

**INDAGINE SULLA QUALITÀ DEI SUOLI
NELL'INTORNO DI TRE IMPIANTI DI INCENERIMENTO
RIFIUTI
DELLA PROVINCIA DI AREZZO.**

Anni 2000-2011

A cura di Dott. Paolo Conti

21/02/2014

1 - INTRODUZIONE.....	3
2- METODOLOGIA.....	8
2.1 PUNTI DI MONITORAGGIO E MODALITÀ DI CAMPIONAMENTO.....	8
2.1.1. <i>Campionamenti</i>	8
2.2 PARAMETRI DETERMINATI.....	15
3 - QUADRO DI RIFERIMENTO NORMATIVO E TECNICO PER LA VALUTAZIONE DEI DATI.....	16
4 - METODOLOGIA DI ANALISI DEI DATI.....	17
5 - RISULTATI	21
5.1 - MONITORAGGIO DELLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE	21
5.2 – MONITORAGGIO DEL SUOLI.....	25
5.2.1 <i>Metalli</i>	25
5.2.1.1 Statistiche di base	25
5.2.1.2 Analisi statistica spazio temporale.....	28
5.2.1.2.1 Metalli (Ni, Cd, Cr, Pb).....	28
NICHEL (Ni)	29
NICHEL (Ni)	29
CADMIO (Cd).....	29
CROMO (Cr)	29
PIOMBO (Pb)	29
5.2.1.2.2 Metalli (V, Tl, Co, Sn, As, Cu, Sb, Hg)	29
VANADIO (V).....	29
TALLIO (Tl)	29
COBALTO (Co).....	29
STAGNO (Sn)	29
ARSENICO (As)	29
RAME (Cu)	29
ANTIMONIO (Sb)	29
MERCURIO (Hg)	29
5.2.2 - <i>Microinquinanti organici</i>	29
5.2.2.1 - Premesse.....	29
5.2.2.2 - Policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani (PCDD+PCDF).....	29
5.2.2.3 - Policlorobifenili (PCB).....	29
5.2.2.4 - Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA).....	29
5.2.3 – <i>Altro</i>	29
5.2.3.1 - Approfondimenti sulla composizione delle deposizioni atmosferiche.....	29
6- CONCLUSIONI	29
7- ALLEGATI	29
ALLEGATO N° 1 DIOSSINE (DATI MISURATI).....	29
ALLEGATO 2 PCB (DATI MISURATI)	29
ALLEGATO 3 IPA (DATI MISURATI)	29

1 - INTRODUZIONE

Nel presente rapporto sono valutati i risultati delle analisi condotte dal Dipartimento ARPAT di Arezzo su campioni di terreno prelevati nell'ambito di tre campagne di monitoraggio, condotte nell'arco di un periodo di tempo che va dal 2000 al 2011, in aree circostanti a tre dei principali impianti di incenerimento rifiuti presenti in provincia di Arezzo.

Le attività condotte sono state finalizzate ad individuare lo stato qualitativo dei terreni ed a monitorarne la loro evoluzione riguardo a possibili fenomeni di accumulo di inquinanti in conseguenza delle emissioni/deposizioni dei suddetti impianti senza dimenticare come, alle deposizioni contribuiscano le diverse sorgenti antropiche che insistono sul territorio nonché il trasporto transfrontaliero.

L'attività svolta - per le analisi dei suoli - anticipa (anni 2000 e 2006) - ed attua (anno 2010-2011) - le indicazioni della DGRT 272/2008¹, allegato, punto 8 (monitoraggio ambientale) che pure non trascura di rilevare come gli esiti del monitoraggio ambientale sia influenzato dalle diverse sorgenti che insistono sulle aree indagate.

I tre impianti d'incenerimento qui considerati sono:

Impianto di AISA

E' ubicato nel comune di Arezzo in località San Zeno, in un'area pianeggiante ai margini della zona industriale di San Zeno e alla distanza di circa 1 Km dall'omonimo abitato. La città di Arezzo dista dall'impianto circa 4 Km in direzione nord-est. L'impianto effettua l'incenerimento dei sovralli derivanti dal trattamento meccanico biologico di rifiuti urbani non pericolosi provenienti dall'ATO Toscana Sud per un quantitativo autorizzato di 42.000 t/anno. L'attività d'incenerimento è attiva dall'anno 2000.

Impianto della CHIMET

E' ubicato nel comune di Civitella in Valdichiana, in area subpianeggiante, in prossimità dell'autostrada A1, a circa 500 metri dal centro abitato di Badia al Pino e a 4,3 Km di distanza, in direzione sud-ovest, dall'impianto di AISA S.pa.

L'impianto della società CHIMET S.p.a. esegue l'incenerimento di rifiuti speciali, pericolosi e non pericolosi, con finalità sia di smaltimento (principalmente rifiuti sanitari) che di recupero metalli preziosi. Sono sottoposti a incenerimento con finalità di recupero, rifiuti (e non rifiuti) provenienti sia dal settore orafo sia da altri comparti. Il processo di recupero si completa, a valle dell'incenerimento, mediante processi metallurgici che permettono la separazione dei metalli nobili. L'impianto è attivo dagli anni 70 ed è ad oggi autorizzato per il trattamento di 8.000 t/anno di rifiuti pericolosi e di 4.500 t/anno di rifiuti non pericolosi.

Impianto della TCA

E' localizzato nel comune di Capolona, entro il perimetro dell'area industriale di Isola di Castelluccio in area pianeggiante, a circa 300 metri di distanza dal fiume Arno. Nelle immediate adiacenze dell'impianto, (200 metri) sorgono gli abitati di Castelluccio e di Isola di Castelluccio. L'impianto effettua attività di recupero di rifiuti speciali, pericolosi e non pericolosi, mediante incenerimento e processi metallurgici, in analogia a quanto effettuato dall'impianto CHIMET S.p.a. L'impianto è attivo dagli anni 70 ed è ad oggi autorizzato per il trattamento di 2.163 t/anno di rifiuti

¹ "Approvazione criteri direttivi sugli impianti di incenerimento"

pericolosi e di 679 t/anno di rifiuti non pericolosi. E' in corso di valutazione un ampliamento.

Nell'ottobre del 2000 fu condotta una prima campagna di monitoraggio finalizzata ad investigare unicamente l'areale interessato dalle ricadute dell'impianto AISA, impianto di neorealizzazione, che a quella data non era stato ancora attivato. I parametri determinati riguardavano i microinquinanti organici (diossine e furani, policlorobifenili, idrocarburi policiclici aromatici e alcuni metalli)

Nel 2006, fu condotta una seconda campagna di prelievi che, per l'occasione, fu estesa a terreni posti in prossimità dei due ulteriori impianti di incenerimento di rifiuti già indicati (CHIMET e TCA).

Nell'ambito di questa seconda campagna furono prelevati, inoltre, ulteriori campioni di terreno, in corrispondenza di punti localizzati a notevole distanza dai tre impianti, in aree non soggette a ricadute significative determinate dagli stessi² e, quindi, da considerare come campioni di bianco di riferimento. Nel 2007 furono, inoltre, prodotti e inviati agli enti i primi rapporti contenenti gli esiti e le valutazioni dei dati delle campagne di prelievi fino allora effettuate³

Nell'inverno 2010-2011⁴ è stata poi condotta un'ulteriore campagna di prelievi (di seguito, nel testo, campagna 2011), replicando tutti i campionamenti effettuati nel 2006 e determinando, in aggiunta, ulteriori parametri (alcuni metalli e metalloidi)⁵ non analizzati nelle campagne precedenti.

Con il presente rapporto si rendiconta lo stato qualitativo dei terreni a seguito degli esiti di quest'ultima campagna di prelievi e si pongono in relazione gli stessi con gli esiti e le valutazioni delle campagne precedentemente condotte.

Come sarà anche precisato in seguito, la lettura e valutazione dei dati presenta proprie specificità apparentemente complesse, connesse alle basse concentrazioni rilevate, a rilevamenti effettuati in tempi diversi, all'evolversi delle tecniche analitiche ed alla disomogeneità della matrice in esame (suolo). Alla lettura dei metalli nei suoli si aggiunge la peculiarità che i metalli sono elementi che si trovano naturalmente nel suolo e nelle rocce in range di concentrazioni variabili, non sempre note a livello locale. I rilasci antropici vanno quindi a sommarsi a questa variabilità.

Nella primavera del 2011, anche allo scopo di acquisire ulteriori elementi conoscitivi riguardo agli impatti determinati dagli impianti di incenerimento presenti nel territorio provinciale, sono state installate, a cura di ARPAT, due stazioni per il monitoraggio delle deposizioni atmosferiche: in località Badia al Pino (Civitella Val di Chiana) ed in località Isola di Castelluccio (Capolona). Le stazioni sono state ubicate in prossimità di due dei tre impianti considerati nell'ambito di questo studio, (CHIMET e TCA). Questa attività di monitoraggio protrattasi per un biennio (marzo 2011 – aprile 2013), sebbene non contestuale al rilevamento della qualità dei suoli, ha consentito di rilevare gli effettivi ratei di deposizione atmosferica di alcuni contaminanti ambientali, tra i quali gli

² Le ricadute al suolo di particolato immesso in atmosfera da fonti emmissive raggiungono i valori di picco a determinate distanza (in relazione a caratteristiche della sorgente emissiva e condizioni meteorologiche presenti nell'area) e si attenuano quindi asintoticamente, con la distanza. I punti qui individuati come postazioni per il prelievo di bianchi di riferimento sono, pertanto, da intendersi come siti non interessati da ricadute significative, e comunque inferiori di uno o più ordini di grandezza rispetto a quelle attese nelle aree di massima ricaduta. Per metodo di individuazione dei siti si rimanda al relativo paragrafo "punti di monitoraggio e modalità di campionamento".

³ documenti Arpat prot. n°4018 del 06.06.2007 e prot. n° 7302 del 24.09.2007

⁴ l'ultima campagna di prelievi è stata condotta a cavallo fra il 2010 e il 2011. Per brevità chiameremo questa nel testo della presente relazione come "campagna 2011"

⁵ Di seguito, per brevità con il termine "metalli" si intenderà l'insieme dei metalli e metalloidi qui considerati

stessi metalli determinati nei campioni di suolo. Mentre la relazione definitiva dell'indagine sulle deposizioni è in corso di completamento da parte del competente settore di ARPAT, in questo rapporto l'entità dei ratei di deposizione misurati, per i metalli dosati nei suoli, hanno costituito ulteriore elemento conoscitivo utile ad interpretare lo stato di qualità dei suoli rispetto ai metalli e, le possibili relazioni di causa-effetto fra impianti ed impatti ad essi riconducibili.

Va considerato poi che, oltre ad AISA, CHIMET e TCA, che rappresentano i tre impianti di incenerimento attivi più grandi del territorio Provinciale per quantitativi di rifiuti trattati, sono presenti nell'area d'indagine anche altri impianti con emissioni significative, non trascurabili in rapporto a quelle prodotte dai tre impianti qui considerati.

Al riguardo, nell'ambito di uno studio diffusionale prodotto da Arpat nel 2011⁶, (che integra un precedente studio condotto dall'Università di Siena⁷), sono stati valutati gli impatti, sia in termini di qualità dell'aria che di ricadute al suolo di metalli e diossine, su parte dell'area di indagine, ad esclusione dell'area interessata dalla presenza dell'impianto della TCA S.p.a.

In detto studio sono stati considerati oltre agli impianti di AISA e CHIMET, ulteriori fonti emissive presenti nell'area quali l'autostrada A1 e gli impianti delle seguenti ditte: Del Tongo, Romana Maceri, Pavimental, Cabro, Sicam e Safimet.

Le mappe seguenti (Figura 1 e 2) evidenziano come, per questi impianti, gli effetti attesi, se raffrontati a quelli prodotti da AISA e CHIMET, non risultano trascurabili. Le simulazioni evidenziano, infatti, come per alcuni di questi impianti, gli impatti stimati, pur interessando ambiti areali più ristretti, danno luogo localmente ratei di deposizione (ricadute) superiori a quelle determinate dall'impianto AISA.

⁶ Studio integrativo sulle ricadute di inquinanti atmosferici nell'area di San Zeno - Contributo allo studio sanitario (Franco Giovannini, AFR "Modellistica Previsionale – ARPAT")

⁷ Vedi studio citato alla nota precedente per i riferimenti di questo lavoro.

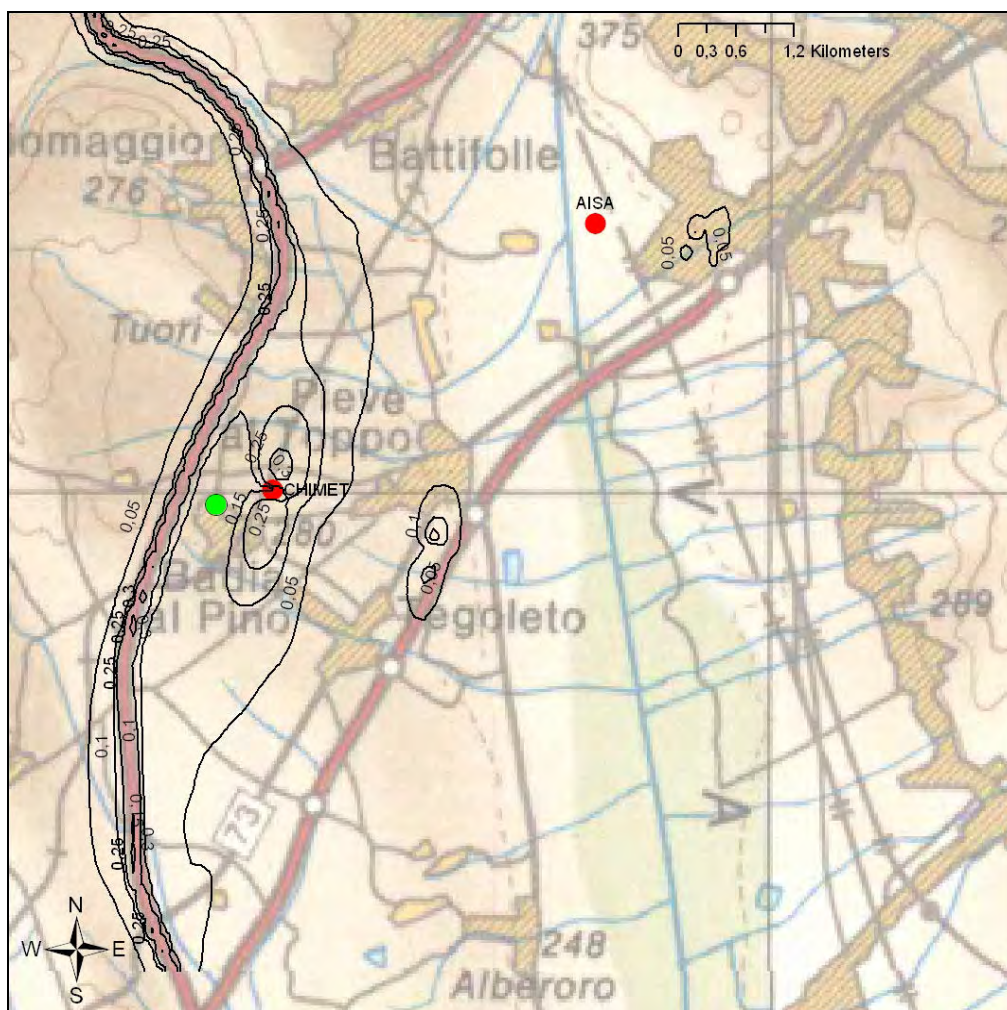
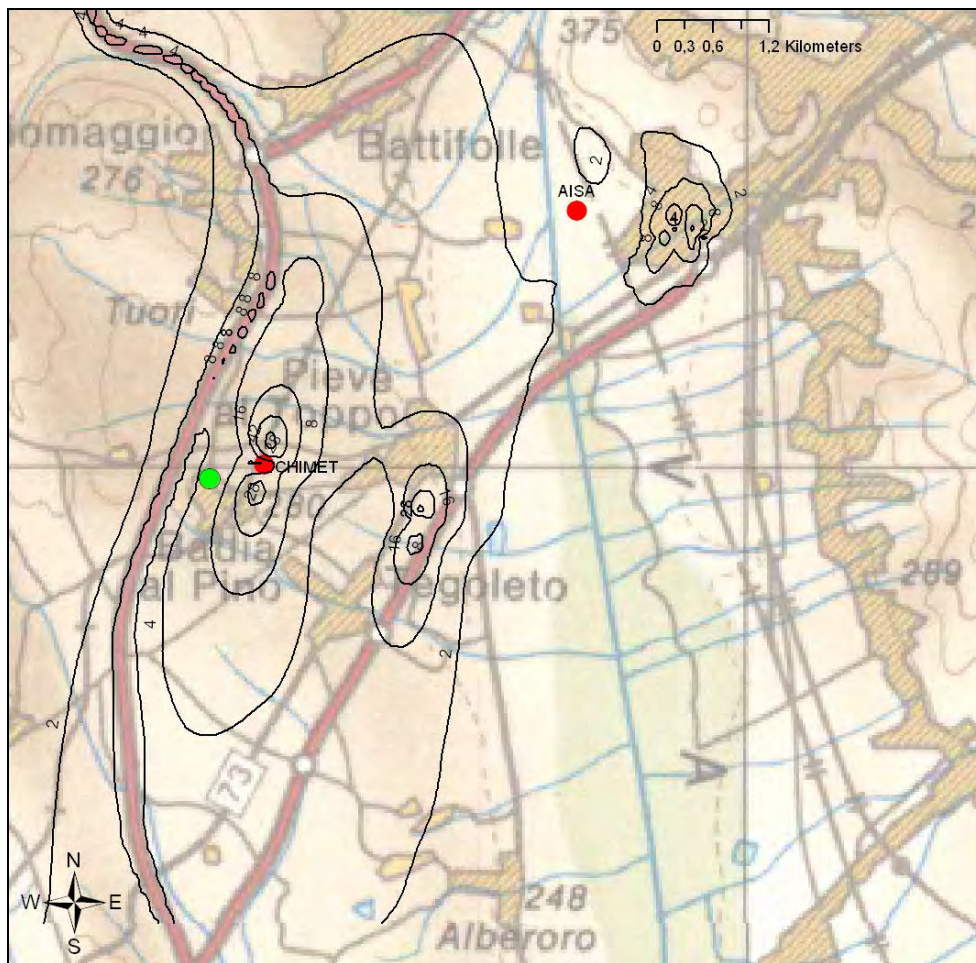


Figura 1: Stima delle deposizioni di PCDD e PCDF, ottenuta con modelli dispersione (pg I-TEQ/m²/day - scenario condizioni medie)⁸. Con il simbolo in verde è indicata l'ubicazione della postazione per il monitoraggio delle deposizioni. Si evidenzia come per l'impianto Aisa, anche nelle aree di massima ricaduta, non si determinino livelli di deposizione rilevabili nella mappa (rate inferiori a 0.05 pg I-TEQ/m²/day). Risultano invece evidenti, le deposizioni degli impianti Chimet, Del Tongo (impronta di sud est), impianti Safimet, Cabro e Sicam (impronta zona Est) e quelli dovuti al traffico autostradale nell'area posta ad ovest della mappa.

⁸ Scenario in condizioni medie di funzionamento degli impianti, determinate sulla base dei dati di monitoraggio in continuo, degli autocontrolli e dei controlli effettuati da Arpat.



2- METODOLOGIA

2.1 Punti di monitoraggio e modalità di campionamento

In occasione della prima campagna di campionamento del suolo per il monitoraggio dell'area di potenziale ricaduta delle emissioni prodotte dall'impianto AISA (ottobre del 2000) furono prelevati campioni in corrispondenza di 21 stazioni di prelievo.

La localizzazione delle stazioni idonee al prelievo dei campioni fu effettuata con l'ausilio del software di modellistica diffusionale ISC di EPA, mediante il quale fu individuato l'areale di massima ricaduta. Furono inoltre considerati per la localizzazione delle stazioni, fattori meteorologici e orografici, unitamente a valutazioni circa la presenza di centri abitati, l'uso del suolo, la distanza da elementi in grado di determinare potenziali fenomeni di interferenza.

In un sottoinsieme costituito da 11 stazioni, individuate come rappresentative della totalità delle 21, sono stati quindi ripetuti i campionamenti nelle due successive campagne (2006 e 2010/2011). A partire da quella del 2006 furono, inoltre, considerate nuove stazioni di prelievo di terreno: 5 per l'impianto CHIMET, 3 per l'impianto TCA e 5 per i BIANCHI di riferimento. Per una corretta localizzazione delle nuove postazioni fu fatto ricorso al software di modellistica diffusionale Screen3 di Epa.

Per la scelta delle postazioni relative agli impianti CHIMET e TCA, furono applicati gli stessi criteri già considerati nel 2000 per l'individuazione dei campioni della serie AISA. Diversamente, per le postazioni di prelievo dei bianchi di riferimento, il criterio fu quello di localizzarle a distanza dalle sorgenti emmissive considerate, in modo da non risentirne degli effetti o che comunque questi, potessero risultare trascurabili in raffronto a quelli eventualmente prodotti nelle zone di massima ricaduta. Le postazioni di prelievo dei BIANCHI di riferimento così individuate, seppure non esposte a pressioni puntuali significative, sono comunque da intendersi come rappresentative del contesto ambientale antropizzato in cui, di fatto, si trovano inseriti i tre impianti.

Gli impianti AISA e CHIMET sono localizzati in aree poste al confine di due comuni limitrofi, ad una distanza in linea d'aria di soli 4,3 Km, tale che non si può escludere che nella fascia d'interposizione fra i due impianti vi possa essere una sovrapposizione di effetti da parte di entrambi. L'impianto della TCA si trova invece a distanza di oltre 10 Km dall'impianto più prossimo (AISA) e, pertanto, effetti di sovrapposizione così come evidenziati al punto precedente non sono ipotizzabili.

2.1.1. Campionamenti

I campionamenti sono stati effettuati mediante prelievo di incrementi per infissione nel terreno di un carotiere in corrispondenza dei 4 vertici e del centro di un quadrato avente 1 metro di lato per una profondità di 20 cm in corrispondenza di suoli lavorati. Per i suoli non lavorati i carotaggi sono stati spinti fino alla profondità di 7 cm in corrispondenza dei vertici e del centro di due quadrati adiacenti aventi lato di 1 metro.

Per ciascuna postazione di prelievo è stato quindi formato il campione da inviare in analisi per riunione degli incrementi raccolti, scartando le parti vegetali e ove presenti i clasti di dimensioni superiori ai 2 cm.

La immagini seguenti (figure 3, 4, 5, 6 e 7) mostrano la localizzazione dei tre impianti e delle

postazioni di prelievo dei campioni valutati nel presente rapporto.

Nella successiva tabella (tabella 1) è riportata la localizzazione, periodo di campionamento e caratteri dei siti di prelievo.



Figura 3: Ubicazione dei tre impianti e dei punti di prelievo dei campioni di suolo. In verde sono evidenziati i 5 punti di prelievo dei campioni di riferimento (BIANCHI).

POSTAZIONI	CAMPAGNA DI PRELIEVI			UBICAZIONE		DESCRIZIONE LOCALITÀ COMUNE
	2000	2006	2011	Coord GB Est	Coord GB Nord	
A1	x	x	x	1728769	4813093	terreno agricolo - pressi cimitero di S. Zeno, Arezzo
B1	x	x	x	1728689	4812325	terreno agricolo – pressi zona industriale di S. Zeno, Arezzo
E1	x	x	x	1730399	4812594	oliveto - località Olmo, Arezzo
E2	x	x	x	1730001	4811880	terreno agricolo – pressi campo sportivo di Olmo, Arezzo
F2	x	x	x	1729076	4811172	terreno agricolo – pressi club ippico S. Anastasio, San Zeno, Arezzo
G1	x	x	x	1727409	4811350	terreno agricolo – pressi toponimo Dosso, circa 1,4 Km a sudovest dell'impianto AISA, San Zeno Arezzo
H1	x	x	x	1726535	4812371	terreno agricolo - località Podere S. Maria, 1,6 Km ad ovest dell'impianto AISA, Arezzo
I1	x	x	x	1727354	4813289	terreno agricolo – località Podere Casenuove, circa 1 Km a nord-ovest dell' impianto AISA, Arezzo
L2	x	x	x	1730246	4814750	terreno agricolo - località Molinbianco, Arezzo
M2	x	x	x	1725941	4810196	terreno agricolo - loc. Pieve al Toppo, Arezzo
N1	x	x	x	1726900	4814413	terreno agricolo - Stazione San Giuliano, Arezzo
A1_CH		x	x	1724102	4809124	terreno agricolo – pressi Toponimo Canneto, Badia al Pino, Civitella in Val di Chiana
B1_CH		x	x	1724224	4809707	giardino scuola elementare di Badia al Pino, Civitella in Val di Chiana
C1_CH		x	x	1725398	4809927	vigneto – 0,4 Km ad est dello stabilimento Chimet, Civitella in Val di chiana
D1_CH		x	x	1724720	4809340	terreno agricolo – 0,4 Km a sud dello stabilimento Chimet, Civitella in Val di Chiana
E1_CH		x	x	1724766	4810784	terreno agricolo – pressi toponimo Sterpaia, Civitella in Val di Chiana
A2_TCA		x	x	1728798	4822844	terreno agricolo – 0.3 Km ad ovest dello stabilimento TCA, isola di Castelluccio, Capolona
B1_TCA		x	x	1729094	4822949	verde pubblico – località Castelluccio, Capolona
C1_TCA		x	x	1728971	4822516	terreno agricolo – pressi campo sportivo di Isola di Castelluccio, Capolona
BIANCO 1		x	x	1724935	4800610	terreno agricolo – località Badicorte, Marciano della Chiana
BIANCO 2		x	x	1729624	4803660	terreno agricolo – località Frassineto, Arezzo
BIANCO 3		x	x	1726667	4815640	terreno agricolo – pressi cimitero, Le Poggiola, Arezzo
BIANCO 4		x	x	1733447	4823592	terreno agricolo – pressi località Chiassa, Arezzo
BIANCO 5		x	x	1724858	4821670	terreno agricolo – pressi località Osteria Nuova, Arezzo

Tabella 1. Postazioni di prelievo dei terreni campionati. Le posizioni dei punti di prelievo sono espresse in coordinate piane - Gauss Boaga, fuso ovest.

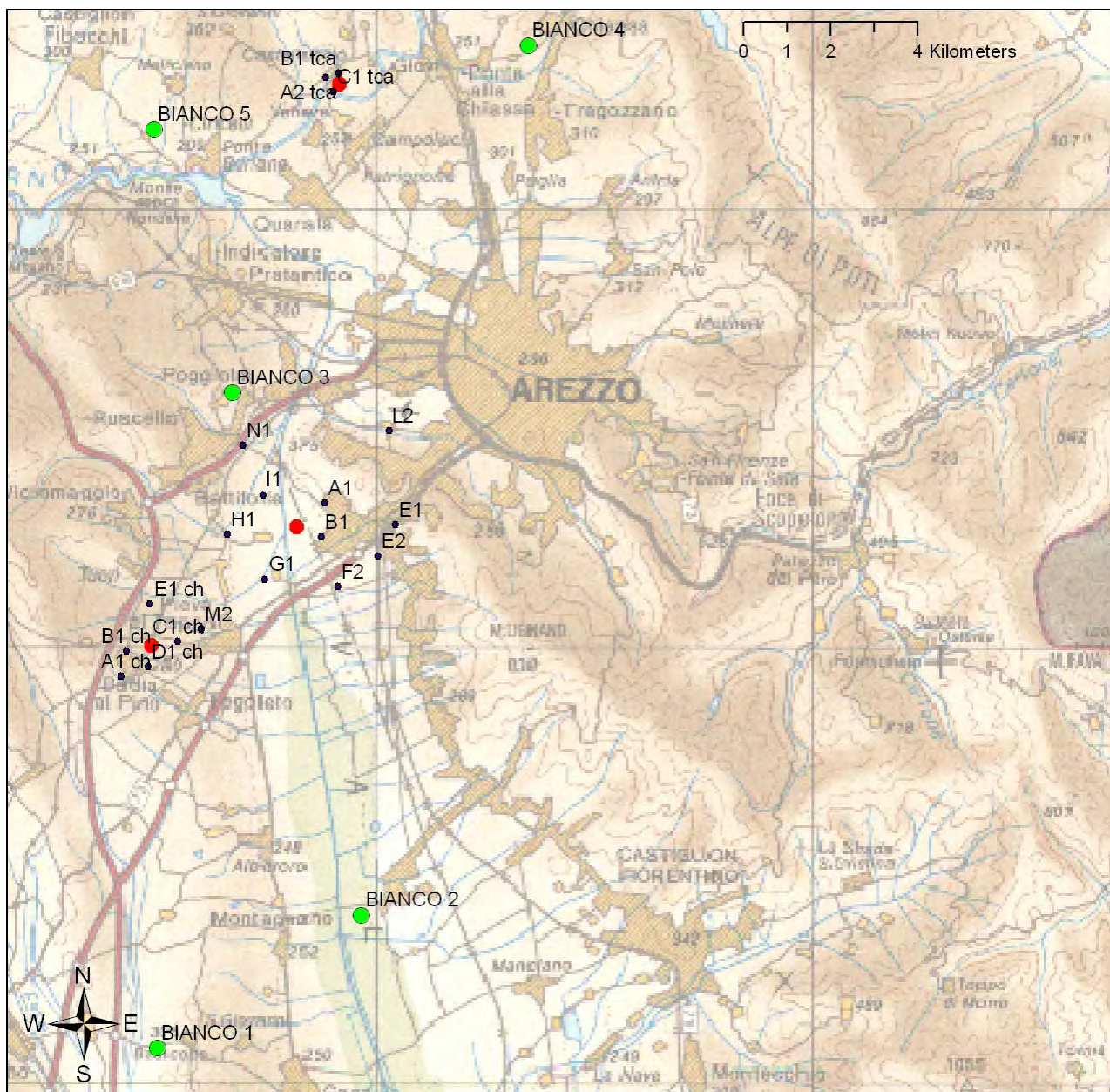


Figura 4: Mappa dell'area di studio. Sono evidenziati i punti di prelievo dei campioni di suolo e il relativo codice identificativo utilizzato in questo rapporto. In nero i campioni di controllo, in verde i campioni di bianco di riferimento e in rosso i tre impianti di incenerimento (AISA, CHIMET e TCA)



Figura 5: Ubicazione dell'impianto AISA e dei relativi punti di prelievo dei campioni di suolo.

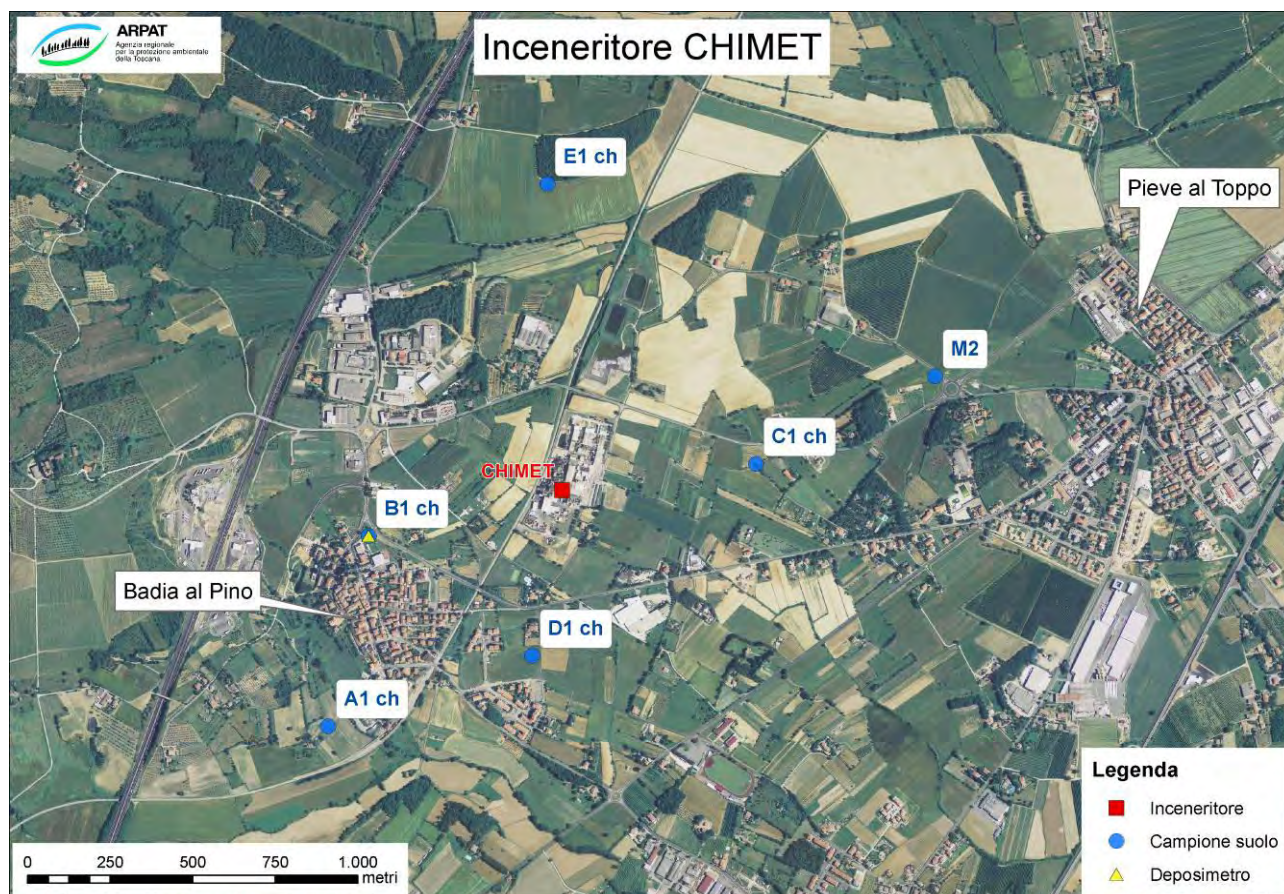


Figura 6: Ubicazione dell'impianto CHIMET e dei relativi punti di prelievo dei campioni di suolo. La postazione del prelievo campione B1_ch coincide con l'ubicazione della postazione di monitoraggio delle deposizioni (deposimetro) indicata come "stazione Badia al Pino"



Figura 7: Ubicazione dell'impianto TCA e dei relativi punti di prelievo dei campioni di suolo. È indicata anche la localizzazione della postazione di monitoraggio delle deposizioni (deposimetro), indicata come "stazione Isola di Castelluccio", ubicata nelle immediate adiacenze del locale campo di calcio.

2.2 Parametri determinati

In occasione della prima campagna di prelievi del 2000 fu applicato un protocollo di analisi che comprendeva il seguente set di parametri:

- metalli pesanti: Piombo, Cadmio, Nichel, Cromo,
- microinquinanti organici: Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA), Policlorobifenili (PCB), Policlorodibenzodiossine e Policlorodibenzofurani (PCDD+PCDF).

Nella campagna del 2006 fu ripetuto lo stesso medesimo set di parametri.

In occasione dell'ultima campagna di prelievi del 2011, il set è stato ampliato con l'aggiunta di ulteriori metalli, sostanzialmente tutti quelli che sono previsti dalla normativa per il controllo delle emissioni degli impianti di incenerimento rifiuti: Vanadio, Tallio, Stagno, Mercurio, Arsenico, Cobalto, Antimonio e Rame.

La tabella (Tabella 2) sintetizza la situazione dei parametri determinati nelle 3 campagne di rilevamento

parametro	2000	2006	2011
<i>Nichel</i>	X	X	X
<i>Piombo</i>	X	X	X
<i>Cadmio</i>	X	X	X
<i>Cromo</i>	X	X	X
<i>Arsenico</i>			X
<i>Antimonio</i>			X
<i>Vanadio</i>			X
<i>Tallio</i>			X
<i>Stagno</i>			X
<i>Mercurio</i>			X
<i>Cobalto</i>			X
<i>Rame</i>			X
<i>PCB</i>	X	X	X
<i>PCDD-PCDF</i>	X	X	X
<i>IPA</i>	X	X	X

Tabella 2: parametri determinati nelle tre campagne

3 - QUADRO DI RIFERIMENTO NORMATIVO e TECNICO PER LA VALUTAZIONE DEI DATI

Nell'arco temporale in cui si è svolta l'indagine (11 anni) sono state introdotte modifiche alla normativa di riferimento relativa agli standard qualitativi dei suoli poiché nel 2006 il D.Lgs 152/2006 e s.m.i. (decreto) ha sostituito la precedente normativa (DM 471/99).

Il decreto ha introdotto una modifica sostanziale per quanto attiene la modalità di espressione dei risultati delle analisi con effetti sugli standard stessi.

In particolare il DM 471/99 prevedeva che le analisi dei terreni fossero da condurre sulla porzione di campione passante al vaglio a 2 mm e il dato espresso rispetto ad esso. Con l'introduzione del D.Lgs 152/2006 le analisi sono sempre da condurre sulla medesima frazione granulometrica (2 mm) ma nell'espressione del dato si deve tener conto anche dello scheletro, cioè di quella frazione di campione (non analizzata) compresa fra i 2 cm e i 2 mm.

Il D.Lgs 152/2006 ha altresì introdotto delle variazioni al set di parametri costituente il gruppo degli IPA (Idrocarburi policiclici Aromatici).

Sono inoltre intervenute modifiche alle tecniche di analisi applicate nei laboratori ARPAT con variazioni significative dei limiti di quantificazione relativamente ad alcuni parametri. Rispetto ai PCB, sono stati variati i congeneri dosati, escludendo alcuni congeneri e introducendone altri.

Di tutti questi aspetti si è dovuto tenere conto nel condurre operazioni di confronto fra i dati e il dettaglio dei vari aspetti e delle scelte condotte e delle valutazioni.

4 - METODOLOGIA DI ANALISI DEI DATI

Al fine di poter condurre un'analisi con metodi statistici è stato necessario definire preliminarmente la struttura del set di dati disponibile. Trattandosi di dati acquisiti nell'ambito di attività di campionamento ripetute nel tempo, in corrispondenza di postazioni di prelievo georeferenziate, ai dati è attribuibile una struttura spazio temporale.

Il set di dati è rappresentabile come un insieme di tre serie temporali, con riferimento alle tre campagne di monitoraggio e quattro serie spaziali, con riferimento alla collocazione sul terreno delle postazioni di prelievo dei campioni (una per ciascuno dei tre impianti e una rappresentata dai campioni dei bianchi di riferimento).

Si ritenuto opportuno, infatti, considerare l'insieme delle 5 postazioni dei bianchi come rappresentative del fondo per tutti e tre gli impianti anche al fine di poter effettivamente condurre, con l'incremento della numerosità dei dati, analisi statistiche di confronto fra i dati.

Nella tabella (Tabella 3) si riporta il quadro riassuntivo relativo ai campioni prelevati nelle tre campagne.

NUMERO CAMPIONI			
	2000	2006	2011
AISA	11	11	11
CHIMET	-	5	5
TCA	-	3	3
BIANCHI	-	5	5

Tabella 3: Campioni prelevati nelle tre campagne

Per ciascun parametro misurato, sono state condotte le seguenti analisi:

1. **statistica di base:** individuazione di dati anomali (outliers) e modello di distribuzione dei dati (normale, non normale, log normale);
2. **confronto statistico temporale:** confronto per ciascuna postazione di prelievo tra i dati relativi a differenti campagne di indagine;
3. **confronto statistico spaziale:** confronto per ciascuna campagna di prelievo tra i dati relativi ai campioni di controllo di ciascun impianto e i dati relativi ai campioni dei bianchi di riferimento;
4. **confronto normativo:** relativamente a ciascuna postazione di prelievo, sono stati valutati i risultati delle analisi con i limiti di normativa (tabella 1 dell'allegato 5 alla parte IV del D.Lgs 152/2006).

Relativamente ai parametri che sono stati monitorati anche nelle prime due campagne, stante la necessità di porli a confronto anche con i dati della campagna 2011, si è reso necessario condurre una standardizzazione della loro modalità di espressione. Infatti, come spiegato in precedenza (capitolo 3), i dati nel 2000 e nel 2006 sono stati espressi rispetto alla frazione granulometrica passante al setaccio di 2 mm, mentre i dati dell'ultima campagna, sono stati espressi rispetto al

passante al setaccio a 2 cm.

Pertanto, al fine di poter confrontare i dati delle tre campagne tutti i parametri sono stati espressi rispetto al passante a 2 mm¹⁰.

Per il set dei microinquinanti organici (PCDD-PCDF, PCB e IPA), in particolare, dove l'espressione dei dati è ulteriormente complicata dalla presenza di sommatorie di congeneri con quantità inferiori al limite di quantificazione e scale di conversione tossicità equivalente, il trattamento dei dati per l'analisi statistica è discusso nel dettaglio nei relativi capitoli.

I test impiegati per l'analisi statistica sono stati condivisi con la direzione ARPAT. Sono quelli proposti per la validazione dei dati nell'ambito dei procedimenti di bonifica, che, tuttavia, per le specifiche peculiarità di tali procedimenti, non sono stati ancora adottati ufficialmente.

La **statistica di base** condotta sul set dei dati complessivo ha riguardato sia l'individuazione di valori anomali (outliers) che la condizione di normalità o non-normalità delle distribuzioni dei dati. La possibilità di poter condurre un'analisi con metodi statistici è strettamente dipendente dalla numerosità dei campioni presenti. Il numero minimo di campioni necessario per poter effettuare test statistici è stato posto pari a 5. Ne consegue che, per la serie dei campioni TCA, che è composta da soli 3 campioni, non possono essere applicate tali tecniche.

La verifica della presenza di outliers è stata condotta applicando il test di Dixon. Le valutazioni conclusive circa l'esclusione o meno di un dato identificato quale potenziale outlier è stata effettuata caso per caso, in relazione al tipo di parametro, alle caratteristiche delle postazioni di prelievo ed al confronto, ove disponibile, con il dato registrato nelle altre campagne nella stessa postazione.

L'individuazione del modello distribuzione dei dati, è stata effettuata con il test di Shapiro Wilks ad un livello di significatività α del 5%.

Per il **confronto statistico temporale** sono stati raffrontati i dati appaiati, di ciascuna delle serie¹¹, risultanti da due differenti campagne al fine di verificare l'esistenza di variazioni significative (non riconducibili a incertezza di misura) determinatesi nel tempo fra stesse postazioni di prelievo.

Il confronto dei dati appaiati è stato effettuato applicando preliminarmente il test di Bland Altman (BA)¹² proposto per il confronto dei risultati tra differenti metodiche e basato sui limiti di confidenza superiore e inferiore della media delle differenze. Detti limiti di BA sono confrontati, infatti, con predefiniti limiti di "accordo" tra le due differenti metodiche.

Nell'ambito di questa indagine, non essendo sempre nota l'incertezza analitica associata a ciascun dato, i limiti di accordo sono stati considerati in relazione ai limiti minimi prestazionali delle metodiche analitiche applicate e posti pari ad 1/3 della concentrazione soglia di contaminazione

¹⁰ Non è stato possibile condurre le operazioni di confronto con dati espressi rispetto al passante a 2 cm in quanto nelle campagne 2000 e 2006 non era stato determinato lo scheletro, dato necessario per effettuare la trasformazione.

¹¹ CHIMET: 2 campagne di misura; TCA: 2 campagne di misura; AISA: 3 campagne di misura e BIANCHI: 2 campagne di misura

¹² Bland J.M., Altman D.G. - Statistical methods for assessing agreement between two methods of clinical measurement – Lancet 1986 i: 307-310

per il suolo ad uso residenziale (colonna A - tab. 1 all. 5 alla parte IV del D.Lgs 152/2006 e s.m.i)¹³.

L'impiego del test ci segnala dunque, nei casi in cui i limiti di confidenza di BA risultano compresi entro i limiti di accordo, come le differenze osservate, anche se significative sotto il profilo statistico, possano risultare comunque trascurabili in quanto comprese entro un range di variabilità ammesso e compatibile con i requisiti di precisione della metodica di analisi applicata.

In presenza di superamento dei limiti di accordo, per poter concludere che esiste una reale differenza fra le serie dei dati poste a confronto, le differenze osservate dovranno in tutti i casi risultare **statisticamente significative**, condizione che è stata verificata utilizzando, in funzione del tipo di distribuzione dei dati, o il test t per dati appaiati o il test dei segni¹⁴ con un livello di significatività α del 5%.

Per il **confronto statistico spaziale**, nell'ambito di ciascuna campagna d'indagini è stato utilizzato un test delle differenze tra campioni indipendenti condotto tra le serie di dati riferite ai tre impianti e la serie dei bianchi.

Tale verifica è stata condotta applicando, in funzione del tipo di distribuzione dei dati, o il test t per dati indipendenti o il test di Wilcoxon-Mann-Whitney¹⁵, (di seguito denominato test di Wilcoxon) anche in questo caso con usuale livello di significatività del 5%.

Sempre per quanto riguarda la distribuzione spaziale dei dati, per l'ultima campagna di monitoraggio è stata, inoltre, condotta un'analisi geostatistica consistita in una verifica preliminare dei variogrammi¹⁶ seguita, nei casi in cui si è evidenziata continuità spaziale convalidata da una correlazione significativa tra valori osservati e valori calcolati da cross-validation¹⁷, da un'interpolazione dei dati tramite kriging su mappe con curve di isoconcentrazione. In mancanza di continuità spaziale fra i dati e reale assenza di correlazione nella cross-validation, la rappresentazione spaziale è restituita mediante simboli graduati per classi di concentrazione.

Considerato che le postazioni di monitoraggio non sono omogeneamente distribuite le interpolazioni proposte sono, in generale, da considerarsi maggiormente attendibili nelle aree con più alta densità di postazioni di prelievo, cioè quelle poste in prossimità degli impianti medesimi.

Il quadro interpretativo viene quindi completato, come anticipato nell'introduzione, con l'analisi dei dati del monitoraggio delle deposizioni atmosferiche. A tal fine sono stati stimati, in un'ipotesi molto conservativa, i massimi incrementi possibili del contenuto dei vari metalli nel suolo per effetto di un

¹³ Tale assunzione è stata posta in relazione ai limiti minimi prestazionali richiesti dalla normativa per la metodiche di analisi applicate alla verifica dello stato qualitativo dei suoli, che prevedono un limite di rilevabilità (LR) pari ad almeno 1/10 della CSC. Considerata la relazione fra limite di quantificazione (LQ) e LR ($LQ = 3 \cdot LR$) si attribuisce, con ragionevole approssimazione un valore di incertezza pari ad 1/3 della CSC.

¹⁴ In relazione al tipo di distribuzione, normale o non-normale, delle serie delle differenze, si applica rispettivamente il test t o il test dei segni.

¹⁵ In relazione al tipo di distribuzione, normale o non-normale, delle serie dei dati posti a confronto si applica rispettivamente applicando il test t per dati indipendenti o il test di Wilcoxon- Mann- Whitney

¹⁶ Un variogramma rappresenta su un diagramma cartesiano il grado di autocorrelazione spaziale di un variabile; in altre parole quanto più sono prossimi i valori della variabile al diminuire della loro distanza reciproca.

¹⁷ La cross-validation è un procedimento di valutazione del grado di affidabilità di un modello di interpolazione. Il procedimento consiste nell'eseguire la ripetizione di un numero di interpolazioni pari al numero di valori osservati, eliminando, in ognuna di esse, un valore e facendolo valutare dal modello. Viene poi calcolato l'errore tra dato misurato ed il dato interpolato.

accumulo progressivo delle deposizioni atmosferiche. Il confronto fra i valori così stimati e gli incrementi risultanti per alcuni metalli nei campioni di suolo, ha consentito di completare il quadro interpretativo d'insieme dei dati e definire quindi, con maggior precisione lo stato e l'evoluzione della matrice suolo.

Per quanto attiene la **verifica di conformità** con i limiti di normativa, in applicazione di quanto disposto dal D.Lgs 152/2006 e s.m.i. parte IV, il set di dati dell'ultima campagna è riferito al passante a 2 cm.

Relativamente ad ogni parametro sono stati quindi valutati gli esiti complessivi e formulate le relative interpretazioni.

La mancanza di dati organizzati relativi ai valori di fondo dei metalli nei suoli per il territorio toscano – così come per quello di molte altre regioni - ha reso complessa, e in alcuni casi non conclusiva, la formulazione di considerazioni di carattere definitivo degli esiti dell'indagine. Infatti, come già anticipato nell'introduzione, i metalli – a differenza di molti contaminanti organici – sono costituenti naturali del suolo e delle rocce, in range di concentrazioni variabili. I rilasci antropici – di cui è obiettivo stimarne gli impatti sulla qualità dei suoli in questo lavoro - vanno a sommarsi alle concentrazioni naturali.

