

**CRITERI DI STIMA DELLA CONCENTRAZIONE DI FONDO DI METALLI E
METALLOIDI NEI SUOLI DEI SITI DI INTERESSE NAZIONALE**

Dr.ssa Laura Troiani

**Tutor: Dr. Michele Fratini
Ing. Eugenia Bartolucci**

Data	Firma Stagista	Firma Tutor	Firma Responsabile Servizio

SOMMARIO

Introduzione.....	1
Metodologie.....	2
1. BACKGROUND.....	7
1.2. Definizioni di Fondo.....	9
1.3. Il Background in Europa e negli USA.....	11
2. GLI INQUINANTI METALLICI	
2.1. Introduzione.....	13
2.2. I contaminanti metallici.....	15
2.3. Caratteristiche chimico – fisiche dei metalli.....	16
2.3.1. Rame	18
2.3.2. Zinco.....	19
2.3.3. Berillio.....	21
2.3.4. Arsenico.....	23
2.4. Analisi di Laboratorio.....	28
3. ANALISI STATISTICA	
3.1. Il test statistico.....	29
3.2. Gli Outlier.....	30
3.3. I Non Detect.....	32
3.4. Distribuzione dei dati	35
3.5. Descrittori Statistici.....	38
3.6. Test per verificare il tipo di distribuzione.....	42
3.7. Test per il confronto fra i valori di fondo e i valori del fondo.....	44
4. IL CASO STUDIO.....	50
4.1. Il Sito di Brindisi.....	52
4.2. La Prima Fase.....	54
4.3. Creazione del Data Base.....	56
4.4. L'Analisi Statistica.....	63
4.5. Il Fingerprinting.....	66
5. CONCLUSIONI.....	70

BIBLIOGRAFIA

ALLEGATI

Introduzione

Il decreto ministeriale 471/99¹ norma i criteri, le procedure e le modalità per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti contaminati. Il sito contaminato è identificato in base al superamento delle concentrazioni limite fissate dallo stesso decreto, anche nel caso in cui il superamento avvenga per una sola delle sostanze inquinanti individuate.

I valori limite indicati costituiscono anche gli obiettivi dei progetti di bonifica che, per la matrice suolo e sottosuolo, sono diversificati in base alla destinazione d'uso: siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale e siti ad uso commerciale e industriale. L'art.4 del decreto prevede che **“per ogni sostanza i valori di concentrazione da raggiungere con gli interventi di bonifica e ripristino ambientale siano riferiti al valore del fondo naturale nei casi in cui sia dimostrato che nell'intorno non influenzato dalla contaminazione del sito i valori di concentrazione del fondo naturale per la stessa sostanza risultano superiori a quelli indicati”**

La definizione vera e propria del fondo assume allora un'importanza ingente per consentire la determinazione di limiti di bonifica che tengano conto della naturale variabilità di alcuni elementi presenti nel suolo e nel sottosuolo.

Il presente documento ha come fine quello di fornire un quadro conoscitivo sulla problematica del valore di fondo naturale/antropico e di definire i criteri di indagine per la sua determinazione nell'ambito dei suoli dei siti contaminati basandosi sulle linee guida delle normative italiane ed europee. A questo scopo, si è preso in esame un sito particolarmente problematico: quello di Interesse Nazionale di Brindisi.

In modo particolare si farà riferimento e si verificherà l'applicabilità del documento redatto da APAT (Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici) e da ISS (Istituto Superiore di Sanità): **“Protocollo Operativo per la Determinazione dei Valori di Fondo di Metalli/Metalloidi nei Suoli dei Siti d'Interesse Nazionale”**.

¹ Attualmente è in vigore il decreto legislativo 152/2006, ma in questo documento si farà riferimento esclusivamente alla normativa del 471/99 in quanto i dati utilizzati per lo studio qui svolto sono stati redatti secondo tale normativa. È bene precisare che le concentrazioni limite accettabili sono le stesse per entrambe le normative.

Tale protocollo è stato redatto dopo una specifica richiesta del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, durante la Conferenza dei Servizi decisoria del 13 Marzo 2006 in cui si affidava a ISS e APAT l'incarico di elaborare la metodologia per la determinazione del fondo naturale o antropico.

Nei capitoli seguenti si farà riferimento alle proprietà chimico-fisiche dei metalli che sono stati oggetto di studio, alle metodologie statistiche che possono essere utilizzate durante uno studio di un sito potenzialmente contaminato e lo svolgimento delle procedure sopra descritte per i dati riguardanti il Sito di Interesse Nazionale di Brindisi.

Metodologie

Per il calcolo del fondo è stata sviluppata una precisa procedura:

- Raccolta e analisi dei dati relativi al sito
- Costituzione di un database
- Studio statistico dei dati
- Determinazione del fondo

La prima fase dello studio deve portare alla determinazione della geologia e geomorfologia dell'area e alla ricostruzione della composizione chimica dei suoli². Tale studio dovrà essere svolto grazie all'utilizzo dei dati presenti nei piani di caratterizzazione forniti dai proprietari delle aree contaminate o tramite nuovi piani conoscitivi. Tale fase permetterà di fare chiarezza riguardo le fonti di inquinamento e di comprendere le vie di trasporto dell'inquinante. Tramite le carte dei suoli e la carta geochemica sarà possibile ricostruire l'aspetto geomorfologico del sito in esame. l'Unità Cartografica rappresenta una porzione di territorio, costituita da uno o più poligoni, uniformi per quanto riguarda il tipo o i tipi di suoli prevalenti. In base alla distribuzione dei suoli è possibile distinguere tre tipologie di unità cartografiche: consociazioni, complessi e associazioni. Le consociazioni sono composte da una sola tipologia di suolo che rappresenta almeno il 50% dei suoli presenti; gli altri componenti sono simili a quello principale per caratteristiche e risposte all'utilizzo.

² APAT, ISS: Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale

I complessi e le associazioni consistono di più suoli o aree dissimili che sono disposti secondo un “pattern”³ che si ripete regolarmente.

Tramite i sondaggi e le analisi chimiche sarà possibile invece conoscere la qualità del suolo.

La costituzione del set di dati dovrà essere fatta a partire dall’individuazione delle cosiddette “**aree rappresentative**” . La definizione di tale aree è complicata quanto quella di background. Per Apat e Iss l’area rappresentativa è “**quella porzione di territorio nella quale sono raccolti i campioni le cui analisi di laboratorio forniscono il set di dati; tali aree dovranno essere geologicamente e geomorfologicamente confrontabili con l’area oggetto di indagine e le concentrazioni di metalli/metalloidi in essa presenti non dovranno essere riconducibili ad alcuna sorgente puntuale**”; Per US EPA (U.S. Environmental Protection Agency) 2002 l’area studio è “**l’area dove sono collocati i campioni che saranno confrontati con i campioni raccolti nel sito. Deve avere le stesse caratteristiche fisiche, biologiche, chimiche e geologiche dell’area investigata ma non deve essere interessata dalle attività del sito stesso. L’area di studio ideale deve avere la stessa distribuzione di concentrazioni di elementi chimici che avrebbe il sito se non fosse mai stato inquinato. In molte situazioni l’area ideale non esiste. Se necessario è possibile riconoscere più di una area di studio se il sito presenta variabilità geologica, chimica o fisica. L’area molte volte è selezionata al di fuori del sito di indagine, per questo è molto difficile trovarne una in un sito industriale complesso. In molti casi vengono considerate aree di interesse le parti del sito che non risultano inquinate**”.

Come si nota non è possibile trovare una precisa distribuzione spaziale dell’area, o anche solo una definizione di tipo tipologico (tipo di suolo, caratteristiche, altitudine); inoltre, poiché i campioni utilizzati per il calcolo del fondo, per ragione economiche, sono il più delle volte quelli ottenuti tramite i piani di caratterizzazione, l’area di studio diventa parte del sito stesso e si riduce al confronto di un numero esiguo di campioni. L’individuazione dell’area è di fondamentale importanza in quanto è quella in cui i campioni raccolti rappresentano il fondo e quella con cui andrà fatto il confronto con i campioni raccolti nel

³ Pattern: è un termine inglese che tradotto letteralmente sta per “modello”, “esempio”, “campione”. In campo ambientale, i pattern sono intesi come caratteristiche comuni alla vegetazione e al suolo, correlate alla prevedibilità di alcune caratteristiche ambientali. Gran parte delle variazioni in questi pattern globali sono direttamente spiegabili dai pattern corrispondenti di temperatura e di precipitazioni (talora indicati come bilanci dell’energia e dell’umidità).

sito; se non fosse possibile individuare l'area rappresentativa il valore di fondo che si arriverebbe a calcolare sarebbe indicativo ma solamente ipotetico. Per verificare l'attendibilità delle affermazioni di APAT e ISS è stato svolto sul sito studiato un **fingerprinting** cioè una metodologia che permette di raffrontare una certa quantità di campioni e di verificare le correlazioni che intercorrono tra questi. Nel caso si avesse come risultato che la concentrazione di due inquinanti sia minore in una zona rispetto ad un'altra e che questi due contaminanti rimangano con un rapporto percentuale pressoché uguale allora la zona a minor concentrazione potrà essere considerata "area di interesse". Nel caso in cui non si riesca in nessun modo a trovare l'area in questa maniera si procederà con le indicazioni fornite da US EPA.

Per la compilazione del data set inoltre sarà necessario specificare le analisi di laboratorio che sono state effettuate per ogni campione e, per valutare l'effettiva biodisponibilità degli inquinanti metallici, è opportuno prevedere la determinazione di alcuni parametri caratteristici del terreno che influenzano la mobilità e le reazioni chimiche del metallo con i costituenti della matrice suolo, come **tessitura, peso specifico, pH, potenziale redox, carbonio organico, capacità di scambio cationico, contenuto di carbonato, contenuto totale di ferro e alluminio**.

L'analisi statistica dei dati è necessaria per capire quale valore di riferimento prendere come fondo. L'obiettivo dell'elaborazione dei dati è rappresentare e caratterizzare la suddetta popolazione utilizzando un campione statistico di **n** valori individuali⁴.

Si dovrà svolgere un'analisi preliminare del set di dati (identificazione e trattamento di **outliers** e **non detect**), successivamente definire la distribuzione di tali dati e la rappresentazione di questi tramite descrittori numerici e grafici e solo alla fine definire i valori di concentrazione rappresentativi del fondo. Solitamente quando si ha a che fare con dati ambientali, le distribuzioni di probabilità che più comunemente li rappresentano sono:

- Distribuzione gaussiana o normale
-

⁴ APAT, ISS: Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale
Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Scienze della Terra "A.Desio": "linee guida per la determinazione dei valori del fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati"

- Distribuzione lognormale
- Distribuzione gamma
- Distribuzione non parametrica

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). Il tipo di distribuzione dei dati può essere rappresentato con descrittori numerici o con metodi grafici, differenti in funzione del tipo di distribuzione (ed es. i descrittori numerici sono: massimo, minimo, media aritmetica, mediana, percentile, range, varianza, deviazione standard, coefficiente di skewness, coefficiente di curtosi, coefficiente di variazione; quelli grafici sono invece: istogrammi, box plot, curve cumulative di frequenza)⁵.

La determinazione del valore di fondo dovrà essere fatta sulla base delle disposizioni dettate dai vari enti internazionali di rilievo (ognuno dei quali ha fornito una propria procedura di valutazione), e solo dopo aver studiato in maniera dettagliata come le popolazioni dei dati si distribuiscono.

APAT seleziona il valore del fondo corrispondente al 95° percentile, completando però il processo decisionale con il metodo comparativo. Tale metodo prevede il confronto tra la distribuzione di 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 statici più alti.

ISO 19258 precisa che, in caso di distribuzione normale e comunque di tipo parametrico, il fondo può essere calcolato tramite una stima della media e della deviazione standard,

^{5 5} APAT, ISS: Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale

Università degli Studi di Milano, Dipartimento di Scienze della Terra "A.Desio": "linee guida per la determinazione dei valori del fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati

mentre in caso di distribuzione non parametrica raccomanda l'uso del percentile (10°, 25°, 50°, 75°, 90°).

Anche US EPA raccomanda l'uso del percentile ma non dà indicazioni precise fornendo però una guida per effettuare il confronto tra i valori di background e quelli dei siti prioritari nazionali, in funzione di obiettivi specifici.

Le linee guida redatte dalla provincia di Milano diversificano la scelta a seconda della grandezza del sito: per siti piccoli (<1000 mq) questo documento raccomanda l'uso di un metodo semplice basato sulla media e sulla deviazione standard dei dati analitici dei campioni raccolti come rappresentativi del fondo naturale; per siti medio-grandi (>1000 mq), dopo l'utilizzo di test statistici per comparare le due popolazioni di dati, applica un approccio basato sullo studio della curva di distribuzione cumulativa di frequenza.

Anche nella guida redatta dall'Ing. Beretta **“Gestione dei dati analitici in fase di caratterizzazione, bonifica e certificazione dei siti contaminati”** viene fatta una distinzione tra “aree piccole” e “aree medio – grandi”; per aree piccole, per ragioni tecnico economiche non è possibile applicare una metodologia complessa e l'analisi statistica dei dati deve essere finalizzata a definire le concentrazioni di fondo mediante il calcolo del suo limite superiore o dalla media più tre volte la deviazione standard. Per aree medio grandi afferma che, dopo la ricostruzione della distribuzione dei dati misurati, si deve valutare se esista un importante spostamento relativo del loro andamento che testimoni, ad esempio, maggiori concentrazioni nel sito rispetto a quelle del fondo.

Dovendo rifarci agli studi svolti in passato dagli enti qui sopra citati e, poiché i siti a cui questo studio è indirizzato sono molto estesi (SIN), si è deciso di studiare le curve di distribuzione dei dati come indicano le linee guida della provincia di Milano; Se la distribuzione dei dati fosse risultata di tipo parametrico si sarebbero usati i valori corrispondenti alla media e alla deviazione standard; nel caso da noi studiato invece tutte le popolazioni di dati riguardanti gli inquinanti metallici si sono distribuiti lungo curve di tipo non parametrico e si è quindi deciso di utilizzare come valori rappresentativi del fondo quella relativi ai percentili 50°, 75°, 90°.

1. BACKGROUND

Con il termine “suolo” si definisce lo strato superiore della crosta terrestre formato da particelle minerali, materia organica, acqua, aria e organismi viventi. Capace di sostenere la vita delle piante, il suolo è caratterizzato da un’atmosfera interna, da una flora e da una fauna determinate da una particolare autonomia dell’acqua. Il suolo si origina dall’alterazione, la disaggregazione e trasformazione della roccia madre, le cui caratteristiche ne determinano la composizione mineralogica iniziale⁶. I caratteri fondamentali del suolo sono pertanto determinati sia dalla composizione della roccia madre sia dai processi pedogenetici, cioè l’insieme delle interazioni tra processi chimici, fisici e biologici che avvengono al suo interno. Con il termine sottosuolo si intende invece, la porzione di terreno posta al di sotto della **“pellicola che risente più direttamente dei processi di pedogenesi”**⁷.

Suolo e sottosuolo contengono quindi la testimonianza della loro storia passata, portando i risultati degli impatti dovuti agli eventi naturali o alle attività umane. Gli impatti chimici dovuti all’attività antropica possono essere rinvenuti ovunque, anche in zone molto distanti dalle fonti di contaminazione; per tale ragione il contenuto di fondo delle sostanze organiche e inorganiche contenuto nel suolo consiste sia nella frazione pedogeochemica che in quella antropogenica, il cui peso nella composizione finale è a volte difficilmente individuabile a causa dei molteplici fattori con cui è correlato. L’entità di queste dipende da fattori diversissimi, dai tipi di sostanze che compongono la matrice e che vengono in essa immesse, dal tipo di suolo e dalla sua destinazione d’uso e dal tipo di estensione dell’impatto esterno.

Per molte sostanze inorganiche, la concentrazione di fondo di un suolo contaminato è dovuto principalmente al suo contenuto geochimico e conseguentemente alla sua composizione mineralogica; altre sostanze invece, sono originate da fonti non naturali e spesso il valore di fondo è dovuto dal tipo e dall’estensione delle sorgenti di contaminazione diffuse non appartenenti alla matrice suolo.

⁶⁷ APAT(2006): Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati



Figura 1: Evoluzione di un suolo. La progressiva rimozione dei minerali solubili, la disaggregazione della roccia, l'accumulo di sostanza organica, la riorganizzazione delle particelle in aggregati e la ridistribuzione dei prodotti (Apat, Manuale per le indagini ambientali nei Siti Contaminati)

In pratica è spesso difficoltoso distinguere chiaramente se il valore di fondo sia dovuto alla frazione pedogenetica o a quella antropogenica e per tale motivo, quando non si predispone di una dettagliata conoscenza del sito, spesso il valore di fondo deve essere determinato tra queste due frazioni.

E' evidente che la definizione di fondo varia a seconda del sito che si sta analizzando; in questo documento, parlando esclusivamente di siti contaminati sarebbe imprudente parlare di una concentrazione di fondo di tipo naturale e si farà riferimento quindi a quella antropogenica o più precisamente **“alla concentrazione di inquinanti inorganici la cui presenza nei terreni non è da ricondurre alla presenza, in presente o in passato, di una fonte di contaminazione puntuale”** (definizione fornita dal **protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale, APAT**).

La determinazione di valori di fondo (background) per il suolo è un problema che è stato affrontato da diversi paesi europei e non, per definire un valore di riferimento (o almeno un range di concentrazioni) che indichi la qualità del suolo e per attuare quindi successivamente dei tempestivi interventi di bonifica o di ripristino ambientale. Sono state altresì indicate le metodologie per il campionamento e per la scelta dei parametri statistici di riferimento, di cui si parlerà più avanti. Bisogna specificare che nella procedura di

ricerca del fondo non è possibile applicare anche quella di Analisi di Rischio, che deve essere svolta separatamente. Ciò è dovuto al fatto che per il calcolo del fondo è necessario che le fonti di contaminazione siano di tipo diffuso, mentre l'Analisi Di Rischio si applica solo a sorgenti di tipo puntuale, per le quali è più semplice individuare le vie di contaminazione.

Si ritiene ora opportuno fornire alcune definizioni, riprese dalla documentazione esaminata italiana ed europea, che possono essere utili a chiarire cosa si intenda per “concentrazione di fondo”.

1.2 Definizioni di fondo

<u>APAT E ISS: “Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale”</u>	Distribuzione delle concentrazioni di metalli e metalloidi la cui presenza nei terreni, non è riconducibile ad alcuna sorgente puntuale e/o specifica attiva, nel presente o nel passato, sull'area di interesse.
ISO 19258 INTERNATIONAL STANDARD	
FONDO	Contenuto di una sostanza nel suolo risultante da processi geologici naturali e pedologici che includono l'apporto di una sorgente d'immissione diffusa.
CONTENUTO PEDOGEOCHIMICO	Contenuto di una sostanza nel suolo risultante da processi geologici naturali e processi pedologici, escludendo ogni aggiuntiva origine umana.
CONTENUTO ANTROPIZZATO	Concentrazione di una sostanza nei suoli derivata sia dal contenuto naturale pedo-geochimico sia dalla moderata immissione diffusa nel suolo.
US EPA “Guidance for comparing Background and Chemical Concentrations in Soil for CERCLA Sites”	
FONDO	Sostanze inorganiche che <u>non sono influenzate dall'attività svolta nel sito</u> e che possono essere suddivise in un contributo naturale e uno

	antropogenico. Il contenuto naturale è quello presente naturalmente nell'ambiente e che non è stato influenzato dall'attività umana; Il contenuto antropogenetico è la somma di quello naturale e quello scaturito dall'attività umana.
<u>APAT: "Metodologie per la determinazione del fondo naturale"</u>	
VALORE DI FONDO NATURALE	Concentrazione di una sostanza che deriva solamente da sorgenti naturali, ad esempio l'origine geogenetica, inclusa la mineralizzazione.
VALORE DI FONDO	Concentrazione di una sostanza caratteristica di un tipo di suolo in un'area o regione che scaturisce sia da sorgenti naturali sia da sorgenti <u>diffuse non naturali</u> quali la deposizione atmosferica.
<u>DM 471/99 Allegato 2</u>	
CAMPIONI DEL FONDO NATURALE	I campioni prelevati da aree adiacenti al sito nelle quali si ha la certezza di assenza di contaminazione derivante dal sito e da altre attività antropiche sono definiti campioni del fondo naturale, sono utilizzati per la 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 dovrebbe corrispondere a quelli dei campioni raccolti nel sito.
FONDO NATURALE	Costituito da elementi e composti inorganici che appartengono al ciclo geochimico e che non sono stati influenzati dalle attività dell'uomo.
FONDO ANTROPOGENETICO	sostanze naturali e prodotte artificialmente presenti in modo ubiquitario nell'ambiente e costituenti il prodotto di attività umane, ma non in relazione alle attività del sito (deposizione atmosferica di piombo dovuto a combustione di idrocarburi, sedimenti contaminanti da ruscellamento di fertilizzanti).

