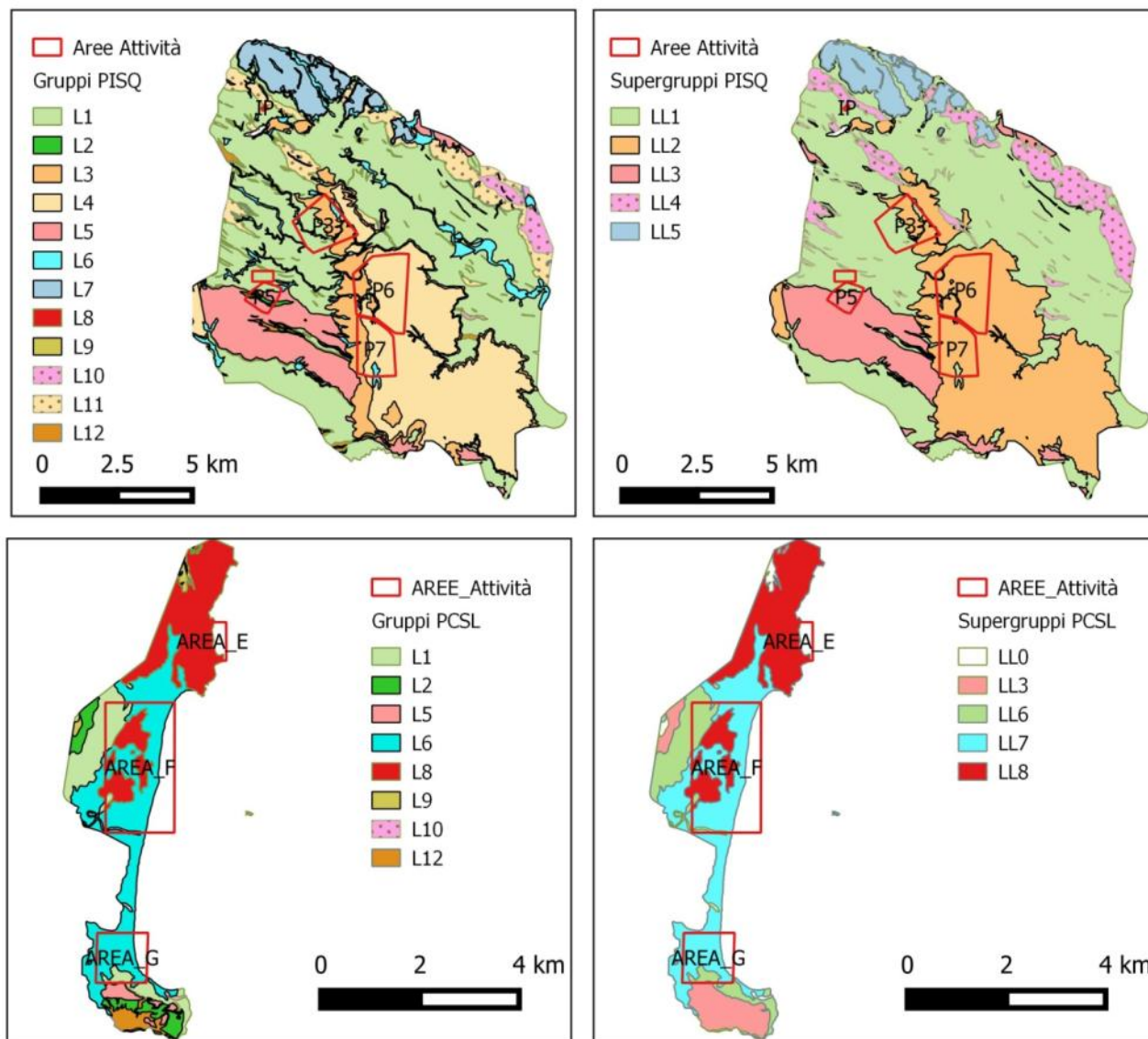


Figura 100. Accorpamento dei gruppi litologici per PISQ (sopra) e PCSL (sotto). A sinistra è rappresentata la carta con gli affioramenti dei gruppi litologici (L0-L12), a destra gli effetti prodotti dall'accorpamento, e conseguente definizione dei “supergruppi (LL0-LL8). I valori di fondo sono stati determinati per i “supergruppi”.

Per ogni campione statistico (LL_x) relativo ai “supergruppi” individuati sono stati affrontati i seguenti steps:

Trattamento dei non detect (n.d.): nessun n.d. per As.

Determinazione del tipo di distribuzione: il tipo di distribuzione dei dati normale (N), log-normale (LN), gamma (G) o non parametrica (NP) è stata determinata contestualmente al calcolo degli indicatori del fondo, attraverso il software ProUCL 5.0 (EPA, 2013). In particolare il software verifica:

- la distribuzione normale e log normale attraverso i test di Shapiro Wilk e Lilliefors,
- la distribuzione gamma attraverso i test di Anderson-Darling e Kolmogorov-Smirnoff.

Qualora il campione non sia risultato significativamente assimilabile ad alcuna delle distribuzioni parametriche (i.e. mostra una distribuzione non parametrica), gli indicatori del fondo sono stati selezionati facendo riferimento ai dati statistici del campione (e non alla popolazione parametrizzata “parente”). Nel caso invece il campione sia risultato assimilabile a due o più distribuzioni parametriche, si è optato per la distribuzione lognormale in quanto caratterizza la maggior parte dei campioni statistici analizzati.

Selezione dei parametri indicativi del valore di fondo: nelle tabelle successive sono riepilogati gli indicatori del fondo per ogni “supergruppo”. Trattandosi di campioni statistici comprendenti anche gli outliers

statistici, si è optato di utilizzare quale valore di fondo “ordinario” il parametro 95%UTL95%.⁷¹ Dato il contesto particolare è stato anche proposto un secondo valore di fondo “superiore” (95%UTL99) da considerarsi in situazioni sito-specifiche.

Nelle tabelle successive sono riportati i parametri statistici rappresentativi del valore del fondo di As per il PISQ e PCSL.

Tabella XLVIII. Arsenico - Valori di fondo proposti per il PISQ. Per ogni “supergruppo” la tabella riporta il tipo di popolazione (normale (N), log-normale (LN), gamma (G) o non parametrica (NP)), il numero di osservazioni che concorrono alla determinazione dei parametri, il valore massimo, il 95 esimo percentile del campione statistico, UPL (Upper Prediction Limit, confidenza 90%) e i due parametri 95UTL95 e 95UTL99 riferiti alla popolazione “parente” del campione. Il parametro 95UTL95 definisce il fondo “ordinario”, il parametro a maggiore copertura 95UTL99 definisce il fondo “superiore”

Arsenico							
Supergruppo	Popolazione	n.obs	MAX	95p	UPL95	95UTL 95	95UTL 99
LL1 (L1+L6)	LN	134	159	49	45	54	101
LL2 (L3+L4)	LN/G	88	54	30	35	42	70
LL3 (L2+L5+L12)	LN	50	318	165	165	248	598
LL4 (L10+L11)	NP	56	352	91	125	184	352
LL5 (L7)	LN/N/G	35	42	38	50	64	101
Tutti	NP	363	352	64	74	99	318

Nei supergruppi LL1, LL2 ed LL5 i valori di fondo proposti sono nell’ordine delle CSC per i siti industriali o assimilabili (50 mg/kg) per i supergruppi LL3 e LL4 invece i valori di fondo proposti sono sensibilmente maggiori.

Si ricorda che, a differenza del PISQ, la valutazione del fondo per il PCSL tiene conto anche dell’influenza della valle del Rio Baccu Locci e in generale dell’area compresa fra il PISQ e il PCSL.

Tabella XLIX. As - Valori di fondo proposti per il PCSL. Per ogni “supergruppo” la tabella riporta il tipo di popolazione (normale (N), log-normale (LN), gamma (G) o non parametrica (NP)), il numero di osservazioni che concorrono alla determinazione dei parametri, il valore massimo, il 95 esimo percentile del campione statistico, UPL (Upper Prediction Limit, confidenza 90%) e i due parametri 95UTL95 e 95UTL99 riferiti alla popolazione “parente” del campione. Il parametro 95UTL95 definisce il fondo “ordinario”, il parametro a maggiore copertura 95UTL99 definisce il fondo “superiore”

Arsenico							
Supergruppo	Popolazione	n.obs	MAX	95p	UPL95	95UTL 95	95UTL 99
LL3 (L2+L5+L12)	LN	53	354	175	201	303	762
LL6 (L1)	LN	106	386	62	56	70	145
LL7 (L6)	LN	65	479	172	146	213	530
LL8 (L8)	LN/G	11	15	11	13	27	47
TUTTI	NP	235	479	158	161	175	386

⁷¹ 95%UTL95%, indica un Upper Tolerance Limit con confidenza 95% e coefficiente di copertura 95%. UTL è un limite di confidenza su un dato percentile della popolazione piuttosto che un limite di confidenza sulla media. Nel caso specifico 95%UTL95% rappresenta il valore al di sotto del quale ci si aspetta che cada il 95% della popolazione con una confidenza del 95%. In altre parole un 95% UTL con coefficiente di copertura 95% rappresenta il 95%UCL (Upper confidence limite) per il 95 percentile.

Per quanto riguarda l'As, si osserva che gli indicatori di LL6 e LL7 per PCSL che sono riferiti rispettivamente alle Arenarie di San Vito (L1) e ai depositi quaternari (L6) risultano sensibilmente maggiori di quelli di LL1 (L1+L6) per il PISQ che di fatto è costituito dalle stesse litologie, quale evidente risposta dell'influenza dell'area Baccu Locci sul set di osservazioni considerato per il fondo del PCSL. In particolare gli elevati valori degli indicatori di As per i sedimenti quaternari di PCSL sono riconducibili al trasporto di materiale da parte del sistema idrografico dall'area di Baccu Locci verso la costa. Pur non essendo stato valutato il fondo per la matrice sedimenti fluviale (SF), si osserva comunque che le osservazioni disponibili rispondono coerentemente alla distribuzione di As delineata per i terreni, laddove i valori maggiori sono concentrati nell'Area di Baccu Locci, valori elevati lungo il settore sud-occidentale del PISQ, valori minori nelle altre zone

Confronto fra i valori di fondo determinati e i risultati del piano della caratterizzazione "Ambiente"

I valori di fondo così calcolati sono stati comparati con i valori riscontrati in 4 aree ad alto impatto (AAI) nella campagna AMB. Delle 55 osservazioni che hanno mostrato il superamento delle CSC (col. B, Tab. 1, All. 5, Titolo V, Parte IV del D. Lgs. 152/06) 41 rientrano nel fondo "ordinario" calcolato per il "supergruppo" entro cui ricade l'osservazione di As; 12 eccedono il fondo "ordinario" ma non il fondo "superiore" (sempre calcolato per il "supergruppo" entro cui ricade l'osservazione di As); 2 eccedono anche il fondo "superiore". Nell'area di Accu Perda Majori, area destinata al brillamento (Figura 22) i superamenti delle CSC ricadenti nel "supergruppo" LL3 (costituito principalmente dai porfiroidi) rientrano tutti nel rispettivo fondo ordinario; invece fra i superamenti ricadenti nelle Arenarie di San Vito (LL1) si segnalano dei superamenti del fondo ordinario di LL1, anche se sempre inferiori al "fondo superiore". L'ubicazione dei campioni che mostrano tali superamenti, configura uno scenario compatibile con l'adozione del fondo "superiore". In alcuni casi essi sono esattamente al limite fra i due supergruppi LL3-LL1., in altri casi sono leggermente discosti ma ubicati lungo linee di impluvio che originano nei porfiroidi stessi (si veda anche il punto vicino al punto quotato 533), quindi un trasporto di massa dai porfiroidi al punto di campionamento è piuttosto probabile.

In altri contesti (area della discarica di Is Pibiris) viceversa non sembrerebbero esistere i presupposti per considerare il "fondo superiore". In questi casi, fatte salve ulteriori indagini si conclude che le osservazioni non sono compatibili con il fondo.

Nel PCSL tutti i superamenti delle CSC (col. B, Tab. 1, All. 5, titolo V, parte IV del D. Lgs. 152/06) prelevati nei depositi quaternari rientrano ampiamente nel fondo ordinario calcolato per questa litologia.

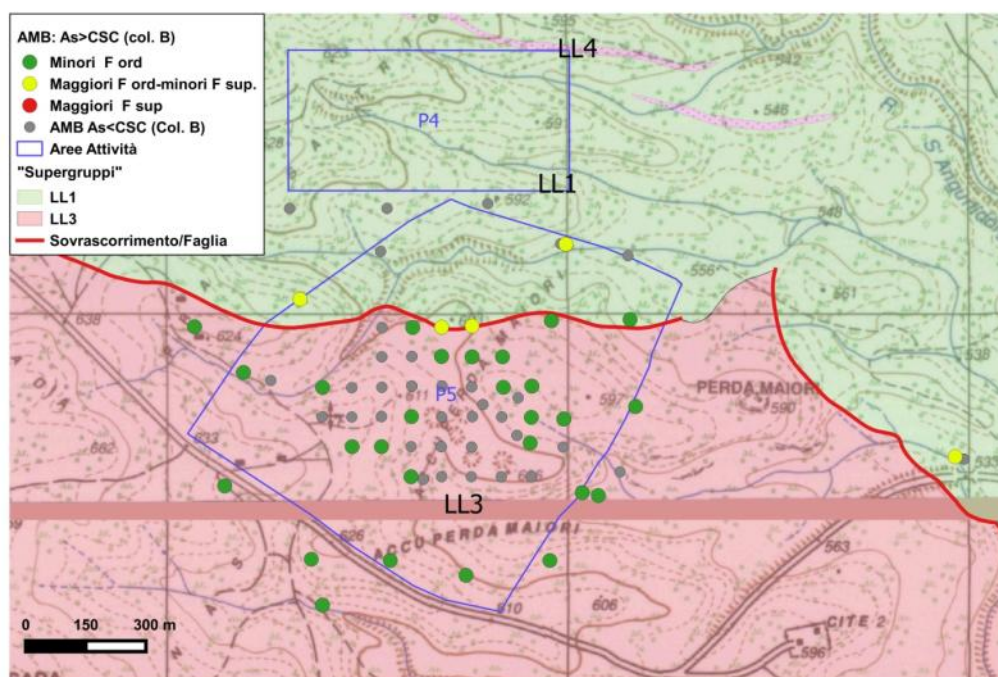


Figura 101. Superamenti di As (Rif. col. B, Tab. 1, All. 5, titolo V, parte IV del D. Lgs. 152/06) riscontrati nell'area di Accu Perda Majori. I superamenti compresi nel supergruppo LL3 sono tutti inferiori al fondo ordinario determinato per questo gruppo. Nelle Arenarie di San Vito alcuni campioni di terreno, prelevati in vicinanza del limite LL1/LL3 mostrano dei superamenti del fondo ordinario, ma sono inferiori al fondo superiore. Data la loro posizione di contiguità rispetto ad una litologia/elemento strutturale caratterizzati da elevati valori di As, si ritiene che per tali punti possa essere adottato il fondo "superiore".

C9.6 Criticità e limiti dello studio

Lo studio è stato articolato in due distinte fasi:

- una fase propedeutica di conoscenza circa le caratteristiche della distribuzione di As nel territorio in esame con particolare riferimento ai suoi rapporti con lo scenario naturale (geologia s.l.) e quello antropico (aree di attività);
- una fase di calcolo dei valori di fondo e di confronto con i risultati delle attività di caratterizzazione nelle aree ad alta intensità.

Un primo limite o comunque elemento di criticità è stata la non sovrapponibilità statistica delle 4 campagne di indagine (AMB, MAR, SGS, UNISI) condotte in anni e con modalità di campionamento ed analisi diverse. Questo ha portato in ultima analisi a riferirsi per il calcolo dei VF ad una sola campagna (SGS) in quanto validata dall'ente di controllo e che mostrava dei valori mediamente più bassi rispetto alle altre campagne e comunque garantiva una adeguata copertura di osservazioni sul territorio. Nelle condizioni riscontrate è stato impossibile individuare la campagna più affidabile, si è pertanto optato per la scelta più conservativa e difendibile.

Un elemento a favore è stata la disponibilità di una cartografia geologica adeguata (carte al 50.000 e alcune sezioni al 25.000) anche in formato digitale, il che ha permesso di evidenziare con buon dettaglio la relazione fra la distribuzione di As nei suoli e gli elementi geologici

In generale, la possibilità di adottare il fondo "superiore" dovrà essere valutata dall'ente di controllo in relazione al contesto specifico (es. profondità del potenziale, superamento, posizione rispetto alle strutture geologiche, presenza di altri contaminanti, presenza di eventuali sorgenti antropiche, ecc.).



ARPA FVG
 Agenzia Regionale per la Protezione
 dell'Ambiente del Friuli Venezia Giulia

C10. DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO DI COMPOSTI INORGANICI ED ORGANICI NEI SUOLI. AREE PERIFERICHE AL SIN “LAGUNA DI MARANO E GRADO”

E. D'Andrea, L. Catalano, A. Felluga, S. Pison, E. Salvagni (Arpa FVG)

C10.1 Obiettivi dello Studio

La perimetrazione del SIN (Sito di Interesse Nazionale) della “Laguna di Marano e Grado” è stata individuata dal decreto del MATTM dd. 24/02/2003 e successivamente modificata con decreto del MATTM dd. 12/12/2012.

Poiché le aree a destinazione agricola costituivano, all'epoca dello studio, la maggior parte del territorio compreso nel SIN, ARPA FVG ha eseguito uno studio sui suoli a vocazione agricola collocati all'esterno del SIN stesso, per accertare se le concentrazioni di alcune sostanze potessero essere considerate dei valori di fondo in relazione alla destinazione d'uso (attuale e pregressa) di tipo esclusivamente agricolo, e, come tali, costituire un riferimento anche per la caratterizzazione dei terreni agricoli situati all'interno del SIN.

I parametri ricercati per la determinazione dei valori di fondo nei suoli sono stati:

Inquinanti inorganici

- Antimonio, Arsenico, Berillio, Cadmio, Cobalto Cromo, Mercurio, Nichel, Piombo, Rame, Selenio, Stagno⁷², Tallio, Vanadio, Zinco;

Inquinanti organici

- PoliCloroBifenili (PCB);
- Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) (Benzo (a) antracene, Benzo (a) pirene, Benzo (b) fluorantene, Benzo (k) fluorantene, Benzo (g, h, i) perilene, Crisene, Dibenzo (a, e) pirene, Dibenzo (a, l) pirene, Dibenzo (a, i) pirene, Dibenzo (a, h) pirene, Dibenzo (a, h) antracene, Indenopirene, Pirene, Fenantrene, Antracene, Benzo(e)pirene, Fluorantene, Perilene);
- Fitofarmaci (Alaclor, Aldrin, Atrazina, α -esaclorocicloesano, β -esaclorocicloesano, γ -esaclorocicloesano (Lindano), Clordano α , Clordano β , o-p DDD (m), p-p DDD (m), o-p DDT, p-p DDT, o-p DDE (m), p-p DDE (m), Dieldrin, Endrin, Desetilatrizona (m), Terbutilazina, Desetilterbutilazina (m), Metolaclo, Eptaclo, Eptaclo Epossido (m).

*Tabella L. Sostanze inorganiche (*da tabella 1 Allegato 5 al Titolo V parte quarta del D.Lgs. 152/06).*

INQUINANTI INORGANICI			
Metallo	Limiti di Col. A*(mg/Kg_{ss})	Metallo	Limiti di Col. A*(mg/Kg_{ss})
Antimonio	10	Piombo	100
Arsenico	20	Rame	120
Berillio	2	Selenio	3
Cadmio	2	Stagno	1
Cobalto	20	Tallio	1
Cromo	150	Vanadio	90
Mercurio	1	Zinco	150
Nichel	120		

⁷² N.B.: lo Stagno è stato sostituito dai composti organo stannici dal comma 3-bis dell'art. 13 del D.L. 91 del 2014 successivamente alla realizzazione dello studio in argomento.

Tabella LI. Elenco Fitofarmaci ricercati. (* da tabella 1 Allegato 5 al Titolo V parte quarta del D.Lgs. 152/06. m=metabolita.

FITOFARMACI			
Insetticidi	Limiti di Col. A*(mg/Kg _{ss})	Diserbanti	Limiti di Col. A*(mg/Kg _{ss})
α -esaclorocicloesano	0.01	Atrazina	0.01
β --Esaclorocicloesano	0.01	Desetilatrazina (m)	
γ -Esaclorocicloesano	0.01	Terbutilazina	
Aldrin	0.01	Desilterbutilazina (m)	
Dieldrin	0.01	Alaclor	0.01
Endrin	0.01	Metolaclor	
Eptacloro			
Eptacloro Epossido (m)			
Clordano α	0.01		
Clordano β			
o-p DDT	0.01		
p-p DDT			
o-p DDE (m)			
p-p DDE (m)			
o-p DDD (m)			
p-p DDD (m)			

C10.2 Scenario di riferimento

Il SIN “Laguna di Marano e Grado”, istituito ai sensi dell’art. 15 del D.M.471/99, era stato individuato fra gli interventi di interesse nazionale in base al D.M. n. 468 del 18 settembre 2001.

Il SIN si sviluppava nella porzione meridionale della Provincia di Udine in corrispondenza di un’area territorialmente prospiciente la Laguna di Marano e Grado (Figura 102).

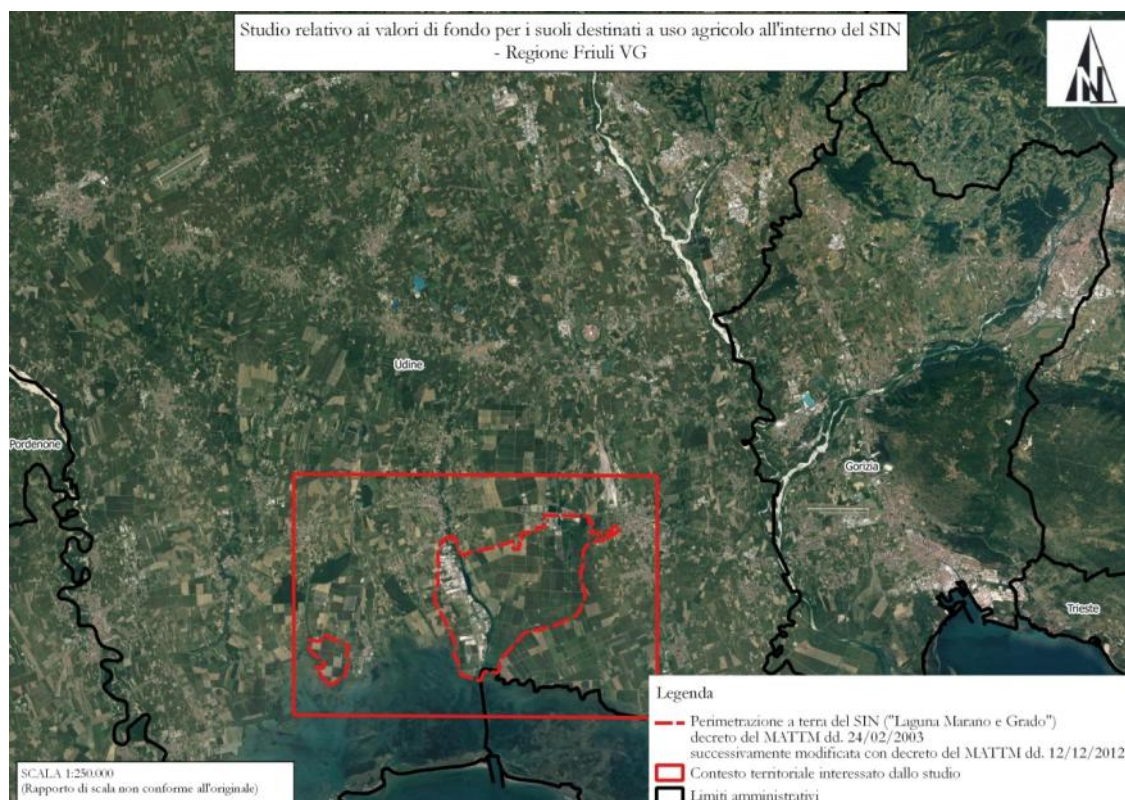


Figura 102. Inquadramento territoriale dell'area interessata dallo studio

All'epoca dello studio la perimetrazione del Sito Nazionale, che interessava in parte la terraferma e in parte la laguna, era stata stabilita dal Decreto del MATTM del 24 febbraio 2003 e si estendeva, in particolare, all'interno dei comuni di Carlino, Torviscosa, Cervignano del Friuli, Marano Lagunare, San Giorgio di Nogaro.

La superficie in terraferma era pari a circa 3.755 ha, di cui il 68% (2.554 ha) corrispondente ad aree agricole, il 20% (751 ha) all'area industriale dell'Aussa-Corno, il 9% (338 ha) all'area industriale dello stabilimento Cloro-Soda e il 3% (113 ha) alle aree pubbliche.

C10.3 Modello concettuale adottato

Potenziali sorgenti di pressione ambientale

- Attività industriali operanti all'interno del SIN;
- Attività agricole.

Caratteristiche ambientali

Dal punto di vista fisiografico, l'area di studio è collocata nella zona bassa della pianura alluvionale friulana, che si sviluppa tra la fascia delle risorgive e la zona costiera della Regione Friuli VG.

In quest'area, da un punto di vista litologico, si riscontra generalmente la presenza di depositi recenti, caratterizzati da materiali fini (prevalentemente argilloso-sabbiosi), che si interstratificano, in profondità, con depositi connotati dalla presenza di litotipi grossolani.

Si può evidenziare, in particolare, che:

- nella zona di Torviscosa (porzione est dell'area di studio) è presente uno strato superficiale piuttosto continuo, costituito prevalentemente da sabbie e ghiaie (litotipi grossolani), di potenza media pari a circa 18m. I terreni di tipo fino, sovrastanti i litotipi precedenti, risultano più discontinui e ridotti dal punto di vista dell'estensione areale;
- nella zona di San Giorgio di Nogaro (porzione ovest dell'area di studio) predominano, in superficie, i litotipi fini, mentre i depositi costituiti da materiali grossolani risultano subordinati.

Da un punto di vista idrogeologico, l'area di studio è, quindi, distinguibile in:

- zona est, caratterizzata da una falda di tipo libero che, in alcune porzioni del territorio, risulta in pressione (tipo semi artesiano);
- zona ovest, dove si riscontra l'assenza di un acquifero di tipo libero a causa della ridotta continuità e dell'esigua estensione dei depositi più permeabili (litotipi grossolani).

L'area di studio risulta, dal punto di vista geomorfologico, fortemente modificata da parte dell'uomo a causa, principalmente, di estesi interventi di bonifica irrigua realizzat nella prima metà del secolo scorso.

L'area di studio ha uno sviluppo altimetrico che va da pochi metri al di sopra del livello medio del mare fino a quote inferiori al livello medio del mare, in corrispondenza delle zone più prossime al mare stesso.

C10.4 Aree individuate per il campionamento dei suoli e procedure di analisi

La selezione dei terreni da cui prelevare i campioni è stata effettuata considerando zone a basso livello di antropizzazione. Le aree prescelte sono state, in particolare, individuate lungo una fascia di circa 1 km di spessore e circostante il perimetro del sito ad 1 km di distanza (Figura 103).

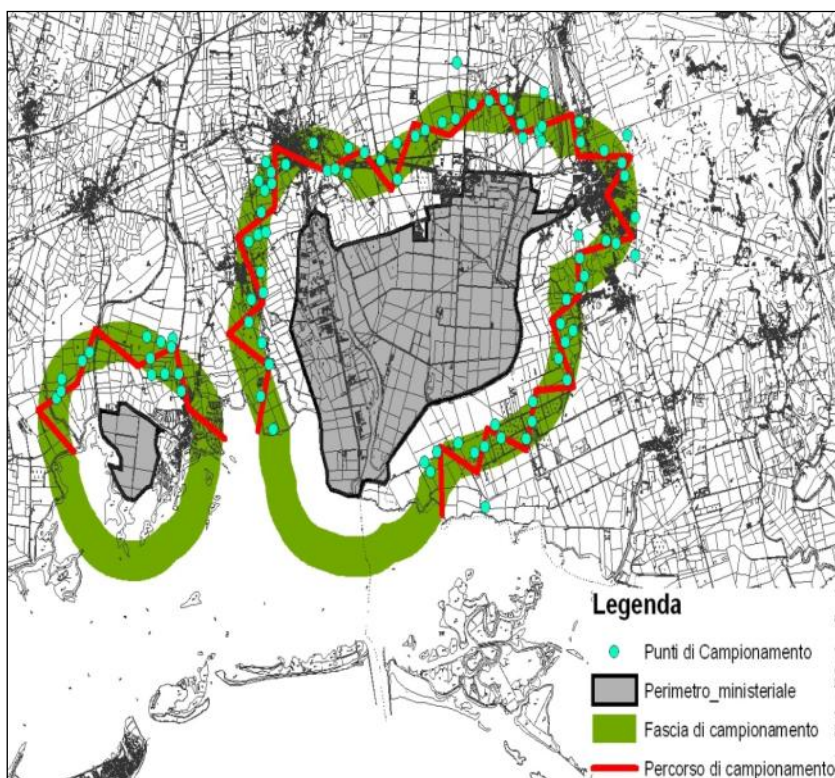


Figura 103. Rappresentazione grafica della fascia, del percorso e dei punti di campionamento

Le zone studiate erano prettamente agricole e con sistemi colturali simili a quelli presenti nelle aree agricole all'interno del SIN, lontano da strade di grande comunicazione, da discariche o impianti produttivi significativi, da zone di ristagno idrico e/o drenaggio.

Al fine di realizzare un'indagine statisticamente significativa (ISO 19258/2005; EPA 2006; APAT 2006) sono stati raccolti 89 campioni, opportunamente georeferenziati, utilizzando uno schema di campionamento non sistematico a W (D.M. 13/09/1999) e prelevando, in maniera casuale, un campione elementare nei dintorni del percorso prestabilito (profondità del prelievo: 0-50 cm, attrezzatura di campionamento: vanga).

La procedura di preparazione dei terreni è stata eseguita come indicato nel D.M. del 13 settembre 1999. L'analisi è stata effettuata sul sottovaglio (frazione <2 mm) e le concentrazioni determinate sono relative solamente a questa frazione, non considerano cioè la percentuale di scheletro presente. I parametri ricercati per la determinazione delle concentrazioni dei valori di fondo relative all'area in esame sono stati gli inquinanti inorganici, i fitofarmaci, i PCB e gli IPA (su circa il 10% dei campioni, scelti in modo casuale tra le serie appartenenti alle diverse aree comunali).

C10.5 Descrizione del tipo di analisi statistica dei dati condotta

I dati sperimentali sono stati sottoposti ad analisi statistica al fine di ottenere delle elaborazioni che consentissero di valutare l'eventuale stato/grado di contaminazione dell'area oggetto di studio.

A tale scopo sono state ricavate delle funzioni di distribuzione di frequenza delle concentrazioni degli analiti rilevate nei suoli che permettessero, attraverso l'utilizzo di test parametrici, di effettuare un raffronto con set di dati raccolti nelle aree agricole interne al SIN.

La funzione di frequenza teorica che meglio ha rappresentato, per ogni singolo parametro, il set di dati collezionati è stata predisposta e implementata attraverso una procedura di "best fit".

I modelli matematici che meglio hanno rappresentato i dati sperimentali sono stati la funzione *log-normale* (Sb, Be, Cr, Ni, Cu, Sn, V e Zn) e la funzione *normale* (As, Co e Pb). L'unicità delle popolazioni è stata verificata attraverso l'utilizzo di apposite carte di probabilità.

Nel caso degli inquinanti per i quali non è stato possibile estrapolare una funzione di distribuzione di frequenza caratteristica (Cd, Hg, Se, Tl e composti organici), si possono, in ogni caso, utilizzare test non parametrici.

C10.6 Risultati e gestione dei risultati

Contenuto di inquinanti inorganici totali

L'analisi statistica ha dimostrato che nell'area di studio le concentrazioni rilevate di inquinanti inorganici appartengono a un'unica popolazione omogenea. Ciò implica che, su questi suoli, quella agricola appare come l'unica attività incidente, mentre l'attività industriale presente all'interno del SIN non ha influenze rilevabili.

Tabella XVI.. Statistica descrittiva relativa alle concentrazioni dei metalli determinate sulla frazione di suolo <2 mm; dati espressi in mg/kg_{s.s.} (da tabella 1 Allegato 5 al Titolo V parte quarta del D.Lgs. 152/06).*

Metallo	minimo[ppm]	media [ppm]	dev. std. [ppm]	massimo [ppm]	Q _{90%} [ppm]	Q _{95%} [ppm]	Limiti di Colonna A* (mg/Kg _{ss})
Antimonio	0,2	0,52	0,24	1,5	0,86	1,03	10
Arsenico	0,2	9,52	3,77	20,6	15,2	16,5	20
Berillio	0,4	1,29	0,57	3,1	2,39	2,91	2
Cadmio	0,2	0,33	0,21	0,6			2
Cobalto	5,6	13,26	3,55	20,8	18,1	19,4	20
Cromo	30	66,87	24,31	151	95,0	107,4	150
Mercurio	0,1	0,17	0,09	0,4			1
Nichel	23,4	46,73	15,39	92	66,9	75,4	120
Piombo	12,8	24,22	7,09	45,6	32,5	35,3	100
Rame	10,1	33,15	20,77	108,2	48,9	58,0	120
Selenio	0,1	0,71	0,64	2,8			3
Stagno	0,9	1,96	0,63	3,7	3,00	3,41	1
Tallio	0,2	0,49	0,18	1			1
Vanadio	32,9	85,30	33,09	191	132,3	152,6	90
Zinco	30,2	79,59	28,15	184	106,8	117,8	150

Ne consegue che le concentrazioni determinate all'esterno del SIN possono essere considerate dei valori caratteristici di questa zona agricola e possono costituire un valido riferimento anche per tutta l'area interna al SIN.

Per numerosi elementi (antimonio, arsenico, cobalto, cromo, nichel, piombo, rame, zinco, cadmio, mercurio, selenio, tallio) le concentrazioni si mantengono nel complesso inferiori ai valori di screening (Tabella 1/A, Allegato 5, Titolo V, alla Parte IV del D.lgs. 152/06 smi).

Solo per berillio, stagno e vanadio si evidenzia una quota significativa di campioni (per lo stagno la quota è del 94%) che, in assenza di valori di screening specifici per le aree agricole, presenta concentrazioni superiori a quelle di tabella 1/A del D.lgs.152/06 (Allegato 5, Titolo V, alla Parte IV). Per tali elementi il 90° percentile supera significativamente il limite di legge descritto in Col. A della predetta tabella.

Il Cadmio, il Mercurio, il Selenio e il Tallio risultano, invece, in concentrazione al di sotto del minimo rilevabile.

Contenuto di inquinanti organici: PCB e IPA, fitofarmaci

PCB e IPA sono presenti frequentemente, ma sempre in concentrazioni ben inferiori ai valori di screening indicati nella Tabella 1/A, Allegato 5, Titolo V, alla Parte IV del D.lgs. 152/06 smi.

I fitofarmaci (insetticidi e diserbanti) sono presenti diffusamente in tutta l'area indagata. Degli 89 campioni di terreno superficiale analizzati, il 92% risulta positivo per almeno uno dei principi attivi o metaboliti ricercati (e stata considerata positiva una presenza pari o superiore ad 1/10 il valore di screening riportato in Tabella 1/A ovvero 1 mg/kgs.s.).

Nel 22,5% dei campioni si osserva per almeno una sostanza il superamento del valore di screening fissato in Tabella 1/A, Allegato 5, Titolo V, alla Parte IV del D.lgs. 152/06 smi. Va rilevato che si accertano livelli significativi anche di fitofarmaci per i quali non risulta stabilito dalla norma alcun valore di screening.

La situazione illustrata risulta coerente con l'uso agricolo pregresso e attuale dell'area investigata. In tal senso appare particolarmente significativa la presenza di DDT e dei suoi metaboliti (DDD e DDE) che ancora, a decenni dal divieto d'uso, testimonia il loro utilizzo diffuso e intenso nel passato nonché la loro persistenza.

C10.7 Conclusioni

Lo studio analizza la situazione presente in aree prospicienti al SIN della “Laguna di Marano e Grado”, come perimetrato dal decreto del MATTM dd. 24/02/2003, e da sempre dedicate all'agricoltura, in cui appaiono ragionevolmente escluse contaminazioni di origine industriale e l'influenza antropica è riconducibile alle sole pratiche agricole. Data la numerosità e la distribuzione dei campioni di terreno superficiale analizzati, i risultati ottenuti possono essere considerati dei valori di riferimento tipici per l'area esaminata.



C11. MONITORAGGIO D'INDAGINE SULLA CONTAMINAZIONE DA ORGANO-ALOGENATI SULLA PIANA FIORENTINA PROPEDEUTICO ALLA DEFINIZIONE DI VALORI DI FONDO DA CONTAMINAZIONE DIFFUSA

S. Menichetti, A. Doni (Arpa Toscana)

C11.1 Obiettivi del lavoro

Obiettivo del lavoro è la definizione di un possibile valore di fondo per la contaminazione diffusa da composti organo-alogenati per i corpi idrici della pianura fiorentina e pratese dove il monitoraggio ambientale richiesto dalla Direttiva Quadro 2000/60/UE ha indicato, negli anni, uno stato chimico fortemente compromesso da questi composti.

La definizione di un valore di fondo, anche per un contaminante di esclusiva origine antropica come i composti organo alogenati, è stata ritenuta di estremo interesse per la ricerca di aree che, in eccesso del VF, potrebbero denunciare l'esistenza di una vicina fonte di contaminazione ed assumere così massima priorità d'intervento.

Sulla base di queste premesse si è proceduto ad analizzare sotto il profilo statistico e geostatistico diverse fonti dati di ARPAT in merito alla contaminazione dai composti più diffusi di PCE e TCE, per giungere alla definizione di uno o più possibili valori soglia o di fondo.

La fonte dati principale è rappresentata dalla banca dati MAT⁷³ del monitoraggio ambientale che copre il periodo 2002-2012 per 20 stazioni dei due corpi idrici della Piana di Firenze (12) e Prato (8). Una ulteriore fonte dati, utilizzata come confronto, è rappresentata dalla banca dati "SISBON" che riguarda, al momento, i soli campioni realizzati da ARPAT nell'ambito dei procedimenti di caratterizzazione e bonifica dei siti contaminati, senza più precise indicazioni in merito alla profondità dei pozzi e geoeferenziazione, se non relativa al centroide del sito contaminato.

Infine, con particolare riferimento a due aree, in parte già note e identificate come hot spots, Osmannoro (Sesto Fiorentino, FI) e Capezzana (Prato, PO), un ulteriore obiettivo, strettamente connesso, è rappresentato dal perfezionamento della metodologia di indagine su aree critiche ai fini della delimitazione di presunti pennacchi. A tal fine sono state condotte specifiche campagne di monitoraggio d'indagine con ricostruzione delle direzioni di deflusso ed analisi delle diverse specie (PCE, TCE, DCE).

C11.2 Contesto idrogeologico

I due corpi idrici rappresentano zone ben distinte dell'acquifero della Piana Firenze Prato Pistoia, sistema che si sviluppa nei sedimenti fluvio-lacustri pleistocenici di riempimento del bacino appenninico del medio valdarno.

Il corpo idrico Pratese corrisponde ad uno spesso apparato di conoide dovuto al Fiume Bisenzio che si caratterizza, per i primi 50 m, da un orizzonte omogeneo di macro-clastiti in diretta connessione idraulica sia con l'infiltrazione dal suolo, sia con lo stesso Bisenzio; insieme rappresentano la ricarica prevalente. Apporti secondari derivano dai rilievi della Calvana a nord-est e marginalmente dal Torrente Ombrone a sud-ovest. Una caratteristica facies magnesiaca presente nell'area occidentale denuncia, infine, contributi da parte dei rilievi ofiolitiferi del Monteferrato a nord-est. In profondità, fino a 100 m ca., sono presenti orizzonti acquiferi di minore importanza confinati negli spessi depositi argillosi lacustri.

Il corpo idrico di Firenze ha una storia più complicata, dovuta all'attivazione nel Pleistocene medio di una faglia trasversale al bacino, secondo la direttrice antiappenninica Scandicci-Castello, che ha segmentato il bacino, sollevando ed erodendo il blocco ad est, coincidente con il centro città, mentre nelle zone orientali proseguiva la sedimentazione lacustre. Un orizzonte acquifero di macro-clastiti riconducibili ad un apparato di conoide che si sviluppava ai piedi del blocco sollevato è indicato dagli autori come orizzonte Firenze 3 ed

⁷³ <http://www.arpat.toscana.it/datiemappe/banche-dati/monitoraggio-ambientale-acque-sotterranee>

è infatti presente, in profondità, nel solo settore occidentale e tipicamente nelle zone Cascine ed Osmannoro. L'orizzonte di macro-clastiti acquifere successivo, indicato come Firenze 2, ha invece diffusione su tutta l'area e rappresenta il prodotto delle migrazioni laterali del Fiume Arno e degli affluenti di destra dei torrenti Mugnone e Terzolle. L'alimentazione del corpo idrico avviene soprattutto per ricarica verticale e diretta connessione con il Fiume Arno e, tra gli affluenti, in particolare dal Torrente Mugnone.

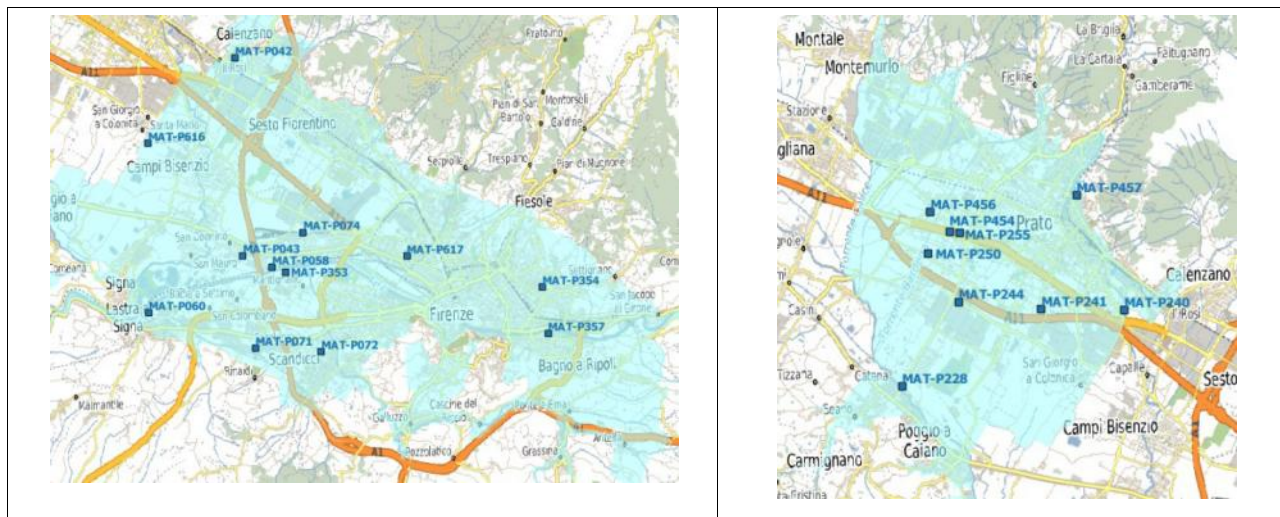


Figura 104. Perimetrazione e stazioni del corpo idrico, zona Firenze(sinistra); Perimetrazione e stazioni del corpo idrico, zona Prato (destra).