La problematica della conoscenza dei valori di fondo, seppur in termini diversi, si pone anche per i microinquinanti organici in quanto, anch'essi, per rilasci di varia natura e su scale geografiche diverse (locali, nazionali e transfrontaliere), ove determinati nei suoli, risultano presenti in concentrazioni più o meno dosabili.

Per il territorio toscano, limitatamente alle diossine (PCDD/PCDF), è disponibile un lavoro di sintesi di ARPAT *“Studio per la stima di valori di fondo di PCDD (diossine) e PCDF (furani) nei suoli della Toscana”* pubblicato nel 2013 sul sito web di ARPAT

5 - RISULTATI

5.1 - Monitoraggio delle deposizioni atmosferiche

Fra la primavera 2011 e la primavera 2013 ARPAT il Dipartimento Arpat di Arezzo, ha condotto un monitoraggio delle deposizioni atmosferiche secche e umide, mediante stazioni dedicate ubicate nelle località Badia al Pino (Civitella Val di Chiana) e Isola di Castelluccio (Capolona), poste all'interno delle aree interessate dalle ricadute di due degli impianti di incenerimento considerati in questo studio (CHIMET e TCA).

In località Badia al Pino la stazione di monitoraggio è stata ubicata in una postazione coincidente con quella di prelievo dei campioni di terreno B1_ch (scuola elementare di Badia al Pino) (Figura 6).

La postazione di Isola di Castelluccio è stata ubicata nelle pertinenze del locale campo di calcio in posizione non distante¹⁸ dalla postazione di prelievo di terreno "C1_tca" (Figura 7).

Con frequenza mensile nelle deposizioni raccolte sono stati determinati numerosi parametri fra i quali i metalli pesanti. Fra questi, in particolare:

- nelle deposizioni secche erano compresi tutti quelli analizzati anche nei suoli nell'ambito di questo studio,
- nelle deposizioni umide sono stati monitorati solo Cadmio, Arsenico, Piombo e Nichel.

Il monitoraggio non ha invece riguardato i microinquinanti organici (IPA, PCB e PCDD/PCDF).

Di seguito è condotta un'analisi parziale dei dati raccolti con questo monitoraggio, finalizzata ad ottenere alcuni elementi conoscitivi aggiuntivi, utili per l'interpretazione d'insieme dei risultati del monitoraggio dei terreni oggetto di questo studio.

Per gli esiti complessivi del monitoraggio delle deposizioni secche ed umide si rimanda allo specifico rapporto ARPAT, in fase di predisposizione dal settore competente.

Nella tabella (tabella 4) e nell'istogramma (figura 8) sono riportati, per i metalli determinati anche nei suoli, i ratei medi di deposizione riferiti al periodo marzo/aprile 2011 - marzo 2013.

Per i metalli dosati anche nei suoli i ratei di deposizione nelle due postazioni non sono fra loro molto dissimili. Fa eccezione il Cadmio (Cd) per il quale è stato osservato a Isola di Castelluccio un rateo 6,5 volte maggiore di quello presente a Badia al Pino.

I ratei più alti, osservati per Ferro (Fe), Alluminio (Al) e Manganese (Mn) sono da porre in relazione principalmente alla rideposizione di suolo sollevato per azione eolica.

¹⁸ La postazione di monitoraggio delle deposizioni e la stazione prelievo campione C1_tca risultano collocate ad una medesima distanza dall'impianto TCA e distano fra di loro di circa 70 metri (20 gradi di distanza angolare fra le direttrici stabilimento TCA - punti considerati).

Metalli	Isola di Castelluccio		Badia al Pino	
	Deposizioni secche ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$)	Deposizioni umide ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$)	Deposizioni secche ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$)	Deposizioni umide ($\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$)
V	2,17	nd	1,44	nd
Cr tot	2,30	nd	2,78	nd
Ni	2,64	3,62	2,34	2,49
Cu	19,05	nd	15,11	nd
As	0,60	1,46	0,45	0,8
Cd	1,04	0,07	0,16	0,05
Sb	0,09	nd	0,23	nd
Pb	3,90	4,30	5,54	5,11
Co	0,20	nd	0,45	nd
Sn	1,05	nd	0,78	nd
Tl	0,02	nd	0,01	nd
Hg	0,13	nd	0,12	nd
Al	354	nd	503	nd
Fe	834	nd	1105	nd
Mn	28,7	nd	38,1	nd

Tabella 4: ratei di deposizione secche e umide, queste ultime misurate solo per Cadmio, Arsenico, Piombo e Nichel. I valori riportati in tabella rappresentano le medie relative al periodo marzo 2011- aprile 2013. Per le deposizioni secche di mercurio in entrambe le postazioni, il monitoraggio è stato condotto solo nel secondo anno.

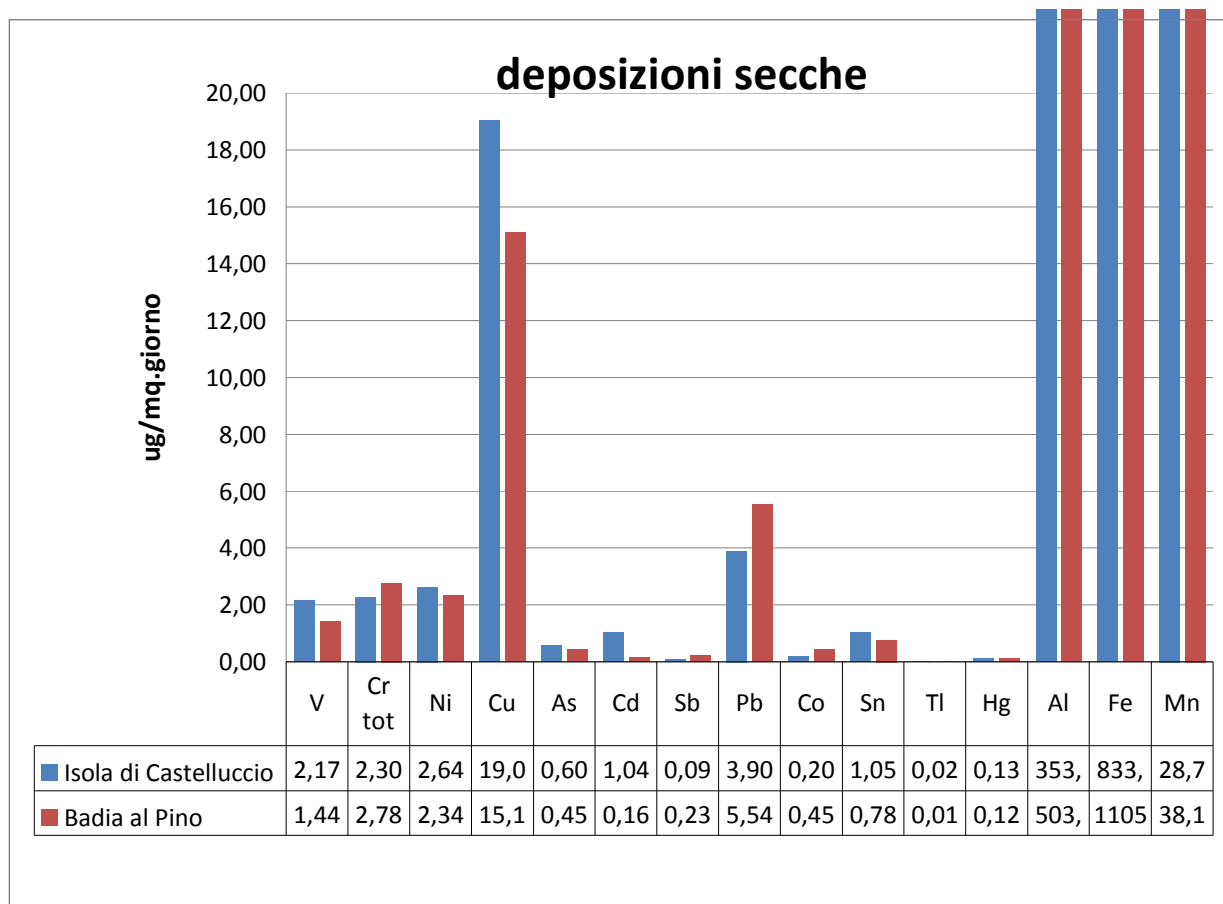


Figura 8: ratei di deposizioni secche osservati nelle due postazioni di monitoraggio espressi in $\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{giorno}$.

Per i metalli per i quali è stato determinato sia il contenuto nei terreni sia il rateo di deposizione, si sono stimati gli incrementi massimi di concentrazione nei suoli che possono teoricamente verificarsi per effetto dell'accumulo delle deposizioni. In particolare è stato considerato uno scenario limite, estremamente "conservativo", dove le deposizioni, sia secche che umide, si accumulano progressivamente nel suolo senza perdite, distribuendosi omogeneamente e rimanendo confinate entro i primi 20 cm dalla superficie. Relativamente ai metalli per i quali non si disponeva dei ratei di deposizioni umide questi sono stati considerati pari a tre volte i ratei delle deposizioni secche osservate¹⁹.

Attribuendo, quindi al terreno una densità media di 1.800 Kg/t, considerando un periodo di 10 anni durante i quali la deposizione ha luogo con ratei pari a quelli riportati nella tabella precedente (tabella 4), per campioni prelevati nei primi 20 cm dalla superficie del suolo gli incrementi di concentrazione attesi nei suoli (nell'ipotesi formulata), per la maggior parte dei metalli risulterebbero inferiori a 1% del tenore medio già naturalmente presente. Incrementi percentuali superiori risulterebbero per Cadmio a Isola di Castelluccio (2.25%) e per Mercurio in entrambe le postazioni (1.88% a Isola di Castelluccio e 1.74% a Badia al Pino). Il dettaglio dei risultati per lo scenario limite considerato è riportato nella tabella seguente (tabella 5).

Metalli	Isola Castelluccio		Badia al Pino	
	Deposizioni cumulate in 10 anni (mg/m ²)	incremento tenore % nel suolo in 10 anni	Deposizioni cumulate in 10 anni (mg/m ²)	incremento tenore % nel suolo in 10 anni
V	23,76	0,20	15,77	0,13
Cr tot	25,19	0,06	30,44	0,08
Ni*	22,85	0,09	17,63	0,07
Cu	208,65	1,03	165,45	0,82
As*	7,50	0,30	4,56	0,18
Cd*	4,05	2,25	0,77	0,43
Sb	1,03	0,29	2,52	0,70
Pb*	29,92	0,32	38,87	0,41
Co	2,19	0,07	4,93	0,15
Sn	11,50	1,14	8,54	0,85
Tl	0,22	0,11	0,11	0,06
Hg	1,42	1,88	1,31	1,74

Tabella 5: incrementi di concentrazione massimi ipotizzabili di alcuni metalli nel suolo determinati dall'accumulo delle deposizioni sia secche che umide in un periodo di 10 anni. Per i metalli con asterisco le deposizioni umide sono state effettivamente misurate mentre per i restanti sono state considerate pari a tre volte le deposizioni secche (vedi testo).

¹⁹ Tre è il rapporto più elevato riscontrato fra deposizioni umide e secche per i metalli per i quali sono state entrambe monitorate.

Per le aree di San Zeno e Badia al Pino sono disponibili le stime di deposizione ottenute con le simulazioni della dispersione riportate nello studio ARPAT²⁰

Dalla mappa di figura 2 si evidenzia che il deposimetro di Badia di Pino risulta collocato in area interessata dalle deposizioni riconducibili principalmente alla vicinanza dell'impianto Chimet e dell'autostrada A1. Sempre dalla succitata mappa si osserva un gradiente elevato del rateo di deposizione lungo la direttrice E-W.

Relativamente al deposimetro di Isola di Castelluccio, non si dispone al momento di stime delle ricadute di singoli metalli da modelli diffusionali. Uno studio del 2011 presentato da TCA nell'ambito del procedimento di VIA in corso, ha evidenziato che il deposimetro installato da ARPAT si trovava comunque collocato entro l'areale di massima ricaduta del particolato prodotto dall'impianto TCA.

²⁰ Studio integrativo sulle ricadute di inquinanti atmosferici nell'area di San Zeno - Contributo allo studio sanitario (Franco Giovannini, AFR "Modellistica Previsionale – ARPAT")

5.2 – Monitoraggio del suoli

5.2.1 Metalli

5.2.1.1 Statistiche di base

Per il set dati dei metalli è stato effettuata con il test di Dixon (5%) una verifica della presenza di dati anomali (outliers) e l'individuazione del modello di distribuzione dei dati mediante il test di Shapiro Wilks. Nel dettaglio è risultato quanto segue.

Campagna di prelievi 2000 (Ni, Cd, Cr, Pb).

Il Cadmio è un potenziale outlier relativamente al campione prelevato nella postazione E1 in località Olmo (0.17 mg/kg s.s.)(tabella 6). Il tenore di Cadmio in E1 risulta essere in termini assoluti basso, anche rispetto alle serie delle campagne successive. In mancanza di ulteriori elementi che lascino ipotizzare possibili contaminazioni in sito, il dato non viene scartato.

Le distribuzioni dei dati sono risultate tutte normali, inclusa la serie del Cadmio se sottratta del potenziale outlier.

sottovaglio 2 mm				
	Cd	Cr	Ni	Pb
Aisa				
A1	0,1	53	46	29
B1	0,12	68	51,8	29
E1	0,17	89	65,6	40
E2	0,09	55	47,4	22
F2	0,08	67	50,1	23
G1	0,06	46	42	34
H1	0,06	51	39	27
I1	0,06	81	50,5	24
L2	0,1	70	68	39
M2	0,06	36	27,8	21
N1	0,06	41	39	24

Tabella 6: Tenori di Cadmio, Cromo, Nichel e Piombo misurati nei terreni analizzati nella campagna 2000. Le concentrazioni sono riferite alla frazione sottovaglio 2 mm. In giallo sono evidenziati i potenziali outliers (vedi testo).

Campagna di prelievi 2006 (Ni, Cd, Cr, Pb)

Il Piombo prelevato nella postazione BIANCO 4 (56 mg/kg s.s.)(tabella 7) prelevato in località Chiassa, risulta un potenziale outlier, rispetto alla serie completa. Le distribuzioni delle serie complessive dei metalli considerati sono risultate normali ad eccezione della serie del Piombo.

Analizzando separatamente i set di dati della serie CHIMET, AISA e BIANCHI, tutte le distribuzioni risultano normali, non risultano altri potenziali outliers ad eccezione del Piombo in BIANCO 4 che si conferma potenziale outlier anche per la serie relativa (Dixon - α 10%). In mancanza di ulteriori elementi, il dato non viene tuttavia scartato.

sottovaglio 2 mm				
	Cd	Cr	Ni	Pb
aiaa				
A1	0,32	46,9	83,3	19,5
B1	0,25	38,6	72,7	13,7
E1	0,32	84,4	114,7	23,2
E2	0,24	40,6	60,9	11,2
F2	0,27	61,4	90,7	15,8
G1	0,26	20,8	48,4	13,8
H1	0,16	29,7	59,3	4,1
I1	0,16	55	73,7	5,7
L2	0,23	56,5	80,4	6,2
M2	0,42	26,3	31,3	3,7
N1	0,17	49,6	55,4	18,5
Chimet				
A1_ch	0,19	52,6	45,5	24,6
B1_ch	0,28	60,2	59	4,1
C1_ch	0,15	60,3	36,8	4
D1_ch	0,29	72,8	54,8	14,4
E1_ch	0,25	77	90,6	13
Tca				
A2 TCA	0,26	73,2	69,2	13,3
B1 TCA	0,31	98,7	81	13,9
C1 TCA	0,39	99,9	77,4	4,2
Bianchi				
bianco 1	0,3	81	71	36
bianco 2	0,39	93	111	26
bianco 3	0,2	51	58	31
Bianco4	0,37	73	88	56
Bianco5	0,3	91	87	27

Tabella 7: Tenori di Cadmio, Cromo, Nichel e Piombo misurati nei terreni analizzati nella campagna 2006. Le concentrazioni sono riferite alla frazione sottovaglio 2 mm. In giallo sono evidenziati potenziali outliers (vedi testo).

Campagna di prelievi 2011 (Ni, Cd, Cr, Pb, As, Hg, V, Tl, Sn, Cu, Co, Sb).

Per i metalli Cadmio, Piombo, Cromo e Nichel, l'analisi dei dati è stata effettuata sui valori espressi rispetto al passante a 2 mm, ciò al fine di poter condurre il confronto con i dati delle precedenti campagne. Diversamente per Arsenio, Mercurio, Vanadio, Tallio, Stagno, Rame, Cobalto e Antimonio, che sono stati dosati solo nell'ultima campagna di monitoraggio l'analisi dei dati è stata condotta sui valori espressi rispetto al passante al setaccio a 2 cm.

Relativamente ai metalli determinati solo nell'ultima campagna, dall'analisi dei set di dati espressi al passante 2 cm (tabella 8) si rileva quanto segue:

- considerando le serie complessive dei dati, nel campione BIANCO 5 risultano potenziali outliers i dati relativi al Tallio (0.85 mg/Kg s.s.) ed al Rame (143 mg/Kg s.s.). Relativamente al campione E1_ch, risultano potenziali outliers i dati di Cobalto (31 mg/kg s.s.) e Mercurio (0.64 mg/kg s.s.). Le distribuzioni sono risultate normali ad eccezione di Mercurio, Tallio e Rame. Per la serie dell'Antimonio, data la presenza di soli due dati superiori al limite di

quantificazione, le verifiche della presenza di outliers e della normalità della distribuzione non sono applicabili.

- considerando separatamente i set di dati delle serie CHIMET, AISA e BIANCHI risultano quali possibili outliers i dati relativi al Rame nelle postazioni *C1_ch* e *BIANCO 5* con livelli di significatività α rispettivamente 5% ed 1%. Non risultano invece più, come possibili outliers, dati relativi a Tallio, Cobalto e Mercurio. Le distribuzioni risultano normali ad eccezione che per il Rame nelle serie CHIMET e BIANCHI.

In definitiva relativamente al dato del Rame in *BIANCO 5*, considerato che risulta come dato fortemente anomalo sia rispetto alla serie dei soli BIANCHI (ad un livello di significatività α dell'1%) che alla serie completa, si ritiene di dover scartare il dato. In ragione del minor grado di significatività (α 5%) e in mancanza di ulteriori elementi, non si ritiene invece di dover scartare il dato del Rame in *C1_ch*.

Relativamente ai metalli determinati anche nelle campagne precedenti, dall'analisi dei set di dati espressi al passante 2 mm (tabella 8) si rileva quanto segue:

- con riferimento al Cadmio, nella campagna 2011 nella maggior parte dei campioni sono risultati tenori inferiori al limite di quantificazione (0.5 mg/Kg s.s.). In particolare sono risultati inferiori a tale limite tutti i campioni delle serie BIANCHI e TCA. Conducendo l'analisi sui dati dei soli campioni con tenori quantificati, relativamente alla serie complessiva dei dati risultano outliers i campioni *E1 Aisa* ed *E1 Chimet*, (entrambi con tenore 0.84 mg/Kg s.s.). Considerando separatamente le serie, per AISA il dato del campione E1 risulta ancora come outlier. Diversamente, sempre per il Cadmio, la serie CHIMET considerata separatamente non presenta outlier e risulta normale.
- Le serie complessive dei dati di Piombo, Cromo e Nichel risultano normali e non sono presenti outliers. Stessi risultati si ottengono considerando separatamente le serie di ciascun metallo.

sottovaglio 2 cm									sottovaglio 2 mm			
	V	Tl	Sn	Hg	Co	As	Sb	Cu	Cd	Cr	Ni	Pb
aisa												
A1	59	0,40	2,0	0,12	16	6,9	< 1	59	< 0,5	96	61	25,3
B1	47	0,28	1,8	0,15	14	5,6	< 1	62	0,60	78	83	23,4
E1	76	0,57	2,4	0,22	19	7,5	< 1	62	0,84	119	144	32,5
E2	52	0,34	2,1	0,22	18	5,3	< 1	44	0,55	79	83	26,3
F2	57	0,35	1,7	0,2	16	4,9	< 1	69	0,55	105	110	25,0
G1	53	0,34	1,1	0,21	15	4,9	< 1	37	< 0,5	68	70	29,8
H1	62	0,25	2,4	0,15	16	5,4	< 1	37	0,54	78	80	33,1
I1	85	0,47	3,1	0,14	19	7,5	< 1	41	< 0,5	119	124	23,0
L2	74	0,42	3,6	0,27	18	6,7	< 1	55	0,59	109	114	28,3
M2	47	0,26	1,6	0,2	14	4,2	< 1	23	< 0,5	64	65	17,4
N1	47	0,23	3,1	0,17	14	5,3	< 1	74	< 0,5	69	73	24,1
Chimet												
A1_ch	60	0,52	2,1	0,23	21	7,2	1,1	30	0,56	74	34	37,5
B1_ch	80	0,50	2,7	0,27	16	5,1	< 1	31	0,55	95	55	19,5
C1_ch	93	0,57	3,4	0,59	19	8,1	1,1	96	0,62	118	48	28,3
D1_ch	82	0,48	4,0	0,3	24	6,9	< 1	46	0,67	102	65	30,2
E1_ch	91	0,42	2,6	0,64	31	7,1	< 1	36	0,84	119	104	31,2
Tca												
A2 TCA	57	0,29	2,4	0,17	15	5,2	< 1	50	< 0,5	81	56	21,0
B1 TCA	23	0,32	1,6	0,21	5,3	4,3	< 1	27	< 0,5	99	73	16,7
C1 TCA	28	0,38	4,3	0,24	6,3	5,1	< 1	93	< 0,5	102	73	18,0
Bianchi												
bianco 1	40	0,37	2,7	0,17	8,9	6,8	< 1	56	< 0,5	119	72	22,0
bianco 2	37	0,74	2,8	0,19	9,1	8,5	< 1	50	< 0,5	142	99	30,3
bianco 3	21	0,32	2,8	0,2	7,6	5,7	< 1	68	< 0,5	83	52	25,1
Bianco4	27	0,44	2,5	0,23	8,8	5,9	< 1	50	< 0,5	98	71	31,1
Bianco5	44	0,85	3,2	0,25	10	8,2	< 1	143	< 0,5	128	83	26,3

Tabella 8: concentrazioni dei vari metalli analizzati misurati nella campagna 2011. Le concentrazioni sono riferite alla frazione sottovaglio 2 cm per i metalli determinati sono nell'ultima campagna e alla frazione sottovaglio a 2 mm per i retatnti metalli. Nei campi evidenziati in giallo i potenziali outliers non scartati, in azzurro gli outliers scartati. In rosso i valori superiori alla CSC residenziale di cui al D.Lgs 152/2006 (vedi testo).

5.2.1.2 Analisi statistica spazio temporale

Di seguito si analizzano i dati relativi a ciascun metallo nelle tre campagne di indagine condotte, ricordando che, per le motivazioni precedentemente esposte, l'analisi di confronto fra le serie dei dati è stata condotta esprimendo tutti i risultati analitici rispetto al passante al setaccio a 2 mm. Fanno eccezione i metalli determinati solo nell'ultima campagna relativamente ai quali, non essendovi necessità di confronto con i dati di campagne precedenti, l'analisi si è potuta condurre sui valori espressi rispetto al passante a 2 cm.

5.2.1.2.1 Metalli (Ni, Cd, Cr, Pb)

I metalli Nichel, Cadmio, Cromo e Piombo sono stati determinati nei suoli oltre che in quest'ultima campagna anche nelle due precedenti del 2000 e 2006. Per questi metalli è pertanto possibile condurre un confronto:

- sia fra i tenori riscontrati nei campioni di controllo ed i bianchi di riferimento di una stessa campagna (analisi spaziale)
- sia fra campioni prelevati in una stessa postazione in campagne differenti (analisi temporale).

NICHEL (Ni)

Per il Nichel si dispone di dati di analisi del suolo relativi alle tre campagne di prelievo. Limitatamente alla prima campagna (anno 2000), i dati riguardavano esclusivamente campioni di controllo dell'impianto AISA. Si riportano in forma tabellare (tabella 9) i tenori riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati mediante istogramma e diagramma normal-quantile (figure 9 e 10).

Non risultano superamenti delle concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) del Nichel per i suoli ad uso residenziale (120 mg/Kg s.s.) per nessun campione della serie 2011 (colonna passante 2 cm) né per i campioni delle precedenti campagne²¹

NICHEL									
	passante 2 cm	passante 2 mm				passante 2 cm	passante 2 mm		
Areale AISA	2011	2000	2006	2011	Areale TCA	2011	2000	2006	2011
A1	55	46,0	83,3	60,5	A2 TCA	53		69,2	55,7
B1	78	51,8	72,7	82,8	B1 TCA	61		81,0	72,6
E1	119	65,6	114,7	143,7	C1 TCA	73		77,4	73,0
E2	79	47,4	60,9	82,9	media	62,3		75,9	67,1
F2	105	50,1	90,7	109,6	mediana	61,0		77,4	72,6
G1	68	42,0	48,4	69,6	deviaz. Standard	10,1		6,0	9,9
H1	78	39,0	59,3	80,2	Skewness	0,59		-1,07	-1,73
I1	119	50,5	73,7	124,2	deviaz. Standard%	16,1		8,0	14,7
L2	109	68,0	80,4	114,0	curtosi				
M2	64	27,8	31,3	65,2	errore standard	5,8		3,5	5,7
N1	69	39,0	55,4	72,7	Fondo				
media	85,7	47,9	70,1	91,4	BIANCO 1	69		71,0	72,4
mediana	77,7	47,4	72,7	82,8	BIANCO 2	98		111,0	99,1
deviaz. Standard	23,1	11,6	22,6	27,2	BIANCO 3	52		58,0	52,3
deviaz. Standard%	27,0	24,2	32,3	29,7	BIANCO 4	66		88,0	70,9
Skewness	0,44	0,31	0,29	0,78	BIANCO 5	82		87,0	83,1
curtosi	-1,44	0,27	0,57	-0,55	media	73,4		83,0	75,5
errore standard	7,0	3,5	6,8	8,2	mediana	69,0		87,0	72,4
Areale CHIMET					deviaz. Standard	17,4		20,0	17,2
A1_ch	31		45,5	34,22	Skewness	0,41		0,25	0,06
B1_ch	54		59,0	55,50	deviaz. Standard%	23,7		24,1	22,8
C1_ch	47		36,8	47,52	curtosi	-0,03		0,08	0,62
D1_ch	65		54,8	65,33	errore standard	7,8		8,9	7,7
E1_ch	90		90,6	103,93	Tutte le serie				
media	57,4		57,3	61,3	media	74,3		83,0	75,5
mediana	54,0		54,8	55,5	mediana	69,1		87,0	72,4
deviaz. Standard	22,0		20,5	26,4	deviaz. Standard	22,8		20,0	17,2
Skewness	0,61		1,28	1,24	deviaz. Standard%	30,7		24,1	22,8
deviaz. Standard%	38,3		35,7	43,1	Skewness	0,5		0,2	0,8
curtosi	0,69		2,10	1,96	curtosi	-0,2		-0,1	0,5
errore standard	9,8		9,2	11,8	errore standard	4,7		4,1	3,5
CSC RESIDENZIALE	120								
CSC INDUSTRIALE	500								

Tabella 9: Nichel nei terreni (mg/Kg s.s. – passante a 2 mm). Dati relativi alle tre le campagne e alcuni parametri di statistica descrittiva.

²¹ I valori di CSC, oggi riferiti a dati espressi rispetto al passante a 2 cm, anteriormente all'entrata in vigore del D.Lgs 152/2006 s.m.i. erano da riferirsi a dati espressi rispetto al passante a 2 mm.

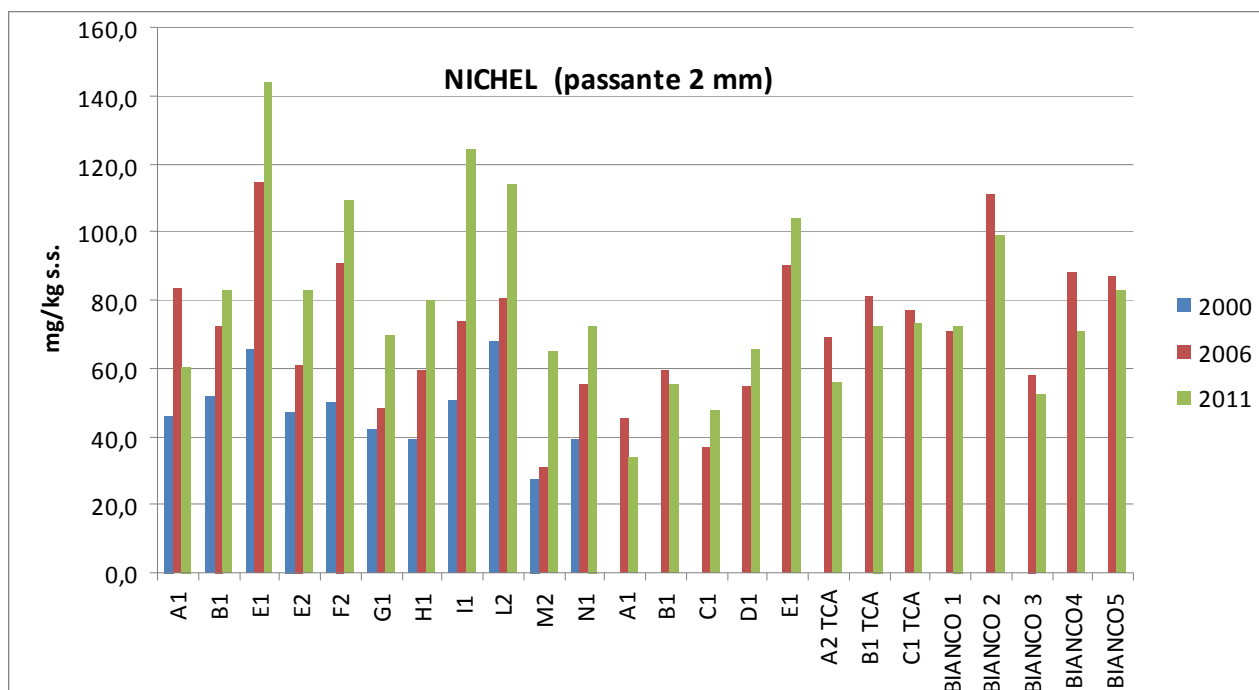


Figura 9: Tenori di Nichel (mg/Kg s.s. – passante a 2 mm) riscontrati nei campioni di terreno analizzati nelle tre campagne di prelievo.

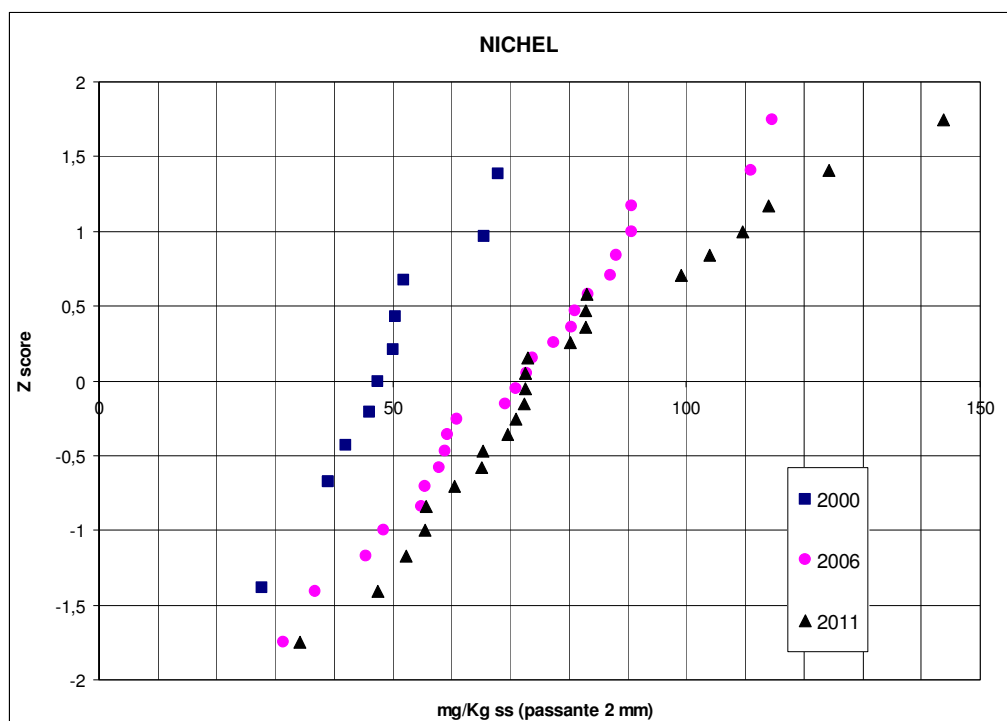


Figura 10: Diagramma normal-quantile dei tenori di Nichel riscontrati nei campioni di terreno analizzati nelle tre campagne di prelievo.

Analisi spazio - temporale

campioni	serie confrontate	Test confronto dati appaiati			Test confronto Bianchi - Controlli			
		significatività differenze		Test Bland - Altman	2006		2011	
			test applicato	Superamento limiti	Diff. signif.	test applicato	Diff signif	test applicato
	2000 - 2011	SI	test t	SI				
AISA	2000 - 2006	SI	test t	SI	NO	test t	NO	test t
	2006 - 2011	SI	test t	SI				
CHIMET	2006 - 2011	NO	test t	NO	NO	test t	NO	test t
BIANCHI	2006 - 2011	SI	test t	NO				

Tabella 10: Esiti dei test su dati appaiati (test t, test dei segni) e test di confronto fra bianchi di riferimento e controlli (test t e test Wilcoxon-Mann-Whitney) per il Nichel

BIANCHI. Le differenze nel gruppo dei bianchi fra le campagne 2006 e 2011 risultano comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman benché significative (test t), dando evidenza di un'apprezzabile variabilità, verosimilmente da ricondurre al campionamento ed alla precisione delle tecniche analitiche adottate. I valori inferiori sono stati osservati nella campagna 2011 con media di 75.5 mg/Kg s.s a fronte di una media 2006 di 83.3 mg/Kg s.s.

AISA. Relativamente ai campioni di AISA, si rileva un incremento progressivo delle medie delle serie nelle tre campagne di prelievo, con valori nel 2000, 2006 e 2011 rispettivamente di 47.9, 70.1 e 91.4 mg/Kg s.s. Un analogo rappresentazione si ottiene considerando le mediane dei dati in sostituzione delle medie. Nel confronto fra i dati appaiati le differenze fra le serie dei dati delle tre campagne risultano superiori ai limiti di accordo (test Bland Altman) e significative (test t su dati appaiati).

Confrontando bianchi e controlli (dati AISA) (test di t) nell'ambito di una stessa campagna di prelievi (campagne 2006 e 2011) non è d'altra parte possibile rifiutare l'ipotesi nulla e cioè che i controlli non differiscano significativamente dai bianchi.

Il risultato è in apparente contrasto dal momento che, ad un incremento dei valori rilevati nelle diverse campagne nel gruppo dei controlli, non corrispondono, in ultimo, effettive differenze tra questi ed i bianchi, almeno nelle stesse campagne 2006 e 2011.

I risultati delle analisi condotte sulle serie AISA esprimono dunque valori sensibilmente più elevati di Nichel per le serie degli anni 2006 e 2011 rispetto al 2000. Tuttavia una lettura d'insieme degli esiti dell'analisi statistica, tenuto conto della non significatività delle differenze con le serie dei bianchi, porta a concludere che, allo stato attuale, non vi sono evidenze conclusive di processi di accumulo in atto.

CHIMET. Fra le campagne 2006 e 2011 non si evidenziano differenze apprezzabili, con medie nel 2006 e 2011 pari a rispettivamente 57.3 a 61.3 mg/Kg s.s. Il confronto fra dati appaiati delle due campagne evidenzia infatti differenze comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman e in tutti i casi non significative al test t. Anche dal confronto con i bianchi di una stessa campagna di prelievi (test di Wilcoxon), sia per le serie 2006 che 2011, i campioni di controllo non differiscono significativamente dai bianchi.

I risultati nel loro insieme non danno evidenza di fenomeni di accumulo in atto.

TCA. Dal confronto fra i dati delle campagne 2006 e 2011 non si osservano differenze

considerevoli, con valori inferiori per la serie più recente. Le medie osservate per il 2006 e il 2011 sono rispettivamente 75.9 e 67.1 mg/Kg s.s. Per entrambe le campagne, le concentrazioni medie di Nichel risultano inferiori a quelle dei bianchi.

In definitiva non si rilevano per il Nichel evidenze di fenomeni di accumulo in atto

L'analisi variografica condotta sui dati relativi all'ultima campagna (dati passante a 2 cm) non evidenzia continuità spaziale fra i dati e, a riprova, il modello di interpolazione non trova adeguata conferma eseguendo la cross-validation. La rappresentazione cartografica della distribuzione del Nichel misurata nelle stazioni di prelievo è quindi rappresentata mediante simboli per classi di concentrazioni (figura 11).

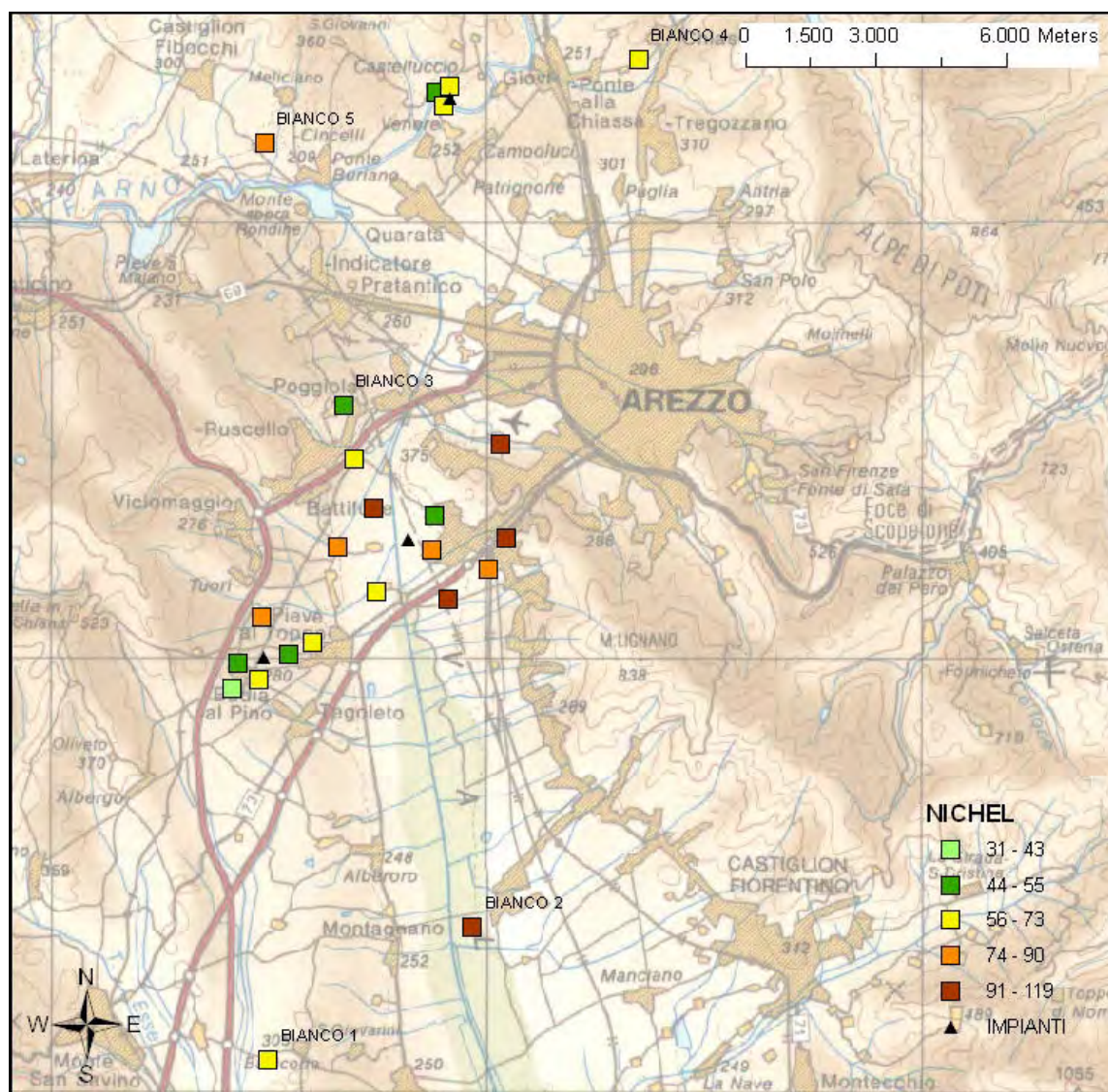


Figura 11: Tenori di Nichel osservati nei campioni di terreno prelevati nella campagna 2011. I dati sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante a 2 cm.

Visti i ratei di deposizione atmosferica di Nichel misurati nelle due stazioni di monitoraggio - ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel suolo, ad un ritmo costante pari al rateo attualmente osservato e senza perdite delle ricadute di questo metallo - nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Nichel nel suolo che

potrebbero determinarsi risulterebbero, sia per Isola di Castelluccio che per Badia al Pino, inferiori allo 0.1% della concentrazione media presente nei “bianchi” di riferimento nell’indagine.

Conclusioni

Sì, sono osservati valori crescenti nel tempo e mediamente elevati soprattutto nella serie AISA, con un massimo pari a 119 mg/Kg ss (CSC residenziale 120 mg/kg s.s.) riscontrato nel campione *E1 AISA*.

La metodologia statistica applicata, non dà indicazioni conclusive di presenza di fenomeni di accumulo in atto e va osservato che valori elevati di Nichel sono stati riscontrati anche nel campione del fondo di riferimento *BIANCO2*, con 111.0 mg/kg s.s. nel 2006 (dato espresso rispetto al passante a 2 mm).

Riguardo ai campioni delle serie TCA e CHIMET non si evidenziano, invece, criticità sia in termini di valori assoluti riscontrati che di variazioni nel tempo.

Non si hanno conferme definitive dall’analisi statistica, circa la significatività dei trend in aumento osservati per la serie AISA. Si ritiene necessario approfondire, per questa serie, le postazioni con i tenori maggiormente elevati (prossimi alla CSC residenziale).

CADMIO (Cd)

Per il Cadmio si dispone di dati di analisi del suolo relativi alle tre campagne di prelievo. Limitatamente alla prima campagna (anno 2000), i dati riguardavano esclusivamente campioni di controllo dell'impianto AISA. Di seguito (tabella 11) si riportano in forma tabellare i tenori di Cadmio riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati mediante istogramma e diagramma normal-quantile (figure 12 e 13).

Non risultano superamenti della CSC residenziale (2 mg/Kg s.s.) per il Cadmio per nessun campione della serie 2011 (colonna passante 2 cm) né per i campioni delle precedenti campagne.²²

CADMIO									
	passante 2 cm	passante 2 mm				passante 2 cm	passante 2 mm		
Areale AISA	2011	2000	2006	2011	Areale TCA	2011	2000	2006	2011
A1	< 0.5	0,10	0,32	< 0.5	A2 TCA	< 0.5		0,260	< 0.5
B1	0,56	0,12	0,25	0,60	B1 TCA	< 0.5		0,310	< 0.5
E1	0,70	0,17	0,32	0,84	C1 TCA	< 0.5		0,390	< 0.5
E2	0,52	0,09	0,24	0,55	media	< 0.5		0,32	< 0.5
F2	0,53	0,08	0,27	0,55	mediana	< 0.5		0,31	< 0.5
G1	< 0.5	0,06	0,26	< 0.5	deviaz. Standard			0,07	< 0.5
H1	0,52	0,06	0,16	0,54	Skewness			0,67	
I1	< 0.5	0,06	0,16	< 0.5	deviaz. Standard%			20,49	
L2	0,56	0,10	0,23	0,59	curtosi				
M2	< 0.5	0,06	0,42	< 0.5	errore standard			0,04	
N1	< 0.5	0,06	0,17	< 0.5	Fondo				
media		0,09	0,25		BIANCO 1	< 0.5		0,3	< 0.5
mediana	0,52	0,08	0,25	0,55	BIANCO 2	< 0.5		0,4	< 0.5
deviaz. Standard		0,04	0,08		BIANCO 3	< 0.5		0,2	< 0.5
deviaz. Standard%		41,44	30,95		BIANCO 4	< 0.5		0,37	< 0.5
Skewness		1,46	0,70		BIANCO 5	< 0.5		0,30	< 0.5
curtosi		2,39	0,58		media	< 0.5		0,31	< 0.5
errore standard		0,01	0,02		mediana	< 0.5		0,30	< 0.5
Areale CHIMET					deviaz. Standard			0,07	
A1_ch	0,51		0,19	0,56	Skewness			-0,99	
B1_ch	0,54		0,28	0,55	deviaz. Standard%			23,92	
C1_ch	0,61		0,15	0,62	curtosi			0,29	
D1_ch	0,67		0,29	0,67	errore standard			0,03	
E1_ch	0,73		0,25	0,84	Tutte le serie				
media	0,61		0,23	0,65	media			0,27	
mediana	0,61		0,25	0,62	mediana			0,27	<0,5
deviaz. Standard	0,09		0,06	0,12	deviaz. Standard			0,08	
Skewness	0,23		-0,60	1,43	deviaz. Standard%			28,23	
deviaz. Standard%	14,81		25,93	18,12	Skewness			0,2	
curtosi	-1,70		-1,79	1,89	curtosi			-0,6	
errore standard	0,04		0,03	0,05	errore standard			0,02	
CSC RESIDENZIALE	2								
CSC INDUSTRIALE	15								

Tabella 11: Cadmio nei terreni (mg/Kg s.s. – passante a 2 mm). Dati relativi alle tre campagne e alcuni parametri di

²² I valori di CSC, oggi riferiti a dati espressi rispetto al passante a 2 cm, anteriormente all'entrata in vigore del D.Lgs 152/2006 e s.m.i. erano da riferirsi a dati espressi rispetto al passante a 2 mm.

statistica descrittiva.

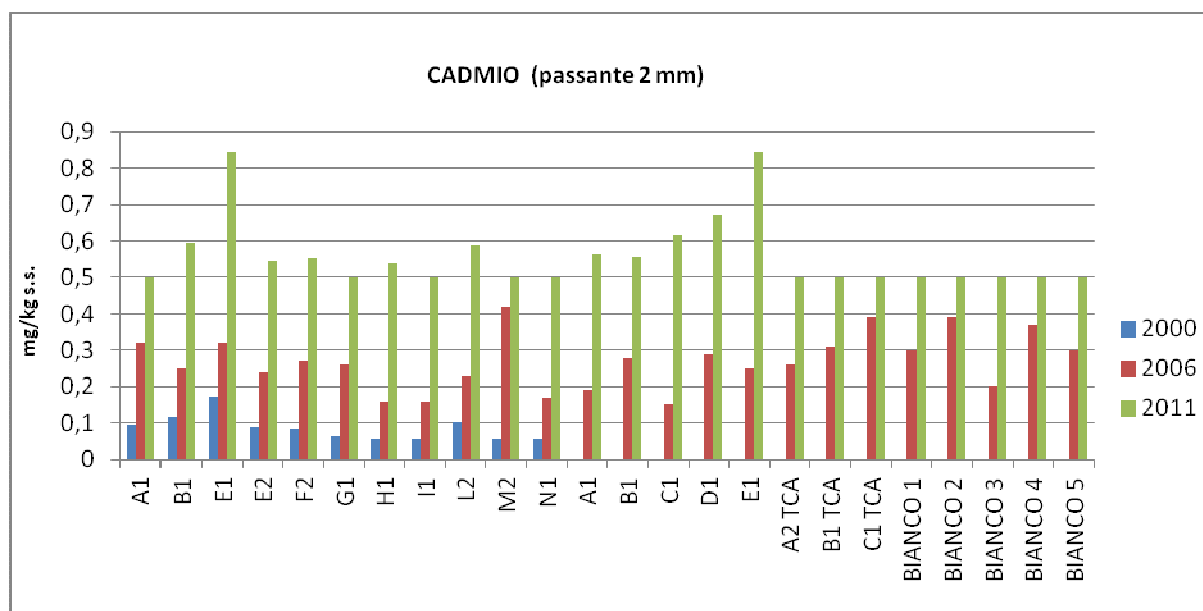


Figura 12: Tenori di Cadmio (mg/Kg s.s. – passante a 2 mm) riscontrati nei campioni di terreno analizzati nelle tre campagne di prelievo. Relativamente alla campagna 2011, in ragione di un limite di quantificazione relativamente elevato (0.5 mg/kg s.s.) in molti campioni il Cadmio è risultato inferiore al limite di quantificazione (vedi testo).