NAVFAC “Guida per l’analisi ambientale di fondo”	
FONDO ANTROPOGENETICO	Sostanze chimiche dovute all’attività umana che non sono da associare ad una specifica sorgente puntuale nel sito.
FONDO CHIMICO	insieme di sostanze dovute sia ai processi naturali e geologici sia all’attività umana, da non attribuire ad una sorgente d’inquinamento puntuale.

E’ evidente dalle definizioni precedenti che vi è l’impossibilità di definire univocamente, per un dato analita, una concentrazione di fondo antropico e non, sia a scala nazionale che regionale, data l’estrema variabilità dovuta al fondo naturale, alla mineralizzazione e all’inquinamento diffuso e puntuale. Pertanto il valore di fondo viene definito da un range di concentrazioni determinato empiricamente attraverso l’utilizzo di test statistici specifici per i dati ambientali e sulla base di tutte le informazioni raccolte riguardanti la geologia, la morfologia e le alterazioni chimiche e biologiche che il sito contaminato ha subito nella storia.

1.3 Il background in Europa e negli USA

Per quanto riguarda lo studio del valore di fondo di arsenico, particolarmente interessante è l’esperienza dell’Olanda, in cui la normativa nazionale del **Rhode Island Department of Environmental Management’s (DEM)**, impone dei limiti molto restrittivi per l’arsenico nei suoli: 1.7 ppm per uso residenziale e 3.8 ppm per uso commerciale. Sulla base di tale norma tutti i suoli in cui si riscontri una concentrazione di arsenico superiore a 1.7 ppm, devono essere trattati come contaminati e per essi è necessario presentare un’indagine sul fondo naturale che spesso comporta tempi lunghi e costi elevati. Per eludere studi del sito troppo duraturi e agevolare le indagini per il calcolo del valore di fondo di As è stata introdotta la “Interim policy for Arsenic soil”, una politica sviluppata sul concetto che il valore del fondo può superare quello imposto dalle leggi e che prevede tre livelli di indagini per tre range di concentrazioni:

1) Da 1.7 a 4 ppm

- Valutazione della distribuzione spaziale per determinare se la concentrazione è collegata ad un potenziale rilascio dal sito

- Valutazione sulla storia del sito per valutare se la sua vecchia destinazione d'uso possa avere qualche influenza sulle concentrazioni rilevate
- 2) Da 4 a 7 ppm
- Integrazione delle valutazioni precedenti con una valutazione dei dati dei siti limitrofi
- 3) Oltre i 7 ppm
- È richiesta una specifica azione di bonifica che includa un'indagine sui valori di fondo.

A livello internazionale anche l'EPA ha contribuito a definire più chiaramente le metodologie per la ricerca del fondo; **Il background level** viene determinato su campioni realizzati, nelle varie matrici ambientali, per verificare quanto il sito in oggetto rilasci nell'ambiente circostante. I campioni di background vengono utilizzati per determinare il rischio ecologico e sanitario derivante dal sito, attraverso Hazard Ranking System (HRS)⁸. La ricerca dei valori di background viene effettuata sia nella fase iniziale di Preliminary Assessment/Site Investigation, sia nella fase di Remedial Project Manager (**Guidance for Comparing Background and Chemical Concentration in Soil for CERCLA Sites**).

⁸ L'hazard ranking system è un modello di analisi relativa di rischio che valuta le priorità di investigazione e finanziamento sui siti destinati ad entrare nella National Priority List. Poiché l'HRS non è un modello di analisi assoluta di rischio, il risultato della sua applicazione non è la quantificazione del rischio associato alla contaminazione del sito, ma solo un punteggio di priorità per l'ulteriore indagine del sito stesso.

2. GLI INQUINANTI METALLICI

2.1. Introduzione

Con il termine “contaminazione” si intende l’introduzione nelle matrici ambientali (acqua, aria, suolo) di una qualsiasi sostanza, composto o agente in concentrazioni tali da rendere quella matrice non idonea al suo utilizzo effettivo o potenziale. Più in generale si parla di contaminazione o inquinamento quando l’alterazione ambientale compromette l’ecosistema danneggiando una o più forme di vita¹.

Erroneamente, quando si parla di sostanze inquinanti, solitamente ci si riferisce a prodotti della lavorazione industriale (o dell’agricoltura industriale) e non si fa mai riferimento alle sostanze naturalmente presenti in natura, che non sono frutto dell’azione umana ma che sono scaturite da processi evolutivi chimici e pedogenetici; queste sostanze a volte costituiscono una percentuale piuttosto alta di concentrazione di inquinante che può superare in qualche caso, i valori imposti dai limiti di legge e che può essere confusa con quella derivante da cause antropiche.

Per valutare il potenziale impatto ambientale dei contaminanti, è necessario però non solo determinare la concentrazione, ma anche il relativo comportamento e il meccanismo di esposizione per la salute umana. Innanzitutto bisogna tener conto che in generale un contaminante può essere di natura fisica, chimica, biologica o radioattiva e che la contaminazione industriale, come quella naturale, può essere derivante da fonti localizzate (inquinamento locale o puntiforme) o da fonti diffuse².

La contaminazione antropica puntuale può dipendere da attività industriali, da attività minerarie, dalla presenza di punti di raccolta di rifiuti e può essere generata sia durante la fase di funzionamento che dopo la chiusura delle attività. L’inquinamento diffuso è invece legato ad un impatto areale rilevante, quali la deposizione atmosferica, pratiche agricole particolari, trattamento e smaltimento rifiuti inadeguato³.

Inoltre, come sopra già specificato la contaminazione può provenire naturalmente, e anche in concentrazioni molto elevate, da determinate condizioni geologiche dell’area. Le

¹²³ APAT: Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati

concentrazioni di inquinanti che si rinvenivano in tali aree costituiscono il **fondo naturale** dell'elemento. Si può notare infatti come tra le sostanze più tossiche esistenti ci siano quelle già presenti in natura, ad esempio:

Contaminante	Dose letale
Selenio	5 mg/kg
Cianuri	10 mg/kg
Mercurio	23 mg/kg
Arsenico	45 mg/kg
Bario	250 mg/kg

La determinazione del fondo naturale di un'area è una procedura piuttosto complicata in quanto, a causa dell'industrializzazione diffusa, oramai la maggior parte del territorio italiano e mondiale risente dell'inquinamento dell'uomo o perlomeno della ricaduta atmosferica dovuta a questo; per tale motivo, ai nostri giorni, è più corretto parlare di **fondo antropico** piuttosto che naturale.

Gli elementi ed i composti, di origine naturale e non, che possono essere considerati dei contaminanti sono numerosissimi; a causa di ciò, nelle indagini per la determinazione dello stato ambientale di un'area si indirizza la ricerca sulle sostanze che possono essere attinenti con le attività industriali e non, che si svolgono, o che si sono svolte in passato nel sito, con particolare riferimento a quelli considerati nella norma vigente, facendo quindi attenzione non solo allo stato attuale ma anche alla storia del sito in esame.

Queste sostanze dovranno essere poi analizzate chimicamente e successivamente statisticamente per comprendere la loro natura e la loro pericolosità per l'uomo e per l'ambiente in cui si trovano. In ogni caso, la maggior parte delle metodiche analitiche, di cui si specificherà più avanti, prevede che il campione sia trattato, ad esempio sia "digerito", prima della determinazione strumentale. Tali trattamenti sono particolarmente importanti per il trattamento dei metalli/metalloidi contenuti nelle matrici solide⁴.

⁴ Ibidem

2.2. I contaminanti metallici

L'attuale normativa suddivide i contaminati in numerose classi all'interno delle quali essi non necessariamente mostrano caratteristiche chimico-fisiche o di comportamento ambientale omogenee⁵.

In questo documento si farà riferimento quasi esclusivamente al decreto 471/99, nonostante sia ora in vigore il 152/06, in quanto i dati che sono stati analizzati provengono da piani di caratterizzazione realizzati prima di tale data.

Secondo quanto riportato dal DM 471/99 con il termine “metalli” sono identificati, oltre ai metalli veri e propri – che comprendono anche gli elementi di transizione – i metalloidi Boro (B), Arsenico (As), Antimonio (Sb), e Selenio (Se). Gli elementi di transizione possono presentarsi in diversi stati di ossidazione, a seconda delle condizioni chimico-fisiche dell'ambiente in cui si trovano. Generalmente sono presenti in forma ionica ai più bassi stati di ossidazione ed in forma covalente ai più elevati. Tale comportamento rende particolarmente difficile generalizzare le loro proprietà chimico-fisiche nell'ambiente⁶.

I metalli possono essere di origine naturale o antropica. In quest'ultimo caso, l'immissione nell'ambiente può avvenire in seguito alla presenza di sorgenti di contaminazione puntuale (smaltimento rifiuti, attività industriali, aree intensamente urbanizzate, ecc.) oppure a fenomeni di inquinamento diffusi (pratiche agricole e di allevamento, traffico veicolare, ecc.).

Per quanto riguarda la loro “naturale” presenza invece, molti metalli oltre a trovarsi naturalmente nelle rocce possono essere immessi nelle matrici ambientali attraverso le polveri e i gas vulcanici; alcuni di essi costituiscono inoltre gli oligoelementi utilizzati nei processi metabolici di animali e piante⁷.

Le proprietà dei metalli, come ad esempio la solubilità, sono fortemente influenzate da parametri chimico-fisici quali pH, temperatura, potenziale redox ma anche dalla presenza di diverse forme organiche ed inorganiche nelle matrici ambientali. I metalli infatti possono partecipare a diverse reazioni quali dissoluzione/precipitazione, complessazione, riduzione/ ossidazione e, a seconda del tipo di forma chimica in cui vengono a trovarsi, possono avere maggiore o minore impatto sull'ambiente. In acqua possono trovarsi disciolti, quindi in forma solubile, oppure presenti nel particolato sospeso. Nelle matrici

⁵

⁶ Ibidem

⁷

solide (suolo e sedimenti) possono trovarsi in forme più o meno mobili e quindi disponibili ad interagire con diversi recettori.

In atmosfera, non essendo volatili, ad eccezione del mercurio, possono trovarsi associati alle polveri (PM Particulate Material, materiale particolato)⁸.

Come si può intuire, benché siano sostanze naturalmente presenti nell'ecosistema, la loro mobilitazione, determinata dalle attività umane, ne causa l'accumulo nella biosfera e l'ingresso nella catena alimentare con gravi danni per la salute di uomo, animali e piante.

2.3. Caratteristiche chimico-fisiche dei metalli⁹

Esistono diversi criteri di classificazione dei metalli, tra tutti quello più comune li suddivide in:

- **Alcalini:** costituiscono il primo gruppo (gruppo I) della tavola periodica degli elementi. I metalli alcalini presentano, nei loro composti, sempre stato di ossidazione +1. Allo stato metallico sono fortissimi riducenti, reagiscono violentemente con l'acqua riducendone l'idrogeno. Per tale ragione, industrialmente, vengono quasi sempre ottenuti per elettrolisi dei corrispondenti sali fusi.
- **Alcalino-terrosi:** costituiscono il secondo gruppo (gruppo II) della tavola periodica degli elementi. Sono metalli dal colore argento, soffici, con bassa densità. Reagiscono prontamente con gli alogeni per formare sali ionici e con l'acqua, anche se non così rapidamente come i metalli alcalini, per formare idrossidi alcalini.
- **Di transizione:** un metallo di transizione è uno dei quaranta elementi chimici di numero atomico dal 21 al 30, dal 39 al 48, dal 71 all'80 e dal 103 al 112: questo nome deriva dalla loro posizione sulla tavola periodica.
- **Metalloidi:** sono otto elementi con l'aspetto e alcune proprietà chimiche dei metalli ma con comportamento chimico diverso; sono caratterizzati da un aspetto brillante/opaco, conducono meno elettricità dei metalli e più dei non metalli. Hanno

⁸ APAT: Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati

⁹ <http://www.lenntech.com/italiano/tavola-periodica-elementi/>: proprietà chimico fisiche dei metalli

caratteristiche chimico-fisiche tendenzialmente opposte fra loro; basti pensare all'estrema durezza che contraddistingue in Diamante rispetto alla Grafite, o alla facile fusibilità dello Zolfo.

Tavola Periodica degli Elementi

The periodic table is color-coded as follows:

- Metalli Alcalini:** Group 1 (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)
- Metalli Alcalino-Terrosi:** Group 2 (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)
- Lantanidi:** Elements 57-71 (La to Lu)
- Gas Nobili:** Groups 18 (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)
- Elementi di Transizione:** Groups 3-10 (Sc to Zn, Y to Cd, Hf to Hg, Ta to Pt, W to Au, Re to Hg, Os to Pt, Ir to Au, Rh to Pd, Ru to Ag, Co to Ni, Fe to Cu, Mn to Zn, Cr to Ni, V to Ti, Nb to Zr, Mo to Nb, Tc to Mo, Ru to Rh, Pd to Ag, Cu to Zn, Ga to Ge, As to Se, Br to Kr, In to Sn, Sb to Te, I to Xe, Hg to Tl, Pb to Bi, Po to At, Fr to Ra, Ac to Th, Pa to U, Np to Pu, Am to Cm, Bk to Cf, Es to Fm, Md to No, Lr to Lu)

Figura 1: Tavola periodica degli elementi

The metalloids are located along the diagonal line separating the metals from the non-metals. The elements shown are:

- B (Boron)
- Si (Silicon)
- Ge (Germanium)
- As (Arsenic)
- Sb (Antimony)
- Te (Tellurium)
- Po (Polonium)
- At (Astatine)

Figura 2: posizione dei Metalloidi nella tavola periodica

I metalli/metalloidi che sono stati tabellati per lo studio sul valore di fondo del sito che si è preso in esame, sono stati tutti quelli presi in considerazione dal decreto 471/99, ma in particolare ne sono stati analizzati statisticamente solamente quattro: Arsenico, Rame, Zinco e Berillio, le cui caratteristiche sono qui di seguito indicate¹⁰.

¹⁰ Ibidem

2.3.1. Rame¹¹

Numero atomico	29
Massa atomica	65.546 uma
Densità	8.9 gcm ⁻³ a 20 °C
Punto di fusione	1083 °C
Punto di ebollizione	2595 °C

Il rame è un metallo rossastro, presenta il suo colore caratteristico perché riflette la luce rossa e arancione ed assorbe altre frequenze dello spettro visibile. È malleabile, duttile ed è un conduttore estremamente buono sia di calore che di elettricità. È più morbido del ferro ma più duro dello zinco; si trova nel gruppo Ib della tavola periodica, insieme ad argento e oro.



Figura 3: cristallo di rame

La maggior parte del rame è utilizzata per produrre materiale elettrico (60%), mentre una restante percentuale è utilizzata nel campo delle costruzioni (impianti idraulici, tetti) e nei macchinari industriali (come gli scambiatori di calore) e nelle leghe.

Le principali leghe di rame sono:

- Bronzo (Rame – Stagno)
- Ottone (Rame – Zinco)
- Rame - Stagno - Zinco , utilizzato per le armi da fuoco
- Rame – Nichel, utilizzato in passato per coniare monete di basso valore.

Il rame è ideale per i collegamenti elettrici perché, facilmente lavorabile ed estremamente duttile, può essere modellato in fili con elevata conduttività elettrica.

¹¹ Ibidem

¹¹ Ibidem

Inoltre il rame viene molto utilizzato nell'agricoltura.

È una sostanza molto comune che generalmente si presenta in ambiente e si diffonde in esso attraverso fenomeni naturali. Mentre in atmosfera la concentrazione è variabile, nelle acque il rame si trova comunemente a concentrazioni molto basse, nei suoli si presenta invece con una concentrazione media di 20-30 mg/kg. Alte concentrazioni negli strati superficiali di un suolo possono essere da attribuire ai fertilizzanti utilizzati in agricoltura. In effetti nel sito in esame non si sono riscontrate concentrazioni altissime di questo inquinante; i picchi di concentrazione si sono riscontrati prevalentemente nei primi tre metri di suolo, da attribuire quindi all'uso agricolo delle zone e comunque quasi mai al di là dei limiti imposti dalla legge (si veda a tale scopo l'analisi statistica condotta per questo inquinante Cap.4).

L'assorbimento di questo metallo avviene nello stomaco e nella parte dell'intestino tenue, dove esso si lega alle cellule epiteliali. L'eliminazione del rame avviene prevalentemente a livello biliare: seguono perdite intestinali, con le urine e in traccia con i capelli, con la desquamazione e con il sudore.

A dosi elevate può divenire molto pericoloso: la manifestazione di intossicazione può essere un danno a livello epatico; gli avvelenamenti da rame comunque sono molto rari.

2.3.2. Zinco¹²

Numero atomico	30
Massa atomica	63.37 uma
Densità	7.11 gcm ⁻³ a 20 °C
Punto di fusione	420 °C
Punto di ebollizione	907 °C

Lo zinco è un metallo bianco - bluastrò brillante, collocato nella colonna IIb della tavola periodica. L'unico suo stato di ossidazione è +2.

Questo metallo si presenta in ambiente in forma solida ma se riscaldato ad adeguata temperatura (fino a 150°C) può diventare duttile e malleabile.

¹² Ibidem

¹² Ibidem



Figura 4: aggregato microcristallino (giallo) e globuli a struttura concentrica di smithsonite. (www.ecometal.org)

È un metallo moderatamente reattivo, che si combina con l'ossigeno e altri non metalli. Per quanto riguarda la sua formazione geologica, lo zinco è il ventitreesimo elemento più abbondante nella crosta terrestre, i minerali da cui lo si estrae sono la **sfalerite**, la **zinco blenda**, la **smithsonite**, la **calamina**.

Essendo una sostanza molto comune in natura è presente sia nel suolo che in molti alimenti. La stessa acqua che beviamo contiene una quantità significativa di zinco, che aumenta se questo prezioso liquido è immagazzinato in serbatoi metallici. Pur presentandosi naturalmente in

aria, acqua e suolo, le sue concentrazioni aumentano in modo innaturale a causa dell'aggiunta di zinco dovuta alle attività industriali, come estrazione, combustione di carbone, rifiuti e lavorazione dell'acciaio. Alcuni suoli sono pesantemente contaminati da Zn a causa di attività di estrazione o raffinazione, di scarichi industriali o in zone agricole in cui viene usato come fertilizzante.

Lo Zn è il quarto metallo più comune nell'uso tecnologico dopo ferro, alluminio e rame, per tonnellate di metallo prodotto annualmente; si usa per galvanizzare metalli come l'acciaio per prevenirne la corrosione, nelle leghe come l'ottone, il nichel-argento, ecc., fogli di zinco sono utilizzati come contenitori delle batterie. L'ossido di zinco si usa come pigmento bianco nei colori e nelle vernici ad acqua e come attivatore nell'industria della gomma, il solfuro di zinco invece è la sostanza fluorescente che si applica, ad esempio, sulle lancette degli orologi per renderle luminescenti al buio.