I due corpi idrici che consistono in prevalenza di ghiaie fluviali in matrice sabbiosa con intercalazioni, più o meno frequenti, di lenti e orizzonti limoso argillosi rappresentano sistemi acquiferi, nel caso più generale, del tipo multistrato, composti cioè da una successione di livelli acquiferi generalmente comunicanti. In casi più limitati, come nel corpo principale del conoide di Prato o nelle immediate adiacenze del Fiume Arno assumono caratteristiche di sistemi mono-strato, mentre, al contrario, nelle aree marginali e più in generale in profondità, livelli acquiferi isolati e confinati possono determinare l'instaurarsi di locali sistemi multi-falda. La contaminazione da composti organoalogenati nei due corpi idrici è nota dalla metà degli anni '80. Un primo studio condotto da Garuglieri et alii (1990) consistente di tre campionamenti ripetuti nell'arco di un anno su un insieme numeroso di 158 pozzi riportò diffuse situazioni di contaminazione con particolare concentrazione nelle zone periferiche occidentali di Osmannoro, Peretola e Via Circondaria, quest'ultima prossima al centro città.

Studi recenti condotti sull'acquifero pratese da Gargini et alii (2011) hanno rappresentato, anche qui, come un'ampia area relativa alla parte centrale del conoide, che si estende dal centro di Prato verso sud, fino all'altezza dell'Autostrada A11, vede la presenza di acqua di falda "non potabile" e seriamente contaminata, in relazione al PCE. L'area è coronata da una ampia zona di margine che cambia di estensione in relazione alla stagione e connessi effetti diluitivi.

C11.3 Modello Concettuale adottato

Il modello concettuale per la distribuzione degli organoalogenati nella piana di Firenze e Prato ipotizza, in via generale, la presenza di più processi responsabili della contaminazione e dispersione degli inquinanti. Le fonti di contaminazione sono di tipo diretto, a causa di accumuli presenti alla superficie ed ancora non scoperti, o indiretto, per la possibile costituzione di accumuli nel sottosuolo, in forma di pool, di fasi separate di DNAPL. Il contaminante DNAPL, per quanto apolare e parzialmente immiscibile in acqua ha una discreta solubilità (0,015 g/L pari a 15000 mg/L al confronto di una CSC di 1,5 mg/L o CMA di 10 mg/L), un'importante via di diffusione è dunque rappresentata dalla stessa acqua di falda. I processi di avvezione e dispersione sono così responsabili della formazione dei pennacchi allungati nel senso di direzione della falda e con gradienti di concentrazione ben definiti. Completano lo scenario i processi diffusivi in senso stretto, ed a cui si aggiungono, vista la possibilità per questo particolare contaminante di rimanere a lungo per capillarità nella matrice come forma di saturazione residua, ulteriori fonti diffuse di rilascio estremamente persistenti.

A processi diversi si presume possano corrispondere classi di valori distinte così da far corrispondere alle soglie di separazione delle classi i limiti di contesti diversi quali le aree ad inquinamento diffuso, i pennacchi di avvezione e dispersione, hot spots e sorgenti stesse.

C11.4 Trasposizione del Modello Concettuale nel Data Base

Il database utilizzato per le elaborazioni è ripreso dalla stessa banca dati MAT dove ogni singolo dato di concentrazione rappresenta in origine una riga del DB accompagnata da una serie completa di attributi riguardanti il parametro stesso e relativa metodica, la stazione con la profondità ed il corpo idrico di appartenenza, la data di prelievo e periodo temporale di magra o morbida etc.

I dati elementari sono estratti in csv ed acquisiti come "data frame" nel software R.

Il pacchetto "datatable" di R consente di realizzare semplici interrogazioni sql all'interno dell'applicativo statistico per produrre poi selezioni e varie tabelle pivot e/o di raggruppamento con relative statistiche (min max media mediana etc.) Le tabelle di sintesi sono dunque esportate in csv per le elaborazioni GIS.

C11.5 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta

L'analisi dei dati ha previsto una prima serie di diagrammi esplorativi del tipo box-plot e normal quantile plot accompagnati da test di significatività su differenze e correlazioni. In conclusione l'analisi si è soprattutto concentrata nello studio della curva di frequenza cumulata in scala di probabilità normale secondo il metodo di separazione di frequenza introdotto da Sinclair (1974). Tramite l'algoritmo di separazione "hclust"⁷⁴ sono state ricercate e separate un numero variabile di classi, in genere da 4 a 6, ricercando per queste la distribuzione normale come verificata da test statistici come Shapiro Wilk o Lillefor.

Per ciascuna delle classi separate e ricondotte alla normalità è stato quindi calcolato e identificato come limite superiore della classe il 95° percentile come $\text{media} + 1,644 \cdot \text{devst}$.

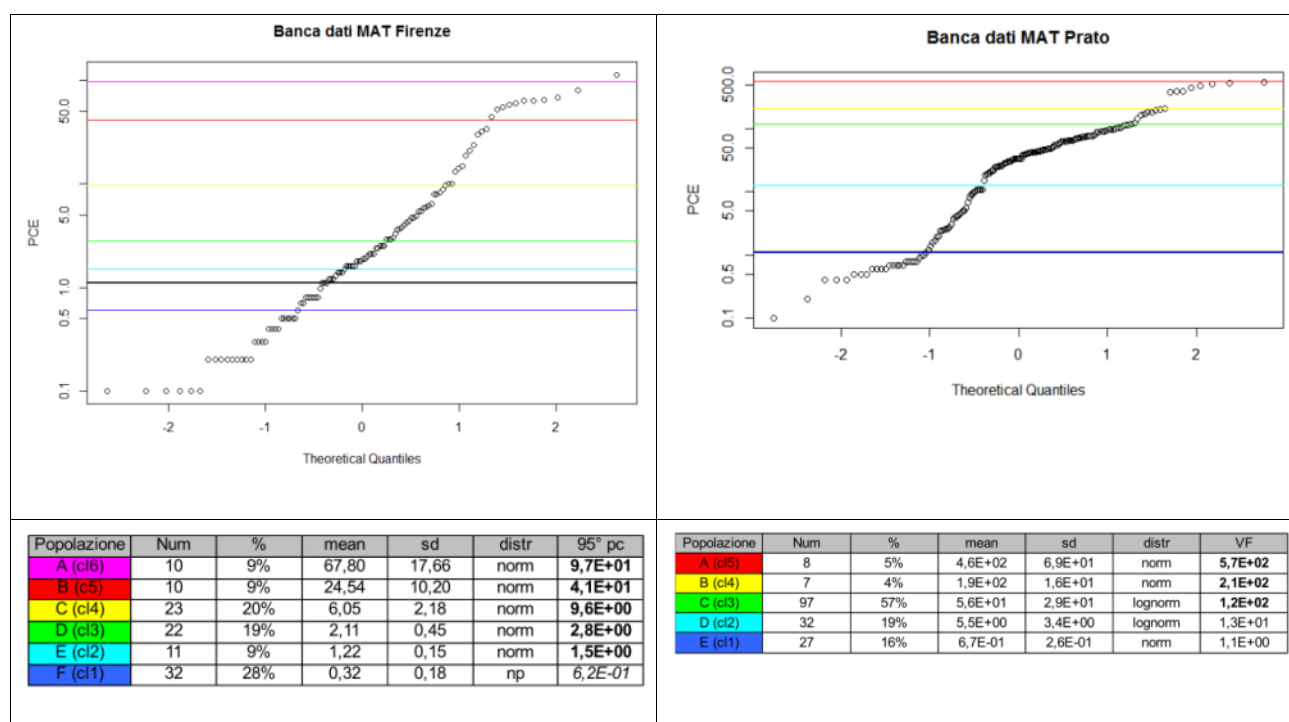


Figura 105 Diagramma di frequenza cumulata in scala di probabilità normale e classi separate

I limiti delle classi sono stati così riportati sia sulla curva di frequenza cumulata in scala di probabilità normale della banca dati di confronto SISBON, sia su plot temporali costruiti per ciascuna stazione.

⁷⁴ Hclust è disponibile nel pacchetto di elaborazione statistica di R "classint".

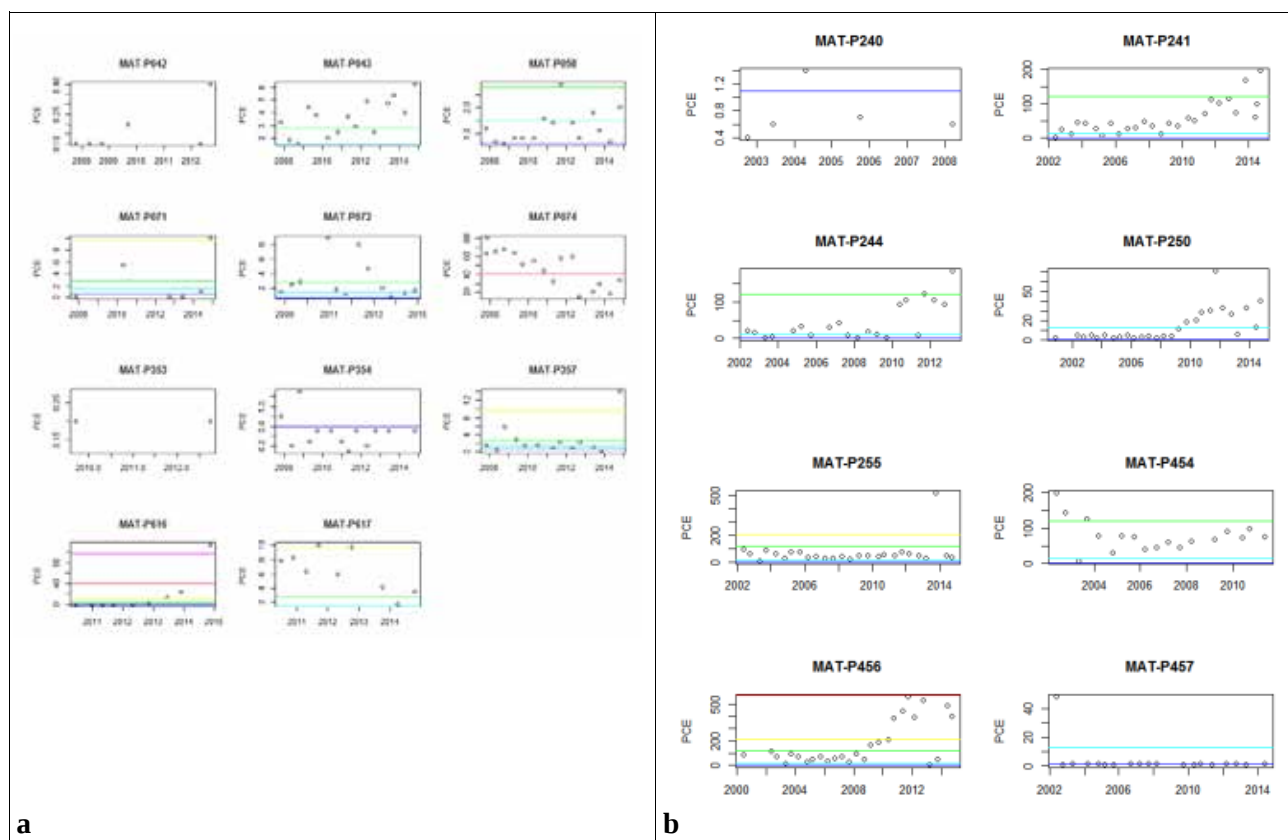


Figura 106. (a)Plot temporali CI Firenze; (b)Plot temporali CI Prato

Seppure in modo qualitativo, apprezzando sia la corrispondenza delle soglie nella curva dei dati SISBON sia evidenti trend di variazione tra una classe e l'altra nei plot temporali seguiti da più ampi momenti di stazionarietà, è stata così verificata l'ipotesi generale del modello concettuale circa la reale significatività di "limite di processo" per le soglie delle classi.

Nelle aree sottoposte ad analisi di dettaglio, sono state verificate invece le condizioni di continuità spaziale, preceduta dall'analisi dell'indice di Moran e seguita dalla elaborazione del variogramma geostatistico e realizzazione di mappe delle concentrazioni.

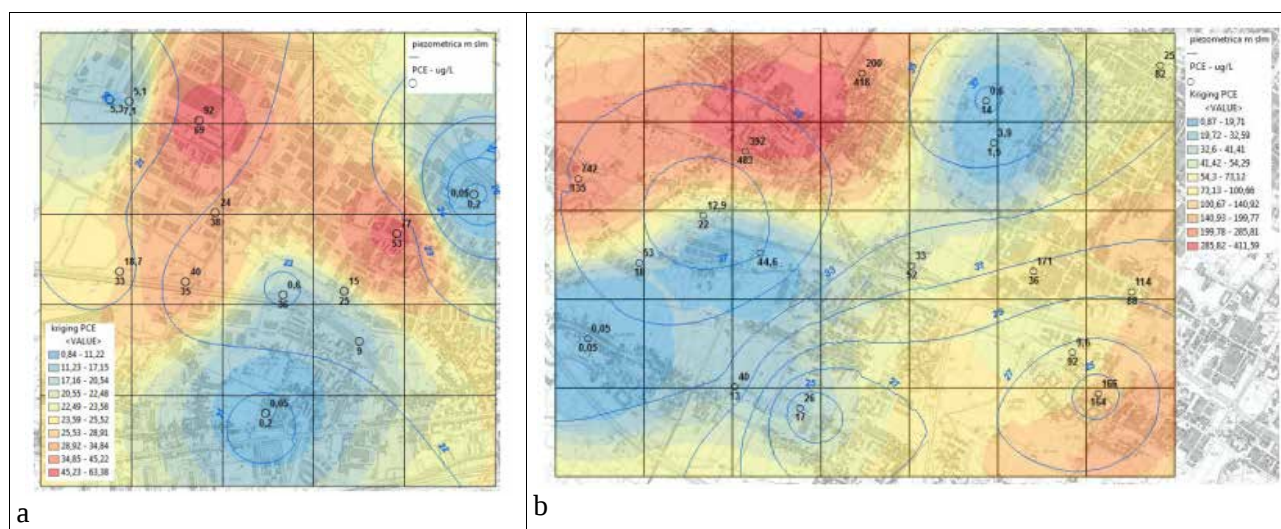
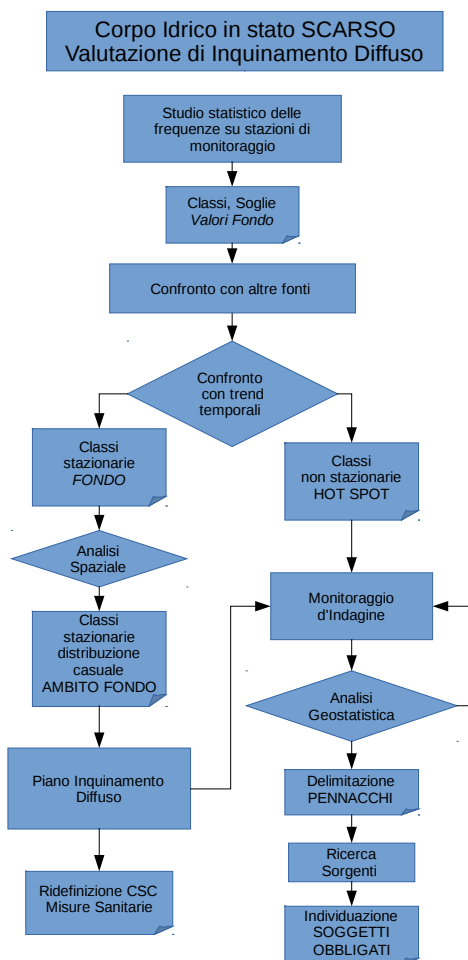


Figura 107. Mappe di concentrazione nelle aree d'indagine a) Osmannoro (FI) b) Capezzana (PO)

C11.6 Risultati e Gestione dei risultati

I risultati ottenuti sia in termini di analisi generale dei risultati del monitoraggio che di verifica puntuale di alcuni hot spot hanno consentito in primo luogo di delineare e confermare un modello concettuale di comprensione ed intervento sulle problematiche di contaminazione diffusa da organoalogenati.



Gli esiti sono altresì riassumibili in una tabella di valori soglia di attenzione, al passaggio tra non contaminato e fondo antropico (valore prossimo alla CSC) e di allarme con conseguente interventi mirati di indagine al passaggio tra fondo antropico ed aree delle sorgenti e relativi pennacchi.

CI 11AR011 Firenze			CI 11AR012 Prato	
VF PCE µg/L	classe		classe	VF PCE µg/L
A	97	sorgenti	A	570
B	41		B	210
C	9,6		C	120
D	2,8	fondo antropico	D	13
E	1,5	non contaminato	E	1,1
F	0,6			

Le mappe di concentrazioni interpolate hanno mostrato, soprattutto nel caso dell'hot spot fiorentino, la presenza di un pennacchio ben definito il cui limite esterno sfuma nella classe indicata come possibile concentrazione di fondo.

Il caso del corpo idrico pratese è apparso più complesso, esclusa, infatti, una parte molto limitata dove si riscontrano le condizioni di continuità dei dati riconducibili a un plume di contaminazione, per la restante area esaminata, la scarsa continuità spaziale dei dati rilevati sembra far propendere a un processo di contaminazione ancora non esaurito con prevalentemente carattere verticale.

C11.7 Criticità e limiti dello studio

Il maggiore limite dell'approccio statistico sulla banca dati del monitoraggio ambientale è stato quello di una limitata numerosità spaziale delle stazioni utilizzate. Ulteriori sviluppi e conferme sulla significatività delle soglie individuate potranno venire dalla banca dati dei siti contaminati, attualmente limitata ai controlli ARPAT, ma presto integrata con i dati dei soggetti obbligati e così completata di informazioni, essenziali per una corretta attribuzione al corpo idrico quali profondità e precisa georeferenziazione.

Il monitoraggio di indagine sugli hot spots inizialmente previsto su una maglia quadrata di 500 metri con densità di 4 pt/Kmq, ma spesso ridotta fino a 2 pt/Kmq, per via della reale disponibilità di punti di misura, ha mostrato come la densità inizialmente proposta che ha un passo di cella già prossimo al range di continuità spaziale, rappresenta un valore minimo oltre il quale risulta problematico produrre mappe di interpolazione affidabili.

Un ulteriore elemento critico, che potrebbe essere superato in vista di un auspicata realizzazione ex novo di punti di osservazione è rappresentato infine dalla stratificazione verticale della contaminazione definibile con esattezza soltanto con la realizzazione di piezometri multilivello.



C12. DEFINIZIONE DEI VALORI DI FONDO PER ALCUNI PARAMETRI NELLE ACQUE SOTTERRANEE DEI SITI IN BONIFICA DELLA PIANURA DI SCARLINO, GROSSETO

D. Giannerini, G. Sbrilli, S. Menichetti (Arpa Toscana)

C12.1 Obiettivi del lavoro

Lo studio ha come obiettivo la determinazione dei valori di fondo di ferro, manganese, solfati ed arsenico per le acque sotterranee dei siti contaminati della Piana di Scarlino nei comuni di Follonica e Scarlino (GR).

La Piana di Scarlino, oltre a naturali anomalie nei sedimenti connesse alla presenza dei vicini giacimenti minerari ha subito negli anni importanti contributi di inquinamento localizzato e diffuso, sia per la presenza di impianti di smistamento e trasformazione dei minerali estratti, sia per il massiccio e diffuso impiego in zona dei residui minerari a fini geotecnici.

Nel contesto del tutto particolare, rappresentato dalla Piana di Scarlino, ARPAT, in accordo con le amministrazioni locali, ha ritenuto utile approfondire con gli strumenti disponibili possibili elaborazioni per Valori di Fondo antropici o in senso esteso “Ambientali” (VFA), assimilabili al background content di cui alla ISO 19258.

Pur consapevoli che in tutti i casi, in assenza di protocolli specifici, come di uno specifico piano regionale per l'inquinamento diffuso (l'art. 239 c.3 del Dlgs 152/2006), i valori risultanti di fondo antropico non potranno assumere l'effettiva valenza dei punti di conformità indicati dalla normativa, si è valutato che la conoscenza, anche indicativa, dei Valori di Fondo Ambientale potrà supportare una efficace programmazione degli interventi di bonifica individuando, da un lato, le opportune priorità per le aree con tenori che eccedono il fondo antropico, e fissando, dall'altro, sempre in base ai VFA, possibili obiettivi preliminari e/o intermedi del processo di bonifica.

Per l'elaborazione dei valori di fondo non sono state condotte ulteriori campagne di prelievo ed analisi, ritenendo sufficienti, in prima analisi, i dati delle numerose campagne di monitoraggio e controllo condotte dal 2003 al 2012 sia nelle aree dei siti contaminati sia nelle aree adiacenti della piana del bacino del Pecora.

C12.2 Contesto geologico e ambientale

Il ritrovamento di scorie di lavorazione metallurgica nel territorio delle Colline Metallifere è testimone di coltivazioni minerarie e attività connesse fin da tempi antichi con zone relative alla metallurgia del rame, piombo e argento, corrispondente all'alto e medio bacino del Fiume Pecora e, più tardi, della metallurgia del ferro, nella bassa Valle del Pecora.

Lo sfruttamento delle risorse minerarie della Maremma riprese, dopo i tempi antichi, nella prima metà del XIX secolo e fino ai primi anni del secolo XX, quando fu avviata la coltivazione dei giacimenti di pirite di Gavorrano, Niccioleto e Boccheggiano. Negli anni '80 fu avviata, in ultimo, la coltivazione del giacimento di Campiano.

La località Scarlino Scalo rappresentò il principale centro di stoccaggio e spedizione della pirite estratta nei giacimenti maremmani fra il 1905 e la metà degli anni '60. Nei primi anni '60 la Montecatini realizzò inoltre, nella Piana di Scarlino, lo stabilimento del Casone per la produzione dalla pirite di acido solforico, pellets di ossidi di ferro ed energia. La pirite subiva un processo di arrostitimento con decomposizione in ossidi di ferro (ceneri di pirite) e SO_2 da cui si otteneva per ossidazione SO_3 e acido solforico. Le ceneri di pirite erano sottoposte a un processo di arricchimento e andavano ad alimentare l'impianto siderurgico di Piombino.

Il materiale ultimo di scarto denominato “sterili di pirite” utilizzato diffusamente in loco per scopi geotecnici conteneva tenori di As ancora dell'ordine delle centinaia di ppm.

Dalla fine degli anni '80 si avviò la bonifica della zona del Padule dove vi erano numerosi luoghi con presenza di scorie del trattamento industriale. In accordo con il Piano di Bonifica delle aree inquinate della Regione Toscana sono state approvate e realizzate importanti bonifiche con messa in sicurezza permanente dei suoli contaminati.

Rimane il problema della falda contaminata, soggetta – a tutt’oggi – a barriere idrauliche con concentrazioni degli inquinanti in falda che risultano stazionari nel tempo.

La Piana di Scarlino rappresenta una fossa tettonica bordata da faglie normali antiappenniniche di direzione SW-NE formatasi durante gli eventi distensivi seguiti all’orogenesi appenninica e riempita con sedimenti “Neoautoctoni” di età compresa tra il Miocene superiore e l’Attuale.

Si stima, inoltre, che gli 8-9 m superiori della sequenza sedimentaria nelle aree dell’ex padule siano da riferire a materiali di colmamento prodotti dalle bonifiche di metà ’800.

Informazioni puntuali ed accurate sulla successione dei terreni recenti derivano da due perforazioni condotte in località La Botte (ARPAT-DST UNIFI, 2006) e località Vetricella (ARPAT-DST UNIFI, 2008). Le due perforazioni corredate da analisi chimico-isotopiche e mineralogico-petrografiche su carote e livelli acquiferi riscontrati durante la perforazione hanno, infatti, evidenziato all’interno del complesso neoautoctono concentrazioni rilevanti di arsenico in terreni profondi, non influenzati da attività antropiche anche antiche. I contenuti di arsenico sono invece riferibili alla presenza nel bacino del Fiume Pecora dei giacimenti di origine varia, polimetallici e mineralizzazioni a pirite e solfuri misti. D’altro canto si rileva, ancor più in profondità, una brusca diminuzione delle concentrazioni di arsenico a significare, secondo il modello concettuale elaborato da ARPAT-DST UNIFI (2003), che ai primordi del bacino di Follonica erano assenti contributi di sedimenti con materiale metallifero, vuoi perché la formazione dei più recenti giacimenti polimetallici non era ancora avvenuta, vuoi perché gli stessi giacimenti o i più antichi non erano ancora stati messi a giorno dai processi erosivi.

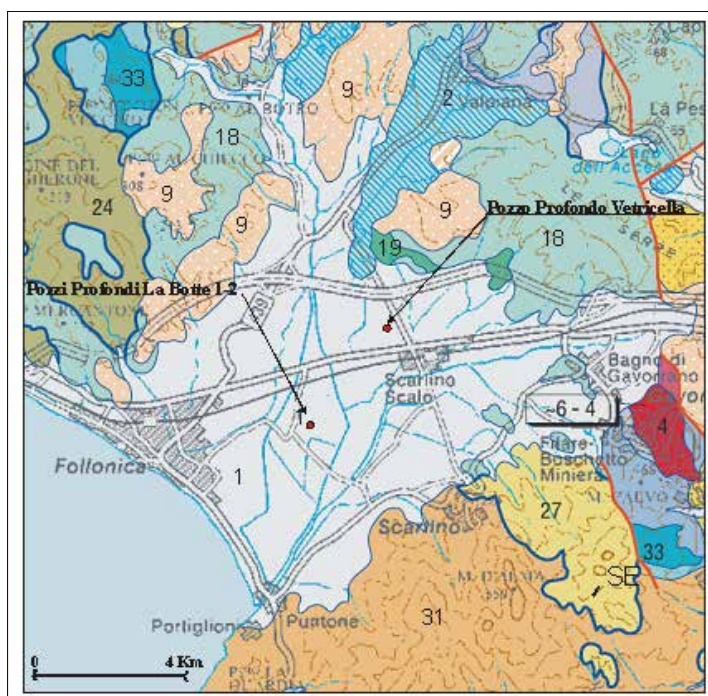


Figura 108. Carta Geologica con ubicazione dei due pozzi esplorativi

Le caratteristiche idrogeologiche della piana sono state oggetto di vari studi, le numerose falde riscontrabili nei sedimenti neoautoctoni sono attribuibili, in via generale, a due sistemi acquiferi principali:

- un sistema superiore monostrato a carattere freatico, in equilibrio con le acque del Fiume Pecora, dell’Allacciante e del Padule, che dalla superficie si sviluppa fino a pochi metri di profondità;
- un sistema inferiore multistrato e multifalda a carattere artesiano, dal quale attingono i pozzi idropotabili ed i principali pozzi industriali ed agricoli della zona. I livelli meno profondi e più sfruttati si localizzano a profondità comprese tra 12 e 30 m dal piano campagna.

Le acque freatiche della zona industriale del Casone così come quelle emunte dai pozzi della zona de La Botte risultano gravemente inquinate in arsenico mentre i pozzi profondi della fascia costiera manifestano problematiche inerenti l'ingressione in falda del nucleo salino.

C12.3 Modello concettuale adottato

La determinazione dei valori di fondo ha riguardato l'insieme indistinto di pozzi di profondità compresa nell'intervallo tra 3 e 50 m. Il sistema acquifero è stato dunque preso in esame come generalmente multistrato e solo localmente multifalda. Le numerose perforazioni eseguite nell'area industriale durante le indagini svolte a corredo dei piani di caratterizzazione, sono ubicate all'interno ed all'esterno delle aree industriali. Queste hanno permesso di identificare l'assetto stratigrafico dei primi 20-25 m di profondità della pianura alluvionale ospitanti i primi 2 livelli acquiferi; hanno, infatti, rivelato come gli stessi orizzonti acquiferi risultino discontinui e caratterizzati da lenti di sabbia e/o ghiaie, alternate ad orizzonti a matrice più fine (limi ed argille con percentuale variabile di sabbie) e come frequenti eteropie di facies, siano in grado di mettere in comunicazione gli acquiferi presenti. Si aggiunga che tale interconnessione, da un punto di vista idraulico è accentuata dalle numerose perforazioni di pozzi che captando diversi livelli acquiferi in maniera indifferenziata, ne mettono in comunicazione le acque.

I dati raccolti nelle campagne sono stati riferiti a 7 gruppi, rispondenti ad aree omogenee sotto il profilo idrogeologico e più generale ambientale, quali:

Aree di campionamento	
1	Area a sinistra dell'Allacciante
2	Area tra Pecora e Allacciante, tra ferrovia e superstrada
3	Area tra Pecora e Allacciante a sud della ferrovia
4	Area a destra del Pecora
5	Area a nord della superstrada
6	Acque superficiali
7	Aree in bonifica

C12.4 Trasposizione del MC nel data base

Per la determinazione dei valori di fondo delle acque sotterranee nella Piana di Scarlino sono stati impiegati dati raccolti in un periodo di circa 9 anni dal 2003 al 2012 che consistono in numerose determinazioni di As, Fe, Mn, SO₄ che, associate ad altri parametri di interesse quali pH, conducibilità, sodio, cloruri vanno a costituire una banca dati di 2263 record. Informazioni aggiuntive sul punto di prelievo riguardano la profondità del pozzo e l'appartenenza ad una delle zone prima indicate.

C12.5 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta

Una prima elaborazione ha riguardato la realizzazione di una mappa delle condizioni redox nelle aree contermini ai siti in bonifica. La mappa indica la presenza di condizioni ossigenate prevalenti, soprattutto sul lato SE dei rilievi di Scarlino e Gavorrano (area 1), e, pur con qualche incertezza, dovuta al minor numero di dati, anche sul lato WNW dei rilievi di collinari di Follonica (area 4).

Condizioni diverse, con frequenti stati ridotti, sembrano invece esistere per le aree a margine del lato NE (area 2) e per l'area più interna della Piana comprese tra Pecora e Allacciante (area 3), area questa che coincide in larga parte con le aree di affioramento dei depositi palustri.

È pertanto necessario procedere a una determinazione distinta dei valori di fondo tra gruppi ridotti ed ossigenati osservando che nelle aree più prossime ai siti contaminati (area 5) sono prevalenti gli stati ridotti.

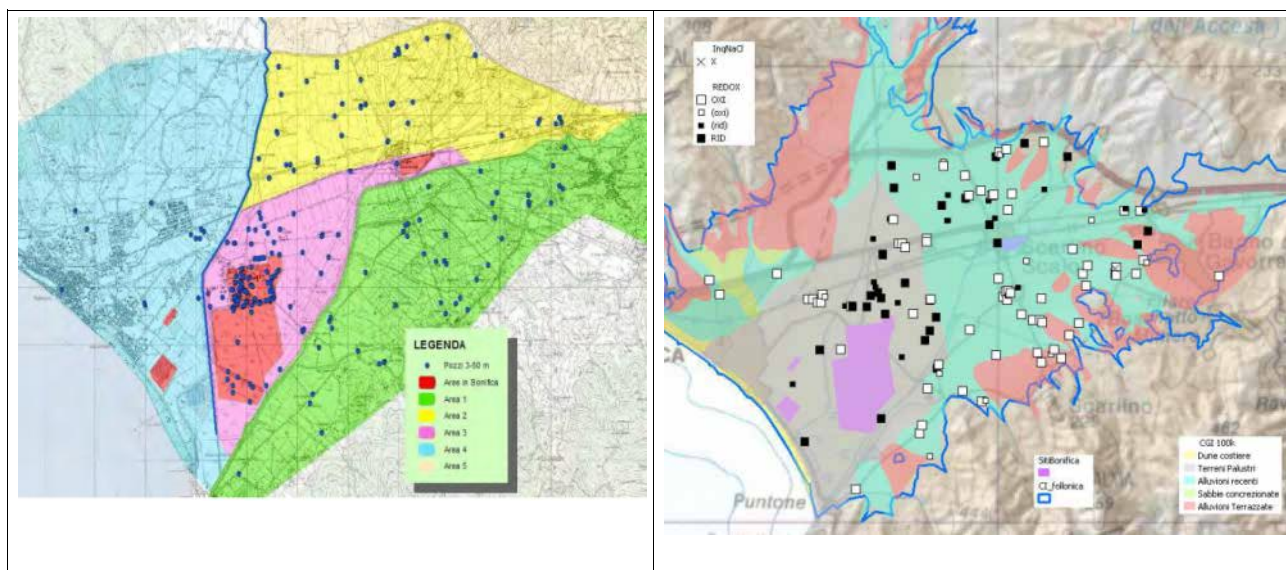


Figura 109. Suddivisione in aree omogenee (sinistra) e condizioni redox (destra)

Per l'elaborazione dei valori di fondo in ferro, manganese, solfati ed arsenico il procedimento è stato il seguente:

calcolo delle medie dei valori di concentrazione disponibili per singolo punto di prelievo;

valutazione critica nelle popolazioni di bianco di punti con evidenze di contaminazione, con esclusione per:

NO 3 > 50 mg/L

NaCl > 1000 mg/L

Concentrazione di inquinanti organici > CSC/3

separazione delle popolazioni in campo riducente e popolazioni in campo ossidante, secondo le soglie del protocollo Bridge (50 µg/L Mn e/o 200 µg/L Fe e/o 1 mg/L O₂);

analisi sui grafici delle frequenze cumulate e di probabilità normale, delle distribuzioni dei dati derivanti dalle popolazioni di bianco indifferenziati e/o separati per stato redox; raffronto con i dati interni ai siti contaminati ed identificazione su base statistica di possibili:

Valori di Fondo Naturale

Valori di Fondo Ambientale

Fonti Inquinanti

analisi della distribuzione geografica spaziale dei valori di fondo naturale e fondo ambientale per la verifica di distribuzioni non casuali, in cluster o disperse, con possibile identificazione di più precisi ambiti di applicazione dei suddetti valori.

C12.6 Risultati e Gestione dei risultati

Di seguito sono riportati gli elaborati risultanti per il parametro arsenico, le stesse elaborazioni sono state condotte anche per manganese, ferro e solfati.

Statistiche di base – arsenico (µg/L)											
Gruppi		Num Valori	%ND	LQ min	LQ max	Min	Max	N punti	Media	CV	Media Log
Siti in bonifica		89	9	1	1	1,1	1725	81	1,25E+02	2,55	1,15E+01
Bianchi	Tutti	209	44	1	10	1	1780	135	3,63E+01	4,95	1,89E+00
	OXI	103	60,2	1	10	1	14,5	68	1,44E+00	1,52	9,40E-01
	RID	43	11,6	1	10	1	1780	29	1,60E+02	2,29	8,44E+00

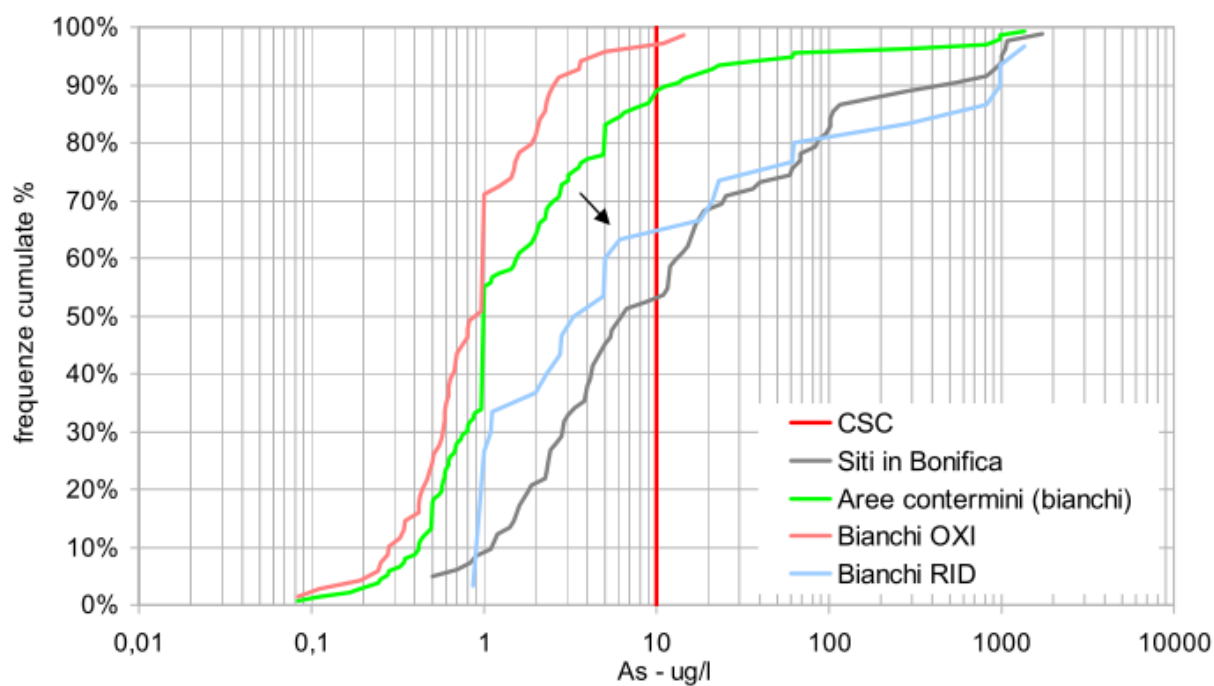


Figura 110. Statistiche di base e diagrammi di frequenza cumulata per i gruppi

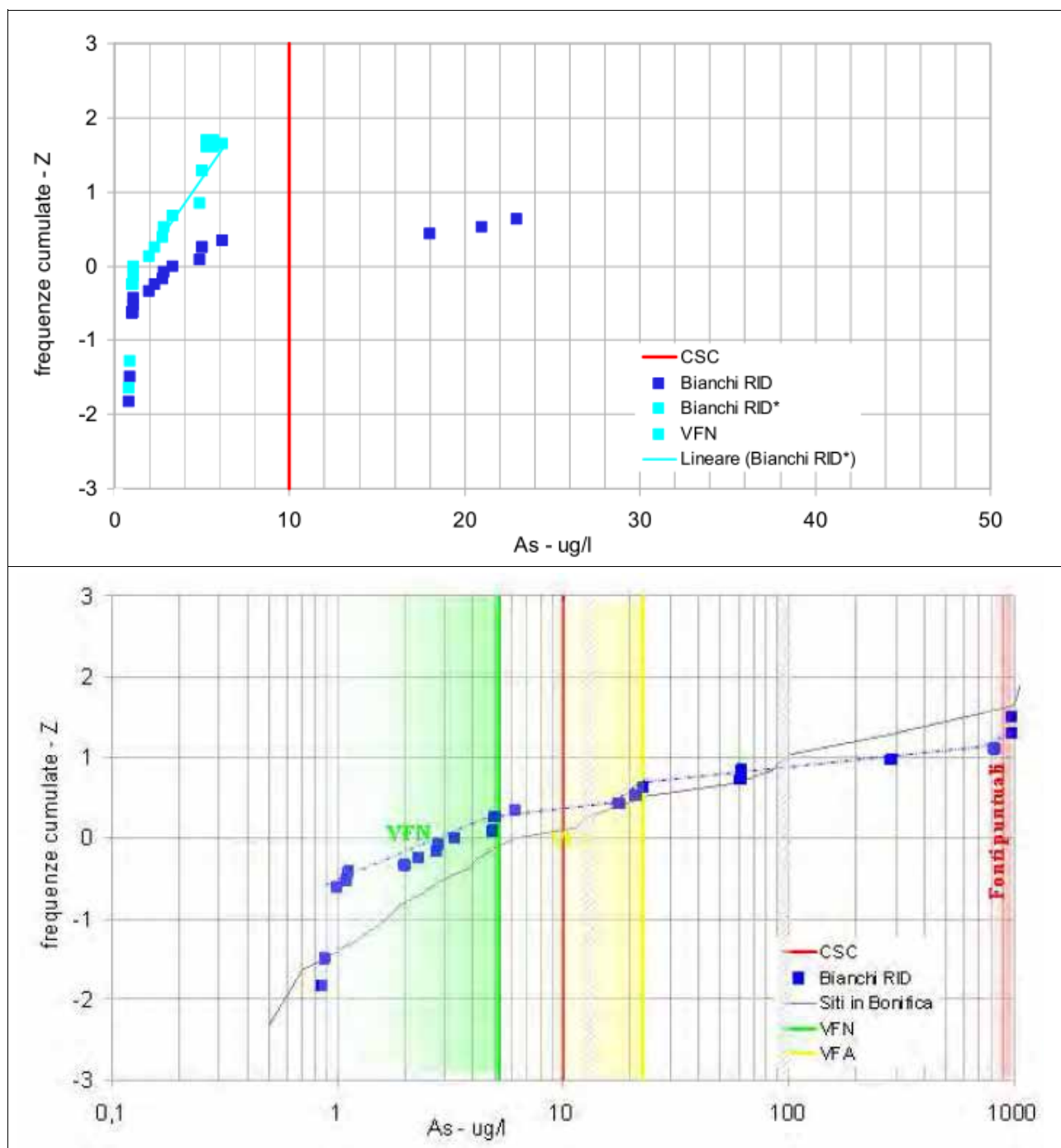


Figura 111. Diagramma delle frequenze cumulate in scala di probabilità normale – determinazione del VFN e stima del VFA

In conclusione soltanto manganese e ferro hanno VFN che eccedono la CSC, giustificate dalla presenza di facies ridotte naturali. I tenori naturali dei solfati e quelli di arsenico, pur in presenza per quest'ultimo di elevati contenuti naturali nei sedimenti ospitanti gli acquiferi, non eccedono tuttavia la CSC.