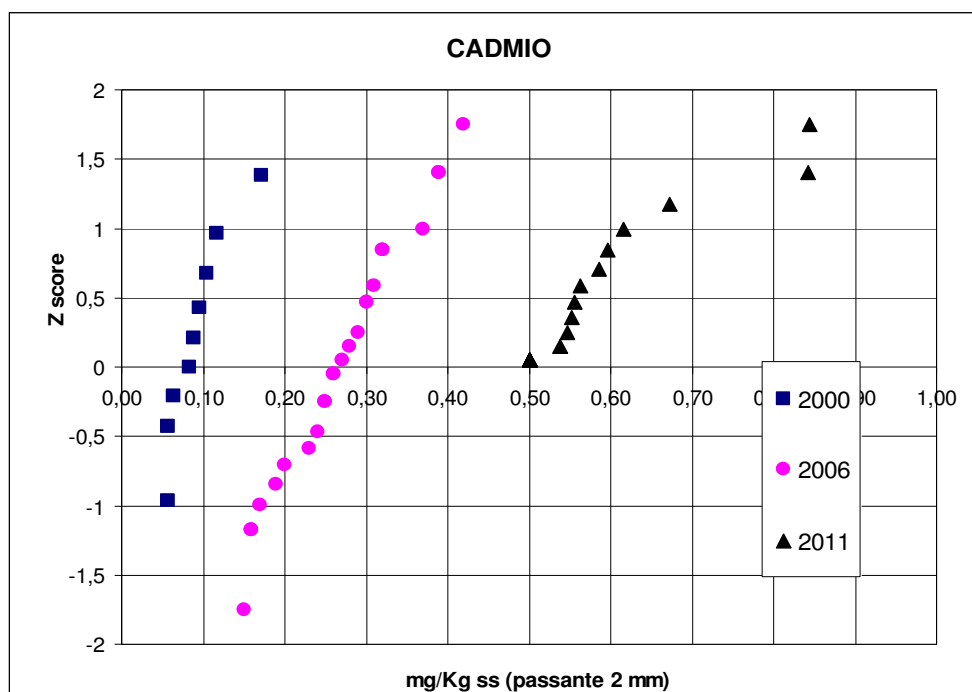


Figura 13: Diagramma normal-quantile dei tenori di Cadmio riscontrati nei campioni di terreno analizzati nelle tre campagne di prelievo.

Analisi spazio - temporale

campioni	serie confrontate	Test confronto dati appaiati			Test confronto Bianchi - Controlli			
		significatività differenze		Test Bland - Altman	2006		2011	
			test applicato	Superamento limiti	Diff. signif.	test applicato	Diff signif	test applicato
	2000 - 2011	SI	test dei segni	SI				
AISA	2000 - 2006	SI	test dei segni	SI	NO	test t	NO	test WMW
	2006 - 2011	SI	test t	NO				
CHIMET	2006 - 2011	SI	test t	NO	NO	test t	SI	test WMW
BIANCHI	2006 - 2011	SI	test t	NO				

Tabella 12: Esiti dei test su dati appaiati (test t, test dei segni) e test di confronto fra bianchi di riferimento e controlli (test t e/o test Wilcoxon-Mann-Whitney).

BIANCHI. Il limite di quantificazione più alto (LQ) applicato nel 2011 (0.5 mg/kg s.s.) fa sì che molti campioni, fra i quali i 5 della serie dei bianchi 2011, risultino valori inferiori a LQ. Le differenze nel gruppo dei bianchi fra le campagne 2006 e 2011 risultano significative ma comunque minime e comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman. Fra il 2006 e il 2011 i tenori di Cadmio nei campioni dei bianchi di riferimento, tenuto conto dei differenti LQ per le due campagne, sono da considerarsi in accordo.

AISA. Anche per la serie AISA in 5 degli 11 campioni della serie più recente si hanno valori inferiori a LQ. Si osserva un incremento nel tempo della mediana dei dati delle tre campagne, con valori nel 2000, 2006 e 2011 di rispettivamente 0.08, 0.25 e 0.55 mg/Kg s.s. Laddove il dato è risultato misurabile, dal confronto fra dati appaiati la concentrazione più recente è risultata più elevata. Al test statistico su dati appaiati le differenze fra i dati delle tre campagne sono sempre risultate superiori ai limiti di accordo (test Bland Altman) nei confronti con la serie dell'anno 2000, e tutte significative.

Dal confronto con i bianchi nell'ambito di una stessa campagna di prelievi (campagne 2006 e 2011) non è d'altra parte possibile rifiutare l'ipotesi nulla e cioè che i controlli non differiscano significativamente dai bianchi. Il risultato, come per il caso del Nichel, è in apparente contrasto dal momento che, ad un incremento dei valori rilevati nelle diverse campagne nel gruppo dei controlli rispetto al gruppo dei bianchi, non corrispondono, in ultimo, effettive differenze con i bianchi nelle stesse campagne 2006 e 2011. Nel caso specifico il limite di quantificazione applicato nel 2011 (0.5 mg/kg s.s.) rappresenta una reale limitazione sulla possibilità di giungere a valutazioni meno incerte circa la presenza di fenomeni di accumulo.

In definitiva, ancorché si osservino valori crescenti di Cadmio, i risultati del confronto con i bianchi non mostrano evidenze conclusive di processi di accumulo in atto.

CHIMET. Il confronto fra dati appaiati delle due campagne evidenzia valori maggiori per la serie più recente con valori medi nel 2006 e nel 2011 rispettivamente di 0.23 e 0.65 mg/Kg s.s. Le differenze, benché risultate significative al test t, risultano comunque comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman²³. Il confronto fra bianchi e controlli di una stessa campagna di prelievi

²³ Va tuttavia considerato che dal confronto fra le mediane delle serie AISA e CHIMET, l'incremento osservato fra il 2006 e il 2011 per la prima serie risulta maggiore e che la ridotta numerosità dei campioni della serie CHIMET limita la potenza del test statistico per il riconoscimento delle differenze fra gruppi.

evidenzia la presenza di differenze significative solo per l'ultima campagna.

Il trend di accumulo non risulta tuttavia certo in quanto gli incrementi osservati nel confronto fra i dati appaiati delle due campagne risultano significativi ma comunque compresi entro i limiti di accordo al test di Bland Altman.

TCA: Il confronto fra dati appaiati evidenzia valori tutti inferiori al limite di quantificazione (0.5 mg/Kg s.s.) per la serie 2011. Dal confronto con i bianchi, nell'ambito di una stessa campagna di prelievi, risultano valori medi sovrapponibili sia nel 2006 che nel 2011.

In definitiva non si rilevano per il Cadmio evidenze di fenomeni di accumulo in atto

L'analisi variografica condotta sui dati dell'ultima campagna (serie dati passante a 2 cm) non evidenzia continuità spaziale fra i dati ed a riprova, il modello d'interpolazione non trova conferma eseguendo la cross-validation. Si dà pertanto una rappresentazione cartografica della distribuzione del Cadmio misurata nelle stazioni di prelievo, unicamente con simboli graduati per classi di concentrazioni (figura 14).

Visti i ratei di deposizione atmosferica di Cadmio misurati nelle due stazioni di monitoraggio - ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel suolo, ad un ritmo costante pari al rateo attualmente osservato e senza perdite delle ricadute di questo metallo - nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Cadmio nel suolo che potrebbero determinarsi risulterebbero, sia per Isola di Castelluccio che per Badia al Pino, inferiori rispettivamente al 2.25% e 0.43% della concentrazione media presente nei "bianchi" di riferimento nell'indagine.

Conclusioni

I trend di incremento osservati per la serie AISA non trova conferma nel confronto con la serie dei bianchi.

Per la serie CHIMET si sono osservate differenze significative fra bianchi e controlli dell'ultima campagna oltretutto incrementi fra i campioni di controllo dal 2006 e 2011. Questi ultimi tuttavia, pur risultando statisticamente significativi, sono compresi entro i limiti di accordo prestabiliti per le metodiche applicate.

Va anche osservato che a Isola di Castelluccio i ratei di deposizione misurati, sono risultati 7 volte maggiori di quelli di Badia al Pino e ciò nonostante i tenori di Cadmio dei suoli nella serie TCA non hanno evidenziato variazioni apprezzabili.

Il limite di quantificazione di 0.5 mg/kg s.s. applicato nel 2011, superiore a quello applicato nelle precedenti campagne di monitoraggio, ha rappresentato una limitazione riguardo alla possibilità di giungere a valutazioni meno incerte circa la presenza di fenomeni di accumulo.

Pur considerando che le concentrazioni osservate si attestano su valori sempre ampiamente inferiori al 50% del valore di riferimento per la qualità dei suoli (2 mg/Kg s.s.), visti i valori in aumento osservati in molti campioni, si ritiene opportuno, in via cautelativa - anche in considerazione della tossicità del Cadmio - condurre ulteriori approfondimenti.

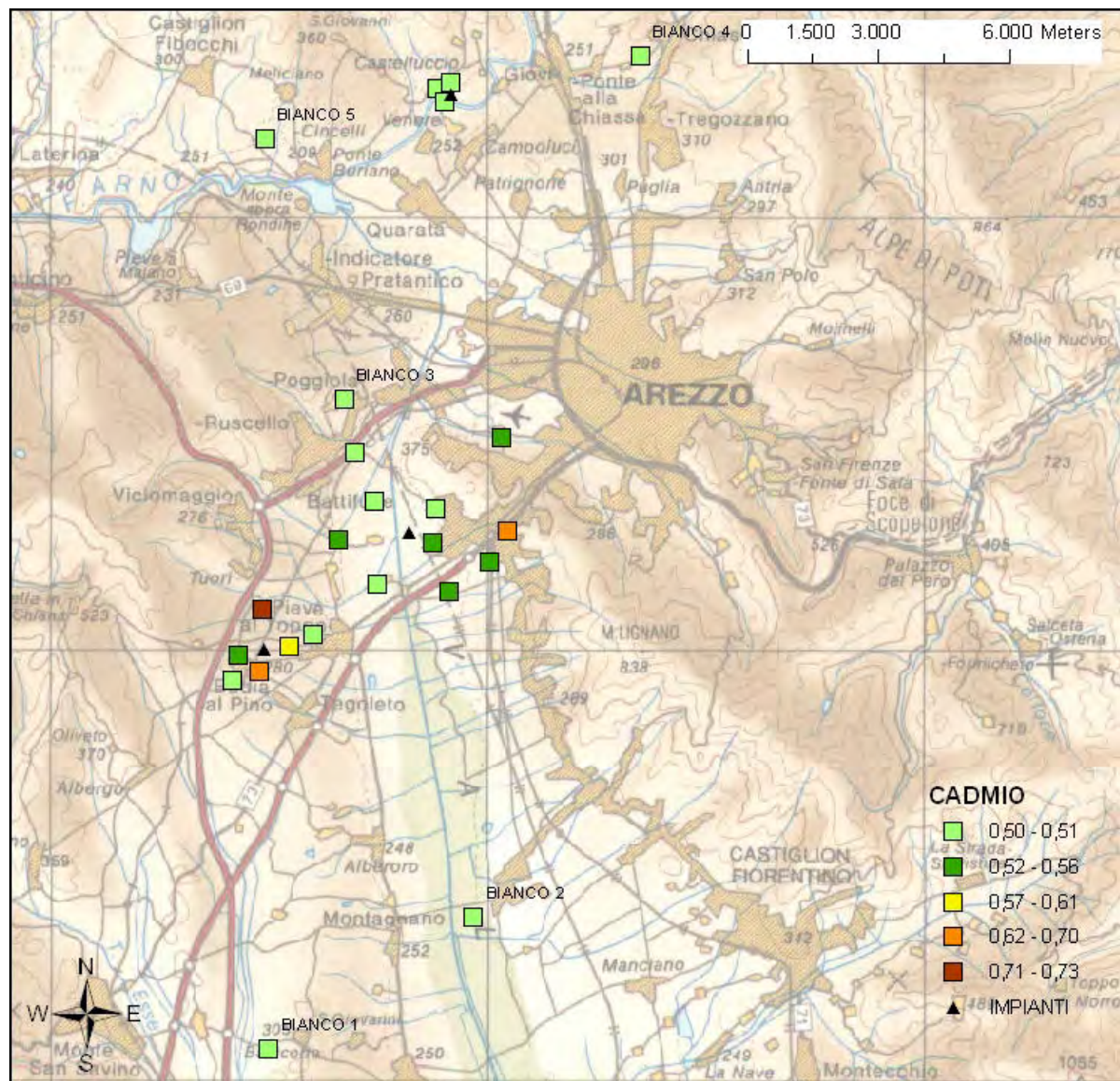


Figura 14: Tenori di Cadmio osservati nei campioni di terreno prelevati nella campagna 2011. I dati sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante a 2 cm.

CROMO (Cr)

Per il Cromo si dispone di dati di analisi del suolo relativi alle tre campagne di prelievo. Limitatamente alla prima campagna (anno 2000), i dati riguardavano esclusivamente campioni di controllo dell'impianto AISA. Si riportano in forma tabellare (tabella 13) i tenori di Cromo riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati mediante istogramma e diagramma normal-quantile (figura 15 e 16).

Si rileva che non risultano superamenti della CSC residenziale (150 mg/Kg s.s) per nessun campione della serie 2011 (colonna passante 2 cm) né per i campioni delle precedenti campagne.²⁴

CROMO									
	passante 2 cm		passante 2 mm			passante 2 cm		passante 2 mm	
Areale Aisa	2011	2000	2006	2011	Areale TCA	2011	2000	2006	2011
A1	87,0	53,0	46,9	95,7	A2 TCA	77,0		73,2	80,9
B1	73,0	68,0	38,6	77,7	B1 TCA	83,0		98,7	98,8
E1	99,0	89,0	84,4	119,3	C1 TCA	102,0		99,9	102,0
E2	75,0	55,0	40,6	78,9	media	87,3		90,6	93,9
F2	101,0	67,0	61,4	105,2	mediana	83,0		98,7	98,8
G1	66,0	46,0	20,8	67,8	deviaz. Standard	13,1		15,1	11,4
H1	75,0	51,0	29,7	77,6	Skewness	1,3		-1,7	-1,6
I1	114,0	81,0	55,0	119,0	deviaz.Standard%	14,9		16,6	12,1
L2	104,0	70,0	56,5	108,9	curtosi				
M2	62,0	36,0	26,3	63,6	errore standard	7,5		8,7	6,6
N1	66,0	41,0	49,6	69,3	Fondo				
media	83,8	59,7	46,3	89,4	BIANCO 1	113,0		81,0	118,6
mediana	75,0	55,0	46,9	78,9	BIANCO 2	140,0		93,0	141,6
deviaz. Standard	18,0	16,7	18,1	20,9	BIANCO 3	83,0		51,0	83,4
deviaz. Standard%	21,5	27,9	39,1	23,4	BIANCO 4	91,0		73,0	97,7
Skewness	0,4	0,3	0,6	0,3	BIANCO 5	126,0		91,0	127,7
curtosi	-1,4	-0,8	0,6	-1,6	media	110,6		77,8	113,8
errore standard	5,4	5,0	5,5	6,3	mediana	113,0		81,0	118,6
Areale chimet					deviaz. Standard	23,7		17,0	23,3
A1_ch	67,0		52,6	74,0	Skewness	0,0		-0,8	0,4
B1_ch	92,0		60,2	94,6	deviaz.Standard%	21,5		21,9	20,5
C1_ch	117,0		60,3	118,3	curtosi	-2,0		1,0	-1,4
D1_ch	101,0		72,8	101,5	errore standard	10,6		7,6	10,4
E1_ch	103,0		77,0	118,9	Tutte le serie				
media	96,0		64,6	101,5	media	92,4	59,7	62,2	97,5
mediana	101,0		60,3	101,5	mediana	91,5	55,0	60,3	98,3
deviaz. Standard	18,5		10,0	18,7	deviaz. Standard	20,7	16,7	22,6	21,2
Skewness	-1,0		0,2	-0,7	deviaz.Standard%	22,4	27,9	36,3	21,8
deviaz. Standard%	19,3		15,5	18,4	Skewness	0,4	0,3	0,0	0,2
curtosi	1,6		-1,9	-0,3	curtosi	-0,4	-0,8	-0,8	-0,9
errore standard	8,3		4,5	8,3	errore standard	4,2	3,4	4,6	4,3
CSC RESIDENZIALE	150								
CSC INDUSTRIALE	800								

Tabella 13: Cadmio (mg/Kg s.s. – passante a 2 mm) nei terreni. Dati relativi alle tre campagne e alcuni parametri di statistica descrittiva.

²⁴ I valori di CSC, oggi riferiti a dati espressi rispetto al passante a 2 cm, anteriormente all'entrata in vigore del D.Lgs 152/2006 e s.m.i. erano da riferirsi al a dati espressi rispetto al passante a 2 mm.

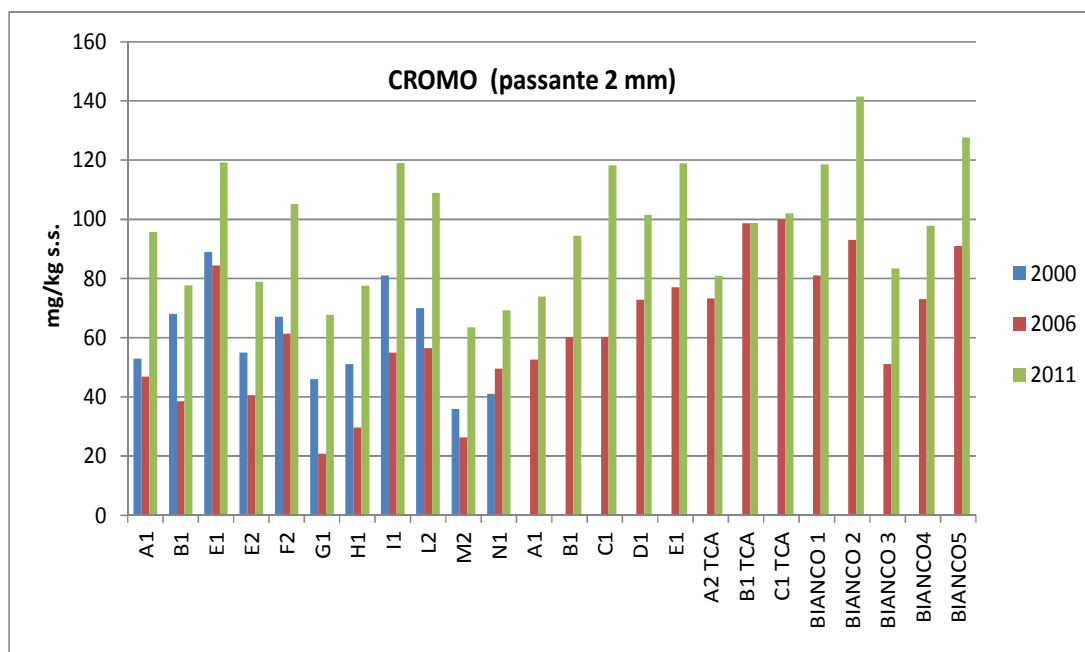


Figura 15: Tenori di Cromo (mg/Kg s.s. – passante a 2 mm) riscontrati nei campioni di terreno analizzati nelle tre campagne di prelievo.

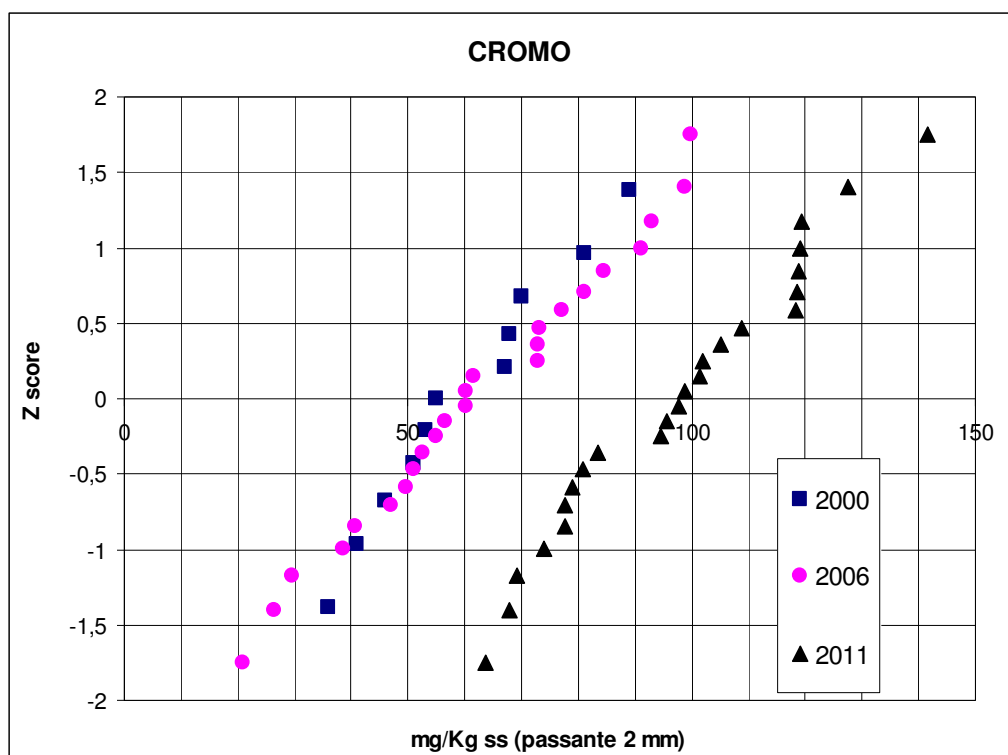


Figura 16: Diagramma normal-quantile dei tenori di Cromo riscontrati nei campioni di terreno analizzati nelle tre campagne di prelievo.

Analisi spazio - temporale

campioni	serie confrontate	Test confronto dati appaiati			Test confronto Bianchi - Controlli			
		significatività differenze		Test Bland - Altman	2006		2011	
			test applicato	Superamento limiti	Diff. signif.	test applicato	Diff signif	test applicato
AISA	2000 - 2011	SI	test t	NO				
	2000 - 2006	SI	test t	SI	SI*	test t	NO	test t
	2006 - 2011	SI	test t	SI				
CHIMET	2006 - 2011	SI	test t	SI	NO	test t	NO	test t
BIANCHI	2006 - 2011	SI	test t	SI				

Tabella 14: Esiti dei test su dati appaiati (test t, test dei segni) e test di confronto fra bianchi di riferimento e controlli (test t e test Wilcoxon-Mann-Whitney).

BIANCHI: Le differenze fra dati appaiati nel gruppo dei bianchi per le campagne 2006 e 2011 risultano significative (test t) e oltre i limiti di accordo di Bland Altman. Relativamente a ciascuna postazione di prelievo i campioni più recenti risultano essere sempre quelli con i tenori più elevati. Considerato che i campioni dei bianchi sono prelevati da zone distanti dagli impianti non è spiegabile un trend generalizzato di aumento, mentre più plausibile è la conclusione che il confronto delle serie dei dati 2006-2011 del Cromo, per i bianchi come per i campioni di controllo, sia affetto da un errore sistematico.

AISA. Le serie dei campioni evidenziano diminuzioni delle concentrazioni fra la prima e la seconda campagna di prelievi e successivi aumenti fra la seconda e terza, nell'ambito della quale si raggiungono i valori massimi. Le medie dei dati osservate nelle tre campagne 2000, 2006 e 2011 sono rispettivamente 59.7, 46.3 e 89.4 mg/Kg s.s. Un andamento analogo è descritto dalle mediane dei dati. Tale trend è osservabile anche relativamente a ciascuna postazione di campionamento. Dal confronto fra i dati appaiati (test t) le differenze fra le serie dei dati delle tre campagne risultano tutte significative e oltre ragionevoli limiti di accordo dei risultati analitici (test Bland Altman) relativamente al confronto fra le serie 2000-2006 e 2000-2011 ma non per il confronto fra le serie 2000-2011. Dal confronto fra bianchi e controlli (test t) nell'ambito di una stessa campagna di prelievi (campagne 2006 e 2011) non è d'altra parte possibile rifiutare l'ipotesi nulla e cioè che i controlli non differiscano significativamente dai bianchi.

Anche in questo caso il confronto con il gruppo de bianchi ridimensiona il significato dell'incremento dei valori osservato nelle diverse campagne nel gruppo dei controlli.

I risultati, nel loro insieme, non mostrano evidenze conclusive di processi di accumulo in atto

CHIMET. Analogamente a quanto osservato per AISA, si evidenziano valori più elevati nell'ultima campagna di prelievi, con valori medi nelle campagne 2006 e 2011 rispettivamente di 64.6 a 101.5 mg/Kg s.s. Il confronto fra dati appaiati delle due campagne evidenzia per tutte le postazioni di prelievo valori maggiori per i campioni più recenti. Le differenze risultano significative al test t e sono superati i limiti di accordo di Bland Altman. Dal confronto con i bianchi (test t) non è d'altra parte possibile rifiutare l'ipotesi nulla e cioè che i controlli non differiscano significativamente dai bianchi.

I risultati, nel loro insieme, non mostrano evidenze conclusive di processi accumulo in atto.

TCA: Fra le medie delle campagne 2006 e 2011 non si osservano differenze apprezzabili, con valori rispettivamente di 90.6 e 93.9 mg/Kg s.s. Differenze piccole si osservano anche fra ciascuna coppia di dati appaiati. Dal Confronto fra bianchi e controlli di una stessa campagna di prelievi risultano nel 2006 valori più alti nella serie TCA e nel 2011 valori più alti nella serie dei Bianchi.

I risultati non mostrano evidenze di fenomeni di accumulo in atto.

Considerando la serie dei dati relativi all'ultima campagna (serie dati passante a 2 cm) l'analisi variografica non dà evidenza di continuità spaziale e il modello di interpolazione non trova conferma eseguendo la cross-validation. Pertanto si dà una rappresentazione cartografica della distribuzione spaziale unicamente mediante simboli per classi di concentrazioni (figura 17).

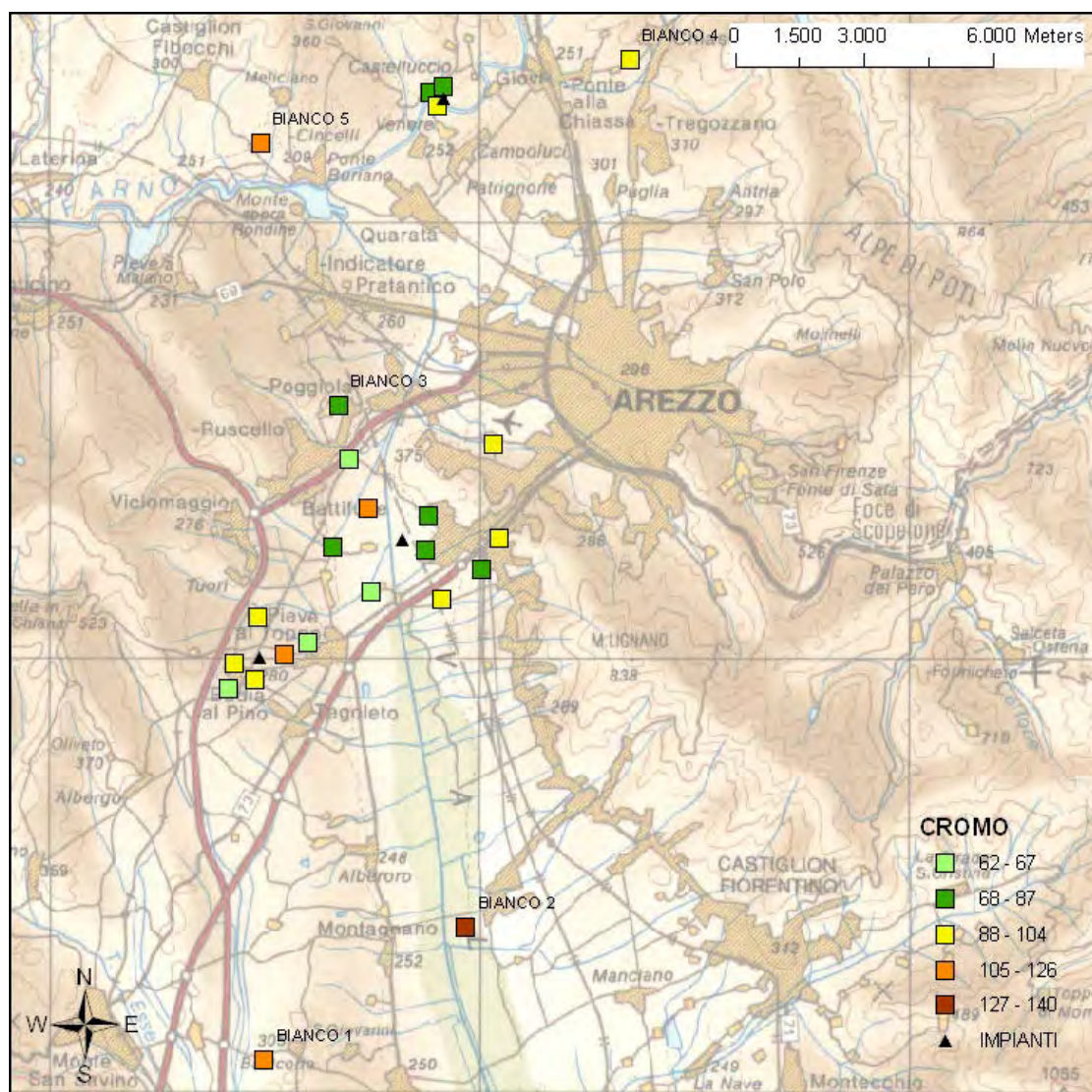


Figura 17: Tenori di Cromo osservati nei campioni di terreno prelevati nella campagna 2011. I dati sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm.

Le concentrazioni rilevate mostrano un valore massimo riscontrato in un campione di controllo della serie CHIMET, 117 mg/Kg ss la media più alta si osserva tuttavia nel gruppo dei bianchi (111 mg/Kg s.s.)

Visti i ratei di deposizione atmosferica di Cromo misurati nelle due stazioni di monitoraggio - ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel

suolo, ad un ritmo costante pari al rateo attualmente osservato e senza perdite delle ricadute di questo metallo - nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Cromo nel suolo che potrebbero determinarsi risulterebbero, sia per Isola di Castelluccio che per Badia al Pino, inferiori allo 0.1%. della concentrazione media presente nei "bianchi" di riferimento nell'indagine.

Conclusioni

L'analisi statistica dei dati delle varie campagne evidenzia un trend generalizzato in crescita per tutte le postazioni (banchi e controlli) fra le campagne 2006 e 2011 che rende verosimile la presenza di un errore sistematico in una delle due serie 2006 o 2011.

I valori dei bianchi, risultati i più elevati per tutte le serie considerate, sia per la campagna 2011 che per la campagna 2006 (eccezione serie TCA 2006) consentono di **escludere, in tutti i casi, per questo elemento, problemi di accumulo causato dalle fonti emissive indagate nell'area investigata.**

PIOMBO (Pb)

Per il Piombo si dispone di dati di analisi del suolo relativi a tutte le tre le campagne di prelievo. Limitatamente alla prima campagna (anno 2000), i dati riguardavano esclusivamente campioni di controllo dell'impianto AISA. Si riportano in forma tabellare (tabella 15) i tenori di Piombo riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati mediante istogramma e diagramma normal-quantile (figure 18 e 19).

Si rileva che non risultano superamenti della CSC residenziale (100 mg/Kg s.s.) per nessun campione della serie 2011 (colonna passante 2 cm) né per i campioni delle precedenti campagne.²⁵

PIOMBO									
	passante 2 cm	passante 2 mm				passante 2 cm	passante 2 mm		
Areale Aisa	2011	2000	2006	2011	Areale TCA	2011	2000	2006	2011
A1	23,0	29,0	19,5	25,3	A2 TCA	20,0		13,3	21,0
B1	22,0	29,0	13,7	23,4	B1 TCA	14,0		13,9	16,7
E1	27,0	40,0	23,2	32,5	C1 TCA	18,0		4,2	18,0
E2	25,0	22,0	11,2	26,3	media	17,3		10,5	18,6
F2	24,0	23,0	15,8	25,0	mediana	18,0		13,3	18,0
G1	29,0	34,0	13,8	29,8	deviaz. Standard	3,1		5,4	2,2
H1	32,0	27,0	4,1	33,1	Skewness	-0,9		-1,7	1,1
I1	22,0	24,0	5,7	23,0	deviaz. Standard%	17,6		51,9	12,0
L2	27,0	39,0	6,2	28,3	curtosi				
M2	17,0	21,0	3,7	17,4	errore standard	1,8		3,1	1,3
N1	23,0	24,0	18,5	24,1	Fondo				
media	24,6	28,4	12,3	26,2	BIANCO 1	21,0		36,0	22,0
mediana	24,0	27,0	13,7	25,3	BIANCO 2	30,0		26,0	30,3
deviaz. Standard	4,0	6,7	6,7	4,5	BIANCO 3	25,0		31,0	25,1
deviaz. Standard%	16,4	23,5	54,4	17,3	BIANCO 4	29,0		56,0	31,1
Skewness	0,0	0,8	0,1	-0,1	BIANCO 5	26,0		27,0	26,3
curtosi	0,6	-0,6	-1,3	0,2	media	26,2		35,2	27,0
errore standard	1,2	2,0	2,0	1,4	mediana	26,0		31,0	26,3
Areale chimet					deviaz. Standard	3,6		12,3	3,8
A1_ch	34,0		24,6	37,5	Skewness	-0,6		1,4	-0,4
B1_ch	19,0		4,1	19,5	deviaz. Standard%	13,6		34,9	14,0
C1_ch	28,0		4,0	28,3	curtosi	-0,2		3,0	-1,6
D1_ch	30,0		14,4	30,2	errore standard	1,6		5,5	1,7
E1_ch	27,0		13,0	31,2	Tutte le serie				
media	27,6		12,0	29,3	media	24,7		16,8	26,1
mediana	28,0		13,0	30,2	mediana	25,0		13,9	25,8
deviaz. Standard	5,5		8,5	6,5	deviaz. Standard	5,0		12,4	5,4
Skewness	-0,9		0,7	-0,6	deviaz. Standard%	20,2		74,0	20,7
deviaz. Standard%	19,9		71,1	22,1	Skewnrss	-0,2		1,5	0,0
curtosi	1,8		-0,2	1,7	curtosi	-0,4		3,0	-0,5
errore standard	2,5		3,8	2,9	errore standard	1,0		2,5	1,1
CSC RESIDENZIALE	100								
CSC INDUSTRIALE	1000								

Tabella 15: Piombo nei terreni (mg/Kg s.s. – passante a 2 mm) . Dati relativi alle tre campagne e alcuni parametri di statistica descrittiva.

²⁵ I valori di CSC, oggi riferiti a dati espressi rispetto al passante a 2 cm, anteriormente all'entrata in vigore del D.Lgs 152/2006 e s.m.i. erano da riferirsi al a dati espressi rispetto al passante a 2 mm.

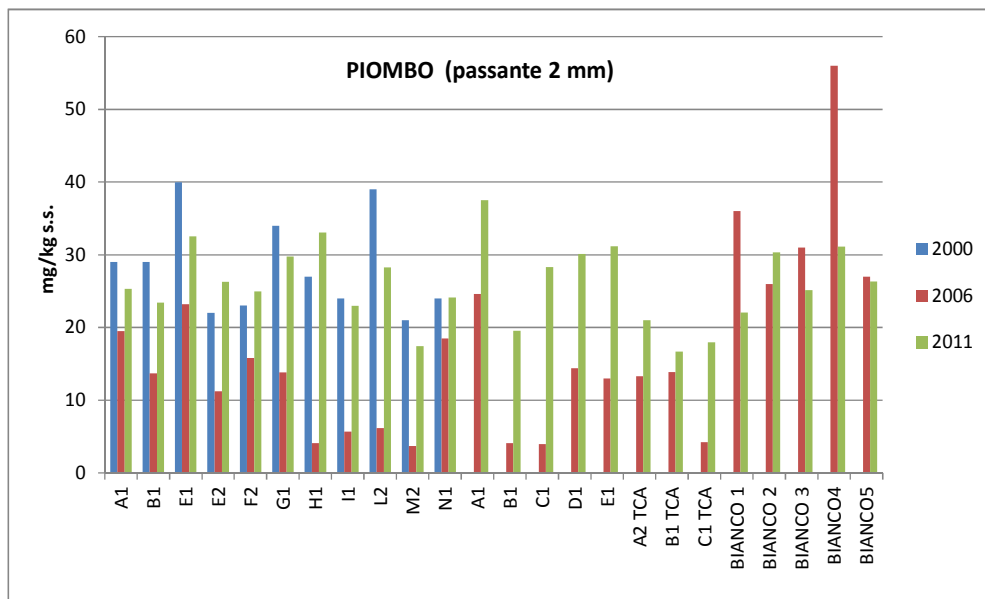


Figura 18: Tenori di Piombo (mg/Kg s.s. – passante a 2 mm) riscontrati nei campioni di terreno analizzati nelle tre campagne di prelievo.

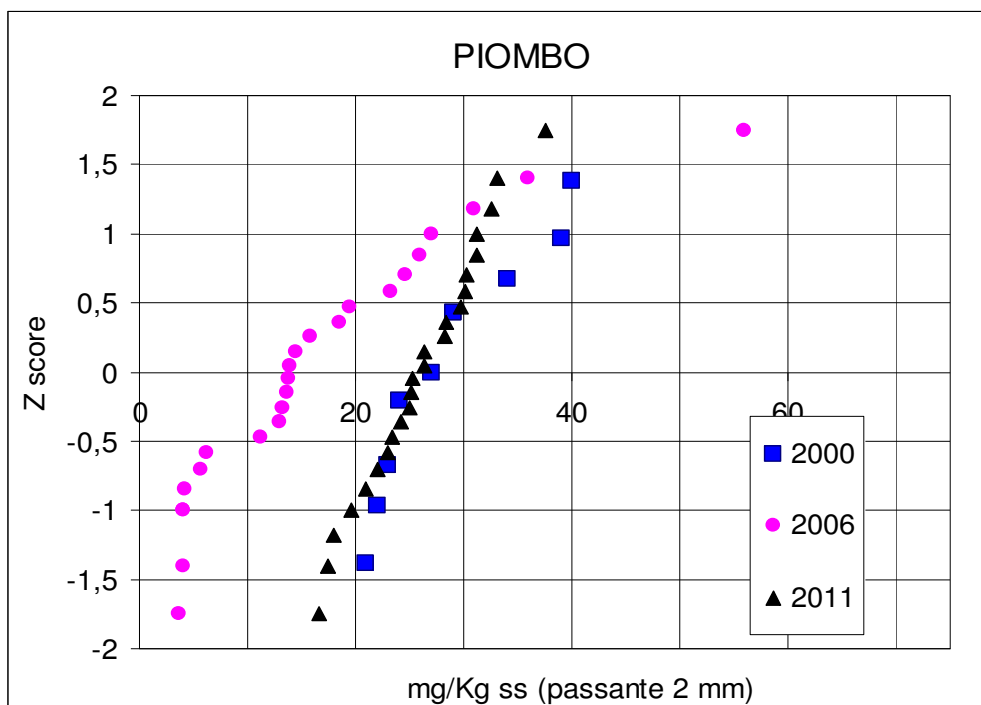


Figura 19: Diagramma normal-quantile dei tenori di Piombo riscontrati nei campioni di terreno analizzati nelle tre campagne di prelievo.

Analisi spazio - temporale

campioni	serie confrontate	Test confronto dati appaiati			Test confronto Bianchi - Controlli			
		significatività differenze	Test Bland - Altman		2006		2011	
		test applicato	Superamento limiti		Diff. signif.	test applicato	Diff signif	test applicato
	2000 - 2011	NO	test t	NO				
AISA	2000 - 2006	SI	test t	NO	NO	test WMW	NO	test t
	2006 - 2011	SI	test t	NO				
CHIMET	2006 - 2011	NO	test t	NO	NO	test WMW	NO	test t
BIANCHI	2006 - 2011	SI	test t	NO				

Tabella 16: Esiti dei test su dati appaiati (test t, test dei segni) e test di confronto fra bianchi di riferimento e controlli (test t e test Wilcoxon-Mann-Whitney).

BIANCHI: Le differenze fra dati appaiati nel gruppo dei bianchi per le campagne 2006 e 2011 risultano non significative (test t) e entro i limiti di accordo di Bland Altman. La media dei bianchi relativamente all'ultima campagna di prelievi (27 mg/Kg s.s.) è di pari entità di quelle riscontrate nelle serie AISA (26 mg/Kg s.s.) e CHIMET. (29 mg/Kg s.s.) e superiore a quella TCA (18.6 mg/Kg s.s.).

Si rileva in definitiva un sostanziale accordo fra i tenori di Piombo riscontrati nel 2006 e nel 2011 nei campioni dei bianchi di riferimento.

AISA: Le serie presentano concentrazioni più basse per i campioni prelevati nella campagna 2006 (media 12 mg/Kg s.s.) mentre le medie della prima e dell'ultima campagna sono sostanzialmente sovrapponibili (28 mg/Kg s.s. nel 2000 e 26 mg /Kg s.s. nel 2011). Dal confronto fra i dati appaiati (test t) le differenze fra le serie dei dati delle tre campagne risultano significative per i confronti fra le serie 2000-2006 e 2006-2011 ma non per il confronto fra le serie 2000-2011; tali differenze sono comunque tutte comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman. Dal confronto fra bianchi e controlli nell'ambito di una stessa campagna di prelievi condotto con il test di Wilcoxon non risultano differenze significativamente fra le due serie.

Non si rilevano per il Piombo evidenze di fenomeni di accumulo in atto

CHIMET: Analogamente a quanto osservato per i campioni AISA il confronto fra dati appaiati delle due campagne evidenzia valori medi maggiori per la serie 2011 (29.3 mg/Kg s.s.) rispetto alla serie 2006 (12.0 mg/Kg s.s.), con differenze significative al test t, ma comunque comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman. Dal confronto fra bianchi e controlli di una stessa campagna di prelievi (test di Wilcoxon) i controlli non differiscono significativamente dai bianchi.

I risultati nel loro insieme non danno evidenza di fenomeni di accumulo.

TCA: I valori medi risultano maggiori per la serie 2011 rispetto alla serie 2006 con tenori in Piombo rispettivamente di 18.6 e 10.5 mg/Kg s.s. Dal confronto con i bianchi, nell'ambito di una stessa campagna di prelievi, risultano comunque tenori più elevati nelle serie dei bianchi sia per la campagna 2006 che per la campagna 2011.

Non si rilevano per il Piombo evidenze di fenomeni di accumulo in atto

Considerando la serie dei dati relativi all'ultima campagna (serie dati passante a 2 cm) l'analisi variografica non ha evidenziato di continuità spaziale fra i dati e il modello di interpolazione non trova adeguata conferma eseguendo la cross-validation e pertanto si è data una rappresentazione cartografica della distribuzione spaziale unicamente mediante simboli per classi di concentrazioni (figura 20).

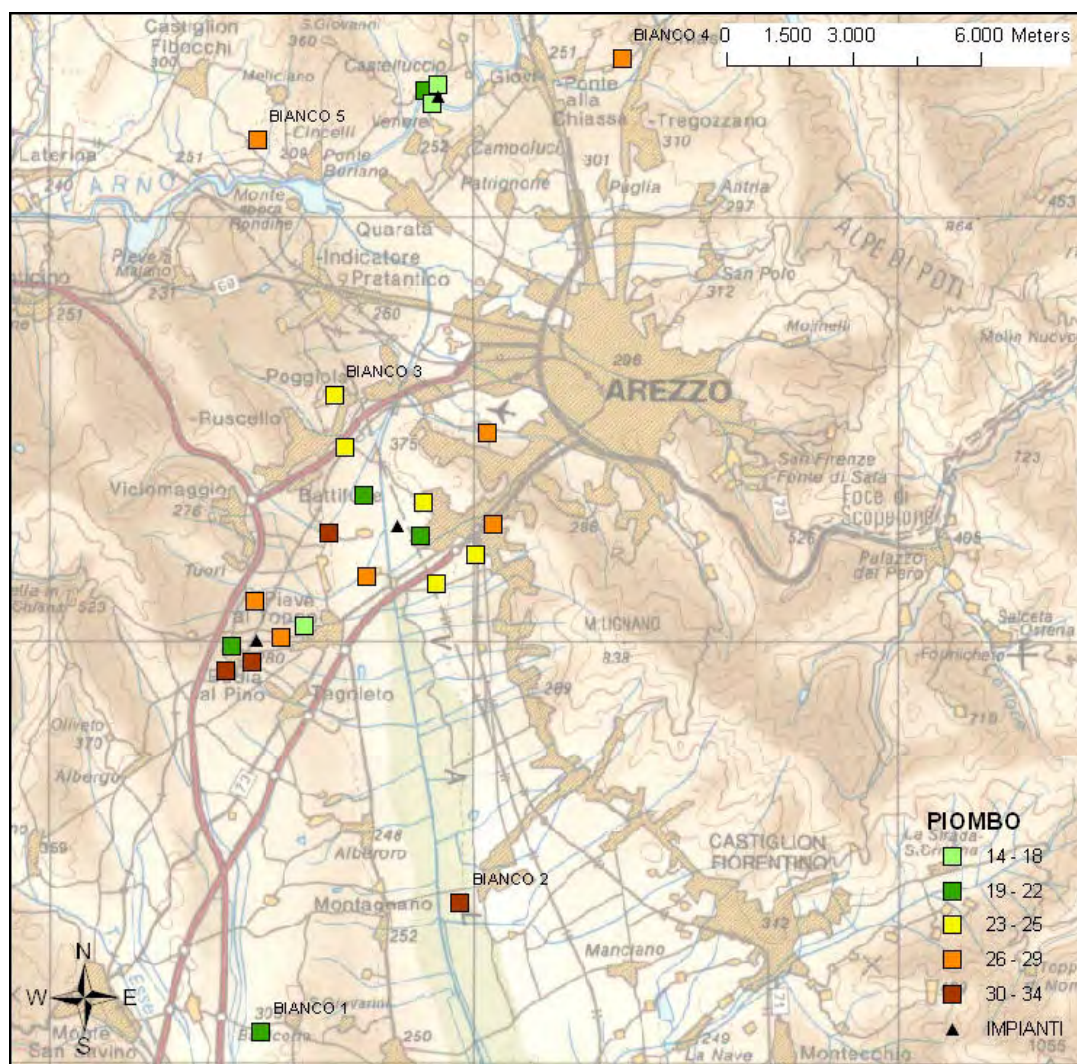


Figura 20: Tenori di Piombo osservati nei campioni di terreno prelevati nella campagna 2011. I dati sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm.

Visti i tassi di deposizione atmosferica di Piombo misurati nelle due stazioni di monitoraggio - ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel suolo, ad un ritmo costante pari al tasso attualmente osservato e senza perdite delle ricadute di questo metallo - nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Piombo nel suolo che potrebbero determinarsi risulterebbero, sia per Isola di Castelluccio che per Badia al Pino, inferiori allo 0.5% della concentrazione media presente nei "bianchi" di riferimento nell'indagine.

Conclusioni

Si rilevano per il Piombo concentrazioni medie sovrapponibili (24÷27 mg/Kg s.s.) per i campioni di BIANCHI, AISA e CHIMET nell'ultima campagna (2011). Leggermente inferiori risultano i tenori riscontrati per i campioni TCA (17 mg/Kg s.s.).

Non si rilevano evidenze di fenomeni di accumulo in atto.

5.2.1.2.2 Metalli (V, Tl, Co, Sn, As, Cu, Sb, Hg)

I metalli Vanadio, Stagno, Rame, Arsenico, Antimonio, Tallio, Mercurio, Cobalto sono stati determinati in tutti i campioni solo in occasione dell'ultima campagna di prelievi (2011). Per questi analiti, non si ha possibilità di un confronto con dati relativi a precedenti campagne di prelievo, in analogia a quanto effettuato per Piombo, Cadmio, Nichel e Cromo e pertanto l'analisi dei dati ottenuti può essere condotta su i dati espressi rispetto al passante al setaccio 2 cm, così come previsto dalla vigente normativa di riferimento per la valutazione dello stato qualitativo dei suoli (D.Lgs 152/2006 e s.m.i.)

VANADIO (V)

Nella tabella (tabella 17) si riportano i tenori di Vanadio riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati mediante diagramma normal-quantile (figure 21 e 22).

In due campioni della serie CHIMET sono stati osservati valori appena superiori alla CSC residenziale che per il Vanadio è fissata a 90 mg/Kg s.s. (campioni *C1_ch*: 93 mg/Kg s.s. ed *E1_ch*: 91 mg/Kg s.s.).