Per quanto riguarda gli effetti sull'organismo, alcuni studiosi pensano che abbia proprietà antiossidanti che proteggono dall'invecchiamento della pelle e dei muscoli e che, preso in quantità maggiori sia in grado di accelerare i processi di guarigione da un danno fisico; inoltre questo metallo è implicato anche nel funzionamento della vista, dell'olfatto, del tatto e della memoria ed è responsabile del buon funzionamento di questi. Una carenza

fisiologica di zinco infatti condiziona pesantemente la crescita corporea e l'aumento di peso.

È da precisare però che lo zinco metallico non è tossico ma esiste una forma di intossicazione detta “brividi da zinco” che può verificarsi per inalazione di ossido di zinco appena formato, inoltre un apporto eccessivo di zinco può provocare carenze di altri oligominerali. L'assunzione elevata da zinco può far verificare perdita di appetito, una ridotta sensazione di gusto ed odore, una formazione lenta di ferite e dolore alla pelle, fino ad arrivare a spasmi allo stomaco, irritazioni cutanee gravi, vomito, nausea e anemia.

Sul posto di lavoro il contagio da zinco può portare ad una condizione simile all'influenza nota come “febbre da metallo”, causata da ipersensibilità.

I suoi effetti sull'ambiente in realtà, sono molto più preoccupanti di quelli che ha sul metabolismo umano. Questo metallo si scioglie facilmente in acqua, viene accumulato dalle specie animali e vegetali e si bio-amplifica così nel ciclo alimentare. Sui terreni limita moltissimo le possibilità di vita vegetali costituendo una seria minaccia per le produzioni agricole e di bestiame.

2.3.3. Berillio¹³

Numero atomico	4
Massa atomica	9.01218 g mol ⁻¹
Densità	1.848 g cm ⁻³ a 20 °C
Punto di fusione	1280 °C
Punto di ebollizione	2970 °C

Il berillio è un elemento bivalente tossico, grigio acciaio, resistente ma leggero, principalmente usato come agente indurente nelle leghe. Ha un punto di fusione che è tra i più alti tra quelli di tutti i metalli leggeri. Ha un'eccellente conduttività termica, è magnetico, resiste all'attacco di acido nitrico concentrato e a temperatura e pressione standard resiste all'ossidazione se esposto all'aria.

¹³ Ibidem

¹³ Ibidem

Questo metallo, come ho già detto, è usato come agente legante nella produzione di rame-berillio. Queste leghe sono usate in molte applicazioni grazie alle loro caratteristiche di conducibilità elettrica e termica, elevata forza e durezza, buona resistenza. Alcune delle sue applicazioni tipiche si ritrovano nell'industria aerospaziale oppure nel campo della diagnosi attraverso i raggi X o ancora nella realizzazione di vario equipaggiamento per computer.



Figura 5: berillio metallico

Geologicamente il Be contenuto nella crosta terrestre è di circa 2.6 ppm, nel suolo 6 ppm. Quest'ultimo, se in forma solubile, può essere assorbito dalle piante che crescono sopra ai terreni in cui esso si trova in una concentrazione tale che può variare da 1 a 10 ppb (parti per miliardo), troppo bassa per interessare gli animali che si cibano di tali piante e quindi per entrare in modo drastico nella catena alimentare.

È contenuto in 30 minerali diversi, i più importanti dei quali sono il berillo, il crisoberillo, e la fenacite. Forme preziose del berillio sono l'acqua marina e lo smeraldo.

Per gli esseri umani può essere molto pericoloso: è uno tra gli elementi chimici più tossici che si conoscono. Se respirato è molto nocivo e può danneggiare i polmoni e causare polmonite. L'effetto più comunemente noto è detto "berilliosi", un disordine pericoloso e persistente dei polmoni che può portare danni fino al cuore. Inoltre questo metallo può causare reazioni allergiche molto pesanti in persone ipersensibili. I sintomi di intossicazione da berillio sono debolezza, stanchezza e problemi di respirazione, alcune persone che soffrono della "sindrome da berillio" sviluppano anoressia e un colore bluastro su mani e piedi.



Figura 6: altra forma di berillio: lo smeraldo

È considerato un inquinante cancerogeno.

Nell'ambiente si presenta in piccole quantità, in aria sottoforma di particelle di polvere molto piccole, nel suolo invece si deposita in sedimenti, nell'acqua reagisce con i composti chimici che lo rendono insolubile, rendendolo così anche molto meno pericoloso per l'ecosistema acquatico-marino e per la catena alimentare a questo collegata.

2.3.4. Arsenico¹⁴

L'arsenico può essere principalmente trovato nella crosta terrestre in quantità anche indipendenti dalla composizione delle rocce madri, in virtù del fatto che è un componente estremamente difficile da convertire in prodotti solubili in acqua o volatili. Nelle acque è un componente abbastanza mobile e tranne che nei giacimenti minerari, è improbabile che grandi concentrazioni compaiano su un luogo specifico, di conseguenza non può essere rinvenuto in aree distanti dalla sorgente naturale qualunque essa sia. L'arsenico non è estratto come tale perché ricavato come sottoprodotto della raffinazione dei minerali di altri metalli;

Come rame e piombo possiede circa 250 specie mineralogiche e in quelle più importanti e diffuse si presenta combinato allo zolfo in diversi minerali.

PRINCIPALI MINERALI DELL'ARSENICO			
Nome minerale	formula	Nome minerale	Formula
Arsenopirite	As ₅ FeS	Tennantite	Cu ₃ AsS ₃
Realgar	As ₄ S ₄	Proustite	Ag ₃ AsS ₃
Orpimento	As ₂ S ₃	Nickelina	NiAs
Enargite	Cu ₃ AsS ₄	Skutterdite	(Co,Fe,Ni)As ₂₋₃
cobaltite	CoAsS	glaucodoto	(Co,Fe)AsS

Si riscontra la presenza di arsenico sia nelle rocce vulcaniche, metamorfiche e in quelle sedimentarie. Molte formazioni contenenti arsenico sono quelle caratterizzate da una

¹⁴ Università degli studi di Torino, facoltà di scienze M.F.N: Distribuzione, Mobilità e disponibilità delle frazioni metalliche in sedimenti marini antartici

estensiva **mineralizzazione idrotermale**, la quale rappresenta la fase terminale di una eruzione vulcanica, in cui la temperatura del bacino magmatico ormai cristallizzato scende sotto i 400°C e il vapore d'acqua passa allo stato liquido. L'acqua che ha in soluzione molti elementi minerali, li deposita nelle fessure e nelle fratture formando i “filoni” ove minerali, anche preziosi, impregnano le rocce o sostituiscono in parte i minerali presenti dando origine ad associazioni mineralogiche tipiche in cui cristallizzano molti solfuri tra cui l'Arsenopirite (AsFeS), pirite (FeS_2), galena (PbS), antimonite (Sb_2S_3).



Nelle fasi finali dell'orogenesi, masse magmatiche piccole e grandi, provenienti dal mantello, si introducono all'interno della catena già formata, squarciando le falde di ricoprimento le quali vengono trascinate a varie profondità, dove subiscono complesse trasformazioni mineralogiche e strutturali, per effetto dell'aumento di temperatura e pressione. Tale fenomeno conosciuto come **metamorfismo di contatto** è connesso ai vari ambienti di formazione, e

i giacimenti minerari più interessanti risultano distribuiti proprio all'interno di particolari tipi di rocce caratterizzate da particolari assetti geostutturali¹⁵.

Dati tossicologici dell'Arsenico

Sia gli studi eseguiti sull'uomo che quelli eseguiti sugli animali dimostrano che il tasso di assorbimento per assunzione orale di composti inorganici dell'arsenico può arrivare al 95%. L'assorbimento gastrointestinale dei sali insolubili dell'arsenico (ad esempio: triselenide, arseniato di piombo) è più basso (circa 25%). Studi effettuati sull'assorbimento per via orale dell'arsenico contenuto in polveri, suoli contaminati e residui minerali mostrano una percentuale di assorbimento gastrointestinale del 10% al massimo. La distribuzione dell'arsenico nell'organismo umano non dipende dal percorso di esposizione e questo inquinante può essere riscontrato in tutti i tessuti del corpo. Le forme inorganiche di As, una volta entrate nell'organismo, vengono trasformate, attraverso reazioni di ossidazione e riduzione, in forme trivalenti o pentavalenti che vengono secrete attraverso le urine. Un simile processo di detossificazione avviene nel fegato dove l'arsenico trivalente

¹⁵ Ibidem

viene trasformato in acido **monometilarsonico** (MMA) e acido **dimetilarsinico** (DMA). L'MMA viene per la maggior parte escreto per via urinaria.

Questo metallo, assunto per via orale, ha una vita media nell'organismo umano di 40-60 ore.

L'arsenico si accumula nei tessuti ricchi di cheratina quali i capelli e le unghie che possono essere utilizzati come indicatori di un'esposizione cronica. Al contrario, poiché viene eliminato rapidamente, i livelli di concentrazione nel sangue non costituiscono un buon indicatore. I primi sintomi da avvelenamento da arsenico sono generalmente tagli e tumefazioni su piedi e mani.



L'avvelenamento da arsenico può portare alla morte in 30-60 minuti.

I livelli di dose letale più bassi riportati sono di circa 1 mg/kg di triossido di As. Gli effetti più ricorrenti di un avvelenamento da As sono riconducibili a sindromi gastrointestinali (vomito, emorragie intestinali, diarrea) seguiti dal danneggiamento degli organi interni. Dai dati disponibili in letteratura si può concludere che i composti inorganici dell'arsenico sono inattivi o poco attivi. Tuttavia possono produrre effetti cromosomici nei sistemi in vivo e in vitro e possono inoltre danneggiare il DNA. Alcuni studi epidemiologici mostrano che l'esposizione per via orale dell'As aumenta il rischio di cancro alla pelle e degli organi interni oltre che dei polmoni.

La biodisponibilità dell'arsenico ingerito proveniente dal suolo dipende da due fattori principali:

- Solubilizzazione nei fluidi gastrointestinali

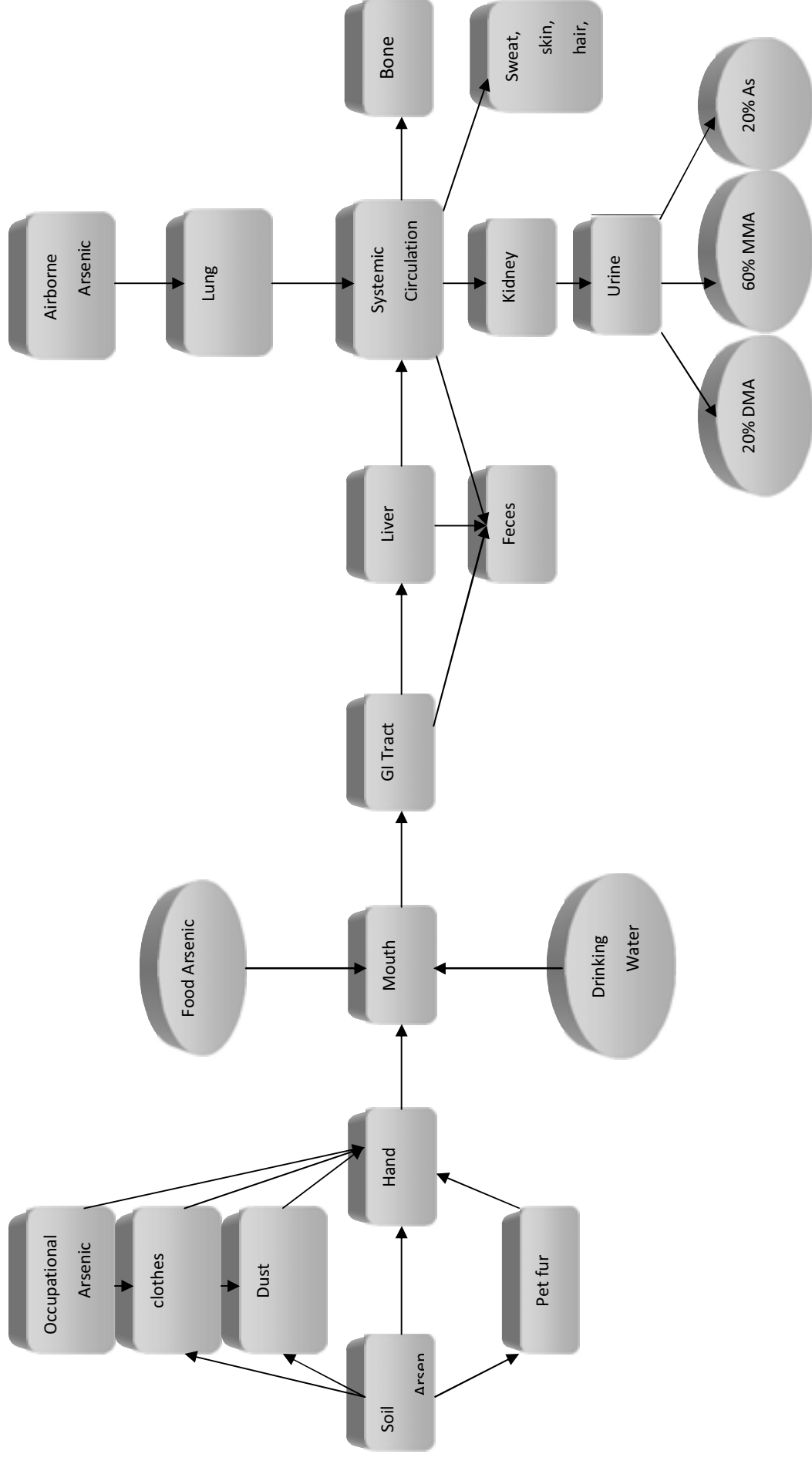
- Assorbimento attraverso l'epitelio gastrointestinale nel sangue

D'altra parte nel suolo il metallo può essere prontamente biodisponibile, se presente in forma disciolta ovvero solubile nell'acqua interstiziale, oppure potenzialmente biodisponibile in funzione della forma chimica in cui si trova; ad esempio la dissoluzione dell'As assorbito al suolo può essere influenzata da variazioni del pH, di potenziale redox oppure dalla diversa dimensione delle particelle di suolo coinvolte nell'assorbimento. La quantità di frazione biodisponibile presente nel suolo è quindi influenzata dalle caratteristiche chimico-fisiche e dalla granulometria del suolo oltre che dalla natura chimica dell'elemento. L'assorbimento gastrointestinale può a sua volta dipendere dalle caratteristiche di speciazione dell'As, dalle modalità di ingestione del suolo contaminato e da caratteristiche fisiche dell'individuo bersaglio, quale, ad esempio, il pH del tratto gastrointestinale e il tempo di transito gastrointestinale.

L'utilizzo di un metodo di estrazione e preparazione adeguato può fornire una stima conservativa della quantità di arsenico biodisponibile. Allo scopo quindi di accertare in modo più corretto, dal punto di vista scientifico, il rischio sanitario-ambientale associato alla presenza di arsenico nel suolo, e per determinare un valore indicativo di biodisponibilità, nel caso di esposizione diretta (ingestione, contatto dermico) all'arsenico presente nel suolo anche come "fondo naturale", si richiede un'attenta preparazione ed estrazione del campione¹⁶.

I percorsi di esposizione ambientale dell'Arsenico sono riportati in figura:

¹⁶ APAT, Novembre 2006, sito di interesse nazionale di Porto Marghera: Studio sui valori di concentrazione dell'arsenico



2.4. Analisi di Laboratorio per i Metalli

La maggior parte delle metodiche analitiche prevede che il campione sia trattato, ad esempio sia estratto o “digerito”, prima della determinazione strumentale. Questo tipo di trattamenti è fondamentale per mantenere integre le proprietà del metallo acquisito attraverso il campionamento.

I trattamenti più utilizzati sono solitamente:

- Digestione acida
- Estrazione con soluzioni acquose (per composti inorganici)
- Estrazione con solvente organico nel caso di composti organici volatili.

Per ogni categoria sono possibili più modalità operative.

Le tecniche strumentali adoperate per la determinazione dei vari analiti si suddividono in **tecniche spettroscopiche di assorbimento ed emissione** per la determinazione dei metalli e **tecniche cromatografiche** che comprendono la cromatografia ionica per la determinazione dei composti organici, quella liquida per i semivolatili e la gas-cromatografia per i composti volatili.

Nella fase di prelievo i campioni, sia solidi che liquidi, da analizzare per il contenuto di metalli devono essere posti in un recipiente di polietilene e conservati a temperatura di 1-5°C. Se la matrice è liquida, è preferibile acidificare debolmente il campione con HCl diluito. Nel caso si debbano eseguire analisi per determinare la forma chimica in cui il metallo è presente nella matrice è necessario conservare il campione ad una bassa temperatura, circa -20°C, per preservare le sue forme organiche, avendo cura di non farlo venire in contatto con l'ossigeno che potrebbe ossidarlo e quindi cambiare le sue caratteristiche.

Un possibile trattamento del campione per la determinazione dei metalli pesanti prevede una digestione acida mediante HNO₃/HCl, (acqua regia), con un pretrattamento con acqua ossigenata. La digestione del campione si fa a caldo, con un forno a microonde o con una piastra riscaldante.

Per la determinazione analitica dei metalli si utilizzano solitamente la spettroscopia ad assorbimento atomico a fiamma e la spettroscopia di emissione a plasma ad accoppiamento induttivo (ICP-AES)¹⁷.

¹⁷ APAT: Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati

3. ANALISI STATISTICA

3.1 Il Test Statistico

Per lo studio sul fondo di un sito, contaminato da un determinato elemento o composto, bisogna prevedere l'applicazione di procedure statistiche sia per il calcolo del valore del fondo naturale, sia per il raffronto di tale valore con i dati del sito. Ovviamente questo passo potrà essere fatto solamente dopo aver validato tutti i dati, dopo aver cioè verificato la loro attendibilità.

Il test statistico può essere visto come mezzo per verificare in maniera quantitativa la validità di un'ipotesi. In statistica l'ipotesi da verificare si chiama **ipotesi nulla H_0** , mentre si indica con **H_a** l'ipotesi alternativa. Ad esempio se si ponesse:

- H_0 : il set di dati presenta una distribuzione normale
- H_a : il set di dati non presenta una distribuzione normale

e applicando il test risultasse scartata l'ipotesi H_0 in favore di H_a si potrebbe concludere che il set di dati deriva da un tipo di distribuzione non normale.

Occorre inoltre tener conto che l'applicazione di un test statistico comporta sempre un rischio di errore. Nella pratica statistica si individuano due tipi di errori:

- Errore di primo tipo α : quello che porta a scartare H_0 quando è vera.
- Errore di secondo tipo β : quello che accetta H_0 quando è falsa.

Con $100(1-\alpha)\%$ si indica il **livello di confidenza** del test mentre con $100(1-\beta)\%$ si indica invece la **potenza del test**, cioè la probabilità di scartare correttamente l'ipotesi nulla.

In funzione del tipo di distribuzione dei dati è possibile distinguere i metodi statistici in **Parametrici e Non-parametrici**:

- Parametrici: sono quei metodi che si basano su distribuzioni probabilistiche quale, ad esempio, la normale. Sono utilizzati solitamente per la valutazione di ipotesi che riguardano i parametri della distribuzione.
- Non parametrici: sono quei metodi la cui applicazione prescinde dalla conoscenza del tipo di distribuzione della popolazione. In generale i test non parametrici si

utilizzano quando i dati non si distribuiscono secondo una normale o quando si ha una numerosità ridotta di dati.