Si conferma dunque, quanto indicato dagli studi di ARPAT-DSTUNIFI, circa la modesta solubilizzazione delle fasi minerali ospitanti l'arsenico nei terreni della Piana di Scarlino.

SOSTANZE	CSC Dlgs 152/06	Condizioni Redox	Distribuzione	VFN
Manganese - µg/L	<u>50</u>	Riducenti	Normale	177
Ferro - µg/L	<u>200</u>	Riducenti	Normale	460
Solfati - mg/L	<u>250</u>	Riducenti	Normale	235
Arsenico - µg/L	<u>10</u>	Riducenti	Normale	5,5

I dati raccolti nelle aree esterne ai siti in bonifica hanno altresì mostrato, con discreta evidenza, l'esistenza di un'altra popolazione di valori omogenei che, nelle condizioni specifiche della Pianura di Scarlino, è plausibile riferire a un fondo antropico, indicato come "ambientale", presumibilmente originato da inquinamento diffuso. Questa ipotesi si basa sulla lunga permanenza delle attività di trasformazione dei minerali metallici responsabili degli inquinamenti, come del passato diffuso utilizzo extraminerario, anche per il miglioramento geotecnico dei terreni, di materiali potenzialmente contaminanti come i c.d. "Sterili di pirite".

SOSTANZE	CSC Dlgs 152/06	VFA	
		5° percentile	95° percentile
Manganese - µg/L	<u>50</u>	1600	3200
Ferro - µg/L	<u>200</u>	1900	4900
Solfati - mg/L	<u>250</u>	296	1040
Arsenico - µg/L	<u>10</u>	18	23

Sotto il profilo amministrativo, i VFN possono essere recepiti dal Comune di Scarlino, per le bonifiche in corso, in sostituzione delle CSC. Invece, i VFA dovrebbero essere recepiti dalla Regione con un apposito piano per l'inquinamento diffuso secondo le indicazioni dell'art 239 c.3 del D.Lgs. 152/06.

La definizione da parte della Regione di uno specifico piano per il recepimento dei VFA contenente i possibili interventi di bonifica e ripristino ambientale oltre alle misure di natura igienica sanitaria per l'eventuale limitazione dell'uso della risorsa, potrebbe consentire:

al comune di Scarlino, di innalzare ai VFA, in via preliminare ed almeno per la bonifica delle falde soggette al piano unitario in fase di definizione, i valori limite da rispettare, ottimizzandone l'esecuzione;

ad ARPAT, di concentrare l'azione di ricerca ed individuazione delle fonti puntuali stabilendo una priorità per le situazioni con presenza di concentrazioni di contaminanti in falda superiori ai VFA; ove risultasse confermata, mediante un controllo recente ARPAT provvederebbe a comunicare (al proprietario dell'area, al Comune, Provincia e Regione) la necessità di attivare un immediato procedimento di bonifica.

Nel caso che i VFA non fossero invece ratificati dalla Regione, l'obbligo di bonifica puntuale ricadrebbe, con dubbia efficacia, anche in corrispondenza dei numerosi punti esterni agli attuali siti in bonifica nelle condizioni, fin qui discusse, d'inquinamento diffuso.

C12.7 Criticità e limiti dello studio

La maggiore limitazione dello studio, dovendo procedere ad una ulteriore suddivisione della popolazione originaria su cui calcolare il fondo in almeno due sottopopolazioni è risultata in ultimo quella della scarsa numerosità, soprattutto per la definizione del VFA.

Purtroppo questo tipo di indagini sulla matrice delle acque sotterranee si basa sulla disponibilità di punti di prelievo esistenti per i quali, molto spesso, non sono chiare o quantomeno sicure, le informazioni sul completamento dei pozzi in merito a profondità ed orizzonti filtrati.

Un incremento di punti di controllo realizzati allo scopo, potrebbe inoltre meglio verificare la forte assunzione di un sistema idrogeologico generalmente indistinto tra i 3 ed i 50 m.



C13. DETERMINAZIONE DEL FONDO LOCALE IN UNA ZONA DI DISCARICA DELLA PIANA D'AOSTA

P. Capodaglio, F. Simonetto (Arpa Val d'Aosta), G. A. Stefania, T. Bonomi, L. Fumagalli, M. Rotiroti, C. Zanotti (Università di Milano Bicocca - DISAT)

C13.1 Obiettivi del lavoro

Nell'ambito del monitoraggio qualitativo della falda della piana d'Aosta sono emersi numerosi superamenti dei limiti normativi (D. Lgs. 152/06 parte IV Allegato 5 Tabella 2) di diversi inquinanti organici e inorganici in un sito di discarica. L'area indagata si caratterizza per la presenza di un impianto per lo smaltimento di rifiuti urbani e assimilati, costruito in un sito storicamente già soggetto - in epoca ante normativa ambientale - a depositi incontrollati di rifiuti, per alcuni dei quali resta ignota l'esatta localizzazione e dimensione. Il contesto ambientale risulta, quindi, già compromesso e distinguere un eventuale ulteriore contributo dell'attuale impianto all'inquinamento della falda risulta difficoltoso.

L'obiettivo del lavoro è innanzitutto quello di individuare, attraverso l'analisi dei dati idrochimici e piezometrici provenienti dalla rete di n. 38 piezometri di monitoraggio già esistenti, dei valori di riferimento rappresentativi del fondo locale del sito in esame a partire dalle concentrazioni misurate in falda nei soli piezometri risultati - secondo criteri discussi nel presente documento - significativi e quindi "purificati" dall'effetto di contaminazione indotta dai depositi incontrollati. Secondariamente ci si è proposti di definire una idonea rete di monitoraggio, distinguendo tra piezometri di monte e di valle, suddividendoli poi in significativi e non ai fini del monitoraggio, sia mediante un approccio classico sia attraverso statistica multivariata.

C13.2 Contesto ambientale

L'area di studio è compresa all'interno della piana di Aosta, il cui territorio vede la presenza di una fitta rete idrografica superficiale che presenta mutevoli rapporti di scambio con le acque sotterranee lungo il suo deflusso. Il sottosuolo della piana di Aosta è caratterizzato dalla presenza di una falda freatica ospitata in un acquifero costituito da depositi alluvionali, di conoide e lacustri. Le tessiture tipiche sono quelle di materiali ghiaiosi-ciottolosi-sabbiosi ad elevatissima porosità e di blocchi arrotondati immersi in una matrice sabbioso-limosa con locali e più o meno estese lenti limose. L'acquifero principale presenta uno spessore anche superiore ai 90 m. Tuttavia, nell'area investigata, è nota la presenza di uno strato di limi di origine lacustre, spesso circa 5 m, la cui estensione laterale appare discontinua e non ancora ben definita. Tale strato suddivide localmente la falda in una soprastante porzione freatica con spessore di circa 25-30 m (caratterizzata da depositi grossolani da ghiaiosi a ghiaioso-sabbiosi) e una sottostante falda semi-confinata (prevalentemente sabbiosa-ghiaiosa) che raggiunge la base dell'acquifero.

Relativamente alle caratteristiche idrogeologiche specifiche del sito in esame, si osservano materiali ghiaiosi-ciottolosi-sabbiosi permeabili, cui è associata una falda freatica con superficie libera situata a debole profondità (circa 4-5 m) che si caratterizza per oscillazioni stagionali inferiori a 1,50 m in quanto contenute dall'azione drenante delle acque superficiali. Attraverso le ricostruzioni piezometriche emerge una direzione di flusso della falda prevalentemente da nord-ovest a sud-est con deformazioni delle isopiezometriche che confermano l'azione drenante del fiume sulla falda e un gradiente idraulico tra 0,4 e 0,3 %. I parametri idrogeologici dell'acquifero della piana d'Aosta conferiscono un'elevata velocità al flusso idrico sotterraneo (circa 2 m/giorno) che, insieme alla natura freatica della falda, favoriscono da un lato il mantenimento di condizioni generalmente ossidanti, ma dall'altro evidenziano una falda decisamente vulnerabile a fenomeni di contaminazione antropica.

C13.3 Modello concettuale adottato

La zona di discarica e le aree limitrofe sono state utilizzate negli scorsi decenni, prima dell'entrata in vigore della normativa in materia ambientale, come area di smaltimento incontrollato di rifiuti urbani e non. L'attuale impianto in esercizio è stato realizzato a fine anni '80 previo adeguamento alle disposizioni tecniche riportate nella Deliberazione del Comitato interministeriale del 27 luglio 1984 di uno dei principali cumuli incontrollati di rifiuti già presenti nel sito, mentre i restanti cumuli noti sono stati riprofilati e coperti tramite argilla. Nell'area insistono

depositi incontrollati e interrati di rifiuti (risalenti a epoca pre-impianto) che, come verificato tramite perforazioni, sono stati stoccati anche a diretto contatto con la falda freatica. Tuttavia, ancora oggi la loro esatta localizzazione, estensione e natura non è ancora nota.

Ai fini del monitoraggio del sito e dell'impianto di discarica, nel corso del tempo, sono stati progressivamente realizzati un elevato numero di piezometri (n. 38) con profondità media pari a 15 m, disposti ad anello intorno all'area di discarica ($\sim 0.55 \text{ km}^2$). La numerosità e la disposizione dei piezometri nasce dall'esigenza di monitorare l'impianto cercando di individuare un monte e un valle idrogeologico privo dell'influenza dei contaminanti indotti dai depositi incontrollati.

L'uso del sito, attuale e soprattutto pregresso, ha comportato l'instaurarsi di condizioni anossiche nelle acque sotterranee le quali, di conseguenza, hanno assunto caratteristiche particolari, con alte concentrazioni di Ferro, Manganese, Arsenico nonché di altri inquinanti inorganici (come il Nichel) e organici (come il COD), rispetto alle acque sotterranee presenti nel resto della piana di Aosta. Tali condizioni risultano tendenzialmente non imputabili a perdite dell'attuale impianto di discarica, in quanto già rilevate in alcuni piezometri di monte dell'anello di monitoraggio della discarica, nei quali a loro volta è stata individuata una puntuale situazione di marcata contaminazione delle acque di falda dovuta alla presenza, immediatamente a monte degli stessi, di una vecchia discarica non controllata. Conseguentemente i dati idrochimici, forniti da alcuni dei piezometri di monte, non risultano di fatto rappresentativi delle reali condizioni dell'acquifero, impedendo un corretto confronto monte valle per valutare l'effettiva tenuta dei sistemi di impermeabilizzazione.

Tutto ciò rende difficoltosa l'attività - richiesta esplicitamente dalla normativa in vigore (D.Lgs.36/03) - di monitoraggio dell'impianto, in quanto, non avendo un monte di riferimento (bianco/fondo ambientale), risulta difficile discriminare se i superamenti registrati a valle dell'impianto siano dovuti a inquinanti e/o percolato provenienti dai depositi incontrollati oppure siano dovuti anche ad un contributo diretto dell'attuale impianto di discarica. Si consideri altresì che mancano dati storici di bianco ambientale ante coltivazione dell'attuale impianto di discarica.

C13.4 Trasposizione del MC nel DB

I dati idrochimici e piezometrici disponibili provengono dal monitoraggio istituzionale effettuato da ARPA Valle d'Aosta (ai sensi del D.Lgs.30/09) e dal monitoraggio operato dal gestore del sito della discarica (ai sensi del D.Lgs.36/03). Tutti i dati sono stati gestiti mediante l'impiego di due sistemi informativi: TANGRAM (Bonomi et al., 2014) e TANGCHIM (Bonomi et al., 1999), sviluppati dal Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e del Territorio dell'Università degli Studi di Milano-Bicocca, Milano e da IDPA – CNR. TANGRAM permette di archiviare, gestire ed elaborare le informazioni georeferenziate riferite a: stratigrafie, dati piezometrici, dati tecnici e dati amministrativi di pozzi e piezometri. TANGCHIM è un database idrochimico, direttamente connesso a TANGRAM, che permette di archiviare i dati chimici provenienti dai campionamenti dei punti presenti in TANGRAM.

A partire da questi due sistemi informativi sono stati definiti due dataset principali:

- DB_VdA, comprendente dati riferiti ai punti di monitoraggio dell'intera piana d'Aosta (2000-2013) riferiti a 149 piezometri contenente 33.377 analisi ripartite su 41 analiti
- DB_disca, comprendente i dati chimici dei punti della sola area della discarica (2006-2013) riferiti ai 38 piezometri dell'anello di monitoraggio, contenente 19.599 analisi ripartite su 41 analiti.

I dati sono quindi stati trasferiti su un sistema informativo territoriale open source (QGIS), mentre le elaborazioni statistiche sono state effettuate attraverso l'uso del software R.

C13.5 Descrizione del tipo di analisi dei dati condotta

Ai fini dello studio sono stati considerati i dati di concentrazione di numerosi analiti provenienti dai dataset DB_disca e DB_VdA. Per entrambi i dataset, tutte le osservazioni che presentavano concentrazioni inferiori al "Detection Limit" (DL) sono state gestite in accordo con il "Simple Substitution Methods", in particolare sostituendo al DL un valore pari alla metà del DL stesso (ISPRA, 2009).

Con lo scopo di ottenere un confronto monte/valle, partendo dal modello concettuale adottato e mediante l'analisi dei dati piezometri, è stata effettuata una suddivisione dei punti di monitoraggio in piezometri di monte (M) e di valle idrogeologico (V). Attraverso la preliminare analisi qualitativa delle serie storiche di concentrazione, i piezometri M e V sono stati ulteriormente suddivisi in "significativi" (S) e "non significativi" (NS). Questi ultimi comprendono tutti i punti di misura dell'anello della discarica che sembrano subire una diretta azione dei depositi incontrollati sparsi nell'area. Ai fini di tale analisi sono stati considerati due classi di analiti, provenienti dal dataset DB_disca:

- una classe spia dell'attività di discarica (COD, EC, Cloruri, Fosforo totale, Azoto ammoniacale)
- una classe di contaminanti inorganici diffusi (Al, CrVI, Cr, Hg, Ni, Bo, Zn, Fe, Mn, As).

Mediante l'uso di tecniche di statistica multivariata, in particolare attraverso la Cluster Analysis (C.A.) di tipo gerarchico basata sul metodo Ward (Ward, 1963), è stata effettuata una classificazione dei piezometri presenti nell'intera piana d'Aosta e nel sito indagato, sulla base delle concentrazioni registrate da ciascuno di esso, impiegando sia i dati presenti nel DB_VdA sia quelli nel DB_disca. L'obiettivo della C.A. è stato quello di classificare i piezometri della discarica in S e NS.

Una corretta applicazione della C.A. richiede un dataset completo, vale a dire ogni replica deve avere un valore (in questo caso di concentrazione) per ogni variabile (analita) considerata nel dataset. Di conseguenza, sono state mantenute solo le repliche sui piezometri in cui le variabili (analiti) erano state determinate, (586 repliche su 99 piezometri presenti nell'intera piana di Aosta, per un totale di 7618 analisi su 13 analiti) le altre sono state escluse. Tale riduzione ha comportato l'esclusione di 2 piezometri della discarica, riducendo a 36 i piezometri utili allo studio. A partire da questo dataset ridotto è stata calcolata, per ogni piezometro, la media di ciascuna variabile (successivamente standardizzata) ottenendo una matrice di dati ($r \times c$) riportante per ogni piezometro ($r = 99$) il valore medio standardizzato di ciascuna analita ($c = 13$).

In seguito, per valutare la bontà della C.A. e quindi verificare se la ripartizione in S e SN dei piezometri dell'anello di monitoraggio della discarica fosse statisticamente significativa, ogni analita (usato per la C.A., ma anche quelli esclusi) riferito a tali piezometri è stato suddiviso in due serie di campioni: una contenente solo i dati di concentrazione dei piezometri classificati come m_S e v_S, una solo quelli dei piezometri riclassificati come NS. Attraverso l'uso di test non parametrici, in particolare Wilcoxon-Mann Whitney, è stata saggiata l'ipotesi nulla (H_0) che le due serie provengano da una singola popolazione, rifiutando H_0 per $p\text{-value} < 0.05$ con soglia di significatività al 5%.

In accordo con le linee guida BRIDGE (Muller et al., 2006), per ciascun piezometro m_S e v_S sono state calcolate le mediane dei valori di concentrazione di ogni analita a partire dalle rispettive serie temporali presenti nel DB_disca, assicurando così una eguale pesatura di tutti i punti usati per il calcolo. Per ognuno degli analiti di interesse è stato poi calcolato il 90° e il 95° percentile delle mediane, ottenendo valori rappresentativi del fondo locale, più o meno stringenti, per ognuno di essi.

C13.6 Risultati e Gestione dei risultati

L'analisi preliminare dei dati, piezometrici e di concentrazione, riferiti alla sola area di discarica ha permesso di suddividere i piezometri in n.16 piezometri M_S, n.12 piezometri V_S e n.10 piezometri NS (Figura 112, con simboli vuoti).

La preparazione del dataset per l'applicazione della C.A. ha comportato la riduzione degli analiti disponibili ai fini dell'analisi (riducendoli ai valori medi dei 99 piezometri presenti nell'intera piana di Aosta riferiti a: Nitrati, Solfati, Fluoruri, Cd, Cr, CrVI, Zn, Cu, Pb, Fe, Mn e As). Tuttavia quelli rimanenti ben si adattano allo studio del fenomeno di contaminazione legato alla discarica.

La C.A. ha permesso di identificare 4 cluster nell'intera piana di Aosta (Figura 113):

C1: (n. 7 piezometri di cui 1 nel sito indagato) rappresentativo di alti valori di Solfati, a cui appartengono piezometri ricadenti in un'area della piana di Aosta in cui è nota la presenza di rocce ricche in solfati;

C2: (n. 8 piezometri di cui 4 nel sito indagato) rappresentato principalmente da alti valori di Cr e Ni, che raggruppa anche tutti quei piezometri che nell'intera piana d'Aosta presentano i più alti tenori di metalli quali CrVI, Cd, Zn, Pb oltre che Fluoruri e Nitrati;

C3: (n. 12 piezometri di cui 10 nel sito indagato) raggruppa al suo interno tutti i piezometri con elevate concentrazioni di Fe, Mn e As, localizzati solo entro l'area della discarica;

C4: (n. 72 piezometri di cui 21 nel sito indagato) raggruppa tutti i punti di misura che presentano basse concentrazioni di tutti gli analiti impiegati per la C.A. e, come per i cluster 1 e 2, i piezometri associati a tale cluster sono distribuiti lungo l'intera piana d'Aosta, ma anche in zone a monte e a valle del sito indagato.

Tenendo conto della direzione locale di flusso della falda (prevalentemente ovest-est), dei cluster di appartenenza e della loro ubicazione, si ha che i piezometri appartenenti al cluster C4 sono stati classificati come significativi (S), mentre quelli appartenenti ai cluster C1, C2 e C3 come non significativi (NS). La rete di monitoraggio della discarica è stata riclassificata mantenendo la dicitura "m" e "v" (in minuscolo), ma assegnando una diversa significatività ai fini del monitoraggio rispetto a quella preliminare (Figura 112).

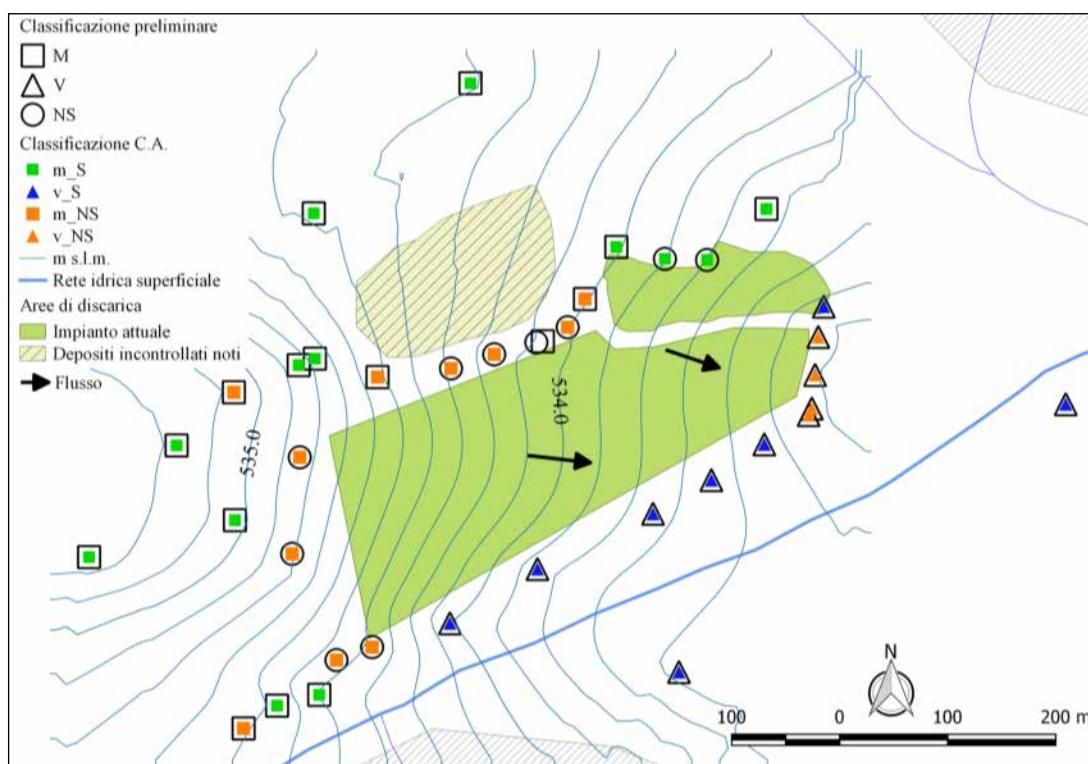


Figura 112. Confronto delle classificazioni dei piezometri dell'anello di monitoraggio in S e NS

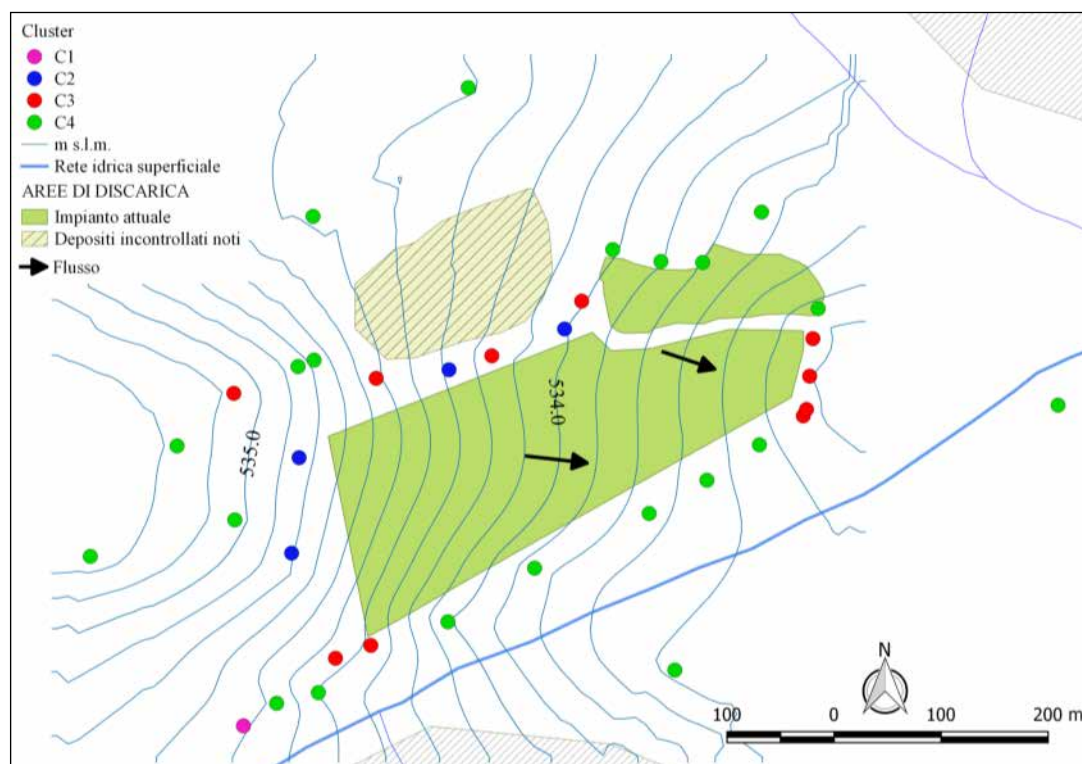


Figura 113. Ripartizione dei piezometri nei 4 cluster ottenuti mediante cluster analysis di tipo gerarchico con metodo Ward, riferiti alla sola area di discarica.

La serie S comprende i piezometri con basse concentrazioni degli analiti studiati, quindi possono essere considerati come rappresentativi del fondo locale (bianco) dalla falda nell'area; infatti, la C.A. ha raggruppato nel cluster C4 solo quei piezometri privi o "depurati" dall'influenza dei fenomeni di contaminazione presenti nell'area. Quindi, essendo localizzati sia a monte sia a valle dell'impianto di discarica, i piezometri S possono essere impiegati come punti di monitoraggio per l'attuale impianto di discarica. Al contrario, i piezometri classificati come non significativi (NS) appartenendo ai cluster C2, C2 e C3 sono rappresentativi di fenomeni di contaminazione ascrivibili ai rifiuti di cumuli incontrollati.

Inoltre, si osserva che alti valori di Fe, Mn e As (tipici del cluster C3) sono già presenti in molti dei piezometri NS posti a monte dell'attuale impianto di discarica. Tale evidenza permette di ipotizzare che i valori registrati nei piezometri v_NS (posti ad est dell'impianto) possano dipendere principalmente e/o esclusivamente dai depositi incontrollati posti a monte dell'impianto di discarica e registrati dai piezometri m_NS. I piezometri di valle (v_S), ricadendo tra quelli rappresentativi della condizione di fondo non solo del sito, non risentano di tale influenza (riportano valori generalmente bassi) e quindi possono considerarsi, insieme agli m_S, utili per monitorare la tenuta dell'attuale impianto.

La ripartizione dei piezometri, in seguito alla C.A., è divenuta la seguente (Figura 112):

- n.13 piezometri di monte (m_S)
- n.8 piezometri di valle (v_S)
- n.15 piezometri non significativi (divisi tra n.11 m_NS e n.4 v_NS).

Test Wilcoxon-Mann Whitney

I risultati del test Wilcoxon-Mann Whitney (Tabella LII), analizzati alla luce del modello concettuale e dei risultati della C.A., confermano che la suddivisione in S e NS può ritenersi corretta. Infatti, per gli analiti caratteristici di contaminazione legata alla presenza di rifiuti, H_0 non è mai accettata indicando che le due serie S e NS permettono di monitorare due fenomeni diversi: uno riferito all'impianto attuale (serie S), l'altro riferito ai depositi incontrollati (serie NS). In particolare, considerando il CrVI, l'accettazione di H_0 (p-value > 0.05) è giustificata dal fatto che a monte del sito di discarica è nota la presenza di un plume di tale metallo, quindi le concentrazioni misurate in falda sia dai piezometri della serie m_S + v_S sia della serie NS appartengono entrambe alla popolazione del plume e non a possibili influenze provenienti dall'area di discarica. Hg e Zn presentano concentrazioni generalmente molto basse nell'intera area, con occasionali innalzamenti solo per Zn. L'accettazione di H_0 , indica che questi metalli sono influenzati da un unico fenomeno legato alle naturali caratteristiche idrochimiche della falda. Il COD mostra una p-value < 2.20E-16, quindi le serie S e NS non appartengono alla stessa popolazione, confermando che il COD presenta comportamenti diversi tra le due serie di piezometri. Discorso simile vale anche per conducibilità elettrica, N-ammoniacale, Fosforo, Cr, Fe, Mn e As, tutti con p-value < 0.05.

Considerando gli andamenti storici delle concentrazioni per i sopracitati analiti, nell'area di discarica risulta che i piezometri classificati come S presentano valori generalmente inferiori rispetto a quelli classificati come NS indicando un basso o nullo contributo all'inquinamento della falda da parte dell'attuale impianto di discarica e una alta influenza dei depositi incontrollati. Allo stesso tempo i risultati ottenuti con la C.A. e confermati dal test Wilcoxon-Mann Whitney permettono di affermare che i piezometri della serie S possono essere impiegati ai fini del monitoraggio dell'attuale impianto di discarica, in quanto privi dell'influenza di fenomeni di contaminazione legati ai depositi incontrollati.

Tabella LII. Risultati del test Wilcoxon-Mann Whitney calcolato tra le due serie di dati (S e NS). P-value > 0.05 (*) si accetta H_0 , p-value < 0.05 si rifiuta H_0 con soglia di significatività al 5%. H_0 : due campioni sono tratti da una singola popolazione.

Analita	p-value	Analita	p-value
COD	<2.20E-16	Hg	0.77*
Conducibilità Elettrica	5.96E-10	Zn	0.02*
Cl	0.9*	Al	0.18*
N-ammoniacale	<2.20E-16	Fe	<2.20E-16
P	<2.20E-16	Mn	<2.20E-16
Cr	6.07E-08	As	<2.20E-16
CrVI	0.08*	Ni	<2.20E-16

Applicazione linee guida BRIDGE

In Tabella LIII sono riportati i valori dei percentili (90° e 95°) calcolati secondo le linee guida BRIDGE. Per As e Ni si osservano valori inferiori alle CSC (10 e 20 µg/L rispettivamente), indicando che i piezometri definiti come significativi non sono influenzati da elevate concentrazioni di entrambi i metalli. Per quanto riguarda Fe e Mn, il primo presenta solo nei piezometri v_S valori leggermente superiori alle CSC (200 e 50 µg/L rispettivamente), mentre il secondo presenta valori anche doppi, confermando che la porzione di falda investigata subisce l'influenza di probabili processi di degradazione. Tuttavia i piezometri m_S e v_S, registrano concentrazioni molto più basse rispetto a quelle dei piezometri NS sia di valle che di monte. I percentili (in particolare il 90°) calcolati per Fe e Ni appaiono in buon accordo con i valori di fondo naturale riferiti alla piana d'Aosta riportati in un precedente lavoro (Rotiroti et al., 2015; Fe 256 µg/L, Mn 51 µg/L, Ni 10 µg/L), mentre per il Mn risultano diversi e in particolare quelli calcolati nel presente lavoro sono circa il doppio.

Tabella LIII – 90° e 95° percentile calcolati per Fe, Mn, As e Ni differenziandoli serie: m_S + v_S piezometri significativi di monte e valle; m_S piezometri significativi di monte; v_S piezometri significativi di valle.

Analita	serie	90° (µg/L)	95° (µg/L)	CSC(µg/L)
Fe	m_S + v_S	178.65	189.32	200
	m_S	65.52	68.64	
	v_S	213.45	247.22	
	m_NS + v_NS	4707.50	5170.00	
Mn	m_S + v_S	118.70	189.85	50
	m_S	100.63	238.97	
	v_S	132.10	155.55	
	m_NS + v_NS	1115.00	1358.75	
As	m_S + v_S	2.15	2.51	10
	m_S	1.00	1.52	
	v_S	4.29	6.80	
	m_NS + v_NS	14.68	16.12	
Ni	m_S + v_S	7.25	7.78	20
	m_S	6.99	7.42	
	v_S	6.15	7.72	
	m_NS + v_NS	24.95	42.99	

C13.7 Limiti dello studio e conclusioni

Le principali criticità emerse rispetto alla metodologia impiegata sono legate alla riduzione del numero di ripetizioni e soprattutto di analiti disponibili per effettuare la cluster analysis. Infatti, tale metodologia richiede l'uso di una dataset completo, cioè ogni ripetizione (punto di misura) deve riportare i dati (concentrazione) per ciascuna variabile (analita) considerata. Nel caso in esame, essendo stati elaborati dati pre-esistenti e campionati in un lungo intervallo temporale, il dataset riportava ripetizioni non omogenee tra loro comportando, di conseguenza, la riduzione delle variabili disponibili. Un altro problema legato alla C.A. è quello di convertire le serie storiche dei dati di concentrazione registrate in ogni punto di misura in un unico valore (nel caso specifico media), questo perché risulta difficile considerare contemporaneamente variazioni spaziali e temporali.

La metodologia statistica impiegata è stata comunque in grado di confermare e incrementare le conoscenze pregresse del sistema studiato, permettendo di identificare i piezometri posti a valle dell'impianto controllato (v_NS) che risentono delle contaminazioni provenienti da cumuli incontrollati di rifiuti posti a monte dell'impianto. Tuttavia, non ha permesso di discriminare se le concentrazioni registrate dai piezometri v_NS risentano solo dei depositi incontrollati oppure se vi possa essere anche un contributo legato all'impianto attualmente in esercizio.

L'accordo tra i percentili di Fe e Ni calcolati per il sito studiato rispetto a quelli riferiti all'intera piana d'Aosta e riportati in Rotiroti et al. (2015), evidenzia come la metodologia applicata permette di individuare la condizione di fondo delle acque sotterranee anche in un'area affetta da locali fenomeni di contaminazione in questo caso riferite ai depositi incontrollati di rifiuti. La discrepanza tra i percentili del Mn calcolati per l'area di discarica rispetto a quelli della piana d'Aosta, è spiegata dal fatto che solo per il Mn si registrano concentrazioni generalmente maggiori anche in alcuni piezometri classificati come significativi, sia di monte che di valle, mettendo in evidenza come localmente la falda risenta di importanti fenomeni di contaminazione dovuti soprattutto all'uso pregresso del sito. La metodologia impiegata ha comunque permesso di definire dei valori di riferimento utili al monitoraggio del sito e che tengono conto dello stato di fatto del sito investigato.



C14. VALORI DI FONDO DI METALLI E METALLOIDI NEI SUOLI AGRICOLI DELLA PIANURA EMILIANO-ROMAGNOLA

N. Marchi (Regione Emilia-Romagna), G. Zaccanti, C. Cavazzuti (Arpa Emilia-Romagna)

C14.1 Premessa e obiettivi del lavoro

La necessità di conoscere un "contenuto di fondo" prima di sancire lo stato di effettiva contaminazione di un sito è contenuta nelle normative ambientali di diversi paesi europei compresa quella italiana, in particolare il D.Lgs 152/06 all'art. 240, comma 1, lettera b), laddove viene definita la Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC), precisa che: "Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati".

Il valore di fondo è un concetto imprescindibile per determinare uno stato di contaminazione del suolo, in particolar modo quando si parla di metalli e metalloidi i quali, essendo contenuti naturalmente nei materiali di partenza, sono sempre presenti, talora anche con concentrazioni significative.

La difficoltà è quella di differenziare la componente naturale da quella antropica e, a cascata, quella antropica diffusa da quella puntuale: senza questi passaggi il grado di approssimazione nel definire un sito contaminato potrebbe risultare elevato.

Va segnalato inoltre che non è sufficiente, per calcolare il rischio complessivo, conoscere il contenuto di metalli e metalloidi nel suolo, ma anche quanta parte di questo è mobile verso il biota e le acque sotterranee.

Il Servizio Geologico e Sismico della Regione (affiliato al Servizio Geologico Nazionale in seno ad ISPRA, e a quello Europeo) ha storicamente il compito di produrre strumenti cartografici a supporto della pianificazione territoriale.

Dal 2016 con la DGR 622/2016 sono state ufficializzate anche le attività di studio sui contenuti di fondo naturale e naturale antropico di alcune sostanze nei suoli e la realizzazione delle cartografie relative.

Su queste premesse il Servizio Geologico Sismico e dei suoli ha strutturato il quadro conoscitivo regionale relativamente ai microinquinanti inorganici in tre fasi:

identificazione e mappatura del contenuto di fondo naturale legato alle caratteristiche genetiche dei suoli non influenzate da cause antropiche;

identificazione e mappatura contenuto di fondo naturale-antropico che somma il contenuto naturale alle fonti di contaminazione diffusa;

identificazione del contenuto bioaccessibile.

I finanziamenti hanno permesso la ricognizione solo di alcuni metalli, scelti sulla base inizialmente della normativa dei fanghi (D.Lgs 92/99) poi integrate con altre richieste.

Ad oggi le prime due fasi conoscitive sono state completate rispettivamente per sei metalli (Carte del Fondo Naturale di Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, V) e otto metalli (Carte del Fondo naturale-antropico di As, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn, Z, V) mentre per la terza è ancora in atto l'acquisizione dei dati.

C14.2 Contesto ambientale

Lo studio è stato condotto sulla sola porzione di pianura ritenuta, dalla Regione Emilia-Romagna, quella più urgente per l'elevata pressione antropica. Dal 2017 si intraprenderanno gli studi per elaborare la cartografia della parte collinare e montana.

La cartografia dei metalli e metalloidi è stata redatta a partire dalla carta dei suoli a scala 1:50.000 semplificata sulla base delle caratteristiche geochimiche dei suoli e, per quanto riguarda il Contenuto di Fondo Naturale, è giunta alla seconda edizione.

C14.3 Modello concettuale e trasposizione nel data base

Per la determinazione dei valori di fondo dei metalli è stato utilizzato l'approccio concettuale proposto dalla norma ISO 19258:2005 (Soil Quality – Guidance on the determination of background values) che rappresenta il riferimento a livello internazionale relativamente ai valori di fondo nei suoli.

La scelta dei siti di campionamento è stata effettuata seguendo l'“approccio tipologico” definito nella norma ISO 19258:2005, cioè in funzione del materiale di partenza e delle tipologie di suolo, scegliendo i siti da analizzare all'interno di aree omogenee definite da suoli con uguale provenienza del materiale parentale, tessitura e grado evolutivo.

Ciò è stato possibile sovrapponendo la carta dei suoli e quella dei bacini idrografici che ha permesso di raggruppare i suoli dei siti di campionamento in Unità Genetico Funzionali ovvero gruppi di suoli con affinità geochemiche, consolidate in seguito attraverso i dati analitici relativi ai metalli.

Per evitare aree con impatti antropici pregressi sono stati utilizzati molti strati informativi: foto aeree e carte dell'uso del suolo dal 1954 ad oggi. Per ricostruire gli antichi andamenti delle aste fluviali è stata utilizzata la carta geologica di superficie ed è stato eseguito uno studio di dettaglio sulla frequenza delle formazioni contenenti ofioliti in tutti i bacini dei fiumi appenninici.

La densità di campionamento è di 1 sito ogni 14 kmq circa per un totale di 776 siti validi e 1552 campioni analizzati.

Le profondità di campionamento sono due: tra 90 e 120 cm (60-80 nei suoli con scheletro) per i campioni relativi al contenuto naturale, 20-30 cm. per i campioni relativi al contenuto naturale-antropico.

Sono state utilizzate due tipi di determinazioni analitiche: il metodo XRF (X Ray Fluorescence) per le elaborazioni relative al contenuto di fondo naturale e il metodo UNI EN 13346:2002 + EPA 6020 per le elaborazioni relative al contenuto di fondo naturale-antropico.

Si è ritenuto infatti che il metodo XRF determinando il contenuto totale dei metalli permetta una analisi geochemica più accurata in grado di meglio selezionare i suoli con affinità geochemica, mentre il metodo in acqua regia pur determinando il contenuto pseudototale permette di confrontare i valori del contenuto naturale antropico con la maggior parte dei dati ambientali finora prodotti a scala regionale e nazionale.

Ogni sito di campionamento utilizzato per la cartografia è stato descritto come una osservazione pedologica secondo il manuale di rilevamento della Regione Emilia-Romagna, quindi tutte le osservazioni sono state ricondotte ad una Unità Tipologica di Suolo contenuta nell'Archivio delle UTS della regione e tutti i dati sono stati archiviati nella banca dati dei suoli regionale, compresi naturalmente quelli geochemici.

C14.4 Trattazione statistica

Le determinazioni dei valori di fondo naturale e naturale antropico sono state fatte sulle singole Unità Genetico Funzionali, ovvero sui gruppi di suoli ad affinità geochemica.

Per ciascuna popolazione di dati e per ogni metallo, mantenendo distinti i valori degli orizzonti superficiali da quelli profondi, sono stati identificati utilizzando il programma ProUCL: media, mediana, minimo, massimo, percentili (5°, 25°, 75°, 90° e 95°), deviazione standard, errore standard, coefficienti di asimmetria (skewness) e di curtosi (kurtosis), media geometrica.

La statistica descrittiva sopra enunciata è stata elaborata previa eliminazione degli outlier attraverso il metodo dei box-plot. Per ciascun gruppo di dati è stato verificato se la distribuzione era normale o gaussiana con i test di Kolmogorov-Smirnov, Shapiro Wilk e di Lilliefors ma in caso negativo non è stata fatta in questa seconda edizione la trasformazione con Box-Cox: su tredici UGF solamente tre non hanno una distribuzione normale o log normale e sono state segnalate nel fornire il valore del 95° percentile assunto come valore di fondo.

C14.5 Elaborazione cartografica

L'elaborazione cartografica è diversa tra le due cartografie.

Le Carte del Fondo Naturale sono state elaborate utilizzando come base la carta pedologica: a ciascun poligono è stata attribuita l'Unità Genetico Funzionale di appartenenza sulla base dei suoli più frequenti e quindi il valore di fondo naturale dell'UGF stessa corrispondente al 95° percentile. Per la rappresentazione cartografica sono state scelte classi di concentrazione dei valori di fondo naturale basate sui valori limite per le aree verdi ad uso residenziale e ricreativo.

Le Carte del Fondo Naturale Antropico sono state elaborate secondo il metodo della geostatistica simulativa utilizzando come proxy l'uso del suolo sintetizzato per distretto e rappresentate attraverso Elementi Quadrati Finiti di 1km di lato; se in un elemento è presente un dato misurato, i valori descritti coincidono con questo.

Ogni EQF è attribuito ad una classe di concentrazione sulla base del valore del 95° percentile del proprio centroide e le classi sono basate sui limiti di legge per le aree verdi ad uso residenziale e creativo;

La scelta di rappresentare i due valori in modo diverso è legata al modello concettuale di partenza: il contenuto di fondo naturale rappresenta le caratteristiche genetiche dei suoli e la sua distribuzione areale sarà influenzata dalla distribuzione dei suoli nel paesaggio efficacemente rappresentata dalla carta pedologica di base, mentre il contenuto di fondo naturale antropico in quanto influenzato dalle attività agricole deve essere elaborato tramite la geostatistica che permette di sovrapporre il dato dell'uso del suolo in modo più corretto.