VANADIO - 2011			
Areale Aisa	2011	Areale TCA	
A1	59,0	A2 TCA	57,0
B1	47,0	B1 TCA	23,0
E1	76,0	C1 TCA	28,0
E2	52,0	media	36,0
F2	57,0	mediana	28,0
G1	53,0	deviaz. Standard	18,4
H1	62,0	Skewness	1,6
I1	85,0	deviaz. Standard%	51,0
L2	74,0	curtosi	1,6
M2	47,0	errore standard	10,6
N1	47,0	Fondo	
media	59,9	BIANCO 1	40,0
mediana	57,0	BIANCO 2	37,0
deviaz. Standard	13,1	BIANCO 3	21,0
deviaz. Standard%	21,8	BIANCO 4	27,0
Skewness	0,8	BIANCO 5	44,0
curtosi	-0,5	media	33,8
errore standard	3,9	mediana	37,0
Areale chimet		deviaz. Standard	9,5
A1_ch	60,0	Skewness	-0,5
B1_ch	80,0	deviaz. Standard%	28,2
C1_ch	93,0	curtosi	-1,7
D1_ch	82,0	errore standard	4,3
E1_ch	91,0	Tutte le serie	
media	81,2	media	55,9
mediana	82,0	mediana	55,0
deviaz. Standard	13,1	deviaz. Standard	21,3
Skewness	-1,3	deviaz. Standard%	38,1
deviaz. Standard%	16,1	Skewness	0,1
curtosi	1,8	curtosi	-0,9
errore standard	5,9	errore standard	4,3
CSC RESIDENZIALE	90		
CSC INDUSTRIALE	250		

Tabella 17: Vanadio nei terreni. Dati relativi alla campagna 2011 e alcuni parametri di statistica descrittiva. Evidenziati i superamenti di CSC per i suoli ad uso residenziale. I dati sono espressi in mg/Kg s.s. rispetto al passante al vaglio 2 cm.

La curva normal-quantile del Vanadio mette in evidenza come, per questo metallo, i campioni di ciascuna delle quattro serie di dati (AISA, CHIMET, TCA e BIANCHI) si raggruppano in corrispondenza di specifiche aree del grafico. In particolare, nella parte bassa della curva, dove sono rappresentati i campioni a più bassa concentrazione, troviamo campioni delle serie TCA e BIANCHI. Nella parte alta della curva troviamo prevalenza di campioni della serie CHIMET mentre nella parte mediana prevalenza di campioni della serie AISA.

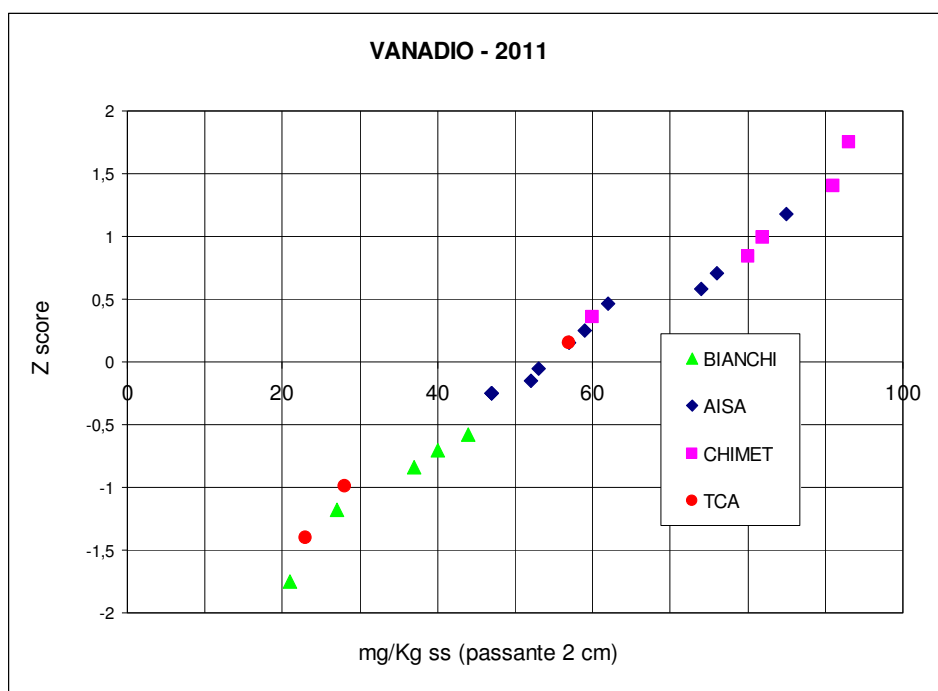


Figura 21: Diagramma normal quantile dei tenori di Vanadio - campagna di prelievo 2011.

Le medie delle 4 serie presentano i seguenti valori espressi in mg/Kg s.s. (CHIMET 81.2, AISA 59.9; TCA 36.0 BIANCHI 33.8). Un analoga rappresentazione si ottiene considerando le mediane dei dati in sostituzione delle medie.

Nella tabella (tabella 18) si riportano, gli esiti dei test statistici di analisi e confronto fra le serie di dati. Dal confronto fra bianchi e controlli (test t) risulta che, ad un livello di significatività α del 5%, i controlli differiscono dai bianchi per i campioni della serie AISA e CHIMET.

campioni	Test confronto Bianchi - Controlli	
	2011	
	Diff signif	test applicato
AISA	SI	test t
CHIMET	SI	test t

Tabella 18: Esiti dei test di confronto fra bianchi di riferimento e controlli (test t e/o test Wilcoxon-Mann-Whitney).

Relativamente alla serie TCA si osserva che tenori analoghi a quelli riscontrati nei bianchi si riscontrano in 2 campioni e una concentrazione più elevata (57.0 mg/Kg s.s.) nel campione A2-TCA.

L'analisi variografica **evidenzia continuità spaziale** dei dati, confermata eseguendo la cross-validation e, pertanto, è possibile rappresentarne la distribuzione spaziale mediante curve di isoconcentrazione oltre che con simboli per classi di concentrazioni in corrispondenza dei punti di campionamento (figura 23).

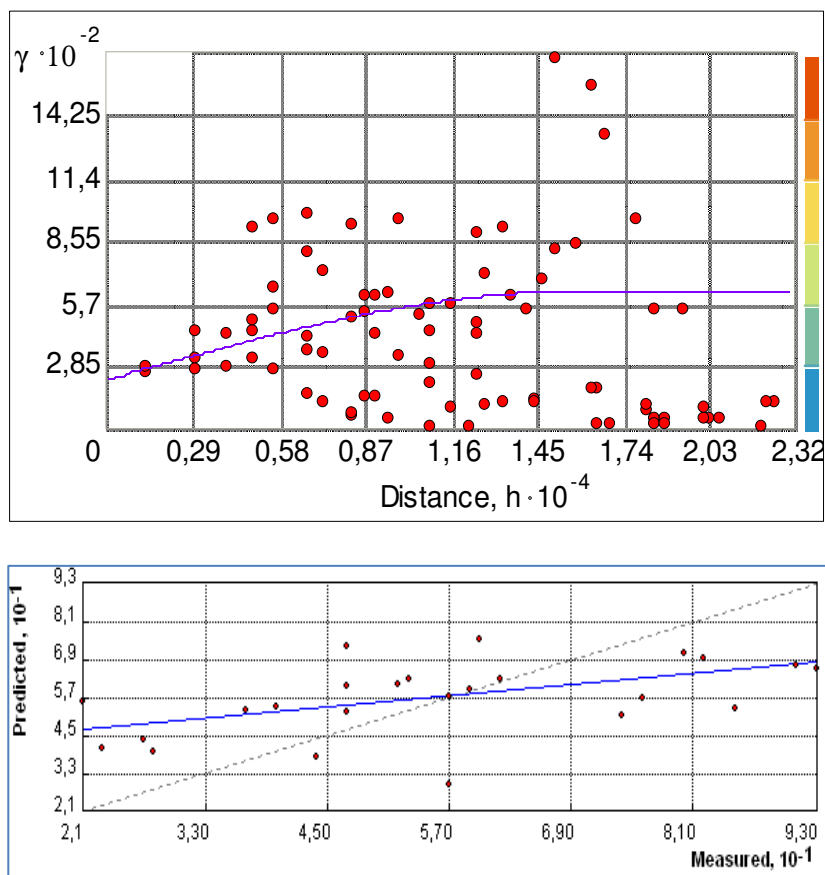


Figura 22 : Variogramma²⁶ e cross validation²⁷ da kriging ordinario, relativi ai valori del Vanadio. Dati campagna 2011 riferiti al passante a 2 cm

²⁶ Un variogramma rappresenta su un diagramma cartesiano il grado di autocorrelazione spaziale di una variabile; in altre parole quanto più sono prossimi i valori della variabile al diminuire della loro distanza reciproca.

²⁷ La cross-validation è un procedimento di valutazione del grado di affidabilità di un modello di interpolazione. Il procedimento consiste nell'eseguire la ripetizione di un numero di interpolazioni pari al numero di valori osservati, eliminando, in ognuna di esse, un valore e facendolo valutare dal modello. Viene poi calcolato l'errore tra dato misurato ed il dato interpolato.

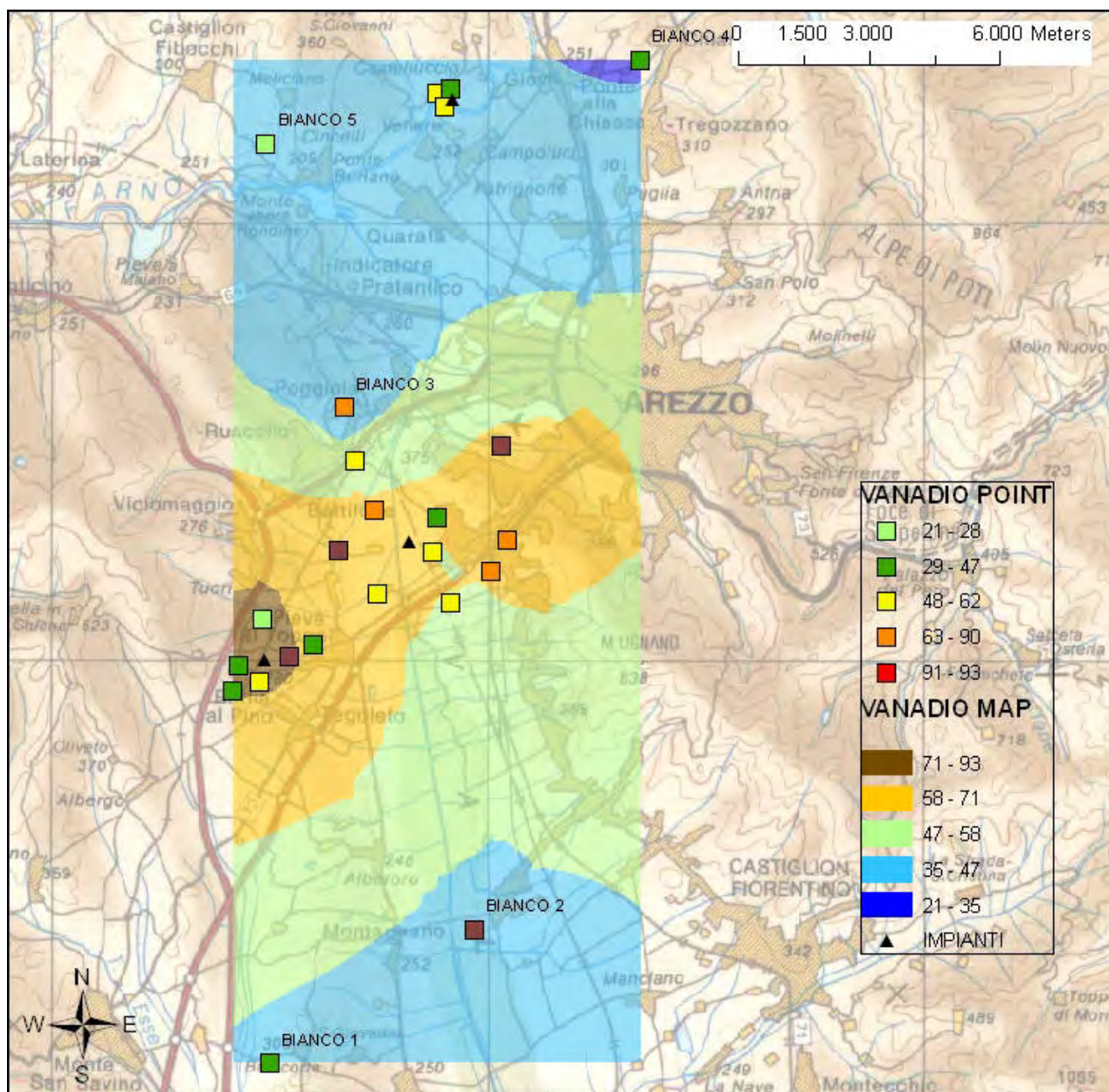


Figura 23: Curve di isoconcentrazione di Vanadio nell'area di indagine e valori puntuali osservati nei singoli campioni – dati relativi alla campagna 2011. I valori sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm.

La mappa, in coerenza con la lettura d'insieme dei dati dei campioni e degli esiti dei test, pone in evidenza la presenza di concentrazioni di Vanadio più elevate nella parte ovest dell'area investigata, all'interno del quale sono stati raccolti i 2 campioni *E1_ch* e *C1_ch*, con tenori in Vanadio rispettivamente di 91 e 93 mg/Kg s.s. di poco superiori al limite di CSC (90 mg/Kg s.s.) per suoli ad l'uso residenziale.

Nelle aree poste a nord e a sud dell'area d'indagine sono stati osservati i tenori più bassi (< 47 mg/Kg s.s.) Una fascia a concentrazione intermedia si individua nella parte centrale della mappa.

Visti i ratei di deposizione atmosferica di Vanadio misurati nelle due stazioni di monitoraggio - ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel suolo, ad un ritmo costante pari al rateo attualmente osservato e senza perdite delle ricadute di

questo metallo - nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Vanadio nel suolo che potrebbero determinarsi risulterebbero, sia per Isola di Castelluccio che per Badia al Pino, inferiori allo 0.2% della concentrazione media presente nei "bianchi" di riferimento nell'indagine.

Conclusioni

La presenza di differenze significative fra tenori di Vanadio fra le varie zone, con valori maggiormente elevati nelle parti centrali dell'area investigata, non sembra possa essere determinata dalle ricadute al suolo di particolato di questo metallo, visti i ratei di deposizione osservati.

Si ritiene invece più probabile che la causa possa essere riconducibile a caratteri peculiari dei terreni delle varie zone quali: differenti contenuti in argilla, diversa composizione mineralogica dei materiali lapidei dai quali si sono originati i sedimenti, differenti equilibri fra fasi, elementi e sostanze presenti nei suoli.

La presenza di superamenti di CSC, seppur di lieve entità, pone l'esigenza di condurre approfondimenti di indagine al fine di validare la consistenza delle ipotesi proposte.

TALLIO (Tl)

Nella tabella (tabella 18) si riportano i tenori di Tallio riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati in un diagramma normal-quantile (figura 24).

Tutti i campioni analizzati sono risultati inferiori alla CSC residenziale pari a 1 mg/kg s.s.

TALLIO - 2011			
Areale Aisa	2011	Areale TCA	
A1	0,4	A2 TCA	0,29
B1	0,28	B1 TCA	0,32
E1	0,57	C1 TCA	0,38
E2	0,34	media	0,33
F2	0,35	mediana	0,32
G1	0,34	deviaz. Standard	0,05
H1	0,25	Skewness	0,94
I1	0,47	deviaz. Standard%	13,89
L2	0,42	curtosi	3,02
M2	0,26	errore standard	0,03
N1	0,23	Fondo	
media	0,36	BIANCO 1	0,37
mediana	0,34	BIANCO 2	0,74
deviaz. Standard	0,10	BIANCO 3	0,32
deviaz. Standard%	29,17	BIANCO 4	0,44
Skewness	0,80	BIANCO 5	0,85
curtosi	0,28	media	0,54
errore standard	0,03	mediana	0,44
Areale chimet		deviaz. Standard	0,24
A1_ch	0,52	Skewness	0,59
B1_ch	0,5	deviaz. Standard%	43,43
C1_ch	0,57	curtosi	-2,47
D1_ch	0,48	errore standard	0,11
E1_ch	0,42	Tutte le serie	
media	0,50	media	0,42
mediana	0,50	mediana	0,39
deviaz. Standard	0,05	deviaz. Standard	0,15
Skewness	-0,24	deviaz. Standard%	35,85
deviaz. Standard%	11,04	Skewness	1,3
curtosi	0,80	curtosi	1,9
errore standard	0,02	errore standard	0,03
CSC RESIDENZIALE	1		
CSC INDUSTRIALE	10		

Tabella 19: Tallio nei terreni. Dati relativi alla campagna 2011 e alcuni parametri di statistica descrittiva. I dati sono espressi in mg/Kg s.s. rispetto al passante al vaglio 2 cm.

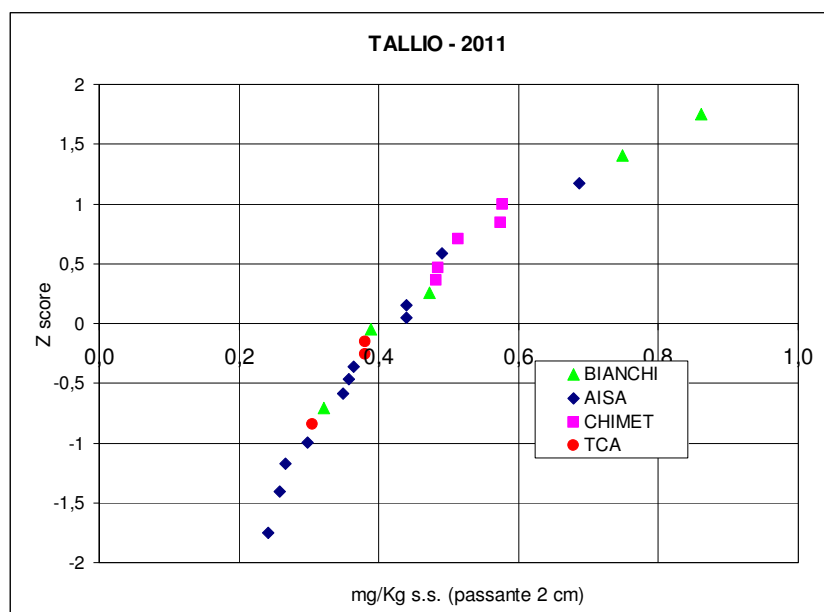


Figura 24: Diagramma normal-quantile dei tenori di Tallio - campagna di prelievo 2011.

Il diagramma normal-quantile evidenzia come i campioni delle quattro serie si distribuiscono lungo tutta la curva con i campioni della serie AISA maggiormente rappresentati nella parte bassa della stessa.

Le medie delle 4 serie presentano valori non dissimili. I due campioni a concentrazione più elevata sono stati osservati nelle serie dei BIANCHI. I tenori medi osservati sono risultati: (CHIMET: 0.50; AISA: 0.36; TCA: 0.33; Bianchi: 0.54 mg/Kg ss). Un analogo rappresentazione dei dati si ottiene considerando la mediana in sostituzione della media.

Nella tabella (tabella 20) si riportano gli esiti dei test statistici di analisi e confronto fra le serie di dati.

campioni	Test confronto Bianchi - Controlli	
	2011	
	Diff signif	test applicato
AISA	NO	test t
CHIMET	NO	test t

Tabella 20: Esiti dei test di confronto fra bianchi di riferimento e controlli (test t e/o test Wilcoxon-Mann-Whitney).

Dal confronto statistico fra bianchi e controlli, (test t) risulta, ad un livello di significatività α del 5%, che i campioni AISA e CHIMET non differiscono dai BIANCHI. Relativamente ai campioni TCA si osserva che questi presentano valori fra i più bassi, con media della serie inferiore a quella della serie dei BIANCHI.

L'analisi variografica non evidenzia di continuità spaziale fra i dati e il modello di interpolazione non trova adeguata conferma eseguendo la cross-validation. Si restituisce pertanto una rappresentazione cartografica della distribuzione del Tallio unicamente mediante simboli per classi di concentrazioni (figura 25).

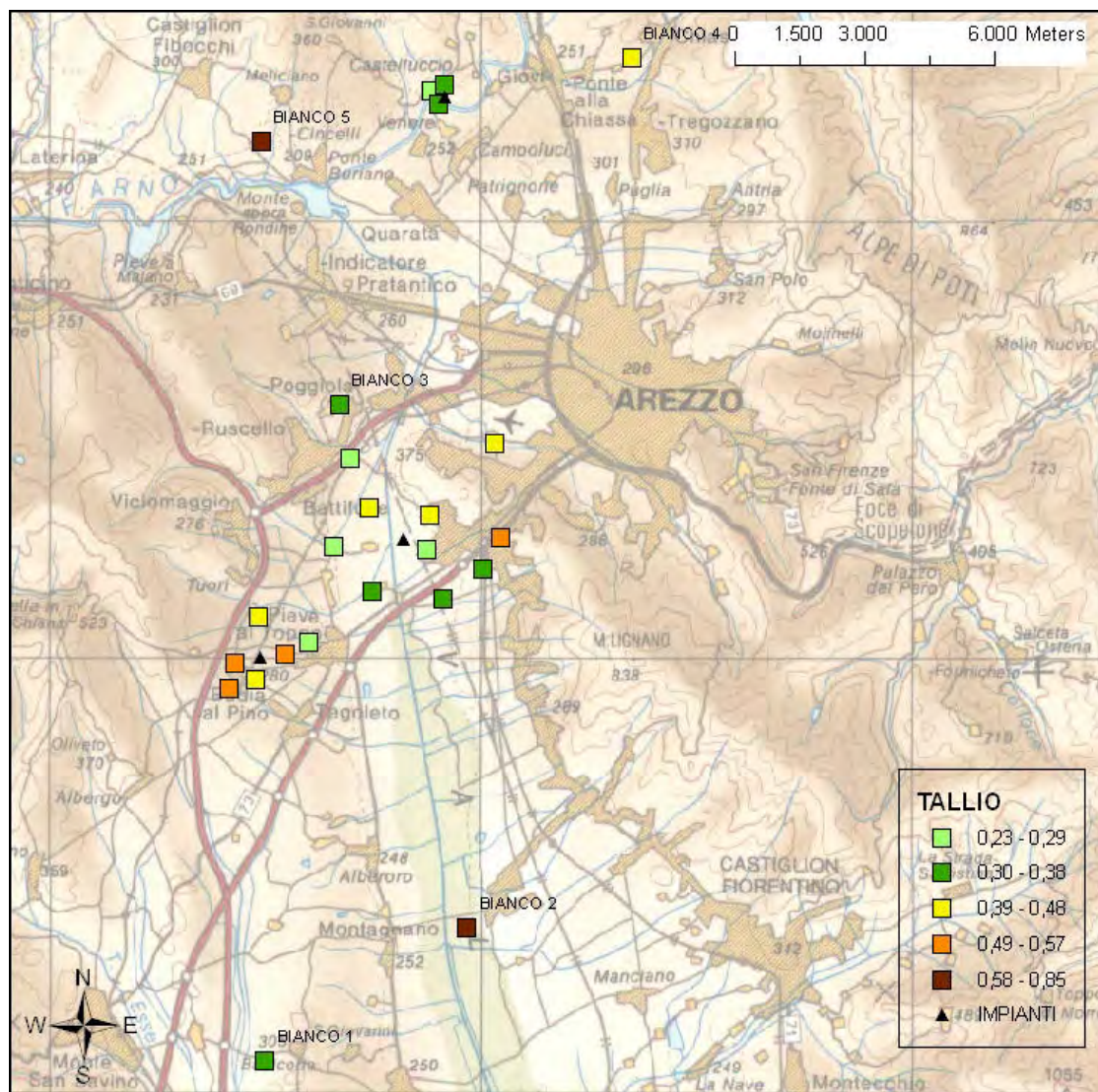


Figura 25: Tenori di Tallio osservati nei campioni di terreno prelevati nella campagna 2011. I dati sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm.

Le concentrazioni rilevate per il Tallio risultano comprese entro i limiti di normativa per le aree ad uso residenziale, con valori medi delle serie di dati considerate compresi nel range $0.33 \div 0.54$ mg/Kg s.s. (CSC residenziale 1 mg/Kg s.s.; CSC industriale 10 mg/Kg s.s.)

Visti i ratei di deposizione atmosferica di Tallio misurati nelle due stazioni di monitoraggio - ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel suolo, ad un ritmo costante pari al rateo attualmente osservato e senza perdite delle ricadute di questo metallo - nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Tallio nel suolo che potrebbero determinarsi risulterebbero, sia per Isola di Castelluccio che per Badia al Pino, inferiori allo 0.2% della concentrazione media presente nei "bianchi" di riferimento nell'indagine.

Conclusioni

E' possibile asserire che dai risultati delle indagini condotte, per quanto concerne i tenori di Tallio nei suoli, non si riscontrano evidenze di criticità.

COBALTO (Co)

Nella tabella (tabella 21) sono riportati i tenori di Cobalto riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati in un diagramma normal-quantile (figura 26).

In tre campioni della serie CHIMET sono stati osservati valori superiori alle CSC residenziale (A1_ch: 21 mg/Kg s.s. D1_ch: 24 mg/Kg s.s. e E1_ch: 31 mg/Kg s.s.).

COBALTO - 2011			
Areale Aisa	2011	Areale TCA	
A1	16,0	A2 TCA	15,0
B1	14,0	B1 TCA	5,3
E1	19,0	C1 TCA	6,3
E2	18,0	media	8,9
F2	16,0	mediana	6,3
G1	15,0	deviaz. Standard	5,3
H1	16,0	Skewness	1,7
I1	19,0	deviaz. Standard%	60,2
L2	18,0	curtosi	2,6
M2	14,0	errore standard	3,1
N1	14,0	Fondo	
media	16,3	BIANCO 1	8,9
mediana	16,0	BIANCO 2	9,1
deviaz. Standard	2,0	BIANCO 3	7,6
deviaz. Standard%	12,0	BIANCO 4	8,8
Skewness	0,2	BIANCO 5	10,0
curtosi	-1,5	media	8,9
errore standard	0,6	mediana	8,9
Areale chimet		deviaz. Standard	0,9
A1_ch	21,0	Skewness	-0,4
B1_ch	16,0	deviaz. Standard%	9,7
C1_ch	19,0	curtosi	1,8
D1_ch	24,0	errore standard	0,4
E1_ch	31,0	Tutte le serie	
media	22,2	media	15,0
mediana	21,0	mediana	15,5
deviaz. Standard	5,7	deviaz. Standard	5,9
Skewness	0,9	deviaz. Standard%	39,4
deviaz. Standard%	25,8	Skewness	0,6
curtosi	0,9	curtosi	1,0
errore standard	2,6	errore standard	1,2
CSC RESIDENZIALE	20		
CSC INDUSTRIALE	250		

Tabella 21: Cobalto nei terreni. Dati relativi alla campagna 2011 e alcuni parametri di statistica descrittiva. Evidenziati i superamenti di CSC per i suoli ad uso residenziale. I dati sono espressi in mg/Kg s.s. rispetto al passante al vaglio 2 cm.

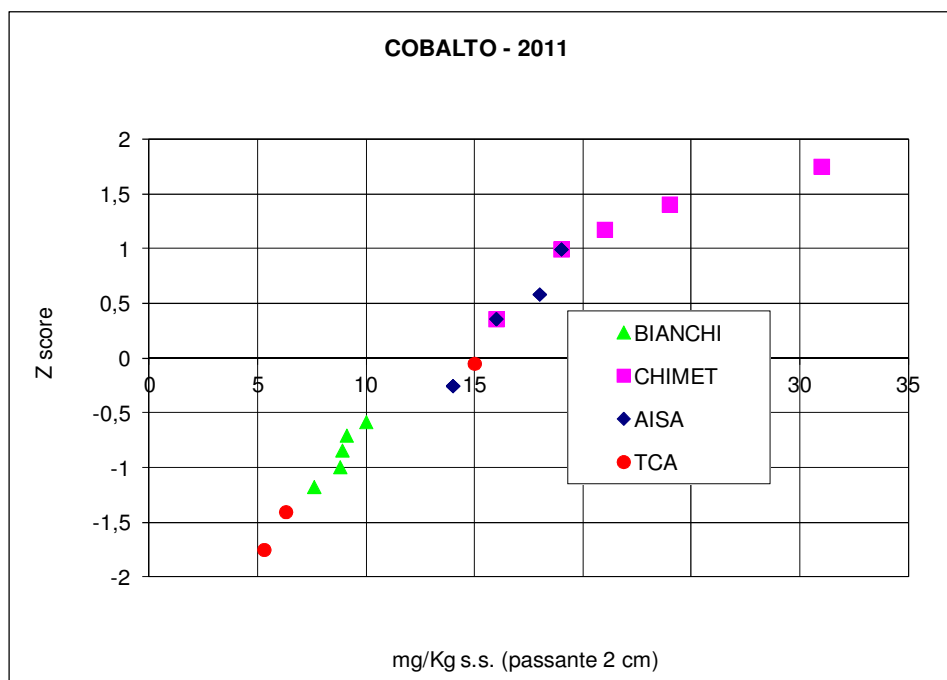


Figura 26: Diagramma normal-quantile dei tenori di Cobalto - campagna di prelievo 2011.

La curva normal-quantile evidenzia per il Cobalto uno scenario analogo a quello già osservato per il Vanadio, con dati relativi ai campioni di ciascuno delle quattro serie che tendono a raggrupparsi in corrispondenza di specifiche aree del grafico.

Nella parte bassa della curva, si trovano i campioni a più bassa concentrazione appartenenti alle serie TCA e BIANCHI, nella parte alta della curva sono maggiormente rappresentati i campioni della serie CHIMET mentre nella parte mediana si localizza la maggior parte dei campioni della serie AISA. Le medie delle 4 serie presentano i seguenti valori espressi in mg/Kg s.s. (CHIMET: 22, AISA: 16, TCA: 8.9, Bianchi: 8.9).

Un'analoga rappresentazione dei dati si ottiene considerando le mediane in sostituzione delle medie.

Nella tabella (tabella 22) si riportano gli esiti dei test statistici di analisi e confronto fra le serie di dati.

campioni	Test confronto Bianchi - Controlli	
	2011	
	Diff signif	test applicato
AISA	SI	test t
CHIMET	SI	test t

Tabella 22: Esiti dei test di confronto fra bianchi di riferimento e controlli (test t e/o test Wilcoxon-Mann-Whitney).

Dal confronto fra bianchi e controlli, eseguito con il test di Wilcoxon, risulta che, ad un livello di significatività α del 5%, i **campioni dei controlli differiscono dai bianchi** sia per la serie **AISA** che per la serie **CHIMET**.

Per la serie TCA, si osservano relativamente a 2 campioni tenori analoghi a quelli riscontrati nei bianchi e un valore marcatamente maggiore nel campione A2-TCA (15 mg/Kg s.s.) comunque ampiamente entro i limiti di CSC residenziale.

L'analisi variografica evidenzia anche in questo caso una continuità spaziale fra i dati confermata dalla cross-validation. È pertanto possibile rappresentare la distribuzione del Cobalto mediante curve di isoconcentrazione oltre che con simboli per classi di concentrazioni in corrispondenza dei punti di campionamento.

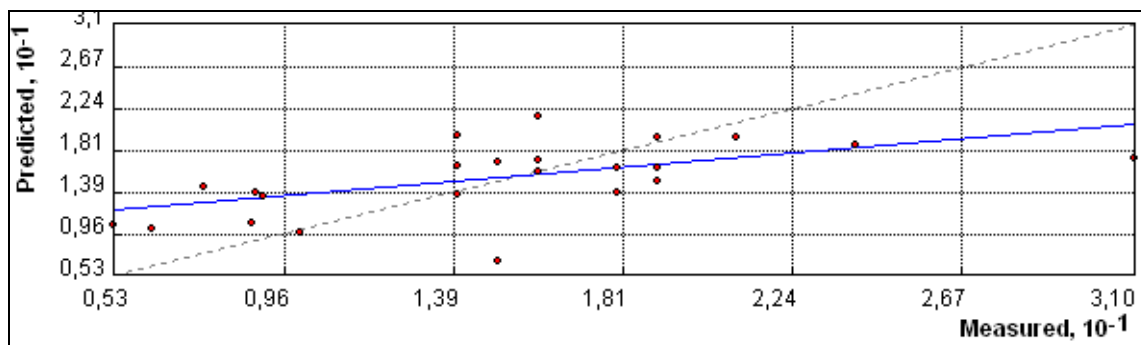
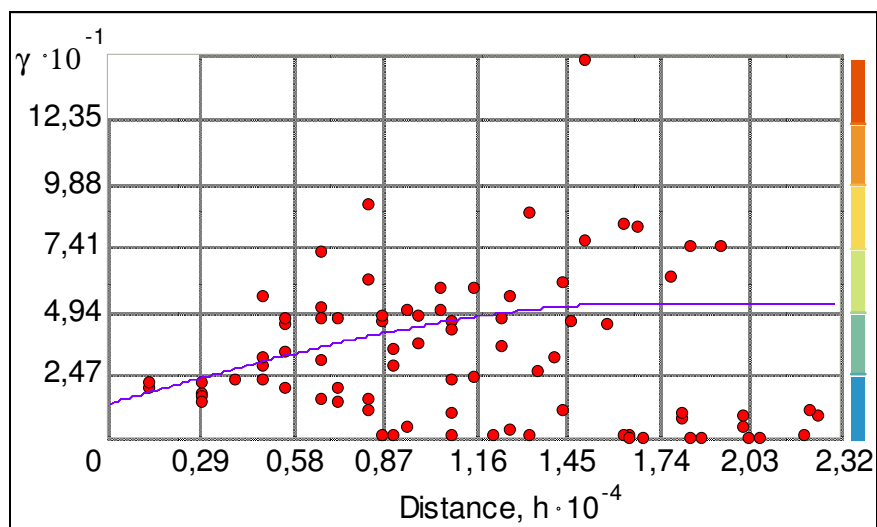


Figura 27: Variogramma e cross validation da kriging ordinario, relative ai valori del Vanadio. Dati campagna 2011 riferiti al passante a 2 cm.

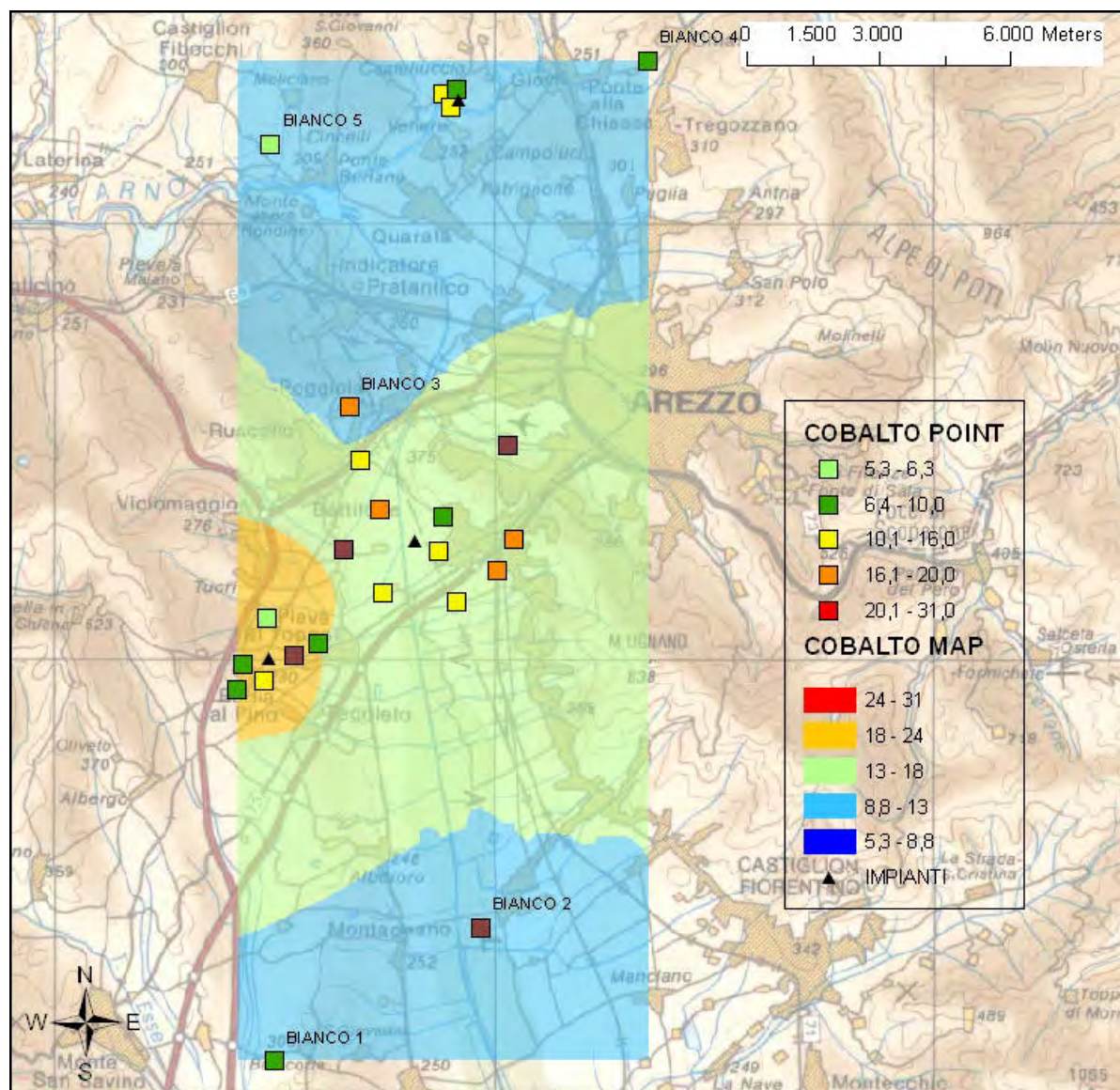


Figura 28: Curve di isoconcentrazione del Cobalto nel terreno nell'area di indagine relativa alla campagna 2011 e valori puntuali osservati nei singoli campioni. I dati sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm.

La mappa è del tutto equivalente alla corrispondente realizzata per il Vanadio. Si evidenzia nella porzione occidentale un'area con tenori di Cobalto più alti (18÷24 mg/Kg s.s.). In corrispondenza delle fasce poste a nord e a sud dell'area d'indagine si hanno valori più bassi, inferiori a 9 mg/Kg s.s. Una fascia a concentrazione intermedia (13÷18 mg/Kg s.s.) si estende dalla zona Est verso Nord Ovest, in direzione di Arezzo.

Visti i ratei di deposizione atmosferica di Cobalto misurati nelle due stazioni di monitoraggio - ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel suolo, ad un ritmo costante pari al rateo attualmente osservato e senza perdite delle ricadute di questo metallo - nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Cobalto nel suolo che potrebbero determinarsi risulterebbero, sia per Isola di Castelluccio che per Badia al Pino, inferiori allo 0.2% della concentrazione media presente nei "bianchi" di riferimento nell'indagine.

Conclusioni

La presenza di differenze significative fra tenori di Cobalto nelle varie zone, con valori maggiormente elevati nelle parti centrali dell'area investigata, non sembra che possa essere riconducibile a differenti ratei di deposizione di questo metallo.

Si ritiene, invece, più probabile che la causa possa essere riconducibili a caratteri peculiari delle varie aree e in particolare: 1) differenti contenuti in argilla, b) diversa composizione mineralogica dei materiali lapidei dai quali si sono originati i sedimenti, c) differenti equilibri fra fasi, elementi e sostanze presenti nei suoli.

La presenza di superamenti di CSC riscontrata per tre campioni prelevati nell'area Chimet era da attendersi essendo un elemento conosciuto già emerso nell'ambito di procedimenti di bonifica e valutato come non riconducibile ad attività antropiche ma a cause naturali. Per tale metallo viene a porsi, quindi, la necessità di delineare in modo più puntuale i valori di fondo dell'areale e la sua estensione.

STAGNO (Sn)

Nella tabella (tabella 22) sono riportati i tenori riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati in un diagramma normal-quantile.

In tutti i campioni i tenori di Stagno riscontrati alle analisi sono risultati superiori alla CSC residenziale (1 mg/Kg s.s.). L'esito non stupisce considerato lo standard fissato dal Dlgs 152/2006 e smi, per questo parametro per le aree residenziali.

STAGNO - 2011			
Areale Aisa	2011,0	Areale TCA	
A1	2,0	A2 TCA	2,4
B1	1,8	B1 TCA	1,6
E1	2,4	C1 TCA	4,3
E2	2,1	media	2,8
F2	1,7	mediana	2,4
G1	1,1	deviaz. Standard	1,4
H1	2,4	Skewness	1,1
I1	3,1	deviaz. Standard%	50,1
L2	3,6	curtosi	0,6
M2	1,6	errore standard	0,8
N1	3,1	Fondo	
media	2,3	BIANCO 1	2,7
mediana	2,1	BIANCO 2	2,8
deviaz. Standard	0,8	BIANCO 3	2,8
deviaz. Standard%	33,2	BIANCO 4	2,5
Skewness	0,4	BIANCO 5	3,2
curtosi	-0,5	media	2,8
errore standard	0,2	mediana	2,8
Areale chimet		deviaz. Standard	0,3
A1_ch	2,1	Skewness	0,9
B1_ch	2,7	deviaz. Standard%	9,1
C1_ch	3,4	curtosi	2,0
D1_ch	4,0	errore standard	0,1
E1_ch	2,6	Tutte le serie	
media	3,0	media	2,6
mediana	2,7	mediana	2,6
deviaz. Standard	0,7	deviaz. Standard	0,8
Skewness	0,5	deviaz. Standard%	30,3
deviaz. Standard%	25,1	Skewness	0,3
curtosi	-0,7	curtosi	-0,1
errore standard	0,3	errore standard	0,2
CSC RESIDENZIALE	1		
CSC INDUSTRIALE	350		

Tabella 23: Stagno nei terreni. Dati relativi alla campagna 2011 e alcuni parametri di statistica descrittiva. Tutti i valori riscontrati sono risultati superiori alle CSC per i suoli ad uso residenziale. I dati sono espressi in mg/Kg s.s. rispetto al passante al vaglio 2 cm.

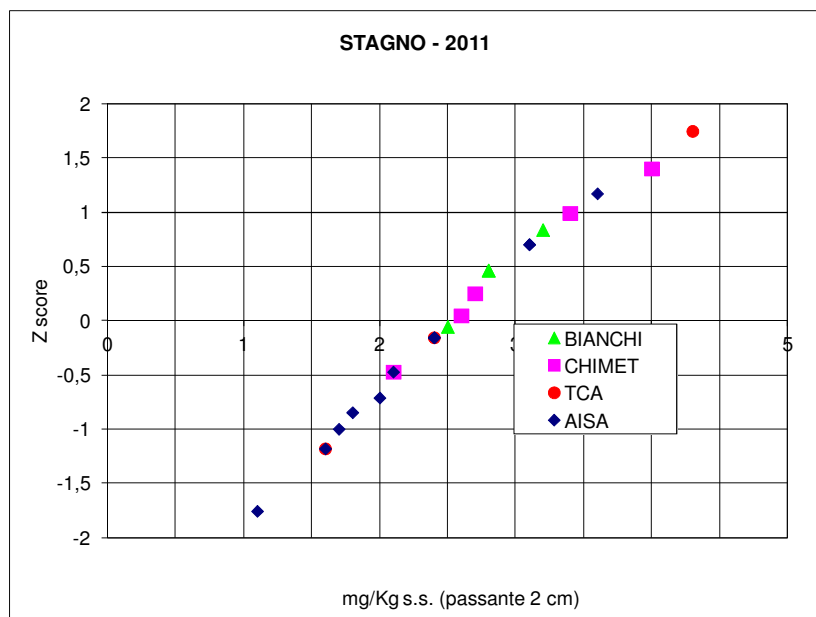


Figura 29: Diagramma normal quantile dei tenori di Stagno - campagna di prelievo 2011.

La curva normal-quantile evidenzia come i campioni delle quattro serie si distribuiscono in maniera omogenea lungo tutta la curva. Ne consegue che le concentrazioni medie presentano valori sostanzialmente sovrapponibili (CHIMET: 3.0; AISA: 2.3; TCA: 2.8; Bianchi: 2.8 mg/Kg s.s.). Analoga rappresentazione dei dati si ottiene considerando la mediana in sostituzione della media.

Nella tabella (tabella 24) si riportano gli esiti dei test statistici di analisi e confronto fra le serie di dati.

campioni	Test confronto Bianchi - Controlli	
	2011	
	Diff signif	test applicato
AISA	NO	test t
CHIMET	NO	test t

Tabella 24: Esiti dei test di confronto fra bianchi di riferimento e controlli (test t e/o test Wilcoxon-Mann-Whitney).

Dal confronto fra bianchi e controlli, eseguito con il test t, risulta, ad un livello di significatività α del 5%, che i campioni delle serie AISA e CHIMET non differiscono dai BIANCHI. Relativamente ai campioni TCA si osserva che anche per questa serie il valore medio è coincidente con quello della serie dei BIANCHI.

L'analisi variografica **non da evidenza di continuità spaziale** fra i dati e il modello di interpolazione non trova adeguata conferma eseguendo la cross-validation. Pertanto si dà una rappresentazione cartografica della distribuzione dello Stagno unicamente mediante simboli per classi di concentrazioni (figura 30).

Considerati i ratei di deposizione atmosferica di Stagno misurati nelle due stazioni di monitoraggio -ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel

suolo, ad un ritmo costante pari al rateo attualmente osservato e senza perdite delle ricadute di questo metallo - nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Stagno nel suolo che potrebbero determinarsi risulterebbero, per Isola di Castelluccio che per Badia al Pino, rispettivamente di circa 1.1% e 0.9% della concentrazione media presente nei "bianchi" di riferimento nell'indagine.

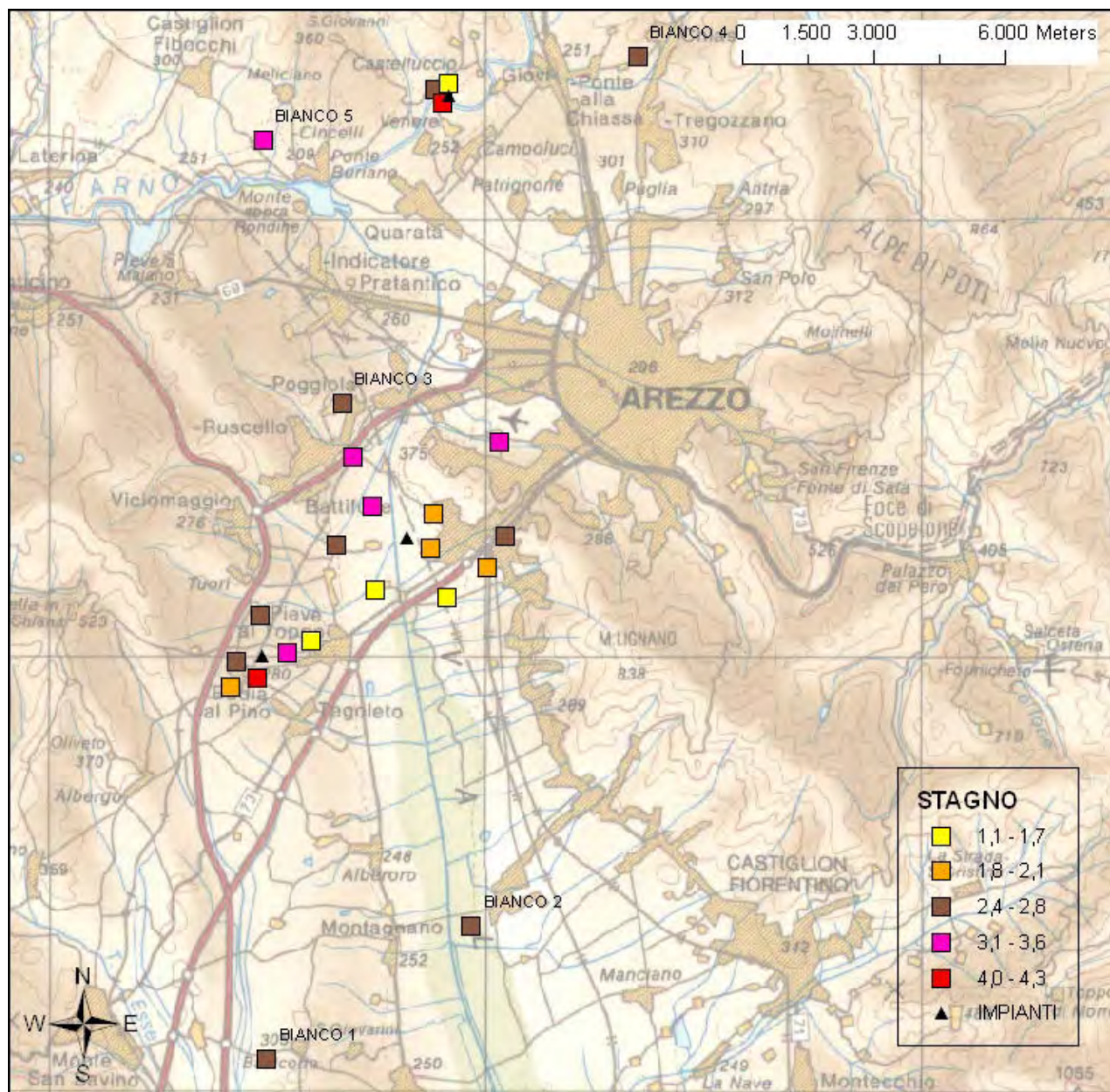


Figura 30: Tenori di Stagno osservati nei campioni di terreno prelevati nella campagna 2011. I dati sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm.