3.2 Gli outlier

Gli outlier sono quei valori di un data set che non sono rappresentativi dell'insieme di dati nel suo complesso. Non sono rappresentativi perché, in genere, sono quantitativamente in numero estremamente ridotto e qualitativamente assumono dei valori molto grandi o molto piccoli rispetto al resto del data set. In campo ambientale di inquinamento dei suoli questi possono corrispondere a picchi locali di concentrazione (hot spot).

Si possono distinguere gli outlier veri da quelli falsi. I primi possono derivare da errori di trascrizione, di codifica dei dati o da un'inefficienza degli strumenti di misura utilizzati durante il campionamento o l'analisi chimica. I secondi sono quei valori estremi reali, spesso presenti e che quindi non devono essere eliminati dal data set.

L'identificazione degli outlier può essere fatta mediante:

- Rappresentazione grafica dell'insieme di valori rilevati: è possibile così individuare velocemente quei punti che corrispondono a picchi più elevati rispetto agli altri.
- Applicazione di un opportuno test statistico.

I test statistici da applicare sono quattro e vengono scelti in base al numero di misure.

Tabella 1: test da applicare per l'identificazione degli outlier

Numero di misure	Test	Distribuzione	Outlier
$n \leq 25$	Test di Dixon	normale	Multipli/singoli
$n \leq 50$	Test di discordanza	normale	Singoli
$n \geq 25$	Test di Rosner	normale	Multipli
$n \geq 50$	Test di Walsh	non normale	Multipli

- Test di Dixon ($n \leq 25$): viene utilizzato per verificare la presenza di valori di outlier molto più grandi della maggior parte dei dati la cui distribuzione deve essere normale o comunque parametrica.

- Test di Discordanza ($n \leq 50$): anche questo viene utilizzato per valori anomali molto più grandi della maggior parte dei dati assumendo sempre la normalità della distribuzione dei dati.
 - Test di Rosner ($n \geq 25$): può essere utilizzato per identificare al massimo 10 outlier in un insieme di dati sempre normalmente distribuiti.
 - Test di Walsh ($n \geq 50$): è l'unica test utilizzato per identificare gli outlier in un set di dati distribuito non normalmente.
-
- Successivamente si deve svolgere uno studio scientifico degli outlier identificati per capire come i dati vanno trattati. Le scelte possibili da fare sono:
 - I. Effettuare ulteriori approfondimenti per correggere il valore outlier.
 - II. Utilizzare il data set comprensivo del valore di outlier e svolgere i test statistici con tutti i valori inseriti.
 - III. Escludere totalmente i valori di outlier dal data set, accompagnando i risultati dei test statistici con giustificazioni scientifiche.
 - Dopo aver eliminato dal data set i valori estremali si può condurre una analisi statistica tra i due gruppi di dati, quello completo degli outlier e quello privatore.
 - Si concluderà il lavoro con la documentazione dell'intero procedimento, con la descrizione di tutti i passaggi e delle scelte effettuate e con le opportune giustificazioni.

3.3 I “Non-Detect”

I non detect sono quei valori che non possono essere misurati a causa della limitatezza delle attrezzature dei laboratori di analisi o che sono realmente o virtualmente pari a zero. I valori limite di rilevazione delle tecniche di laboratorio sono detti “Detection Limit” (DL); il DL dipende dalla sensibilità della metodica di estrazione ed analisi.

Un insieme di dati contenente valori non detect viene definito “censurato” (censored) per indicare la sua incompletezza che può essere più o meno importante a seconda del DL del laboratorio di campionamento e di analisi. Per tale motivo è di primaria importanza che il laboratorio che ha condotto il campionamento alleggi, insieme alla documentazione dello studio, le informazioni sul “Quantitation Limit” (limite di misura) che dipenderà esclusivamente dalla documentazione di cui si è servito. Il Quantitation Limit può essere definito come il livello più basso al quale una sostanza chimica può essere misurata con precisione, generalmente pari al DL moltiplicato per un coefficiente maggiorativo (fra tre e cinque) ma comunque variabile a seconda della sostanza considerata e dal tipo di campione.

La presenza di non detect può influire pesantemente sul calcolo della media, della varianza, sull’orientamento dei dati e su vari altri parametri, pregiudicando quindi in procedimento statistico nel caso in cui questo risulti applicabile nonostante la loro presenza.

I laboratori di analisi spesso riportano i valori di non detect con valori pari a zero o “less-than” cioè minori di una certa quantità (che il più delle volte è il detection limit o pari ad una frazione di questo); è comunque preferibile che i laboratori forniscano le misure esatte, benché minime, per non perdere informazioni utili sull’analisi dei dati.

Il documento (OSWER 9285.6-10, EPA 2002) descrive quattro possibili approcci per la trattazione dei non detect:

- a. 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 non detect.

b. Metodo della sostituzione semplice (Simple Substitution Methods): tale metodo prevede l'assegnazione di un valore costante ai dati non detect pari a:

- i. Zero
- ii. Al Detection limit
- iii. Alla metà del detection limit

L'incertezza associata a questo metodo aumenta al crescere del valore del detection limit e all'aumentare del numero dei non detect. Per tale motivo è consigliabile scegliere, senza un criterio preciso, il valore da attribuire ai dati ND solo nel caso in cui il numero di questi costituisca al massimo il 15% di tutto il data set (EPA 2000b, QA/G-9).

c. Metodo degli estremi (Bounding Methods): tale metodo prevede di calcolare il valore di concentrazione rappresentativo alla sorgente attribuendo, di volta in volta, uno dei valori costanti elencati sopra. Questi metodi forniscono una stima del limite superiore e di quello inferiore, calcolati sulla base dell'intero range di valori dei non detect possibili (da 0 fino al DL)

d. Metodi della distribuzione (Distributional Methods): tra i quali il metodo di Cohen, il metodo della mediana, della media troncata, della deviazione standard winsorizzata e il metodo di Aitchinson, si basano sull'ipotesi che i dati non detect si distribuiscano in modo simile a quelli delle concentrazioni misurate che superano il DL e grazie a questo riescono a trovare comunque una stima qualitativa del valore cercato, nonostante l'incompletezza del data set.

Percentuale di misure inferiori a LR	Metodo di analisi statistica
< 15 %	Metodo di sostituzione
15 – 50 %	Metodo della mediana
	Metodo di Cohen
	Media troncata
	Media e deviazione standard winsorizzata
	Metodo di Aitchinson
> 50 - 90 %	Test delle proporzioni

Il **metodo della sostituzione** prevede, nel caso i dati inferiori al limite di rilevabilità siano limitati, il rimpiazzo di questi con numeri piccoli, pari a circa la metà del LR.

Il **metodo di Cohen** si può applicare solo se il numero di non detect costituisce il 15-50% del data set disponibile, se la forma della distribuzione è di tipo normale e se il DL è sempre lo stesso; nel nostro caso infatti non è stato possibile utilizzare questo metodo a causa dei diversi valori dei DL e della non normalità della distribuzione dei dati.

Il **metodo della mediana** invece sostituisce semplicemente al valore medio il valore della mediana di un determinato campione di dati, quella della **media troncata** elimina i dati nelle code della distribuzione in modo da portare ad una stima non distorta della media della popolazione.

Il **metodo di Aitchinson** permette invece di calcolare la media e la varianza per le distribuzioni di dati in cui siano presenti anche valori nulli, al contrario dei metodi sopra descritti.

Il **test delle proporzioni** invece, utilizzato per misure inferiori al LR comprese tra il 50 e il 90% propone di utilizzare come parametro di interesse un percentile superiore alla percentuale di dati sotto al LR.

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, sempre il documento (OSWER 9285.6-10, EPA 2002) fornisce cinque raccomandazioni su come trattare l'insieme di dati in cui siano presenti i non-detects:

- I DL devono sempre essere specificati e i non detect devono essere riportati, se possibile, con il valore osservato.
- I non detect non devono mai essere riportati come valori pari a zero senza specifiche giustificazioni.
- Se un'analisi condotta con Bounding Method rivela che gli effetti quantitativi della presenza di non detect 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 di non detect è alta oppure se il numero di campioni è basso nessun metodo funzionerà bene. In tal caso si può riportare la percentuale di valori al di sotto dei DL, ricorrere ancora ad un Bounding Method nel quale i non detect saranno sostituiti dal DL nel calcolo del fondo, che sarà riportato come un numero probabile considerevolmente maggiore della media reale.

Quando si usano i metodi di approssimazione o di sostituzione bisogna fare particolare attenzione, in quanto l'eliminazione di alcuni dati o il loro cambiamento potrebbe comportare delle lacune nell'analisi di rischio globale del sito, inoltre se la concentrazione di una sostanza non è stata rilevata in nessun campione nel mezzo indagato, tale sostanza viene esclusa dal data set, in modo da avere, alla fine dell'analisi dei campioni raccolti, un data set comprendente solo quelle sostanze di cui si possiede un valore di concentrazione in almeno un campione per ogni mezzo (aria, acqua, suolo) dell'area di interesse.

Per lo studio effettuato sul sito di Brindisi si è deciso di porre i non detect pari alla metà del corrispondente detection limit e di utilizzare quindi il metodo della sostituzione.

3.4 Distribuzione dei dati

Una volta revisionati tutti i dati, scelto il metodo di trattamento per i non detect ed eliminati gli outlier dalla popolazione di dati, si può procedere a verificare come questa si distribuisca statisticamente. Per i dati ambientali, le distribuzioni più frequenti sono:

Gaussiana o normale: è una distribuzione di tipo simmetrico la cui tendenza centrale è data dal calcolo della media aritmetica dei valori X_n delle grandezze considerate. La forma della distribuzione normale è descritta dalla funzione Densità di Probabilità, definita dai parametri **media aritmetica** e **varianza del campione**. Se indico con n il numero di valori considerati allora la funzione di normalità può essere scritta come:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} (x - \bar{x})^2\right]$$

Mentre la media e la varianza sono rispettivamente:

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

$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

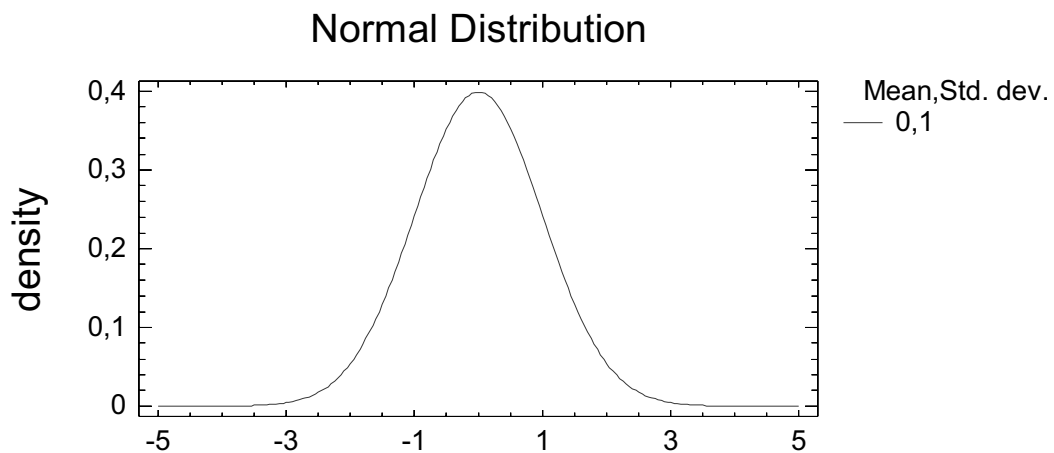


Figura 1: esempio di distribuzione normale

Lognormale: la distribuzione lognormale è di tipo asimmetrico, ma comunque parametrico, derivante dal calcolo della media geometrica dei valori. La sua forma è più pendente della normale e delimitata a sinistra dallo zero e a destra da una coda più lunga di quella normale (asimmetria positiva) dovuta al fatto che ad un'elevata frequenza di valori bassi si associa una coda di valori molto meno frequenti ma molto elevati. I parametri che caratterizzano la distribuzione sono la media dei valori logaritmici e la varianza della variabile trasformata:

Funzione

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma_y\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_y^2}(\ln x - \bar{y})^2\right]$$

Media

$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln x_i$$

Varianza

$$\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$$

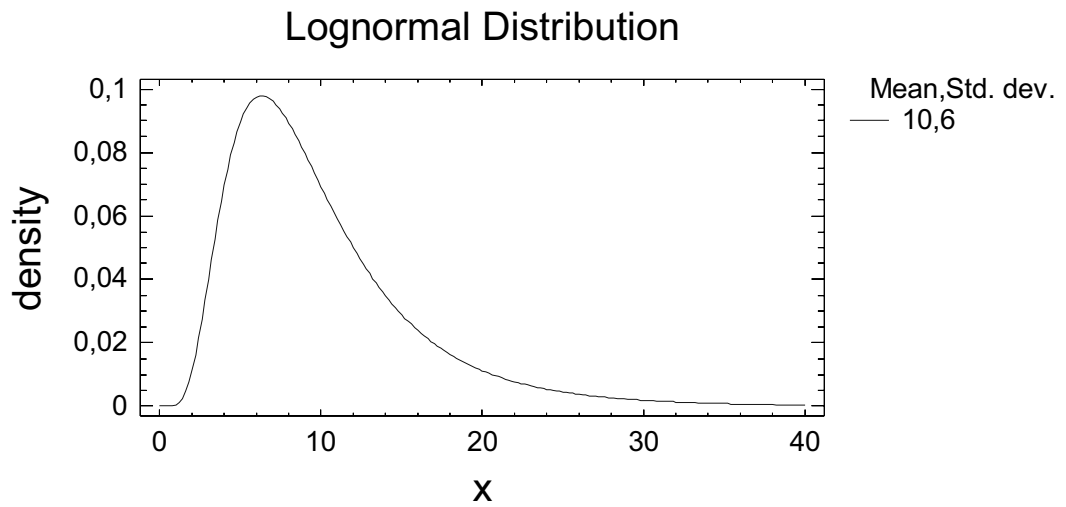


Figura 2: esempio di distribuzione lognormale

Gamma: viene utilizzata se il numero dei campioni è inferiore a 70-100, in sostituzione a quella lognormale. È solitamente definita da due parametri: k (coefficiente di forma) e θ (parametri di scala); il loro prodotto è pari alla media aritmetica.

Funzione

$$f(x, k, \theta) = \frac{1}{\theta^k \Gamma(k)} x^{(k-1)} e^{-\frac{x}{\theta}}$$

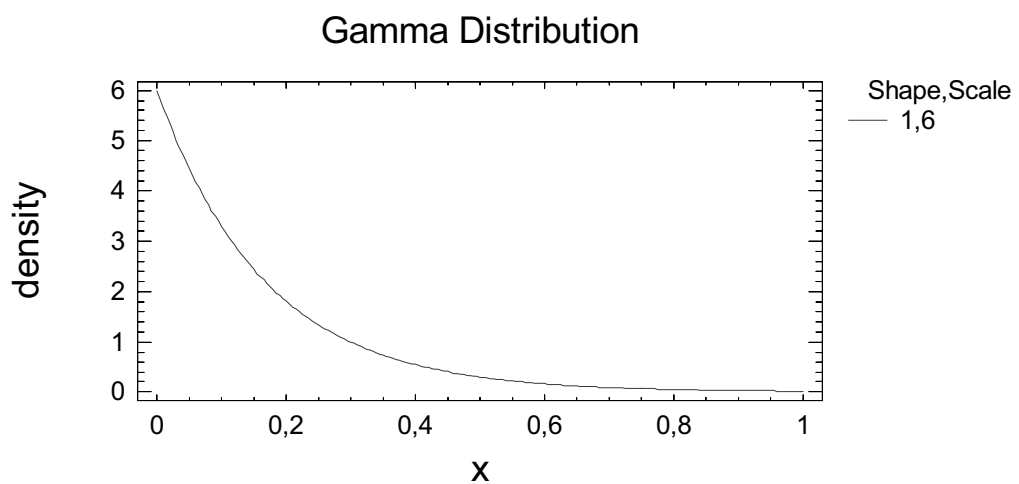


Figura 3: esempio di distribuzione gamma

Non parametrica: è una distribuzione molto comune per i dati ambientali. Viene definita così se il numero dei campioni è insufficiente per avere una delle distribuzioni sopra descritte o se nessuna di queste approssima bene l'insieme dei dati. In questo caso per l'individuazione del valore rappresentativo esistono delle procedure specifiche, indipendenti dai parametri statistici e dal tipo di distribuzione dei dati.

3.5 Descrittori statistici

I descrittori statistici più comuni, utili per lo studio del tipo di distribuzione dei dati sono descritti di seguito:

mediana – è il valore al di sopra del quale e al di sotto del quale si trova la metà dei dati; si trova facilmente dopo aver ordinato i dati in senso crescente. Nel caso di distribuzione normale o comunque di una distribuzione simmetrica, la mediana coincide con la media. Se la distribuzione è lognormale pendente verso destra la mediana sarà minore della media, e viceversa.

Se il numero dei dati è pari la mediana sarà il valore $(x_{\frac{n}{2}} + x_{\frac{n}{2}+1})/2$

Se il numero dei dati è dispari la mediana sarà invece $x_{\frac{n+1}{2}}$

Coefficiente di skewness o di asimmetria – fornisce una stima della asimmetria della forma di distribuzione dei dati. Tale coefficiente può essere maggiore, minore o pari a zero; nel primo caso la distribuzione avrà una coda verso destra, nel secondo avrà una coda verso sinistra, nel terzo la distribuzione sarà di tipo simmetrico. Si calcola con

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(x_i - \bar{x})^3}{\sigma^3}$$

Coefficiente di curtosi – fornisce una stima della acutezza della curva di distribuzione dei dati. Può risultare maggiore, minore o pari a tre; nel primo caso la curva avrà un picco che determinerà una forma aguzza, nel secondo la forma della curva sarà appiattita, nel terzo la distribuzione avrà una forma a campana. Si calcola con

$$\frac{1}{\sigma^4} \sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^4}{n}$$

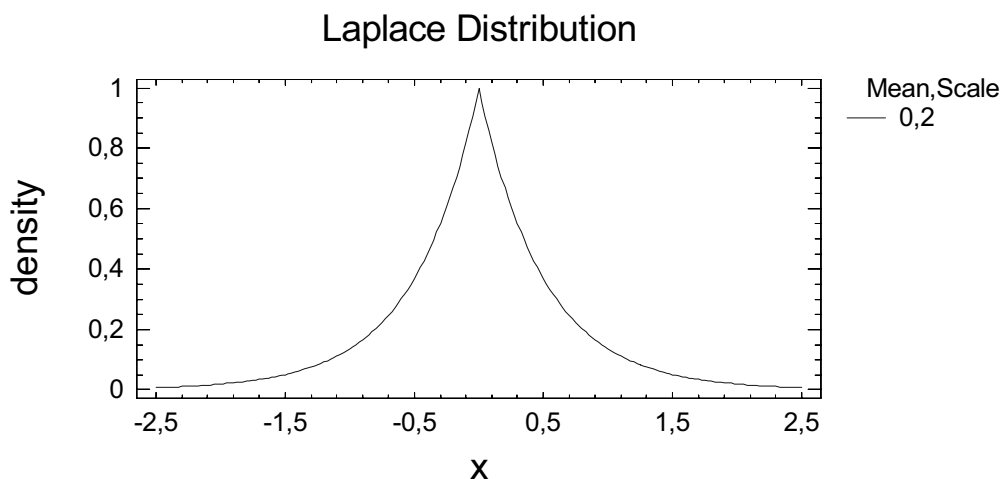


Figura 4: Distribuzione di Laplace; esempio di distribuzione con coefficiente di curtosi maggiore di 3

Coefficiente di variazione – è un indice di dispersione che analizza la dispersione dei valori attorno alla media indipendentemente dall'unità di misura, fornendo un'indicazione sulla variabilità delle osservazioni rilevate. È definito come il rapporto tra la deviazione standard dell'insieme di dati ed il valore assoluto della loro media aritmetica (APAT-ISS, Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale). L'uso di questo metodo è vincolato alla presenza di dati non negativi, come nel caso delle concentrazioni di elementi o composti che descrivono le condizioni ambientali.