La consultazione delle carte si svolge allo stesso modo ovvero interrogando il poligono/EQF sul web vengono forniti i valori del 50°, 90°, 95° percentile per il metallo di interesse espressi in mg/kg, affinché l'utente possa utilizzare il valore di fondo (95° percentile) ma avere informazioni supplementari; le carte sono tutte consultabili con le note illustrative nei seguenti siti:

http://geo.regione.emilia-romagna.it/cartpedo/carte_tematiche.jsp?tem=1#tem1;

[https://applicazioni.regione.emilia-](https://applicazioni.regione.emilia-romagna.it/cartografia_sgss/user/viewer.jsp?service=pedologia&bookmark=1%22)

[romagna.it/cartografia_sgss/user/viewer.jsp?service=pedologia&bookmark=1%22](https://applicazioni.regione.emilia-romagna.it/cartografia_sgss/user/viewer.jsp?service=pedologia&bookmark=1%22)

e scaricabili dal geocatalogo regionale alla voce suoli dove in due distinte cartelle si trovano le carte del Contenuto di Fondo Naturale e quello di Fondo Naturale-Antropico. Si riportano di seguito 2 esempi di elaborazioni cartografiche per il Nichel come fondo naturale e per l'Arsenico come fondo naturale antropico.

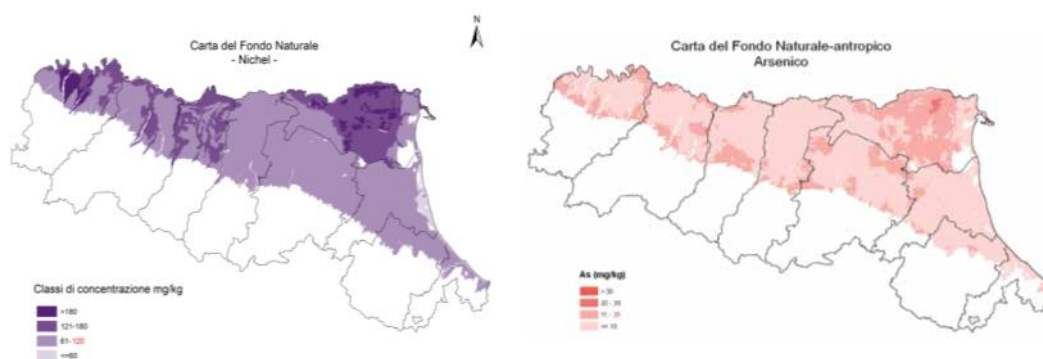


Figura 114. Carta del Fondo Naturale del Nichel. Edizione 2016 e carta del Fondo Naturale-antropico dell'Arsenico

C14.6 Risultati e gestione dei risultati

Valore di fondo naturale

La distribuzione areale delle concentrazioni naturali nei suoli vede la presenza di "anomalie geochimiche" intese come aree naturalmente arricchite solo per Cromo, Nichel e Vanadio.

I primi due sono legati alla provenienza del parent material: nel caso in cui nel bacino di provenienza siano presenti complessi ofiolitici Cromo e Nichel si arricchiscono nei suoli perchè derivano dai minerali in essi contenuti (cromite e clorite cromifera-kaemmerite).

Questo fa sì che la porzione occidentale della pianura da Modena in poi sia arricchita di questi metalli, così come l'area dell'antico delta del Po e della piana a meandri attuale.

Il Vanadio è legato alla tessitura, alla provenienza e al contenuto di sostanza organica si arricchisce in tutti i suoli fini della pianura in particolar modo quelli di provenienza "ofiolitica" e quelli con abbondante contenuto di sostanza organica: tra i suoli grossolani risultano più arricchiti di nuovo quelli di provenienza "ofiolitica".

Piombo e Rame hanno una distribuzione omogenea sull'intera pianura mentre lo Zinco si differenzia solo nella fascia costiera e nelle aree di area interdistributrice dell'antico delta del Po.

Valore di fondo naturale antropico

La distribuzione areale delle concentrazioni negli orizzonti superficiali oltre a riflettere il contenuto naturale rende conto della contaminazione diffusa, la quale si ritiene prevalentemente influenzata dalle pratiche agricole e dalle ricadute atmosferiche.

L'Arsenico non ha una corrispondente Carta del Fondo Naturale perchè i dati determinati con XRF per le concentrazioni dei suoli emiliano-romagnoli non sono attendibili a causa delle basse concentrazioni e, sempre a causa dei limiti strumentali, nemmeno valide per la normativa (Allegato 2 al Titolo V D.lgs 152/2006). Le zone con le maggiori concentrazioni legate sia a motivi genetici che gestionali sono: l'antico delta del Po dove i suoli sono torbosi e molto fini, inoltre è la zona storica delle risaie regionali; il margine appenninico dove i suoli hanno un pH piuttosto basso e c'è una diffusa viticoltura nella quale gli arseniati in passato potrebbero essere stati utilizzati, e parte della piana a meandri, dove si associano suoli in condizioni spesso riducenti a colture che comportano l'uso degli arseniati come conservanti del legno (pioppeti).

Nel caso del Cromo e del Nichel, tenendo conto dei diversi metodi analitici (XRF vs UNI EN 13346, soprattutto per il cromo) l'andamento dei valori segnala le aree sottese dai bacini idrografici a maggior contenuto ofiolitico.

Nel caso del Piombo i valori superficiali sono localmente leggermente più alti ma la classe di concentrazione è uniforme e sempre quella più bassa come nella Carta del Fondo Naturale.

Il Rame è il caso in cui il Fondo Naturale-antropico più si discosta rispetto al contenuto naturale: a fronte infatti di un basso e omogeneo contenuto naturale si segnalano forti arricchimenti in particolare nelle province di Reggio e Modena, ma anche nella piana a meandri del piacentino e tra le province di Bologna e Ravenna. Ciò è dovuto all'uso massiccio di reflui zootecnici e di fitosanitari contenenti rame.

Lo Stagno risulta superiore al vecchio limite di legge di 1mg/kg in tutta la regione con particolari arricchimenti nelle aree interessate alle colture delle barbabietole da zucchero e dagli zuccherifici fino al 2000: la causa sta nell'utilizzo degli organostannici come fitofarmaci e allo spandimento dei fanghi di decantazione delle barbabietole utilizzati come ammendanti.

Lo Zinco presenta anche in superficie l'area a basso contenuto corrispondente alla fascia costiera ma risultano concentrazioni elevate nella provincia di Reggio Emilia, sempre probabilmente dovute all'uso di reflui zootecnici.

Il Vanadio in superficie ha una distribuzione areale delle concentrazioni che risente, così come per il cromo dei diversi metodi analitici quindi non riflette appieno la tessitura e la provenienza in tutte le aree. Ciò che sembra però influire è il contenuto di sostanza organica dell'orizzonte superficiale.

C14.7 Sperimentazione per l'utilizzo della Cartografia come supporto alla pianificazione territoriale

Nell'utilizzo degli elaborati cartografici è necessario tener conto che:

1) I valori di fondo determinati sono riferiti alla sola frazione fine inferiore ai 2 mm, senza considerare lo scheletro, a differenza di quanto previsto dal D.Lgs. 152/2006 che prevede di esprimere le concentrazioni riferendole alla totalità dei materiali secchi comprensiva anche della frazione inferiore a 2 cm dello scheletro. Questo non determina alcuna differenza dove lo scheletro è assente, come le aree di bassa pianura, mentre in alta pianura potrebbero ridursi, tenendo in considerazione una parte dello scheletro.

2) Il valore di fondo naturale e di fondo naturale-antropico sono determinati con due metodi analitici diversi: nella consultazione delle cartografie è però segnalato lo scarto tra i valori ad essi relativi mettendo in condizioni l'utente di fare le opportune valutazioni.

3) Come illustrato precedentemente lo standard ISO 19258: 2005 attribuisce il valore di fondo naturale agli orizzonti profondi del suolo mentre quello naturale-antropico a quelli superficiali e la Regione Emilia-Romagna ha prodotto di conseguenza due cartografie.

Nell'Allegato I al titolo V (Criteri generali per l'analisi di rischio sanitario ambientale sito specifica) si fa riferimento al valore di fondo naturale, mentre nell'Allegato II nella parte relativa al campionamento terreni si auspica la caratterizzazione di ogni strato omogeneo dal punto di vista litologico ma sono richiesti "minimo" tre campioni di cui il primo ad una profondità compresa tra 0 e 1m di profondità.

In termini di suoli il valore numerico che uscirà dalla determinazione analitica di questo campione sarà rappresentativo sia del valore di fondo naturale che di quello naturale-antropico in modo mediato, in alcune aree dove il suolo è particolarmente "sottile" (Enti suoli) questo valore sarà addirittura rappresentativo anche dei contenuti in metalli del sedimento, in alcuni casi le differenze sono rilevanti. Non viene considerata questa una criticità delle cartografie prodotte ma una criticità della norma che avvalla come valore di fondo naturale quello associato ad un campione in cui entrambe le componenti (naturale e antropica) sono presenti.

Sarebbe auspicabile stabilire criteri di indagine univoci per la determinazione del valore di fondo naturale dei metalli nei suoli a scala locale sulla base delle cartografie regionali, così come è stato fatto per il Veneto con DGRV 464 del 2/3/2010, allo scopo di poter distinguere tra situazioni di effettivo inquinamento causate da apporti esterni al suolo (processo esogeno) e situazioni di elevata concentrazione naturale degli elementi presenti nel suolo (processo endogeno).

Applicazioni e verifiche sperimentali

La carta è stata pubblicata in tre step dal 2010 in poi partendo dalla pianura emiliana occidentale per essere completata con la provincia di Ferrara nell'agosto del 2013 quindi una parte di studi locali sono stati fatti in aree ancora sprovviste dalla cartografia dopo la prima pubblicazione mentre le applicazioni sono tutte relative al periodo posteriore alla pubblicazione completa sul web.

In particolare:

- nel 2011 è stata predisposta la relazione "Valutazione del contenuto di stagno degli orizzonti superficiali dei suoli grossolani nella provincia di Ravenna".
- nel 2011 la relazione "Criteri di ubicazione campioni di fondo" è stata utilizzata per ubicare i siti di campionamento in aree pedologiche simili a quelle di alcune ex aree pozzo ENI in provincia di Ferrara. Nel 2014 i risultati del valore di fondo determinato sulla base di questi campionamenti è stato confrontato con quello della Carta del Fondo Naturale che nel frattempo era stata ultimata e sono stati approvati dalla Conferenza dei Servizi.
- nel 2013 è stata predisposta la relazione "Valutazione del valore di fondo del Vanadio" dell'area nei pressi di Novellara.
- nel 2014 è stata avviata una collaborazione tra Servizio Geologico e ArpaE per l'utilizzo della cartografia nell'ambito delle procedure relative alle terre e rocce da scavo. ArpaE in ottemperanza della normativa vigente in materia di terre e rocce da scavo è coinvolta direttamente nell'iter di gestione delle pratiche legate alla movimentazione di materiale riconducibile alla categoria di sottoprodotto. Nell'esplicazione delle proprie funzioni ArpaE effettua attività di vigilanza e controllo e implementa uno specifico DB per catalogare e georeferire i dati sito specifici rappresentativi dei siti di produzione e destinazione delle terre e rocce da scavo movimentate nel territorio regionale. La rendicontazione dei dati relativi alle terre e rocce da scavo ha consentito di attivare una collaborazione fra ArpaE e Servizio Geologico regionale per la definizione di una procedura sperimentale atta a valutare i casi per i quali il proponente/produttore indichi superamenti di valori di soglia di contaminazione asseriti a valori di fondo naturali. Un'analisi comparativa fra le caratteristiche fisico chimiche del materiale movimentato dichiarate dal produttore, rispetto allo screening analitico fornito dalla cartografia elaborata dal Servizio Geologico Regionale, consente di indirizzare le attività di controllo documentale e di ispezione in situ delle pratiche pervenute.
- 2015-2018: utilizzo della Carta del Fondo Naturale-antropico dell'Arsenico nell'ambito del "Protocollo operativo per la gestione operativa dei fanghi agroalimentari da pomodoro". La carta viene utilizzata sia per confrontare i dati allegati alle richieste di autorizzazione di spandimento della provincia di Parma sia per l'attività di sperimentazione allestita nell'ambito del progetto.
- 2015: report "Relazione conoscitiva sullo stato del suolo nella Valle del Mezzano" redatto in occasione degli eventi di incendio delle torbe verificatesi nell'agosto del 2015 e delle successive analisi territoriali e ppt "Valutazioni sui suoli torbosi del mezzano interessate dagli incendi estivi" presentato in conferenza stampa a Ferrara: entrambi i documenti hanno una parte relativa al contenuto di fondo dei metalli pesanti in quanto nelle aree interessate dagli incendi erano stati prodotti dati su alcuni metalli.
- 2016: report "Province geochimiche dell'Emilia-Romagna".
- 2016: relazione "Valutazione dei valori di fondo del Vanadio nei suoli del comune di Ravenna".



C15. DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO IN ALLUMINIO, FERRO E MANGANESE NELLA FALDA ACQUIFERA DEL SITO DI MACCHIAREDDU (CA)

M. Testa, R. Dessì, M.A. Porcu (Arpa Sardegna)

C15.1 Obiettivi del lavoro

Nell'area industriale di Macchiareddu, sita nel settore meridionale della Sardegna, i campionamenti nella falda superficiale, eseguiti da soggetti privati per la realizzazione di Piani di Caratterizzazione e da Enti Pubblici, hanno evidenziato negli anni passati la presenza di valori in Alluminio, Ferro e Manganese superiori ai limiti normativi, che si è ritenuto fossero imputabili, almeno in parte, alla presenza di un fondo naturale.

Due differenti studi presentati da ARPAS nel Novembre 2011 e nell'Aprile del 2012, basati su elaborazioni statistiche di diversi set di dati e finalizzati alla definizione dei valori di fondo naturale, hanno condotto ai risultati indicati nella Tabella LIV.

Tabella LIV. Valori di fondo elaborati da ARPAS in studi differenti

	Novembre 2011	Aprile 2012	CSC
Alluminio (µg/l)	113	91	200
Ferro (µg/l)	1188	334	200
Manganese (µg/l)	393	1228	50

Nello studio dell'Aprile 2012, si evidenziava comunque la presenza di un quadro piuttosto complesso. L'estrema variazione dei valori, ben evidente anche nella Tabella LIV, non consentiva di utilizzare i valori scaturiti dalle elaborazioni come valori di fondo della falda, pur constatando una situazione estremamente differente tra l'area industriale e le aree circostanti, e si decideva di eseguire un nuovo studio con specifiche ed approfondite indagini dirette. Infatti, veniva sottolineato come le analisi riportate nei vari studi risentissero delle varie modalità operative attuate in campo, dei diversi periodi di campionatura, delle differenti stazioni e campioni utilizzati, e permaneva quindi la difficoltà di attribuzione di valori precisi cui fare riferimento per le operazioni di bonifica. La nuova attività ha avuto inizio nell'ottobre del 2012 e si è conclusa nel marzo del 2013; per la sua programmazione si è ritenuto utile e proficuo, oltre al coinvolgimento di tutte le strutture ARPAS competenti, aprire un confronto tecnico-scientifico con la struttura ISPRA che si occupa di tali problematiche.

C15.2 Contesto ambientale

Cenni geografici e morfologici

L'area oggetto di studio è ubicata nella parte meridionale della pianura del Campidano, sul lato occidentale del Golfo di Cagliari. Essa è delimitata a ovest dai rilievi del Sulcis e ad est dalla foce del Flumini Mannu e dal sistema lagunare-costiero dello Stagno di Cagliari.

L'area è caratterizzata da una morfologia subpianeggiante con quote che degradano progressivamente verso sud ed est, da circa 50 metri a pochi metri s.l.m.. Infatti essa è costituita in gran parte da una antica conoide alluvionale, mentre le porzioni più distali fanno parte delle pianure alluvionali recenti e attuali del Riu Cixerri e del Flumini Mannu.

Caratteri geologici

Da un punto di vista geologico-strutturale l'area è compresa nella terminazione meridionale del Graben del Campidano, che è considerato il prodotto dello sprofondamento di una depressione tettonica durante il Plio-Pleistocene. Il bordo occidentale di questa fossa tettonica è delimitato da una serie di faglie che hanno sollevato l'Horst dei monti del Sulcis. Questi rilievi montuosi sono costituiti dalle rocce del basamento metamorfico e dai granitoidi del Paleozoico, mentre il riempimento del Campidano è rappresentato da sedimenti fluvio-deltizi (non affioranti) ricoperti da depositi alluvionali del Quaternario (Figura 115).

Caratterizzazione idrogeologica

Nell'area in esame sono stati distinti un complesso a bassa permeabilità, relativo ai rilievi scistoso-metamorfici e granitici ed alle formazioni terziarie, ed un complesso con una permeabilità più alta, relativo alle alluvioni quaternarie.

Indagini pregresse svolte nell'area, sia indirette, di tipo sismico e geoelettrico, sia dirette derivanti da perforazioni profonde, hanno consentito di suddividere la successione plio-pleistocenica in una parte superiore, contraddistinta da orizzonti di tipo ghiaioso-sabbioso, e una parte inferiore, caratterizzata da un'alternanza di livelli ghiaioso-sabbiosi e limoso-argillosi (Ciabatti P., Pilia A., 2004).

In particolare sono stati distinti:

- Complesso idrogeologico alluvionale superiore impostato nei depositi fluviali olocenici. È caratterizzato da un grado di permeabilità per porosità da media a bassa, in relazione alla presenza diffusa di livelli ghiaioso-sabbiosi, intercalati a orizzonti di limi e argille, aventi spessori di qualche decina di metri. Lo spessore raggiunge valori massimi di circa 200 m nel settore sud-occidentale della piana e si assottiglia nel settore orientale della stessa. Ha alla base livelli prevalentemente fini che si localizzano principalmente tra i 40 ed i 100 m di profondità.
- Complesso idrogeologico alluvionale inferiore impostato prevalentemente nei depositi fluvio-lacustri pleistocenici-olocenici e subordinatamente nei depositi litorali. È un acquifero multistrato, avente spessore massimo di circa 300 m nel settore sudoccidentale della piana. È caratterizzato da un grado di permeabilità da medio a basso per porosità dovuto all'alternanza di livelli ghiaioso-sabbiosi (aventi spessori discreti), a livelli limoso-argillosi e argillosi (con spessori locali variabili, fino ad un massimo di qualche decina di metri). La circolazione idrica è pertanto fortemente influenzata dalla differente permeabilità sia orizzontale che verticale dei vari livelli.

Il complesso idrogeologico superiore è a sua volta suddividibile in una parte superficiale, interpretabile come un acquifero freatico, ed un acquifero sottostante, interpretabile come un acquifero multifalda. I due acquiferi sono separati da un livello argilloso che, spostandosi dai rilievi di Capoterra verso lo Stagno di Cagliari, risulta assumere carattere di continuità.

Nel complesso alluvionale superiore viene individuata una falda freatica superficiale di circa 20-25 metri di spessore, poggiante nella parte Est della piana di Capoterra (area verso gli impianti industriali), su uno strato impermeabile prevalentemente argillo-limoso che la separa dal sottostante acquifero confinato/semi confinato a sua volta suddiviso in più livelli. Verso i rilievi di Capoterra, invece, lo strato impermeabile argilloso tende a scomparire e dà origine alla presenza di un unico sistema acquifero con permeabilità differenziata tra gli strati più superficiali (in collegamento orizzontale con l'acquifero freatico nell'altra zona) e quelli più profondi.

Dagli studi effettuati nella zona (Ciabatti P., Fontana M., Luise G., Sole C., 1997) risulta che la circolazione idrica sotterranea nella piana alluvionale è caratterizzata da una superficie piezometrica con isofreatiche che indicano delle direzioni di flusso orientate da Ovest ad Est verso lo Stagno di Santa Gilla e il mare, con locali deviazioni dovute all'emungimento dei pozzi ad uso industriale e irriguo.

Il gradiente idraulico nella porzione pianeggiante dell'area varia dal 5 al 9‰.

La soggiacenza della falda diminuisce spostandosi in direzione dello stagno e del Golfo di Cagliari fino ad arrivare praticamente al piano campagna.

Per quanto riguarda i rapporti tra la falda e lo stagno, durante il periodo di secca, quando le acque sotterranee sono sottoposte ai maggiori prelievi e raggiungono quindi la massima depressione, s'instaura un flusso idrico dallo stagno alla falda.

La trasmissività presenta valori che variano da un minimo di $9.17 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$ ad un massimo di $1.2 \times 10^{-1} \text{ m}^2/\text{s}$ (Luise G., Sechi C., 1999). In particolare, trasmissività basse si riscontrano, dove i livelli limoso-sabbioso-argillosi poco permeabili delle alluvioni antiche sono prevalenti su quelli ghiaioso-sabbiosi delle alluvioni più recenti.

La ricarica laterale del sistema acquifero è dovuta principalmente alle acque circolanti attraverso il sistema di fratture e faglie all'interno del massiccio paleozoico dei Monti di Capoterra, ricarica stimata da studi pregressi in 15 milioni di m³/anno. Un'altra importante ricarica, stimata in 12 milioni di m³/anno, è localizzata tra gli abitati di Serramanna e Monastir, in corrispondenza della conoide del Rio Mannu di S. Sperate, probabilmente dovuta all'infiltrazione di acque di ruscellamento superficiale e ad importanti flussi di sub-alveo del Rio Mannu. Le restanti porzioni di ricarica del bilancio idrico dell'acquifero sono costituite dall'infiltrazione efficace (stimata nel 2002 in 26,5 milioni di m³/anno) e dal ritorno in falda dell'irrigazione (stimata nel 2002 in 16,4 milioni di m³/anno). Per quanto riguarda le voci in negativo del bilancio idrico sono costituite principalmente da prelievi di acque di falda stimati (nel 2002) in 65 milioni di m³/anno (Ciabatti P., Pilia A., 2004). Il punto di recapito finale del flusso del sistema acquifero è rappresentato dallo stagno di Santa Gilla e dal mare, ed in parte è drenato, anche in funzione dei livelli di flusso stagionali, dai principali corsi d'acqua.

In base allo studio effettuato per il Piano di Tutela delle Acque (Regione Autonoma della Sardegna, 2006), nel quale sono stati individuati gli acquiferi significativi della Sardegna, la zona in studio ricade tra l'acquifero detritico-alluvionale Plio-Quaternario del Campidano e l'acquifero detritico-alluvionale Plio-Quaternario di Capoterra-Pula.

Mineralizzazioni

Ad ovest dell'area d'indagine, nel bacino idrografico del Rio Gutturu Mannu è presente la miniera di San Leone, che ospita un'importante mineralizzazione a magnetite. Il giacimento è legato ad uno skarn ad ossidi di ferro, con tracce di solfuri di ferro e rame. I materiali di scarto provenienti dalle attività di estrazione e di trattamento del grezzo, costituiscono delle discariche site in corrispondenza delle gallerie e degli scavi, o in prossimità degli impianti mineralurgici. La miniera è stata coltivata da diverse società sino agli anni sessanta, quando è stata dismessa e gli impianti alienati.

I frequenti eventi alluvionali, talora fortemente distruttivi, legati alle particolari caratteristiche idrologiche e morfologiche dell'area (elevate precipitazioni concentrate in brevi periodi di tempo, elevate acclività dei versanti), hanno determinato in alcuni casi la dispersione dei residui minerari verso valle.

Tenuto conto delle caratteristiche idrogeologiche dell'area, la presenza di elevati tenori in ossido di ferro nelle discariche di sterili, come evidenziato dalle analisi a disposizione, può essere responsabile della presenza del metallo nelle acque e nei suoli a valle del sito minerario, ed inoltre la presenza delle mineralizzazioni indica che il ferro come il manganese, sono contenuti in maniera anomala anche nelle porzioni di roccia non interessate da estrazione mineraria, nelle quali sono spesso presenti mineralizzazioni simili di minore entità, che non sono state interessate da attività estrattive.

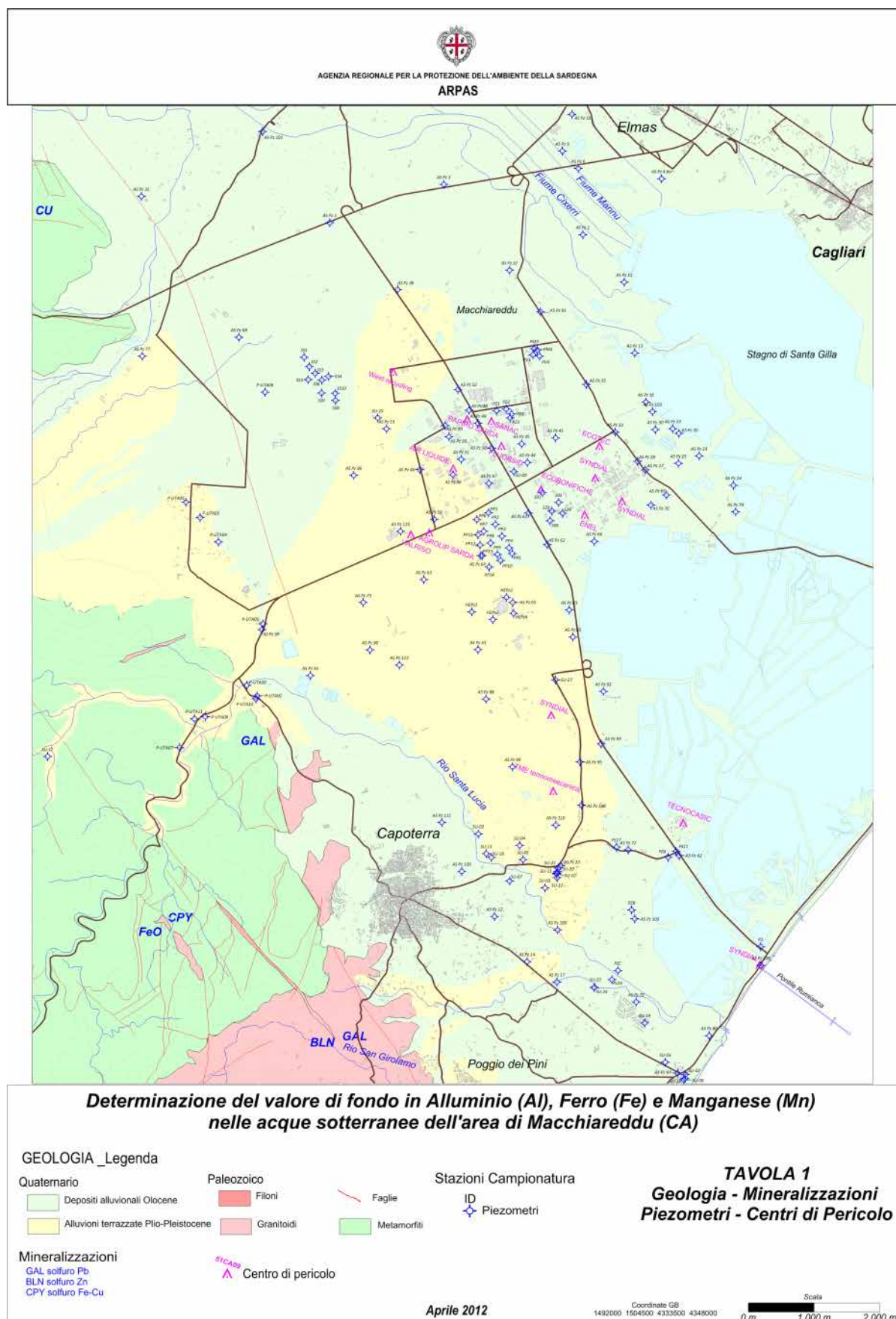


Figura 115. Geologia, mineralizzazioni, Centri di Pericolo, Piezometri

C15.3 Modello concettuale adottato

Sulla base delle caratterizzazioni idrogeologiche sopra riportate che individuano acquiferi e caratteristiche dell'area di indagine, si è ipotizzato che i differenti risultati ottenuti dai vari studi effettuati potrebbero essere condizionati dalle modalità di campionamento, che potrebbero giocare un ruolo decisivo nell'ottenimento del risultato analitico.

L'applicazione delle linee guida e dei protocolli previsti dalla normativa vigente, non sono esaustivi e non possono essere utilizzate senza ulteriori specificazioni perché, anche nel pieno rispetto della normativa, la discrezionalità degli operatori può condurre ad ottenere risultati molto diversi.

Si è ritenuto quindi necessario nella determinazione del fondo naturale, l'utilizzo di dati provenienti da campagne di monitoraggio che si riferiscono allo stesso protocollo di campionamento, che deve avere un soddisfacente grado di dettaglio e che deve essere "sito specifico", cioè studiato per quel preciso contesto ambientale. Nello specifico, prima di procedere con la nuova campagna di campionamenti, è stato redatto un protocollo di campionamento, nel quale si è tenuto conto della presenza di materiali fini nell'acquifero e della scarsa produttività dei piezometri.

Sono stati individuati per il campionamento trenta piezometri, ubicati essenzialmente a monte idrogeologico del sito industriale di Macchiareddu e comunque distanti da potenziali sorgenti di contaminazione; di tutti i piezometri sono note le caratteristiche costruttive ed il contesto geologico ed idrogeologico. L'ubicazione dei piezometri campionati è riportata nella Figura 116.

Dopo la campagna di campionamento, per comprendere meglio che cosa possa avvenire nella fase di spurgo e di preparazione del campione, è stato effettuato un test per ricostruire le situazioni più comuni che si verificano nella fase di prelievo del campione, simulando cosa possa accadere in campo nel corso di campionamenti effettuati da soggetti diversi.

La conoscenza dell'assetto geologico ed idrogeologico dell'area e del comportamento delle acque sotterranee e l'analisi della documentazione delle precedenti campagne, induce a ritenere che, spesso, non è stato dato il giusto peso all'importanza della fase di spurgo dei piezometri e di confezionamento del campione.

In fase di discussione del test, si è cercato di confrontare la tipologia del campione prelevato, ossia la sua storia, dallo spurgo alla realizzazione delle aliquote per il laboratorio, con i risultati analitici, trovando una stretta correlazione tra campioni e valori ottenuti, riuscendo anche a dare una spiegazione sui valori alti in Alluminio, Ferro e Manganese registrati nelle precedenti campagne.

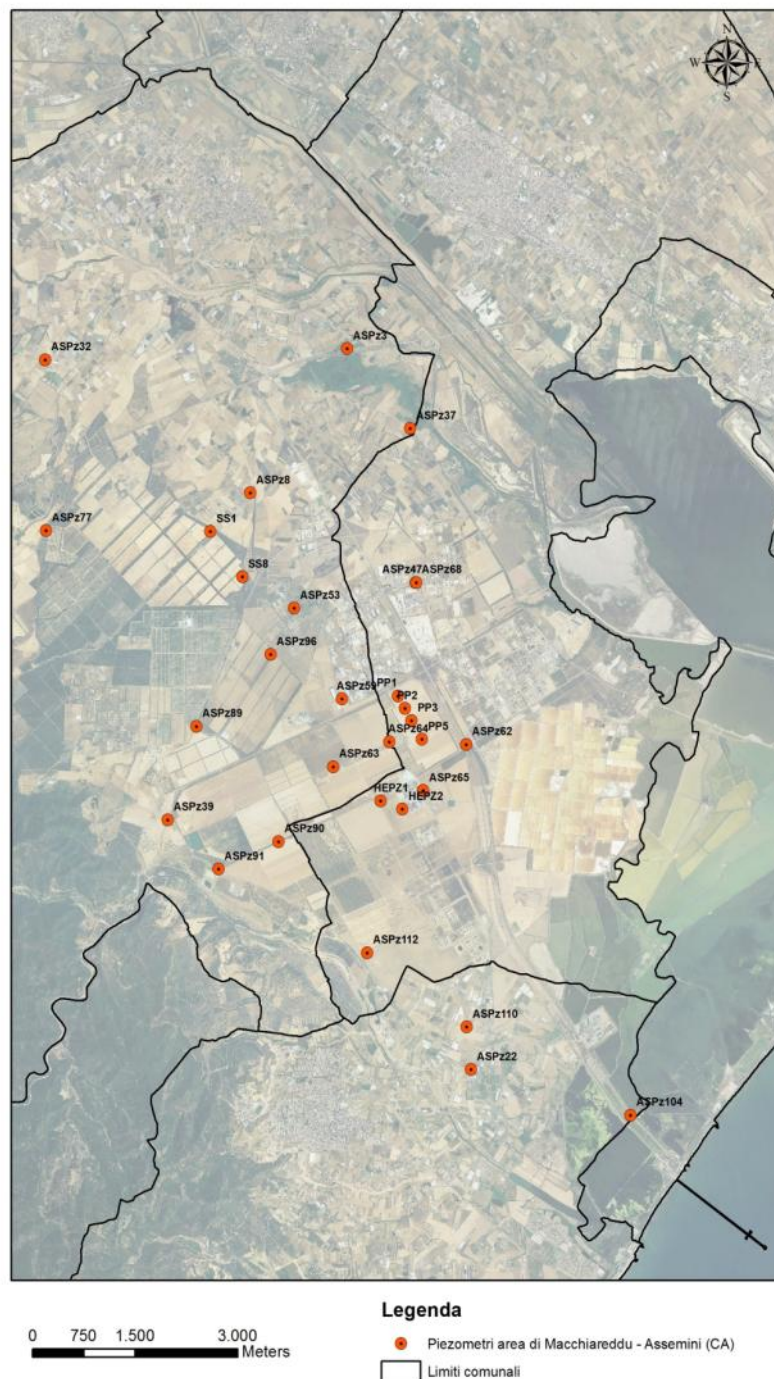


Figura 116–Ubicazione dei piezometri campionati

C15.4 Attività in campo e attività di laboratorio

Campagna di campionamento

Nelle attività in campo è stato rispettato essenzialmente quanto previsto nel protocollo di campionamento. Le attività di spurgo e di campionamento sono state eseguite nella maggior parte dei piezometri con l'utilizzo di pompe a 12 volt a basso flusso controllate da regolatore di portata, in modo da evitare disturbi della falda come abbassamenti importanti della superficie piezometrica e richiamo di fini in sospensione nelle acque contenute nei piezometri (Figura 1). Sono stati spurgati un numero di litri pari a tre volte il volume d'acqua contenuto nel piezometro.

In alcuni casi però, l'assetto idrogeologico della falda non ha permesso di operare nelle condizioni ottimali e si sono dovute adattare le procedure, seguendo criteri di buon senso e modificando i protocolli previsti per lo spurgo. In fase di elaborazione, i dati analitici relativi ai campioni prelevati secondo procedure non previste dal protocollo di campionamento sono stati esaminati con particolare accuratezza, al fine di scartare, eventualmente, dati anomali, la cui anomalia potesse essere messa in relazione con le modalità di prelievo.

In particolare, in alcuni piezometri, esattamente ASPz63, ASPz89, ASPz91 e ASPz112, la profondità della superficie piezometrica dal piano di campagna, maggiore dei 18 metri di massima prevalenza delle pompe a 12 volt in dotazione, ha richiesto, per l'effettuazione delle operazioni di spurgo, l'utilizzo di una pompa elettrica di portata e prevalenza superiori alle pompe a 12 volt. Questi piezometri sono stati tenuti a riposo per un congruo periodo di tempo tra la fase di spurgo e quella di campionamento, al fine di permettere alle acque contenute all'interno dei piezometri di stabilizzarsi e di far depositare eventuali fini in sospensione.

Nel piezometro ASPz104 la rilevante altezza della colonna d'acqua, circa 30 metri, ha portato anche in questo caso all'utilizzo della pompa elettrica con portata superiore alle pompe a 12 volt.

Il piezometro ASPz90, a causa della profondità della superficie piezometrica, circa 27 metri, della limitata altezza della colonna d'acqua, circa 3 metri, e della scarsa produttività, è stato spurgato e campionato con un bailer; anche in questo caso il piezometro è stato tenuto a riposo tra lo spurgo ed il prelievo del campione, per permettere la stabilizzazione della piezometrica ed il deposito dei materiali fini movimentati durante lo spurgo.

La produttività del piezometro ASPz59 è molto bassa, e sono stati necessari tre giorni per effettuare, in diversi step, lo spurgo completo.

In generale, si è riscontrata una scarsa produttività della falda idrica, e l'attività di spurgo è stata effettuata con tempi piuttosto lunghi, con portate in molti casi inferiori al litro al minuto, per emungere comunque acque limpide e non abbassare eccessivamente il livello della superficie piezometrica.



Figura 117. Spurgo di uno dei piezometri

Nelle tabelle seguenti sono riportati i risultati delle analisi chimico fisiche effettuate in campo (Tabella LV) ed in laboratorio (

Tabella LVI e Tabella LVII).

Tabella LV. Campagna di campionamento: analisi chimico fisiche di campo

Piezometro	T (°C)	pH	Conducibilità elettrica (µS/cm)	Ossigeno Disciolto (mg/l)	Ossigeno Disciolto (% saturazione)	Potenziale redox (mV)	Soggiacenza (m da p.c.)	Qualità organolettiche
ASPz3	20,1	7,3	1171	4,35	48,2	127,3	1,05	Limpida, inodore
ASPz8	21,9	7,2	753	5,47	65,8	166,3	8,62	Leggermente giallognola, inodore
ASPz22	21,4	7,2	577	6,78	78,9	107,2	8,67	Limpida, inodore
ASPz32	23,0	7,5	1556	2,39	28,1	140,5	2,23	Giallognola, inodore
ASPz37	21,7	6,5	920	3,96	45,4	159,0	1,91	Limpida, inodore
ASPz39	22,2	6,7	860	5,38	62,4	189,0	9,10	Limpida, inodore
ASPz47	22,8	6,7	628	4,56	53,3	185,3	9,50	Limpida, inodore
ASPz53	23,9	6,6	844	6,89	90,4	129,3	12,94	Leggermente giallognola, inodore
ASPz59	25,6	7,0	272	8,02	96,7	155,5	6,15	Leggermente torbida, inodore
ASPz62	28,3	6,4	492	6,24	81,4	228,4	11,62	Limpida, inodore
ASPz63	21,0	6,6	657	8,41	95,3	140,2	22,49	Limpida, inodore
ASPz64	23,4	6,8	687	6,16	73,8	134,5	16,66	Limpida, inodore
ASPz65	26,8	7,0	395	3,23	41,5	157,5	13,90	Limpida, inodore
ASPz68	24,6	6,1	492	3,24	39,7	213,8	9,27	Limpida, inodore
ASPz77	22,1	6,3	1266	3,94	46,0	182,6	5,34	Limpida, inodore
ASPz89	20,5	6,6	384	9,17	100,0	181,7	24,51	Leggermente giallognola, inodore
ASPz90	20,1	6,8	463	7,94	89,3	190,5	26,82	Leggermente torbida, inodore
ASPz91	20,8	6,7	452	6,30	70,8	142,1	25,37	Limpida, inodore
ASPz96	19,7	6,5	318	8,24	89,5	102,6	20,63	Leggermente giallognola, inodore
ASPz104	22,5	6,6	27300	2,57	29,7	83,2	0,85	Leggermente torbida, inodore
ASPz110	23,9	6,3	1343	6,92	82,2	243,0	8,34	Limpida, inodore
ASPz112	21,0	6,6	347	8,19	92,8	171,7	19,65	Limpida, inodore
HEPZ1	23,8	7,9	792	5,39	64,0	169,1	19,18	Limpida, inodore
HEPZ2	22,7	7,1	719	3,85	45,4	154,1	17,54	Limpida, inodore
PP1	25,3	7,1	356	6,95	85,6	125,8	15,00	Limpida, inodore
PP2	24,7	6,6	332	7,23	93,6	115,0	14,85	Leggermente torbida, inodore
PP3	23,7	6,9	315	7,83	92,6	132,1	14,19	Limpida, inodore
PP5	23,2	6,7	421	7,49	89,0	148,0	14,40	Limpida, inodore
SS1	23,2	6,4	568	4,05	47,4	260,6	6,85	Limpida, inodore
SS8	23,5	6,5	766	5,97	71,9	133,0	13,27	Limpida, inodore

Tabella LVI. Campagna di campionamento: analisi chimiche di laboratorio 1

Piezometro	Sodio	Potassio	Magnesio	Calcio	Fluoruri	Cloruri	Bromuri	Fosfati	Solfati	Alcalinità	Boro	Nitrati	Nitriti	Ammonio
U.M.	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	µg/l	mg/l	mg/l	mg/l
ASPz3	142	5	32	76	0,32	240	0,80	<0,2	78	203	110	51	<0,02	<0,05
ASPz8	135	3	19	18	0,13	175	0,45	<0,2	73	76	86	38	<0,02	<0,05
ASPz22	62	4	22	35	0,20	112	<0,3	<0,2	57	82	62	33	<0,02	<0,05
ASPz32	270	8	37	63	3,00	236	<0,3	<0,2	94	502	252	65	<0,02	<0,05
ASPz37	137	4	24	28	0,05	154	0,36	<0,2	135	52	107	83	<0,02	<0,05
ASPz39	105	4	28	39	0,09	175	<0,3	<0,2	49	108	87	66	<0,02	<0,05
ASPz47	93	6	19	24	0,07	98	<0,3	<0,2	88	110	469	24	<0,02	<0,05
ASPz53	110	4	28	28	0,05	207	0,45	<0,2	86	25	86	79	<0,02	<0,05
ASPz59	35	3	8	10	0,07	32	<0,3	<0,2	39	36	86	23	<0,02	<0,05
ASPz62	61	<3	20	19	<0,05	38	<0,3	<0,2	117	110	72	67	<0,02	<0,05
ASPz63	70	3	26	38	0,40	55	<0,3	<0,2	236	30	30	68	<0,02	<0,05
ASPz64	80	<3	25	32	0,07	139	<0,3	<0,2	73	43	70	105	<0,02	<0,05
ASPz65	65	<3	11	11	0,05	48	<0,3	<0,2	56	92	53	17	<0,02	<0,05
ASPz68	71	<3	17	13	<0,05	54	<0,3	<0,2	118	47	226	24	<0,02	<0,05
ASPz77	175	14	40	46	0,06	310	<0,3	<0,2	99	66	174	81	<0,02	<0,05
ASPz89	50	3	11	15	<0,05	92	<0,3	<0,2	24	42	50	40	<0,02	<0,05
ASPz90	66	<3	11	18	0,14	90	<0,3	<0,2	48	33	66	36	<0,02	<0,05
ASPz91	57	<3	13	24	0,15	90	<0,3	<0,2	52	68	55	5	<0,02	<0,05
ASPz96	47	<3	8	9	<0,05	64	<0,3	<0,2	18	20	52	40	<0,02	<0,05
ASPz104	3860	92	549	391	<0,05	8641	15,00	<0,2	819	157	1173	<0,8	<0,02	3,2
ASPz110	186	6	41	66	0,11	168	<0,3	<0,2	352	78	1458	154	<0,02	<0,05
ASPz112	32	<3	16	18	0,06	45	<0,3	<0,2	44	14	90	74	<0,02	<0,05
HEPZ1	84	5	19	64	0,06	74	<0,3	<0,2	32	92	49	254	<0,02	<0,05
HEPZ2	87	<3	15	62	<0,05	74	<0,3	<0,2	35	249	55	74	<0,02	<0,05
PP1	54	<3	9	10	0,08	52	<0,3	<0,2	50	30	56	68	<0,02	<0,05
PP2	56	<3	8	7	<0,05	44	<0,3	<0,2	55	15	48	50	<0,02	<0,05
PP3	46	<3	10	9	<0,05	43	<0,3	<0,2	48	65	64	67	<0,02	<0,05
PP5	62	3	10	13	<0,05	62	<0,3	<0,2	35	13	109	90	<0,02	<0,05
SS1	86	<3	16	18	0,08	128	0,36	<0,2	45	70	87	16	<0,02	<0,05
SS8	123	<3	18	21	0,08	177	0,48	<0,2	73	55	112	29	<0,02	<0,05

Tabella LVII. Campagna di campionamento: analisi chimiche di laboratorio 2

Piezometro	Alluminio	Arsenico	Antimonio	Cadmio	Cromo totale	Ferro	Manganese	Mercurio	Nichel	Piombo	Rame	Selenio	Vanadio	Zinco
U.M.	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l	µg/l
ASPz3	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz8	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	2	<1	<5
ASPz22	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz32	<20	0,9	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz37	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	9	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz39	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz47	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz53	20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	15
ASPz59	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	5
ASPz62	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz63	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	16
ASPz64	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz65	<20	1	<0,5	<0,5	<1	<20	21	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz68	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz77	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	13
ASPz89	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	1	<1	<1	<1	22
ASPz90	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz91	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz96	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz104	<20	5	3	2	2	80	986	0,3	4	<1	<1	3	4	101
ASPz110	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	1	<1	<1	<1	<1	<5
ASPz112	<20	0,8	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	2	<1	<1	<5
HEPZ1	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	1	<5
HEPZ2	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
PP1	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
PP2	<20	1	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
PP3	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
PP5	<20	0,7	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
SS1	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	16	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5
SS8	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	<1	<1	<5

Dall'esame dei risultati, appare evidente come le acque intercettate dal piezometro ASPz104 abbiano caratteristiche molto differenti da tutte le altre acque. Il piezometro è intestato infatti su una sottile striscia di terra che attraversa le Saline, e la falda è in connessione con le acque salate, come dimostrano gli alti valori della Conducibilità elettrica e degli ioni maggiori (Sodio, Potassio, Magnesio, Calcio, Cloruri, Bromuri, Ammonio, Solfati). Anche il Manganese ed il Boro risultano particolarmente alti, e molti metalli, pur inferiori alle CSC, sono maggiori dei limiti di rilevabilità. Il piezometro è stato quindi scartato da quelli presi in considerazione per la determinazione del fondo naturale.