Conclusioni

Considerato che i superamenti si osservano per tutti i campioni e che la media della serie dei bianchi è in linea con le medie delle serie dei controlli, si ritiene che, per quanto attiene i superamenti delle CSC residenziali, la causa non sia da ricondurre a fattori di pressione

ambientale locali ma al problema dell'entità del limite di qualità normativo non coerente con la qualità dei suoli italiani come documentato in diverse pubblicazioni e da tempo noto agli addetti ai lavori (pubblici e privati) delle bonifiche. Al riguardo si rileva che superamenti del limite di CSC residenziale sono stati segnalati in numerosi siti, sia in territorio toscano (ARPAT 2012) che italiano.

ARSENICO (As)

Nella tabella (tabella 25) sono riportati i tenori di Arsenico riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati in un diagramma normal-quantile (figura 31).

Tutti i campioni analizzati sono risultati inferiori alla CSC residenziale per l'Arsenico (20 mg/kg s.s.)

ARSENICO - 2011			
Areale Aisa	2011,0	Areale TCA	
A1	6,9	A2 TCA	5,2
B1	5,6	B1 TCA	4,3
E1	7,5	C1 TCA	5,1
E2	5,3	media	4,9
F2	4,9	mediana	5,1
G1	4,9	deviaz. Standard	0,5
H1	5,4	Skewnrss	-1,7
I1	7,5	deviaz. Standard%	10,1
L2	6,7	curtosi	3,3
M2	4,2	errore standard	0,3
N1	5,3	Fondo	
media	5,8	BIANCO 1	6,8
mediana	5,4	BIANCO 2	8,5
deviaz. Standard	1,1	BIANCO 3	5,7
deviaz. Standard%	19,3	BIANCO 4	5,9
Skewnrss	0,4	BIANCO 5	8,2
curtosi	-1,2	media	7,0
errore standard	0,3	mediana	6,8
Areale chimet		deviaz. Standard	1,3
A1_ch	7,2	Skewnrss	0,2
B1_ch	5,1	deviaz. Standard%	18,3
C1_ch	8,1	curtosi	-2,8
D1_ch	6,9	errore standard	0,6
E1_ch	7,1	Tutte le serie	
media	6,9	media	6,2
mediana	7,1	mediana	5,8
deviaz. Standard	1,1	deviaz. Standard	1,3
Skewnrss	-1,2	deviaz. Standard%	20,5
deviaz. Standard%	15,9	Skewnrss	0,3
curtosi	2,6	curtosi	-1,1
errore standard	0,5	errore standard	0,3
CSC RESIDENZIALE	20		
CSC INDUSTRIALE	50		

Tabella 25: Arsenico nei terreni . Dati relativi alla campagna 2011 e alcuni parametri di statistica descrittiva. I dati sono espressi in mg/Kg s.s. rispetto al passante al vaglio 2 cm.

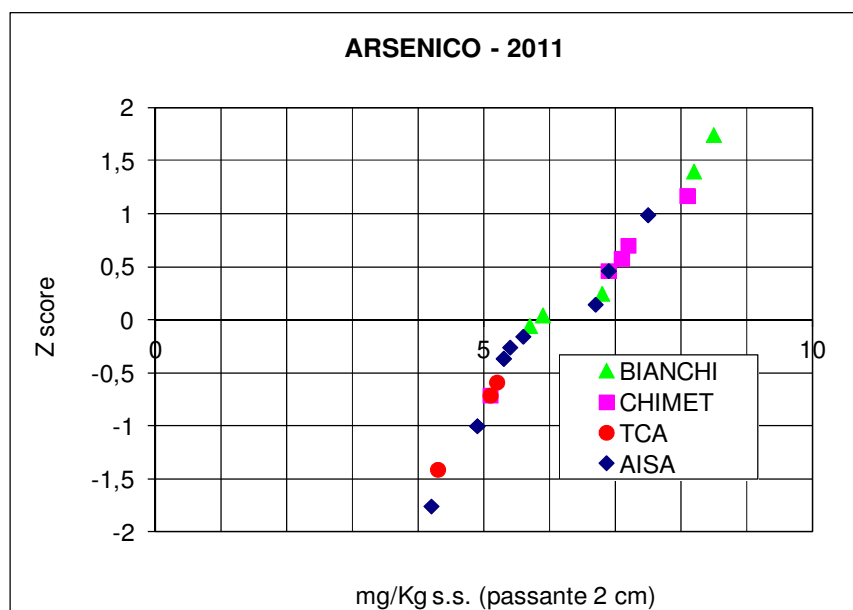


Figura 31: Diagramma normal quantile dei tenori di Arsenico - campagna di prelievo 2011.

La curva normal-quantile evidenzia una distribuzione piuttosto omogenea dei campioni delle 4 serie considerate ai vari livelli di concentrazione. Limitatamente ai campioni della serie TCA è osservabile un raggruppamento nella parte inferiore della curva. Si osserva altresì che a livelli di concentrazione maggiore sono presenti anche campioni della serie dei BIANCHI.

Coerentemente con quanto rappresentato le medie delle 4 serie evidenziano valori non molto dissimili, (CHIMET: 6.9, AISA: 5.8, TCA: 4.9, Bianchi: 7.0 mg/Kg s.s.). Un'analoga rappresentazione dei dati si ottiene considerando le mediane in sostituzione delle medie.

Nella tabella (tabella 26) si riportano gli esiti dei test statistici di analisi e confronto fra le serie di dati.

campioni	Test confronto Bianchi - Controlli	
	2011	
	Diff signif	test applicato
AISA	NO	test t
CHIMET	NO	test t

Tabella 26: Esiti dei test di confronto fra bianchi di riferimento e controlli (test t e/o test Wilcoxon-Mann-Whitney).

Dal confronto fra bianchi e controlli, eseguito con il test t, ad un livello di significatività α del 5%, risulta che i campioni dei controlli non differiscono dai BIANCHI di riferimento per le serie AISA e CHIMET. Per la serie TCA il valore medio risulta il più basso fra le 4 serie considerate.

L'analisi variografica non evidenzia continuità spaziale fra i dati e il modello di interpolazione non trova adeguata conferma eseguendo la cross-validation. Pertanto si dà una rappresentazione cartografica della distribuzione dell'Arsenico unicamente mediante simboli per classi di concentrazioni (figura 32).

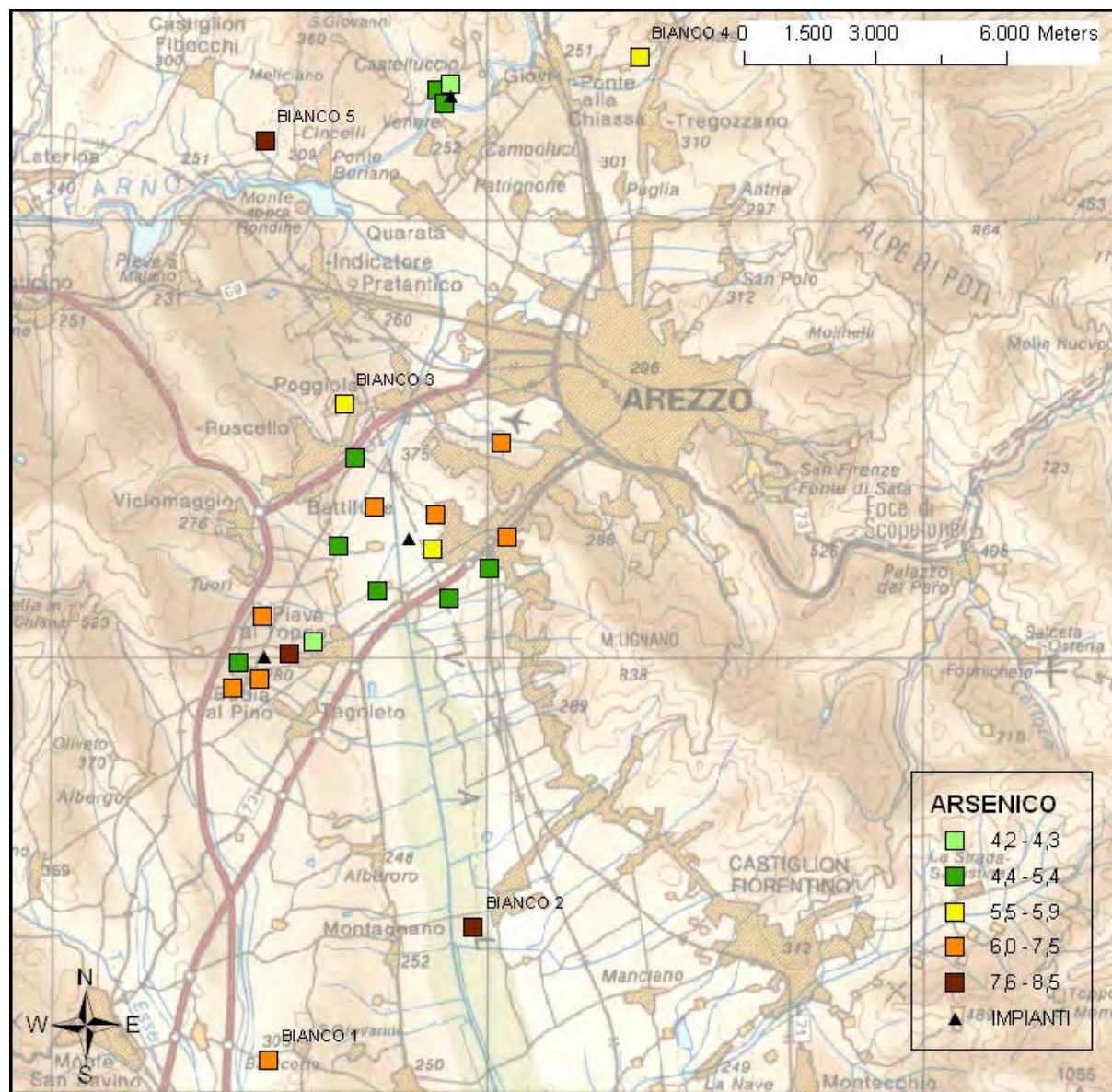


Figura 32: Tenori di Arsenico osservati nei campioni di terreno prelevati nella campagna 2011. I dati sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm.

Le concentrazioni di Arsenico rilevate nell'ultima campagna di prelievi risultano entro i limiti della normativa per le aree ad uso residenziale, con valori medi delle serie di dati considerate compresi nel range 4.9 ÷ 6.9 mg/Kg s.s.

Considerati i ratei di deposizione atmosferica di Arsenico misurati nelle due stazioni di monitoraggio - ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel suolo, ad un ritmo costante pari al rateo attualmente osservato e senza perdite delle ricadute di questo metallo - nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Arsenico nel suolo che potrebbero determinarsi risulterebbero, sia per Isola di Castelluccio che per Badia al Pino, inferiori allo 0.3% della concentrazione media presente nei "bianchi" di riferimento nell'indagine.

In conclusione è possibile asserire che, relativamente a questo metallo, non si riscontrano criticità.

RAME (Cu)

Nella tabella (tabella 27) sono riportati i tenori di Rame riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati in un diagramma normal-quantile (figura 33).

Per il campione prelevato nella postazione *BIANCO 5* è stata osservato un valore di concentrazione di 143 mg/Kg s.s., valore superiore alla CSC residenziale (pari a 120 mg/Kg s.s.). Il dato, considerato che appartiene alla serie dei Bianchi, sulla base di considerazioni di natura statistica riportate nel paragrafo “statistica di base” (5.2.2.1) è stato considerato un outlier e quindi scartato. I restanti valori risultano tutti ampiamente entro la CSC.

RAME - 2011			
Areale Aisa	2011,0	Areale TCA	
A1	59,0	A2 TCA	50,0
B1	62,0	B1 TCA	27,0
E1	62,0	C1 TCA	93,0
E2	44,0	media	56,7
F2	69,0	mediana	50,0
G1	37,0	deviaz. Standard	33,5
H1	37,0	Skewness	0,9
I1	41,0	deviaz. Standard%	59,1
L2	55,0	curtosi	0,4
M2	23,0	errore standard	19,3
N1	74,0	Fondo	
media	51,2	BIANCO 1	56,0
mediana	55,0	BIANCO 2	50,0
deviaz. Standard	15,8	BIANCO 3	68,0
deviaz. Standard%	30,9	BIANCO 4	50,0
Skewness	-0,3	BIANCO 5	143,0
curtosi	-0,9	media	56,0
errore standard	4,8	mediana	53,0
Areale chimet		deviaz. Standard	8,5
A1_ch	30,0	Skewness	1,4
B1_ch	31,0	deviaz. Standard%	15,2
C1_ch	96,0	curtosi	1,5
D1_ch	46,0	errore standard	3,8
E1_ch	36,0	Tutte le serie	
media	47,8	media	52,0
mediana	36,0	mediana	50,0
deviaz. Standard	27,7	deviaz. Standard	19,4
Skewness	2,0	deviaz. Standard%	37,2
deviaz. Standard%	57,9	Skewness	0,7
curtosi	3,9	curtosi	0,2
errore standard	12,4	errore standard	4,0
CSC RESIDENZIALE	120		
CSC INDUSTRIALE	600		

Tabella 27: Rame nei terreni. Dati relativi alla campagna 2011 e alcuni parametri di statistica descrittiva. I dati sono espressi in mg/Kg s.s. rispetto al passante al vaglio 2 cm. Campione Bianco 5 considerato un outlier e pertanto non considerato.

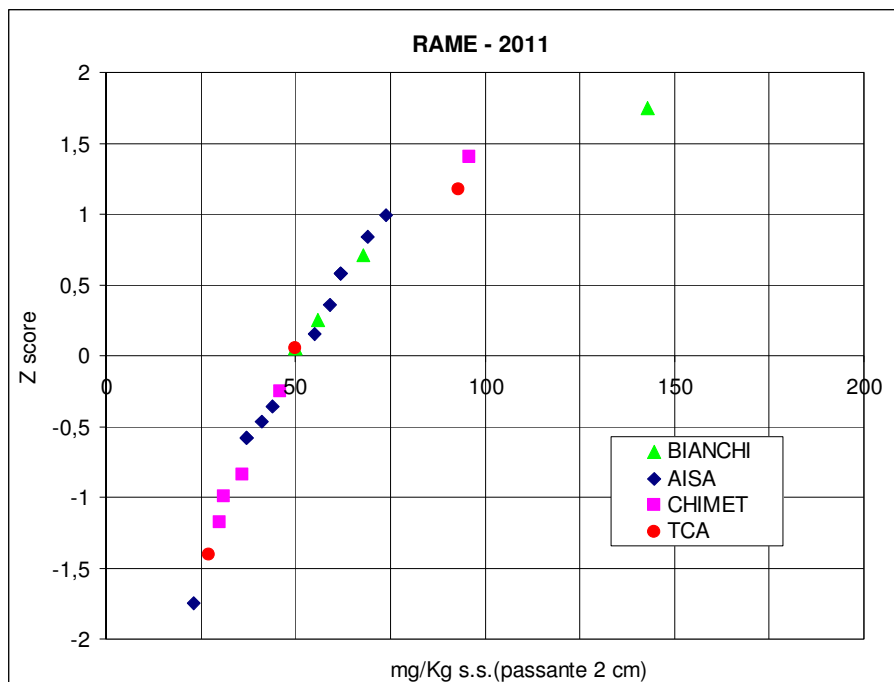


Figura 33: Diagramma normal quantile dei tenori di Rame - campagna di prelievo 2011. Il campione Bianco 5 è stato considerato dato anomalo e quindi scartato (vedi testo)..

Il plot normal-quantile evidenzia che i campioni delle quattro serie si distribuiscono lungo tutta la curva.

Le medie delle 4 serie presentano valori fra loro molto vicini (CHIMET: 48; AISA: 51 ; TCA:57 ; Bianchi: 56 mg/Kg s.s.). Se consideriamo la mediana in sostituzione delle medie dei dati si osserva che, per la serie CHIMET (serie “non normale”), la mediana è marcatamente inferiore alle medie delle altre serie, (vedi tabella 27) in considerazione del fatto che solo un campione dei 5 è rappresentato a livelli alti nella curva normal-quantile. Relativamente ai campioni TCA si osserva un valore medio della serie analogo a quello osservato per la serie dei BIANCHI di riferimento.

Il test statistico di confronto fra serie di controlli e serie dei bianchi non è stato applicato per il Rame, in quanto, scartando il dato BIANCO 5 (outlier), il numero dei campioni della serie si è ridotto a 4, numero inferiore al minimo considerato necessario per condurre un test statistico di adeguata rappresentatività.

L’analisi variografica **non evidenzia continuità spaziale** e il modello di interpolazione non trova adeguata conferma eseguendo la cross-validation. Pertanto si dà una rappresentazione cartografica della distribuzione del Rame unicamente mediante simboli per classi di concentrazioni (figura 34).

Le concentrazioni rilevate per il Rame nell’ultima campagna di prelievi risultano entro i limiti di normativa per le aree ad uso residenziale, con valori medi delle serie di dati considerate comprese entro il ristretto range 48 ÷ 57 mg/Kg s.s., valori ampiamente inferiori al limite di CSC residenziale, pari a 120 mg/Kg s.s. per il rame.

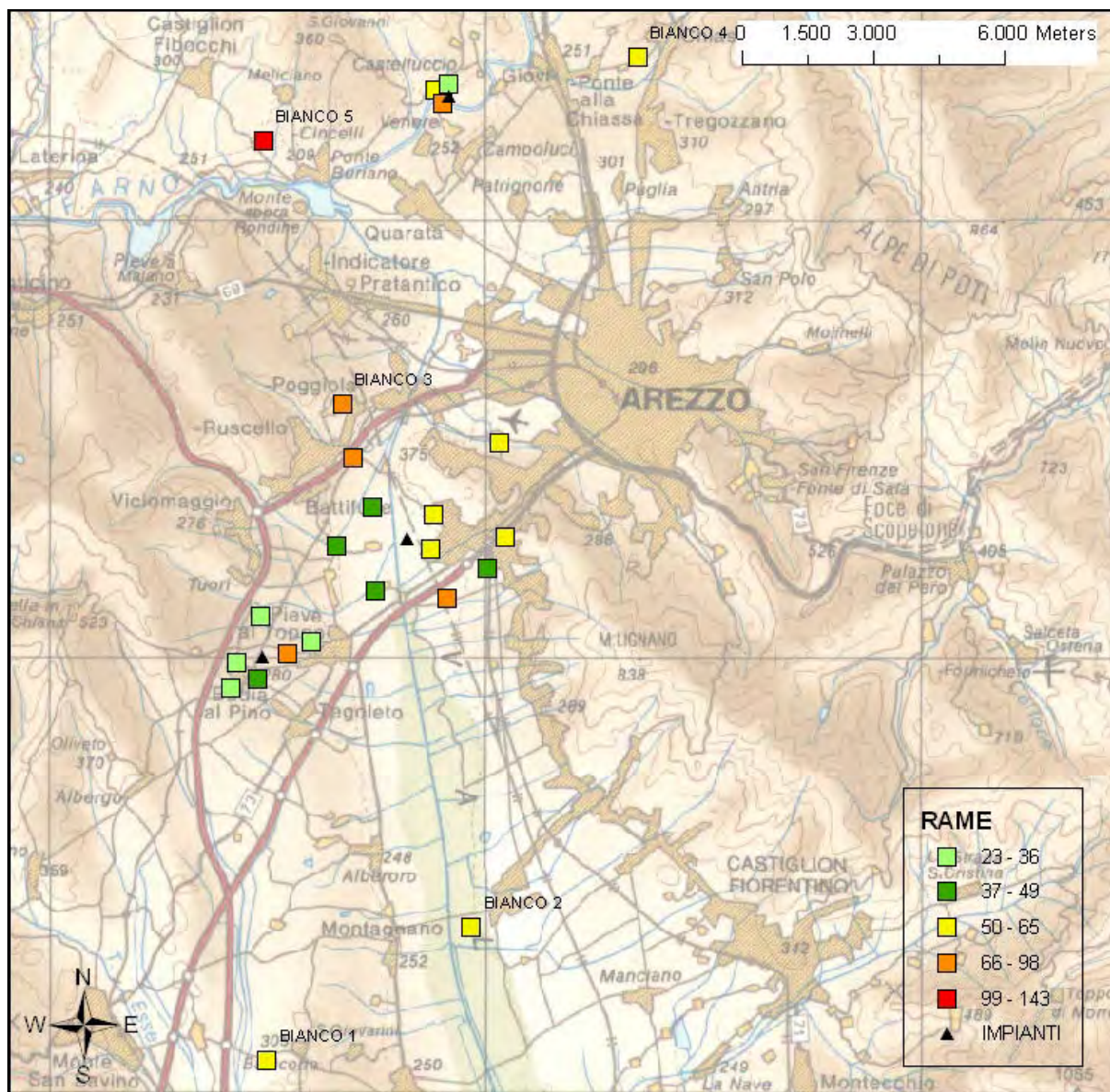


Figura 34: Tenori di Rame osservati nei campioni di terreno prelevati nella campagna 2011. I dati sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm.

Considerati i ratei di deposizione atmosferica di Rame misurati nelle due stazioni di monitoraggio - ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel suolo, ad un ritmo costante pari al rateo attualmente osservato e senza perdite delle ricadute di questo metallo, nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Rame nel suolo che potrebbero determinarsi risulterebbero, per Isola di Castelluccio e per Badia al Pino, inferiori rispettivamente a 1.1% e 0.8% della concentrazione media presente nei "bianchi" di riferimento nell'indagine.

Relativamente a questo metallo, non si riscontrano criticità. Potrà essere approfondito il punto outlier *Bianco 5*.

ANTIMONIO (Sb)

Nella tabella (tabella 28) sono riportati i tenori di Antimonio riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati in un diagramma normal-quantile (figura 35).

Tutti i campioni analizzati sono risultati di gran lunga inferiori alla CSC residenziale (pari a 10 mg/kg s.s.)

ANTIMONIO - 2011			
Areale Aisa	2011	Areale TCA	
A1	<1	A2 TCA	<1
B1	<1	B1 TCA	<1
E1	<1	C1 TCA	<1
E2	<1	media	<1
F2	<1	mediana	<1
G1	<1	deviaz. Standard	
H1	<1	Skewness	
I1	<1	deviaz. Standard%	
L2	<1	curtosi	
M2	<1	errore standard	
N1	<1	Fondo	
media	<1	BIANCO 1	<1
mediana	<1	BIANCO 2	<1
deviaz. Standard		BIANCO 3	<1
deviaz. Standard%		BIANCO 4	<1
Skewness		BIANCO 5	<1
curtosi		media	<1
errore standard		mediana	<1
Areale chimet		deviaz. Standard	
A1_ch	1,2	Skewness	
B1_ch	<1	deviaz. Standard%	
C1_ch	1,1	curtosi	
D1_ch	<1	errore standard	
E1_ch	<1	Tutte le serie	
media		media	
mediana	<1	mediana	<1
deviaz. Standard		deviaz. Standard	
Skewness		deviaz. Standard%	
deviaz. Standard%		Skewness	
curtosi		curtosi	
errore standard		errore standard	
CSC RESIDENZIALE	10		
CSC INDUSTRIALE	30		

Tabella 28: Antimonio nei terreni. Dati relativi alla campagna 2011 e alcuni parametri di statistica descrittiva. In quasi tutti i campioni sono riscontrati tenori inferiori ai limiti di determinazione sperimentale. I dati sono espressi in mg/Kg s.s. rispetto al passante al vaglio 2 cm.

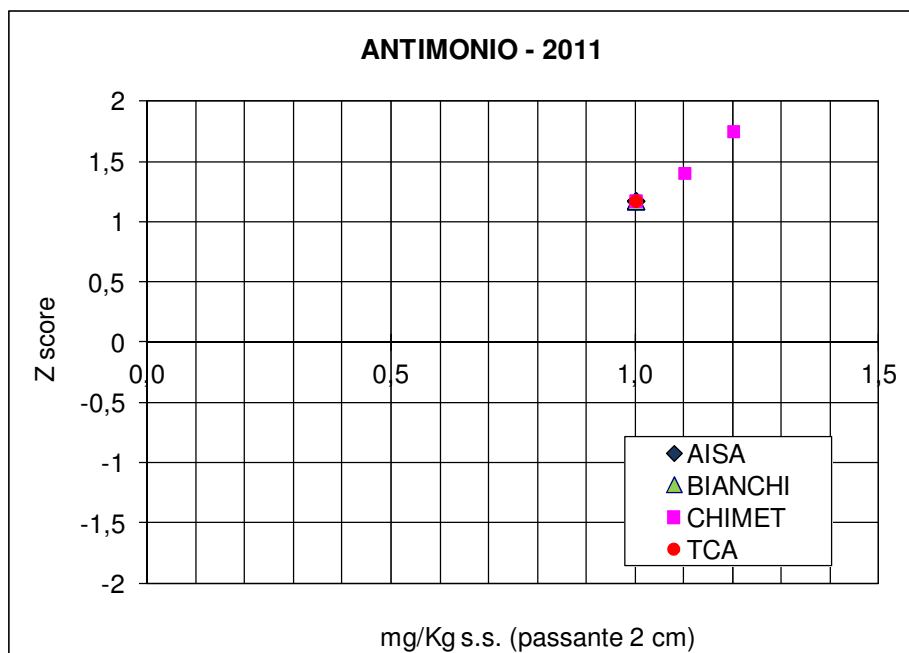


Figura 35: Diagramma normal-quantile dei tenori Antimonio - campagna di prelievo 2011. Sono rappresentati convenzionalmente a livello 1 tutti i valori risultati inferiori a 1 mg/Kg s.s.

Il plot normal-quantile per l'Antimonio risulta composto da soli tre punti poiché i campioni delle quattro serie si distribuiscono unicamente su tre livelli di concentrazione. Considerato che in soli due campioni dei 24 analizzati (A1_ch: 1,2 e C1_ch 1.1 mg/Kg s.s.) sono risultate concentrazioni dosabili e appena superiori al limite di quantificazione posto pari a 1 mg/Kg s.s., non sono qui applicabili i test statistici di confronto fra le serie di dati..

Per le medesime ragioni non risulta applicabile l'analisi variografica e pertanto si dà una rappresentazione cartografica della distribuzione dell'Antimonio unicamente mediante simboli per classi di concentrazioni (figura 36).

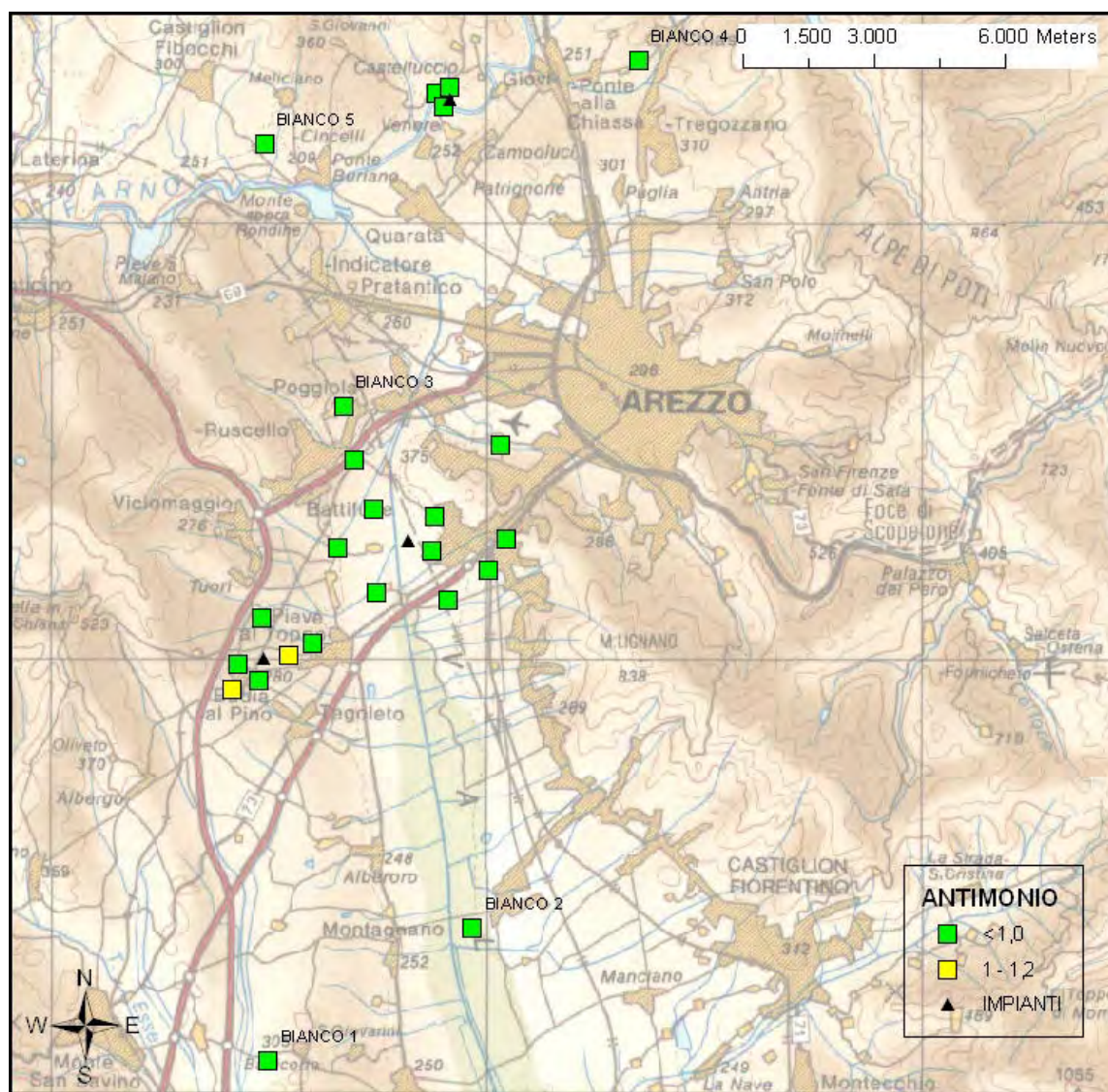


Figura 36: Tenori di Antimonio osservati nei campioni di terreno prelevati nella campagna 2011. I dati sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm.

Le concentrazioni rilevate di Antimonio nell'ultima campagna di prelievi risultano ampiamente entro i limiti di normativa per le aree ad uso residenziale, con 22 campioni su 24 risultati non dosabili (LQ=1 mg/Kg s.s.) Nel campione a maggior deconcentrazione è stato riscontrato un tenore in Antimonio pari a 1.2 mg/Kg s.s. a fronte di una CSC per uso residenziale di 10 mg/Kg ss.

Considerati i ratei di deposizione atmosferica di Antimonio misurati nelle due stazioni di monitoraggio - ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel suolo, ad un ritmo costante pari al rateo attualmente osservato e senza perdite delle ricadute di questo metallo - nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Antimonio nel suolo che potrebbero determinarsi risulterebbero, per Isola di Castelluccio e per Badia al Pino, inferiori rispettivamente a 0.3% e 0.7% della concentrazione media presente nei "bianchi" di riferimento nell'indagine.

Relativamente a questo metallo non si hanno evidenze di criticità

MERCURIO (Hg)

Nella tabella (tabella 29) sono riportati i tenori di Mercurio riscontrati nei campioni analizzati e una rappresentazione degli stessi dati in un diagramma normal-quantile (figura 37).

Tutti i campioni analizzati sono risultati inferiori alla CSC residenziale pari a 1 mg/kg s.s.

MERCURIO - 2011			
Areale Aisa	2011	Areale TCA	
A1	0,12	A2 TCA	0,17
B1	0,15	B1 TCA	0,21
E1	0,22	C1 TCA	0,24
E2	0,22	media	0,21
F2	0,2	mediana	0,21
G1	0,21	deviaz. Standard	0,04
H1	0,15	Skewnrss	-0,42
I1	0,14	deviaz. Standard%	16,99
L2	0,27	curtosi	0,65
M2	0,2	errore standard	0,02
N1	0,17	Fondo	
media	0,19	BIANCO 1	0,17
mediana	0,20	BIANCO 2	0,19
deviaz. Standard	0,04	BIANCO 3	0,2
deviaz. Standard%	23,79	BIANCO 4	0,23
Skewnrss	0,26	BIANCO 5	0,25
curtosi	-0,40	media	0,21
errore standard	0,01	mediana	0,20
Areale chimet		deviaz. Standard	0,03
A1_ch	0,23	Skewnrss	0,30
B1_ch	0,27	deviaz. Standard%	15,35
C1_ch	0,59	curtosi	-1,34
D1_ch	0,3	errore standard	0,01
E1_ch	0,64	Tutte le serie	
media	0,41	media	0,24
mediana	0,30	mediana	0,21
deviaz. Standard	0,19	deviaz. Standard	0,12
Skewnrss	0,57	deviaz. Standard%	51,83
deviaz. Standard%	47,59	Skewnrss	2,6
curtosi	-3,00	curtosi	6,5
errore standard	0,09	errore standard	0,03
CSC RESIDENZIALE	1		
CSC INDUSTRIALE	5		

Tabella 29: Mercurio nei terreni. Dati relativi alla campagna 2011 e alcuni parametri di statistica descrittiva. I dati sono espressi in mg/Kg s.s. rispetto al passante al vaglio 2 cm.

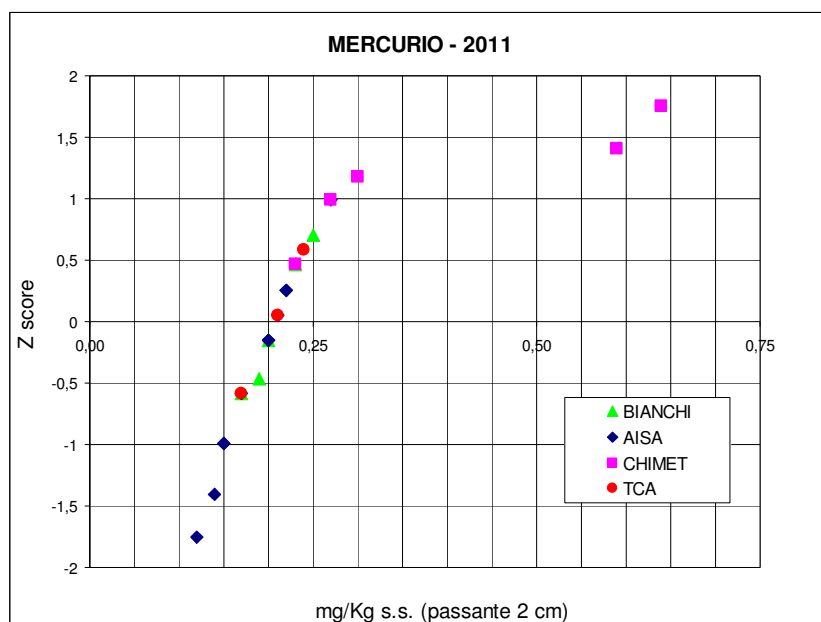


Figura 37: Diagramma normal quantile dei tenori di Mercurio - campagna di prelievo 2011.

Dalla curva normal-quantile si rileva come i campioni a maggior contenuto di Mercurio sono riferibili alla serie CHIMET. I campioni delle altre tre serie si distribuiscono sulla parte medio bassa della curva. I campioni a tenore più basso appartengono alla serie AISA. I campioni *C1_ch* e *E1_ch*, con tenori più elevati, si discostano nettamente dai restanti campioni della distribuzione. Detti campioni si configurano come outliers rispetto alla serie complessiva dei dati ma non rispetto alla serie dei dati CHIMET.

Le medie delle serie presentano i seguenti valori (CHIMET: 0.41; AISA:0.19 ; TCA:0.21 ; Bianchi: 0.21 mg/Kg s.s.). Considerando le mediane in sostituzione delle medie la distanza fra i valori della serie CHIMET rispetto alle altre si riduce, in ragione della maggior asimmetria positiva della distribuzione della serie CHIMET (CHIMET: 0.30; AISA: 0.20 ; TCA: 0.21 ; Bianchi: 0.20).

Nella tabella seguente si riportano, gli esiti dei test statistici di analisi e confronto fra le serie di dati.

campioni	Test confronto Bianchi - Controlli	
	2011	
	Diff signif	test applicato
AISA	NO	test t
CHIMET	NO	test t

Tabella 30: Esiti dei test di confronto fra bianchi di riferimento e controlli (test t e/o test Wilcoxon-Mann-Whitney).

Dal confronto fra bianchi e controlli, eseguito con il test t, risulta che, ad un livello di significatività α del 5% i campioni delle serie AISA E CHIMET **non differiscono dai bianchi**.

Sul set di dati, dopo trasformazione logaritmica, l'analisi variografica ha **evidenziato una moderata continuità spaziale** dei dati e la cross validation (figura 38) evidenzia una sottostima dei tenori più elevati. Risulta comunque possibile rappresentare la distribuzione spaziale del Mercurio mediante curve di isoconcentrazione oltre che con simboli per classi di concentrazioni in corrispondenza dei punti di campionamento (figura 39).

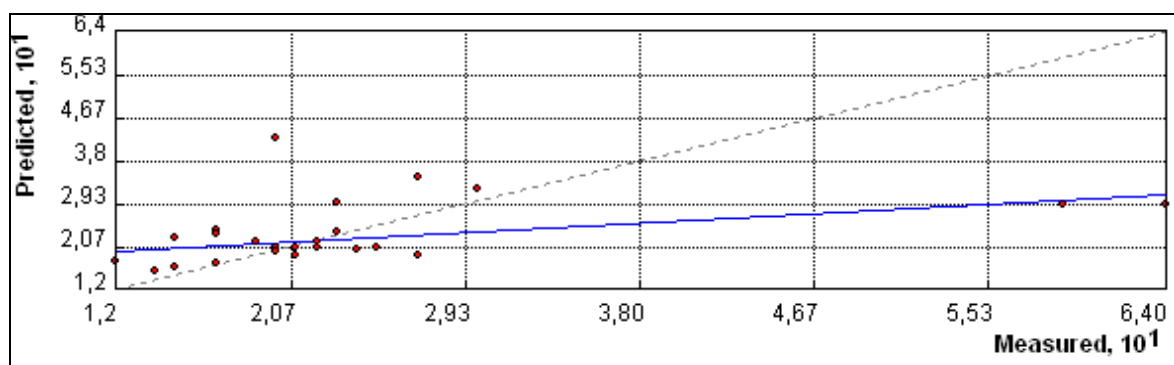
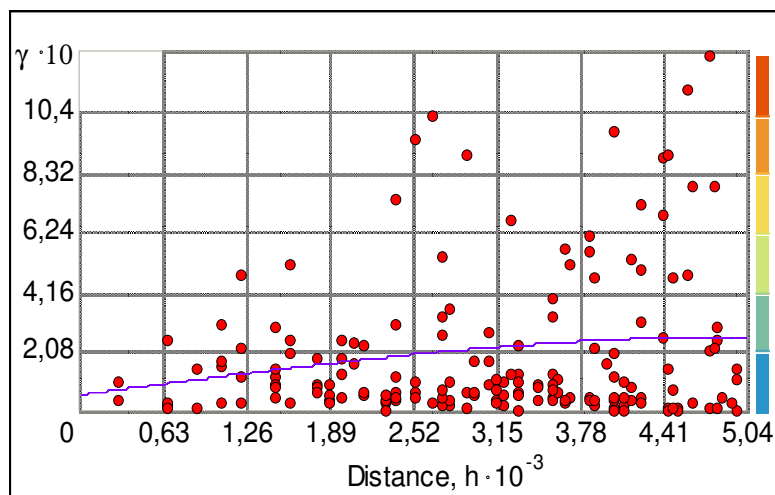


Figura 38: Variogramma e cross validation da kriging ordinario, relative ai valori del Mercurio dopo trasformazione logaritmica. Dati campagna 2011 riferiti al passante a 2 cm.

La mappa evidenzia una zona a concentrazione maggiore nella porzione occidentale dell'area di indagine, area di prelievo dei campioni della serie CHIMET, con tenori di Mercurio compresi nel range (0.27 ÷ 0.64 mg/Kg s.s.). Risulta inoltre una zona a minor concentrazione di Mercurio, coincidente con l'immediato intorno dell'impianto AISA, dove sono stati prelevati i campioni A1, B1, H1 e I1, sui quali sono stati misurati livelli di mercurio inferiori a 0.15 mg/Kg s.s.

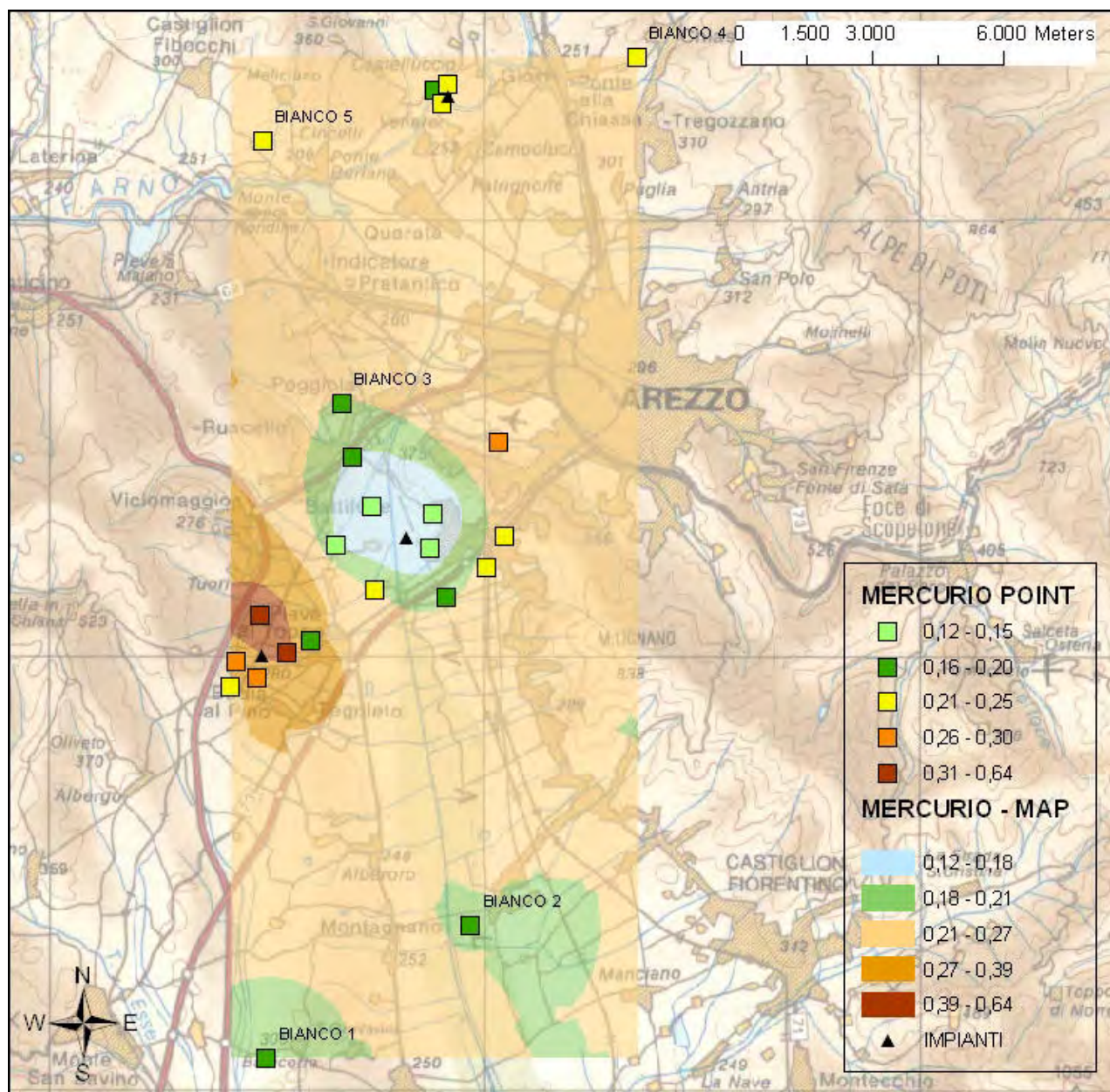


Figura 39: Curve di isoconcentrazione del Mercurio nel terreno nell'area di indagine relativa alla campagna 2011 e valori puntuali osservati nei singoli campioni. I dati sono espressi in mg/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm.

In tutti i campioni sono comunque risultati tenori in Mercurio inferiore ai limiti di CSC per le aree residenziali (1 mg/Kg s.s.).

Considerati i ratei di deposizione atmosferica di Mercurio misurati nelle due stazioni di monitoraggio - ipotizzando (nello scenario conservativo descritto al paragrafo 5.1) un progressivo accumulo nel suolo, ad un ritmo costante pari al rateo attualmente osservato e senza perdite, delle ricadute di questo metallo, nell'arco di un decennio, gli incrementi massimi dei tenori di Mercurio nel suolo che potrebbero determinarsi risulterebbero, per Isola di Castelluccio e per Badia al Pino, rispettivamente pari a 1.88% e 1.74% della concentrazione media presente nei "bianchi" di riferimento nell'indagine.

Conclusioni

Il quadro d'insieme evidenzia la presenza di valori di Mercurio bassi ed inferiori alla CSC residenziali (1 mg/Kg s.s.) seppur complessivamente più elevati nell'area di Badia al Pino, ed in particolare in due dei cinque campioni prelevati nell'area (sebbene l'analisi statistica non evidenzia differenze significative con i bianchi).

I ratei emissivi di deposizione osservati nel 2012-2013 per questo metallo non sembrerebbero motivare le concentrazioni rilevate al suolo.

L'assenza di valori di confronto con campagne in date antecedenti impedisce ulteriori valutazioni (seppur non sempre risolutive, come già visto con altri metalli)

Relativamente a questo metallo, quindi, considerate anche le caratteristiche tossicologiche dello stesso, si ritiene necessario mantenere il monitoraggio nell'area di Badia al Pino e opportuno condurre approfondimenti tecnici al fine di accertare se i tenori più elevati riscontrati siano conseguenza di un impatto determinato dai fattori di pressione presenti in zona, attuali o pregressi, fra i quali in primis l'impianto CHIMET, o siano spiegabili con altre ipotesi.

5.2.2 - Microinquinanti organici

5.2.2.1 - Premesse

I microinquinanti organici di interesse di questo monitoraggio sono i *Policlorobifenili* (PCB), le *Diossine+Furani* (PCDD+PCDF) e gli *Idrocarburi Policiclici Aromatici* (IPA) (v. tab. 2).

Anche l'analisi dei set di dati relativi ai microinquinanti organici presenta profili di complessità, seppur di diversa natura rispetto dei metalli. Di seguito sono illustrati i motivi.

Ciascuna classe dei tre parametri sopra citati rappresenta la sommatoria delle concentrazioni di più analiti²⁸ e ciascuno di questi non è sempre analiticamente quantificabile in ogni campione²⁹ (come non lo è stato anche in questo monitoraggio). In questi casi, per esprimere, in ogni analisi, la concentrazione totale del parametro misurato, cioè per effettuare la sommatoria dei singoli analiti, sono possibili tre criteri, denominati: *Upper Bound*, *Medium Bound* e *Lower Bound*.