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}}$$

- CV=1 allora la media non è un indice corretto per la valutazione dei dati;
- CV=0 allora la deviazione standard è nulla e la media è un indice corretto per la valutazione dei dati;
- CV>0,5 allora la media non è un indice corretto;
- CV≤0,5 allora la media è un indice corretto;

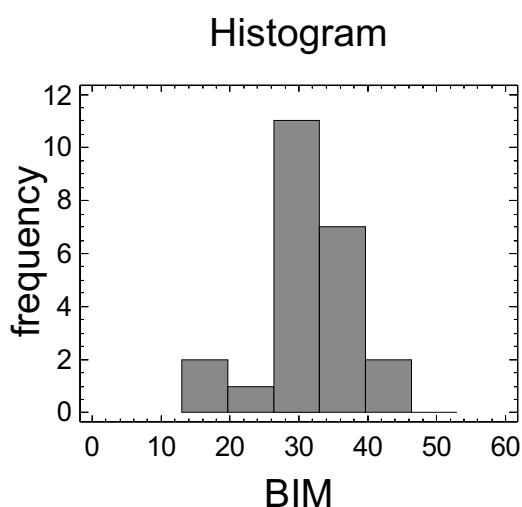
Per descrivere statisticamente un insieme di dati si utilizzano spesso delle rappresentazioni grafiche che permettono anche un'individuazione più semplice della natura dei dati e degli

outlier. La scelta di tali rappresentazioni dipende dal tipo di dati da rappresentare, quelle usate più comunemente sono:

- A) Istogrammi
- B) Box plot
- C) Curve cumulative di frequenza

Gli Istogrammi

Sono dei grafici formati da barre verticali nei quali sulle ascisse sono riportati i valori delle

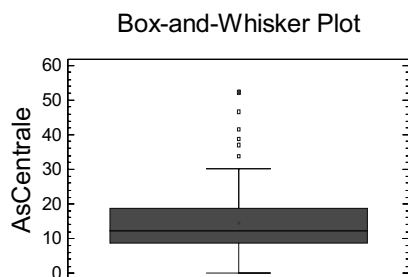


variabili e lungo le ordinate è rappresentato il numero assoluto o la frequenza percentuale, con cui compaiono i valori di ogni classe.

Box Plot

I Box Plot sono dei diagrammi che riassumono gli aspetti principali della distribuzione di

valori; la base inferiore e superiore del rettangolo contenente i dati rappresentano rispettivamente il 25° ed il 75° percentile. La linea all'interno del rettangolo rappresenta la mediana. Vengono inoltre rappresentati i valori corrispondenti ai cosiddetti “gradini”. Un gradino è pari a 1,5 volte la differenza fra il valore corrispondente al 75° percentile e quello al 25°. I valori posti in corrispondenza di un gradino sopra la base superiore del rettangolo e un gradino sotto la base inferiore definiscono rispettivamente l'**upper** ed il **lower fence**. I valori esterni a questi limiti sono da considerarsi come outliers, quindi, nel



caso questi non ci siano, i valori adiacenti superiore ed inferiore coincidono rispettivamente con i valori massimo e minimo delle osservazioni.

Figura 5 esempio di box plot: nell'esempio l'adiacente inferiore coincide con il valore minimo delle osservazioni.

Curve cumulative di frequenza

Per la costruzione della curva cumulativa di frequenza, si ordinano le osservazioni in modo crescente, ad ogni valore si assegna poi il valore della frequenza AF_i cioè il numero delle volte in cui è stato osservato. Successivamente si calcola la frequenza cumulativa

$$CF_i = \sum_{j=1}^i AF_j$$

Che rappresenta il numero di osservazioni che sono minori o uguali al valore x_i . Le percentuali cumulative si ottengono normalizzando CF_i .

$$P(i) = 100 \frac{CF_i}{(n+1)}$$

Dall'andamento della curva ottenuta si possono ottenere delle informazioni utili circa la distribuzione del campione. Un andamento lineare è segno di una distribuzione di tipo normale, gli andamenti curvilinei possono essere segno di distribuzioni log-normali se la curva può essere ricondotta a linea retta utilizzando la scala logaritmica. A fronte di gap o “salti”, ovvero a fronte di variazioni di pendenza della curva ottenuta potranno essere considerati dei valori soglia tali da individuare una o più popolazioni (APAT-ISS, protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoi siti d'interesse nazionale).

3.6 Test per verificare il tipo di distribuzione

Molti test e modelli statistici sono appropriati soltanto se i dati seguono una particolare distribuzione. I test utilizzati più spesso per lo studio del tipo di distribuzione di una serie di dati sono:

- Test di Chi quadrato: consiste nel definire delle celle o range di valori e nel determinare il numero di osservazioni che possono ricadere in ogni cella in accordo con la distribuzione ipotizzata. Il numero di osservazioni sperimentali che ricadono in ogni cella viene paragonato con la distribuzione teorica per giudicare l'adeguatezza dell'adattamento. Il test viene applicato determinando il numero di celle K che generalmente è nel range di 5-10. Si divide il numero di osservazioni N per 4 e in questo modo un minimo di quattro osservazioni necessarie per ognuna delle celle $K=N/4$. Si può utilizzare il numero superiore intero del risultato ottenuto adottando 10 se il risultato eccede il valore 10. I dati sono poi standardizzati sottraendo la media ad ogni valore e dividendo per la deviazione standard

$$z_i = \frac{x_i - \bar{x}}{s}$$

Il numero atteso di osservazioni per ogni cella è $E_i=N/K$.

Il test si calcola mediante la relazione:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^K \frac{(N_i - E_i)^2}{E_i}$$

L'ipotesi della distribuzione normale viene rigettata se il valore sperimentale eccede il valore tabellare (Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati).

- Test di Shapiro- Wilk: con questo test si può valutare se sussistono o meno le ipotesi di distribuzione normale o log-normale nei casi in cui il numero dei campioni sia minore di 50. Per il calcolo del test si utilizza la relazione

$$W = \left[\frac{b}{s\sqrt{n-1}} \right]^2$$

In cui b è pari alla sommatoria

$$\sum_{i=1}^k a_{n-i+1}(x_{n-i+1} - x_i) = \sum_{i=1}^k b_i$$

Dove x_i rappresenta l' i -esimo valore più basso nel campione e il coefficiente a_i dipende dal numero di campioni n . Il coefficiente k rappresenta l'intero inferiore o uguale a $n/2$. I valori di a_i sono tabellati.

- Test di D'Agostino: tramite 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. Questo test presenta delle limitazioni perché è lungo da condurre a mano, non può essere applicato in presenza di valori inferiori al limite di rilevabilità e non è in grado di rilevare una non normalità in presenza di uno scarso numero di dati o di distribuzione che si avvicina alla normalità.
- Normal Quantile-Quantile (Q-Q) Plot: è un test grafico la cui attendibilità, se non viene accompagnato da altri test più completi (come il "W test" o il "Lilliefors test"), è piuttosto scarsa. È utile però per farsi un'idea approssimativa sul tipo di distribuzione che i dati assumono.
- Lilliefors test: viene utilizzato nel caso di data set molto ampi (>1000)
- Kolmogorov-Smirnov test: Per l'applicazione di questo test non devono essere fatte assunzioni iniziali sul tipo di distribuzione dei dati. Viene utilizzato però anche per dimostrare che un certo data set segue una distribuzione ipotizzata, mediante il confronto tra un determinato parametro calcolato e il corrispondente valore critico tabellato.

3.7 Test per il confronto fra i valori di fondo e i valori del sito

Per concludere l'indagine statistica riguardante il fondo è di necessaria importanza confrontare i risultati ottenuti per i campioni del sito con quelli ricavati per il fondo. In molti casi si formulano delle ipotesi che poi dovranno essere o non essere confutate; i procedimenti che permettono di decidere se accettare o rifiutare un'ipotesi o di determinare se i campioni osservati differiscono significativamente dai risultati attesi sono detti test di ipotesi, test di significatività, o regole di decisione. Affinché un test delle ipotesi sia buono, deve essere configurato in modo da ridurre al minimo gli errori di decisione. Se c'è incertezza nel risultato finale si può commettere l'errore di rifiutare un'ipotesi quando invece dovrebbe essere accettata commettendo così un **“falso positivo”** che nel caso di dati ambientali potrebbe essere pericoloso, portando, ad esempio, a dire che un sito è pulito quando invece è contaminato. In funzione dei dati disponibili e delle caratteristiche delle distribuzioni è possibile selezionare il tipo di test più idoneo da utilizzare;

Ad esempio se il numero di campioni è maggiore di 25 e i dati sono distribuiti normalmente o lognormalmente con pochi valori inferiori al detection limit e le due popolazioni hanno varianze uguali si può utilizzare il **“Student T test”**, se invece le varianze delle due popolazioni sono diverse si adotta invece il **“test di Satterthwaite”**, posso invece utilizzare il **“Wilcoxon rank sum test”** se non ho nessun limite circa la distribuzione di frequenza. Nella tabella seguente sono riassunti gli obiettivi e le assunzioni, i vantaggi e gli svantaggi di ogni test per il confronto statistico di due popolazioni (APAT-ISS, protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale).

Test	Obiettivi/Assunzioni	Vantaggi	Svantaggi
Slippage test	L'obiettivo è quello di valutare la differenza nella coda di destra di una distribuzione di concentraz. di due popolazioni (sito e fondo). Si può applicare anche in presenza di un numero elevato di n.d. Non sono richieste assunzioni riguardanti la forma della distribuzione dei dati.	Semplice da usare; Non sono necessarie assunzioni circa il tipo di distribuzione; Si può applicare anche in presenza di numerosi n.d.;	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	L'obiettivo è lo stesso dello Slippage test. I valori n.d. non devono essere tra i valori r 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.	Semplice da usare. Non sono necessarie assunzioni circa il tipo di distribuzione. Può avere maggior potenza per rilevare la differenza tra due distribuzioni rispetto ad altri test. Si può applicare anche in presenza di numerosi n.d.	Può richiedere un gran numero di dati. Potrebbe risultare inefficace nel caso il cui fossero presenti n.d. tra i valori r più elevati.
Wilcoxon Rank Sum Test	L'obiettivo è valutare la differenza tra le mediane di due popolazioni. Deve esserci un solo d.l 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.	Non sono necessarie assunzioni circa il tipo di distribuzione; di solito, il test ha più potenza per determinare uno scostamento della mediana, rispetto ad altri test, quando le distribuzioni sono asimmetriche.	Relativamente più complicato da applicare; la presenza di numerosi n.d. pregiudica l'applicabilità del test.
Gehan Test	L'obiettivo è valutare la differenza tra le mediane. Possono essere presenti più valori del d.l. Non sono richieste assunzioni riguardanti la forma della distribuzione.	Può essere utilizzato in caso di presenza di differenti valori del detection limit; Gli stessi vantaggi del WRS.	Il calcolo può risultare piuttosto complesso; Le performance del test non sono note come quelle del WRS test.
T Student	Valuta la differenza tra le medie delle due popolazioni. Entrambe le distribuzioni devono essere normali; i valori n.d. non devono avere un impatto significativo sul calcolo delle media. La distribuzione di concentrazioni nel sito e del fondo deve essere la stessa.	È il test che possiede la maggior potenza nello scostamento dei valori medi di due popolazioni che presentano una distribuzione normale.	L'assunzione di normalità viene spesso trascurata, il risultato del test può essere influenzato dalla presenza di outliers. Non si adatta a set con molto d.l.
Test t-Satterthwaite	Valuta la differenza tra le media delle due popolazioni. Entrambe le distribuzioni devono essere normali. Non devono essere presenti valori di dl. Le due distribuzioni non presentano stessa forma (varianza).	Il test può essere applicato quando la distribuzione dei valori dal sito e quella dei valori del fondo hanno varianze differenti.	Il calcolo manuale può essere complesso. Presenta gli stessi vantaggi del t-test.

Test t student

In questo test si mettono a confronto le medie di due popolazioni rappresentate da due set di campioni casuali x_1, x_2, \dots, x_m per la prima popolazione che ha un numero m di dati e y_1, y_2, \dots, y_n per la seconda che ha un numero n di dati.

Per l'applicazione del test si assume che:

- La variabilità delle due popolazioni espressa dalle rispettive varianze sia approssimativamente uguale;
- I due campioni siano indipendenti;
- Le due popolazioni devono avere distribuzione pressoché normale.

Questo test non ha un buon funzionamento in presenza di numeroso outlier.

L'ipotesi nulla è che la differenza delle media delle due popolazioni sia nulla:

$$H_0 = \mu_1 - \mu_2 = 0$$

Dopo aver calcolato per ogni campione le medie \bar{x} e \bar{y} e le varianze S_x^2 e S_y^2 si calcola la deviazione standard congiunta S_E data da:

$$S_E = \sqrt{\frac{(m-1)S_x^2 + (n-1)S_y^2}{(m-1) + (n-1)}}$$

Si calcola allora il parametro t dato da:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_E \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}}$$

Dalle tabelle si può calcolare 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, cioè il sito è contaminato; se $t \leq t_{(1-\alpha)}$ non sussiste l'evidenza per rifiutare l'ipotesi nulla;

è necessario calcolare la dimensione appropriata del campione (m^* e n^*) necessaria a ridurre le probabilità α e β di commettere errori del primo o del secondo tipo per una differenza fissata tra le medie delle due aree. Per fare ciò si calcola:

$$m^* = n^* = \frac{2S_E^2(z_{(1-\alpha)} + z_{(1-\beta)})^2}{\delta_m^2} + 0.25z_{(1-\alpha)}^2$$

Dove:

m^* e n^* = numero dei dati del campione che rendono, per determinati valori di α e β , sufficientemente attendibili i risultati dei test.

$Z_{(1-\alpha)}$ e $Z_{(1-\beta)}$ rappresentano i valori del percentile della distribuzione normale standard;

δ_m è la differenza dei valori medi dei due campioni.

Si confrontano allora i valori m e n con m^* e n^* : se $m^* < m$ e $n^* < n$, la probabilità di commettere un errore del primo tipo è accettabile. I risultati del test possono essere:

- È stata respinta l'ipotesi nulla e quindi sembra che $\mu_1 - \mu_2 > 0$, quindi il sito è contaminato;
- Non è stata respinta l'ipotesi nulla ed è stata accettata la probabilità di commettere un errore del primo tipo: probabilmente è vero che $\mu_1 - \mu_2 < 0$, quindi il sito può essere considerato pulito;
- L'ipotesi nulla non è stata respinta e non è stata accettata la probabilità di commettere un errore del primo tipo; la differenza delle medie è probabilmente minore di 0, quindi il sito è probabilmente pulito, ma questa conclusione rimane incerta a causa delle dimensioni troppo piccole dei campioni.

Test di Satterthwaite

Viene utilizzato quando si vogliono comparare le medie di due popolazioni con varianze diverse. Richiede le seguenti assunzioni:

- I due campioni sono indipendenti
- Le due popolazioni devono avere una distribuzione pressoché normale.

Siano x_1, x_2, \dots, x_m e y_1, y_2, \dots, y_n i due campioni di dati costituiti rispettivamente da m e 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} .

Il calcolo della deviazione standard congiunta p data da:

$$S_{NE} = \sqrt{\left(\frac{S_x^2}{m} + \frac{S_y^2}{n}\right)}$$

Il parametro di Satterthwaite è invece

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_{NE}}$$

Se $t > t_{(1-\alpha)}$ l'ipotesi di nullità può essere rifiutata, cioè il sito è contaminato;

Se $t \leq t_{(1-\alpha)}$ non sussiste l'evidenza per rifiutare l'ipotesi nulla;

Non esistendo però formule semplici per la stima di m^* e n^* come nel test di T Student è necessario il ricorso ad un esperto di statistica.

Wilcoxon rank sum test

Quando non è possibile verificare le ipotesi sulle assunzioni riguardanti le distribuzioni, è possibile utilizzare questo test che, mettendo a confronto la forma e la posizione delle due distribuzioni (sito e fondo), anziché i parametri statistici, è svincolato dai tipi di distribuzione.

Questo test, non parametrico, verifica un'ipotesi nulla del tipo " H_0 : la distribuzione delle due popolazioni è identica", contro l'ipotesi alternativa " H_a : parte della distribuzione della popolazione 1 è posta a destra/sinistra della distribuzione della popolazione 2".

Si applica nel caso si abbiano numerosi dati che descrivono le caratteristiche del sito e del fondo.

Dato un set di dati m : x_1, x_2, \dots, x_m per la prima popolazione ed un set di dati n : y_1, y_2, \dots, y_n per la seconda popolazione, 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 del 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 poi calcolata la somma dei ranghi R del sito.

Si determina infine il valore del parametro $W_{(1-\alpha)}$:

$$W_{(1-\alpha)} = \frac{n(n+1)}{4 + z_{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{n(n+1)(2n+1)}{24}}}$$

Se la somma dei ranghi è maggiore del parametro di Wilcoxon, le concentrazioni del sito sono significativamente superiori a quelle del fondo, ovvero il sito risulta contaminato.

Test del quantile

Questo test viene spesso associato a quello di Wilcoxon della somma dei ranghi per avere uno strumento più potente per il raffronto tra due popolazioni. Questo assume che le due popolazioni abbiano la stessa varianza ed è quindi sensibile agli outlier. La procedura è la seguente (**linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati**):

- Si seleziona la probabilità tollerata α di dichiarare inquinato in modo scorretto il sito rispetto ai valori di fondo; nel caso il test venga condotto in modo combinato con il test di Wilcoxon, la probabilità α complessiva è data dalla somma dei livelli selezionati singolarmente per i due test.
- Si compila una lista dei valori ottenuti, dai più piccoli ai più grandi, raggruppando le due categorie di valori del sito e di fondo ($n + m$).
- Si considerano all'interno dei valori combinati del sito e del fondo i C valori più grandi.
- Se tutti i valori C appartengono al sito, allora risulta una contaminazione del sito rispetto al fondo naturale.

4. Il caso studio

Per verificare l'attendibilità delle affermazioni fatte sul calcolo del valore di fondo (inteso sempre come antropico), si è proceduto con lo studio di uno degli oltre cinquanta siti di interesse nazionale. Questi siti, individuati e perimetrati con decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, d'intesa con le regioni interessate, differiscono dagli altri perché, a causa della loro pericolosità e per gli inquinanti presenti, la loro procedura di bonifica non è attribuita agli enti locali, ma al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, che può avvalersi di enti come APAT, ARPA e ISS.

Il sito deve essere inizialmente "caratterizzato". La caratterizzazione dei siti contaminati rappresenta le indagini (sondaggi, piezometri, analisi chimiche etc.) condotte in un sito contaminato o ritenuto potenzialmente tale, il cui scopo principale è quello di definire l'assetto geologico e idrogeologico, verificare la presenza o meno di contaminazione nei suoli e nelle acque e sviluppare un modello concettuale del sito.

Ogni sito dovrebbe essere inserito nell' **Anagrafe dei siti contaminati**, uno strumento predisposto dalle regioni e dalle province autonome, previsto dalle norme sui siti contaminati, che contiene:

- l'elenco dei siti sottoposti ad intervento di bonifica e ripristino ambientale nonché degli interventi realizzati nei siti medesimi;
- l'individuazione dei soggetti cui compete la bonifica (nel caso dei SIN è responsabilità del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare);
- gli enti pubblici di cui la regione intende avvalersi in caso d'inadempienza dei soggetti obbligati, ai fini dell'esecuzione d'ufficio.