Osservando le analisi degli altri campioni, e focalizzando l'attenzione su Ferro, Manganese ed Alluminio, si può affermare che questi metalli presentano concentrazioni molto basse, sempre inferiori alle CSC e quasi sempre inferiori ai limiti di rilevabilità, pari rispettivamente a 20 µg/l per il Ferro, 5 µg/l per il Manganese e 20 µg/l per l'Alluminio. I valori più alti registrati nei 29 campioni presi in considerazione sono di 20 µg/l per l'Alluminio e di 21 µg/l per il Manganese, mentre il Ferro non supera mai il limite di rilevabilità.

Non si ha quindi alcun motivo di stabilire per l'area di Macchiareddu valori di riferimento del fondo naturale per Ferro, Manganese ed Alluminio superiori alle CSC e neanche, viste le concentrazioni quasi sempre inferiori ai limiti di rilevabilità, calcolare i valori medi.

C15.5 Test

Per l'effettuazione del test è stato prescelto il piezometro ASPz8, che tra il 2008 ed il 2012 è stato campionato sei volte da soggetti diversi, nell'ambito di attività differenti. I risultati analitici del ferro, del manganese e dell'alluminio relativi a questi campionamenti sono risultati tra loro molto contraddittori, con valori che vanno da sotto il limite di rilevabilità a oltre 1000 µg/l per ognuno dei tre parametri in oggetto.

Durante il test sono stati prelevati nove campioni, secondo diverse modalità di spurgo e di preparazione del campione, riassunte nella Tabella LVIII.

Tabella LVIII. Campioni prelevati

ID campione	Modalità di spurgo	Filtrazione e stabilizzazione aliquota per analisi metalli	Aspetto
ASPz8-01	Assenza di spurgo	Filtrato e stabilizzato in campo	Limpida
ASPz8-02	Assenza di spurgo	Filtrato e stabilizzato in laboratorio dopo 24 h	Limpida
ASPz8-03	Spurgo fino a stabilizzazione parametri	Filtrato e stabilizzato in campo	Limpida
ASPz8-04	Spurgo fino a stabilizzazione parametri	Filtrato e stabilizzato in laboratorio dopo 24 h	Limpida
ASPz8-05	Spurgo a basso flusso di tre volte il volume dell'acqua nel piezometro	Filtrato e stabilizzato in campo	Limpida
ASPz8-06	Spurgo a basso flusso di tre volte il volume dell'acqua nel piezometro	Filtrato e stabilizzato in laboratorio dopo 24 h	Limpida
ASPz8-07	Spurgo a basso flusso di tre volte il volume dell'acqua nel piezometro	Tal quale	Limpida
ASPz8-08	Spurgo a flusso non controllato, oltre tre volte il volume dell'acqua nel piezometro	Filtrato e stabilizzato in campo	Torbida
ASPz8-09	Spurgo a flusso non controllato, oltre tre volte il volume dell'acqua nel piezometro	Filtrato e stabilizzato in laboratorio dopo 24 h	Torbida

In pratica, le modalità di spurgo adottate sono state quattro:

- assenza di spurgo;
- spurgo fino a stabilizzazione dei parametri di campo;
- spurgo a basso flusso di tre volte il volume dell'acqua nel piezometro;
- spurgo a flusso non controllato oltre tre volte il volume dell'acqua nel piezometro.

Le modalità di preparazione dell'aliquota destinata all'analisi dei metalli, per ogni modalità di spurgo, sono state due:

- filtrata a 0,45 µ e stabilizzata con HNO₃ immediatamente in campo;
- filtrata a 0,45 µ e stabilizzata con HNO₃ in laboratorio il giorno dopo il prelievo.

Inoltre, un campione prelevato dopo lo spurgo a basso flusso di tre volte il volume dell'acqua nel piezometro è stato analizzato tal quale (ASPz8-07).

Operativamente, in campo, sul piezometro profondo 25,90 metri, dopo aver effettuato le misure di soggiacenza (8,49 metri) ed aver calato la pompa a 12 volt a circa 15 metri, all'altezza del tratto fenestrato (da 9,00 metri a fine foro), è stata connessa la pompa al controllore di flusso e questo alla batteria di alimentazione.

Con le prime acque di emungimento, sono stati composti il campione ASPz8-01, la cui aliquota per la determinazione dei metalli è stata filtrata e stabilizzata immediatamente, ed il campione ASPz8-02, la cui aliquota per la determinazione dei metalli è stata inviata al laboratorio, dove è stata filtrata e stabilizzata a distanza di 24 ore dal prelievo. Le acque di entrambi i campioni sono risultate limpide. In questo modo è

stata simulata una situazione di campionamento nella quale non è stato possibile effettuare lo spurgo del piezometro (campionamento in regime statico).

Dopo aver connesso la tubazione in uscita dal piezometro ad una cella di flusso nella quale erano stati installati gli elettrodi per la determinazione della conducibilità elettrica, del potenziale redox e del pH, ha avuto quindi inizio la fase di spurgo del piezometro, con la portata mantenuta estremamente bassa, per non permettere al livello della superficie piezometrica, controllata continuativamente col freatimetro, di abbassarsi.

La quantità di acqua emunta è stata mantenuta pari a quella che affluiva dalle fenestrature nel piezometro. Controllando continuativamente anche i parametri di campo nella cella di flusso, si è attesa la loro stabilizzazione, avvenuta dopo 20 minuti e dopo emungimento di 8 litri, con portata pari a 0,4 l/min.

A quel punto, sono stati composti il campione ASPz8-03, la cui aliquota per la determinazione dei metalli è stata filtrata e stabilizzata immediatamente, ed il campione ASPz8-04, la cui aliquota per la determinazione dei metalli è stata inviata al laboratorio, dove è stata filtrata e stabilizzata a distanza di 24 ore dal prelievo. Le acque di entrambi i campioni sono risultate limpide. Questa modalità di campionamento è indicata in diversi manuali di campionamento ed in particolare nel “Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati”, redatto da APAT nel 2006.

La fase di spurgo del piezometro è proseguita con continuità, aumentando la portata a 2,3 l/min senza recare però disturbo alle acque contenute nel piezometro, che sono state mantenute limpide, ed alla superficie piezometrica, per la quale è stato registrato un abbassamento poco significativo (livello idrodinamico pari a 8,99 m, cioè 50 cm più del livello idrostatico).

Dopo 180 minuti di pompaggio e 420 litri emunti, sono stati prelevati i seguenti campioni:

- ASPz8-05, la cui aliquota per la determinazione dei metalli è stata filtrata e stabilizzata immediatamente;
- ASPz8-06, la cui aliquota per la determinazione dei metalli è stata inviata al laboratorio, dove è stata filtrata e stabilizzata a distanza di 24 ore dal prelievo;
- ASPz8-07, la cui aliquota per la determinazione dei metalli è stata inviata al laboratorio ed è stata analizzata tal quale.

Le acque dei tre campioni sono risultate limpide. Quest'ultima metodica è certamente la più utilizzata, ed è quella seguita anche nei campionamenti effettuati nell'ambito del presente lavoro. L'analisi dei metalli in un campione tal quale di acqua limpida, vuole rappresentare una situazione che potrebbe verificarsi nella realtà, qualora si decidesse di non filtrare e stabilizzare il campione.

A quel punto, la portata della pompa è stata aumentata, fino al suo massimo, pari a circa 6 l/min. Dopo pochi minuti, l'acqua in uscita si è intorbidita e sono stati prelevati i seguenti campioni:

- ASPz8-08, la cui aliquota per la determinazione dei metalli è stata filtrata e stabilizzata immediatamente;
- ASPz8-09, la cui aliquota per la determinazione dei metalli è stata inviata al laboratorio, dove è stata filtrata e stabilizzata a distanza di 24 ore dal prelievo.

Questa modalità di campionamento simula situazioni spesso riscontrate realmente, nelle quali, per la limitata disponibilità di tempo a disposizione o per la scarsa conoscenza delle procedure corrette, l'emungimento è effettuato con portate superiori a quelle di esercizio del pozzo.

La filtrazione e la stabilizzazione immediate in campo o il giorno dopo in laboratorio, previste per tutte le modalità di spurgo, simula anch'essa situazioni realmente incontrate durante i campionamenti.

I risultati analitici del test sono riportati in Tabella LIX (analisi chimico fisiche di campo), Tabella LX e Tabella LXI (analisi chimiche di laboratorio).

L'esame di questi risultati conduce ad importanti considerazioni, sia a carattere generale, sia specifiche per le finalità previste in questo lavoro.

Comparando i campioni prelevati secondo le diverse modalità di spurgo, si osserva che quelli prelevati in assenza di spurgo (ASPz8-01 e ASPz8-02) e dopo spurgo fino a stabilizzazione dei parametri di campo (ASPz8-03 e ASPz8-04), rispetto ai campioni prelevati dopo spurgo a basso flusso fino a tre volte il volume dell'acqua nel piezometro (ASPz8-05, ASPz8-06 e ASPz8-07) e dopo spurgo a flusso non controllato oltre tre volte il volume dell'acqua nel piezometro (ASPz8-08 e ASPz8-09), mostrano valori più alti della Conduttività e dei contenuti in Sodio, Solfati e Nitrati, e contenuti più bassi in Potassio, Magnesio e Calcio.

Tabella LIX. Test: analisi chimico fisiche di campo

ID ASPz8	Spurgo	Filtrazione e stabilizzazione	pH (unità pH)	Conduttività (µS/cm)	Temperatura (°C)	Ossigeno disciolto (mg/l)	Ossigeno disciolto (% saturazione)	Qualità organolettiche
01	Assenza	In campo	7,2	867	17,4	6,38	68,0	Limpida, inodore, con sospensioni
02		Dopo 24h	7,2	867	17,4	6,38	68,0	
03	Stabilizzazione parametri	In campo	7,3	832	19,0	6,54	71,5	Limpida, inodore
04		Dopo 24h	7,3	832	19,0	6,54	71,5	
05	Basso flusso	In campo	7,6	789	17,4	6,42	66,0	Limpida, inodore
06		Dopo 24h	7,6	789	17,4	6,42	66,0	
07		Tal quale	7,6	789	17,4	6,42	66,0	
08	Flusso non controllato	In campo	7,3	790	18,1	6,50	67,1	Torbida, giallognola
09		Dopo 24h	7,3	790	18,1	6,50	67,1	

Tabella LX. Test: analisi chimiche di laboratorio 1

D ASPz8	Sodio (mg/l)	Potassio (mg/l)	Magnesio (mg/l)	Calcio (mg/l)	Fluoruri (mg/l)	Cloruri (mg/l)	Bromuri (mg/l)	Fosfati (mg/l)	Solfati (mg/l)	Alcalinità (mg/l)	Nitrati (mg/l)	Nitriti (mg/l)	Ammonio (mg/l)
01	146	<3	15,6	15,6	0,15	165	0,47	<0,2	86	92,7	54	<0,02	<0,05
02	146	<3	16,0	16,0	0,16	160	0,50	<0,2	83	92,7	54	<0,02	<0,05
03	145	<3	15,6	15,5	0,16	160	0,52	<0,2	82	97,6	54	<0,02	<0,05
04	145	<3	16,0	16,0	0,16	160	0,50	<0,2	88	107,3	53	<0,02	<0,05
05	121	3,4	18,6	20,0	0,13	165	0,50	<0,2	64	87,8	28	<0,02	<0,05
06	122	3,0	18,0	19,0	0,13	165	0,30	<0,2	63	92,7	27	<0,02	<0,05
07	123	3,3	18,0	20,0	0,16	173	<0,3	<0,2	64	90,2	28	<0,02	<0,05
08	122	3,2	17,6	19,0	0,13	165	0,32	<0,2	64	92,7	28	<0,02	<0,05
09	122	3,4	18,0	21,0	0,15	165	0,47	<0,2	63	109,8	27	<0,02	<0,05

Confrontando invece i campioni filtrati e stabilizzati immediatamente in campo con quelli filtrati e stabilizzati dopo 24 ore in laboratorio, prelevati con la stessa modalità di spurgo, ossia ASPz8-01 con ASPz8-02, ASPz8-03 con ASPz8-04, ASPz8-05 con ASPz8-06, ASPz8-08 con ASPz8-09, si può osservare che non ci sono differenze apprezzabili per gli ioni maggiori, mentre c'è una diminuzione nel contenuto in alcuni metalli, principalmente in Alluminio, ma anche in Ferro, Zinco e Piombo, quando la filtrazione è effettuata in laboratorio.

Per quanto riguarda i metalli, il test fornisce dei risultati particolarmente importanti per l'obiettivo principale, cioè verificare il comportamento di Alluminio, Ferro e Manganese con diverse modalità di spurgo del piezometro e di preparazione del campione.

Tabella LXI. Test: analisi chimiche di laboratorio 2

ID ASPz8	Boro (µg/l)	Alluminio (µg/l)	Arsenico (µg/l)	Antimonio (µg/l)	Cadmio (µg/l)	Cromo totale (µg/l)	Ferro (µg/l)	Manganese (µg/l)	Mercurio (µg/l)	Nichel (µg/l)	Piombo (µg/l)	Rame (µg/l)	Selenio (µg/l)	Vanadio (µg/l)	Zinco (µg/l)
01	88	28	<0,5	<0,5	0,5	<1	<20	<5	0,5	<1	9	<1	3	<1	59
02	92	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	3	<1	<5
03	97	50	<0,5	<0,5	<0,5	<1	23	<5	<0,25	<1	101	<1	3	<1	19
04	98	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	2	<1	<5
05	84	50	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	5	<1	1	<1	27
06	82	<20	<0,5	<0,5	<0,5	<1	<20	<5	<0,25	<1	<1	<1	1	<1	8
07	79	76	<0,5	<0,5	<0,5	<1	44	<5	<0,25	<1	<1	<1	1	<1	<5
08	83	258	0,5	<0,5	<0,5	<1	145	<5	<0,25	<1	<1	<1	1	<1	<5
09	81	134	<0,5	<0,5	<0,5	<1	73	<5	<0,25	<1	<1	<1	1	<1	7

Le prove eseguite hanno evidenziato che il Ferro e l'Alluminio mostrano valori differenti a seconda delle modalità di spurgo e di preparazione del campione. In particolare, i valori più alti sono registrati nel campione ASPz8-07, analizzato tal quale dopo spurgo a basso flusso di tre volte il volume d'acqua contenuto nel piezometro e nei campioni prelevati dopo spurgo a flusso non controllato, ASPz8-08, filtrato e stabilizzato in campo, e ASPz8-09, filtrato e stabilizzato in laboratorio. Tra questi, il campione ASPz8-08 presenta i contenuti più alti in Ferro (145 µg/l) ed Alluminio (258 µg/l). Il Manganese, invece, si mantiene al di sotto del limite di rilevabilità di 5 µg/l su tutti i campioni, e quindi non può essere studiato il suo comportamento.

C15.6 Risultati e Gestione dei risultati

Le analisi chimiche effettuate sui campioni prelevati nella campagna dell'ottobre 2012 hanno consentito di stabilire che i contenuti in Alluminio, Ferro e Manganese delle acque sotterranee in aree non soggette ad attività antropica nel sito di Macchiareddu sono inferiori alle CSC.

Infatti, i valori registrati per questi parametri, nei 29 campioni presi in considerazione, sono normalmente al di sotto dei limiti di rilevabilità, pari a 20 µg/l per l'Alluminio, 20 µg/l per il Ferro e 5 µg/l per il Manganese; questi valori sono superati solo occasionalmente per l'Alluminio ed il Manganese, raggiungendo per questi metalli, rispettivamente, i 20 ed i 21 µg/l.

Il test su un piezometro effettuato nel febbraio 2013, con campioni prodotti con diverse condizioni di spurgo e di confezionamento del campione, ha condotto ad ipotizzare che il problema dei frequenti superamenti delle CSC per questi metalli possa essere ricondotto alle metodiche di prelievo dei campioni. Le analisi chimiche riferite ai campioni prelevati dopo uno spurgo con portata relativamente alta, con sensibile abbassamento del livello idrodinamico e richiamo di materiali fini, con filtrazione e stabilizzazione del campione originariamente torbido, assumono particolare rilevanza. Infatti, in questo caso, i contenuti in alluminio e ferro (il manganese è sotto il limite di rilevabilità in tutti i campioni del test) sono ben più alti di quelli che sono stati registrati con condizioni di campionamento ideali, cioè con basso flusso durante lo spurgo, con minimo disturbo alla piezometrica, senza nessun richiamo di materiali fini e con fuoriuscita di acqua limpida.

Anche l'esame dei protocolli di campionatura e dei documenti delle precedenti campagne di campionamento, suggerisce che assumono particolare importanza i tempi dedicati alle attività in campo e la corretta applicazione delle procedure più idonee.

Sulla base dell'esperienza del test, si consiglia, pertanto, per la falda superficiale di Macchiareddu, di adottare le metodologie indicate nel protocollo di campionamento allegato ed adottate nel test per il campione ASPz8-05:

- spurgo a basso flusso fino ad almeno tre volte il volume dell'acqua contenuta nel piezometro;

- disturbo minimo della superficie piezometrica durante lo spurgo;
- spurgo di acqua limpida;
- filtrazione e stabilizzazione del campione in campo.

Solo adottando questa metodologia i risultati ottenuti potranno essere confrontabili con quelli presentati in questo rapporto,

La procedura che prevede lo spurgo fino alla stabilizzazione dei parametri chimico-fisici speditivi, adottata nel test per il campione ASPz8-03 e per il campione ASPz8-04 (anche se questo è stato filtrato e stabilizzato dopo 24 ore), ha dato buoni risultati per i microinquinanti e meno per gli ioni maggiori e necessita di ulteriori verifiche in campo; al momento se ne sconsiglia l'applicazione.

Infine, appare molto importante adottare idonee procedure per la pulizia e la decontaminazione dell'attrezzatura da campo, al fine di evitare contaminazioni incrociate.

C15.7 Criticità e limiti dello studio

Il lavoro eseguito non propone soluzioni universali al problema dei campionamenti delle acque sotterranee ai fini della determinazione del fondo naturale, ma pone semplicemente l'accento sul fatto che su ogni sito e per ogni parametro o gruppo di parametri, è auspicabile che sia scritto un protocollo di campionamento specifico ed adottato da chiunque prelievi dei campioni in quell'area, perché i campionamenti siano affidabili ed i campioni confrontabili.

Chi predispone il protocollo deve avere ben presente le caratteristiche idrogeologiche e le problematiche del sito, che in questo caso erano quelle legate alla presenza di materiali fini in sospensione mobilizzati in fase di spurgo, ma che in altri possono essere di altro tipo; la esperienza dei tecnici coinvolti nell'attività può aiutare nel comprendere le criticità delle attività di campo.

E' possibile che, se il test effettuato fosse stato ripetuto su più piezometri, magari con contenuti in Alluminio, Ferro e Manganese diversi, ed in particolare più alti, il lavoro avrebbe potuto avere un grado di affidabilità maggiore.

Anche gli aspetti legati alla filtrazione potrebbero essere approfonditi con uno studio scientifico specifico che prenda in considerazione sia gli aspetti legati ad una filtrazione più spinta, con diversi passaggi nei filtri, sia quelli legati all'utilizzo di filtri diversi da quelli raccomandati (0,45 µm).



ISPRA
Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

C16. “DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO NEI TERRENI” SITO DI INTERESSE NAZIONALE NAPOLI ORIENTALE

M. Daro, A. Giordano, G. Ragone, G. Scoppa, M. Vito (Arpa Campania) F. Araneo, N. Calace, L. D’Aprile, M. Guerra (Ispra)

C16.1 Premessa

L’*“Accordo di Programma per la Definizione degli Interventi di Messa in Sicurezza e Bonifica delle aree comprese nel SIN di Napoli Orientale”* è stato sottoscritto nel novembre del 2007 tra Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, Commissario di Governo per l’Emergenza Bonifiche e Tutela delle Acque nella Regione Campania, Regione Campania, Provincia di Napoli, Comune di Napoli ed Autorità Portuale di Napoli.

L’Accordo prevedeva, tra l’altro, che ARPAC ed ISPRA procedessero alla definizione dei valori di fondo nei suoli per gli elementi inorganici.

Il Progetto per la determinazione del fondo dei suoli di “Napoli Orientale” è stato redatto da ARPAC sulla base delle indicazioni contenute nel *“Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d’interesse nazionale”*, elaborato da APAT-ISS nel 2006 ed è stato approvato con prescrizioni dal Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) in sede di Conferenza dei Servizi decisoria del 30 Gennaio 2008.

Le attività connesse alla esecuzione dei sondaggi e le determinazioni analitiche sono state effettuate da ARPAC, le elaborazioni statistiche sui risultati e la conseguente determinazione dei valori di fondo sono state effettuate dall’ISPRA.

Nella presente relazione, elaborata congiuntamente da ARPAC ed ISPRA, sono riportate la descrizione delle attività di campo, i risultati analitici ed i risultati delle elaborazioni statistiche finali.

C16.2 Indagine eseguita

L’indagine è stata condotta sulla base di quanto previsto dal “Progetto per la determinazione dei valori di Fondo nei suoli”, relativo al Sito di Interesse Nazionale “Napoli Orientale”, approvato dal Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) in Conferenza dei Servizi Decisoria del 30 Gennaio 2008.

Sono stati eseguiti n. 30 sondaggi, tutti ubicati in aree di proprietà pubblica ricadenti all’esterno della perimetrazione del SIN, ovvero nelle circoscrizioni comunali di Ponticelli (a nord), di San Giovanni a Teduccio (a sud-est) e di Barra (ad est).

L’ubicazione dei punti di campionamento è stata definita sulla base di informazioni sull’uso del suolo, sulla morfologia, ed in riferimento a cartografie storiche disponibili che evidenziano l’assenza di precedenti insediamenti industriali, allo scopo di:

1. individuare aree su cui non insistono attualmente sorgenti di contaminazione puntuale;
2. investigare terreni con caratteristiche geologiche-stratigrafiche simili a quelli interni al SIN;
3. analizzare aree prive di contaminazione derivante dal SIN stesso e/o da attività antropiche anche pregresse.

Sebbene il Protocollo APAT-ISS non preveda il campionamento del terreno di riporto, le indagini hanno interessato anche questa matrice; tale scelta è dettata sia nel rispetto di investigare terreni con caratteristiche geologiche-stratigrafiche simili a quelli interni al SIN, sia in considerazione di campionare un “suolo indigeno”, in virtù del fatto che tali materiali derivano da attività antropiche iniziate all’inizio del secolo scorso, in un periodo precedente allo sviluppo industriale dell’area in esame.

Le attività di campo, consistenti in bonifica da ordigni bellici e successiva esecuzione di carotaggi e prelievi di campioni di suolo, sono state condotte dal mese di gennaio 2009 al mese di marzo 2009.

In ogni area di investigazione si è proceduto ad effettuare il campionamento rispettando, per quanto possibile, l'ubicazione prevista dal Progetto; laddove si sono riscontrate difficoltà operative, legate alla inaccessibilità delle aree prescelte, si è proceduto ad individuare un nuovo punto di campionamento prossimo a quello sostituito, utilizzando i criteri stabiliti per la individuazione dei punti stessi nell'ambito del progetto. L'ubicazione finale dei punti di indagine è riportata nella Figura 118.



Figura 118. Ubicazione punti di campionamento. In rosso il perimetro del SIN di “Napoli Orientale”.

Nella Tabella LXII, di seguito riportata, si elencano tutti i campioni prelevati, identificati dal codice campione, Quartiere, Denominazione del Sito e coordinate UTM WGS 84.

Tabella LXII. Campioni di Suolo

Codice Campione	Quartiere	Denominazione Sito	Coordinate UTM WGS 84 X	Y
SE 01 – A1	Barra	Parco Pubblico	443048	4520170
SE 01 – B1				
SE 01 – C1				
SE 02 – A1	San Giovanni a Teduccio	Parco Troisi	442092	4520250
SE 02 – B1				
SE 02 – C1				
SE 03 – A1	San Giovanni a Teduccio	Parco Troisi	442405	4520536
SE 03 – B1				
SE 03 – C1				

Codice Campione	Quartiere	Denominazione Sito	Coordinate UTM WGS 84 X	Y
SE04-A1	San Giovanni a Teduccio	Parco Troisi	442129	4520588
SE04-B1				
SE04-C1				
SE05-A1	Barra	Piscina Comunale	442421	4520743
SE05-B1				
SE05-C1				
SE06-A1	Barra	Stadio Signorini	442238	4520906
SE06-B1				
SE06-C1				
SE07-A1	Barra	Stadio Signorini	442212	4521059
SE07-B1				
SE07-C1				
SE08-A1	Barra	Stadio G. di Vittorio	442421	4520964
SE08-B1				
SE08-C1				
SE09-A1	Barra	Piazzetta Comunale	442510	4520766
SE09-B1				
SE09-C1				
SE10-A1	Barra	Parco pubblico – Villa Letizia	442922	4521069
SE10-B1				
SE10-C1				
SE11-A1	Barra	Parco pubblico – Villa Letizia	442956	4521204
SE11-B1				
SE11-C1				
SE12-A1	Barra	Scuola Elementare	443114	4521040
SE12-B1				
SE12-C1				
SE13-A1	Ponticelli	Villetta Comunale	444189	4522080
SE13-B1				
SE13-C1				
SE14-A1				

SE14-B1	Ponticelli	Area incolta	444387	4522566
SE14-C1				
SE15-A1				
SE15-B1	Ponticelli	Area incolta	444238	4522916
SE15-C1				
SE16-A1				
SE16-B1	Ponticelli	Area incolta	443989	4523112
SE16-C1				
SE17-A1				
SE17-B1	Ponticelli	Area incolta	444399	4522915
SE17-C1				
SE18-A1				
SE18-B1	Ponticelli	Area incolta	444543	4523321
SE18-C1				
Codice Campione	Quartiere	Denominazione Sito	Coordinate UTM WGS 84	
			X	Y
SE19-A1				
SE19-B1	Ponticelli	Case Popolari	444691	4523313
SE19-C1				
SE20-A1				
SE20-B1	Ponticelli	Parco pubblico	444618	4523407
SE20-C1				
SE21-A1				
SE21-B1	Ponticelli	Parco pubblico	444393	4523527
SE21-C1				
SE22-A1				
SE22-B1	Ponticelli	Area incolta	444130	4523241
SE22-C1				
SE23-A1				
SE23-B1	Ponticelli	Parco pubblico	444290	4523219
SE23-C1				
SE24-A1				
SE24-B1	Ponticelli	Area incolta	443987	4523331
SE24-C1				
SE25-A1				
SE25-B1	Ponticelli	Area incolta	443947	4523532
SE25-C1				
SE26-A1				
SE26-B1	Ponticelli	Area incolta	443838	4523842
SE26-C1				
SE27-A1				
SE27-B1	Ponticelli	Area incolta	443875	4524027
SE27-C1				
SE28-A1				

SE28-B1	Ponticelli	Villetta comunale	444320	4524520
SE28-C1				
SE29-A1				
SE28-B1	Ponticelli	Area incolta	444311	4524721
SE28-C1				
SE30-A1				
SE30-B1	Ponticelli	Area incolta	444104	4524749
SE30-C1				

Le sigle A1, B1 e C1 rappresentano rispettivamente le profondità di prelievo dei singoli campioni a 0,5- 1,5 m, 4,5-5,5 m e 9-10 m.

Attività preliminari

Prima delle attività di investigazione diretta è stata condotta, nelle aree oggetto di indagine, una serie di attività preliminari, atte a conseguire requisiti di sicurezza minimi nella fase di esecuzione. Nello specifico le attività preliminari sono consistite, per ciascuno dei trenta punti di indagine previsti, in:

- allestimento di un micro cantiere;
- rilievo con tecnica georadar;
- prescavo manuale per primo accertamento presenza sottoservizi ed ordigni bellici;
- ricerca di eventuali residuati bellici.

Indagini dirette

Esecuzione carotaggi

Tutte le operazioni di perforazione sono state effettuate con metodi tali da garantire la massima rappresentatività dei campioni prelevati ed in condizioni rigorosamente controllate in modo da evitare fenomeni di contaminazione ed alterazione delle caratteristiche chimico-fisiche dei campioni; in particolare tutta l'attrezzatura di campionamento è stata sottoposta, tramite lavaggio con acqua distillata, a procedura di decontaminazione prima dell'inizio del prelievo, tra un prelievo e l'altro e prima di lasciare l'area investigata.

I sondaggi sono stati eseguiti con una sonda meccanica a rotazione CMV 600 montata su cingoli (Figura 119), utilizzando un carotiere semplice di diametro pari a 101 mm e spinti fino ad una profondità di 10 metri dal p.c.; l'avanzamento del carotiere nei suoli è stato realizzato avendo cura di procedere con basse velocità di rotazione per evitare fenomeni di surriscaldamento del terreno. Il solo sondaggio SE02 è stato limitato ad una profondità di 7,10 m dal piano campagna; oltre tale profondità, infatti, era presente uno strato sabbioso saturo d'acqua e dunque allo stato semiliquido, non carotabile.



Figura 119. Perforazione mediante carotiere di diametro pari a 101 mm

Campionamento, confezionamento, stratigrafie

Il materiale perforato ed estruso dal carotiere, relativo al singolo sondaggio, è stato deposto nell'apposita cassetta catalogatrice garantendo la conservazione della naturale successione stratigrafica (Figura 120); al fine di minimizzare ogni possibile rischio di contaminazione incrociata, il campionamento è avvenuto a mezzo di una spatola, opportunamente decontaminata a valle di ogni singola operazione.

Le operazioni di campionamento hanno previsto, per ogni verticale di sondaggio, il prelievo a tre differenti profondità stabilite di volta in volta con la direzione lavori e che generalmente hanno rispettato un campionamento nel primo metro e mezzo, un altro a fondo foro ed il terzo nello strato intermedio. In definitiva il numero totale di campioni risulta essere pari a 90.

Ogni campione di suolo, privato della frazione granulometrica maggiore di 2 cm (scartata in campo), è stato suddiviso in due differenti aliquote, l'una per le analisi di laboratorio e l'altra da conservare per eventuali verifiche; ogni aliquota è stata poi suddivisa in due ulteriori subaliquote, riposte in contenitori di vetro rispettivamente del volume di 1000 ml e 500 ml, di cui una per la determinazione analitica dei metalli e l'altra per i metalloidi. Al fine di non compromettere la stima dei valori di fondo con dati relativi a campioni caratterizzati da contaminazione recente non riconducibile a fonti conosciute, sono state escluse, dalla formazione del campione, le porzioni della carota compresa tra 0 e 50 cm dal p.c.



Figura 120. Carota estratta dal carotiere e riposta nella cassetta catalogatrice in PVC

Le aree investigate si possono suddividere in tre sub aree:

- Sub area 1 – Settore relativo ai quartieri di San Giovanni a Teduccio e Barra (sondaggi dal SE- 01 ad SE-12): interessato da materiale di riporto o materiale vegetale, da litologie sabbiose debolmente limose nella parte alta e sabbie limose inglobanti pomici o pisoliti di origine vulcanica. In corrispondenza dei sondaggi SE-06, SE-08, SE-10 e SE-11, si rinviene un paleosuolo di colore nerastro inglobante pomici di dimensioni comprese tra 1÷20mm. Nei sondaggi SE-01 e SE-03 si rinvencono depositi cineritici frapposti tra il riporto e le sabbie.
- Sub area 2 – Settore relativo al quartiere di Ponticelli,(sondaggi dal SE-13 ad SE-27): caratterizzato nella parte più superficiale da terreno di riporto o materiale vegetale, da sabbia debolmente limosa e nella parte bassa da un'alternanza di sabbia fine e sabbia grossolana spesso con pomici; nei sondaggi SE-14 ed SE-15 alla base, si rinvencono diversi paleo suoli inglobanti pomici generalmente eterometriche;
- Sub area 3 – Settore relativo al quartiere di Ponticelli a confine con il Comune di Volla (sondaggi compresi tra SE-28 ed SE-30): caratterizzato essenzialmente da materiale di riporto da un'alternanza di sabbia fine e sabbia grossolana entrambi debolmente limose spesso con pomici.

La caratterizzazione dell'area ha permesso di definire la presenza di 5 differenti tipologie di terreno:

- terreno/materiale di riporto, composto essenzialmente da frustoli vegetali in rari casi e da laterizi e pezzame vario (RIP), presente diffusamente si tutta l'area (22 sondaggi) con spessori variabili tra 1 metro e 6 metri;
- sabbie limose con pomici (SP) riscontrate in tutti i sondaggi con spessori compresi tra 1 m e 9 m. Esse sono state raggruppate in un'unica tipologia pur presentando una certa variabilità a livello granulometrico al fine di ottenere una classe omogenea dal punto di vista litologico e rappresentativa ai fini statistici.

Le altre tipologie di terreno, rinvenute in campioni sporadici e pertanto non sono risultate significative dal punto di vista statistico, sono:

- terreno vegetale misto a pomici (TVP);
- cinerite con ciottoli o pomici (CinP);
- paleosuolo con pomici (Paleo).

Gestione e conservazione dei campioni

I campioni da sottoporre alle analisi di laboratorio, contrassegnati con etichette adesive riportanti il codice del sondaggio, la profondità di prelievo, il codice del campione, la data e l'ora di prelievo, nonché l'identificativo del progetto di riferimento, sono stati conservati ad una temperatura pari a 4 ± 2 °C ed inviati, a fine di ogni operazione giornaliera, unitamente alla documentazione di trasmissione al Laboratorio Multizonale Suolo e Rifiuti (LMSR) presso il Centro Regionale Siti Contaminati dell'ARPAC sito in Via Antiniana n. 55 Pozzuoli (NA).

Tutti i campioni sono stati conservati, presso le strutture laboratoristiche e fino all'apertura del campione, alla temperatura di 4 ± 2 °C.

Analisi chimiche

Le analisi chimiche sui campioni di suolo per la determinazione dei parametri ricercati e di seguito elencati sono state effettuate dal Laboratorio Multizonale Suolo e Rifiuti del Centro Regionale Siti Contaminati dell'ARPAC; i limiti di rilevabilità dei metodi utilizzati sono conformi ai requisiti previsti dalla normativa.

I campioni analizzati, ai sensi del D.Lgs. 152/06, sono stati privati della frazione maggiore di 2 cm (scartata in campo) e le determinazioni analitiche in laboratorio sono state eseguite sull'aliquota di granulometria inferiore a 2 mm. I risultati sono stati espressi riferendosi alla totalità dei materiali secchi, comprensiva anche dello scheletro.

Di seguito si riporta l'elenco dei parametri ricercati sui campioni di suolo, in relazione agli inquinanti inorganici presenti nella short-list integrata di Napoli Orientale, integrata con i parametri Ferro e Alluminio, in relazione a quanto prescritto dal Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale, redatto da APAT e ISS:

Composti inorganici	Alluminio, Antimonio, Arsenico, Berillio, Cadmio, Cobalto, Cromo Totale, Cromo VI, Ferro, Mercurio, Nichel, Piombo, Rame, Selenio, Stagno, Tallio, Vanadio, Zinco, Cianuri (liberi), Fluoruri.
------------------------	--

Al fine di acquisire il maggior numero di informazioni possibili a supporto della definizione dei valori di fondo, si è ritenuto opportuno stimare non solo il contenuto totale dei singoli elementi ma anche la frazione effettivamente o potenzialmente mobile di ciascun elemento. Tale valutazione è stata eseguita mediante l'applicazione di metodi di estrazione basati sull'utilizzo di differenti soluzioni estraenti in grado di agire su diverse proprietà chimiche. In particolare sono state eseguite analisi del metallo estraibile con acqua demineralizzata in grado di stimare la quantità di metallo "libero" presente nell'acqua interstiziale (forma effettivamente mobile), ed analisi della frazione di metallo estraibile con una soluzione di DTPA/calcio cloruro biidrato/trietanolamina ed attribuibile al metallo potenzialmente mobilizzabile in seguito alle interazioni suolo/pianta. La scelta delle metodiche analitiche da applicare per tali valutazioni è stata fatta conformemente a quanto stabilito nel Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale, redatto da APAT e ISS. Le metodiche analitiche utilizzate sono riportate nel prospetto seguente (

Tabella LXIII).

Tabella LXIII. Metodiche analitiche

Forma metallo/metalloide	Preparativa	Metodica Analitica
Totale	Dissoluzione completa in HF, successivo attacco con acqua regia e complessazione con H_3BO_3 [metodo EPA 3052]	ICP – OES / FI-HG-AAS
Pseudo totale	Pretrattamento ossidativo con H_2O_2 e successivo attacco acido con acqua regia [metodo EPA 3050 B]	ICP – OES / FI-HG-AAS
Disponibile per le piante	Estrazione con soluzione di DTPA/calcio cloruro biidrato/trietanolamina [D.M. 13 settembre 1999 “Metodi ufficiali di analisi chimica sul suolo” – metodo XII.1]	ICP – OES / ICP Massa / FI-HG-AAS
Solubilità in acqua	Eluizione in acqua demineralizzata [norma UNI 10802]	ICP Massa / FI-HG-AAS

C16.3 Elaborazione statistica

Dati di input

Il set di dati è desunto dai risultati analitici relativi a 90 campioni di suolo prelevati in corrispondenza di n. 30 sondaggi e relativi a tre differenti profondità. In particolare gli spessori campionati dalle carote corrispondono, con alcune eccezioni, agli intervalli di profondità di 0,5-1,5 m, di 4,5-5,5 m e 9-10 m dal p.c.

Numero di campioni

La numerosità campionaria relativa alle due tipologie di terreno RIP e SP è ritenuta accettabile (22 e 51 dati) mentre le rimanenti classi sono state considerate inadeguate (8, 2, 4 e 3 dati rispettivamente per TVP, CinP, Paleo, e campioni misti SP/RIP) per elaborazioni statistiche. I set di dati con numerosità campionaria statisticamente accettabile corrispondono anche ad una suddivisione basata sulle profondità, essendo il terreno di riporto caratteristico del primo strato (0,5-1,5 m) e le sabbie limose con pomici caratteristiche degli strati sottostanti (4,5-5,5 m e 9-10 m). La valutazione statistica dei dati è stata quindi effettuata per i terreni di riporto e per le sabbie miste a pomici ritenendo il loro numero sufficiente, dal punto di vista statistico, ai fini della determinazione del valore di fondo.

Dati chimici

L'analisi di comparazione dei dati relativi ai parametri TOC, CEC, Eh, pH e carbonati (considerati descrittori chimici delle matrici indagate) condotta tra le due tipologie di suolo considerate ha evidenziato l'omogeneità delle proprietà chimiche tra le due classi tranne che per il contenuto in carbonio organico che è risultato significativamente diverso e più alto nel terreno di riporto (Tabella LXIV). Si evidenzia la presenza di pochi outliers in tutti i set di dati esclusi nella successiva fase di confronto tra le popolazioni. Le evidenze riscontrate per i parametri chimici confermano la bontà della scelta di operare con le due tipologie di suolo prescelte.