A ciascun analita risultato non dosabile ad un dato livello di quantificazione (LQ), quando si applica il criterio:

- *Upper Bound*, si attribuisce una concentrazione pari al limite di quantificazione stesso
- *Medium Bound*, si attribuisce una concentrazione pari alla metà del limite di quantificazione
- *Lower Bound* si attribuisce una concentrazione pari a zero

il tutto come riassunto nello schema seguente:

Risultato analitico	Criterio Upper Bound	Criterio Medium Bound	Criterio Lower Bound
Concentrazione C non dosabile: $C < LQ$	$C = LQ$	$C = \frac{1}{2} LQ$	$C = 0$

Il valore vero per i componenti risultati non dosabili è ovviamente non noto, ma si può asserire con certezza che risulta compreso fra il dato espresso con criterio *Upper Bound* e quello espresso con criterio *Lower Bound*, dove con il primo si fa una sovrastima e con il secondo una sottostima del valore vero.

Per le matrici ambientali è prassi consolidata applicare il criterio *Medium Bound*, in ragione del fatto che il valore intermedio fra zero ed il limite di quantificazione rappresenta quello statisticamente più vicino al valore vero³⁰. Tale criterio è stato quindi applicato anche in questo studio ai fini del confronto dei risultati dei microinquinanti con i limiti della normativa.

Inoltre, in presenza di campioni con analiti in concentrazione inferiore a LQ, un ulteriore problema si pone nel condurre un confronto relativo fra i dati, nei casi in cui LQ non rimanga costante tra campagne diverse o, ancorché in misura minore, gli LQ risultino variabili anche fra campioni nell'ambito di una stessa campagna.³¹.

²⁸ congeneri per PCB e PCDD+PCDF

²⁹ Il risultato è riportato sul certificato analitico come "inferiore (<) a....." dove il numero indicato rappresenta il limite di quantificazione (LQ)

³⁰ Il criterio *Upper Bound*, per principio di precauzione, viene applicato per le matrici alimentari.

³¹ Il sistema di calcolo applicato per la determinazione del valore di LQ, è funzione della risposta strumentale di ciascun

Questo caso ricorre anche per il set di dati valutati in questo rapporto.

In particolare, per PCDD+PCDF i valori degli LQ sono risultati diversi nelle tre campagne, con un incremento notevole nell'ultima campagna.

Pertanto, per molti congeneri PCDD+PCDF, in ragione delle basse concentrazioni assolute riscontrate nei campioni (inferiori a LQ) il contributo relativo di ciascuno di questi alla sommatoria, valutato con il criterio Medium Bound, risulta rilevante (in particolare per il set di dati relativo alla campagna di monitoraggio più recente).

La stessa problematica si ritrova per i parametri PCB e IPA. Per questi, tuttavia, il contributo alla sommatoria degli analiti, la cui concentrazione è risultata non dosabile³², è molto inferiore.

La concentrazione del parametro PCDD+PCDF rappresenta la sommatoria di 17 congeneri³³ (sottoinsieme dei 210 congeneri costituenti le classi delle diossine e dei furani, internazionalmente riconosciuti come i più tossici), ciascuno dei quali presenta un differente grado di tossicità. Il potenziale tossico di un singolo congenere è rappresentato dal suo fattore di equivalenza tossica (TEF) che esprime la tossicità relativa all'effetto tossico della 2,3,7,8 TCDD, cui è attribuito un fattore di equivalenza tossica (TEF) pari a 1.

Al fine di esprimere con un unico dato il livello di tossicità complessiva associato all'insieme dei congeneri presenti in un campione, la sommatoria viene espressa in unità di tossicità equivalente I-TEQ³⁴, normalizzata rispetto alla 2,3,7,8 Tetraclorodibenzodiossina (TCDD).

La concentrazione totale di PCDD-PCDF, espressa in ng/Kg ss I-TEQ - si calcola moltiplicando la concentrazione di ciascuno dei 17 congeneri per il rispettivo fattore di tossicità (TEF) e sommando i singoli fattori così calcolati.

I fattori di tossicità equivalente di norma applicati per le matrici ambientali sono quelli della serie NATO/CCMS-1988 elencati in tabella (tabella 31). Dall'esame della tabella si rileva che esistono differenze fino a tre ordini di grandezza fra la tossicità dei vari congeneri di diossine rispetto a quello a maggior tossicità (Tetraclorodibenzodiossina).

Relativamente ai 12 congeneri di PCB (definiti *PCB dioxin-like*)(PCB_{dl}) è stato accertato che questi espletano la loro tossicità con un meccanismo d'azione analogo a quello esercitato da PCDD-PCDF. Anche per questi congeneri sono stati definiti, quindi, i fattori di tossicità e si possono esprimere, pertanto, anch'essi in unità I-TEQ.

In questo rapporto è stato valutato anche il loro contributo così espresso e cumulato a quello delle diossine e furani anche se la normativa relativa alla qualità dei suoli non prevede uno specifico limite per i soli PCB dioxin-like né per la somma complessiva di questi con i PCDD+PCDF.

campione. Motivi diversi determinano variazioni di LQ (deterioramento della colonna gascromatografica, usura di parti elettroniche, grado di purezza del campione purificato, altro).

³² Quindi, inferiore al limite di quantificazione

³³ I 17 congeneri (7 PCDD e 10 PCDF) sono quelli sostituiti nelle posizioni 2,3,7,8 e sono i più critici dal punto di vista tossicologico

³⁴ *International Toxicity Equivalency Factor*

Congenere	I-TEFs (NATO/CCMS - 1988)	WHO-TEFs (Van den Berg 1998)	WHO TEFs (Van den Berg et al.2005)
2,3,7,8 - TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8 - PeCDD	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8 - HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,001	0,0001	0,0003
2,3,7,8 - TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8 - PeCDF	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8 - PeCDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8 - HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8 - HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9 - HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8 - HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001	0,0003
PCB 77		0,0001	0,0001
PCB 81		0,0001	0,0003
PCB 126		0,1	0,1
PCB 169		0,01	0,03
PCB 105		0,0001	0,00003
PCB 114		0,0005	0,00003
PCB 118		0,0001	0,00003
PCB 123		0,0001	0,00003
PCB 156		0,0005	0,00003
PCB 157		0,0005	0,00003
PCB 167		0,00001	0,00003
PCB 189		0,00001	0,00003

Tabella 31: Fattori di tossicità equivalente secondo NATO (*North Atlantic Treaty Organisation*) e WHO (*World health organization*)

Così come le diossine, anche i PCB costituiscono una classe di sostanze alla quale appartengono 209 congeneri (12 dei quali definiti *PCB dioxin-like*).

La normativa per la qualità dei suoli prevede l'espressione della concentrazione dei PCB totali come sommatoria con criterio medium bound dei singoli congeneri presenti, senza individuare quali dei 209 debbano essere considerati.

Il dosaggio dei PCB totali, pertanto, è stato condotto considerando un sottoinsieme del totale dei congeneri, costituito da quelli che, in relazione allo stato delle conoscenze, sono risultati maggiormente significativi in relazione al grado di tossicità e presenza in ambiente.

Le analisi dei PCB condotte nei laboratori ARPAT nel 2006 e 2011 hanno interessato 28 congeneri, individuati con il criterio sopra esposto, mentre nella campagna 2000, i congeneri considerati erano 26 e non del tutto corrispondenti con i 28 congeneri delle serie successive.

Al fine di poter condurre un confronto fra dati si è reso necessario, pertanto, considerare la sommatoria dei soli congeneri comuni alle tre campagne.

Infine:

- relativamente all'analisi statistica del parametro IPA, è necessario considerare che le concentrazioni rilevate sono risultate di oltre due ordini di grandezza inferiori alla CSC per i suoli ad uso residenziale.
E' stato valutato, pertanto, eccessivamente conservativo considerare quale limite di accordo per il test di Bland Altman un valore pari ad 1/3 delle CSC come applicato per gli altri parametri. Considerato che, relativamente ai campioni per i quali sono disponibili i dati di incertezza, è stato osservato che questa rappresentava il 20%-30% del valore determinato, per il test di Bland Altman su questo parametro si ritenuto di utilizzare un "limite di accordo" di 40 µg/Kg s.s., valore che rappresenta circa 50% del valore massimo di IPA osservato in un campione.
- Anche per tutti questi parametri si è posta la necessità, così come già evidenziato per i metalli ³⁵, di rielaborare i dati al fine di renderli confrontabili con i valori di riferimento normativi poiché con l'emanazione del D.Lgs. 152/2006 è variata la modalità di espressione dei dati di analisi del suolo, prima riferiti al passante a 2 mm e successivamente rispetto al passante a 2 cm.

³⁵ Vedi capitolo 5.2.1

5.2.2.2 - Policlorodibenzodiossine e policlorodibenzofurani (PCDD+PCDF)

Diossine e Furani sono stati determinati in tutte le tre campagne di prelievo, e limitatamente alla campagna 2000, solo nei campioni di controllo relativi all'impianto AISA.

Le colonne di sinistra della tabella (tabella 32) riportano i tenori in Diossine e Furani (PCDD+PCDF), espressi in I-TEQ ng/Kg s.s. determinati nelle tre campagne di prelievi. La quarta colonna, relativamente alla campagna 2011, riporta gli stessi dati espressi rispetto al passante a 2 cm ai fini di un confronto con i limiti di legge. In ultima colonna, a destra, sempre relativamente alla campagna 2011 sono riportate - espresse in I-TEQ ng/Kg s.s. – le concentrazioni dei PCB Dioxin-like.

La normativa prevede per le diossine nei suoli ad uso residenziale, un limite in I-TEQ di 10 ng/kg s.s. riferito alla somma di 17 congeneri (7 diossine e 10 furani) mentre non sono previsti limiti specifici per i singoli congeneri.

Nella tabella A dell'allegato 1 sono riportati gli esiti delle analisi di PCDD+PCDF effettuate in tutti i campioni nelle tre campagne di monitoraggio, con il dettaglio dei singoli congeneri³⁶, espressi in I-TEQ ng/Kg s.s. con criterio medium-bound (celle gialle). Dall'esame della tabella si evidenzia come molti di questi non sono risultati dosabili (in particolare per le due campagne di prelievo più recenti) e cumulativamente questi (computati con criterio medium-bound) rappresentano il contributo maggioritario alla sommatoria complessiva. Relativamente a ciascun congenere risultato non dosabile si può inoltre osservare come il limite di quantificazione (e quindi il contributo alla sommatoria complessiva) risulti variabile da campione a campione. In particolare nella campagna di monitoraggio del 2011, in ragione, di un aumento generalizzato dei limiti di quantificazione, i contributi dei congeneri non dosabili risulta incrementato rispetto a quanto osservato nelle precedenti campagne.

Si evince, quindi, che i livelli di contaminazione per questo parametro risultano in assoluto bassi e di gran lunga inferiori, in ogni punto di campionamento, al livello di qualità dei suoli (CSC) preso a riferimento.

Per quanto sopra evidenziato appare evidente che, relativamente a diossine e furani, una comparazione fra i dati delle tre campagne, non può essere condotta con un semplice confronto dei valori delle sommatorie espressi con criterio medium-bound. Dalla stessa tabella A allegato 1, tuttavia, si osserva altresì che due congeneri, *Octaclorodibenzodiossina* e *Octaclorodibenzofurano* (OCDD e OCDF), sono risultati dosabili in quasi tutti i campioni nelle tre campagne di monitoraggio. Detti congeneri rappresentano quantitativamente i componenti maggioritari (per tale ragione quasi sempre dosabili) anche se contribuiscono in piccola misura al dato di sommatoria in I-TEQ in quanto presentano bassi fattori di tossicità. Al fine di operare un confronto fra i risultati delle tre campagne di monitoraggio pare pertanto logico considerare la somma di questi due congeneri, quali traccianti e indicatori dei tenori di PCDD-PCDF nei vari campioni.

³⁶ Per il dettaglio dei congeneri dei PCB vedere allegato 2

CAMPIONI	PCDD+PCDF			PCB Diox. Like	
	passante 2 mm			passante 2 cm	
	2000	2006	2011	2011	2011
	I-TEQ [ng/kg]	I-TEQ [ng/kg]	I-TEQ [ng/kg]	I-TEQ [ng/kg]	I-TEQ [ng/kg]
A1	0,26	0,49	1,53	1,41	0,19
B1	0,61	0,53	1,09	1,00	0,21
E1	0,33	0,37	1,15	0,87	0,17
E2	0,28	0,70	1,06	0,99	2,63
F2	0,19	0,44	1,10	0,98	0,17
G1	0,14	0,49	1,54	1,40	0,33
H1	0,13	0,59	0,98	0,89	0,23
I1	0,12	0,61	2,05	1,90	0,25
L2	0,27	0,55	1,03	0,92	0,31
M2	0,38	0,63	1,05	0,93	0,24
N1	0,35	0,51	1,00	0,95	0,64
media	0,28	0,54	1,23	1,11	0,49
mediana	0,27	0,53	1,09	0,98	0,24
deviaz. Standard	0,14	0,09	0,33	0,32	0,72
deviaz. Standard%	51,58	17,26	27,04	29,00	147,63
asimmetria	1,11	-0,03	1,79	1,78	3,13
curtosi	1,79	0,03	2,82	2,74	10,02
errore standard	0,04	0,03	0,10	0,10	0,22
A1		0,37	1,95	1,6	0,21
B1		0,26	1,85	1,6	0,12
C1		0,23	1,52	1	0,37
D1		0,32	2,81	2,1	0,44
E1		0,23	1,36	0,99	0,32
media		0,28	1,90	1,46	0,29
mediana		0,26	1,85	1,60	0,32
deviaz. Standard		0,06	0,56	0,47	0,12
deviaz. Standard%		21,77	29,68	32,19	42,42
asimmetria		0,80	1,28	0,29	-0,44
curtosi		-1,24	1,89	-1,24	-1,12
errore standard		0,03	0,25	0,21	0,06
A2 TCA		0,25	0,61	0,47	0,86
B1 TCA		0,27	0,62	0,54	0,99
C1 TCA		0,24	0,54	0,54	0,50
media		0,25	0,59	0,52	0,79
mediana		0,25	0,61	0,54	0,86
deviaz. Standard		0,02	0,04	0,04	0,25
deviaz. Standard%		6,03	7,44	7,82	32,24
asimmetria		0,94	-1,63	-1,73	-1,23
curtosi		ND	ND	ND	ND
errore standard		0,01	0,03	0,02	0,15
bianco 1		0,218	1,44	1,27	1,27
bianco 2		0,29	0,92	0,795	0,44
bianco 3		0,3	0,74	0,72	1,60
bianco 4		0,21	0,65	0,603	1,39
bianco 5		0,18	0,59	0,255	0,24
media		0,24	0,87	0,73	0,99
mediana		0,22	0,74	0,72	1,27
deviaz. Standard		0,05	0,34	0,37	0,61
deviaz. Standard%		21,97	39,55	50,32	61,71
asimmetria		0,29	1,58	0,43	-0,50
curtosi		-2,57	2,38	1,44	-2,70
errore standard		0,02	0,15	0,16	0,27
CSC RESIDENZIALE				10	
CSC INDUSTRIALE				100	

Tabella 32: PCDD-PCDF totali misurati nelle tre campagne d'indagine. I valori sono espressi I-TEQ Nato con criterio medium-bound³⁷ rispetto al passante a 2 mm. Relativamente alla campagna 2011, sono riportati anche i dati espressi rispetto al passante a 2 cm e i PCB dioxin-like.

³⁷ Per criterio Medium Bound vedasi paragrafo precedente.

Pertanto i test statistici per il parametro diossine e furani sono stati condotti confrontando i dati della somma dei congeneri OCDD e OCDF in sostituzione dei dati della sommatoria complessiva fra tutti i congeneri. Il limite di un tale approccio è che si fonda sull'ipotesi che il profilo composizionale (inteso come quantitativo percentuale presente di ciascun congenere) non vari significativamente da campione a campione. La fondatezza di questa ipotesi è stata valutata considerando i dati della serie AISA nella campagna 2000, l'unica dove tutti i congeneri risultarono dosabili in molti campioni. A tal fine si sono poste a confronto, nella tabella seguente (tabella 33), i profili composizionali di 4 campioni. Si osserva che il contributo percentuale di ciascuno congenere alla sommatoria varia per alcuni entro un ristretto range mentre per altri su range piuttosto ampi. I due congeneri individuati come traccianti (OCDD e OCDF) sono fra quelli con un intervallo di variabilità piuttosto ampio e rappresentano qui cumulativamente dal 2.3% al 12.3% del contenuto in I-TEQ.

Va, quindi, considerato che un'analisi dei trend del parametro "sommatoria PCDD+PCDF", valutato solo con riferimento a questi due congeneri non permette valutazioni "robuste" sotto il profilo statistico, pur restando l'unico approccio possibile con i dati a disposizione. Si sottolinea ancora che tali difficoltà di analisi derivano dal fatto che i tenori riscontrati sono particolarmente bassi ed è per tali ragioni che molti congeneri sono risultati non quantificabili.

Premettendo, quindi, che non vi sono criticità relativamente al parametro PCDD+PCDF nell'area d'indagine, si sono condotte analisi di confronto con tecniche statistiche dei dati a disposizione i cui esiti presentano le limitazioni di validità per le ragioni sopra spiegate.

CAMPIONI CAMPAGNA 2000				
	% ng I-TEQ/Kg			
CONGENERI PCDD-PCDF	A1	B1	L2	M2
1,2,3,4,6,7,8-EPTACLORODIBENZODIOSSINA (PC0061)	4,2	7,7	8,4	3,7
1,2,3,4,6,7,8-EPTACLORODIBENZOFURANO (PC0062)	3,4	6,6	4,3	4,2
1,2,3,4,7,8,9-EPTACLORODIBENZOFURANO (PC0072)	0,4	0,3	0,3	0,3
1,2,3,4,7,8-ESACLORODIBENZODIOSSINA (PC0070)	3,4	3,8	2,7	0,3
1,2,3,4,7,8-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0071)	8,0	7,9	6,4	6,3
1,2,3,6,7,8-ESACLORODIBENZODIOSSINA (PC0073)	5,7	6,9	7,3	7,6
1,2,3,6,7,8-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0081)	6,1	4,8	5,2	6,3
1,2,3,7,8,9-ESACLORODIBENZODIOSSINA (PC0091)	4,6	4,4	4,3	6,0
1,2,3,7,8,9-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0100)	2,7	2,5	2,7	3,1
1,2,3,7,8-PENTACLORODIBENZODIOSSINA (PC0083)	11,1	2,6	10,2	14,4
1,2,3,7,8-PENTACLORODIBENZOFURANO (PC0086)	2,3	1,8	2,4	2,1
2,3,4,6,7,8-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0236)	7,7	5,7	7,0	5,7
2,3,4,7,8-PENTACLORODIBENZOFURANO (PC0237)	26,1	22,8	28,7	21,4
2,3,7,8-TETRACLORODIBENZODIOSSINA (PC0238)	5,7	5,9	2,9	1,6
2,3,7,8-TETRACLORODIBENZOFURANO (PC0239)	6,1	7,1	0,9	5,0
OCTACLORODIBENZODIOSSINA (PC1700)	1,9	7,6	5,8	8,9
OCTACLORODIBENZOFURANO (PC1701)	0,4	1,6	0,6	3,4
SOMMA (OCDD + OCDF)	2,3	9,2	6,5	12,3

Tabella 33: Tenori in % I-TEQ dei congeneri di diossine e furani in 4 campioni prelevati nella campagna 2000.

	OCDD+OCDF		
campioni	passante 2 mm		
	2000	2006	2011
AISA	I-TEQ [ng/kg]	I-TEQ [ng/kg]	I-TEQ [ng/kg]
A1	0,0060	0,0029	0,0019
B1	0,0560	0,0184	0,0381
E1	0,0200	0,0073	0,0204
E2	0,0200	0,0106	0,0010
F2	0,0070	0,0036	0,0021
G1	0,0090	0,0033	0,0019
H1	0,0120	0,0044	0,0105
I1	0,0170	0,0007	0,0064
L2	0,0172	0,0074	0,0064
M2	0,0470	0,0268	0,0046
N1	0,0110	0,0076	0,0045
media	0,020	0,008	0,009
mediana	0,017	0,007	0,005
deviaz. Standard	0,016	0,008	0,011
CHIMET			
A1		0,0180	0,0066
B1		0,0164	0,0050
C1		0,0069	0,0040
D1		0,0200	0,0099
E1		0,0147	0,0032
media		0,015	0,006
mediana		0,016	0,005
deviaz. Standard		0,005	0,003
TCA			
A2 TCA		0,0070	0,0111
B1 TCA		0,0067	0,0035
C1 TCA		0,0352	0,0105
media		0,016	0,008
mediana		0,007	0,011
deviaz. Standard		0,016	0,004
FONDO			
BIANCO 1		0,0125	0,0294
BIANCO 2		0,0065	0,0115
BIANCO 3		0,0125	0,0287
BIANCO 4		0,0100	0,0218
BIANCO 5		0,0081	0,0123
media		0,010	0,021
mediana		0,010	0,022
deviaz. Standard		0,003	0,009

Tabella 34: Sommatoria di OCDD e OCDF (I-TEQ ng/Kg s.s.) misurati nelle tre campagne d'indagine. Valori espressi rispetto al passante a 2 mm. Evidenziati in giallo i potenziali outliers.

Per OCDD+OCDF, relativamente alla presenza di outliers e ai modelli di distribuzioni dei dati nelle tre campagne di monitoraggio, si osserva quanto segue.

Campagna 2000: per la serie dei dati AISA 2000 si individua quale potenziale outlier il campione prelevato nella postazione B1. La distribuzione dei dati, anche sottraendo l'outlier non è normale ma risulta, invece, coerente con il modello log-normale. In mancanza di elementi oggettivi che possano far ipotizzare criticità nella postazione di prelievo il dato non viene scartato.

Campagna 2006: considerando la serie complessiva dei dati si osserva un potenziale outlier per il campione C1_TCA.

Considerando le serie separatamente come potenziale outlier risulta il campione M2 della serie AISA. Non vi sono elementi oggettivi che possano far ipotizzare criticità nella postazione di prelievo e pertanto il dato non è stato scartato. La distribuzione complessiva, anche senza il potenziale outlier non è normale ed è, invece, coerente con il modello log-normale.

Considerando separatamente le serie AISA, CHIMET e BIANCHI le distribuzioni risultano normali tranne la serie AISA che risulta invece log-normale. La stessa, sottratta del potenziale outlier, risulterebbe, invece, normale.

Campagna 2011: non si individuano potenziali outlier, relativamente alla serie complessiva.

Per le singole serie considerate separatamente si individua quale potenziale outlier il campione B1 AISA. La serie complessiva dei dati NON risulta normale ma, invece, coerente con il modello log-normale. Le serie considerate separatamente risultano normali ad eccezione della serie AISA che risulta non normale, anche se privata del potenziale outlier, mentre risulta coerente con il modello log-normale.

La modalità di trattamento statistico condotta sul parametro sommatoria OCDD+OCDF è la medesima condotta per gli altri parametri (metalli) fin qui considerati. In questo caso non può essere verificata la condizione di rispetto dei limiti di accordo di Bland Altman, in considerazione del fatto che non sono note (né indirettamente deducibili) le incertezze di analisi da associare a ciascun singolo congenere.

Nella tabella (tabella 35) sono riportati gli esiti dei test statistici di analisi e confronto fra le serie di dati nelle tre campagne di monitoraggio. Si sono in questo caso indicati, laddove sono risultate differenze significative dal confronto dei dati appaiati, anche la direzione della variazione riscontrata, dove una freccia verso l'alto indica un valore più elevato nella serie più recente e viceversa per il significato della freccia verso il basso. Nei casi in cui il confronto fra medie e mediane delle due serie non dava indicazioni concordanti tale indicazione è stata omessa.

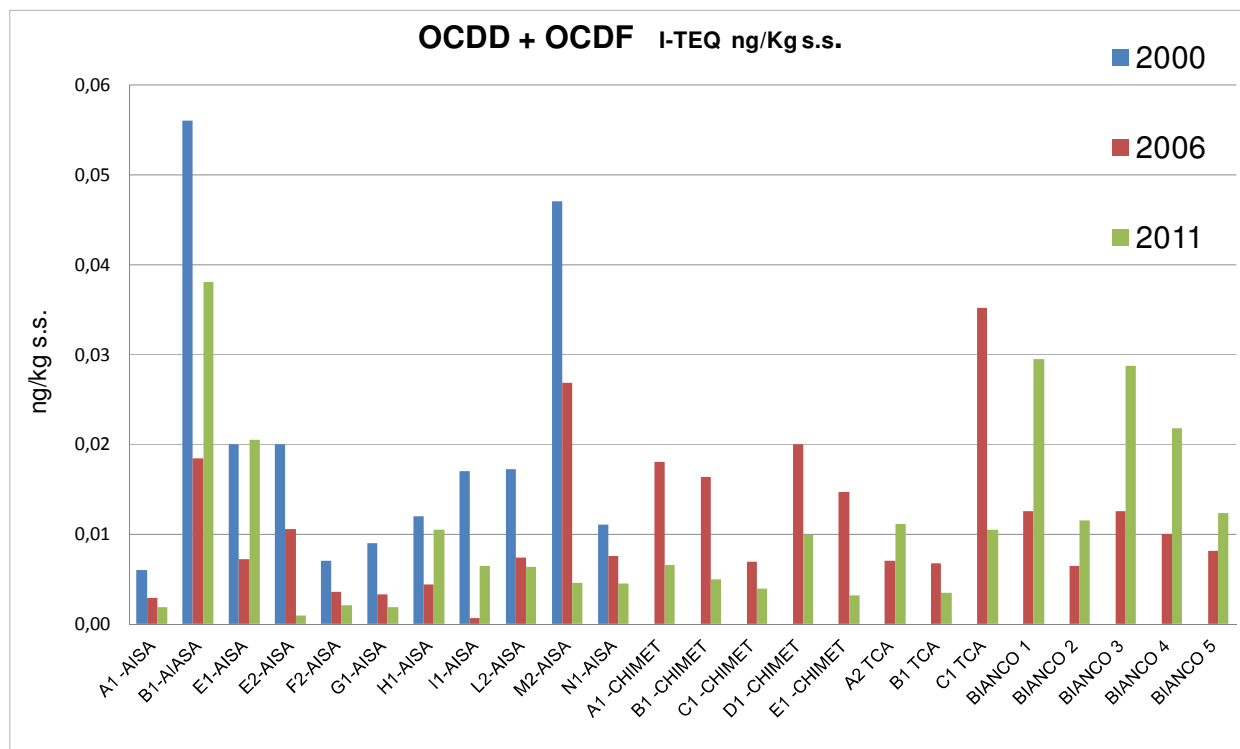


Figura 40: sommatoria dei congeneri OCDD e OCDF (ng/Kg s.s. – passante a 2 mm) riscontrati nei campioni di terreno analizzati nelle tre campagne di prelievo.

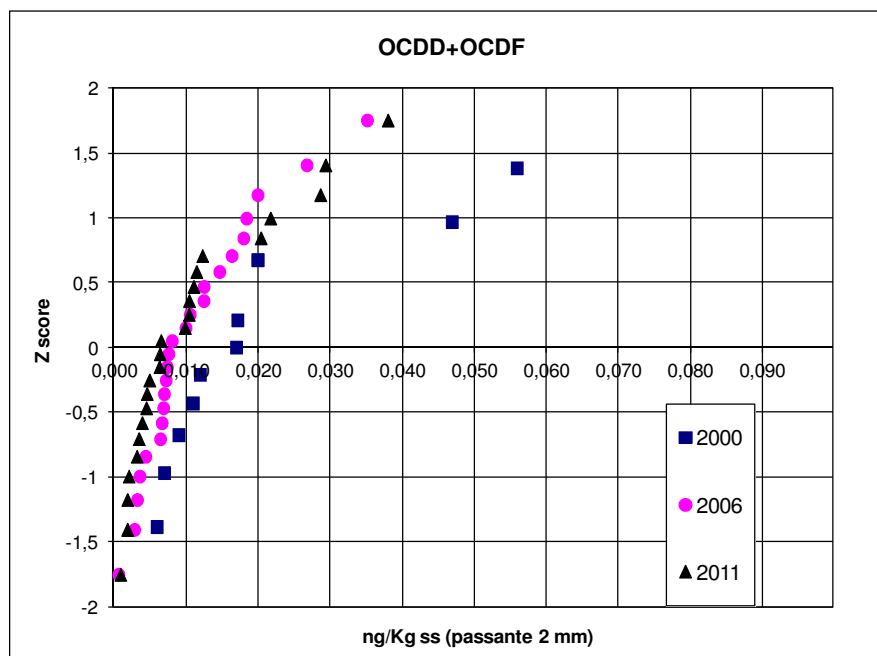


Figura 41: Plot normal-quantile dei tenori di OCDD+OCDF nelle tre campagne.

campioni	serie confrontate	Test confronto dati appaiati			Test confronto Bianchi - Controlli			
		significatività differenze	Test Bland - Altman		2006		2011	
		test applicato	Superamento limiti		Diff. signif.	test applicato	Diff signif	test applicato
	2000 - 2011	SI ↓	test dei segni	ND				
AISA	2000 - 2006	SI ↓	test dei segni	ND	NO	test WNW	SI*	test WMW
	2006 - 2011	SI	test dei segni	ND				
CHIMET	2006 - 2011	NO	test t	ND	NO	test t	SI*	test t
BIANCHI	2006 - 2011	SI ↑	test t	ND				

Tabella 35: Esiti dei test su dati appaiati (test t, test dei segni) e fra fondo e controlli (test T e test Wilcoxon-Mann-Witney). Il test di Bland Altman nel caso specifico non risulta applicabile. Il confronto fra bianchi e controlli per le campagne 2011 ha evidenziato differenze significative ma con valori più alti nella serie dei BIANCHI rispetto alle serie AISA e CHIMET (vedi testo).

AISA.

Relativamente alla serie dei campioni di AISA dal confronto fra dati appaiati, delle tre campagne si osservano differenze tutte significative, con un decremento passando dalla campagna 2000 alla 2006 mentre fra le campagne 2006 e 2011 le differenze hanno direzione meno certa (media e mediana variano in opposte direzioni). Un analogo trend di diminuzione si osserva dal confronto fra le serie 2000 e 2011. Quanto sopra è ben evidenziato dalla lettura dell'istogramma (figura 40), dove i primi 11 campioni sulla sinistra costituiscono la serie AISA.

Le medie delle tre serie passando dal 2000 al 2011 evidenziano rispettivamente i seguenti tenori: 0.020, 0.008 e 0.009 ng/Kg s.s. I-TEQ (dati espressi rispetto al passante a 2 mm).

Dal confronto fra bianchi e controlli nell'ambito di una stessa campagna di prelievi (campagne 2006 e 2011):

- per la serie 2006, i campioni di **controllo non differiscono significativamente dai bianchi**.
- per la campagna 2011, i controlli differiscono significativamente dai bianchi, ma con i valori più elevati osservati per quest'ultima serie (bianchi). Il risultato è da porre in relazione al fatto che per i bianchi si è evidenziato un incremento fra le campagne 2006 e 2011 (differenze significative al test dei dati appaiati) mentre un analogo incremento nello stesso periodo non è osservato per i campioni della serie AISA. Tutto ciò risulta evidente dall'esame dell'istogramma (figura 40).

In definitiva, riguardo i campioni delle serie AISA, i tenori in OCDD+OCDF risultano in diminuzione, in particolare nel periodo dal 2000 al 2006 e con tenori medi sostanzialmente invariati nel periodo compreso fra le due ultime campagne. I tenori medi osservati nei campioni di controllo risultano inferiori a quelli riscontrati dei bianchi, in particolare per la campagna 2011.

Non si rilevano in definitiva evidenze di accumulo

CHIMET

Dal confronto fra dati appaiati delle campagne 2006 e 2011 non si osservano differenze significative. Le medie delle serie 2006 - 2011 evidenziano rispettivamente i seguenti tenori: 0.015 e 0.006 ng/Kg s.s I-TEQ (dati espressi rispetto al passante a 2 mm).

Confrontando bianchi e controlli di una stessa campagna le differenze sono risultate non

significative relativamente alle serie 2006 e significative relativamente alla serie 2011 ma, come osservato per la serie AISA, i valori più alti si hanno nella serie dei BIANCHI.

In conclusione, relativamente ai campioni delle serie CHIMET per i tenori in OCDD+OCDF, non risultano variazioni significative fra i dati delle due campagne e la concentrazione media dei campioni di controllo 2011 risulta inferiore a quella osservata nei bianchi.

Non si rilevano in definitiva evidenze di accumulo

TCA

Le medie delle due serie 2006 al 2011 evidenziano rispettivamente i seguenti tenori: 0.016 e 0.008 I-TEQ ng/Kg ss (dati espressi rispetto al passante a 2 mm).

Confrontando bianchi e controlli di una stessa campagna per la serie 2011, in analogia a quanto osservato per le serie AISA e CHIMET, i valori più alti appartengono alla serie dei bianchi.

Quindi relativamente ai campioni delle serie TCA per i tenori in OCDD+OCDF la concentrazione media nei campioni di controllo 2011 risulta inferiore a quella osservata nei bianchi.

Non si rilevano in definitiva evidenze di accumulo

La due figure seguenti (figure 42 e 43) riportano rispettivamente i tenori in OCDD+OCDF e in PCDD+PCDF osservati nella campagna 2011.

L'analisi variografica **non evidenzia continuità spaziale** dei dati, e pertanto i parametri sono rappresentati con simboli per classi di concentrazioni in corrispondenza dei punti di campionamento.

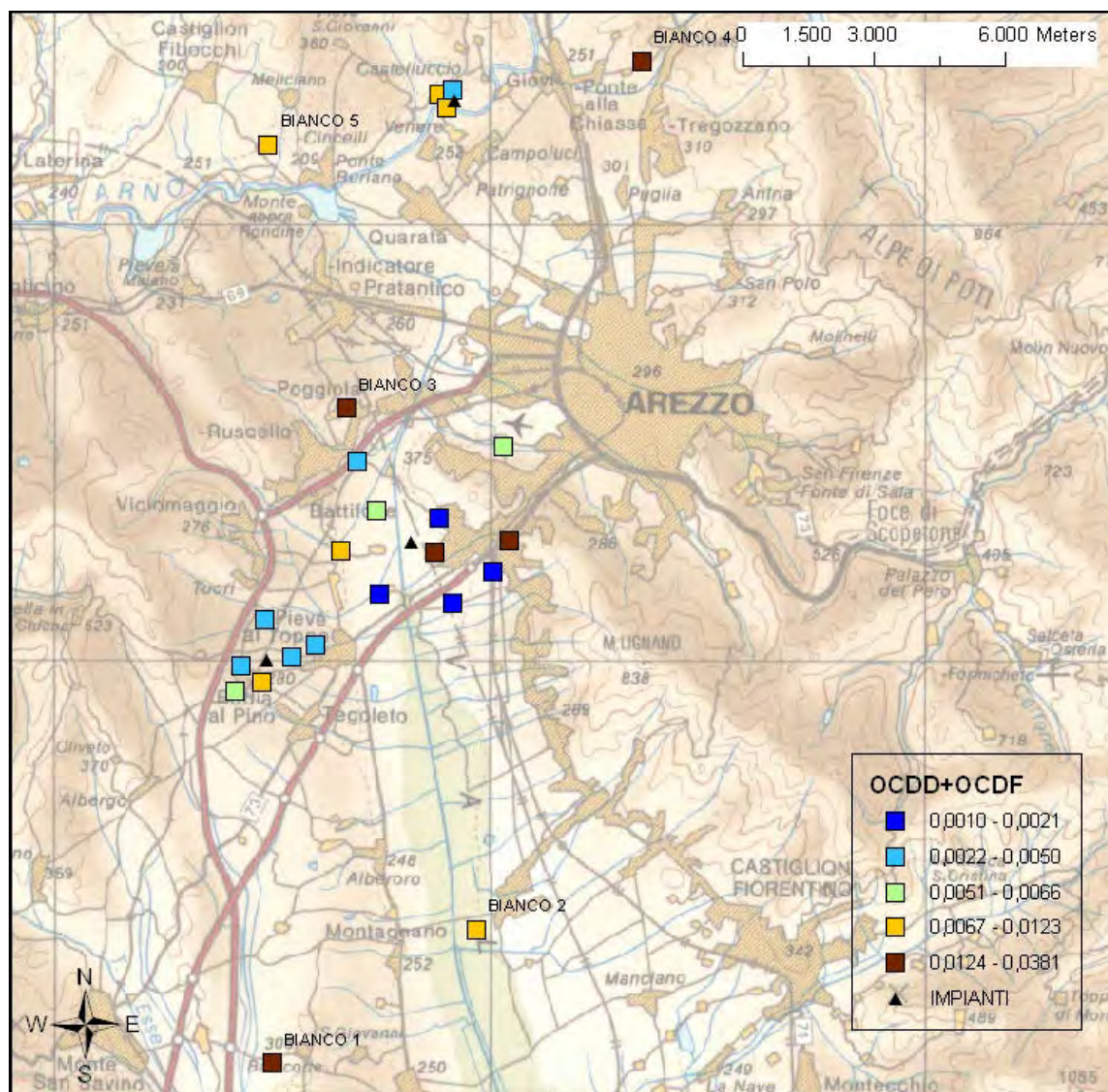


Figura 42: Tenori di OCDD+OCDF osservati nei campioni di terreno prelevati nella campagna 2011. I dati sono espressi in I-TEQ ng/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 mm.

Per le ragioni già spiegate, i valori riportati in figura 43 sono da considerare ai soli fini di verifica puntuale del rispetto dei limiti di normativa (rispettata ampiamente, vedi di seguito) presso ciascuna stazione ma non per una valutazione d'insieme della distribuzione del parametro nell'area d'indagine sottolineando che a tal fine si ritiene maggiormente significativa la mappa precedente (figura 42).

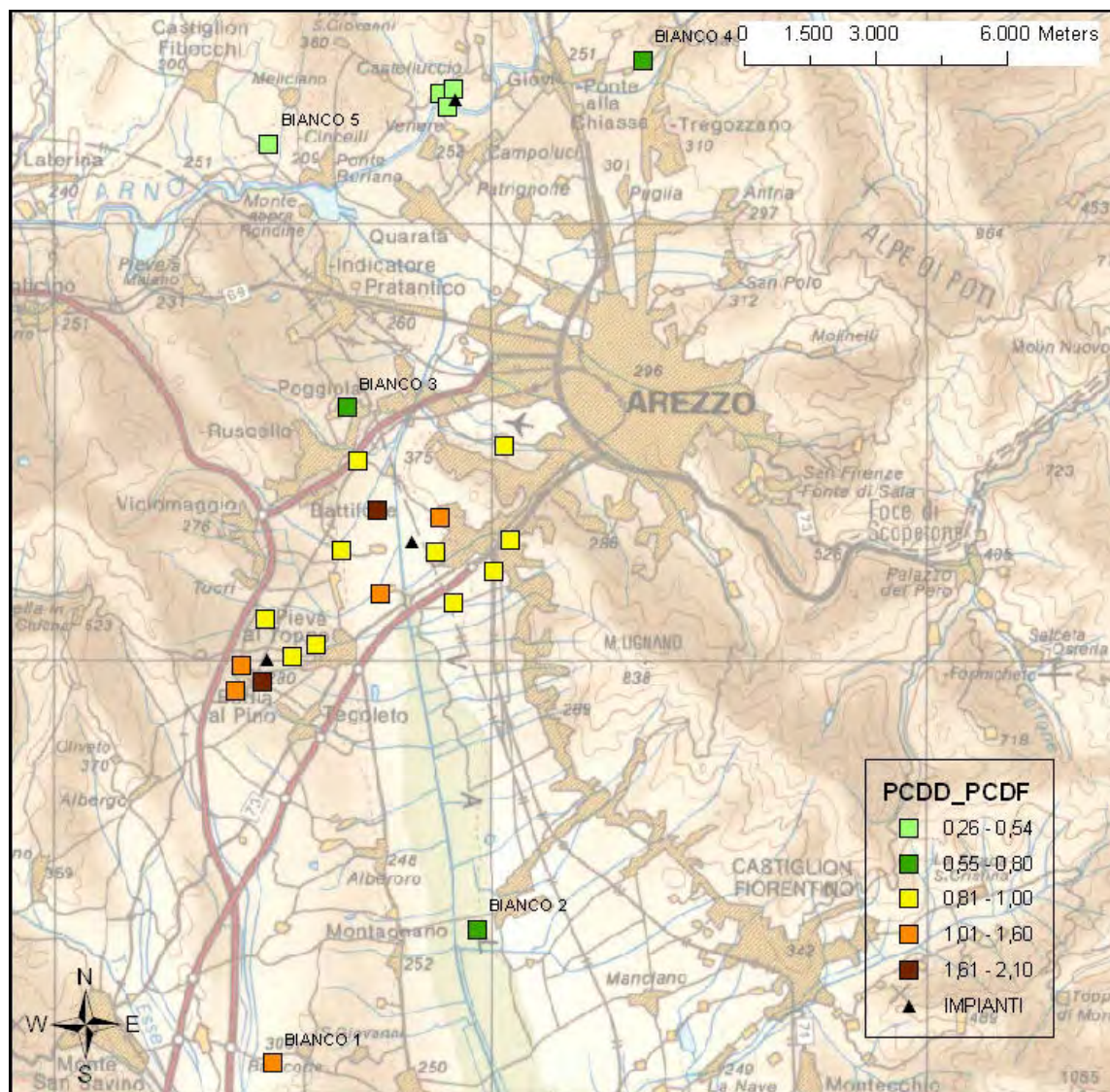


Figura 43: Tenori di PCDD+PCDF osservati nei campioni di terreno prelevati nella campagna 2011. I dati sono espressi in I-TEQ ng/kg s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm e con criterio medium bound.

Per il confronto con i limiti normativi, si evidenzia (figura 43) che, in ogni postazione, i tenori relativi all'ultima campagna del 2011, espressi con criterio medium bound, sono di gran lunga inferiori al limite di CSC per uso residenziale pari a 10 ng/Kg s.s. I-TEQ. ed i valori medi delle postazioni per AISA, CHIMET, TCA e BIANCHI sono rispettivamente 1,11, 1,46, 0,52 e 0,73 ng/kgs.s. I-TEQ.

La figura seguente (figura 44) mostra, relativamente alla campagna di monitoraggio 2011, il dettaglio dei tenori osservati in ciascun campione sia di PCDD+PCDF che dei PCB Dioxin-like, entrambi espressi in ng/kg s.s. I-TEQ. Si osserva che, anche aggiungendo il contributo di questi ultimi, le concentrazioni risultano per tutti campioni inferiori ai limiti di normativa.

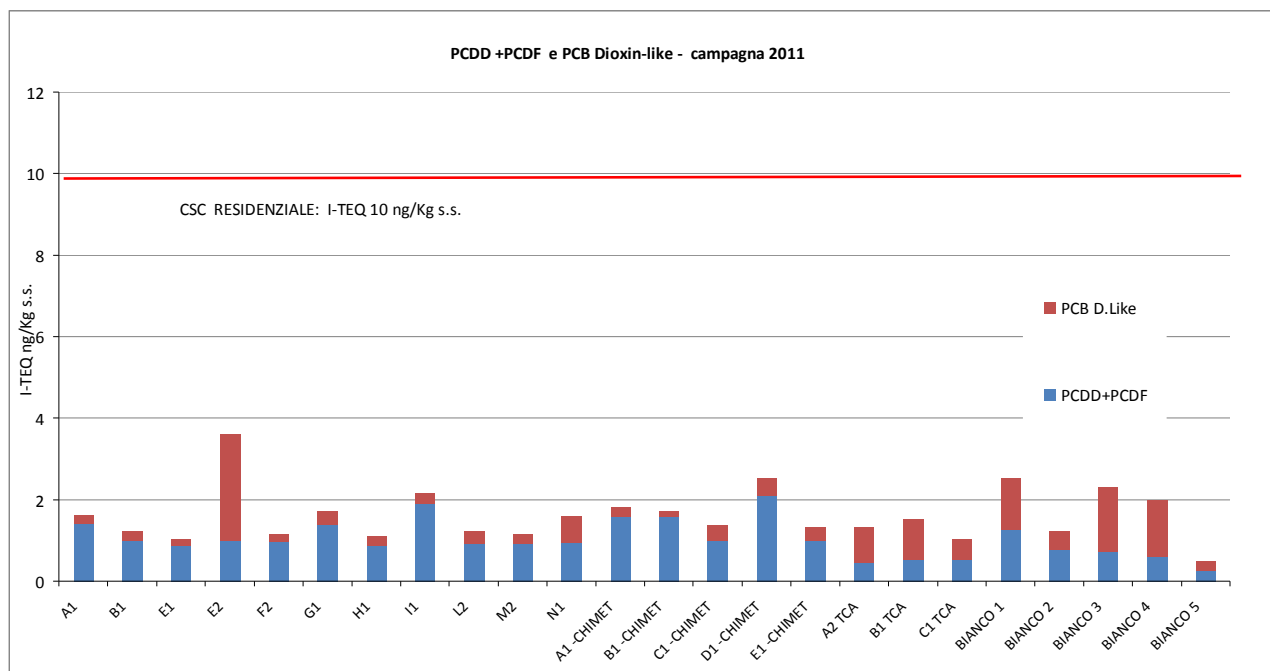


Figura 44: PCDD+PCDF e PCB Dioxin-like relativi alla campagna di prelievi 2011 (I-TEQ ng/Kg s.s. – passante a 2 cm).

SINTESI PCDD-PCDF

Tutti i valori, in tutte le campagne ed in tutte le postazioni di campionamento sono ampiamente inferiori ai limiti normativi (CSC per uso residenziale pari a 10 ng/Kg s.s. I-TEQ).

Le concentrazioni medie di PCDD+PCDF relativi all'ultima campagna del 2011, espressi con criterio medium bound, sono per AISA, CHIMET, TCA e BIANCHI rispettivamente 1,11; 1,46; 0,52 e 0,73 ng/kg s.s. I-TEQ. Le stesse considerazioni valgono che si considera anche il contributo dei PCB-dl.

Al fini di un confronto fra i livelli di diossine furani osservati nelle tre campagne, l'analisi statistica è stata condotta sul parametro OCDD+OCDF (sommatoria dei congeneri octaclorodibenzodiossina e octaclorodibenzofurano) in sostituzione del parametro "sommatoria complessiva di tutti i congeneri". Per le motivazioni già spiegate (la maggioranza dei congeneri risulta avere concentrazione inferiore al limite di quantificazione), si considerano le valutazioni circa i trend e differenze fra campioni di controllo e bianchi, relative a questi due congeneri, estrapolabili e quindi valide anche per il parametro sommatoria complessiva di tutti i congeneri (PCDD+PCDF).

Dal confronto fra dati appaiati si sono evidenziate variazioni, tutte statisticamente significative, ad eccezione che per la serie CHIMET.

Per il parametro (OCDD+OCDF) non risulta applicabile la verifica del rispetto dei limiti di accordo di Bland Altman e, tuttavia, dall'esame dei dati si possono fare le seguenti ulteriori considerazioni:

1. per le serie AISA 2000-2006 e 2000-2011 il confronto, sia fra medie che fra mediane, ha evidenziato valori più bassi nelle serie più recenti.
2. Per le serie dei BIANCHI, all'opposto, dal confronto fra serie 2006 2011 i valori più bassi sono quelli della serie meno recente.

3. Relativamente alle serie TCA non si possono fare analoghe valutazioni in quanto il confronto fra medie e mediane da indicazioni fra loro discordanti³⁸.
4. Considerando che dal confronto fra i bianchi e i controlli relativamente alle ultime due campagne risultano differenze non significative nel 2006 e significative per il 2011, ma con tenori medi nella serie dei BIANCHI superiori a quelli osservati nei controlli, si può concludere che negli areali monitorati interessati dalle ricadute dei tre impianti, non si hanno evidenze di accumulo né di differenze rispetto al fondo di riferimento per il parametro "sommatoria OCDD+OCDF".

5.2.2.3 - Policlorobifenili (PCB)

I Policlorobifenili (PCB) sono stati determinati in tutte le tre campagne di prelievo e, limitatamente al 2000, solo nei campioni di controllo della serie AISA. La tabella seguente (tabella 36) sintetizza i risultati delle analisi condotte nell'ambito delle tre campagne di prelievo. I dati sono espressi in µg/Kg s.s. rispetto al passante a 2 mm. Relativamente alla campagna 2011, l'ultima colonna riporta i tenori espressi rispetto al passante a 2 cm, ai fini di un confronto con i limiti di legge.

Il set dei congeneri analizzati, come già spiegato, non è rimasto il medesimo nelle tre campagne. Si riportano quindi sia i PCB Totali, che rappresentano la sommatoria medium-bound dell'intero set di congeneri analizzato in ciascuna campagna, sia i PCB congeneri comuni, che rappresentano la sommatoria dei soli congeneri analizzati in tutte le tre campagne. Molti congeneri, in particolare del gruppo dei dioxin-like, sono risultati non quantificabili in ragione delle basse concentrazioni presenti nei campioni. Per il dettaglio delle analisi dei singoli congeneri determinati in ciascun campione si rimanda alla tabella B in allegato 2.