Figura 1: siti di interesse nazionale; Fonte:elaborazione APAT/CTN_TES su dati MATT, Regioni e ARPA

Per la nostra verifica ci siamo serviti dei moltissimi dati provenienti dai piani di caratterizzazione, di cui APAT è in possesso, relativi al sito di interesse nazionale di Brindisi - o perlomeno relativi alla parte industriale di esso e alle zone agricole a questa adiacente - che si trova in una condizione particolarmente disagiata a causa delle molte cause di inquinamento antropico, sia di tipo agricolo che industriale, che sono state presenti in passato, alle molteplici discariche abusive che sono nate negli anni, e alle zone dismesse e non controllate.

4.1. Il sito di Brindisi

Il sito di Brindisi è stato inserito nell'elenco dei siti d'interesse nazionale con decreto ministeriale 426 del 10 gennaio 2000, mentre gli interventi di bonifica sono stati pianificati con decreto 468 del 18 settembre 2001. L'area interessata dalla bonifica e dal ripristino ambientale è piuttosto estesa e molto complessa; comprende tutti gli stabilimenti industriali attivi o inattivi, parte delle aree agricole interessate dalla ricaduta di inquinanti e l'area marina antistante il porto; in particolare, nel perimetro segnato dal decreto del 2000 sono contenuti: **(DM 18 settembre 2001)**

- Stabilimento petrolchimico;
- Industrie metallurgiche;
- Industrie farmaceutiche;
- Centrali per la produzione dell'energia elettrica;
- Discarica di idrossido di calcio ($V=1,5$ milioni di mc);
- Area agricola compresa tra la centrale Enel di Brindisi Nord
- Il polo chimico
- La centrale Enel di Cerano Brindisi Nord;
- Discarica abusiva di rifiuti urbani;
- Aree di abbandono di rifiuti provenienti da demolizioni industriali e non;
- Bacino del Cillarese;
- grandi fosse settiche di sedimentazione dei reflui organici della città di Brindisi;
- capannoni della ex SACA, contenenti residui di amianto;
- area marina antistante comprensiva dell'area portuale;

Il territorio perimetrato è molto esteso, comprende circa 114 km^2 sia di aree agricole che industriali, con uno sviluppo costiero di 30 km. La popolazione che risiede nelle zone limitrofe al sito costituisce circa 1/3 dell'intera popolazione regionale. L'area è stata dichiarata ad elevato rischio ambientale a causa delle molteplici zone degradate, interessate da attività estrattive o da ex cave utilizzate ora come discariche abusive di rifiuti: nel DM 468 si fa riferimento, ad esempio, alle discariche di rifiuti industriali individuate nell'area Montedison, ai fanghi di mercurio, alle ceneri, alle scorie di forni e ad alcune colonne di distillazione. Inoltre si richiama l'attenzione sulle 100.000 tonnellate e oltre di rifiuti

speciali e pericolosi¹ derivanti dalle attività produttive dismesse. Inoltre il decreto spiega i motivi per cui le aree sopra elencate sono considerate a rischio ecologico:

“La discarica di idrossido di calcio, che ha una superficie di circa 50 ettari, occupa parte dell’area umida nota come “Saline Foggia Frau”, di interesse regionale e nazionale, mentre l’area agricola è soggetta a fall out delle particelle solide provenienti dalle emissioni delle centrali termoelettriche e dell’industria chimica. Il bacino del Cillarese è inquinato sul fondo dalle particelle solide dei reflui organici provenienti dal comune di Mesagne (Brindisi). Le grandi fosse settiche venivano utilizzate dall’acquedotto pugliese per la sedimentazione dei reflui organici della città di Brindisi prima dello smaltimento in mare; attualmente, dopo la realizzazione dell’impianto di depurazione di fiume Grande, sono in stato di abbandono con forte inquinamento dei terreni circostanti le vasche stesse. I capannoni ex SACA, ubicati nell’ansa valliva del canale del cillarese, hanno coperture costituite da materiali a base di amianto ed inoltre è probabile che nelle immediate vicinanze di essi siano stati smaltiti rifiuti pericolosi [...]. Si hanno inoltre evidenze di inquinamento salino e batteriologico della falda riconducibili rispettivamente a emungimenti abusivi, dispersione di reflui non adeguatamente depurati, infiltrazioni di prodotti chimici utilizzati in agricoltura, dispersione nel suolo e nel sottosuolo di liquami zootecnici, rilascio di percolato proveniente da discariche con il fondo non impermeabilizzato o abusive”.

L’area di Brindisi è particolarmente preoccupante perché si affaccia su una parte costiera molto estesa dell’adriatico, mettendo a rischio così non solo la flora terrestre ma anche quella marina. Il territorio è piuttosto pianeggiante con uno scarso sviluppo dei corsi d’acqua, generalmente a carattere torrentizio. Prevale l’uso agricolo del territorio in quanto le aree industriali e urbane sono tutte concentrate intorno al capoluogo. Bisogna specificare che nel brindisino è prevalente l’utilizzo della vasta superficie agricola.

Per quanto riguarda il contenuto di metalli nel suolo, molti dei piani di caratterizzazione hanno rilevato alcune zone in cui le concentrazioni di As, Zn, Cu ecc, presenti in alcuni campioni, superavano i limiti di legge. Queste sono state ipoteticamente attribuite, in una prima analisi, al fondo naturale o antropico e quindi non derivanti da attività industriali o agricole puntuali. Per verificare che ciò fosse vero, e che quindi la bonifica del sito dovesse essere fatta al valore di fondo, anziché di legge, è stata svolta per Brindisi la procedura che l’APAT e ISS hanno stilato per il calcolo del fondo.

¹ Per la normativa vigente, sono definiti rifiuti speciali quelli citati nella parte quarta (norme in materia di gestione dei rifiuti e di bonifica dei siti inquinati), Titolo I (Gestione dei rifiuti), Capo I, articolo 184 del decreto legislativo del 3 aprile 2006, n.152 Norme in materia ambientale.

3.2. La Prima fase

In primo luogo ci si è serviti dei dati che a disposizione derivanti dai piani di caratterizzazione forniti dai singoli proprietari terrieri, per creare un modello qualitativo e quantitativo del sito: cartografie, carta dei suoli, sondaggi, analisi dei sondaggi, carta geochimica.

Dalle prime è stato possibile ricostruire il profilo verticale dei terreni di Brindisi: sono stati riconosciuti in particolare cinque strati (orizzonti), ognuno con tessitura (dimensioni, forma, e distribuzione spaziale delle particelle) diversa e una propria composizione, che sono stati poi inseriti nel data set tramite l'utilizzo di un nominativo alfabetico, uno per ogni strato. Bisogna specificare sin da ora che non tutti gli strati sono stati inclusi nelle analisi statistiche condotte per lo studio del fondo, in quanto, secondo le direttive APAT-ISS nel **protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale**, e anche secondo le linee direttive dettate dagli enti internazionali come l'EPA, questo è da attribuire solamente ai primi 5 m di suolo, escludendo il riporto, ovvero a quegli strati che hanno subito mutamenti geomorfologici nel tempo e che si sono evoluti da una roccia madre; Sono stati quindi creati due data set, che sono stati poi confrontati tra loro, uno con tutti i campioni di cui si disponeva e l'altro depurato da tutti quelli appartenenti al riporto e alle zone sature di suolo.

Tipologia del terreno	Composizione	Nominativo
<u>Riporto</u>	terreno di riporto con spessore medio di 2 m fino ad un massimo di 5m;	A
<u>Depositi Continentali</u>	Limi-sabbiosi e limi argilloso-ghiaiosi con spessori medi di circa 5 m;	B
<u>Depositi marini 1</u>	Sabbie debolmente limose con inclusi livelli calcarenitici con spessori di 15-20 m;	C
<u>Depositi marini 2</u>	Limi, limi sabbiosi e limi argillosi con spessore di 10-15 m	D
<u>Depositi marini 3</u>	Le argille basali, generalmente roccia madre non disgregata	E

Tabella 1: formazioni riscontrate

Le carte dei suoli sono state utili per avere un confronto rispetto al rilevamento effettuato dai proprietari terrieri.

Grazie ai sondaggi e alle analisi chimiche dei sondaggi è stato invece possibile farsi un'idea sullo stato ambientale del sito in esame e svolgere successivamente la ricerca del valore di fondo antropico di cui si spiegherà più avanti

L'uso dei piani di caratterizzazione è stato utile in quanto non si è dovuto ricorrere a sondaggi aggiuntivi con un notevole risparmio delle spese a scapito però della ricerca dei valori di fondo; questo perché, non avendo a disposizione dati relativi ad aree esterne al sito o che comunque non avessero risentito di alcuna sorgente puntuale, non si è riusciti a conoscere in modo diretto la collocazione delle "aree di interesse". L'area di interesse o rappresentativa infatti equivale ad una porzione di territorio, geologicamente e geomorfologicamente confrontabile con l'area in esame, nella quale sono raccolti i campioni che forniscono il set di dati per il fondo; tali dati devono essere poi confrontati con quelli del sito.



Figura 2: profilo del suolo, il profili A, D, E non sono stati inclusi nello studio di fondo

Dai piani di caratterizzazione è stato comunque possibile distinguere nel sito di Brindisi quattro macroaree: tre di tipo industriale e una, più estesa, di tipo agricolo caratterizzata da inquinamento da ricaduta atmosferica e da fertilizzanti agricoli:

- Un polo chimico
- Un agglomerato industriale
- Un polo elettrico
- Le aree agricole

Le zone industriali possono inoltre essere suddivise in dodici sub aree, ognuna relativa ad un proprietario diverso. Dalla carta geochemica si è compiuta una prima ricostruzione dell'assetto geochemico dei terreni presenti, avendo a disposizione dati relativi a sedimenti,

suoli, rocce, acqua e gas che ha fornito le indicazioni preliminari sulle concentrazioni

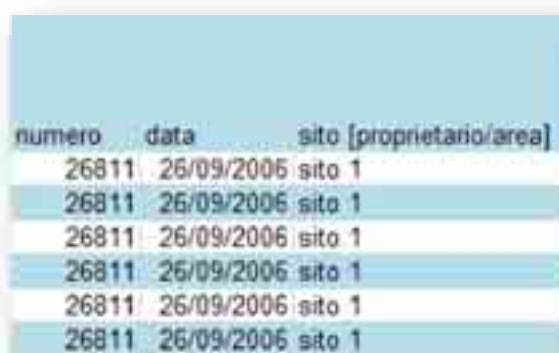
rappresentative dei parametri di interesse nell'area di studio. Bisogna però precisare che non tutto il sito di interesse nazionale è stato caratterizzato e che i dati disponibili sono solo quelli relativi ad una porzione di territorio piuttosto estesa ma comunque non completa; le zone lontane dai siti industriali non sono state infatti sottoposte ai piani di caratterizzazione, non essendo considerate zone ad alto rischio.

3.3. Creazione del data base

Con tutti i dati disponibili si è creato, un archivio informatizzato con oltre novemila campioni e duemilaquattrocento sondaggi, completo di tutte le informazioni utili per lo studio del suolo e degli inquinanti. A tale scopo si è fatto uso del programma di calcolo EXCEL, in grado di realizzare tabelle con celle di calcolo.

Nel data base sono stati indicati:

- Il numero e la data del documento di riferimento: questo per poter ritrovare più facilmente ogni documento in archivio, nel caso fosse necessaria un'ulteriore verifica in un momento successivo;
- Il proprietario dell'area che era stata caratterizzata, per individuare il numero effettivo delle aree contaminate, confrontare poi ogni singola area per verificare il grado di inquinamento di ciascuna;



numero	data	sito [proprietario/area]
26811	26/09/2006	sito 1
26811	26/09/2006	sito 1
26811	26/09/2006	sito 1
26811	26/09/2006	sito 1
26811	26/09/2006	sito 1
26811	26/09/2006	sito 1

Figura 3

- La data di realizzazione del campionamento: per confrontare i campioni prelevati in periodi diversi;
- L'identificativo del campione e l'identificativo del sondaggio, per poi abbinare a ciascuno la rispettiva analisi di laboratorio;
- Una chiave per identificare univocamente ogni campione;
- La formazione geologica a cui il campione apparteneva (tabella 1);

data di realizzazione	ID campione	chiave	ID sondaggio	formazione
giu-04	PZA0003 (0,4-1,0)		1 PZA0003	A
giu-04	PZA0003 (2,0-2,6)		2 PZA0003	B
giu-04	PZA0003 (4,8-5,4)		3 PZA0003	C
mag-04	PZA0004 (0,4-1,0)		4 PZA0004	A
mag-04	PZA0004 (2,0-2,6)		5 PZA0004	B
mag-04	PZA0004 (4,8-5,4)		6 PZA0004	C

Figura 4

- Le coordinate georiferite del campione per poter poi riportare tutti i dati su un Gis/SIT per avere una rappresentazione grafica dei sondaggi;
- La profondità di campionamento per individuare se l'inquinamento potesse interessare anche gli strati più profondi del terreno o solamente quelli più superficiali;
- La percentuale di passante al 2 mm, ovvero il cosiddetto "scheletro" del suolo campionato;
- Il valore del pH, questo per verificare picchi di acidità o basicità del terreno;
- La concentrazione di carbonio organico;
- Il residuo secco a 105 °C;

est	nord	da m	a m	scheletro [% di passante al 2 mm]	pH	Carbonio Organico [% p/p]	Residuo a 105°
750605.08	4501372.57	0.4	1.0	100.00	8.5	nd	82.8
750605.08	4501372.57	2.0	2.6	100.00	8.5	nd	88.1
750605.08	4501372.57	4.8	5.4	91.50	8.5	nd	83.3
750476.77	4501253.36	0.4	1.0	100.00	7.9	nd	87
750476.77	4501253.36	2.0	2.6	92.70	7.9	nd	82.9
750476.77	4501253.36	4.8	5.4	82.80	7.9	nd	86.5

Figura 5

- Le concentrazioni di tutti i metalli per i quali sono state definite concentrazioni limite ammissibili nella tabella 1 dell'Allegato 1 del DM 471/99, ovvero: antimonio (Sb), arsenico (As), berillio (Be), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cromo esavalente (Cr VI), mercurio (Hg), nichel (Ni), piombo (Pb), rame (Cu), selenio (Se), stagno (Sn), tallio (Tl), vanadio (V), zinco (Zn);

Antimonio	Arsenico	Berillio	Cadmio	Cobalto	Cromo totale	Cromo VI
nd	7.1	nd	<0.1	nd	15.9	<0.5
nd	10.6	nd	<0.1	nd	19.8	<0.5
nd	15.7	nd	<0.1	nd	26	<0.5
nd	15.6	nd	<0.1	nd	18	<0.5
nd	17.5	nd	<0.1	nd	14.7	<0.5
nd	17.7	nd	0.5	nd	13	<0.5

Figura 6

- Il laboratorio in cui le analisi sono state effettuate; questo passo viene fatto perché molte volte, come è stato già specificato nel capitolo 3, laboratori diversi hanno valori del detection limit diversi creando risultati diversi su dati talvolta uguali;
- I metodi di preparazione e di misura del campione che sono stati utilizzati per ciascuno degli inquinanti metallici rilevati, questo perché i trattamenti che devono essere effettuati prima della determinazione strumentale sono fondamentali per mantenere integre le proprietà del metallo, a seconda delle tecniche utilizzate da ogni laboratorio, il campione potrà avere o no subito delle modificazioni;

identificativo	metodo di analisi e di preparazione
M1	CNR IRSA 10 Q64 vol. 3 1985 + UNI EN ISO 11885:2000
M2	EPA 3051 1994 + EPA 6010c 2000
M3	CNR IRSA 16 Q64 vol. 3 1986
M4	EPA 3051 + EPA 6020
M5	CNR IRSA 10 Q64 vol. 3 met 16 + Q.100 met 3080 A2 + EPA 6020
M6	UNI EN 13657/2004 + UNI EN ISO 1885

Figura 7

Ognuna di queste informazioni è stata quindi utile per studiare in maniera non superficiale il sito in esame, tutte insieme hanno contribuito all'analisi e al confronto dei risultati riguardanti il fondo antropico di Brindisi.

I dati inseriti sono stati suddivisi inizialmente, per lo svolgimento di una prima analisi, in due gruppi: uno riguardante le zone industriali e uno con quelle agricole; inoltre il data set è stato depurato di tutti i campioni appartenenti agli strati saturi del suolo e dei campioni provenienti da riporto, in modo che il fondo fosse solamente da attribuire ai primi 5 m di suolo.

Per quanto riguarda le **coordinate georiferite**, si è fatto uso del sistema di riferimento geografico UTM-WGS-84 fuso 33-est; per la conversione di coordinate con sistemi di riferimento diversi è stato utilizzato il programma TRASPUNTO, fornito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare.

Traspunto non è altro che un'interfaccia grafica dal semplice utilizzo in cui viene richiesto di indicare

- Il sistema di riferimento, il fuso in ingresso (es: Gauss Boaga, fuso 32-ovest), e quello in uscita (es: UTM-WGS-84 fuso 33-est),
- Il tipo di coordinate in ingresso e in uscita (piane o geografiche),
- L'ordine delle coordinate (Nord – Est o Est – Nord),
- La quantità di dati che si vogliono inserire, che si può ridurre anche ad un solo punto.



Figura 8:interfaccia di Traspunto

Tutte le coordinate, con lo stesso sistema di riferimento sono state inserite nel programma ArcView Gis, attraverso il quale, grazie al caricamento informatico di un ortofoto, è stato possibile ricostruire le linee perimetrali di ogni zona e una mappa dei campionamenti effettuati; tramite questa si sono potuti visualizzare in maniera precisa i campioni che potevano essere considerati appartenenti al sito o all'area di interesse, per l'eventuale confronto finale.

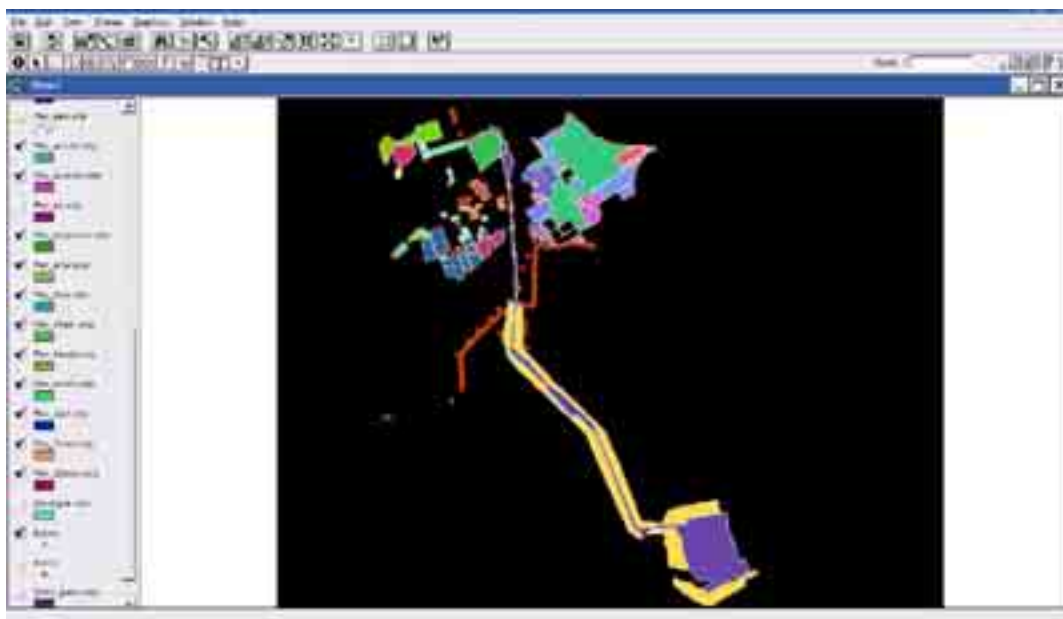


Figura 9: interfaccia grafica di ArcView in cui sono visualizzate le aree di ogni sito

ArcView Gis è uno strumento potente che consente l'organizzazione geografica dei dati. Un programma Gis infatti, acronimo di Geographic Information System (sistema informativo geografico o territoriale), è un sistema per la gestione, l'analisi e la visualizzazione di informazioni di contenuto geografico/spaziale. Consente di collegare i dati provenienti da un data base alla geografia della zona campionata, per dare ai dati un ordine visivo e grafico, in modo da poter visualizzare i dati ed organizzarli nello spazio. Le varie finestre di Gis possono contenere tutti i tipi di documento collegati con il progetto: la vista geografica, la tabella dei dati collegati alla mappa, i grafici, le immagini iconografiche. L'informazione geografica è gestita tramite insieme di dati (data set geografici) che costituiscono modelli di fenomeni geografici cioè riferibili al territorio, utilizzando strutture di dati semplici e generiche.