Tabella LXIV. Parametri statistici descrittivi dei set di dati relativi a TOC, Eh, CEC, CO₃, pH

Tipo di suolo	TOC		Eh		CEC		CO ₃		pH	
	RIP	SP	RIP	SP	RIP	SP	RIP	SP	RIP	SP
N dati	20	47	21	50	22	51	20	49	20	51
media	0,96	0,48	255	246	6,89	6,74	11	9,7	8,2	8,4
mediana	0,895	0,45	260	250	6,85	6,6	11,5	8,7	8,2	8,5
varianza	0,155	0,023	423	525	5,92	4,84	16	20	0,09	0,14
minimo	0,45	0,25	215	196	1,6	3,4	2,2	2,2	7,6	7,5
massimo	1,9	0,84	278	277	11	11,4	18	20	8,8	9
simmetria	1,6	2,18	-1,57	-1,45	-0,74	1,57	-0,6	1,24	0,04	-1,84
curtosi (forma)	0,6	0,155	-0,46	-1,34	-0,09	-0,78	-0,29	-0,93	0,34	-0,15

Per quanto si riferisce alle determinazioni analitiche, i metalli sono stati analizzati sia previa dissoluzione in acqua regia che mediante dissoluzione in HF. Tenendo in considerazione che le popolazioni riferite ai due differenti metodi analitici non presentano differenze significative e che in genere il metodo più utilizzato per la determinazione analitica dei metalli per applicazioni ambientali è quello che prevede la dissoluzione in acqua regia si è scelto, almeno in via preliminare, di elaborare i dati ottenuti mediante dissoluzione in acqua regia.

Risultati analitici

Le concentrazioni di As, Cd, Co, Cr tot, Hg, Ni, Pb, Cu tot, Se, Tl, Zn, CrVI sono risultate sempre inferiori alle CSC per uso residenziale e per alcuni analiti inferiori al limite di rilevabilità del metodo.

Per tale ragione si è ritenuto necessario procedere alla determinazione dei valori di fondo dei soli analiti Be, Sn, V.

Elaborazione dei dati

I set di dati descritti nelle sezioni precedenti sono stati sottoposti ad elaborazione statistica coerentemente a quanto previsto nel “Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d’interesse nazionale” secondo i 4 step previsti:

1. analisi preliminare e identificazione degli outliers;
2. definizione della distribuzione dei dati;
3. rappresentazione della distribuzione dei dati (descrittori numerici e grafici);
4. definizione dei valori di concentrazione rappresentativi del fondo.

Analisi preliminare e identificazione degli outliers

L’identificazione degli outliers è stata effettuata tramite la rappresentazione di diagrammi tipo Box-Whiskers. In tale elaborazione vengono definiti outliers i valori esterni al limite superiore ed al limite inferiore (upper e lower fence), definiti rispettivamente pari al valore 75° percentile più 1,5 volte la distanza interquartile ed al valore 25° percentile meno 1,5 volte la distanza. Si è scelto di procedere all’identificazione

degli outliers per via grafica al fine di renderla indipendente dal tipo di distribuzione dei dati. Nella Tabella LXV sono riportati il numero degli outliers identificati per ciascun set di dati.

Tabella LXV. Numero di outliers identificati ed in parentesi i valori degli stessi

	Be	Sn	V
RIP	3 (7,8/0,9/1,7)	no outlier	3 (16/27,8/44,1)
SP	1 (21,8)	4 (10,1/14/7,5/8,95)	1 (189)

Distribuzione dei dati e loro rappresentazione (descrittori numerici)

I test sulla normalità (Shapiro-Wilks test, skewness and Kurtosis test) delle distribuzioni dei parametri presi in esame, effettuati dopo l'identificazione e l'eliminazione degli outliers, hanno evidenziato l'andamento gaussiano per tutte le popolazioni.

Sulla base del tipo di distribuzione seguita dai dati delle due popolazioni sono stati definiti alcuni descrittori statistici quali la media, la mediana, la varianza, la skewness, la kurtosi ed il 95° percentile riportati in Tabella LXVI.

Tabella LXVI. Parametri statistici descrittivi dei set di dati relativi a Be, Sn, V

Tipo di suolo	Be		Sn		V	
	RIP	SP	RIP	SP	RIP	SP
N dati	19	50	22	47	19	50
media	4,7	5	3,4	2,8	70	62
mediana	4,5	4,9	3,4	2,2	69	63
varianza	0,54	1,3	0,91	0,14	54	147
minimo	3,1	2,1	2,08	1,1	58,6	36,4
massimo	6,1	7,1	5,34	3,2	86,4	88,5
skewness	0,17	-0,68	0,8	-0,72	1,4	0,01
kurtosi	0,03	-0,01	-0,58	2,2	0,73	-0,49
95° percentile	6,2	7	5,1	2,7	86,4	78,8

Il confronto tra le due popolazioni per ciascun metallo ha messo in evidenza differenze statisticamente significative tra il terreno di riporto e le sabbie miste a pomici nel caso dello stagno e del vanadio, mentre non ha evidenziato differenze statisticamente significative nel caso del berillio. Le valutazioni statistiche sono state eseguite mediante i test di Student (confronto delle medie) e di Kolmogorov-Smirnov (confronto delle mediane) applicati uno o l'altro sulla base dell'uguaglianza o meno della varianza caratteristica delle popolazioni confrontate (test di Fisher).

Tutti i test sono stati applicati con il 95% di livello di confidenza.

Determinazione dei valori di fondo

Sulla base dell'elaborazione dei dati effettuata, si è scelto di fissare i valori di fondo per gli elementi in esame al 95° percentile delle distribuzioni relative al terreno di riporto e alle sabbie miste a pomici secondo quanto indicato nel protocollo operativo. I valori ottenuti sono riportati in Tabella LXVII.

Tabella LXVII. Valori 95% percentile

Be	Sn	V
----	----	---

RIP	6,2	5,1	86
SP	7	2,7	79

Si sottolinea che l'utilizzo dei valori di fondo determinati con tale approccio metodologico andrebbe circoscritto a matrici relative ad un contesto ambientale comparabile a quello valutato sulla base dei 30 sondaggi presi in esame.

Nella fattispecie le proprietà litologiche e chimiche rappresentative del contesto considerato per la determinazione dei valori di fondo, sono:

- per i terreni di riporto un contenuto di carbonio organico compreso tra 0,5 e 2%, un contenuto in carbonati tra 2 e 20%, un pH tra 7,5 e 9, una capacità di scambio cationico compresa tra 1 e 11 cmol/kg, ed un potenziale redox compreso tra 200 e 300 mV;
- per sabbie miste a pomici un contenuto di carbonio organico compreso tra 0,2 e 1 %, un contenuto in carbonati tra 2 e 20 %, un pH tra 7,5 e 9, una capacità di scambio cationico compresa tra 3 e 11 cmol/kg, ed un potenziale redox compreso tra 200 e 300 mV.

Si osserva che nel caso del vanadio il valore statistico del 95° percentile, calcolato per entrambe le tipologie di suolo, risulta inferiore al limite fissato dal D.Lgs. 152/06 per i suoli ad uso residenziale e/o ricreativo (90 mg/Kg) e che, dunque, quest'ultimo valore resta quello di riferimento per la CSC.

In Tabella LXVIII si propongono i valori di fondo dopo arrotondamento, giustificato anche da un grado di tolleranza legato alla incertezza associata al dato analitico.

Tabella LXVIII. Valori di fondo

	Be	Sn
RIP	6	5
SP	7	3

C16.4 Conclusioni

Le attività di investigazione condotte sui suoli limitrofi al Sito di Interesse nazionale "Napoli Orientale" ed in particolare in aree, ricadenti nei quartieri di Ponticelli (a nord del SIN), di San Giovanni a Teduccio (a sud-est del SIN) e di Barra (ad est del SIN), con caratteristiche geologico stratigrafiche simili al SIN in cui sono state evidenziate sorgenti di contaminazione puntuali, hanno consentito di proporre valori rappresentativi del fondo di alcuni composti inorganici.

In particolare la campagna di investigazione ha prodotto un set di dati costituito da n. 90 campioni di suolo prelevati in corrispondenza di n. 30 sondaggi e relativi a tre differenti profondità: 0,5 - 1,5 m, 4,5 - 5,5 m e 9 - 10 m dal p.c. Per ogni campione sono stati analizzati gli inquinanti inorganici presenti nella short-list integrata di Napoli Orientale; in particolare i metalli sono stati analizzati sia previa dissoluzione in acqua regia che mediante dissoluzione in HF. Tenendo in considerazione che le popolazioni riferite ai due differenti metodi analitici non presentano differenze significative e che in genere il metodo più utilizzato per la determinazione analitica dei metalli per applicazioni ambientali è quello che prevede la dissoluzione in acqua regia si è scelto, almeno in via preliminare, di elaborare i dati ottenuti mediante dissoluzione in acqua regia.

Inoltre siccome le concentrazioni dei parametri analizzati risultano sempre inferiori alle CSC per uso residenziale ad eccezione del berillio, stagno e vanadio, si è ritenuto necessario procedere alla determinazione dei valori di fondo dei soli parametri che presentano superamento.

In particolare, per ciò che concerne il parametro vanadio la CSC di riferimento resta quella di cui al limite fissato dal D.Lgs. 152/06 per i suoli ad uso residenziale e/o ricreativo; nella determinazione dei valori di fondo naturale di stagno e berillio, invece, si sono riscontrate differenze statisticamente significative tra i valori di suolo nello strato superficiale, composto da riporto, e quello profondo, essenzialmente costituito da sabbie miste a pomici; ciò ha evidenziato la necessità di stabilire, per ciascun metallo in esame, due valori di fondo, l'uno relativo al terreno di riporto (RIP) e l'altro alle sabbie miste a pomici



C17. INDIVIDUAZIONE DI VALORI DI FONDO NATURALE IN ALCUNI ACQUIFERI DELL'EMILIA-ROMAGNA PER LA CORRETTA DEFINIZIONE DELLO STATO CHIMICO

M. Marcaccio (Arpae Emilia-Romagna)

C17.1 Obiettivi del lavoro

Sono state effettuate da Arpae Emilia-Romagna diverse attività di studio e ricerca finalizzate alla definizione dei valori di fondo naturale di sostanze inorganiche (arsenico, ione ammonio, boro e cloruri) in acque sotterranee profonde e confinate di pianura. E' stata inoltre studiata la presenza naturale Cr (VI) in diversi corpi idrici montani dell'Emilia-Romagna, in particolare delle province di Parma e Piacenza, caratterizzati dalla presenza di rocce ofiolitiche. La metodologia adottata e l'esito delle attività che hanno portato all'individuazione di valori di fondo naturale in diversi corpi idrici sotterranei della pianura emiliano-romagnola sono stati pubblicati dalla Regione Emilia-Romagna con Delibera di Giunta n. 1781 (2015), permettendo di classificare correttamente lo stato chimico dei corpi idrici sotterranei al fine di definire le misure di risanamento ai soli corpi idrici dove la presenza di sostanze contaminanti è determinata dalle pressioni antropiche e non alla sola presenza per cause naturali.

Si riporta di seguito una sintesi delle principali attività svolte nella definizione dei valori di fondo naturale nei corpi idrici sotterranei di pianura e i principali risultati conseguiti, rimandando ai documenti citati per gli eventuali approfondimenti.

C17.2 Corpi idrici sotterranei in Emilia-Romagna

I 145 corpi idrici sotterranei dell'Emilia-Romagna sono stati individuati e caratterizzati, come previsto dal D. Lgs. 30/09, a partire dai complessi idrogeologici e dagli acquiferi, tenendo conto dell'omogeneità dello stato chimico e quantitativo oltre che degli impatti determinati dalle pressioni antropiche (Regione Emilia-Romagna, 2010).

Gli acquiferi di pianura, monitorati dal 1976 (Farina *et al.*, 2014), sono stati distinti in corpi idrici sovrapposti con la profondità anche in funzione delle pressioni antropiche e degli impatti (sistema delle conoidi alluvionali appenniniche e delle pianure alluvionali appenninica e padana), mentre risultano nuovi al monitoraggio i corpi idrici freatici di pianura e quelli montani.

In Emilia-Romagna sono presenti i seguenti complessi idrogeologici:

- alluvioni delle depressioni quaternarie (DQ);
- formazioni detritiche degli altipiani plio-quaternarie (DET);
- alluvioni vallive (AV);
- acquiferi locali (LOC).

I DQ sono caratteristici della pianura alluvionale, ovvero costituiti dall'acquifero freatico di pianura, dalle conoidi alluvionali e dalle piane alluvionali appenniniche e padane. I DET sono rappresentati dalle conoidi montane e dalle spiagge appenniniche, rappresentate dalla formazione "sabbie gialle", che testimoniano le conoidi alluvionali antiche incorporate nel sollevamento della catena appenninica. Le AV sono rappresentate

dai depositi alluvionali presenti nelle vallate appenniniche nella porzione montana del territorio. I LOC, pur definiti acquiferi locali, sono i complessi idrogeologici ubicati nella porzione montana del territorio.

Relativamente ai Depositi Quaternari sono state individuate diverse tipologie di acquifero, in particolare vi è la distinzione tra gli acquiferi liberi da quelli confinati, e per questi ultimi una distinzione sulla verticale tra un gruppo definito confinato superiore da un altro gruppo definito confinato inferiore.

I corpi idrici sotterranei individuati sono stati cartografati e raggruppati in layer in funzione della profondità:

- acquifero freatico di pianura;
- conoidi alluvionali appenniniche-acquifero libero, acquiferi confinati superiori, acquiferi montani;
- acquiferi confinati inferiori (sono rappresentate anche le porzioni libere più profonde della porzione di conoide con acquifero libero).

In Figura 121 sono rappresentati i 2 corpi idrici freatici di pianura, quello fluviale e quello costiero. Entrambi sovrastano tutta la porzione di pianura del territorio regionale per uno spessore medio di circa 10 metri. Il primo è caratterizzato prevalentemente dai depositi fluviali attuali e di paleoalveo, mentre il secondo dalle sabbie costiere affioranti. Quest'ultimo è caratterizzato da potenziali fenomeni di intrusione del cuneo salino.

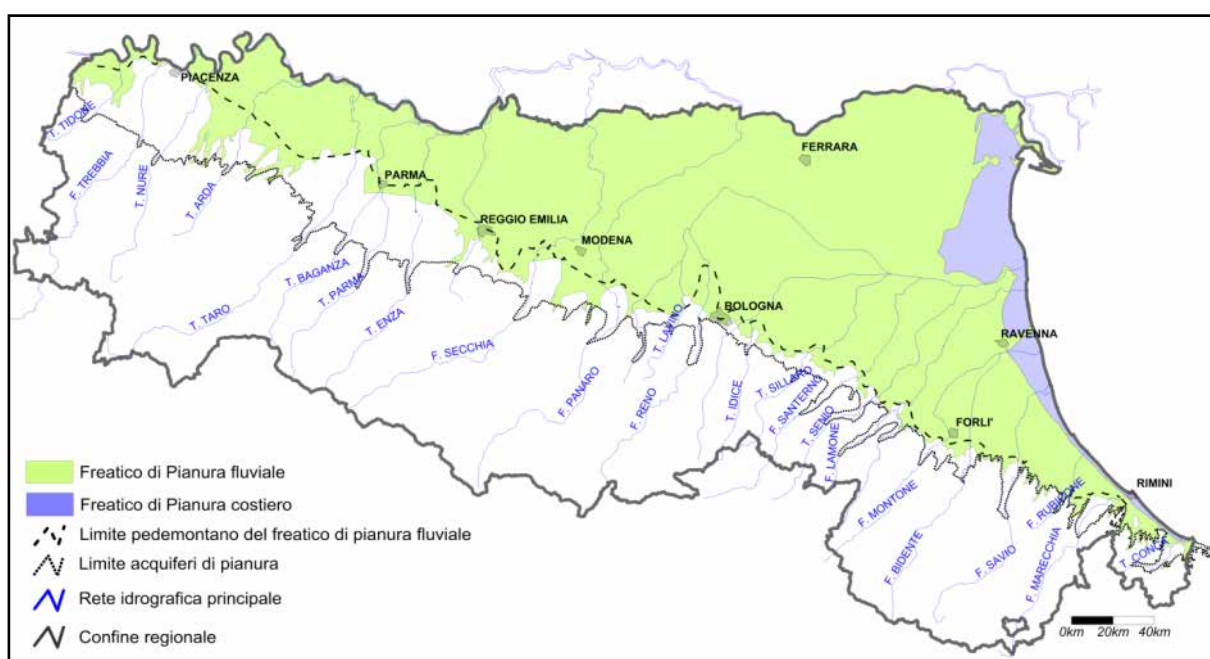


Figura 121. Corpi idrici sotterranei freatici di pianura

In Figura 122 sono schematizzati i corpi idrici profondi di pianura, coincidenti con le porzioni libere delle conoidi alluvionali, le porzioni confinate superiori delle conoidi alluvionali e dei corpi idrici di pianura alluvionale. Sono riportati anche i corpi idrici montani e le alluvioni vallive. Sono cartografate inoltre le conoidi montane e le sabbie gialle. Le porzioni superiori dei corpi idrici confinati si riferiscono ai complessi acquiferi A1 e A2 schematizzati nell'idrostratigrafia degli acquiferi dell'Emilia-Romagna (Regione Emilia-Romagna e Eni-Agip, 1998). In questo caso sono quindi cartografate le porzioni confinate delle conoidi, la pianura alluvionale appenninica, la pianura alluvionale padana, la transizione tra le due pianure e il confinato costiero. Le conoidi con acquifero libero e il confinato costiero non sono distinti tra porzione superiore e inferiore, ma degli stessi sono stati cartografati i limiti alle diverse profondità. I corpi idrici così raggruppati appartengono tutti al sistema superficiale (superiore) dei corpi idrici sotterranei.

In Figura 123 sono schematizzati i corpi idrici della pianura, coincidenti con le porzioni confinate inferiori delle conoidi alluvionali e del corpo idrico di pianura alluvionale. Sono inoltre riportati i limiti cartografici, alla profondità della base del complesso acquifero A2, delle porzioni libere delle conoidi alluvionali e il confinato costiero. Le porzioni inferiori dei corpi idrici confinati si riferiscono ai complessi acquiferi A3, A4,

B e C, schematizzati nell'idrostratigrafia degli acquiferi dell'Emilia-Romagna. I corpi idrici così raggruppati appartengono tutti al sistema profondo (inferiore) dei corpi idrici sotterranei.

In Figura 124 si riporta una sezione, orientata SO-NE, della pianura emiliano-romagnola che evidenzia i rapporti laterali e in verticale degli acquiferi e dei corpi idrici individuati.

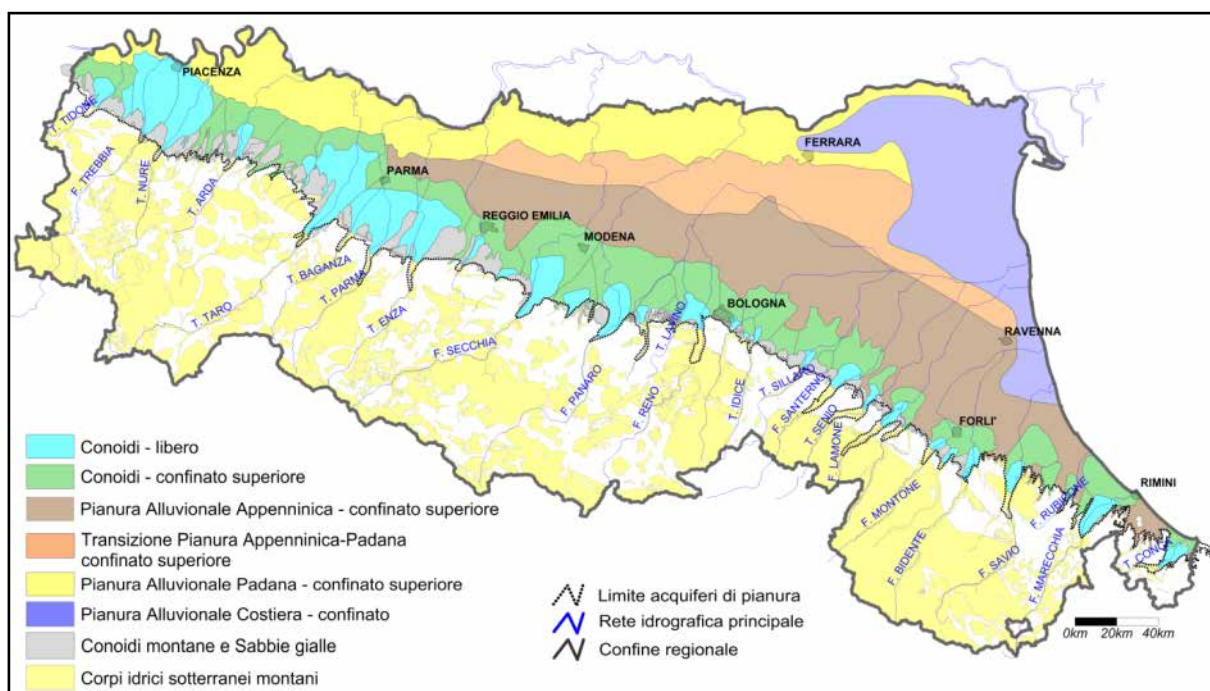


Figura 122. Corpi idrici sotterranei di montagna, di pianura liberi e confinati superiori (Complessi acquiferi A1 e A2)

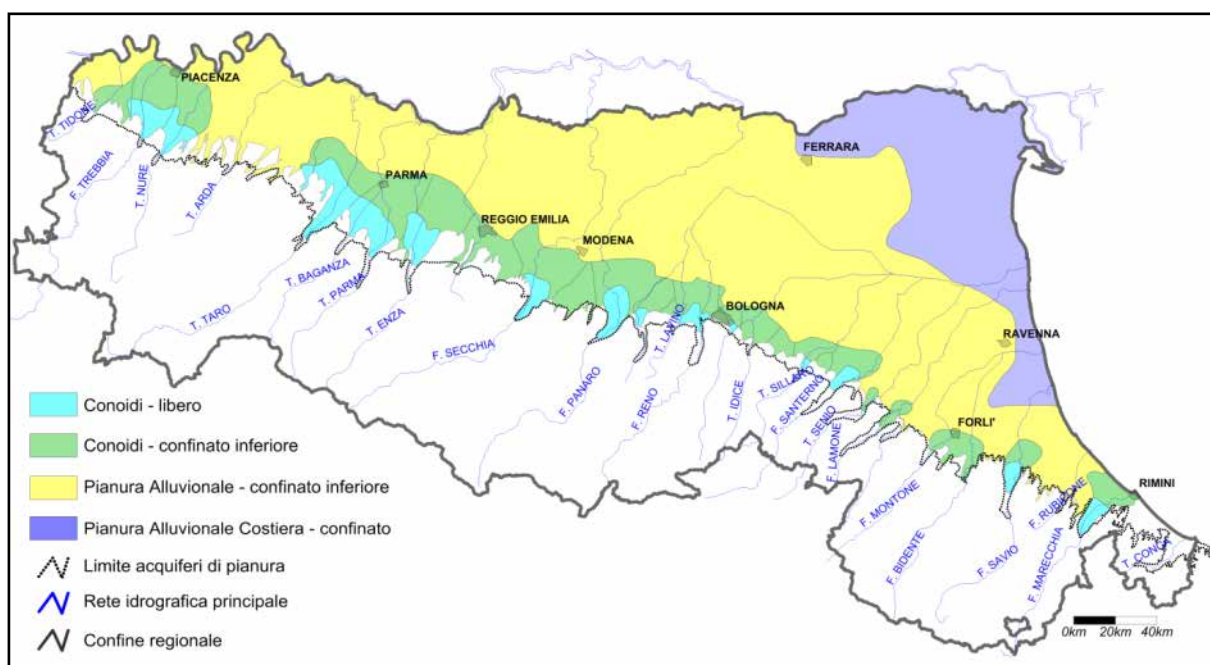


Figura 123. Corpi idrici sotterranei di pianura confinati inferiori (Complessi acquiferi A3, A4, B e C)

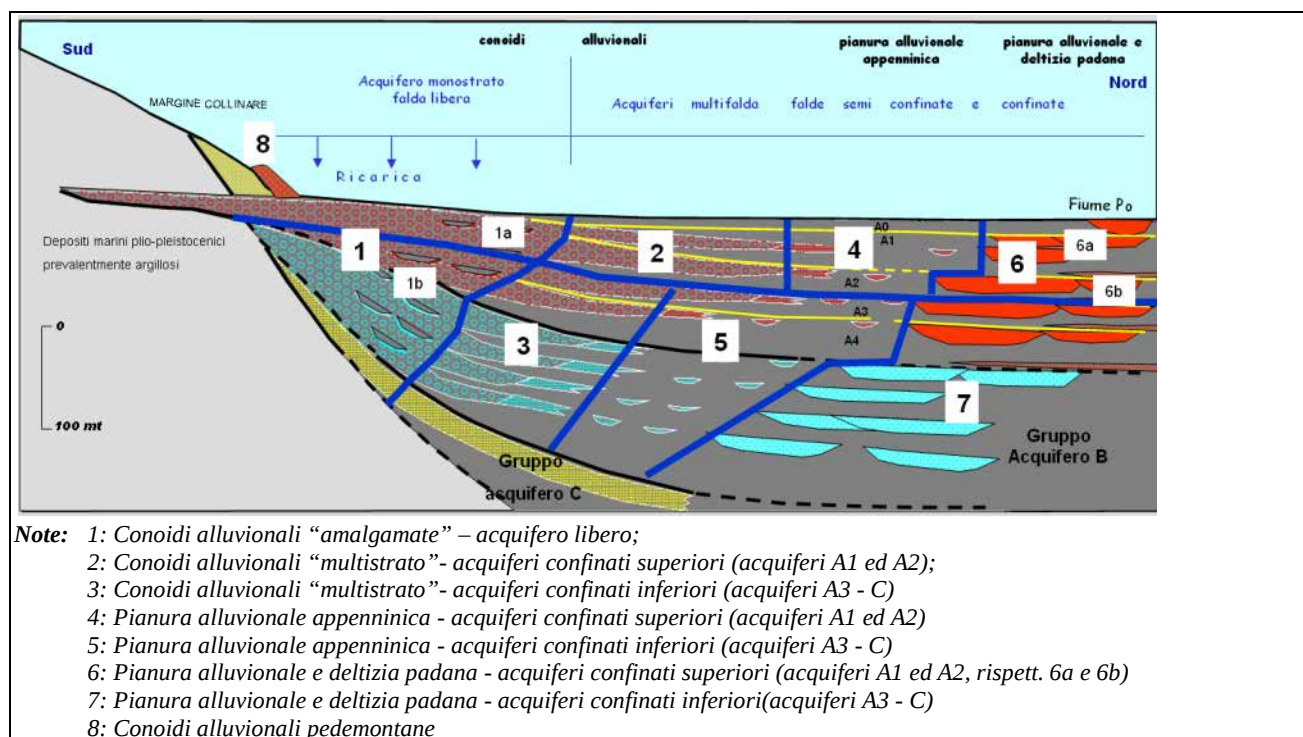


Figura 124. Sezione geologica schematica di sottosuolo della pianura emiliano-romagnola con indicazione degli acquiferi individuati ai sensi della direttiva 2000/60/CE

Il modello concettuale, in estrema sintesi, individua nel sistema delle conoidi alluvionali, in particolare le porzioni di acquifero libero, le zone di ricarica delle acque profonde di pianura appenninica, che risultano progressivamente confinate procedendo dalle conoidi verso la pianura. Gli acquiferi padani di pianura risultano invece avere zone di ricarica nel bacino padano. I corpi idrici confinati inferiori risultano caratterizzati da un maggior confinamento rispetto ai corpi idrici confinati superiori. Pertanto la vulnerabilità intrinseca all'inquinamento diminuisce all'aumentare del confinamento dei corpi idrici. La caratterizzazione chimica e isotopica delle acque sotterranee ha permesso di confermare il modello concettuale attraverso l'individuazione dell'origine delle acque contenute nei diversi acquiferi e dell'età delle stesse (Farina *et al.*, 2014). In Figura 125 è rappresentata la distribuzione media del livello delle falde (piezometria) dei corpi idrici confinati superiori di pianura, da cui risulta evidente la zona di ricarica lungo il margine appenninico.

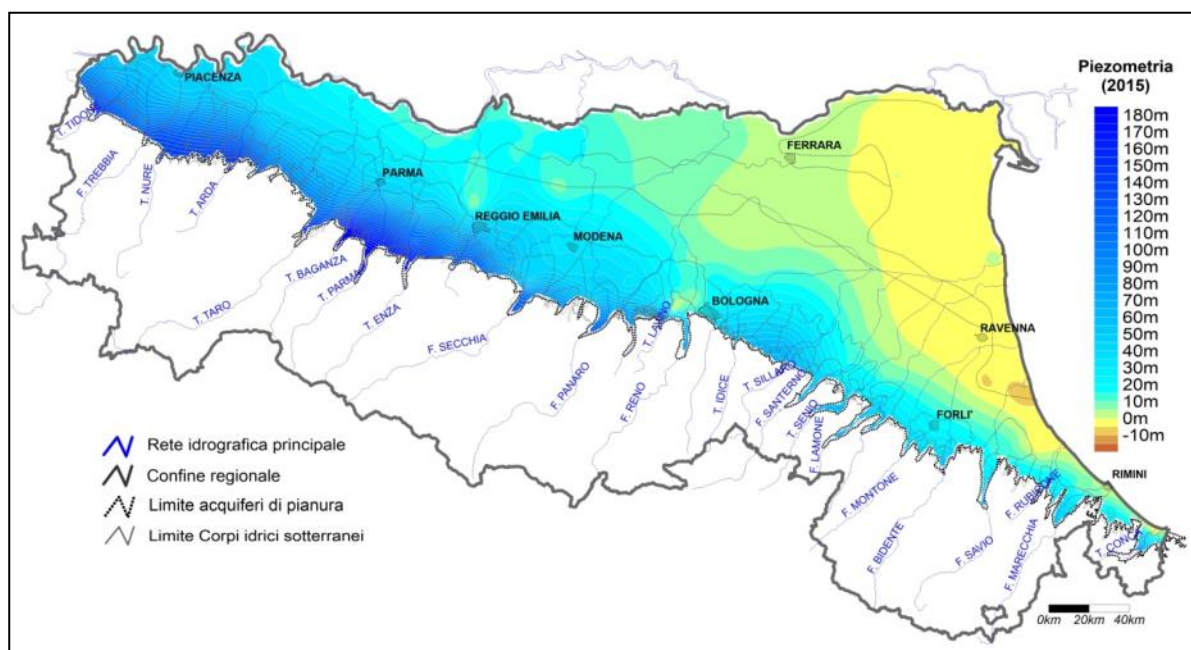


Figura 125: Piezometria media annua nei corpi idrici liberi e confinati superiori di pianura (Anno 2015)

C17.3 Metodologia applicata per la definizione dei valori di fondo naturale

Selezione delle sostanze

L'individuazione delle sostanze di origine naturale nei corpi idrici sotterranei dell'Emilia-Romagna è stata avviata con il monitoraggio chimico a partire dalla fine degli anni '80, in particolare per studiare anche la presenza di arsenico, diffusa anche negli acquiferi lombardi e veneti (Zavatti et al., 1995; Marcaccio e Martinelli, 2014). Con il monitoraggio previsto ai sensi del D. Lgs. 152/99 è stato possibile individuare, anche a scala nazionale, la presenza di sostanze di origine naturale nei diversi corpi idrici che determinava uno stato chimico particolare (classe 0) (Barbano et al., 2009).

Il D. Lgs. 30/09, oltre all'individuazione delle sostanze di origine naturale presenti nei diversi corpi idrici, chiede di definirne anche la concentrazione (valore di fondo naturale), oltre la quale la presenza dell'elemento non è più da considerare di origine naturale ma dovuta ad input antropici, che oltre una certa diffusione nel corpo idrico ne determina una classe di stato chimico scarso e la necessità di sottoporre il corpo idrico a misure di risanamento o di maggiore tutela ambientale.

Risulta quindi determinante la corretta individuazione dei valori di fondo naturale per una corretta classificazione e tutela delle risorse idriche sotterranee. Le sostanze che sono state pertanto individuate come di possibile origine naturale in Emilia-Romagna e quindi valutate per la definizione dei valori di fondo naturale sono riportate in Tabella LXIX. Le sostanze sono state individuate facendo una selezione delle sostanze contenute nella Tabella 3 dell'Allegato 3 del D. Lgs. 30/09, dalla quale sono state escluse le sostanze di sicura origine antropica come, ad esempio, fitofarmaci e composti organici.

Tabella LXIX: Specie chimiche di possibile origine naturale per i corpi idrici sotterranei profondi di pianura dell'Emilia-Romagna tra quelle elencate in Tab. 3 - All. 3 del D. Lgs. 30/09.

Parametri		Valore soglia D. Lgs. 30/09	U.M.
Metalli	Arsenico	10	mg/L
	Cadmio	5	mg/L
	Cromo tot.	50	mg/L
	Cromo VI	5	mg/L
	Nichel	20	mg/L
	Piombo	10	mg/L
Inquinanti inorganici	Boro	1000	mg/L
	Fluoruri	1500	mg/L
	Cloruri	250	mg/L
	Solfati	250	mg/L
	Ione ammonio	0.5	mg/L

Elaborazione dei dati pregressi per ciascun corpo idrico sotterraneo

Per caratterizzare lo stato chimico dei corpi idrici sotterranei di pianura dell'Emilia-Romagna e la presenza delle specie chimiche indicate in Tabella LXIX, sono stati utilizzati i dati del monitoraggio regionale delle acque sotterranee, disponibili dal 1987 al 2008 per la maggior parte dei corpi idrici individuati ai sensi del D. Lgs. 30/09.

Le stazioni di monitoraggio con serie storiche sono state attribuite ai nuovi corpi idrici sotterranei sulla base delle caratteristiche costruttive – profondità e posizione dei filtri – al fine di attribuire correttamente e in modo univoco ogni singola stazione di monitoraggio al rispettivo corpo idrico. Dove l'attribuzione non è stata possibile, spesso per effetto della posizione dei filtri localizzati in più spessori acquiferi che determinano il mescolamento di acque appartenenti a differenti corpi idrici, la stazione di monitoraggio non è stata considerata ai fini delle elaborazioni.

Il numero delle stazioni di monitoraggio per ciascun corpo idrico è variabile e dipende dall'estensione areale di quest'ultimo, oltre che dalla vulnerabilità dello stesso e dall'entità delle pressioni antropiche. Vi sono comunque diversi corpi idrici, spesso di ridotte dimensioni, che non risultano rappresentati con il monitoraggio pregresso al 2008 e pertanto i corpi idrici non sono stati considerati in questa prima elaborazione in attesa di disporre di una serie storica di dati.

Per ciascuno dei corpi idrici caratterizzati da almeno una stazione di monitoraggio univocamente attribuibile al corpo idrico, è stata effettuata un'analisi statistica descrittiva di base e ciò è stato possibile su 65 dei 91 corpi idrici sotterranei di pianura.

Ai parametri elencati in Tabella 1 sono stati aggiunti anche ferro, manganese, zinco, nitriti e nitrati, al fine di evidenziare sia i processi di tipo geochimico caratteristici di alcuni acquiferi (presenza di Fe e Mn), sia i segnali di compromissione dello stato chimico non di origine naturale ma attribuibili a pressioni antropiche (presenza di nitrati).

In Tabella LXX si riporta una sintesi del lavoro effettuato dove sono evidenziati i campionamenti in percentuale che per le diverse sostanze hanno superato i valori soglia di normativa, tenendo conto per le sostanze non indicate nel D. Lgs. 30/09 i limiti previgenti contenuti nel D. Lgs. 152/99. Si è scelto di considerare critiche, per l'attribuzione di stato chimico buono del corpo idrico sotterraneo, le specie risultate caratterizzate da percentuali di superamento uguali o superiori al 5% del totale dei campionamenti dei soli parametri indicati nel D. Lgs. 30/09.

Tabella LXX. Numero e tipologia di criticità per il buono stato chimico dei corpi idrici sotterranei di pianura

Codice corpo idrico	Ferro	Manganese	Arsenico	Cadmio	Cromo totale	Cromo VI	Nichel	Piombo	Zinco	Boro	Fluoruri	Cloruri	Solfati	Ione ammonio	Nitriti	Nitrati	Parametri critici di Tabella 1
	% (numero determinazioni superiori al valore soglia / numero totale determinazioni)																N.
0020ER-DQ1-CL	0.0	7.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
0030ER-DQ1-CL	9.8	9.3	0.5	0.0	0.0	0.0	0.8	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	0
0040ER-DQ1-CL	2.5	1.6	0.0	0.0	0.0	16.1	0.0	0.4	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.8	13.7	1
0060ER-DQ1-CL	0.0	8.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.3	0
0070ER-DQ1-CL	12.5	11.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	12.4	0
0080ER-DQ1-CL	9.3	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	26.8	0
0090ER-DQ1-CL	18.5	14.4	0.0	0.0	0.7	0.0	0.7	0.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.7	0.0	7.2	0
0120ER-DQ1-CL	24.8	8.6	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	0.0	0.7	25.4	0.0	0.7	29.1	0.7	0.0	7.9	2
0140ER-DQ1-CL	12.7	6.4	0.3	1.1	0.0	0.0	1.1	1.0	2.1	0.8	0.0	0.0	0.0	2.5	3.5	30.8	0
0150ER-DQ1-CL	22.7	9.1	0.0	0.0	0.0	0.0	5.9	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2
0160ER-DQ1-CL	30.8	29.5	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	1.0	2.1	1.0	0.0	5.6	3.7	10.5	0.0	0.0	2
0170ER-DQ1-CL	6.1	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.7	3.0	0.0	62.9	1
0210ER-DQ1-CL	50.0	85.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	28.6	0.0	0.0	0.0	1
0220ER-DQ1-CL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.1	0
0230ER-DQ1-CL	16.1	67.9	0.0	0.0	0.0	0.0	9.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6	0.0	0.0	21.4	1
0260ER-DQ1-CL	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	1
0270ER-DQ1-CL	41.2	15.7	0.0	0.0	2.0	0.0	2.1	5.8	0.0	0.0	0.0	0.0	21.6	0.0	3.9	82.4	2
0280ER-DQ1-CL	2.9	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.0	1.5	0.0	0.0	0.0	0.0	21.4	0
0290ER-DQ1-CL	2.0	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	0.0	4.2	0.0	2.0	8.0	0.0	0.0	24.0	1
0300ER-DQ2-CCS	1.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.1	0
0330ER-DQ2-CCS	25.5	26.8	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	17.1	0
0340ER-DQ2-CCS	75.7	81.6	6.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	44.7	0.0	0.0	2
0350ER-DQ2-CCS	5.5	9.9	1.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.8	0.0	0.0	0.8	0
0360ER-DQ2-CCS	26.3	3.7	1.4	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	0.0	0
0370ER-DQ2-CCS	6.3	5.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
0380ER-DQ2-CCS	95.6	93.7	3.4	0.0	0.0	0.0	0.0	4.4	3.3	0.0	0.0	0.0	0.0	18.8	1.0	0.0	1
0390ER-DQ2-CCS	17.5	25.3	0.7	0.0	0.0	0.0	0.4	0.4	1.8	0.0	0.0	0.0	0.0	2.4	0.0	8.8	0
0400ER-DQ2-CCS	0.0	91.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	83.3	0
0410ER-DQ2-CCS	27.5	39.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	23.1	0.0	21.1	1
0420ER-DQ2-CCS	100.0	81.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	14.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	75.0	4.8	0.0	2
0440ER-DQ2-CCS	60.9	90.0	1.9	0.0	0.0	0.0	3.6	6.9	5.1	0.0	0.0	0.0	0.0	52.3	0.0	0.0	3
0460ER-DQ2-CCS	80.0	80.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	80.0	0.0	0.0	1
0470ER-DQ2-CCS	89.2	86.1	3.3	0.0	0.0	0.0	3.1	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	18.9	0.0	0.0	1
0480ER-DQ2-CCS	87.5	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	75.0	0.0	0.0	2
0510ER-DQ2-CCS	26.7	54.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	2.9	0.0	0.0	0.0	0.0	1.7	0.9	0.0	0
0520ER-DQ2-CCS	2.5	90.2	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	2.6	0.0	3.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
0540ER-DQ2-CCS	20.6	24.3	0.0	0.0	0.0	0.0	2.2	2.0	0.0	0.0	1.0	15.5	0.0	16.8	0.0	40.8	2
0550ER-DQ2-CCS	97.5	98.4	14.4	0.0	0.0	0.0	1.8	2.7	0.0	0.0	7.6	0.0	0.0	89.3	0.0	0.0	3
0560ER-DQ2-CCS	94.1	94.1	0.0	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0	0.0	94.1	0.0	0.0	1
0570ER-DQ2-CCS	84.6	92.3	0.0	0.0	0.0	0.0	7.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	2
0590ER-DQ2-CCS	13.6	31.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.9	0.0	3.5	0.0	0.8	0.0	10.5	0.0	8.4	1
0600ER-DQ2-CCS	3.8	26.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2	0.0	2.6	0.8	13.1	0.0	0.0	0.0	0.8	1
0610ER-DQ2-PACS	88.1	66.6	20.7	0.0	0.0	0.0	0.2	3.1	2.0	9.9	1.8	0.8	1.5	81.4	1.2	5.6	3
0620ER-DQ2-TPAPCS	95.6	74.8	25.9	0.0	0.0	0.0	0.5	3.2	1.5	40.0	2.8	2.3	0.4	95.5	0.8	0.0	3
0630ER-DQ2-PPCS	86.0	84.0	6.0	0.1	0.0	0.0	1.1	1.8	0.9	3.4	0.2	4.4	0.5	62.5	0.5	0.3	2
0640ER-DQ2-PCC	93.3	53.3	27.3	0.5	0.0	0.0	1.5	5.4	5.9	36.7	2.0	54.1	0.3	98.7	0.7	0.0	6
2300ER-DQ2-CCI	5.1	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
2301ER-DQ2-CCI	3.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
2340ER-DQ2-CCI	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
2360ER-DQ2-CCI	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	57.1	0
2370ER-DQ2-CCI	26.9	29.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.9	0.0	0.0	1
2380ER-DQ2-CCI	46.5	32.0	6.2	0.0	0.0	0.0	9.1	1.4	2.8	0.0	0.0	0.0	0.0	31.5	0.0	20.0	3
2390ER-DQ2-CCI	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	0.0	5.3	0
2400ER-DQ2-CCI	53.7	53.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.5	10.8	0.0	0.0	0.0	14.9	3.0	41.8	2
2420ER-DQ2-CCI	52.8	47.1	10.6	0.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	4.3	0.0	0.0	0.0	32.1	0.0	40.0	2
2430ER-DQ2-CCI	55.0	78.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.7	0.0	0.0	2
2440ER-DQ2-CCI	48.6	63.4	9.2	0.0	0.0	0.0	0.0	2.4	4.0	0.0	0.0	0.0	0.7	42.6	0.8	0.0	2
2460ER-DQ2-CCI	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0
2470ER-DQ2-CCI	27.4	40.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	2.4	10.2	1
2490ER-DQ2-CCI	67.3	50.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.4	2.1	0.0	2.6	0.0	0.0	0.0	5.8	0.0	21.8	1
2500ER-DQ2-CCI	13.3	28.6	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2	0
2530ER-DQ2-CCI	78.6	92.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	0.0	0.0	1
2540ER-DQ2-CCI	78.3	100.0	0.0	6.7	0.0	0.0	0.0	4.3	0.0	0.0	0.0	43.5	4.3	39.1	0.0	0.0	3
2550ER-DQ2-CCI	14.3	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	7.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2
2700ER-DQ2-PACI	84.8	51.7	9.3	0.1	0.0	0.0	0.6	2.5	0.5	13.9	0.8	11.4	0.0	78.6	0.5	0.6	4

Legenda

<1%

1%-5%

5%-10%

=>10%

Metodologia adottata per calcolare i valori di fondo naturale e nuovi valori soglia

La metodologia adottata per la stima dei valori di fondo naturale (NBL) nei corpi idrici sotterranei dell'Emilia-Romagna è avvenuta applicando i seguenti metodi statistici globali indicati nei risultati del progetto BRIDGE, finanziato dalla EU e concluso nel 2007:

- **Separazione delle componenti (SC).** Il metodo si fonda sull'ipotesi che la concentrazione di una specie chimica in acqua sia esprimibile come somma di componenti di origine naturale ed antropica, laddove quest'ultima sia presente. Si assume che la componente naturale sia interpretabile mediante una distribuzione Log-Normale, mentre la componente antropogenica sia associata ad una distribuzione Normale. Il valore di NBL viene assunto pari al 90° percentile (NBL90) della distribuzione Log-Normale calibrata.
- **Pre-selezione (PS).** Si tratta di una procedura semplificata che prevede la selezione di campioni per i quali sia identificabile una trascurabile influenza antropica. Ai fini dell'applicazione negli acquiferi profondi dell'Emilia-Romagna, sono stati esclusi dal calcolo i campioni con concentrazioni di nitrati >10 mg/L al fine di escludere dalle elaborazioni le situazioni che si ritengono compromesse da input di origine antropica. Mentre altri parametri, come ad esempio cloruri e ione ammonio, non sono stati considerati come parametri di esclusione negli acquiferi confinati e profondi, in quanto sempre presenti naturalmente lo ione ammonio, mentre i cloruri in diversi casi per la presenza di acque fossili. A seguito di tali operazioni di pre-selezione, per ciascun punto di monitoraggio è stata valutata la mediana delle serie temporali formate dai campioni non influenzati antropicamente. Il 90° percentile della distribuzione delle mediane così ottenute identifica l'NBL90.