La normativa prevede, per i PCB nei suoli a uso residenziale, un limite in di 60 µg/kg s.s. per la sommatoria di tutti i congeneri presenti e nessun limite specifico per ciascun singolo congenere. Tutti i campioni si attestano su valori significativamente più bassi.

Al fine di condurre un confronto statistico fra dati omogenei è stato considerato il dato di sommatoria, medium-bound, dei soli congeneri dosati in tutte e tre le campagne (set ridotto). La valutazioni di confronto fra dati delle varie campagne di seguito riportate sono quindi tutte riferite al set ridotto.

³⁸ Ciò in ragione del valore assoluto piccolo delle differenze e del basso numero dei campioni costituenti le due serie.

CAMPIONI	PCB (CONGENERI COMUNI) - [µg/kg]			PCB TOTALI - [µg/kg]			
	passante 2 mm			passante 2 mm			passante 2 cm
	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2011
A1	0,56	3,03	2,74	0,85	4,61	3,66	3,37
B1	1,54	3,93	3,07	2,20	6,43	4,11	3,78
E1	0,98	2,45	2,22	1,27	3,74	2,96	2,24
E2	0,95	3,90	3,90	1,41	6,20	5,58	5,21
F2	0,42	2,54	2,36	0,61	3,72	3,16	2,82
G1	0,36	2,38	3,52	0,48	3,48	4,64	4,23
H1	0,43	2,67	3,14	0,58	4,80	4,19	3,8
I1	0,48	3,81	4,02	0,63	5,55	5,37	4,97
L2	1,25	0,87	4,53	1,65	2,62	6,03	5,36
M2	0,39	0,84	2,21	0,83	1,13	2,93	2,59
N1	0,75	0,74	5,12	0,83	0,95	6,81	6,45
media	0,74	2,47	3,35	1,03	3,93	4,49	4,07
mediana	0,56	2,54	3,14	0,83	3,74	4,19	3,80
deviaz. Standard	0,40	1,21	0,97	0,54	1,84	1,31	1,31
deviaz. Standard%	53,57	48,83	28,95	52,20	46,90	29,20	32,20
asimmetria	0,98	-0,34	0,48	1,15	-0,36	0,41	0,32
curtosi	-0,04	-1,17	-0,72	0,67	-0,72	-0,97	-0,71
errore standard	0,12	0,36	0,29	0,16	0,56	0,40	0,40
A1		0,83	2,60		1,46	3,41	2,8
B1		0,41	2,23		0,7	3,01	2,6
C1		0,39	4,68		0,71	6,24	4,1
D1		0,57	4,83		0,72	6,43	4,8
E1		0,49	3,13		0,57	4,12	3
media		0,54	3,49		0,83	4,64	3,46
mediana		0,49	3,13		0,71	4,12	3,00
deviaz. Standard		0,18	1,20		0,36	1,60	0,95
deviaz. Standard%		32,91	34,31		42,83	34,39	27,39
asimmetria		1,41	0,31		2,06	0,35	0,81
curtosi		1,84	-2,88		4,48	-2,96	-1,53
errore standard		0,08	0,54		0,16	0,71	0,42
A2 TCA		0,96	1,98		1,2	2,60	2
B1 TCA		0,33	1,16		0,51	1,61	1,4
C1 TCA		0,43	1,19		0,61	1,60	1,6
media		0,57	1,44		0,77	1,94	1,67
mediana		0,43	1,19		0,61	1,61	1,60
deviaz. Standard		0,34	0,47		0,37	0,57	0,31
deviaz. Standard%		59,11	32,46		48,22	29,62	18,33
asimmetria		1,54	1,73		1,59	1,73	0,94
curtosi		ND	ND		ND	ND	ND
errore standard		0,20	0,27		0,22	0,33	0,18
bianco 1		0,34	1,30		0,38	1,70	1,5
bianco 2		0,47	1,10		0,54	1,51	1,3
bianco 3		0,38	3,71		0,49	4,32	4,2
bianco 4		0,15	1,11		0,18	1,51	1,4
bianco 5		0,08	1,07		0,10	1,44	0,62
media		0,28	1,66		0,34	2,10	1,80
mediana		0,34	1,11		0,38	1,51	1,40
deviaz. Standard		0,16	1,15		0,19	1,25	1,38
deviaz. Standard%		56,79	69,22		56,77	59,43	76,67
asimmetria		-0,30	2,20		-0,33	2,20	1,87
curtosi		-2,13	4,87		-2,44	4,87	3,96
errore standard		0,07	0,51		0,09	0,56	0,62
CSC RESIDENZIALE							60
CSC INDUSTRIALE							5000

Tabella 36: PCB totali e PCB-Dioxin-like misurati nelle tre campagne d'indagine. I valori sono espressi con criterio medium-bound rispetto al passante a 2 mm. Relativamente alla campagna 2011. In ultima colonna a destra, sono riportati i dati espressi rispetto al passante a 2 cm, valori da confrontare con il limite di legge. Evidenziato In giallo il potenziali outlier.

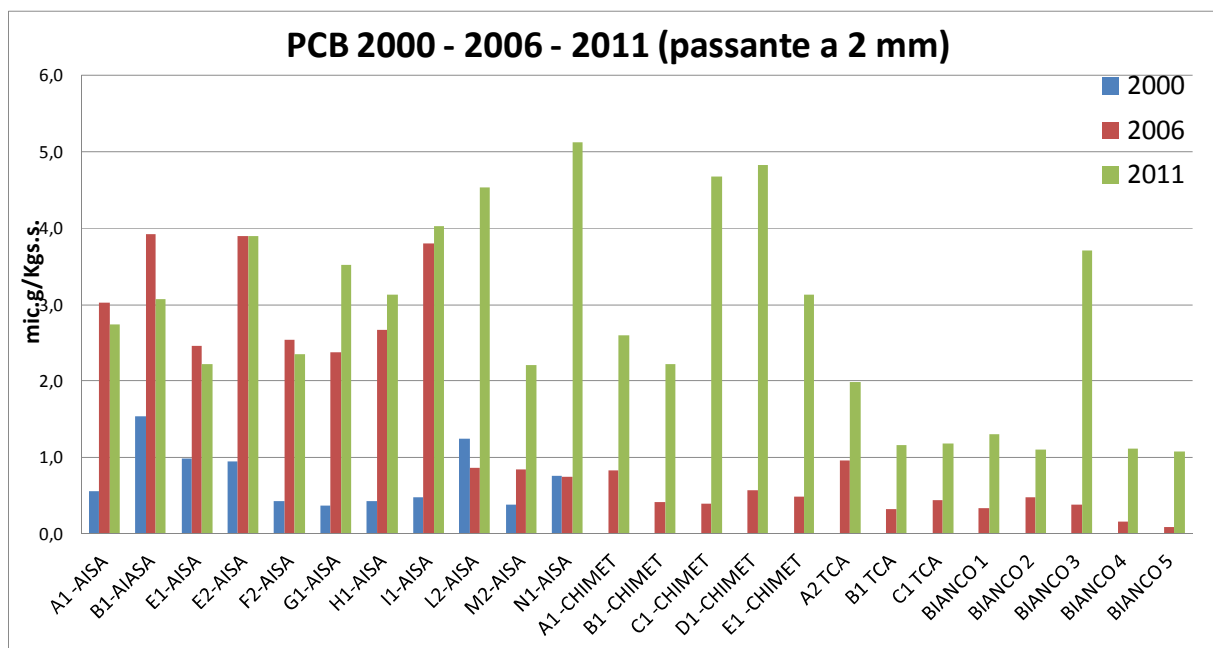


Figura 45: PCB totali nei campioni prelevati nelle tre campagne 2000, 2006 e 2011 – valori riferiti alla sommatoria del set ridotto e al passante a 2 mm (vedi testo).

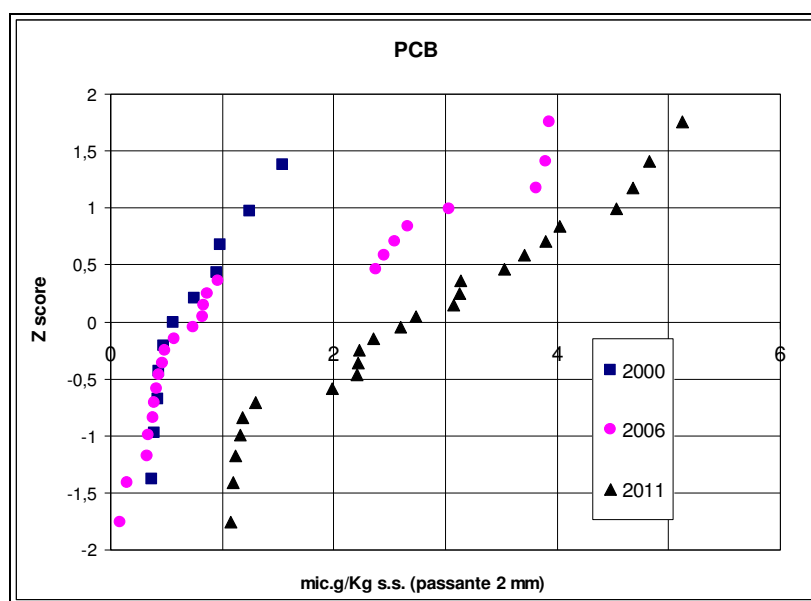


Figura 46: Plot normal quantile dei tenori di PCB (set ridotto) nelle tre campagne riferiti al passante 2 mm

Relativamente alla presenza di dati anomali e ai modelli distribuzione dei dati si osserva quanto segue.

Campagna 2000: per la serie dei dati AISA 2000 non risulta nessun potenziale outliers e la distribuzione dei dati è normale.

Campagna 2006: considerando la serie complessiva, dei dati non si osserva nessun potenziale

outlier e la distribuzione è log-normale. Anche considerando separatamente i dati ciascuna serie, non si osserva nessun potenziale outlier e le distribuzioni risultano tutte normali.

Campagna 2011: non si individuano potenziali outliers, relativamente alla serie complessiva e la distribuzione dei dati risulta normale. Per le singole serie considerate separatamente risulta un potenziale outlier il campione BIANCO3. Le serie AISA e CHIMET risultano normali e log-normale quella dei BIANCHI. In mancanza di elementi oggettivi, che possano far ipotizzare criticità nelle postazioni di prelievo, i potenziali outlier non vengono scartati

Nelle tabella (tabella 37) si sintetizzano gli esiti dei test statistici di analisi e confronto fra le serie di dati nelle tre campagne di monitoraggio.

campioni	serie confrontate	Test confronto dati appaiati			Test confronto Bianchi - Controlli			
		significatività differenze		Test Bland - Altman	2006		2011	
			test applicato	Superamento limiti	Diff. signif.	test applicato	Diff signif	test applicato
AISA	2000 - 2011	SI	test t	NO				
	2000 - 2006	SI	test t	NO	SI	test t	SI	test WMW
	2006 - 2011	NO	test dei segni	NO				
CHIMET	2006 - 2011	SI	test t	NO	NO	test t	SI	test WMW
BIANCHI	2006 - 2011	ND	test dei segni	NO				

Tabella 37: Esiti dei test su dati appaiati (test t, test dei segni) e fra fondo e controlli (test t e test Wilcoxon-Mann-Witney).

BIANCHI.

Per la serie dei bianchi fra le campagne 2006 e 2011, sono stati osservati incrementi dei PCB da 0.28 µg/Kg s.s. nel 2006 a 1.66 µg/Kg s.s. nel 2011 (dati relativi a set ridotto rispetto al passante a 2 mm). La significatività di queste differenze non risulta, tuttavia, accertabile sul piano statistico³⁹.

AISA

Dal confronto fra dati appaiati, si osserva un incremento dei PCB in tutte le postazioni di prelievo passando dalla campagna 2000 a quella del 2006. Con la successiva campagna del 2011 sono state quindi osservate sia diminuzioni che aumenti in postazioni differenti con valori medi complessivi sostanzialmente stabili rispetto al 2006. Quanto descritto è ben evidenziato nell'istogramma di figura 45, dove i primi 11 campioni sulla sinistra costituiscono la serie AISA. Le medie osservate per il 2000, 2006 e 2011 sono rispettivamente: 0.74; 2.47 e 3.35 µg/Kg s.s. (dati relativi a set ridotto rispetto al passante a 2 mm). Le differenze risultano significative al test t sui dati appaiati relativamente ai confronti fra le serie 2000-2006 e 2000-2011 ma non per il confronto fra le serie 2006-2011. Per tutti i confronti, le differenze, tuttavia, risultano comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman.

Dal confronto fra bianchi e controlli nell'ambito di una stessa campagna di prelievi (campagne 2006 e 2011) i campioni della serie AISA sono risultati differire significativamente dai bianchi per entrambe le serie.

Per i campioni delle serie AISA, quindi, è stato osservato un aumento dei PCB fra le

³⁹ Ciò in ragione della distribuzione della serie delle differenze, che, risultando di tipo non normale, non consente l'applicazione del test t per la verifica di significatività. Il test applicabile qui (test dei segni) a un livello di significatività α del 5%, anche in ragione dell'esiguo numero di campioni, non consente in questo caso valutazioni conclusive.

campagne 2000 e 2006 e valori sostanzialmente più stabili nel periodo 2006 - 2011. Le medie delle serie AISA risultano sempre superiori e statisticamente significative a quelle riscontrate nelle serie dei BIANCHI per le corrispondenti campagne.

CHIMET

Relativamente ai campioni della serie CHIMET, dal confronto fra dati appaiati delle campagne 2006 e 2011 si osserva un incremento dei PCB statisticamente significativo (test t), ma con differenze, comunque, comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman. Le medie delle serie 2006 e 2011 sono rispettivamente di 0.54 e 3.49 µg/Kg s.s. (dati relativi a set ridotto rispetto al passante a 2 mm).

Dal confronto tra dati dei bianchi e dei controlli nell'ambito di una stessa campagna di prelievi (campagne 2006 e 2011) i campioni CHIMET sono risultati differire significativamente dai bianchi solo relativamente alla campagna 2011. I tenori riscontrati per la serie CHIMET nel 2011 sono di pari livello di quelli osservati per la serie AISA.

Si rileva in definitiva fra le campagne 2006 e 2011 un aumento dei PCB con tenori medi che passano da 0.54 µg/Kg s.s. nel 2006 a 3.49 µg/Kg ss nel 2011, attestandosi, quindi, su livelli analoghi a quelli rilevati nelle serie AISA sia nel 2006 che nel 2011.

TCA

Per i campioni della serie TCA il confronto fra dati appaiati delle due serie disponibili, relative alle campagne 2006 e 2011, indica un incremento dei PCB fra il 2006 e il 2011 con valori medi rispettivamente di: 0.57 e 1.44 µg/Kg s.s (dati relativi a set ridotto rispetto al passante a 2 mm). I livelli osservati e la relativa variazione sono dello stesso ordine di quelli osservati nei BIANCHI.

In sintesi, non si rilevano evidenze conclusive di accumulo

L'analisi variografica condotta per i dati della campagna 2011 (dati espressi rispetto al passante a 2 cm) non ha evidenziato continuità spaziale fra i dati, e pertanto la distribuzione dei PCB viene rappresentata unicamente mediante simboli per classi di concentrazioni in corrispondenza dei punti di campionamento (figura 47).

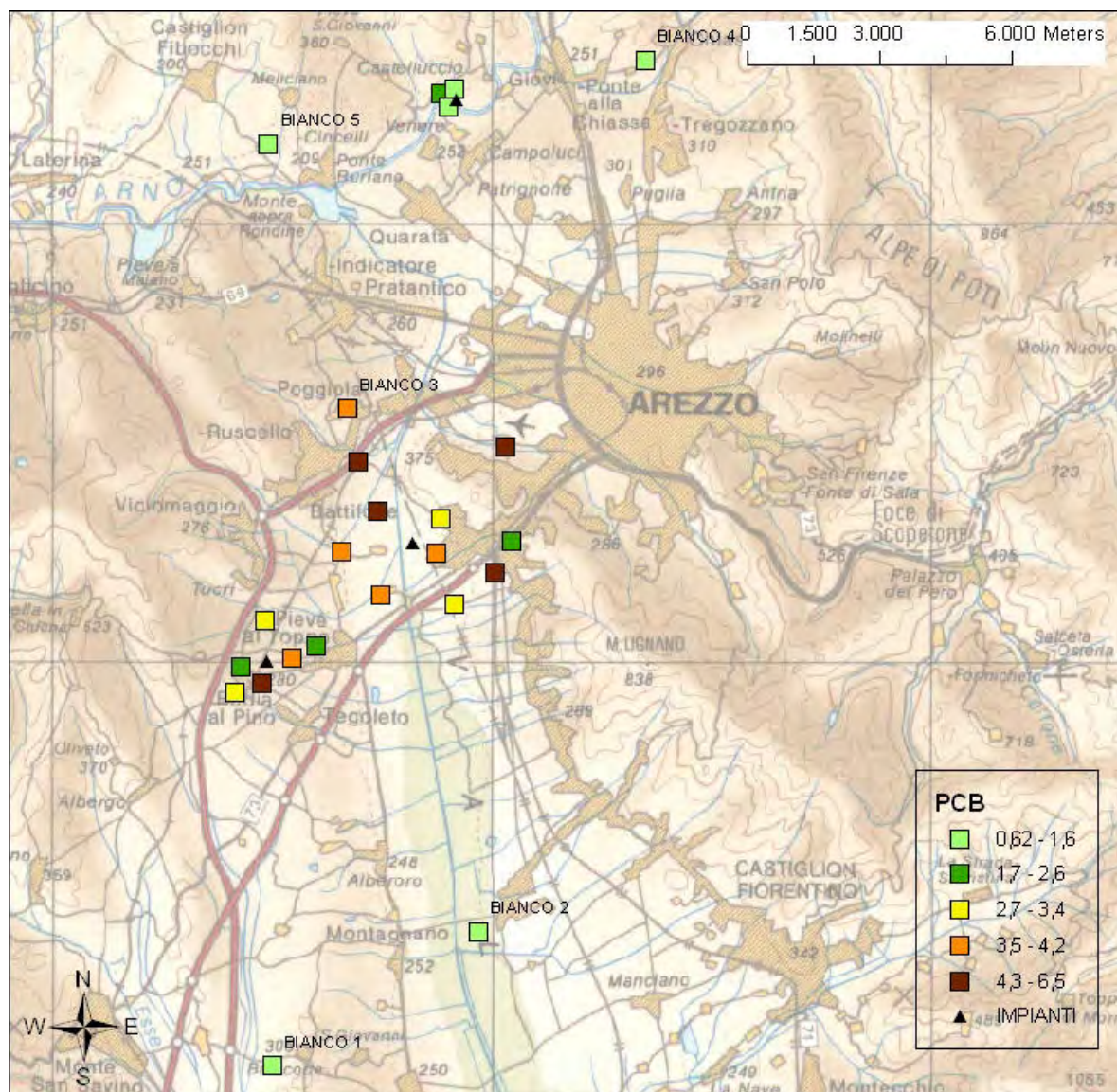


Figura 47: Distribuzione PCB totali nel 2011 (sommatoria medium-bound). Dati espressi in $\mu\text{g/Kg}$ s.s. rispetto al passante al setaccio 2 cm.

Ancorché i tenori in PCB riscontrati nei suoli monitorati sono da considerare in valore assoluto bassi in relazione ai limiti di legge ($60 \mu\text{g/Kg}$ s.s.), in considerazione della presenza di differenze significative fra BIANCHI di riferimento e campioni di controllo, sia nel 2006 che nel 2011, si è ritenuto utile condurre ulteriori approfondimenti sui dati, estendendo l'analisi variografica anche ai dati della campagna 2006.

L'analisi del variogramma della **serie 2006** (dati espressi rispetto al passante a 2 mm) rappresentato in figura (figura 48), evidenzia, diversamente da quanto osservato per la serie 2011, la presenza di una buona continuità spaziale, entro un range di circa 5 Km. La correlazione spaziale fra i dati è confermata dai risultati della cross-validation. E' possibile, pertanto, rappresentare la distribuzione spaziale dei PCB 2006 mediante curve di isoconcentrazione, oltre che con simboli per classi di concentrazioni in corrispondenza dei punti di campionamento (figura 49).

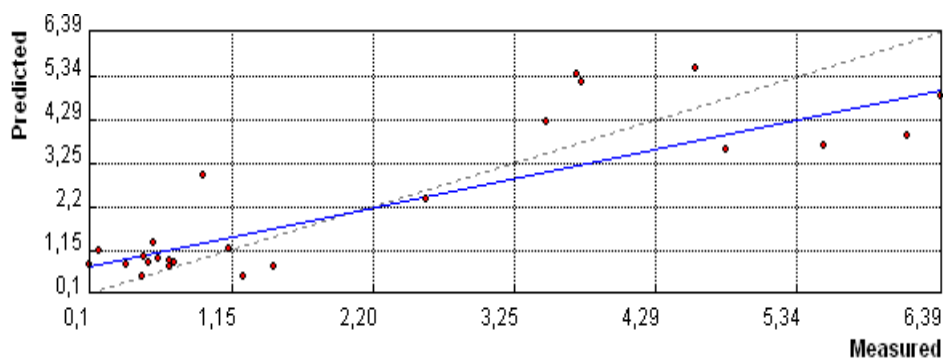
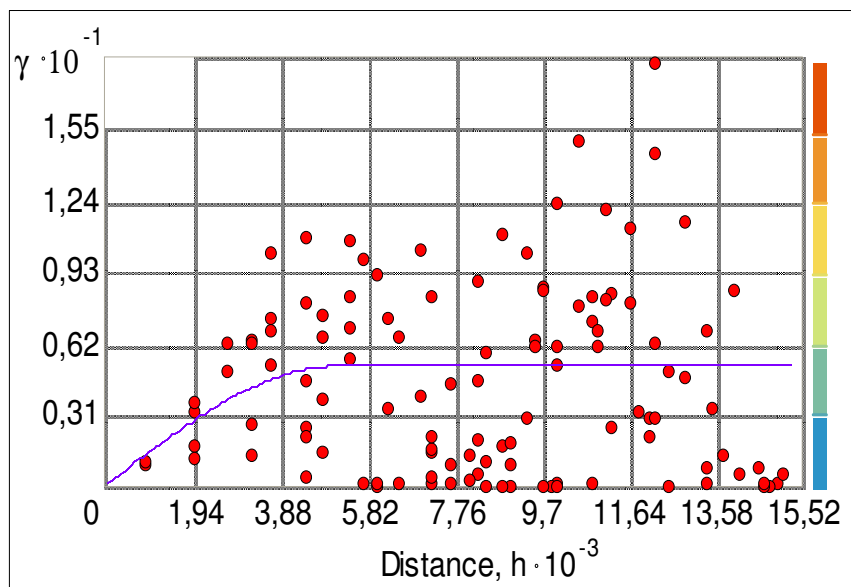


Figura 48: Variogramma e cross validation da kriging ordinario, relative ai valori del PCB . Dati campagna 2006 riferiti al passante a 2 mm.

Dalla distribuzione dei PCB (figura 49), serie 2006, si evidenzia come i tenori più elevati sono quelli osservati per i campioni della serie AISA, dove questi definiscono un areale attorno all'impianto con tenori di PCB più elevati. I valori massimi osservati sono comunque di poco superiori a 1/10 del valore di CSC per i suoli ad uso residenziale.

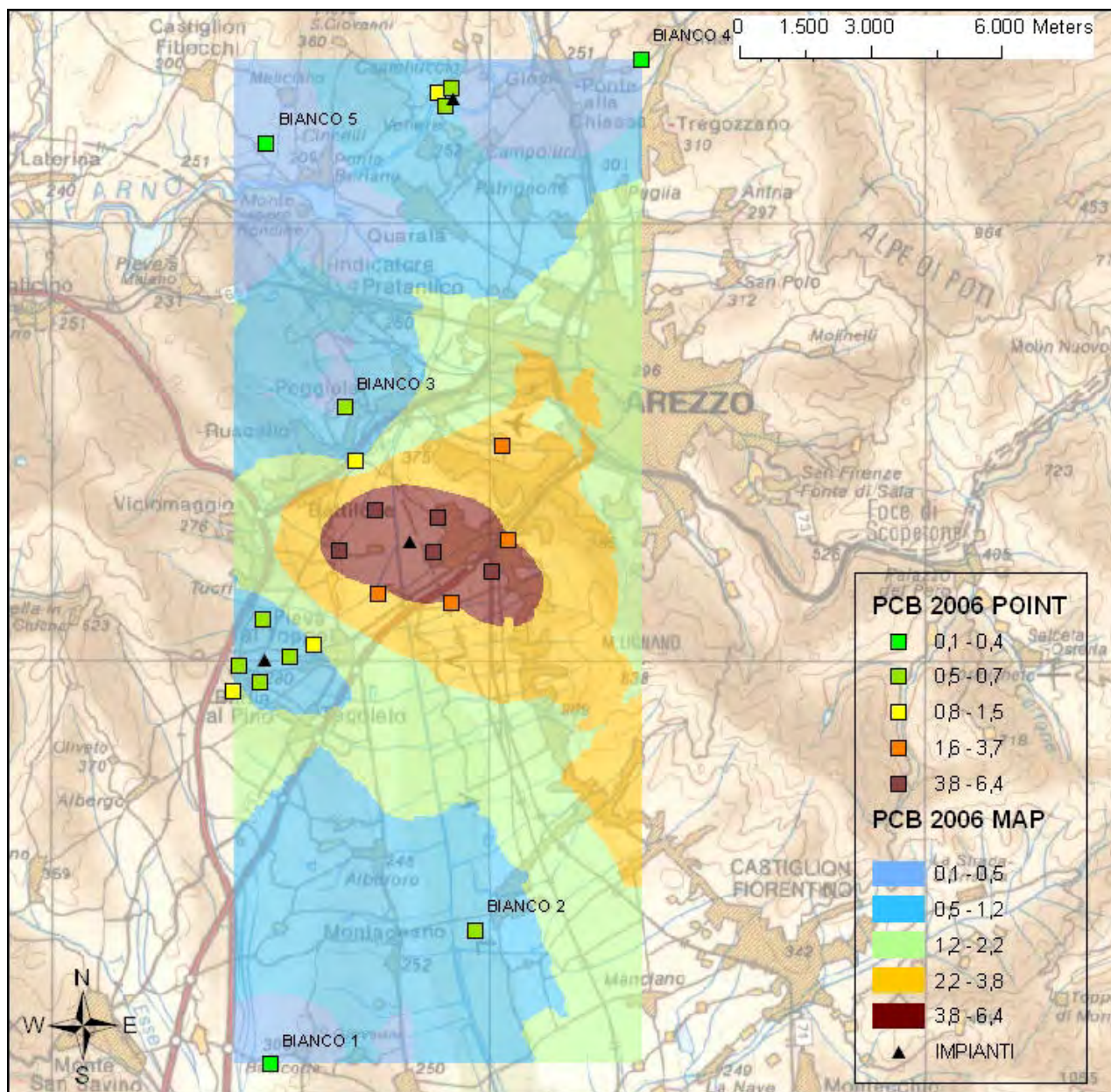


Fig 49: Distribuzione PCB totali nel 2006 (sommatoria medium-bound). Sono rappresentate sia le curve di isoconcentrazione che i valori puntuali osservati nei singoli campioni. I dati sono espressi in $\mu\text{g/Kg}$ s.s. rispetto al passante al setaccio 2 mm.

Sul set di dati costituito dai risultati delle analisi dei singoli congeneri dei PCB 2006 è stata effettuata un'analisi per Cluster⁴⁰ su variabili standardizzate secondo il metodo di Ward, per la minimizzazione degli scarti di varianza tra i gruppi. Il risultato viene rappresentato mediante un dendrogramma, dove le unità statistiche, nel nostro caso rappresentate da campioni o gruppi di campioni, risultano fra loro tanto più somiglianti quanto minore è l'altezza sull'asse delle y (distanza) a cui si posiziona il segmento che le unisce.

Il dendrogramma rappresentato nella figura (figura 50) è il risultato di detta analisi (serie 2006).

⁴⁰ Analisi condotta mediante il software freeware PAST.

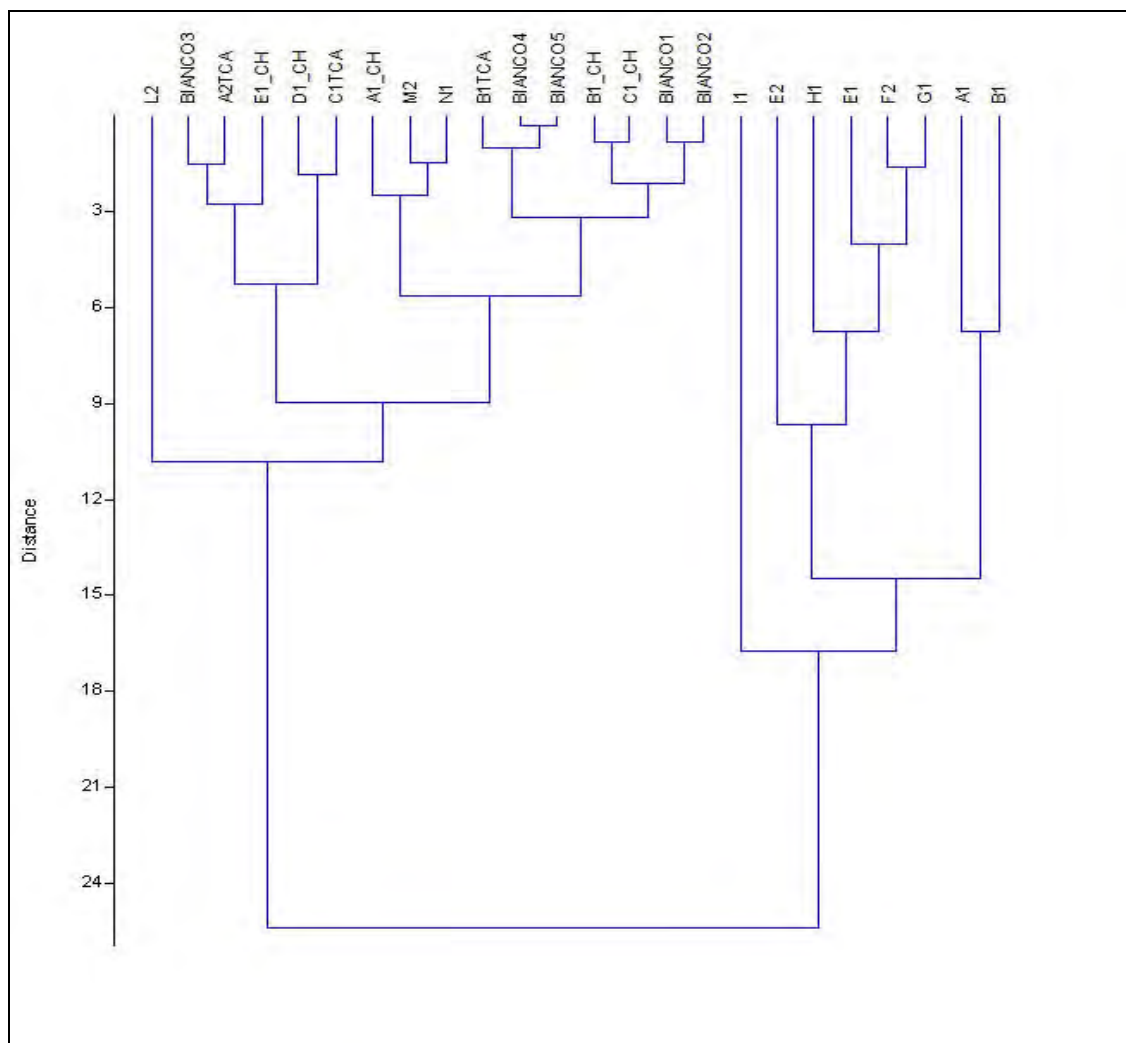


Fig 50: cluster analisi condotta sui dati relativi a congeneri PCB determinati su tutti i campioni nella campagna 2006 (vedi testo).

Si evidenziano due cluster principali: il primo sulla destra è costituito esclusivamente da campioni della serie AISA ad eccezione di L2, M2 e N1. Dall'esame della mappa delle postazioni di prelievo (Figure 3 e 4) è possibile osservare che queste tre postazioni sono quelle localizzate a distanza maggiore dall'impianto AISA. Tale risultato è consistente con l'ipotesi che il profilo di contaminazione da PCB rilevato nei campioni di suolo prelevati nell'area di AISA 2006 sia marcatamente determinato da una o più sorgenti di locali, fra le quali la principale è ragionevole ritenere possa essere proprio l'impianto di incenerimento di AISA. Con riferimento ad altre possibili sorgenti di contaminazione di tipo emissivo si osserva che l'area di massima ricaduta degli altri impianti maggiormente significativi presenti nell'area (Sicam, Cabro e Safimet) (figure 1 e 2) presentano un'estensione molto più ridotta e decentrata rispetto all'area a maggior contaminazione qui individuata.

Il secondo Cluster racchiude, senza un apparente ordine interno, i campioni delle altre tre serie (TCA, CHIMET e BIANCHI) dando quindi indicazione che il profilo composizionale dei congeneri presenti in questi campioni non possa essere correlato specificatamente alle emissioni di un impianto né ad una specifica localizzazione spaziale.

I risultati della stessa analisi condotta nella serie 2011 (passante a 2 mm) rappresentata nella

figura seguente (figura 51), evidenzia un diverso raggruppamento fra campioni, con un cluster centrale dove sono presenti tutti i campioni delle serie BIANCHI e TCA e due ulteriori cluster nei quali si distribuiscono campioni delle serie CHIMET e AISA, senza un apparente relazione con la collocazione spaziale dei campioni.

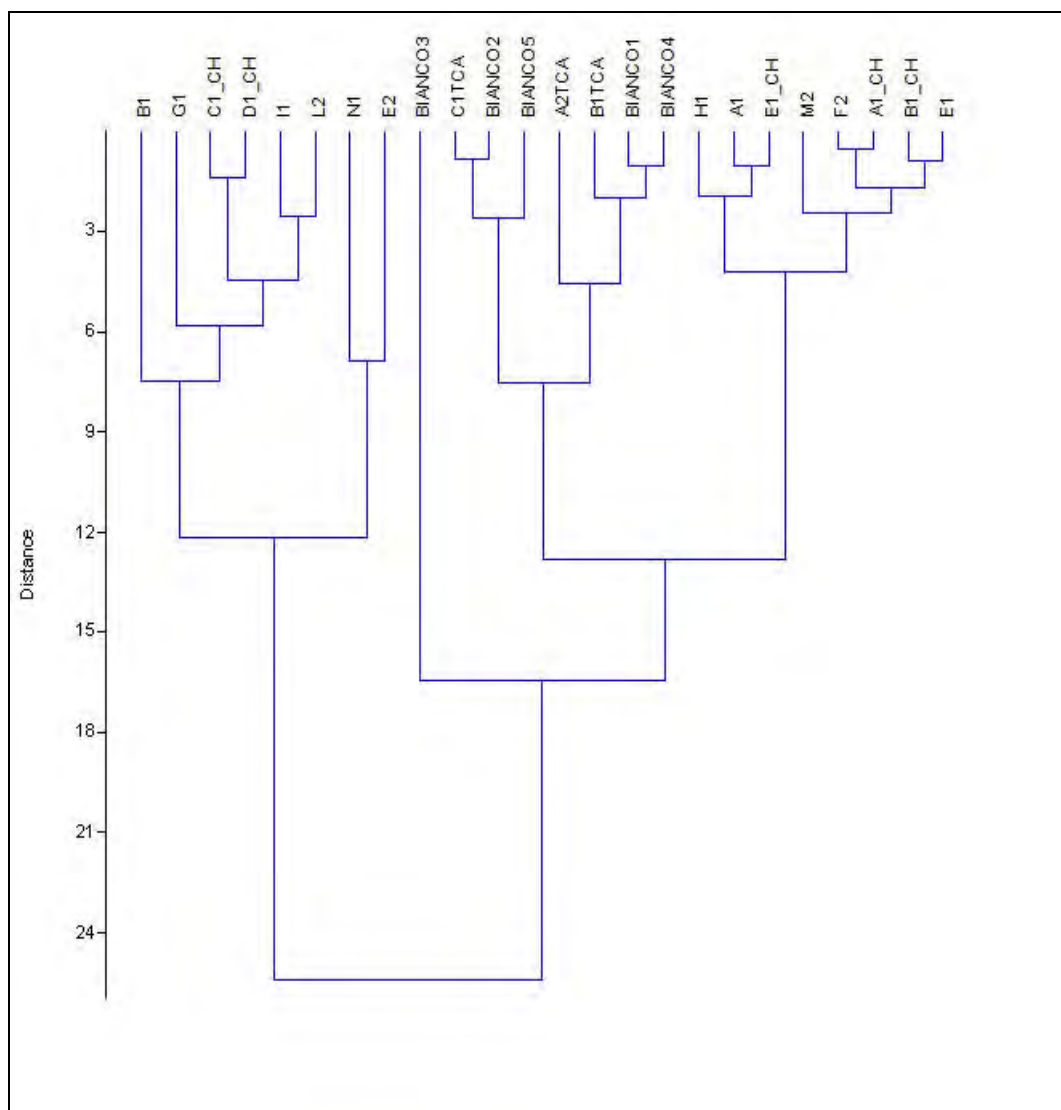


Fig 51: cluster analisi condotta sui dati relativi a congeneri PCB determinati su tutti i campioni nella campagna 2011 (vedi testo).

Si ipotizza la seguente spiegazione dei differenti risultati (avvalorata dall'analisi successiva): con la campagna 2011 è stato osservato un aumento significativo dei PCB totali nei campioni della serie CHIMET, con un tenore medio che da 0.54 µg/Kg s.s. del 2006 passa a 3.49 µg/Kg s.s. nel 2011. Con l'innalzamento dei tenori in PCB totali sono variate anche le abbondanze relative dei vari congeneri PCB presenti nei campioni, rendendo simili i profili di contaminazione dei campioni delle serie AISA e CHIMET.

Per l'approfondimento dell'analisi cluster, consideriamo in particolare i campioni prelevati nelle postazioni E1 (Aisa) e B1_CH (Chimet). Si osserva (figura 50 e 51) come questi risultano

appartenere a due distinti cluster nel 2006 e invece racchiusi in un unico cluster nel 2011.

CONGENERI PCB	E1 2006	B1_CH 2006	E1 2011	B1_CH 2011
2,2',4,4',5,5'-ESACLOBOBIFENILE (PCB-153) - µg/kg s.s.	0,440	0,12	0,22	0,26
2,2',4,5,5'-PENTACLOBOBIFENILE (PCB-101) - µg/kg s.s.	0,420	0,074	0,25	0,29
2,2',3,4,4',5'-ESACLOBOBIFENILE (PCB-138) - µg/kg s.s.	0,350	0,11	0,27	0,32
2,2',3,4',5,5',6-EPTACLOBOBIFENILE (PCB-187) - µg/kg s.s.	0,130	0,12	0,03	0,037
2,2',3,4',5',6-ESACLOBOBIFENILE (PCB 149) - µg/kg s.s.	0,350	0,094	0,098	0,12
2,2',3,5,5',6-ESACLOBOBIFENILE (PCB-151) - µg/kg s.s.	0,110	0,048	0,021	0,025
2,2',3,5',6-PENTACLOBOBIFENILE (PCB-95) - µg/kg s.s.	0,370	0,035	0,084	0,099

Tabella 38: tenore riscontrati di alcuni congeneri in 2 campioni di terreno nel 2006 e nel 2011 (vedi testo)

Considerando per questi due campioni solo i congeneri risultati quantificabili alle analisi, (come da tabella 38) e confrontando i dati appaiati fra coppie di campioni su diagrammi x/y come illustrato dai grafici seguenti (figura 52), si evidenzia:

- l'esistenza di una correlazione fra campioni E1 (Aisa) e B1_CH (Chimet) della serie 2011 ma non della serie 2006.
- correlazione per i campioni della postazione E1 ma non per quelli della postazione B1CH. dal confronto fra campioni prelevati in una stessa postazione nelle due campagne.

Risulta quindi che il profilo di contaminazione da PCB (inteso come concentrazione relativa dei vari congeneri presenti) si è mantenuto relativamente stabile fra le due campagne 2006 e 2011 per la postazione di prelievo di campione E1 (Aisa) mentre è variato per la postazione di prelievo del campione B1_CH, dove il profilo di contaminazione osservato nel 2011 risulta sovrapponibile a quello osservato per E1 sempre nel 2011 (vedi figura 52: grafico E1 2011 – B1CH 2011).

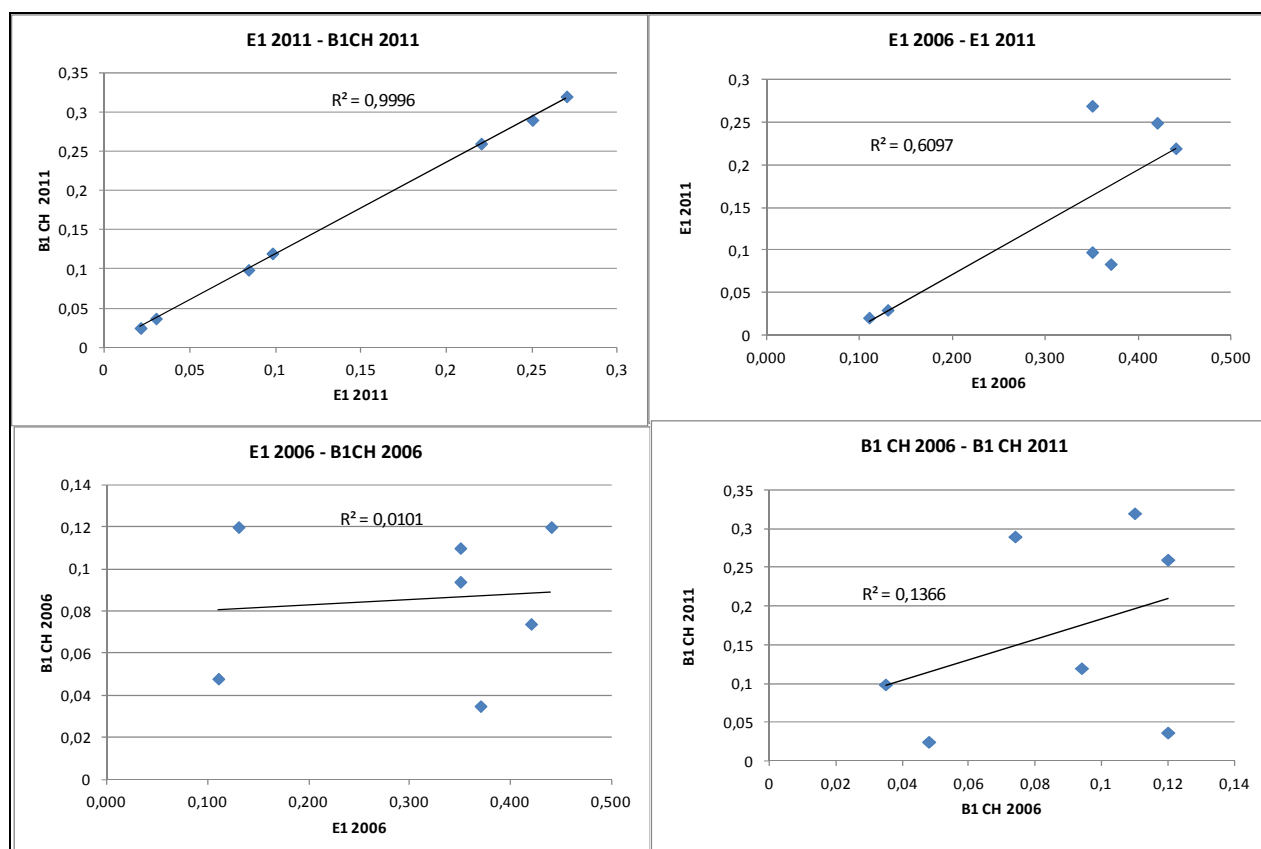


Figura 52: correlazioni fra abbondanze dei 7 congeneri PCB della tabella precedente nei campioni E1 e B1CH.

Ai fini di un confronto con i limiti di normativa, in ogni postazione di misura le concentrazioni di PCB (esprese rispetto al passante a 2 cm) in occasione della campagna 2011 risultano di gran lunga inferiori al limite di CSC per uso residenziale pari 60 µg/Kg s.s. e le medie riscontrate per i PCB per le quattro serie di campioni AISA, CHIMET, TCA e BIANCHI, sono risultate rispettivamente pari a 4.07, 3.46, 1.67 e 1.76 µg/Kg s.s., a fronte di un tenore massimo (CSC) per i suoli ad uso residenziale di 60 µg/Kg s.s., e quindi inferiori di circa 10 volte rispetto allo standard normativo di qualità dei suoli.

Le concentrazioni più elevate si sono riscontrate nei campioni della serie AISA E2 ed L1 (rispettivamente 5.21 e 5.36 µg/Kg s.s.). Questi campioni sono fra quelli collocati a maggior distanza dall'impianto e non lungo la direzione di dispersione del plume.

SINTESI PCB

Nessun campione nelle tre serie supera gli standard normativo di qualità dei suoli ad uso verde-residenziale (60 µg/Kg ss) attestandosi a livelli di gran lunga inferiori (il max rilevato: 5.36 µg/Kg ss)

Con riferimento al set ridotto passante 2 mm, per la serie AISA, relativamente alla quale sono disponibili i dati di tre campagne, si sono osservati tenori più bassi nel 2000 (0.74 µg/Kg s.s.), e valori più elevati sia nel 2006 che nel 2011, stabilizzati intorno a 3 µg/Kg s.s.

Nei campioni della serie CHIMET, fra il 2006 e il 2011, sono stati osservati tenori crescenti con una concentrazione media di 0.54 µg/Kg s.s. nel 2006 e di 3.49 µg/Kg s.s. nel 2011.

Tenori crescenti, ma di entità minore, sono stati osservati anche per i campioni TCA (0.77 µg/Kg s.s. nel 2006 e 1.94 µg/Kg s.s. nel 2011) e per i campioni dei BIANCHI (0.34 µg/Kg s.s. nel 2006 e 2.06 µg/Kg s.s. nel 2011). Relativamente a quest'ultima serie si rileva che la concentrazione riscontrata in BIANCO 3 nel 2011 (4.11 µg/Kg s.s.) si differenzia nettamente da quella osservata negli altri campioni della serie dei bianchi, risultati tutti inferiori a 2 µg/Kg s.s.

Una lettura d'insieme dei dati consente di affermare che nelle aree interessate dalla presenza dei tre impianti:

- si sono osservati incrementi dei PCB nell'area AISA nel periodo dal 2000 al 2006 con tenori stabilizzatisi nel quinquennio successivo
- fra le campagne 2006-2011, si sono innalzate le concentrazioni di PCB nell'areale CHIMET con valori, nel 2006, analoghi a quelli presenti nei bianchi 2006 e passano nel 2011 a valori di livello analogo a quelli riscontrati per AISA.

Gli incrementi osservati sono in valore assoluto di modesta entità ed entro i limiti di accordo al test di Bland Altman. Tuttavia sono qui da considerare anche i risultati della "cluster analisi" condotta sul set di dati costituito dai singoli congeneri dei PCB 2006 e 2011. Questi evidenziano una diversa relazione fra localizzazione geografica e profilo di contaminazione dei vari congeneri di PCB nel 2006 e nel 2011. Le evidenze di una variazione qualitativa nel tempo del profilo di contaminazione avvalorano l'ipotesi che la variazione quantitativa osservata, se pur piccola, nell'areale CHIMET fra il 2006 e il 2011 sia effettiva.

Gli incrementi (più modesti) osservati nelle serie BIANCHI e TCA fra le campagne 2006 e 2011 (circa 1 µg/Kg s.s. in ciascun campione, ad eccezione che in BIANCO3) sono probabilmente solo apparenti e riconducibili all'incertezza d'analisi. Con minor probabilità si ritiene possano indicare un

aumento generalizzato del fondo ambientale.

5.2.2.4 - Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)

Gli IPA sono stati determinati in tutte le tre campagne di prelievo, e limitatamente alla campagna di prelievo 2000, solo nei campioni di controllo relativi all'impianto AISA. La tabella seguente (tabella 39) elenca i risultati delle analisi espressi come **IPA totali** determinati nelle tre campagne di prelievi. Per il dettaglio dei singoli congeneri si rimanda all'allegato 3.

Relativamente alla campagna 2011, ai fini di un confronto con i limiti di legge, sono riportati anche i dati espressi rispetto al passante a 2 cm. La normativa prevede il dosaggio di 13 IPA e uno specifico limite sia per ciascun componente che per la "sommatoria" di 10 di questi.