In ArcView sono stati inserite le coordinate di tutti i sondaggi, del perimetro di ogni zona campionata e del perimetro totale del sito di interesse nazionale.

In questo modo è stato possibile verificare in primo luogo che tutti i sondaggi cadessero effettivamente nelle zone interessate e non ci fossero stati errori di trascrizione, in secondo luogo ha contribuito alla ricerca dell'area di interesse, anche se i campioni lontani dalle zone industriali e in particolare quelli che cadevano fuori dal perimetro del sito, erano assai esigui (a causa di questa mancanza si è dovuto procedere con un "fingerprinting" dei campioni).

Dopo aver inserito i dati, il programma è in grado di visualizzarli attraverso un "indicatore" (ad esempio un punto o un colore) sul quale basterà cliccare in seguito per avere immediatamente tutte le informazioni ad esso relative; ad esempio, oltre alla posizione di un campione, cliccando sul suo indicatore si potranno visualizzare la profondità di estrazione, la metodica di analisi effettuata, la data di campionamento, il piano di caratterizzazione a cui appartiene, e tutte le indicazioni che si saranno volute inserire precedentemente e che sono state inserite nel data base di partenza.



Figura 10: mappa GIS delle zone sottoposte a piano di caratterizzazione nel sito di Brindisi



Figura 11: Punti di sondaggio

3.4. L'analisi statistica

Per la trattazione statistica è stato sono stati utilizzati i programmi “STATGRAPHIC Plus” e “ProUcl”; entrambi di semplice utilizzo, permettono l’inserimento di dati da qualsiasi formato informatico e forniscono i grafici richiesti completi di commento. Con ProUcl si sono calcolate e confrontate le concentrazioni rappresentative dei metalli As, Be, Cu, Zn, di ogni subarea; questo programma è in grado di fornire oltre alla concentrazione tipica, il tipo di distribuzione dei dati e di suggerire il relativo test statistico da utilizzare. Con Statgraphic è stato invece possibile trasformare i dati in tutti i tipo di grafici utili alla comprensione della popolazione in esame: scatterplot, istogrammi, curve cumulative di frequenza, ecc....

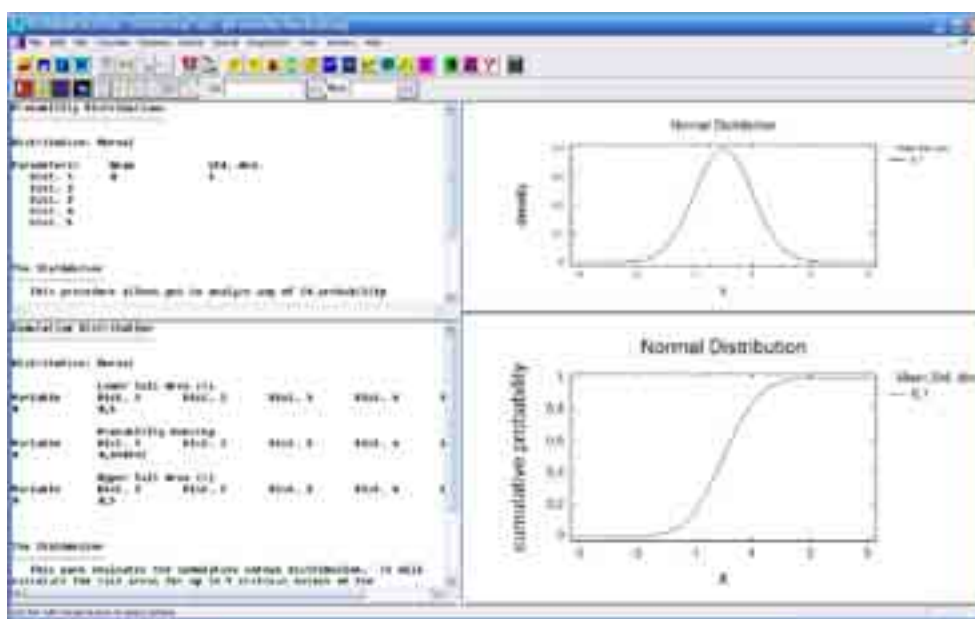


Figura 12: interfaccia del programma statgraphic, sulla destra il programma fornisce il tipo di distribuzione, sulla sinistra tutti i parametri statistici e un breve commento

Attraverso entrambi si sono potute verificare le distribuzioni dei dati complessivi e di quelli delle singole macro e microaree individuate nel sito di Brindisi; entrambi i programmi, avendo un livello di confidenza molto elevato (99%) hanno individuato delle distribuzioni non parametriche, solo per una microarea, di dimensioni molto ridotte, è stata individuata una popolazione con distribuzione di tipo lognormale; si è visto comunque che

anche diminuendo il livello di confidenza il risultato non cambiava. Per tale motivo si è preferito ricorrere ad uno studio dei dati di tipo grafico.

Gli Outlier (vd. cap.3) sono stati individuati attraverso box plot e sono stati comunque quasi tutti attribuiti a errori di trascrizione, sono stati eliminati solo i valori più elevati e non tutti quelli superiori all'upper fence², anche in considerazione del fatto che si è deciso di calcolare il fondo come, da disposizione ISO, 50°, 75° e 90° percentile e quindi considerando anche i valori corrispondenti ad un percentile maggiore di 75:

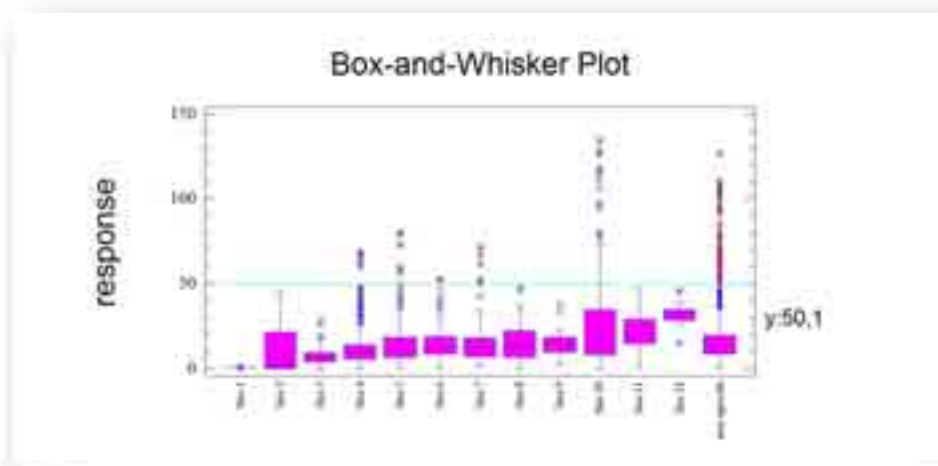


Figura 13: box plot elaborati con statgraphic relativi all'arsenico

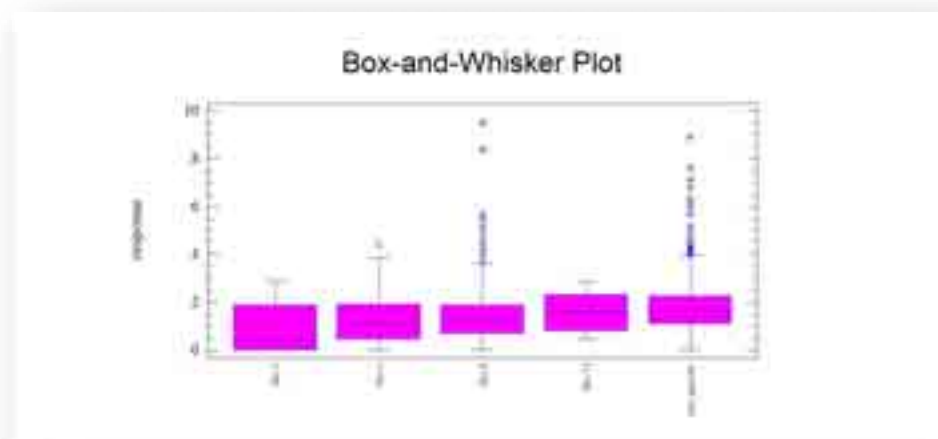


Figura 14: box plot relativi al Berillio

² Upper fence: valore posto in corrispondenza di un gradino sopra la base superiore del rettangolo del box plot.

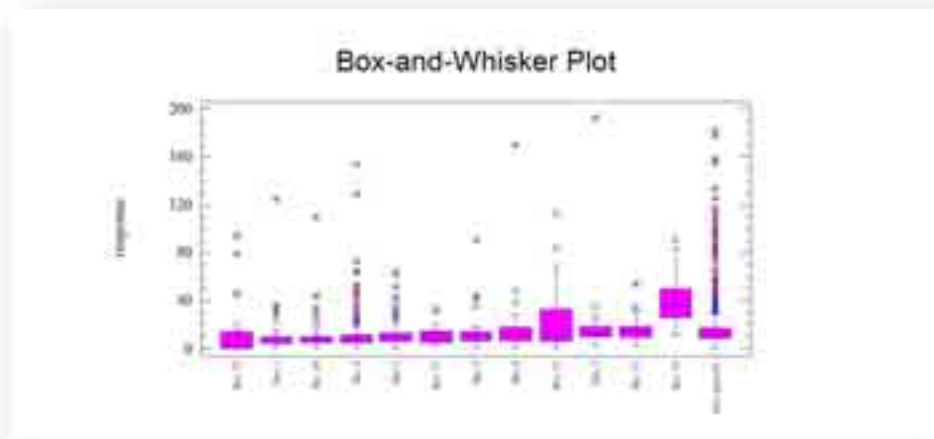


Figura 15: box plot relativi al rame

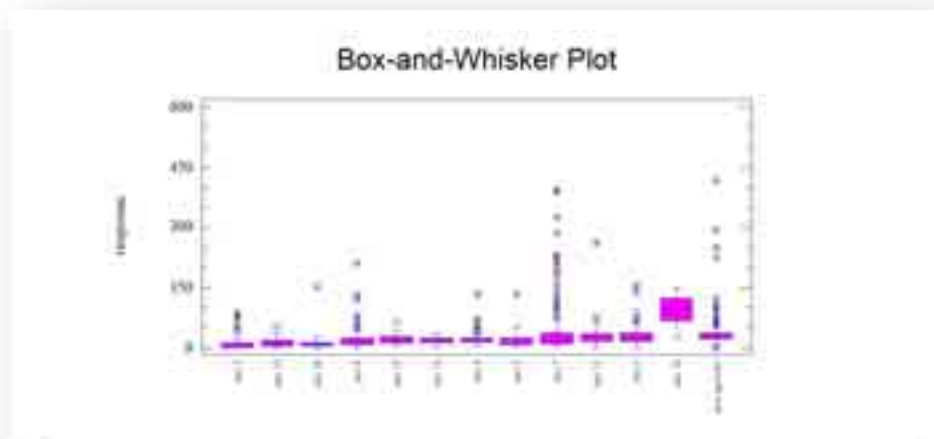


Figura 16: box plot relativi allo zinco

I Non Detect sono stati invece sostituiti con un valore pari alla metà del Detection Limit.

A causa dell'enormità di dati è stata fatta, per una prima analisi approssimativa, un'ipotesi a priori: sono state considerate come "aree di interesse" le aree agricole.

Se quest'ipotesi fosse stata corretta allora il percentile calcolato sui dati delle aree agricole avrebbe rappresentato il valore di fondo cercato e si sarebbe potuto procedere al confronto di tale valore con i percentili delle aree industriali. Se, quindi, nelle aree industriali fosse risultato un valore di percentile maggiore di quello delle aree agricole, allora queste zone sarebbero dovute essere sottoposte a bonifica o a ripristino ambientale per il valore del fondo.

Purtroppo quest'ipotesi si è verificata infondata: le concentrazioni di inquinanti metallici nelle aree agricole è risultato sempre maggiore di quello delle aree industriali (vedi figure 13, 14, 15, 16: gli ultimi box plot sono quelli relativi alle aree agricole); Questo risultato era comunque intuibile se si fosse preso in considerazione sin da subito il **tipo** di destinazione agricola: uliveti, vigneti, mandorleti, tutte colture che necessitano di fertilizzanti di tipo metallico.

Per capire allora quali aree potessero essere state la causa dell'inquinamento diffuso e quali fossero in relazione tra loro è stata effettuata la procedura del fingerprinting.

3.5. Il fingerprinting

Il fingerprinting, letteralmente “impronta digitale”, è una procedura che permette il confronto statistico tra due campioni e ne trova le eventuali correlazioni. Per poter svolgere questa analisi, a causa dei moltissimi campioni acquisiti, si è dovuto fare un processo di “scaling” dei dati a disposizione, ovvero si è dovuto trasformare il nostro “problema complesso” in un “problema semplice”.

Per prima cosa, non potendo confrontare tra loro i novemilaquattrocento campioni acquisiti, si è calcolata l'Ucl (concentrazione rappresentativa) di ogni area, industriale o agricola che fosse, per l'Arsenico, lo Zinco, il Berillio e per il Rame.

Si sono così ottenute le concentrazioni rappresentative di ventidue aree, riducendo notevolmente i confronti da effettuare. In questo modo ogni area è stata considerata come un unico campione che avesse come concentrazioni di As, Be, Cu e Zn, le Ucl dell'area stessa.

Da questo primo passo è emerso che tutti i valori delle concentrazioni rappresentative di ogni area risultavano sempre minori di quelle dei limiti di legge.

A questo punto non è più stato necessario calcolare il valore del fondo naturale/antropico in quanto di fatto il sito non risulta contaminato.

Infatti, andando ad analizzare nuovamente i dati nel data base, si è visto che i campioni di arsenico che superavano i limiti di legge erano in numero estremamente ridotto rispetto a tutti i dati del data base (duecento campioni su novemilaquattrocento) ed erano tutti

distribuiti in zone diverse, così che, al momento del calcolo dell'Ucl non si sono riscontrate concentrazioni più alte dei limiti di legge.

Si è comunque deciso di continuare la procedura del fingerprinting, per verificare la correlazione che intercorreva tra le aree e per cercare di visualizzare quelle che avessero coinvolto con il proprio inquinamento anche le zone ad esse adiacenti.

La procedura si è articolata nelle seguenti fasi:

- Per ogni campione sono state calcolate le percentuali di ogni inquinante in base al totale (vd. Allegato 2).
- I campioni sono stati ordinati inizialmente in base alle percentuali crescenti di arsenico, poi di berillio, di rame ed infine di zinco.
- Ogni campione è stato confrontato con tutti gli altri attraverso un grafico di correlazione, per un totale di quattrocentottanta grafici di fingerprint.
- Per ogni grafico è stata tracciata la linea di tendenza lineare ed è stato calcolato il valore del coefficiente di regressione

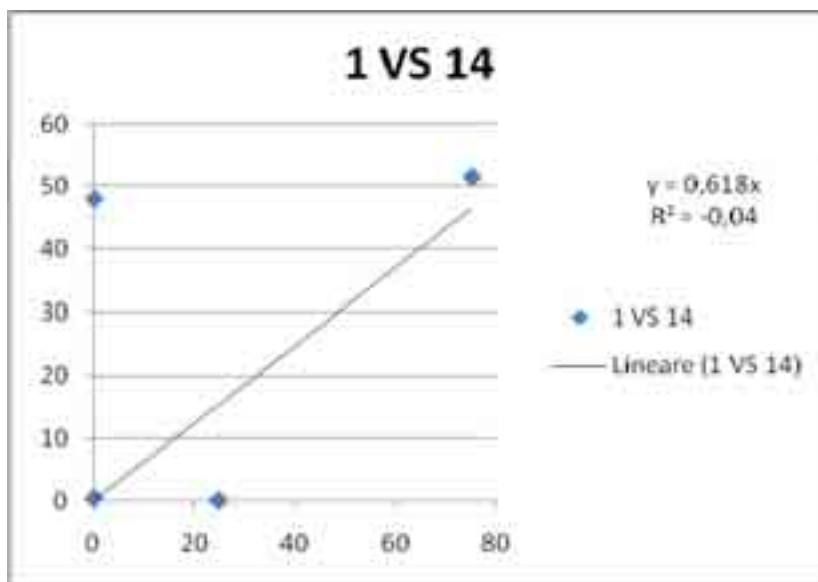


Figura 17: esempio di grafico per il "fingerprinting"

- Tutti i valori dei coefficienti di regressione sono stati inseriti in una matrice 22X22 e sono stati evidenziati tutti quelli con correlazione molto alta ($R^2 > 0,98$) (vedi fig.18).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	0,940	0,997	0,963	0,929	0,886	0,525	0,436	0,675	0,518	0,543	0,571	0,467
2	0,939	1	0,957	0,975	0,980	0,964	0,735	0,675	0,772	0,708	0,684	0,713	0,663
3	0,997	0,955	1	0,976	0,948	0,910	0,559	0,470	0,704	0,552	0,577	0,603	0,500
4	0,958	0,973	0,975	1	0,992	0,974	0,696	0,612	0,817	0,693	0,704	0,736	0,647
5	0,919	0,978	0,943	0,992	1	0,993	0,773	0,700	0,855	0,765	0,759	0,792	0,724
6	0,862	0,957	0,896	0,972	0,993	1	0,829	0,759	0,895	0,823	0,814	0,845	0,784
7	0,409	0,678	0,477	0,665	0,753	0,824	1	0,990	0,893	0,991	0,922	0,945	0,984
8	0,359	0,637	0,424	0,608	0,700	0,773	0,991	1	0,841	0,974	0,884	0,909	0,973
9	0,440	0,614	0,514	0,721	0,781	0,850	0,852	0,759	1	0,905	0,964	0,976	0,882
10	0,349	0,614	0,422	0,632	0,722	0,803	0,990	0,969	0,925	1	0,953	0,975	0,996
11	0,102	0,392	0,207	0,484	0,584	0,697	0,877	0,800	0,959	0,931	1	0,980	0,916
12	0,313	0,549	0,393	0,625	0,708	0,790	0,930	0,872	0,977	0,971	0,984	1	0,963
13	0,301	0,566	0,373	0,590	0,682	0,766	0,983	0,969	0,910	0,996	0,943	0,970	1

Figura 18: estratto delle matrici di correlazione: le celle evidenziate in rosso sono quelle con correlazione elevata

Da questa matrice è emerso che le zone correlate sono solamente sei (vedi fig. 19).

Successivamente, grazie al lavoro che era stato svolto con ArcView si sono potute visualizzare le aree con correlazione elevata e che risultavano adiacenti, e che erano sottoposte quindi alla stessa sorgente di contaminazione.

Da questa analisi è emerso che le aree più contaminanti sono i poli elettrici e l'asse attrezzato che li collega; nonostante siano zone ormai dismesse, presentano concentrazioni di metalli ancora elevate e sono correlate con molte delle zone a loro adiacenti.