Il valore soglia (TV), uno per ciascuna specie chimica indagata per ciascun corpo idrico sotterraneo che va a sostituire il relativo valore indicato dal D. Lgs. 30/09, viene stimato confrontando l'NBL, calcolato con le metodiche sopra descritte, con lo standard di riferimento (REF) definito dalla normativa stessa. Vengono individuati i seguenti casi:

- 1) se $NBL < REF$ allora $TV = (REF + NBL)/2$
- 2) se $NBL > REF$ allora $TV = NBL$.

Le metodologie di SC e PS sono state applicate a diversi corpi idrici confinati di pianura dell'Emilia-Romagna, in particolare quelli caratterizzati da ampia estensione areale e significativo numero di punti di monitoraggio. Maggiori approfondimenti sono disponibili (Regione Emilia-Romagna (2015a).

Criteri per individuare i corpi idrici sui quali applicare le metodologie statistiche globali

L'applicazione della metodologia statistica di Separazione delle Componenti (SC) presuppone, come già visto, una buona conoscenza e consistenza delle informazioni ambientali dei corpi idrici sui quali applicare la metodologia. Al contrario, la metodologia non può essere applicata ai corpi idrici per i quali le informazioni ambientali risultano limitate. La metodologia statistica di Pre-selezione, pur essendo meno robusta come metodica, per il fatto che prevede di individuare dati/stazioni da escludere dall'elaborazione, può essere applicata anche ai corpi idrici dei quali si dispone di poche informazioni, anche se va precisato che per ottenere risultati significativi occorre disporre di un numero minimo di dati.

Il numero di informazioni disponibili per ciascun corpo idrico dipende dal numero di stazioni di monitoraggio ad esso associate univocamente e dalla frequenza di monitoraggio. Come già detto, la densità delle stazioni di monitoraggio per unità di superficie e la frequenza di monitoraggio sono in generale funzione diretta della vulnerabilità intrinseca dei corpi idrici e dall'entità delle pressioni antropiche che insistono sui corpi idrici medesimi. In Tabella LXXI sono riportate le estensioni areali dei corpi idrici confinati superiori e confinati inferiori molto estesi realmente, e in Figura 126 sono cartografati. I primi hanno un grado maggiore di vulnerabilità intrinseca, in particolare le conoidi alluvionali (porzioni libere e confinate), e maggiori pressioni antropiche e relativi impatti rispetto i corpi idrici confinati inferiori. Gli impatti sono evidenziati dalla presenza di nitrati quando assume un valore >5% in Tabella LXX. Ne consegue che, pur essendo la densità delle stazioni di monitoraggio più elevata nelle conoidi rispetto le pianure alluvionali, queste ultime, sia superiori che inferiori, risultano avere un numero più elevato di informazioni in quanto presentano una elevata estensione areale, che in percentuale, rispetto l'intera superficie di pianura, raggiunge il valore massimo del 26% tra i confinati superiori (Pianura Alluvionale Appenninica) e l'80% tra i confinati inferiori (Pianura Alluvionale).

La metodologia SC è stata applicata prevalentemente ai corpi idrici di Pianura Alluvionale, che risultano essere molto estesi arealmente e dispongono di molte informazioni, mentre ai corpi idrici di Conoide Alluvionale, che sono poco estesi arealmente, è stata applicata la sola metodologia di PS. Le specie chimiche per le quali si è proceduto all'individuazione dei valori di fondo naturale e relativi valori soglia sono quelle indicate come critiche per il buono stato chimico.

Tabella LXXI. Corpi idrici di pianura molto estesi arealmente con indicate le sostanze critiche per il buono stato chimico

Codice Idrico	Nome Corpo Idrico	Superficie (km ²)	Superficie rispetto il totale del medesimo layer (%)	Criticità per il buono stato chimico (Tabella LXX)
0620ER-DQ2-TPAPCS	Transizione Pianura Appenninica-Padana - confinato superiore	1332.7	11.9	Ione Ammonio, Boro, Arsenico
0630ER-DQ2-PPCS	Pianura Alluvionale Padana - confinato superiore	1995.8	17.9	Ione Ammonio, Arsenico
0640ER-DQ2-PCC	Pianura Alluvionale Costiera - confinato	1676.8	15.0	Ione Ammonio, Cloruri, Boro, Arsenico, Zinco, Piombo
0610ER-DQ2-PACS	Pianura Alluvionale Appenninica - confinato superiore	2928.3	26.2	Ione Ammonio, Arsenico, Boro
2700ER-DQ2-PACI	Pianura Alluvionale - confinato inferiore	6934.4	80.3	Ione Ammonio, Boro, Cloruri, Arsenico

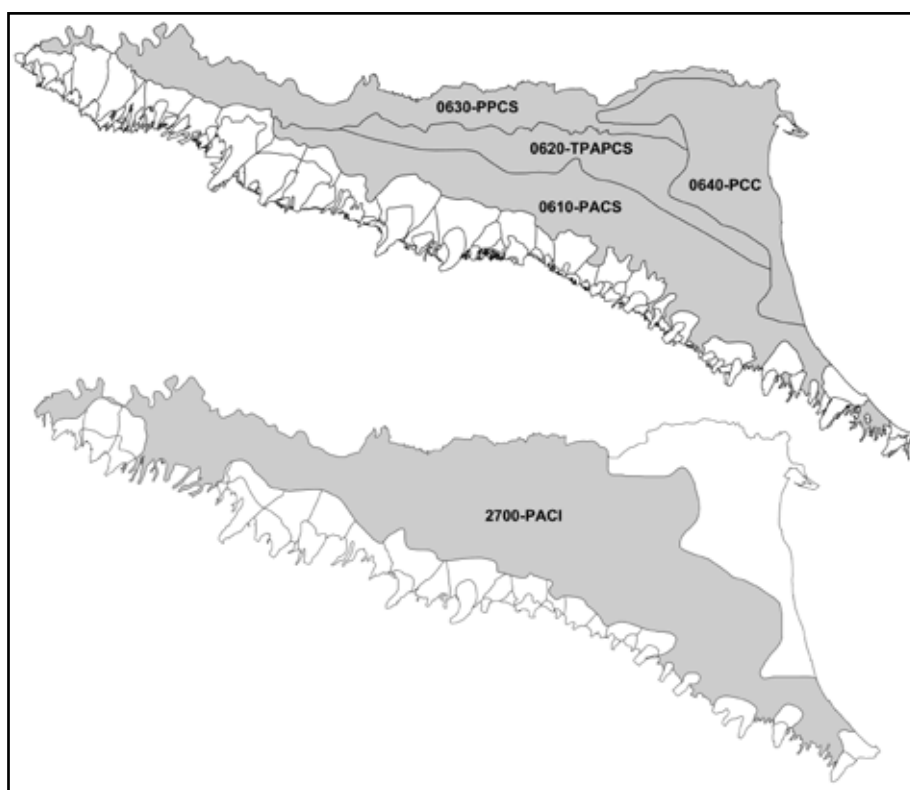


Figura 126. Cartografia dei corpi idrici sotterranei di pianura molto estesi arealmente (In alto layer confinati superiori, in basso layer confinati inferiori)

C17.4 Principali risultati ottenuti

Applicazione metodologica preliminare

Sono state applicate le metodiche di Separazione delle Componenti (SC) e Pre-selezione (PS) a diversi corpi idrici, in particolare quelli di ampia estensione areale, aventi un numero consistente di misure disponibili, al fine di verificare le eventuali differenze dei risultati ottenuti. E' emerso che i valori di NBL_{90} , stimati mediante SC e PS per As, B e ione ammonio (NH_4) risultano essere confrontabili tra le due metodiche in diversi corpi idrici, ad eccezione dell'As nel corpo idrico 0610-PACS, dove SC e PS forniscono risultati discordanti. Le stime ottenute per As sono in contrasto con le informazioni idrogeochimiche disponibili che indicano la presenza di concentrazioni elevate di As di origine naturale nel corpo idrico confinato superiore 0610-PACS.

Le Figure 7 e 8 riportano i risultati, per NH_4 e per As, dell'applicazione della metodologia di SC a tre dei corpi idrici analizzati di ampia estensione areale, evidenziando la distribuzione di frequenza osservata (f_{obs}) per i dati disponibili e la distinzione tra componenti naturale (f_{nat}) e antropogenica (f_{inf}). La distribuzione Log-Normale (indicativa di valori di origine naturale) calibrata per As raggiunge il valore di picco in corrispondenza di basse concentrazioni (inferiori a 5 ng/L), mentre alla distribuzione Normale (valori relativi a influenze antropogeniche) è associata una elevata varianza. I valori di frequenza empirica più elevati riscontrati nella distribuzione dell' NH_4 nei corpi idrici 0610-PACS e 0630-PPCS sono ben interpretati da una distribuzione Log-Normale. La lunga coda che caratterizza f_{nat} di NH_4 nel corpo idrico 2700-PACI dà luogo ad un elevato valore di NBL_{90} (Regione Emilia-Romagna, 2015a; Molinari *et al.*, 2012).

I principali risultati ottenuti dall'applicazione metodologica preliminare delle metodologie statistiche globali per ione ammonio, boro e arsenico, risultano:

- i valori di fondo naturale per lo ione ammonio e per il boro sono consistenti con le caratteristiche idrogeologiche e idrogeochimiche del sistema considerato, in accordo con il modello concettuale;
- i valori di fondo naturale dell'arsenico non sono invece consistenti con i dati sperimentali, in particolare in alcuni corpi idrici molto estesi arealmente, che indicano valori più bassi rispetto le concentrazioni naturali di arsenico note in falda. Ciò può essere determinato dal fatto che il metodo statistico non descrive dinamiche geochimiche complesse in cui viene coinvolto l'elemento. Una caratterizzazione più robusta dello stato dei corpi idrici sotterranei richiede la comprensione e la modellazione quantitativa dei processi chimico-fisici che governano le evoluzioni spazio-temporali (idrogeochimiche) della specie chimica analizzata;
- le metodologie di SC e PS non prevedono l'individuazione di distribuzioni spaziali di NBL. Il calcolo di tali distribuzioni potrebbe contribuire ad una classificazione dello stato chimico dei corpi idrici, in particolare quelli molto estesi realmente, consistente con le dinamiche locali del sistema rispetto all'utilizzo di un valore unico, volto esclusivamente alla rappresentazione del comportamento mediano dell'intero corpo idrico.

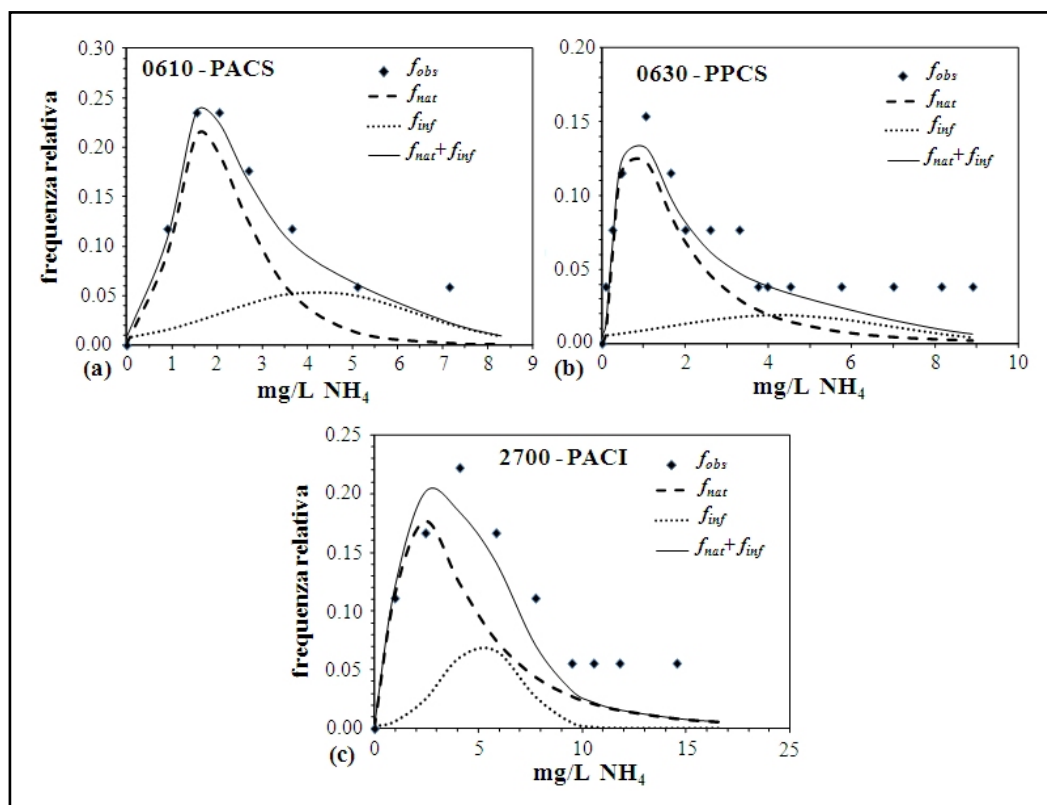


Figura 127. Risultati da SC per NH_4 in (a) 0610-PACS, (b) 0630-PPCS, (c) 2700-PACI

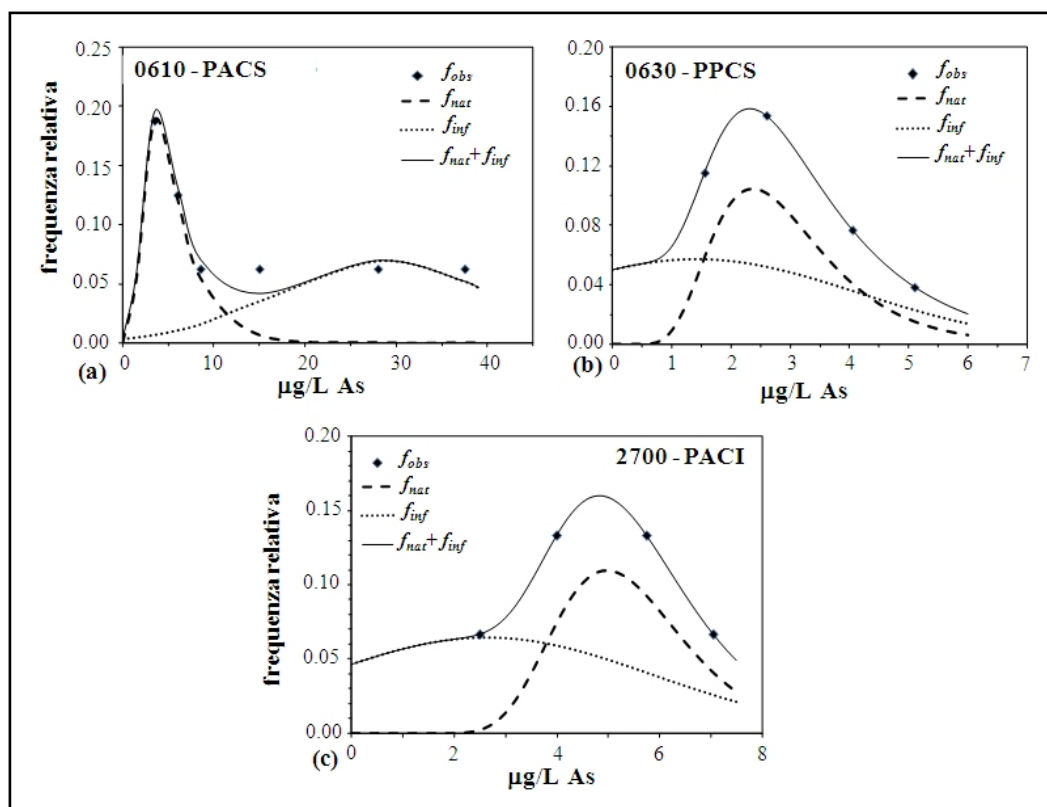


Figura 128. Risultati da SC per As in (a) 0610-PACS, (b) 0630-PPCS, (c) 2700-PACI

Approfondimenti dei processi geochimici che coinvolgono l'arsenico

Per verificare i processi di mobilità dell'As in falda sono stati studiati i meccanismi di rilascio dell'elemento mediante prove sperimentali a scala di laboratorio in cui campioni di terreno, caratterizzati da elevate concentrazioni naturali di As, sono stati sottoposti a variazioni controllate delle condizioni redox. L'obiettivo di tale approfondimento è l'analisi dell'influenza di tali variazioni sul rilascio di As dalla matrice solida e la comprensione del legame tra tali flussi di massa e le concentrazioni rilevate in campo. I campioni di terreno utilizzati per le sperimentazioni sono stati prelevati da tre sondaggi localizzati nella pianura bolognese (Comuni di Bentivoglio e Minerbio), dove alcune stazioni di monitoraggio delle acque sotterranee evidenziano elevate concentrazioni di As. Le carote sono state campionate a varie profondità e sottoposte a caratterizzazione di laboratorio, evidenziando significative concentrazioni di As nella carota Bentivoglio alle profondità di 48.25 m e 74.50 m (Figura 129).

Gli approfondimenti effettuati per la definizione dei valori di fondo naturale di arsenico sono stati fatti attraverso analisi sperimentali di simulazione di rilascio di arsenico in acqua da parte della matrice solida, campionata in corrispondenza degli acquiferi e sottoposta a variazioni redox in ambiente controllato, analisi sequenziali selettive sulla matrice solida e successiva modellazione geochimica (PHREEQC) dei risultati, da cui è risultato quanto segue:

- l'arsenico risulta significativamente associato alle frazioni di Fe e Mn sia a bassa cristallinità sia cristalline che rappresentano, complessivamente, circa l'80% dell'arsenico totale contenuto nella matrice solida. Ne consegue che elevate concentrazioni di As in acqua devono attendersi quando le fasi a bassa cristallinità sono soggette a dissoluzione;
- le dinamiche dell'arsenico appaiono governate in misura maggiore dai minerali a base di Fe, anche se il ruolo degli ossidi di Mn potrebbe essere significativo in presenza di lunghi tempi di interazione tra acqua e matrice solida in ambienti fortemente riducenti;
- l'arsenico viene rilasciato inizialmente dalla superficie esterna degli ossidi-idrossidi di Fe, con elevate velocità quando le condizioni redox cambiano rapidamente, e presenta elevate concentrazioni in acqua quando la presenza di persistenti condizioni riducenti innescano la dissoluzione della struttura cristallina dei minerali che contengono questo elemento;
- le dinamiche del ferro durante i rapidi cambiamenti delle condizioni redox seguono la stessa opposta velocità di reazione;
- la presenza di sostanza organica influenza fortemente le condizioni redox e di pH che influenzano la speciazione e la mobilità dell'arsenico.

Approfondimenti della metodica adottata e relativi risultati sono disponibili consultando la documentazione disponibile (Regione Emilia-Romagna, 2015b; Molinari *et al.*, 2013, 2014, 2015).

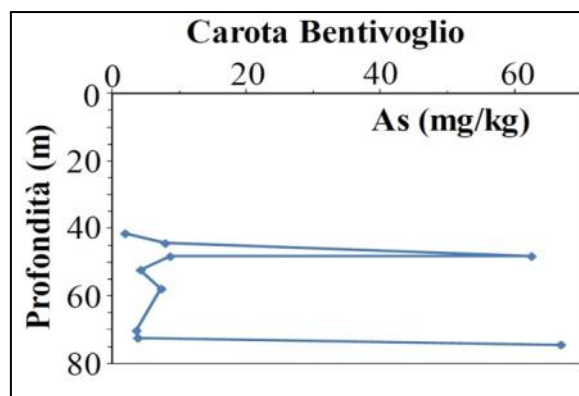


Figura 129. Concentrazioni di arsenico rilevate nella matrice solida alle diverse profondità della carota di Bentivoglio

Variazione dei valori di fondo naturale nel corpo idrico sotterraneo

Le metodologie adottate forniscono un valore unico di NBL per ciascun corpo idrico esaminato, indipendentemente dalla dimensione del corpo idrico stesso, che pur rappresentando il comportamento mediano del sistema, non sono in grado di descrivere le variazioni spaziali a scala locale che una specie chimica può presentare nel sistema. La valutazione di tali variazioni di NBL è tanto più importante tanto maggiore è la dimensione del corpo idrico. Infatti, l'attribuzione di un unico valore di fondo naturale all'intero corpo idrico potrebbe comportare l'attribuzione di un valore di fondo sovrastimato in aree in cui un dato elemento è presente in concentrazioni naturali molto basse. Al contrario, si potrebbe giungere a sottostime di NBL in zone in cui sono presenti elevate concentrazioni naturali. Ciò può portare ad erranee valutazioni in fase di classificazione dello stato chimico. Con l'aumentare dell'estensione areale dei corpi idrici aumentano le probabilità di avere un'elevata variabilità spaziale dei valori di fondo naturale per i diversi parametri chimici.

La distribuzione areale dei valori di fondo è stata effettuata nei corpi idrici molto estesi arealmente (Tabella LXXI, Figura 126), applicando le metodologie di Pre-selezione alle serie storiche di ciascun punto di monitoraggio. In Tabella LXXII si riportano i valori di fondo naturale per ione ammonio e arsenico nel corpo idrico di Pianura Alluvionale Appenninica - confinato superiore (0610-PACS) dove risulta evidente nelle diverse stazioni di monitoraggio l'estrema variabilità delle concentrazioni.

Con i valori di fondo così calcolati è stato possibile, in prima approssimazione, effettuare una spazializzazione degli stessi ottenendo una distribuzione areale dei valori di fondo all'interno del corpo idrico. Nelle Figure 10 e 11 sono rappresentate le distribuzioni areali rispettivamente di ione ammonio e arsenico nel corpo idrico 0610-PACS.

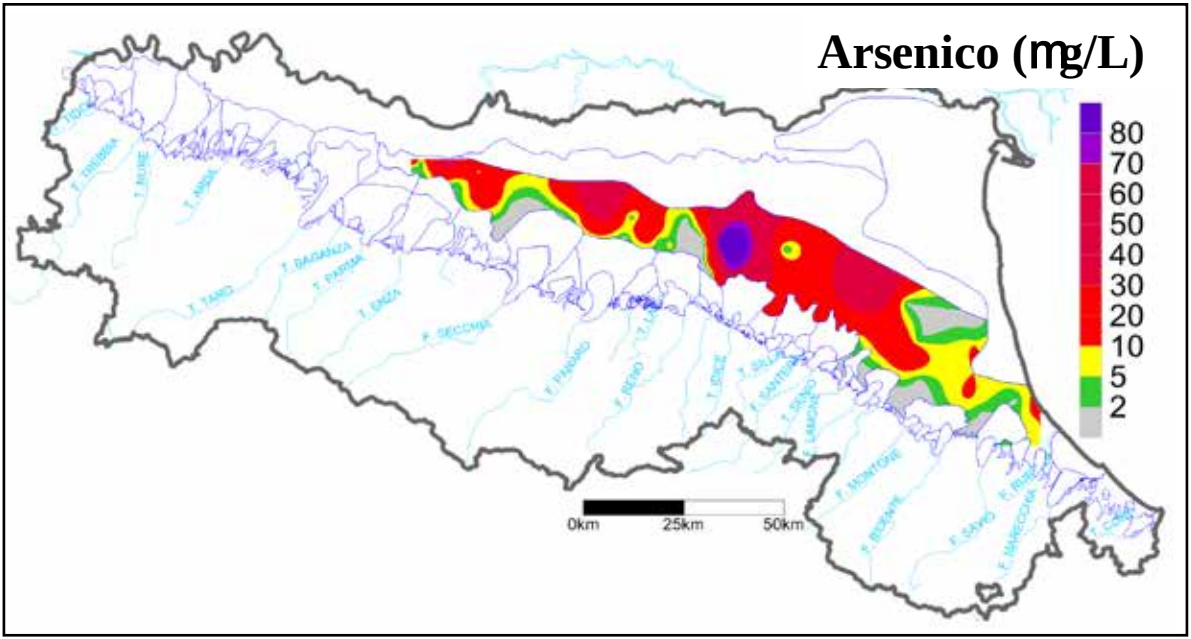
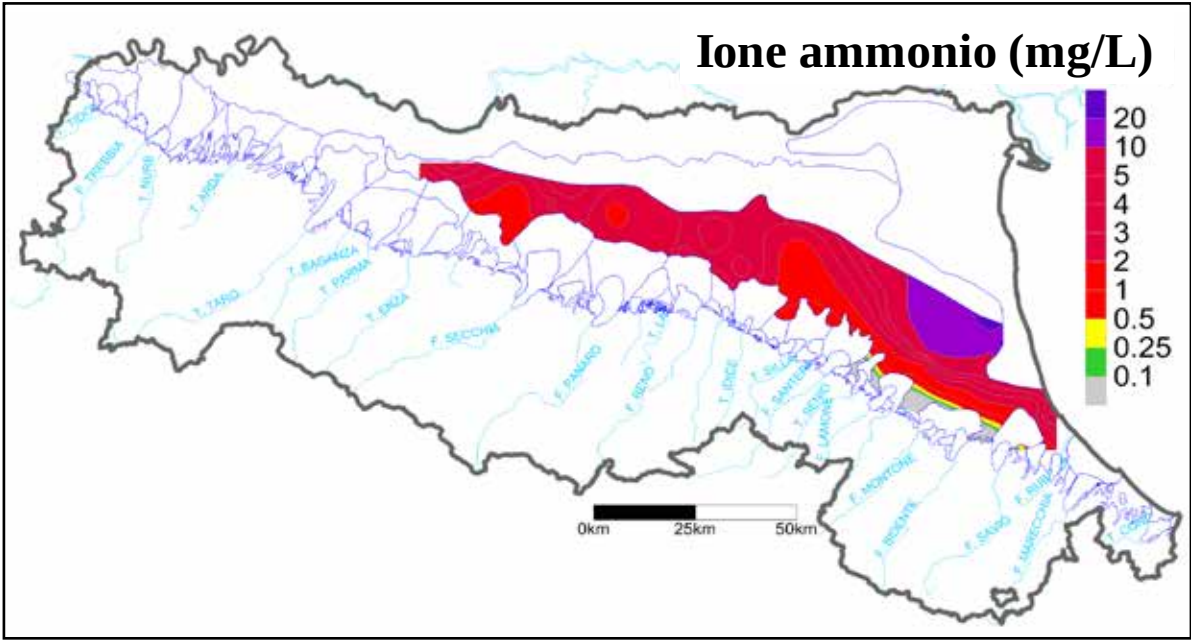
In genere le distribuzioni spaziali dei parametri chimici di origine naturale non sono le medesime nello stesso corpo idrico, pertanto la suddivisione del corpo idrico in corpi idrici di minori dimensioni, al fine di ridurre la variabilità spaziale dei valori di fondo naturale, non risulta risolutivo, in quanto la distribuzione di diversi parametri chimici fornirebbe diverse modalità di suddivisione areale del corpo idrico. Ad esempio, una suddivisione ulteriore del corpo idrico 0610-PACS basata su classi di concentrazione della distribuzione areale dello ione ammonio non sarebbe coerente con la distribuzione areale dell'arsenico.

Disporre dei valori puntuali di fondo naturale o di una distribuzione areale permette di definire correttamente lo stato chimico della stazione di monitoraggio rappresentativa di una porzione di corpo idrico, attraverso il confronto delle concentrazioni rilevate durante il monitoraggio con il valore di fondo calcolato per la stessa.

Tabella LXXII. Valori di fondo naturale di ione ammonio e arsenico per stazione di monitoraggio del corpo idrico 0610-PACS.

Codice stazione	NBL ₉₀ (PS)	
	NH ₄ [mg/L]	As [mg/L]
BO23-01	3.760	120.4
BO25-03	3.479	7.7
BO26-00	4.680	75.4
BO28-00	2.588	1.0
BO76-01	0.970	1.0
BO81-00	1.976	1.9
BOB3-00	2.820	12.5
BOC5-00	2.328	1.0
BOC8-00	2.023	1.5
BOD8-00	2.840	25.0
BOD9-00	2.200	23.2
BOE5-00	2.373	1.0
BOE7-00	4.668	7.0
BOF2-00	3.056	2.0
FC07-01	1.694	9.3
FC15-02	3.850	18.0
FC17-01	3.340	7.2
FC19-01	1.400	1.0
FC55-00	0.900	2.0
FC81-03	7.967	15.1
MO10-01	4.820	9.0
MO12-01	1.548	70.7
MO14-00	3.295	4.9
MO15-01	3.007	8.2
MO35-01	3.200	

Codice stazione	NBL ₉₀ (PS)	
	NH ₄ [mg/L]	As [mg/L]
MO35-03	2.651	3.7
MO37-02	4.865	16.2
PR29-01	2.040	21.4
PR35-01	1.090	4.6
RA02-02	5.660	62.2
RA08-00	2.936	25.2
RA17-01	1.593	5.0
RA20-02	2.691	6.7
RA34-02	18.230	4.0
RA39-01	2.235	12.0
RA42-01	20.835	1.0
RA58-02	14.084	1.8
RA65-01	10.190	10.9
RA70-01	2.120	1.6
RA74-00	0.828	4.0
RA76-03	3.995	22.8
RA80-01	15.620	2.5
RE04-00	5.788	51.5
RE06-00	3.735	2.0
RE17-02	2.824	2.0
RE17-03	3.136	9.0
RE19-01	1.819	28.0
RE29-02	1.575	3.0
RE30-02	1.245	8.0



Risultati ottenuti dalla prima individuazione dei valori di fondo naturale

L'applicazione delle metodologie statistiche globali (Separazione Componenti e Pre-selezione) ha permesso di individuare per diversi corpi idrici sotterranei i valori di fondo naturale per alcune sostanze che risultano presenti anche a concentrazioni elevate.

La disponibilità di dati pregressi di monitoraggio ha permesso, a seguito della riattribuzione delle stazioni di monitoraggio ai diversi corpi idrici, l'applicazione delle metodologie statistiche descritte.

Nei corpi idrici di limitate dimensioni areali è stata adottata in genere la metodologia di Pre-selezione giungendo ad un unico valore per parametro chimico per corpo idrico, come richiesto dalla normativa.

Nei corpi idrici molto estesi arealmente, dove la variabilità dei valori di fondo naturale è notevole, sono stati calcolati i valori di fondo naturale per singola stazione di monitoraggio e al corpo idrico è stato assegnato per

ciascun parametro il valore massimo riscontrato nelle diverse stazioni di monitoraggio. Ciò permette di descrivere il corpo idrico con il valore di fondo naturale massimo, ma in fase di classificazione le concentrazioni di ciascuna stazione di monitoraggio vengono confrontate con il proprio valore di fondo, ottenendo in questo modo una classe di stato chimico più significativa e statisticamente robusta rispetto al confronto con un unico valore di fondo dell'intero corpo idrico.

Questo approccio per punto permette una eventuale spazializzazione che se ritenuta significativa può fornire informazioni importanti anche in zone non monitorate del corpo idrico. Inoltre riesce a descrivere parametri la cui distribuzione e mobilità negli acquiferi è determinata da dinamiche geochemiche complesse, come è stato dimostrato per l'arsenico.

In Tabella LXXIII sono riportati i risultati ottenuti dall'applicazione delle metodologie statistiche globali e sono evidenziati i corpi idrici molto estesi arealmente per i quali si è proceduto alla individuazione di una distribuzione di NBL e il valore riportato in tabella rappresenta il massimo tra tutti i valori calcolati nel corpo idrico.

Per una valutazione dell'importanza di definire correttamente i valori di fondo naturale, si riporta la classificazione, nel periodo 2010-2013, dello stato chimico dei corpi idrici montani e confinati superiori di pianura senza considerare i valori di fondo naturale (Figura 132), mentre in Figura 133 si riporta la stessa elaborazione considerando i valori di fondo naturale. Risulta evidente che nella pianura i corpi idrici in stato scarso si riducono drasticamente evidenziando quelli sui quali devono essere indirizzate le misure di maggiore tutela o risanamento per la presenza di sostanze di origine antropica.

Tabella LXXIII. Valori di fondo naturale per le specie chimiche critiche di alcuni corpi idrici sotterranei di pianura. (Evidenziati in arancio i corpi idrici molto estesi arealmente).

Corpo idrico	Specie chimica	Valore soglia (D.Lgs. 30/09)	U.M.	Metodologia statistica	NBL
2370 2530ER-DQ2-CCI	Ione ammonio	0.5	mg/L	Pre-selezione	2.4
2380 2420 2440ER-DQ2-CCI	Arsenico	10	µg/L	Pre-selezione	7.68
2700ER-DQ2-PACI	Ione ammonio	0.5	mg/L	Separazione Componenti	30.362
	Boro	1000	µg/L		857
	Cloruri	250	mg/L		80
	Arsenico	10	µg/L		70
0540ER-DQ2-CCS	Ione ammonio	0.5	mg/L	Pre-selezione	2.2
0550ER-DQ2-CCS					
0560ER-DQ2-CCS	Ione ammonio	0.5	mg/L	Pre-selezione	1.6
0570ER-DQ2-CCS					
0590ER-DQ2-CCS	Ione ammonio	0.5	mg/L	Pre-selezione	1.1
0610ER-DQ2-PACS	Ione ammonio	0.5	mg/L	Separazione Componenti	20.835
	Arsenico	10	µg/L		120.4
	Boro	1000	µg/L		799
0620ER-DQ2-TPAPCS	Ione ammonio	0.5	mg/L	Pre-selezione	22.35
	Boro	1000	µg/L		1260
	Arsenico	10	µg/L		70.8
0630ER-DQ2-PPCS	Ione ammonio	0.5	mg/L	Separazione Componenti	14.406
	Arsenico	10	µg/L		49.8
0640ER-DQ2-PCC	Ione ammonio	0.5	mg/L	Pre-selezione	64.004
	Cloruri	250	mg/L		1476
	Boro	1000	µg/L		1224
	Arsenico	10	µg/L		170.4

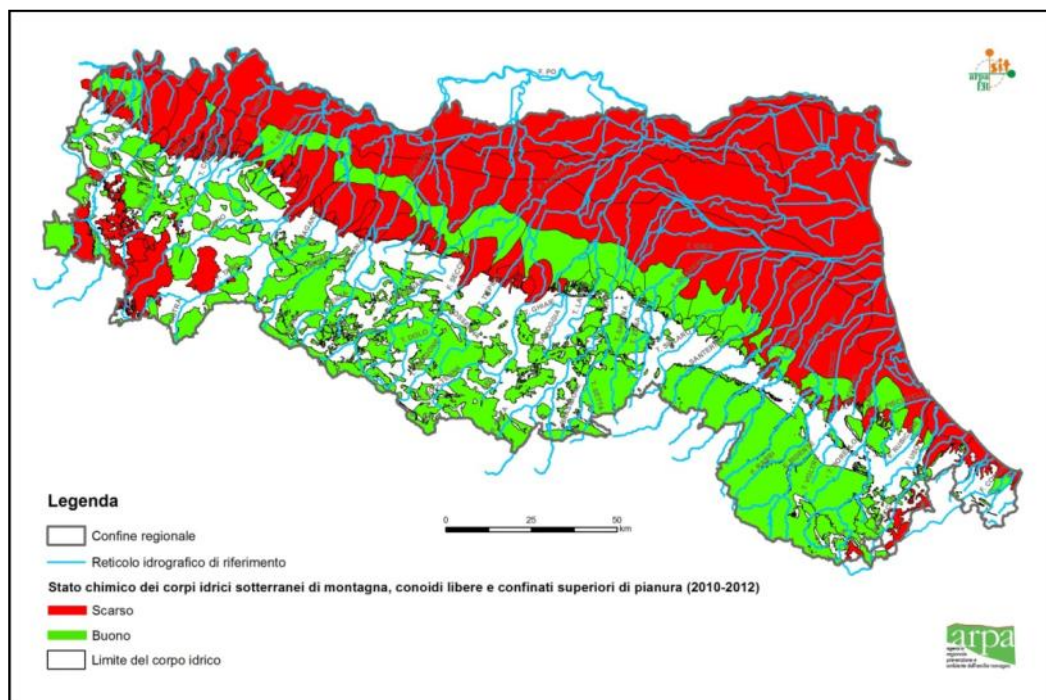


Figura 132. Stato chimico dei corpi idrici montani e confinati superiori di pianura senza considerare i valori di fondo naturale

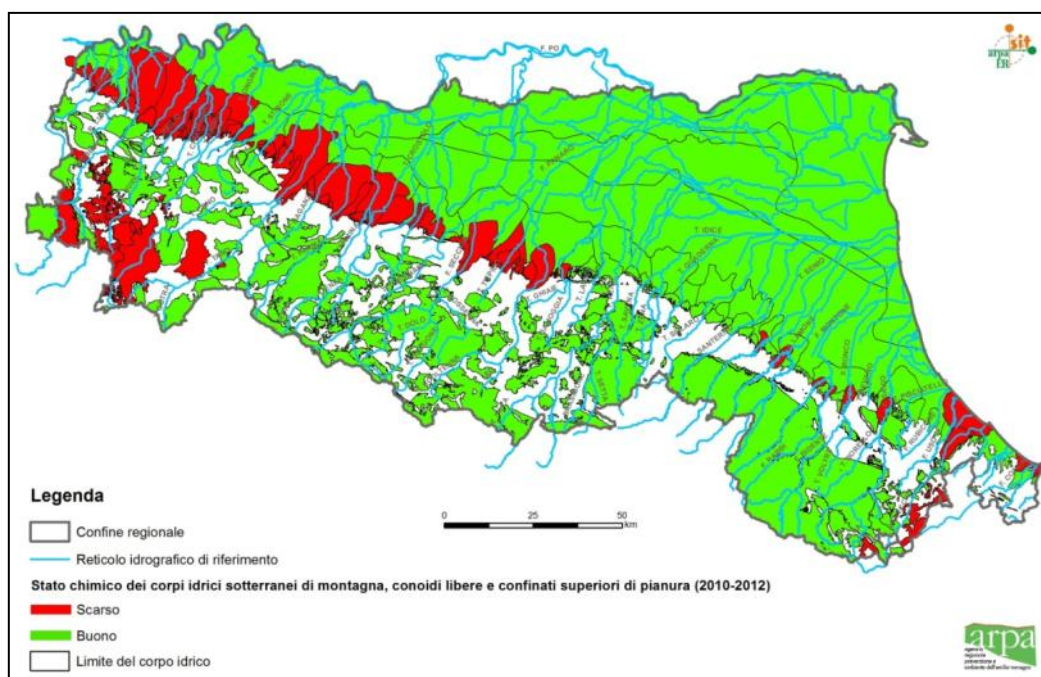


Figura 133. Stato chimico dei corpi idrici montani e confinati superiori di pianura considerando i valori di fondo naturale

C17.5 Criticità e limiti dello studio

Le attività svolte per la definizione dei valori di fondo naturale dei corpi idrici sotterranei di pianura dell'Emilia-Romagna hanno consentito di valutare l'applicabilità delle teorie statistiche di tipo globale alla determinazione degli NBLs e dei relativi valori soglia. I risultati ottenuti sono apparsi, in alcuni casi, congruenti con le caratteristiche idrogeologiche ed idrochimiche dei corpi idrici analizzati (ad esempio Ione Ammonio e Boro).

In altri casi, come ad esempio per l'arsenico, le stime di concentrazione di fondo naturale non sono risultate totalmente confrontabili con la situazione idrogeologica nota.

L'approfondimento sperimentale e la modellazione geochemica, necessari per una completa caratterizzazione geochemica dei processi di rilascio dell'arsenico, ha permesso di costruire un modello geochemico semplificato in grado di riprodurre le principali tendenze sperimentali di As, Fe, Mn e redox/pH osservate nel corso della prova sperimentale di rilascio.

E' stato pertanto dimostrato che le concentrazioni di arsenico riscontrate nelle acque sotterranee derivano da complesse relazioni geochemiche di origine naturale tra la matrice solida e l'acqua al variare delle condizioni redox. Un aspetto molto importante, e fino ad ora poco noto, che le analisi condotte hanno posto in evidenza, oltre al ruolo non secondario della sostanza organica in queste dinamiche geochemiche.