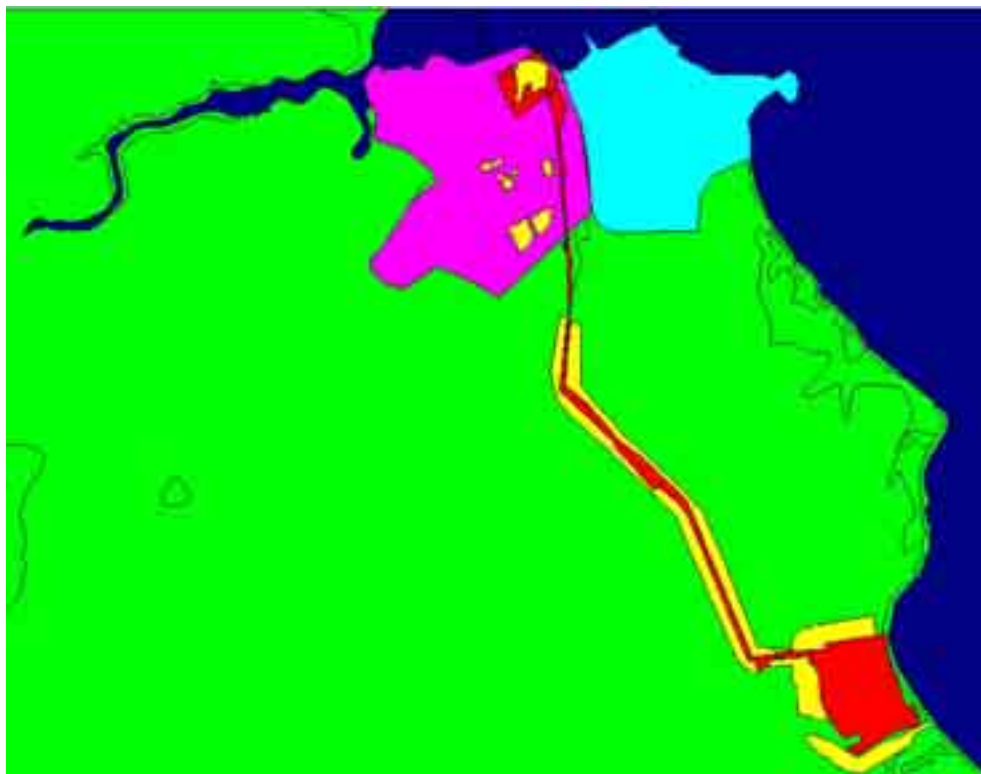


Figura 19: le aree in giallo sono quelle correlate con i poli elettrici e l'asse attrezzato (area in rosso)

Questo spiegherebbe anche come mai le zone agricole presentano concentrazioni elevate di metalli: i campioni appartenenti alle aree agricole di cui si dispone sono tutti (o quasi) adiacenti all'asse attrezzato.

Perciò, anche se, a causa dei dati a disposizione, non si è potuto calcolare il valore del fondo antropico, si è comunque portata a termine la procedura che avrebbe condotto alla sua individuazione. Tramite questa procedura è stato possibile inoltre costruire una “mappa” delle concentrazioni tipiche e delle correlazioni tra le zone, e individuare comunque quelle aree che, a parità di rapporto percentuale presentavano una concentrazione di metalli diversa, ovvero è stato possibile individuare quelle aree che potevano essere considerate “più rappresentative” delle altre.

Conclusioni

Ricapitolando, i passi che sono stati fatti per lo studio del problema del background sono stati:

- Raccolta e analisi dei dati esistenti provenienti dai piani di caratterizzazione;
- Costituzione del data set, contenente complessivamente novemilaquattrocento campioni;
- Elaborazione statistica dei dati;
- Fingerprinting;

Il primo passo effettuato per lo svolgimento della procedura del fingerprinting ha fatto emergere che le aree caratterizzate presentavano tutte valori di concentrazioni rappresentative (Ucl) minori di quelle ai limiti di legge e che quindi il calcolo del fondo sarebbe stato inutile.

Si è comunque portata a termine la procedura che avrebbe condotto all'individuazione delle "aree rappresentative" e del valore del background per studiare più approfonditamente il sito ed individuare le eventuali correlazioni tra le aree.

Si è giunti alla conclusione che le aree maggiormente inquinanti sono i poli elettrici e l'asse attrezzato che li collega; dell'inquinamento di questi stabilimenti hanno risentito anche alcune delle zone adiacenti, in special modo quelle agricole.

In conclusione, il sito esaminato non si è rivelato un esempio significativo, a causa di limiti oggettivi quali: distribuzione dei dati non uniforme, mancanza di aree con importanti impatti antropici, programmi di investigazione differenti anche tra soggetti confinanti, dati forniti dai singoli soggetti non sempre completi (anche se tutti validati dall'Ente di Controllo).

Conclusioni

Nonostante ciò, le procedure sviluppate per il calcolo del fondo si sono verificate corrette ed il fingerprinting è stato utile per capire le correlazioni che intercorrevano tra le aree del sito.

Si consiglia, in futuro, di condurre, insieme a quella di caratterizzazione del sito anche una campagna per l'individuazione del fondo naturale o antropico. Questa eventuale campagna necessiterà di sondaggi aggiuntivi effettuati in zone lontane dalle fonti di contaminazione, in modo da individuare a priori le cosiddette “aree rappresentative”; se questo non fosse possibile si potrà comunque agire come è stato fatto in questo lavoro: utilizzando lo strumento del “fingerprinting”.

BIBLIOGRAFIA

APAT (2006): Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale, rev0, giugno 2006

APAT, Novembre 2006, sito di interesse nazionale di Porto Marghera: Studio sui valori di concentrazione dell'arsenico nei suoli ad uso residenziale.

APAT, dipartimento difesa del suolo/Servizio geologic d'Italia: Confronto tra concentrazioni soglia di contaminazione ex D.Lgs 152/06.

APAT (2006): Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati.

APAT (Rev 1, agosto 2006): Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati, appendice O, proprietà chimico – fisiche e tossicologiche dei contaminanti.

APAT, settore sistemi integrati ambientali , centro tematico nazionale territorio e suolo (2005): Metodologia per la determinazione del fondo naturale.

ARPAV, Comune di Venezia, Provincia di Venezia (2002): Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano”.

Battelle Memorial Institute Earth Tech, Inc NewFields, Inc. (2002): Guidance for environmental background analysis Volume 1: Soil. Naval facilities engineering command Washington, DC 20374-5065.

DM 468 18 settembre 2001, Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio: Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale.

Department of natural resources and environmental control division of air and waste management site investigation & restoration branch: Background Soil Metals Concentrations.

Giovanni Pietro Beretta – Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli studi di Milano (2001): Gestione dei dati analitici in fase di caratterizzazione, Bonifica e certificazione dei siti contaminati.

International Standard ISO 19258: Soil quality – Guidance on the determination of background values, 2005.

Provincia di Milano, Università degli studi di Milano, Dipartimento di Scienze della Terra “A.Desio”(2003): Linee guida per la determinazione dei valori del fondo naturale nell’ambito della bonifica dei siti contaminati.

Università degli studi di Torino, facoltà di scienze M.F.N: Distribuzione, Mobilità e disponibilità delle frazioni metalliche in sedimenti marini antartici.

U.S. Environmental Protection Agency (2002): Guidance for Comparing Background and Chemical Concentration in Soil for CERCLA sites. Office of Emergency and Remedial Response U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460.

U.S. Environmental Protection Agency (2002): Calculating Upper Confidence Limit for exposure point concentrations at hazardous waste sites. Oswer 9285.6-10. Office of Emergency and Remedial Response U.S. Environmental Protection Agency, Washington D.C.

U.S. Environmental Protection Agency (1996): the data quality Evaluation Statistical toolbox Software.

U.S. Environmental Protection Agency (2001): Rags volume 3 part A- process for conducting Probabilistic Risk Assessment Appendix A.

U.S. Environmental Protection Agency, Technical Support Center Issue (2004): Fingerprint Analysis of Contaminant Data: A Forensic Tool for Evaluating Environmental Contamination.

www.wikipedia.it: proprietà dei metalli pesanti, Zinco, Rame, Berillio, Arsenico, Geologia del terreno, Pattern geologici.

<http://www.lenntech.com/italiano/tavola-periodica-elementi/>: proprietà chimico-fisiche dei metalli e tavola periodica.

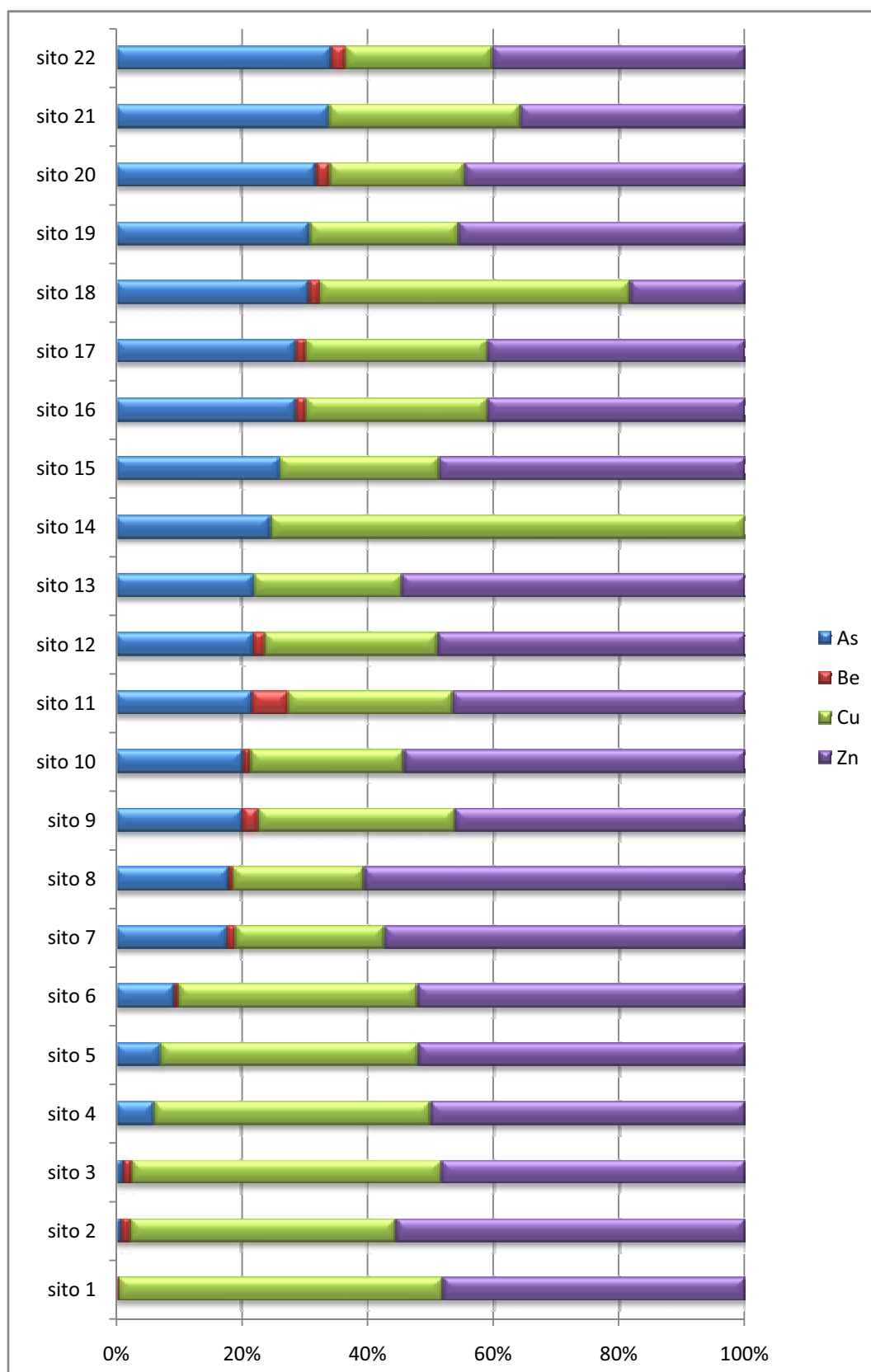
Percentuali di ogni inquinante rispetto al totale

Colonna1	%As	%Be	%Cu	%Zn
SITO 1	0,13031	0,45496	51,4354	47,9793
SITO 2	1,02845	1,3813	42,0589	55,5314
SITO 3	1,34706	1,34706	49,0296	48,2762
SITO 4	6,21276	0,00208	43,8599	49,9253
SITO 5	7,22332	0,01659	40,7915	51,9686
SITO 6	9,42668	0,68465	37,8172	52,0715
SITO 7	17,7632	1,35562	23,6242	57,257
SITO 8	18,0359	0,69339	20,6957	60,575
SITO 9	20,2398	2,55132	31,1802	46,0287
SITO 10	20,3855	1,06102	24,368	54,1855
SITO 11	21,7119	5,73322	26,1864	46,3685
SITO 12	21,8863	1,89613	27,3919	48,8257
SITO 13	22,0347	0,00283	23,3672	54,5952
SITO 14	24,7146	0,00727	75,2127	0,0654
SITO 15	26,1241	0,00626	25,3004	48,5693
SITO 16	28,7481	1,57762	28,8149	40,8594
SITO 17	28,7481	1,57762	28,8149	40,8594
SITO 18	30,724	1,79407	49,1519	18,33
SITO 19	30,8278	0,00658	23,6263	45,5393
SITO 20	31,8821	2,20863	21,3494	44,5598
SITO 21	34,0004	0,00833	30,1932	35,798

Concentrazioni rappresentative di ogni area

Colonna1	As	Be	Cu	Zn
SITO 1	0,051563	0,180026	20,35284	18,98529
SITO 2	0,554122	0,744238	22,66107	29,91998
SITO 3	0,5	0,5	18,19869	17,91905
SITO 4	14,92826	0,005	105,3883	119,9624
SITO 5	2,176732	0,005	12,29241	15,66063
SITO 6	14,3954	1,04553	57,75028	79,51791
SITO 7	16,99496	1,296992	22,60249	54,78074
SITO 8	17,04621	0,65534	19,55998	57,25097
SITO 9	15,7523	1,985648	24,26699	35,82336
SITO 10	14,42773	0,750935	17,24639	38,34957
SITO 11	12,18005	3,216248	14,69016	26,01204
SITO 12	14,62065	1,26667	18,29856	32,61689
SITO 13	38,99316	0,005	41,35121	96,6131
SITO 14	17,00429	0,005	51,74827	0,045
SITO 15	20,85488	0,005	20,19735	38,77293
SITO 16	18,64025	1,022928	18,6836	26,49328
SITO 17	18,64025	1,022928	18,6836	26,49328
SITO 18	36,68129	2,141932	58,68216	21,88413
SITO 19	23,43909	0,005	17,96359	34,62456
SITO 20	20,21653	1,400496	13,53771	28,2555
SITO 21	20,41521	0,005	18,12919	21,49454

Percentuali di ogni inquinante in base al totale per ogni area caratterizzata



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	1	0,940	0,997	0,963	0,929	0,886	0,525	0,436	0,675	0,518	0,543	0,571	0,467
2	0,939	1	0,957	0,975	0,980	0,964	0,735	0,675	0,772	0,708	0,684	0,713	0,663
3	0,997	0,955	1	0,976	0,948	0,910	0,559	0,470	0,704	0,552	0,577	0,603	0,500
4	0,958	0,973	0,975	1	0,992	0,974	0,696	0,612	0,817	0,693	0,704	0,736	0,647
5	0,919	0,978	0,943	0,992	1	0,993	0,773	0,700	0,855	0,765	0,759	0,792	0,724
6	0,862	0,957	0,896	0,972	0,993	1	0,829	0,759	0,895	0,823	0,814	0,845	0,784
7	0,409	0,678	0,477	0,665	0,753	0,824	1	0,990	0,893	0,991	0,922	0,945	0,984
8	0,359	0,637	0,424	0,608	0,700	0,773	0,991	1	0,841	0,974	0,884	0,909	0,973
9	0,440	0,614	0,514	0,721	0,781	0,850	0,852	0,759	1	0,905	0,964	0,976	0,882
10	0,349	0,614	0,422	0,632	0,722	0,803	0,990	0,969	0,925	1	0,953	0,975	0,996
11	0,102	0,392	0,207	0,484	0,584	0,697	0,877	0,800	0,959	0,931	1	0,980	0,916
12	0,313	0,549	0,393	0,625	0,708	0,790	0,930	0,872	0,977	0,971	0,984	1	0,963
13	0,301	0,566	0,373	0,590	0,682	0,766	0,983	0,969	0,910	0,996	0,943	0,970	1
14	0,141	-0,100	0,113	0,047	-0,020	-0,060	-0,340	-0,420	-0,050	-0,290	-0,160	-0,160	-0,310
15	0,144	0,385	0,225	0,480	0,571	0,670	0,892	0,849	0,931	0,949	0,956	0,978	0,959
16	-0,110	0,049	-0,020	0,268	0,342	0,455	0,609	0,501	0,879	0,737	0,875	0,877	0,746
17	-0,110	0,049	-0,020	0,268	0,342	0,455	0,609	0,501	0,879	0,737	0,875	0,877	0,746
18	-0,120	-0,410	-0,120	-0,090	-0,170	-0,180	-0,550	-0,720	0,059	-0,400	-0,100	-0,120	-0,420
19	-0,140	0,093	-0,050	0,232	0,330	0,450	0,757	0,711	0,838	0,846	0,887	0,901	0,872
20	-0,390	-0,110	-0,290	0,034	0,148	0,291	0,689	0,648	0,762	0,789	0,852	0,846	0,822
21	-0,390	-0,310	-0,310	-0,020	0,026	0,135	0,269	0,145	0,662	0,442	0,641	0,642	0,467
22	-0,630	-0,400	-0,520	-0,180	-0,070	0,075	0,454	0,381	0,663	0,602	0,742	0,725	0,641

14	15	16	17	18	19	20	21	22
-0,040	0,444	0,436	0,436	0,264	0,300	0,218	0,287	0,177
-0,370	0,593	0,512	0,512	0,055	0,435	0,362	0,313	0,279
-0,120	0,473	0,458	0,458	0,229	0,323	0,240	0,295	0,193
-0,300	0,620	0,584	0,584	0,192	0,471	0,388	0,407	0,328
-0,420	-0,420	0,622	0,622	0,121	0,534	0,454	0,431	0,381
-0,570	0,741	0,668	0,668	0,060	0,594	0,518	0,464	0,436
-1,030	0,913	0,755	0,755	-0,260	0,815	0,783	0,535	0,658
0,960	0,889	0,714	0,714	-0,280	0,799	0,775	0,501	0,645
-1,190	0,922	0,895	0,895	-0,060	0,829	0,769	0,702	0,707
-1,120	0,955	0,821	0,821	-0,240	0,873	0,840	0,614	0,729
-1,780	0,944	0,876	0,876	-0,420	0,864	0,836	0,638	0,744
-1,270	0,977	0,901	0,901	-0,170	0,903	0,861	0,706	0,778
-1,090	0,965	0,832	0,832	-0,220	0,898	0,869	0,641	0,762
1	-0,190	0,000	0,000	0,762	-0,180	-0,220	0,104	-0,120
-1,230	1	0,936	0,936	-0,140	0,971	0,942	0,789	0,876
-1,410	0,917	1	1,000	0,020	0,940	0,907	0,931	0,924
-1,410	0,917	1,000	1	0,020	0,940	0,907	0,931	0,924
0,558	-0,130	0,247	0,247	1	-0,060	-0,120	0,440	0,075
-1,350	0,969	0,951	0,951	-0,140	1	0,989	0,863	0,959
-1,640	0,933	0,917	0,917	-0,310	0,988	1	0,829	0,969
-1,120	0,733	0,932	0,932	0,285	0,837	0,813	1	0,916
-1,700	0,841	0,925	0,925	-0,200	0,950	0,966	0,914	1