Si è osservato, inoltre, che l'applicabilità dei metodi statistici globali proposti è legata alla tipologia dei corpi idrici in esame, alla numerosità degli insiemi di valori di concentrazione disponibili per ciascuna specie chimica considerata e all'estensione dei corpi idrici.

In particolare, la richiesta normativa di stabilire un valore di NBL unico per ciascun corpo idrico risulta non considerare la possibilità che all'interno di tale corpo idrico le concentrazioni della specie chimica in esame possano essere soggette a variazioni. Questa considerazione riguarda principalmente i corpi idrici arealmente molto estesi e si traduce in locali sovrastime o sottostime del reale valore di fondo naturale.

Il calcolo di valori di fondo naturali locali, ottenuti dall'applicazione delle metodologie analizzate su insiemi di valori di concentrazione costituiti dalle serie storiche di ciascuna stazione di monitoraggio e la successiva interpolazione di tali valori, potrebbe consentire di ottenere distribuzioni spaziali di valori di fondo maggiormente adatte a descrivere la situazione reale da utilizzare per la classificazione dello stato chimico.

Ringraziamenti

Alberto Guadagnini, Antonio Molinari e Laura Guadagnini del Politecnico di Milano per il supporto scientifico e lo svolgimento delle attività sperimentali e di modellazione geochemica;

Rosanna Bissoli, Addolorata Palumbo e Immacolata Pellegrino della Regione Emilia-Romagna per avere sostenuto e cofinanziato la ricerca;

Laura Billi e Diego Tamoni di Arpae Emilia-Romagna per le attività analitiche;

Paolo Severi e Nazaria Marchi della Regione Emilia-Romagna per il supporto durante le attività di campionamento delle carote di sedimento.

C18. STUDIO PER LA VALUTAZIONE DELLA COMPATIBILITÀ GEOLOGICA DEI VALORI DI CROMO E NICHEL RISCONTRATI NEL SOTTOSUOLO DI UN'AREA EX INDUSTRIALE IN COMUNE DI GENOVA

E. Scotti (Arpa Liguria)

C18.1 Obiettivi del lavoro

Nell'ambito della progettazione di un intervento edilizio in una tipica area post-industriale del ponente genovese, e segnatamente di un ex-fonderia, gli studi geologici⁷⁵ condotti allo scopo di approfondire le caratteristiche idrogeomorfologiche dei luoghi, di ricostruire il modello geologico dell'areale e, in funzione di diverse proposte progettuali, di valutare le problematiche geologico-tecnicoconnesse con l'esecuzione delle opere proposte, avevano evidenziato il superamento delle concentrazioni sogliadi contaminazione (CSC) di cui al D.Lgs. 152/2006 per i parametri cromo e nichel.

Il caso è stato ritenuto idoneo all'applicazione dei principi di cui alle "Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale di alcuni metalli e semimetalli nei suoli della Liguria" di cui alla DGR 1423/2013 (Aggiornamento degli indirizzi operativi per la gestione delle terre e rocce di scavo ai sensi del D.M. n. 161/2012 e del D.L. 69/2013 convertito in L. 9.8.2013 n. 98). Le suddette linee guida hanno inteso colmare l'oggettiva lacuna tecnico-normativa relativa agli interventi di piccola e media entità, in particolare privati, per i quali è ragionevole ritenere che il singolo proponente non sia tenuto alla determinazione di un '*fondo naturale*' strettamente inteso, ma piuttosto alla documentazione della '*compatibilità geologica*' dei valori rilevati nel sito rispetto alle condizioni geologiche presenti nel contesto territoriale di appartenenza. Il livello di complessità degli studi necessari a tali accertamenti può essere sensibilmente semplificato, anche a motivo del fatto che, in questi casi, l'esito degli studi non è di per sé finalizzato alla definizione di un nuovo valore normativo a tutti gli effetti di legge, sostitutivo delle CSC, ma a documentare l'esistenza di una situazione geologica del territorio all'interno del quale ricade il sito di interesse in grado di giustificare la presenza di valori superiori alle CSC di riferimento.

Tale approccio, dichiaratamente qualitativo o semi-quantitativo, si ritiene indispensabile per tutti i piccoli interventi, condotti da soggetti privi di significative capacità organizzative, tecnico-realizzative e finanziarie, che altrimenti sarebbero condotti ad una gestione come rifiuto di qualsiasi prodotto di escavazione, anche per volumi minimi, oppure risulterebbero soggetti ad improbabili obblighi di bonifica; in ogni caso eludendo gli obiettivi comunitari di riduzione della produzione di rifiuti.

C18.2 Contesto ambientale

Dalla carta geologica del substrato si evince che il substrato della zona ove sorge l'edificio delle ex Fonderie è ascrivibile alla formazione delle Brecce di Costa Cravara. Si tratta di brecce ofiolitiche a clasti di serpentiniti e più raramente dimetagabbri, con elementi eterometrici e mal classati, da sub-angolosi a arrotondati, di dimensioni variabili da qualche millimetro a diversi metri. Le plioceniche Argille di Ortovero

⁷⁵ "Studio dei valori di concentrazione di cromo e nichel del fondo naturale nel sottosuolo delle ex Fonderie di Moltedo in Via Moltedo di Pegli, a Genova", a cura di Studio Associato Bellini – Geologi per conto di Talea S.p.A.

sono presenti anche a Ovest del promontorio sommerso di brecce ofiolitiche, nell'ambito dello specchio acqueo occidentale del Porto Petroli e si insinuano all'interno, dove compaiono sia in destra sia in sinistra del T. Varenna.

In copertura alle brecce e alle Argille di Ortovero, si è impostata la sedimentazione quaternaria marina e fluviale, caratterizzata da una sequenza di sedimenti di granulometria mista, più grossolani in superficie e a ridosso della linea costiera, più fini verso mare, anche in questo caso per spessori crescenti con la profondità e la distanza dalla costa.

La stratigrafia media dei terreni sciolti nel sottosuolo del sito di studio comprende i seguenti livelli:

- Il livello più superficiale è costituito da materiali di riporto, con prevalenza di ghiaia eterometrica in matrice sabbiosa debolmente limosa, con clasti di lato fino a qualche centimetro, frammenti di laterizi in quantità variabile, malta e calcestruzzo. Lo strato più superficiale è in genere rappresentato dal sottofondo granulare della pavimentazione dell'antico edificio industriale. Questi materiali hanno uno spessore medio debolmente crescente da Nord verso Sud, compreso tra un valore di 2,50 m circa sull'allineamento di sondaggi parallelo alla Via Muledo di Pegli e più vicino a quest'ultima e 3,00-3,50 m;
- Una sequenza di sedimenti alluvionali, di origine sia marina che fluviale, costituita da livelli di ghiaie e sabbie tipicamente di colore verdolino e a composizione prevalentemente serpentinitica, in copertura a un livello più grossolano, con ciottoli e ghiaie, ancora di serpentiniti, in matrice di natura limosa. Come per i riporti, lo spessore complessivo dello strato alluvionale è crescente da monte a valle tra 5,0-6,0 m e 8,0-10,0 m, con prevalenza della componente ghiaiosa e sabbiosa nei livelli superficiali rispetto al sottostante strato sabbioso e ciottoloso. Le alluvioni crescono come spessori anche da Ovest verso Est e segnalano il progressivo approfondimento della deposizione marina, all'interno del Golfo di Sestri;
- Alla base del deposito alluvionale grossolano, soprattutto nel tratto orientale affacciato verso il Golfo di Sestri Ponente sono presenti alluvioni sabbioso-limose fini, di consistenza medio-bassa, per uno spessore medio di 3.00 m.

C18.3 Modello concettuale adottato

Lo studio raccoglie e illustra i dati analitici disponibili relativamente ai valori di concentrazione di Cromo e Nichel nei terreni sciolti del sottosuolo dell'edificio delle ex Fonderie di Muledo, nonché delle aree limitrofe ubicate, rispetto alle ex Fonderie, a monte, a Est e a Ovest.

L'esame dei dati analitici raccolti viene proposto confrontando le concentrazioni degli elementi a progetto, il Cromo e il Nichel appunto, in diversi punti di campionamento del medesimo contesto geologico. È stata infine analizzata la cartografia geolitologica più aggiornata, data dalla Carta Geologica d'Italia, Foglio Genova n. 213-230 – Progetto CARG e la cartografia geochemica della Regione Liguria.

Considerato il quadro stratigrafico del sito di interesse e la sua ubicazione geomorfologica, nell'ambito della piana costiera urbanizzata del ponente genovese, l'attenzione è stata focalizzata sulla determinazione dei metalli citati nei sedimenti di origine marina e fluviale che impegnano l'intero tratto e che ricoprono la piattaforma continentale. Tali sedimenti, come già descritto in precedenza, sono dati da una sequenza di ghiaie e sabbie, sabbie fini limose e ciottoli, tipicamente di colore verdolino e grigio-verde, le cui componenti litologiche prevalenti sono serpentiniti e metagabbri, a prescindere dal fatto che, nell'immediato retroterra della fascia costiera in esame, prevalgono, a substrato, i calcescisti della formazione dei Calcescisti della Val Branega.

A ridosso dei versanti retrostanti compaiono anche depositi di coltri naturali di origine eluviale e eluvio-colluviale che sono state, anch'esse, oggetto di campionamento nell'ambito delle indagini ambientali reperite per i siti ubicati morfologicamente a monte rispetto all'area in esame. Infine, il Nichel e il Cromo sono stati cercati nei riporti superficiali connessial tessuto urbanizzato, che ricoprono i terreni naturali sull'intera estensione degli areali investigati.

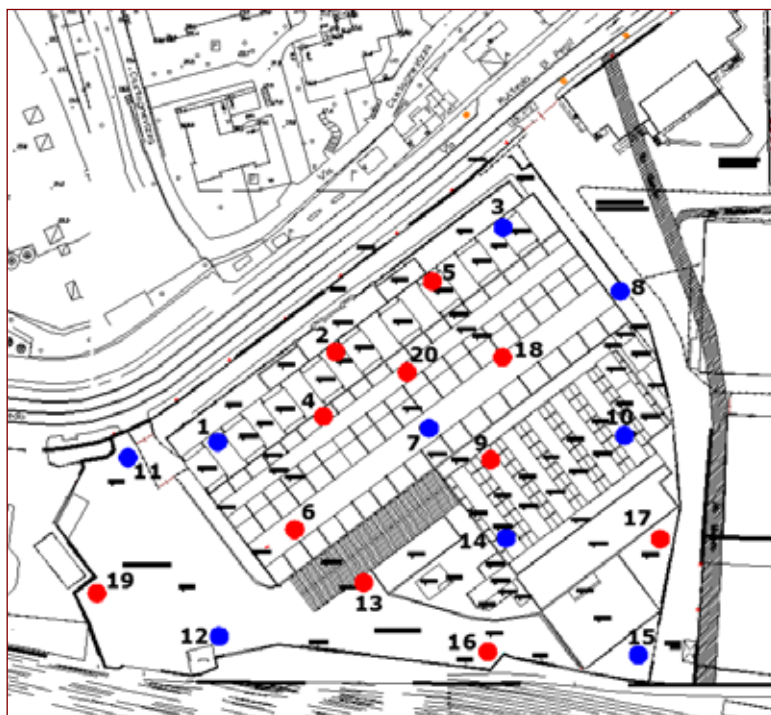


Figura 134. Ubicazione sondaggi nell'area ex Fonderie di Multedo

C18.4 Risultati e Gestione dei risultati

Il Cromo e il Nichel nel sottosuolo dell'edificio delle ex Fonderie

Per lo studio ambientale della zona delle ex Fonderie sono stati eseguiti, a partire dal 2011, numerosi campionamenti di terreni da svariati sondaggi ubicati sia all'interno, sia all'esterno del sedime delle ex Fonderie di Multedo.

Il range di variazione del valore di concentrazione del Nichel è compreso tra un minimo di 33 mg/kg e un massimo di 874 mg/kg. Sono stati eseguiti da due a tre campioni nei riporti, a profondità crescenti, dai quali si evidenziano che le concentrazioni minime sono sempre riferite al livello più superficiale, mentre le più alte si riscontrano oltre i 1,5-2,0 m di profondità. Anche per quanto riguarda il Cromo totale, la tendenza è la stessa. La concentrazione è minore nell'orizzonte più superficiale dei riporti e cresce in profondità. Il valore minimo di concentrazione è di 28 mg/kg, il massimo è di 1460 mg/kg. Nei sottostanti sedimenti alluvionali naturali i valori determinati sono mediamente superiori a quelli dei riporti. Il Nichel varia tra 232 e 631 mg/kg e il Cromo tra 216 e 1021 mg/kg. I valori sono tendenzialmente più omogenei di quelli rilevati nei riporti e sempre maggiori nell'orizzonte ghiaioso e sabbioso delle alluvioni. In particolare il Nichel all'interno delle alluvioni presenta concentrazioni decrescenti con la profondità, invece il Cromo è variabile sull'avverticale di ogni sondaggio, a volte crescente, a volte decrescente.

Il Cromo e il Nichel all'esterno dell'area delle ex Fonderie di Multedo

Sono stati realizzati (2011) tre sondaggi (SA, SB, SC) ubicati nelle aree pianeggianti a Est del sito di interesse, esterni all'area delle ex Fonderie e ad essa laterali.

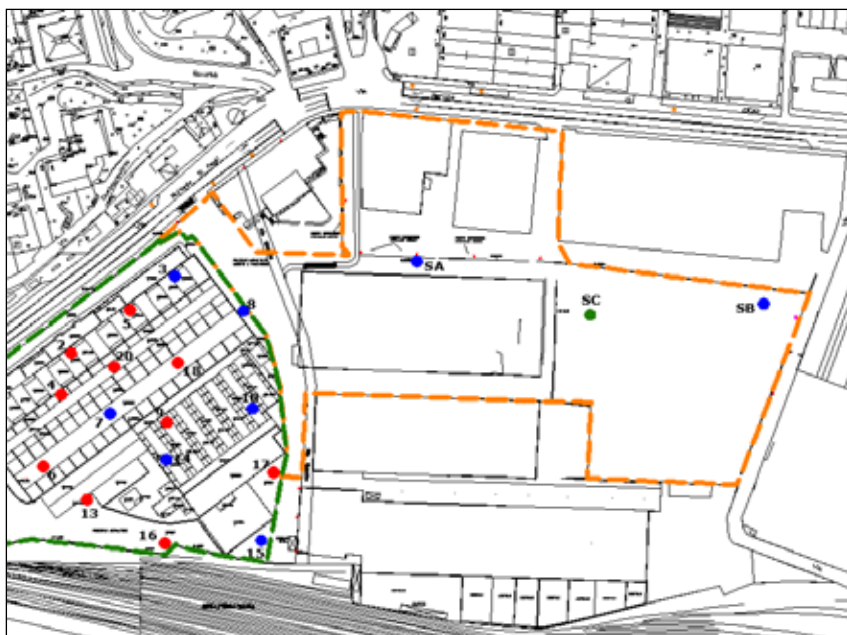


Figura 135. Ubicazione sondaggi a Est dell'edificio delle ex Fonderie

La stratigrafia dei terreni riscontrati è del tutto analoga a quella della zona ex Fonderie e risulta data da uno strato superficiale di terreni di riporto in copertura a depositi alluvionali di origine marina e fluviale nei quali la litologia prevalente, sia a livello di clasti, sia a livello di matrice fine, è data da serpentiniti. Il substrato è ancora di brecce ofiolitiche, mentre compare, alla base delle alluvioni più recenti, ghiaiose e sabbiose sopra descritte, la deposizione pliocenica di limi argillosi grigio - azzurri che si estende verso Est e si approfondisce in direzione mare.

I campioni sono stati prelevati nei riporti e nelle alluvioni ghiaiose e sabbiose a seconda delle profondità, come illustrato nella tabella che segue. I dati analitici confermano i valori riscontrati nell'area delle ex Fonderie. Infatti, il *range* delle concentrazioni del Nichel nei riporti è compreso tra 61,6 e 449,3 mg/kg; quello del Cromo totale è 214,2 – 1060,4 mg/kg. Nelle sottostanti alluvioni il Nichel varia tra un minimo di 261,1 mg/kg e un massimo di 667,2 mg/kg. Il Cromo è compreso tra un minimo di 370,9 mg/kg e un massimo di 1552,9 mg/kg. La variazione rispetto alla profondità per i due elementi appare casuale, e non s'individua un trend caratteristico.

Una successiva campagna di indagini geognostiche (2013) ha compreso la perforazione di altri tre sondaggi meccanici a rotazione a monte del sito in esame.

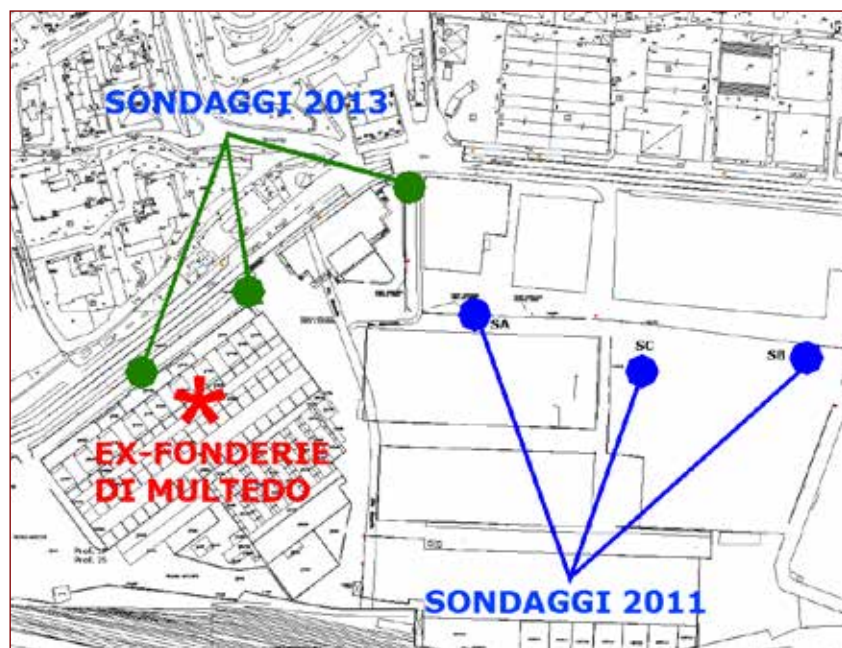


Figura 136. Ubicazione dei sondaggi nelle aree esterne

Si tratta ancora di sondaggi ubicati nel medesimo contesto geologico e geomorfologico del sito d'interesse, in quanto le stratigrafie rivelano la presenza, al di sotto ai riporti, dei sedimenti marini/fluviali di granulometria ghiaiosa e sabbiosa, tipici della fascia costiera descritta, e sempre di natura prevalentemente ofiolitica (serpentiniti e metagabbri). Il substrato è differenziato: il sondaggio più occidentale rivela la presenza delle brecce ofiolitiche, mentre i due sondaggi più a Est hanno rilevato la presenza di metacalcari e scisti quarzo-micacei appartenenti alla formazione dei Calcescisti della Val Branega.

Le concentrazioni di Nichel nei riporti qui analizzati variano tra 73,7 e 124 mg/kg, mentre il Cromo totale è compreso tra 102 e 178 mg/kg. Nei sottostanti sedimenti alluvionali i valori sono decisamente più alti: nel range 285-524 mg/kg per il Nichel e 407-695 mg/kg per il Cromo totale.

I valori delle concentrazioni di Cromo e Nichel sono del tutto analoghi a quelli riscontrati negli altri siti e, con evidenza, aumentano con la profondità sulle verticali analizzate. Peculiare è il dato relativo alla coltre naturale di copertura reperita in uno dei sondaggi, costituita da limi argillosi bruno chiari per ossidazione, con scaglie e frammenti prevalentemente a spigoli vivi di calcescisti. In questa tipologia di terreno, derivante dall'alterazione e dall'erosione di rocce carbonatiche (la formazione dei calcescisti, che costituisce il substrato di questa zona e si reperisce subito a monte), i valori di concentrazione di Nichel e Cromo totale sono inferiori addirittura di un ordine di grandezza rispetto a quelli determinati nelle alluvioni.

Sono stati infine raccolti altri dati analitici relativi a siti oggetto di caratterizzazione ambientale esterni all'area delle ex Fonderie di Multedo, ma appartenenti al medesimo contesto geologico. Nei sedimenti alluvionali, che per granulometria e composizione litologica sono del tutto analoghi a quelli reperiti nella zona delle ex Fonderie di Multedo, sia il Nichel, sia il Cromo sono risultati decisamente alti, con valori di concentrazioni negli intervalli, rispettivamente, 43-738 mg/kg e 318-1590 mg/kg. I dati su esposti sono stati confermati dalle analisi di controllo di ARPAL, dove i massimi valori registrati per i due metalli determinati sono attribuiti ai sedimenti alluvionali oltre la profondità di 4.00 m dal p.c.

Il quadro geologico e geochimico dell'areale di studio

Al fine di valutare l'areale d'interesse per gli aspetti geologici e geochemici e accertare la presenza di complessi litologici caratterizzati da concentrazioni potenzialmente elevate di Cromo e Nichel, sono state considerate:

- La Carta Geologica d'Italia, Foglio Genova 213-230 pubblicata nel 2008 nell'ambito del Progetto CARG (legge 226/1999);
- La carta geochemica della Regione Liguria, compilata nell'ambito del progetto Carta Geochemica di cui alla Convenzione quadro tra ARPAL e il DipTeRis dell'Università di Genova, per le concentrazioni di Cromo e di Nichel.

Nell'ambito dei bacini idrografici sfocianti nel tratto costiero di interesse, dominano litotipi metaofiolitici appartenenti all'Unità tettonica nota come Gruppo di Voltri recentemente suddivisa in Unità tettonometamorfica Palmaro – Caffarella e in Unità tettonometamorfica Voltri. Si tratta, in tutti i casi, di aree dove le litologie prevalenti sono costituite da serpentiniti e peridotiti che, come noto, costituiscono la principale sorgente geochemica dei metalli pesanti, tra cui il Cromo e il Nichel. I sedimenti alluvionali movimentati dai corsi d'acqua fino al mare riflettono tale composizione litologica, che risulta prevalente rispetto, ad esempio, ai calcescisti e ai quarzoscisti, per le loro inferiori caratteristiche di resistenza.

Analogamente le spiagge attuali della zona e in genere i depositi marini costieri sono in prevalenza costituiti da elementi di natura ofiolitica (soprattutto serpentiniti e metagabbri), trasportati a mare dai bacini del ponente genovese, tutti caratterizzati dalla presenza di Rocce Verdi in quantità predominante e distribuiti sugli arenili e nella fascia costiera per effetto della deriva litoranea che nella zona, come noto, procede da Ovest verso Est.

La Regione Liguria ha altresì realizzato la “Carta dei valori limite del tenore in metalli pesanti nei materiali da utilizzarsi per il ripascimento degli arenili”. Tale carta, sulla scorta di quanto previsto dai Criteri per il ripascimento degli arenili di cui alla DGR 1446/2009, stabiliscono la compatibilità chimica del materiale da impiegare per il ripascimento all'interno di ogni unità fisiografica distinta. La finalità è quella di tenere in considerazione il background naturale dei sedimenti fluviali dovuto alla natura geochemica dei bacini a monte. Infatti il tenore in metalli pesanti non deve essere superiore a quello che naturalmente può essere rilevato nei sedimenti fluviali di alveo attuale dei bacini afferenti l'unità fisiografica, ove sono localizzate le spiagge oggetto dell'intervento di ripascimento stesso. La carta dei valori limite del tenore in metalli pesanti sopra citata classifica la zona in esame come una di quelle a maggiore contenuto ammesso di Cromo e di Nichel, ai fini degli interventi di ripascimento delle spiagge, fornendo di conseguenza un'altra conferma della presenza naturale di elevate concentrazioni naturali di tali metalli.

Conclusioni

Sulla base di tutti gli elementi raccolti, si è ritenuta sostenibile la compatibilità geologica con valori di fondo naturale delle anomalie di Cromo tot. e Nichel riscontrate nei suoli naturali del sito in esame. In particolare, i dati acquisiti su aree esterne all'area caratterizzata, ottenuti da sondaggi appositamente realizzati in prossimità e da indagini pregresse eseguite in aree limitrofe nell'ambito di altri procedimenti e confrontati con i riferimenti del Foglio di Arenzano della Carta Geochemica elaborati dal DipTeRis, confermano che i superamenti rilevati per Cromo tot. e Nichel rispetto ai limiti di Col. B della Tab.1 del D.Lgs. 152/06 rientrano nel *range* dei valori naturali caratteristico dei terreni alluvionali indagati, prevalentemente marino-costieri, caratterizzati dalla presenza di Pietre Verdi. In modo particolare, si può osservare che la correlazione Cr-Ni riscontrata nei sedimenti nell'ambito dello “Studio dei valori di concentrazione di cromo

e nichel del fondo naturale nel sottosuolo delle ex Fonderie di Multedo in Via Multedo di Pegli” rispecchia la tipica correlazione riscontrabile nei terreni di natura ofiolitica (Figura 137), ed è in linea coi dati in possesso di ARPAL relativi ai sedimenti di spiaggia (c.d. ‘arenili’) caratterizzati dalla presenza di analoghi litotipi. Nel sopra citato grafico, si osserva altresì che il rapporto Cr-Ni nei sedimenti risulta maggiore rispetto a quello tipico delle rocce di origine; ciò è probabilmente dovuto a una maggiore mobilità del Ni rispetto al Cr, che risulta in tal modo concentrato nei sedimenti rispetto all’originaria composizione del litotipo ofiolitico di provenienza.

Anche per i materiali di riporto, la correlazione Cr-Ni evidenzia lo stesso andamento riscontrato nei terreni naturali sottostanti e analogo, come detto, a quello associato tipicamente nelle alluvioni fluvio-marine caratterizzate dalla presenza di Pietre Verdi. I dati di concentrazione risultano mediamente inferiori rispetto a quelli dei sedimenti alluvionali sottostanti, anche se in un più ampio range di valori (con un unico *outlier* caratterizzato da una preponderanza di Ni rispetto al Cromo), ma la linea di tendenza risulta del tutto sovrapponibile. Tutto questo sembra poter indicare che, a prescindere dalla rigorosa applicabilità del concetto di ‘fondo naturale’ in un materiale di riporto, anche per i riporti le elevate concentrazioni di Cr e Ni riscontrate siano attribuibili alla presenza di elementi litoidi di natura ofiolitica, che tuttavia, essendo eterogeneamente miscelati alla massa dei riporti e frammisti a materiale di diversa e varia origine, danno rispettivamente luogo a una maggiore dispersione dei dati relativi alle concentrazioni di Cr e Ni e a valori mediamente inferiori rispetto ai sedimenti naturali sottostanti.

C18.5 Criticità e limiti dello studio

L’approccio esposto è specificamente indirizzato ad interventi di piccola e media entità di iniziativa privata, rendendo praticabile il procedimento per la valutazione dell’origine naturale di elevate concentrazioni di metalli e semimetalli in singoli siti di interesse, in aree che non dispongano di studi regionali o provinciali sui fondi naturali con relativa definizione di nuovi limiti normativi di riferimento.

L’inevitabile limite di tale approccio, proprio perché non introduce valori di fondo naturale sostitutivi a tutti gli effetti dei valori di legge, è che qualsiasi successivo procedimento, anche ricadente all’interno dello stesso bacino idrogeologico, pur potendosi ovviamente avvalere dei dati disponibili a livello di ricerca bibliografica, sarà nuovamente soggetto alla dimostrazione della *compatibilità geologica* di eventuali superamenti riscontrati con il contesto geologico di appartenenza.

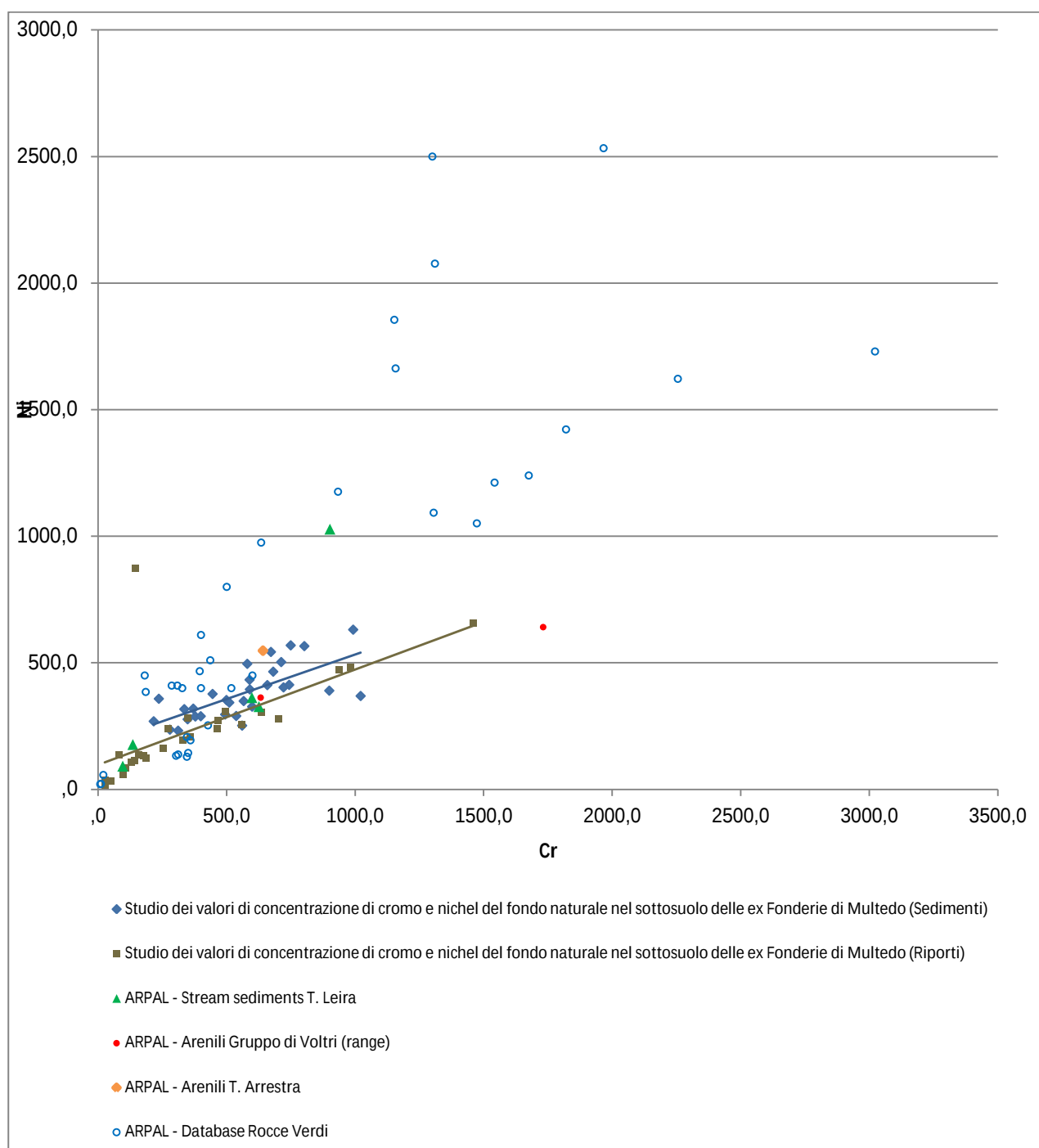


Figura 137. Correlazione Cr-Ni riscontrata nel presente studio oggetto di istruttoria a confronto con dati a disposizione di ARPAL in analoghi contesti geologici

C19. BIBLIOGRAFIA

Arpae: Gestione delle terre e rocce da scavo come sottoprodotti
http://www.arpae.it/dettaglio_generale.asp?id=3185&idlivello=1770

ARPAT-DST/UNIFI (2006): Convenzione di ricerca su: “Approfondimento dello studio inerente la diffusione dell’arsenico nel bacino del Fiume Pecora e zone limitrofe: ADDENDUM: I POZZI PROFONDI DE LA BOTTE 1 E 2”. 67 pp. + 1 allegato. <SCARLINO II>

ARPAT-DST/UNIFI (2008): Convenzione di ricerca su: “Caratterizzazione geoambientale degli acquiferi e dei sedimenti neogenici nella Piana di Scarlino” <SCARLINO III>

ARPAT-DST/UNIFI (2003): Studio della dispersione dell’arsenico nella piana di Scarlino GR - . Convenzione di ricerca, 144 pp. + 2 allegati

Barbano A, Barisiello O, Bernabei S, Boldizzoni M, Cicero AM, Cordella M, D’Ascola F, De Angelis R, De Giacometti F, De Gironimo G, Donati A, Giovanardi F, Iaccarino S, Magaletti E, Marcaccio M, Negri P, Paleari M, Salvati S, Scopelliti M, (2009): Idrosfera – Annuario dei dati ambientali. Ispra, Roma. ISBN 978-88-448-0420-6. <http://www.isprambiente.gov.it/files/pubblicazioni/rapporti/annuario-2009/8-idrosfera.pdf>

Bonomi T., Fumagalli M., Rotiroti M., Bellani A., Cavallin A. (2014). Banca dati idrogeologica TANGRAM©: strumento per elaborazioni quantitative di dati per la valutazione delle acque sotterranee. Acq. Sott.-Ital. J. Groundwater, 3(2/136), 35-45.

Bonomi T., Cavallin A., & De Amicis M. (1999). Banca dati idrochimica applicata ai pozzi: protocollo informatico e prototipo di applicazione. Quaderni di geologia applicata, 2, 3-73.

BRIDGE, 2007. Background cRiteria for the IDentification of Groundwater Thresholds. <http://nfp-at.eionet.europa.eu/irc/eionet-circle/bridge/info/data/en/index.htm>

Ciabatti P., Fontana M., Luise G., Sole C. (1997): Simulazione del flusso dell’acquifero della Piana di Capoterra (Sardegna meridionale), L’Acqua, rivista bimestrale dell’Associazione Idrotecnica Italiana, 5/1997;

Ciabatti P., Pilia A. (2004): Simulazione del flusso idrico sotterraneo dell’acquifero alluvionale multifalda della piana del Campidano meridionale (Sardegna), Quaderni di Geologia Applicata, Numero 1 anno 2004, Pitagora Editrice;

Cidu R., Pala A. (1987): Acquisizione di nuovi dati idrogeochimici nel Campidano meridionale. Atti del XX Congresso dell’ AIH, Roma;

EPA (1996) - Documento EPA/540/S-95/504;

Farina M, Marcaccio M, Zavatti A, 2014. Esperienze e prospettive nel monitoraggio delle acque sotterranee. Il contributo dell’Emilia-Romagna. Pitagora Editrice, Bologna (ISBN 88-371-1859-7)

Gargini, A., Berrettini, S., Mazzoni, M., Piccinini, L., Zavatti A., 2011. Realizzazione dello studio idrogeologico delle principali risorse idriche del territorio della provincia di Prato. Consorzio Ferrara Ricerche; HydroGea Vision S.r.l.; Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico Ambientali - Alma Mater Studiorum -Università di Bologna.

Garuglieri, A., Griffini, O., Peruzzi, P., Pranzini, G., 1990. L’inquinamento da organo alogenati nelle acque di falda della zona nord ovest di Firenze - Tipografia Cavour Firenze.

Giannerini D., Sbrilli G., Menichetti S. (2014): Definizione dei valori di fondo per alcuni parametri nelle acque sotterranee dei siti in bonifica della pianura di Scarlino, Grosseto (2003-2012). <http://www.arp.at.toscana.it/documentazione/catalogo-pubblicazioni-arp.at/definizione-dei-valori-di-fondo-per-alcuni-parametri-nelle-acque-sotterranee-dei-siti-in-bonifica-della-pianura-di-scarlino?searchterm=ARSENICO%2520SCARLINO>

ISPRA (2009) - Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee.

Heineken Italia S.p.A. – Macchiareddu Grogastu – Assemini (2011) - Piano di Investigazione ai sensi del D. Lgs. 152/06 dello stabilimento Heineken Italia S.p.A. – Macchiareddu Grogastu – Assemini;

Luise G., Sechi C. (1999) - Studio idrogeologico e potenzialità del settore sud dell'acquifero alluvionale della piana di Capoterra (Sardegna meridionale), Quaderni di Geologia Applicata, Numero 2 anno 1999, Pitagora Editrice;

Marcaccio M, Martinelli G, 2014. Il monitoraggio dell'arsenico nelle acque sotterranee dell'Emilia-Romagna. In: Esperienze e prospettive nel monitoraggio delle acque sotterranee. Il contributo dell'Emilia-Romagna (Farina M, Marcaccio M, Zavatti A (Eds.)), Pitagora ed., Bologna, 354373, (ISBN 88-371-1859-7)

Menichetti S., Doni A. (2017): Organohalogen diffuse contamination in Firenze and Prato groundwater bodies. investigative monitoring and definition of background values

Molinari A, Guadagnini L, Marcaccio M, Guadagnini A, 2012. Natural background levels and threshold values of chemical species in three large-scale groundwater bodies in Northern Italy. Sci. Total Environ. 425, 9–19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.03.015>

Molinari A, Guadagnini L, Marcaccio M, Straface S, Sanchez-Vila X, Guadagnini A, 2013. Arsenic release from deep natural solid matrices under experimentally controlled redox conditions. Sci. Total Environ. 444, 231–240. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.11.093>

Molinari A, Ayora C, Marcaccio M, Guadagnini L, Sanchez-Vila X, Guadagnini A, 2014. Geochemical modeling of arsenic release from a natural deep solid matrix under alternated redox conditions. Environmental Science and Pollution Research, 21, 3, 1628-1637

Molinari A, Guadagnini L, Marcaccio M, Guadagnini A, 2015. Arsenic fractioning in natural solid matrices sampled in a deep groundwater body. Geoderma, 247, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.02.011>

Müller D., Blum A., Hart A., Hookey J., Kunkel R., Scheidleder A., Tomlin C., Wendland, F. (2006). Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe. Deliverable D18, BRIDGE project, 63.

Pala A., Pecorini G., Porcu A. (1977) – Struttura idrogeologica della soglia di Siliqua tra la fossa del Campidano e la fossa del Cixerri (Sardegna meridionale). Boll. Soc. Geol. It., 95, pp 705-724.

Power Crop S.p.A. (2009) - Relazione descrittiva delle attività di caratterizzazione – Power Crop S.p.A., Area industriale di Macchiareddu – Assemini (CA);

PROGEMISA S.p.A. (2007) - Studio idrogeochimico dell'area di edificazione del nuovo istituto penitenziario di Cagliari – Uta

Regione Autonoma della Sardegna (2006) – Piano di Tutela delle Acque (PTA).

Regione Autonoma della Sardegna (2008) – POR SARDEGNA 2000-2006 – ASSE I – MISURA 1.7 – AZIONE C - Interventi di indagine preliminare e realizzazione del sistema di monitoraggio siti inquinati: aree industriali di Assemini, Sarroch, Ottana E Porto Torres – Area industriale di Assemini;

Regione Emilia-Romagna, 2010. Delibera di Giunta n. 350. “Approvazione delle attività della Regione Emilia-Romagna riguardanti l'implementazione della Direttiva 2000/60/CE ai fini della redazione ed adozione dei Piani di Gestione dei Distretti idrografici Padano, Appennino settentrionale e Appennino centrale”. <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/acque/temi/piani%20di%20gestione>

Regione Emilia-Romagna, 2015a. Delibera di Giunta n. 1781, “Aggiornamento del quadro conoscitivo di riferimento (carichi inquinanti, bilanci idrici e stato delle acque) ai fini del riesame dei Piani di Gestione Distrettuali 2015-2021”; All. 3 - Concentrazioni anomale di sostanze pericolose per discriminare la

componente naturale da quella antropica nei corpi idrici sotterranei di pianura. A cura di Marcaccio M., Guadagnini A., Molinari A., Guadagnini L. <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/acque/informazioni/documenti/aggiornamento-del-quadro-conoscitivo-di-riferimento-carichi-inquinanti-bilanci-idrici-e-stato-delle-acque-ai-fini-del-riesame-dei-piani-di-gestione-distrettuali-2015-2021>

Regione Emilia-Romagna, 2015b. Delibera di Giunta n. 1781, "Aggiornamento del quadro conoscitivo di riferimento (carichi inquinanti, bilanci idrici e stato delle acque) ai fini del riesame dei Piani di Gestione Distrettuali 2015-2021"; All. 4 - Valori di fondo naturale di arsenico negli acquiferi profondi di pianura per classificare lo stato chimico delle acque sotterranee. A cura di Marcaccio M., Guadagnini A., Molinari A., Guadagnini L. <http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/acque/informazioni/documenti/aggiornamento-del-quadro-conoscitivo-di-riferimento-carichi-inquinanti-bilanci-idrici-e-stato-delle-acque-ai-fini-del-riesame-dei-piani-di-gestione-distrettuali-2015-2021>

Regione Emilia-Romagna, Eni-Agip, 1998. Riserve idriche sotterranee della Regione Emilia-Romagna. A cura di G. Di Dio, Selca Firenze

Regione Emilia-Romagna: "Carta del Fondo Naturale dei metalli pesanti della pianura emiliano-romagnola". http://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati_pedol/CARTA_PEDOGEOCHIMICA.pdf

Regione Emilia-Romagna: Allegato: "Individuazione e classificazione delle unità ofiolitiche e ofiolitifere nell'Appennino emiliano-romagnolo"

<http://ambiente.regione.emilia-romagna.it/geologia/temi/metalli-pesanti/ofioliti-cromo-nichel-suoli>

Regione Emilia-Romagna: "Carta del Fondo Naturale-antropico della pianura emiliano-romagnola"

http://mappegis.regione.emilia-romagna.it/gstatico/documenti/dati_pedol/Carta_fondo_naturale_antropico.pdf

Rotiroti M., Di Mauro B., Fumagalli L., Bonomi T. (2015). COMPSEC, a new tool to derive natural background levels by the component separation approach: application in two different hydrogeological contexts in northern Italy. *Journal of Geochemical Exploration*, 158, 44-54.

Sarda Solare S.p.A. (2009) - Relazione descrittiva delle attività di caratterizzazione Sarda Solare S.p.A. – Area Industriale di Macchiareddu;

UNICHIM (2004) – Manuale UNICHIM 196/2.

Zavatti A., Attramini D., Bonazzi A., Boraldi V., Malagò R., Martinelli G., Naldi S., Patrizi G., Pezzera G., Vandini W., Venturini L., Zuppi G.M. (1995). Quaderni di Geologia Applicata, Pitagora Editrice Bologna, Vol. 2, 301-326

Ward Jr J. H. (1963). Hierarchical grouping to optimize an objective function. *Journal of the American statistical association*, 58(301), 236-244.