Inoltre, con la precedente normativa (D.M. 471/99) lo standard di qualità del suolo del parametro "sommatoria IPA" prevedeva la somma di un diverso insieme di IPA. Pertanto ai fini di un confronto fra le serie dei dati delle tre campagne, gli IPA totali sono stati tutti espressi come sommatoria dei 10 congeneri previsti della attuale normativa.

Tutti i campioni delle tre serie sono risultati ampiamente al di sotto degli standard di qualità del suolo ad uso verde-residenziale, come più in dettaglio documentato in seguito.

campioni	IPA totali - [µg/kg]			
	passante 2 mm			passante 2 cm
	2000	2006	2011	2011
A1	2,0	2,5	7,3	6,7
B1	5,3	6,3	15,2	14,0
E1	5,5	10,2	37,0	28,0
E2	10,9	24,3	30,0	28,0
F2	2,2	6,5	16,8	15,0
G1	1,4	6,0	13,2	12,0
H1	13,1	576,5	62,8	57,0
I1	1,3	5,1	27,0	25,0
L2	4,5	11,3	74,2	66,0
M2	1,4	7,8	8,0	7,1
N1	1,5	9,6	16,9	16,0
media	4,5	9,0	28,0	25,0
mediana	2,2	7,2	16,9	16,0
deviaz. Standard	4,1	6,0	22,1	19,6
deviaz. Standard%	91,4	66,8	78,9	78,5
asimmetria	1,4	2,1	1,3	1,4
curtosi	0,9	5,4	0,8	1,0
errore standard	1,2	1,9	6,7	5,9
A1		4,8	9,4	7,7
B1		6,6	8,8	7,6
C1		13,0	91,3	60,0
D1		4,0	28,1	21,0
E1		2,4	4,7	3,4
media		6,2	28,5	19,9
mediana		4,8	9,4	7,7
deviaz. Standard		4,1	36,3	23,4
deviaz. Standard%		66,8	127,5	117,1
asimmetria		1,5	1,9	1,8
curtosi		2,6	3,7	3,3
errore standard		1,8	16,2	10,4
A2 TCA		12,0	15,6	12,0
B1 TCA		5,4	8,2	7,1
C1 TCA		8,0	14,0	14,0
media		8,5	12,6	11,0
mediana		8,0	14,0	12,0
deviaz. Standard		3,3	3,9	3,6
deviaz. Standard%		39,3	31,1	32,2
asimmetria		0,6	-1,4	-1,1
curtosi		ND	ND	ND
errore standard		1,9	2,3	2,0
bianco 1		2,9	7,4	6,5
bianco 2		34,0	68,6	59,0
bianco 3		10,0	39,1	38,0
bianco 4		10,0	10,8	10,0
bianco 5		3,0	5,6	2,4
media		12,0	26,3	23,2
mediana		10,0	10,8	10,0
deviaz. Standard		12,8	27,3	24,4
deviaz. Standard%		106,9	103,9	105,4
asimmetria		1,8	1,2	1,0
curtosi		3,6	0,1	-1,0
errore standard		5,7	12,2	10,9
CSC RESIDENZIALE				10000
CSC INDUSTRIALE				100000

Tabella 39: IPA totali misurati nelle tre campagne d'indagine. Valori medium-bound rispetto al passante a 2 mm. Il dato riportato in tabella (a fini di confronto) è espresso come sommatoria dei 10 congeneri previsti della attuale normativa (D.Lgs 152/2006). Relativamente alla campagna 2011, in ultima colonna a destra, sono riportati i dati espressi rispetto al passante a 2 cm. Evidenziati in giallo i potenziali outliers e in azzurro i dati effettivamente scartati (vedi testo).

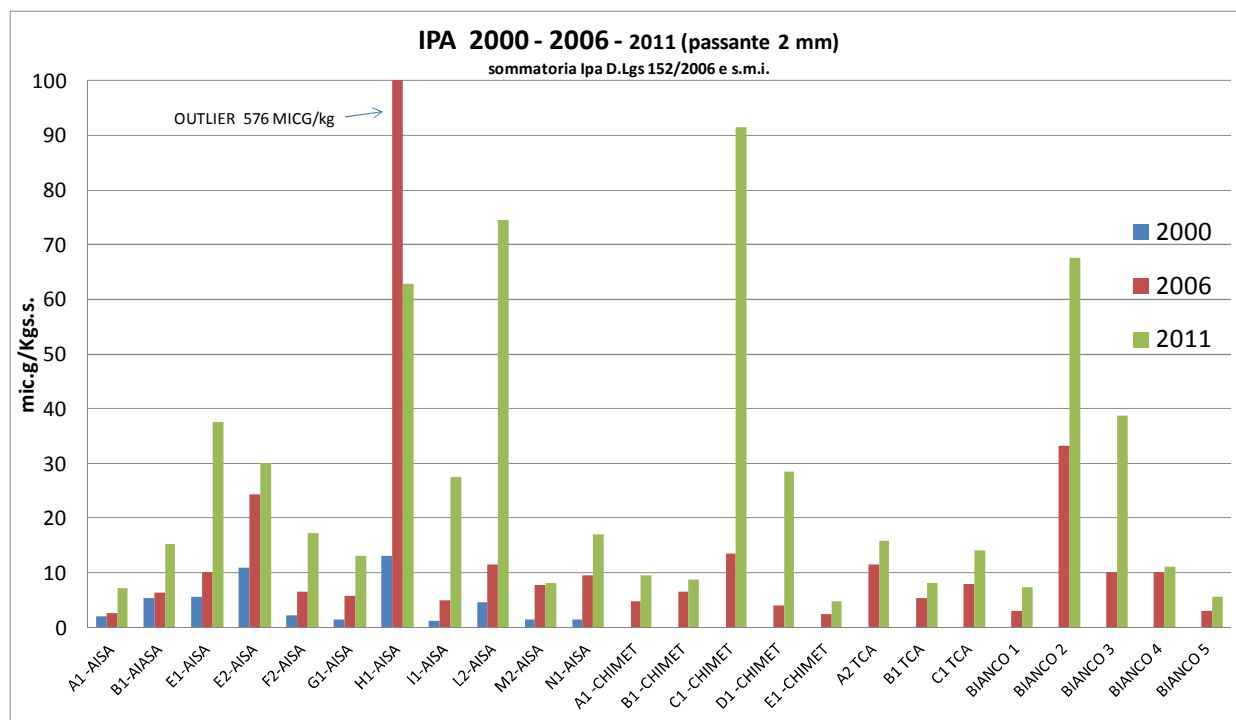


Figura 53: IPA totali (sommatoria D.Lgs 152/2006) nei campioni prelevati nelle tre campagne 2000, 2006 e 2011 riferiti al passante 2 mm.

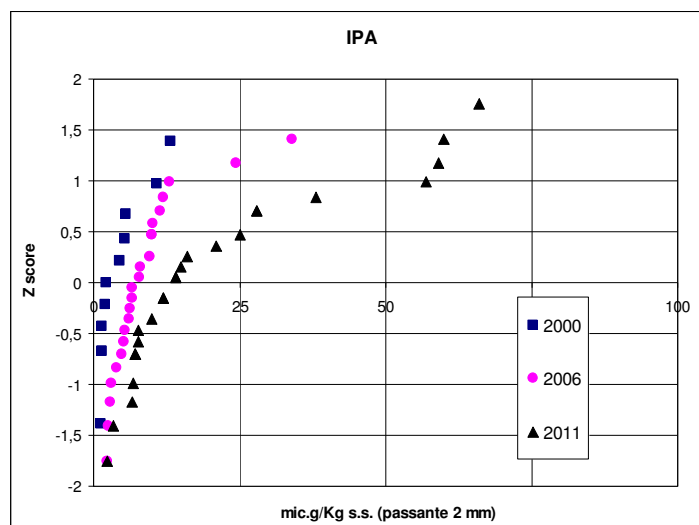


Figura 54: Plot normal quantile dei tenori di IPA Totali (sommatoria D.Lgs 152/2006) nelle tre campagne e riferiti al passante 2 mm.

Relativamente alla presenza di dati anomali e ai modelli di distribuzione dei dati nelle tre campagne si osserva quanto segue.

Campagna 2000: per la serie dei dati AISA 2000 risulta quale potenziale outlier il campione H1. La distribuzione dei dati, con incluso il dato di H1, risulta non coerente né con il modello normale né con quello log- normale. La stessa privata di H1 risulta invece log-normale. In mancanza di elementi oggettivi che possano far ipotizzare criticità nella postazioni di prelievo il dato di H1 è

stato comunque considerato nell'analisi.

Campagna 2006: considerando la serie complessiva dei dati si osserva quale potenziale outlier il campione H1 AISA. La distribuzione privata del dato della postazione H1 risulta coerente con il modello log-normale. Considerando separatamente le serie, si individuano come potenziali outliers ancora H1 per la serie AISA e BIANCO2 per la serie dei bianchi. Le distribuzioni risultano normali per le serie BIANCHI e CHIMET e log-normale per la serie AISA quando sottratta del dato H1.

Relativamente al potenziale outlier H1, la concentrazione in IPA totali osservata è di 576 µg/Kg s.s., **valore**, pari solo a circa lo 0.5% della CSC residenziale ma di oltre 20 volte superiore al valore medio della serie complessiva. Al valore elevato osservato concorrono non un particolare congenere ma in misura differente molti di essi. In ragione del forte scostamento fra il valore degli IPA in H1 e i valori osservati negli altri punti, il dato relativo alla postazione H1 per la serie 2006 è stato scartato. Va infatti considerato che, relativamente a questo tipo di inquinante, concentrazioni puntuali, anche elevate, possono essere determinate da residui di combustione, scappamenti di automezzi agricoli etc.

Per agli altri potenziali outlier individuati, non si riscontrano elementi tali da far ipotizzare criticità nella postazioni di prelievo e, pertanto, non vengono scartati.

Campagna 2011: relativamente alla serie complessiva dei dati non si individuano potenziali outliers e la distribuzione risulta log-normale.

Per le singole serie considerate separatamente risulta potenziale outlier il campione C1 CHIMET. Le distribuzioni delle serie AISA e CHIMET sono log-normali mentre risulta normale la serie dei BIANCHI. Non è verificabile la condizione di normalità per la serie CHIMET quando privata del potenziale outlier, in quanto il numero di campioni residuo risulterebbe inferiore a 5. In mancanza di elementi oggettivi, che possano far ipotizzare criticità nella postazioni di prelievo, i potenziali outliers non vengono scartati.

Nella tabella (tabella 40) si riportano gli esiti dei test statistici di analisi e confronto fra le serie di dati nelle tre campagne di monitoraggio.

campioni	serie confrontate	Test confronto dati appaiati				Test confronto Bianchi - Controlli			
		significatività differenze		Test Bland - Altman		2006		2011	
		test applicato	test dei segni	Superamento limiti		Diff. signif.	test applicato	Diff signif	test applicato
AISA	2000 - 2011	SI	test dei segni	SI					
	2000 - 2006	SI	test dei segni	NO		NO	test WNW	NO	test WMW
	2006 - 2011	SI	test dei segni	SI					
CHIMET	2006 - 2011	ND	test dei segni	SI		NO	test t	NO	test WMW
BIANCHI	2006 - 2011	SI	test t	SI					

Tabella 40: Esiti dei test su dati appaiati (test t, test dei segni) e fra fondo e controlli (test Wilcoxon-Mann-Whitney).

BIANCHI

I valori medi osservati per le serie dei BIANCHI nel 2006 e nel 2011 sono rispettivamente pari a 12.0 e 26.3 µg/Kg s.s. Le differenze risultano statisticamente significative oltre che superiori ai limiti di accordo di Bland Altman (per questo parametro considerati pari a 50 µg/Kg s.s.⁴¹).

AISA

Relativamente alla serie AISA, le medie e le mediane risultano crescenti passando dalla

⁴¹ vedi paragrafo "Microinquinanti organici"

campagna 2000 alle successive, come evidenziato dall'istogramma (figura 53).

Valori più elevati nei campioni più recenti si riscontrano relativamente a ciascuna postazione di campionamento. Nel dettaglio le medie delle tre serie, passando dalla campagna 2000 alla più recente, presentano rispettivamente i seguenti tenori in IPA totali: 5.4; 9.0 e 28.0 µg/Kg s.s. (dati espressi rispetto al passante a 2 mm).

Tali differenze risultano significative al test su dati appaiati relativamente a tutti i possibili confronti fra le serie (2000-2006, 2006-2011 e 2000-2011) ed oltre i limiti di accordo di Bland Altman relativamente ai confronti 2000-2011 e 2006-2011.

Dal confronto fra dati dei BIANCHI e dei controlli di una stessa campagna di prelievi, sia per il 2006 che per il 2011, i campioni non sono risultati differire significativamente dai BIANCHI. Valori crescenti nel tempo, di analoga entità osservati per la serie dei bianchi e per la serie AISA, consentono di poter escludere, relativamente a questo parametro, che le variazioni osservate siano da porre in relazione con la presenza dell' impianto di incenerimento di AISA.

CHIMET

Per i campioni della serie CHIMET, dal confronto fra dati appaiati delle due serie relative alle campagne 2006 e 2011 si osserva un incremento per tutte le 5 postazioni di prelievo. La significatività statistica di tali differenze non risulta tuttavia accertabile⁴².

Le differenze riscontrate nelle 2 serie superano i limiti di accordo di Bland Altman, con medie delle serie 2006 e 2011 rispettivamente di 6.2 e 28.5 µg/Kg ss (dati espressi rispetto al passante a 2 mm).

Dal confronto fra bianchi e controlli (test di Wilcoxon) nell'ambito di una stessa campagna di prelievi (campagne 2006 e 2011) i campioni della serie CHIMET non sono risultati differire significativamente dai bianchi.

Si rilevano in definitiva, analogamente a quanto osservato per la serie AISA, tenori in IPA crescenti di entità analoga sia nella serie dei BIANCHI che nella serie CHIMET, condizione che porta ad escludere l'impianto CHIMET quale possibile causa delle variazioni osservate.

TCA

Per i campioni della serie TCA, dal confronto fra dati appaiati delle due serie disponibili relative alle campagne 2006 e 2011 si osserva uno scenario analogo a quanto osservato per i campioni AISA e CHIMET, con un incremento (ancorché di entità minore) fra le serie 2006 e 2011 con valori di rispettivamente di 8.5 e 12.6 µg/Kg ss (dati espressi rispetto al passante a 2 mm).

Dal confronto con i bianchi si evidenziano valori simili nel 2006 e valori inferiori a quelli osservati nei bianchi nel 2011.

Non si rilevano in definitiva evidenze di accumulo.

SITUAZIONE RISPETTO A STANDARD NORMATIVI: CONFRONTO CON CSC

Per gli IPA nei suoli, il D.Lgs 152/2006 prevede specifici limiti sia per la sommatoria che per ciascuno dei 13 congeneri.

⁴² ciò in ragione dell'esiguo numero dei campioni unita alla condizione di non normalità della serie delle differenze.

La tabella (tabella 41) riassume il tenore massimo riscontrato per ciascuno di essi nella campagna 2011. I valori sono tutti ampiamente compresi entro i limiti CSC. Il rispetto di questi limiti è stato accertato anche sui dati delle campagne 2000 e 2006⁴³

IPA 2011 - µg/Kg s.s.(passante a 2 cm)			
CONGENERI	MAX	CSC - RESID.	% della CSC
BENZO [A] ANTRACENE (PC1260)	12	500	2,4
BENZO [A] PIRENE (PC0496)	9,5	100	9,5
BENZO [B] FLUORANTENE (PC1261)	16	500	3,2
BENZO [GHI] PERILENE (PC1262)	5,1	100	5,1
BENZO [K] FLUORANTENE (PC0497) (*)	12	500	2,4
CRISENE (PC1404)	23	5000	0,5
DIBENZO[A,E]PIRENE (PC0502)	2	100	2,0
DIBENZO[A,H]ANTRACENE (PC0500) (2,1	100	2,1
DIBENZO[A,H]PIRENE (PC0499)	0,15	100	0,2
DIBENZO[A,I]PIRENE (PC0501)	0,41	100	0,4
DIBENZO[A,L]PIRENE (PC0498)	0,095	100	0,1
INDENO[1,2,3-CD]PIRENE (PC0056f) (§	11	5000	0,2
PIRENE (PC1742) (§)	31	10000	0,3

Tabella 41: tenore massimo riscontrato di ciascun IPA nella campagna 2011.

Analogamente, anche le concentrazioni di **IPA totali** rilevate nelle tre campagne, in ogni postazione di misura, sono sempre risultate ampiamente inferiori alle CSC dei suoli ad uso residenziale (pari a 10.000 µg/Kg ss) e le concentrazioni medie delle 4 serie riscontrate nell'ultima campagna del 2011, espresse con criterio medium-bound, rispetto al passante a 2 cm sono per AISA, CHIMET, TCA e BIANCHI rispettivamente: 25.0, 19.9, 11.0 e 23.2 µg/kg s.s., valori inferiori ad 1/400 delle CSC per i suoli ad uso residenziale.

L'analisi variografica non da evidenza di continuità spaziale fra i dati e il modello di interpolazione non trova adeguata conferma eseguendo la cross-validation. Pertanto si da una rappresentazione cartografica della distribuzione degli IPA (IPA Totali, campagna 2011) unicamente mediante simboli per classi di concentrazioni (figura 55).

⁴³ per la verifica dei quali si rimanda all'esame della tabella di dettaglio dei singoli congeneri (allegato 3).

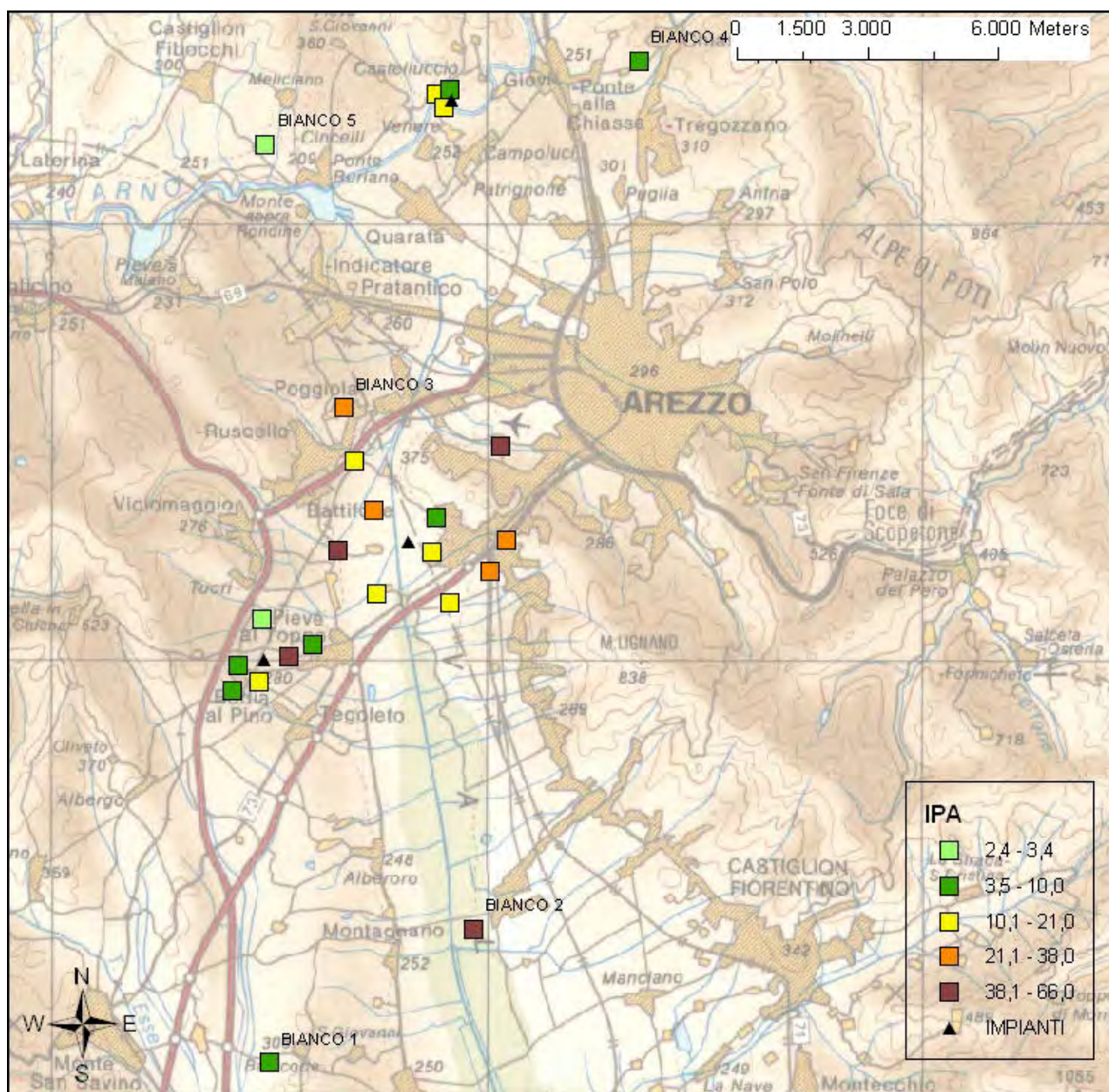


Fig 55: Distribuzione IPA totali nel 2011 (sommatoria medium-bound). Dati espressi in $\mu\text{g/Kg}$ s.s rispetto al passante al setaccio 2 cm.

SINTESI IPA

Relativamente al parametro IPA, le concentrazioni riscontrate nell'area d'indagine risultano, sia in termini assoluti che in rapporto alle CSC, di bassa entità.

Per ciascuna postazione di campionamento, il confronto fra dati appaiati delle campagne di monitoraggio evidenzia valori maggiori nei campioni più recenti, sia per le serie relative agli impianti che per la serie dei BIANCHI di riferimento.

Relativamente all'ultima campagna i tenori riscontrati nella serie dei BIANCHI sono dello stessa entità di quelli osservati per le serie AISA e CHIMET e superiori a quelli della serie TCA.

Dal confronto fra i bianchi e i controlli per le ultime due campagne di monitoraggio, risultano

differenze non significative sia nel 2006 che nel 2011 per tutte le serie poste a confronto.

La lettura d'insieme dei dati consente di affermare che nelle aree interessate dalla presenza dei tre impianti non sono in atto fenomeni di accumulo differenziale di IPA nei suoli per cause riconducibili alla presenza degli stessi, in considerazione del fatto che incrementi di entità analoga si osservano sia per le serie dei tre impianti che per la serie dei BIANCHI.

Si ritengono possibili a spiegazione di quanto osservato le seguenti ipotesi:

1. un contesto di generalizzato di aumento degli IPA nei suoli registrato nell'arco del decennio di osservazione riconducibile a contaminazione diffusa;
2. variabilità analitica

La prima ipotesi risulta plausibile in considerazione dell'aumento del traffico veicolare registrato negli anni.

Va, tuttavia, sottolineato che siamo in presenza di valori assoluti molto bassi e che, pertanto, le differenze riscontrate, sono di scarso significato in termini di qualità ambientale. E' comunque opportuno condurre un monitoraggio nel tempo per questo parametro.

5.2.3 – Altro

5.2.3.1 - Approfondimenti sulla composizione delle deposizioni atmosferiche

Per disporre di ulteriori elementi di valutazione, dai dati di monitoraggio delle deposizioni atmosferiche⁴⁴ rilevati presso le postazioni di *Isola di Castelluccio* (Capolona) e *Badia al Pino* (Civitella Val di Chiana) sono stati calcolati, per ciascun metallo, i rapporti fra deposizioni secche osservate e tenori medi nei campioni di suolo dei bianchi di riferimento. I valori così ottenuti sono stati quindi normalizzati rispetto al Cromo⁴⁵, metallo relativamente al quale detto rapporto risulterà, pertanto, pari ad uno.

Nell'ipotesi che le deposizioni fossero costituite unicamente da suolo sollevato per azione eolica, per ciascun metallo i rapporti di cui sopra dovrebbero risultare prossimi al valore uno. Diversamente, se alle deposizioni si sommano contributi significativi di altre fonti emmissive, questi, rapporti tenderanno a discostarsi significativamente da detto valore.

Per quanto sopra illustrato questi rapporti, per ciascun metallo risulteranno tanto più elevati quanto maggiore è la loro abbondanza relativa nelle deposizioni rispetto al suolo. Possiamo pertanto convenientemente chiamare questi valori “fattori di arricchimento relativo” rispetto al suolo.

L'istogramma della figura seguente (figura 56) riporta questi fattori di arricchimento per le due postazioni di monitoraggio considerate.

Il “fattore di arricchimento” più elevato si osserva per il Cadmio Isola di Castelluccio con un valore di 100. Valori compresi nel range 10÷20 si osservano per Rame, Mercurio e Stagno in entrambe le postazioni nonché per il Cadmio a Badia al Pino. Valori compresi nel range 5÷10 si hanno poi per Antimonio e Piombo mentre per i restanti metalli i fattori risultano ancora inferiori.

⁴⁴ Vedi paragrafo 5.1

⁴⁵ Si è scelto di normalizzare i rapporti rispetto al Cromo misurato in ciascuna postazione in quanto per questo metallo non sono state osservate evidenze di alterazione nei suoli e i tassi di deposizione sono risultati simili nelle due postazioni. Quest'ultima condizione fa sì che il confronto fra i valori possa essere condotto sia fra metalli di una stessa postazione che di postazioni differenti.

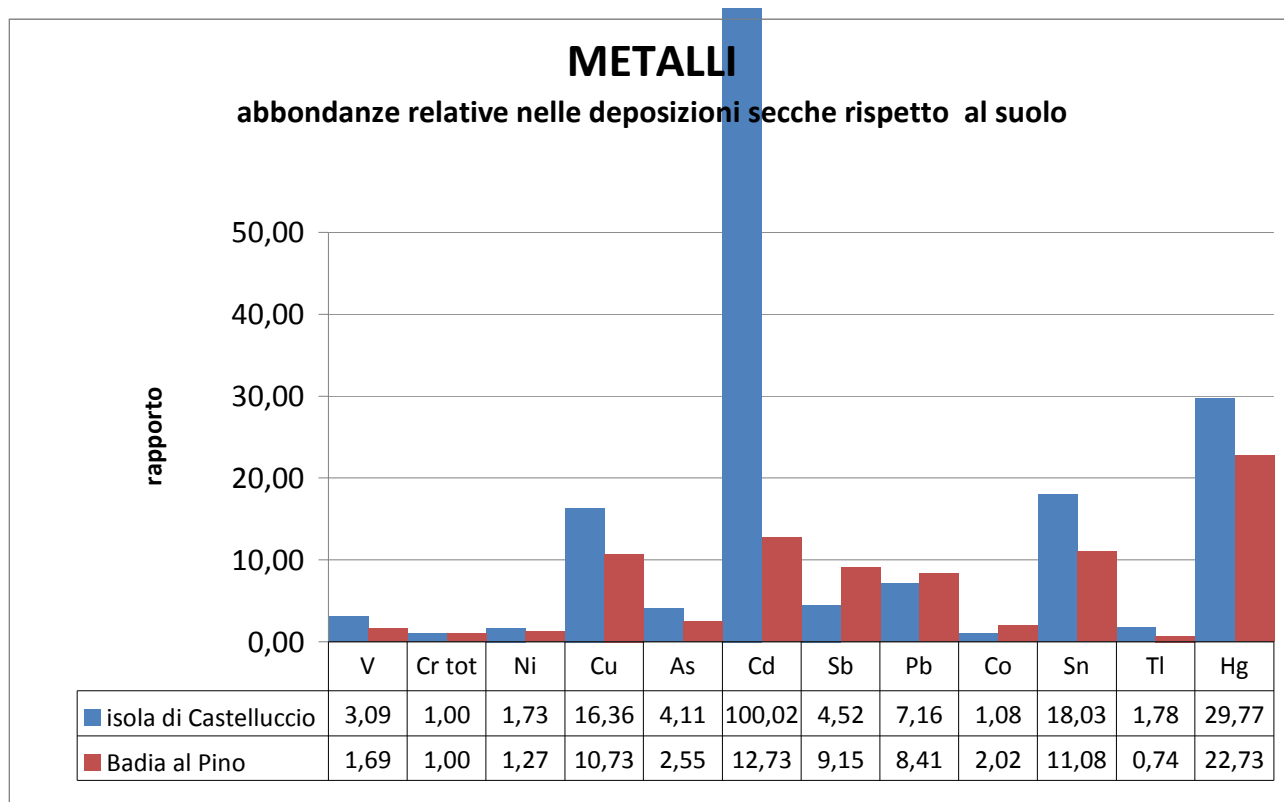


Figura 56: fattori di arricchimento relativo nelle deposizioni secche rispetto al contenuto medio nel suolo dei bianchi di riferimento. I valori sono stati normalizzati rispetto al dato del cromo (vedi testo).

Per i terreni della serie Chimet, dove sono stati riscontrati alcuni valori elevati di Vanadio e Cobalto nei suoli, si osserva che i fattori di arricchimento nella postazione di Badia al Pino sono risultati rispettivamente 1.7 e 2.0, valori fra i più bassi in assoluto. Diversamente, per Cadmio e Mercurio i fattori di arricchimento osservati sono, risultati , invece, più elevati e pari rispettivamente a 12.7 per e 22.7.

Si evidenzia, quindi, che il profilo composizionale delle deposizioni osservate presso le due postazioni di monitoraggio, se confrontato con la composizione del suolo, risulta marcatamente arricchito di alcuni metalli quali: rame, cadmio e stagno e Mercurio.

La causa di tali arricchimenti pare ragionevole possa ascriversi alle emissioni degli impianti esaminati, unitamente ad altri contributi emissivi di altre attività antropiche.

Per i metalli considerati, tuttavia, anche nel lungo periodo, ai ratei osservati, come evidenziato dai dati delle tabelle 4 e 5 del paragrafo 5.1 (*"Monitoraggio delle deposizioni atmosferiche"*), l'accumulo al suolo delle deposizioni non può determinare variazioni significative (misurabili) del contenuto in metalli nei suoli.

6- CONCLUSIONI

Sono stati posti a confronto gli esiti di analisi condotte su campioni di suolo raccolti nell'ambito di tre campagne di prelievo: 2000, 2006 e 2010-2011.

La prima campagna condotta nell'anno 2000 interessò solo l'area circostante l'impianto di incenerimento dei rifiuti urbani di AISA S.p.a. (campioni serie AISA) ed era specificatamente finalizzata alla verifica dello stato qualitativo dei suoli prima dell'accensione dell'impianto. Sui campioni prelevati furono ricercati i seguenti parametri: IPA, PCB, PCDD-PCDF, Piombo, Cadmio, Cromo e Nichel.

Con le due successive campagne del 2006 e 2010-2011 l'indagine è stata estesa a due ulteriori aree prossime ad altrettanti impianti di incenerimento della provincia di Arezzo (Chimet e TCA), e furono inoltre prelevati ulteriori campioni di terreno in punti distanti dai 3.5 a 10 Km dalle fonti emissive investigate, in modo da poter rappresentare dei "Bianchi di riferimento" rappresentativi di un territorio antropizzato, ma non interessati da effetti significativi dovuti ai tre impianti, in quanto posti a distanza ragguardevole dalle rispettive zone di massima ricaduta.

Con la campagna 2011 il set di parametri determinati è stato ampliato includendo ulteriori metalli: (Arsenico, Antimonio, Tallio, rame, Mercurio, Vanadio, Cobalto e Stagno).

L'obiettivo dell'indagine era quello di verificare la presenza di variazioni nelle concentrazioni dei parametri investigati e di eventuali trend di accumulo, da poter porre in relazione con gli impatti dovuti agli impianti considerati e/o ad altri fattori di pressione. A tal fine sono stati confrontati i risultati delle analisi di campioni di controllo prelevati dai medesimi siti in campagne successive.

Relativamente ai dati raccolti nell'ambito di una stessa campagna è stata inoltre verificata la presenza di differenze, fra campioni di controllo delle tre serie considerate (AISA, CHIMET e TCA) e campioni della serie dei BIANCHI (bianchi di riferimento).

Delle differenze osservate ne è stata quindi valutata la significatività statistica con metodologia illustrata nella parte introduttiva di questo lavoro. Relativamente a ciascun parametro le valutazioni conclusive sono state formulate sulla base di una lettura d'insieme dei dati e dei risultati dei test, tali da risultare consistenti all'interno di un quadro di coerenza generale.

Relativamente al confronto fra dati di differenti campagne va considerato che l'indagine si è svolta nell'arco di un decennio e che, inevitabilmente, sono stati quindi introdotte molte fonti di variabilità (tecniche analitiche, strumentazioni, operatori). Questi stessi fattori invece non agiscono o agiscono con minor forza, nell'ambito dei confronti fra dati relativi ad una medesima campagna. Pertanto, laddove una lettura d'insieme dei risultati dei test porti a indicazioni contrastanti è stato considerato più probante l'esito dei test di confronto fra dati nell'ambito di una medesima campagna.

Sono stati inoltre utilizzati, a integrazione delle indagini condotte, gli esiti di una campagna di monitoraggio delle deposizioni secche e umide di alcuni metalli - indagine Arpat condotta nel periodo (2011-2013) – effettuata mediante deposimetri collocati all'interno di due degli areali qui investigati (CHIMET e TCA). I ratei di deposizione così rilevati sono stati considerati, al fine di verificare se, pur considerando uno scenario estremamente conservativo⁴⁶, sussiste o meno la possibilità che possa determinarsi, nel medio lungo periodo, una modifica significativa (apprezzabile analiticamente) del contenuto di ciascuno dei metalli considerati, nello strato più superficiale del suolo, in conseguenza del progressivo accumulo delle deposizioni.

⁴⁶ Scenario dove si ipotizza che i ratei di deposizione osservati per ciascun metallo si mantengono costanti e per un periodo di 10 anni tutte le deposizioni si accumulano, senza perdite, nel suolo, rimanendo confinate entro i primi 20 cm (Vedi paragrafo 5.1).

Inoltre, con l'emanazione nel 2006, del D.Lgs 152 in sostituzione del precedente decreto (DM 471/99) è stata introdotta una modifica sostanziale circa le modalità di espressione dei dati ai fini di confronto con i limiti di normativa, prevedendo che si dovesse tener conto, nell'espressione del dato, anche dello scheletro, cioè di quella frazione di campione (non analizzata) con granulometria compresa fra i 2 cm e i 2 mm. A tal fine i confronti relativi fra i dati delle tre campagne sono stati condotti fra dati espressi rispetto al passante al setaccio 2 mm (normativa precedente). Relativamente ai metalli analizzati solo nell'ultima campagna, non essendoci confronto con dati precedenti, l'analisi dei dati è stata invece condotta sui dati espressi rispetto al passante a 2 cm. Per il confronto delle concentrazioni misurate con i limiti di legge si è fatto sempre riferimento a quanto richiesto dalla normativa ora vigente e, quindi, ai dati riferiti al passante a 2 cm.

Fra le altre modifiche, il D.Lgs 152/2006 ha introdotto, anche, delle variazioni al set di parametri costituente il gruppo degli IPA.

Nella tabella seguente si sintetizzano gli esiti e le valutazioni per ciascun parametro valutato rimandando per il dettaglio ai relativi paragrafi della relazione.

Parametri determinati in due o più campagne di monitoraggio				
	AISA	CHIMET	TCA	BIANCHI
Nichel	Non evidenze conclusive di processi di accumulo in atto – necessari approfondimenti	Non evidenze di processi di accumulo in atto	Non evidenze di processi di accumulo in atto	Differenze significative fra dati 2006 e 2011 ma comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman ⁴⁷
Cadmio ⁴⁸	Non evidenze conclusive di processi di accumulo in atto - opportuni approfondimenti	Non evidenze conclusive processi di accumulo in atto - opportuni approfondimenti	Non evidenze di processi di accumulo in atto	Differenze significative fra dati 2006 e 2011 ma comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman
Cromo	Non evidenze conclusive di processi di accumulo in atto	Non evidenze conclusive di processi di accumulo in atto	Non evidenze di processi di accumulo in atto	Differenze significative fra dati 2006 e 2011 e oltre i limiti di accordo di Bland Altman
Piombo	Non evidenze di processi di accumulo in atto	Non evidenze di processi di accumulo in atto	Non evidenze di processi di accumulo in atto	Differenze non significative fra dati 2006 e 2011 e comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman
PCDD e PCDF	Non evidenze di processi di accumulo in atto	Non evidenze di processi di accumulo in atto	Non evidenze di processi di accumulo in atto.	Lieve incremento, statisticamente significativo fra il 2006 e il 2011. Test Bland Altman non applicabile ⁴⁹

⁴⁷ Vedi capitolo 4 – “Metodologia di analisi dei dati”

⁴⁸ Il limite di quantificazione elevato nella campagna 2011 (0.5 mg/g s.s.) ha rappresentato una limitazione riguardo alla possibilità di confronto fra i dati (vedi paragrafo relativo).

⁴⁹ Vedi paragrafo 5.2.2.2 per dettaglio

Parametri determinati in due o più campagne di monitoraggio				
	AISA	CHIMET	TCA	BIANCHI
PCB	Differenze significative fra campioni della serie e bianchi di riferimento – possibili fenomeni di accumulo in atto. Opportuno mantenere monitoraggio quinquennale	Differenze significative fra campioni della serie e bianchi di riferimento – possibili fenomeni di accumulo in atto. Opportuno mantenere monitoraggio quinquennale	Non evidenze di processi di accumulo in atto. Opportuno mantenere monitoraggio quinquennale	Lieve incremento dei PCB di significatività statistica non accertabile. Le variazioni sono comprese entro i limiti di accordo di Bland Altman
IPA	Incrementi significativi di entità analoga a quelli osservati nei bianchi di riferimento – nessuna criticità comunque correlabile agli impianti	Incrementi significativi sia per i campioni della serie che per i bianchi di riferimento – nessuna criticità comunque correlabile agli impianti	Incrementi significativi sia per i campioni della serie che per i bianchi di riferimento – nessuna criticità comunque correlabile agli impianti	Differenze significative fra dati 2006 e 2011 e oltre i limiti di accordo di Bland Altman

Parametri determinati solo nell'ultima campagna di monitoraggio				
	AISA	CHIMET	TCA	BIANCHI
Vanadio	differenze significative fra campioni della serie e bianchi di riferimento - necessari approfondimenti	differenze significative fra campioni della serie e bianchi di riferimento, con presenza di superamento per CSC residenziale in 2 dei 5 campioni - necessari approfondimenti	nessuna criticità	Tenori marcatamente inferiori a quelli riscontrati nelle serie Alsa e Chimet
Tallio	nessuna criticità	nessuna criticità	nessuna criticità	Tenori analoghi a quelli riscontrati nelle altre serie
Cobalto	differenze significative fra campioni della serie e bianchi di riferimento- necessari approfondimenti	differenze significative fra campioni della serie e bianchi di riferimento con presenza di superamento per CSC residenziale in 3 dei 5 campioni – situazione nota ma necessari approfondimenti anche al fine di determinare i valori di fondo	nessuna criticità	Tenori marcatamente inferiori a quelli riscontrati nelle serie Alsa e Chimet

Parametri determinati solo nell'ultima campagna di monitoraggio				
	AISA	CHIMET	TCA	BIANCHI
Stagno ⁵⁰	Superamenti di CSC in tutti i campioni della serie - differenze non significative fra campioni della serie e bianchi di riferimento Criticità nel limite delle CSC	Superamenti di CSC in tutti i campioni della serie - differenze non significative fra campioni della serie e bianchi di riferimento Criticità nel limite delle CSC	Superamenti di CSC in tutti i campioni della serie – stesso valore medio osservato per i campioni della serie e per i bianchi di riferimento. Criticità nel valore di CSC definito dalla normativa	Superamenti di CSC in tutti i campioni . Criticità nel limite delle CSC
Arsenico	nessuna criticità	nessuna criticità	nessuna criticità	Tenori medi maggiori o uguali a quelli presenti nelle altre serie
Rame	nessuna criticità	nessuna criticità	nessuna criticità	Tenori medi maggiori o uguali a quelli presenti nelle altre serie
Antimonio	nessuna criticità	nessuna criticità	nessuna criticità	Tutti i valori sono risultati inferiori al limite di quantificazione analitica
Mercurio	nessuna criticità	In due dei 5 campioni riscontrate concentrazioni maggiori rispetto ai restanti campioni esaminati. Opportuni approfondimenti	nessuna criticità.	Tenori medi analoghi a quelli presenti nelle altre serie ad eccezione che per serie CHIMET

PARAMETRI CON POTENZIALI CRITICITÀ

Come si evince dalla tabella di sintesi le potenziali criticità risulterebbero in particolare per i seguenti parametri:

1. **Stagno**: tenori superiori ai limiti di CSC residenziale in tutti i campioni compresi i bianchi di riferimento;
2. **Vanadio**: tenori elevati in 4 dei 5 campioni prelevati nell'areale Chimet, con valori superiori al limite di CSC residenziale in 2 di questi;
3. **Cobalto**: tenori superiori al limite di CSC in 3 dei 5 campioni della serie CHIMET. Valori mediamente elevati sono osservati nei campioni della serie AISA;

⁵⁰ Superamenti dei valori di CSC residenziale per lo stagno è condizione comunemente riscontrata in molti terreni (vedi stagno al paragrafo 5.2.1.2.2).

4. **Mercurio:** Tenori più elevati nei campioni della serie Chimet in particolare in due dei 5 campioni;
5. **Nichel:** Tenori elevati in alcuni campioni della serie AISA 2011 con trend di apparente crescita;
6. **Cadmio:** trend in apparente crescita per le serie AISA e CHIMET;
7. **Cromo:** trend in apparente crescita per le serie AISA e CHIMET;
8. **PCB:** tenori più elevati per i campioni delle serie AISA e CHIMET rispetto alla serie bianchi di riferimento. Un lieve incremento fra le campagne 2006 e 2011 è stato osservato per i campioni della serie CHIMET;
9. **IPA:** trend di crescita, ancorché con valori assoluti molto bassi in relazione ai limiti di legge.

Relativamente a questi nel dettaglio si osserva quanto segue:

Stagno

Il superamento del limite di CSC residenziale per lo stagno pari a 1 mg/Kg.s.s. è stato riscontrato in tutti i campioni della campagna 2011. I campioni a concentrazione più elevata si distribuiscono senza apparente regolarità su tutta l'area d'indagine. Le concentrazioni di Stagno nei bianchi di riferimento sono di pari livello di quelle riscontrate nei campioni delle serie AISA, CHIMET e TCA, con valori medi compresi nell'intervallo 2.3÷3.0 mg/Kg s.s. Non sono disponibili per lo Stagno dati di precedenti campagne con i quali effettuare un confronto in quanto l'indagine è stata estesa a questo metallo solo con la campagna 2011. Si segnala che superamenti del limite di CSC residenziale sono stati riscontrati in numerosi siti, sia in territorio toscano (ARPAT 2012) che italiano, e gli addetti ai lavori delle bonifiche hanno più volte segnalato la necessità di rivedere il limite.

Il monitoraggio delle deposizioni (aprile 2011 - marzo 2013) ha evidenziato che, nello scenario conservativo considerato⁵¹, la variazione attesa del tenore di Stagno nel terreno in 10 anni risulterebbe di circa 1%, valore da considerare irrilevante e non in grado di produrre alterazioni nel terreno.

Per quanto sopra evidenziato si può affermare che relativamente allo Stagno il mancato rispetto del limite di normativa (2 mg/Kg s.s.) non costituisce evidenza alcuna di criticità ambientale.

Vanadio

Sono risultate differenze statisticamente significative fra i campioni delle serie AISA e CHIMET, e campioni della serie dei BIANCHI. Per quest'ultima si riscontra un tenore medio di 33.8 mg/Kg ss. a fronte di valori medi osservati per le serie AISA e CHIMET di rispettivamente 59.9 e 81.2 mg/Kg s.s. Valori medi analoghi a quelli riscontrati nei BIANCHI si osservano per la serie TCA (36.0 mg/Kg s.s.). Così come per lo Stagno anche per il Vanadio non sono disponibili, dati di monitoraggio relativi alle precedenti campagne.

Con i risultati del monitoraggio delle deposizioni condotto presso la stazione installata in località Badia al Pino (aprile 2011 - marzo 2013) è possibile affermare che, nello scenario conservativo considerato⁵², la variazione attesa del tenore di Vanadio nel terreno in 10 anni sarebbe di circa 0.15%, valore da considerare assolutamente irrilevante e non in grado di produrre alterazioni nel terreno.

⁵¹ Vedi parte iniziale di questo paragrafo

⁵² Vedi parte iniziale di questo paragrafo

L'analisi dei dati sembra evidenziare che i differenti tenori in Vanadio fra le varie zone siano riconducibili a caratteri peculiari di ciascuna area, quali: 1) differenti contenuti in argilla, b) diversa composizione mineralogica dei materiali lapidei dai quali si sono originati i sedimenti, c) differenti equilibri fra fasi, elementi e sostanze presenti nei suoli.

Ulteriori approfondimenti si rendono comunque necessari per questo parametro, al fine di appurare se i valori elevati osservati in alcuni punti, siano come ipotizzato, da ricondurre a cause naturali e non ad attività antropica..

Cobalto

Per il Cobalto si sono riscontrate differenze statisticamente significative fra i campioni delle serie AISA e CHIMET, e campioni della serie dei BIANCHI. Per quest'ultima è il tenore medio riscontrato è risultato pari a 8.9 mg/Kg s.s., a fronte di valori medi osservati per le serie AISA e CHIMET di rispettivamente 16.3 e 22.2 mg/Kg s.s. Il valore medio per la serie TCA è risultato coincidente con quello osservato nella serie dei BIANCHI. Così come per Vanadio e Stagno, anche per il Cobalto non sono disponibili dati relativi a precedenti campagne.

Con i risultati del monitoraggio delle deposizioni condotto presso la stazione installata in località Badia al Pino (aprile 2011 - marzo 2013) è possibile affermare che, nello scenario conservativo considerato⁵³, la variazione attesa del tenore di Cobalto nel terreno in 10 anni sarebbe di circa 0.15%, valore da considerare assolutamente irrilevante e non in grado di produrre alterazioni nel terreno.

A riguardo va considerato che procedimenti di bonifica hanno già evidenziato anomalie da metalli nell'areale Chimet non riconducibili direttamente all'impianto ma alla presenza di taluni minerali ricchi in cobalto.

L'analisi dei dati conferma l'esigenza di approfondimenti per questo parametro anche per definire il valore di fondo e il relativo areale interessato.

Mercurio

Relativamente al Mercurio, in due campioni delle serie CHIMET, sono risultate concentrazioni nettamente superiori rispetto a quelle osservate in tutti gli altri campioni. Per i **BIANCHI** il tenore medio riscontrato è risultato 0.21 mg/Kg s.s., a fronte di un valore medio per la serie CHIMET di 0.41 mg/Kg s.s. I valori significativamente maggiori, che determinano una media elevata per i campioni della serie CHIMET sono due: C1_ch: 0.59 mg/Kg s.s e E1_ch: 0.64 mg/Kg s.s. Per le serie TCA e AISA i tenori medi riscontrati sono stati rispettivamente di 0.21 e 0.19 mg/Kg s.s., valori a tutti gli effetti sovrapponibili a quelli della serie dei BIANCHI.

Anche per il Mercurio non sono disponibili dati di monitoraggio relativi alle precedenti campagne.

Con i risultati del monitoraggio delle deposizioni condotto presso la stazione installata in località Badia al Pino (aprile 2011 - marzo 2013) è possibile affermare che, nello scenario conservativo considerato⁵⁴, la variazione attesa del tenore di Mercurio nel terreno in 10 anni risulterebbe di circa 1.7%, valore fra più elevati tra quelli osservati ma comunque non tale da determinare effetti misurabili nella matrice suolo.

Va inoltre osservato che un rateo di deposizione di analoga entità analogo è stato osservato a Isola di Castelluccio, dove i tenori di Mercurio riscontrati nei campioni di terreno prelevati, sono risultati analoghi a quelli osservati nei bianchi.

Si ritiene opportuno l'esecuzione di approfondimenti nell'area di prelievo dei campioni risultati a più alta concentrazione.

⁵³ Vedi parte iniziale di questo paragrafo

⁵⁴ Vedi parte iniziale di questo paragrafo

Nichel

Il Nichel è stato monitorato nell'ambito di tutte e tre le campagne effettuate, la prima delle quali ha interessato solo i campioni della serie AISA.

Con riferimento alla serie AISA è stato osservato un trend di apparente crescita fra il 2000 e il 2006 e alcuni valori elevati nel 2011. In particolare due valori sono risultati prossimi ai limiti di CSC (campioni E1 e I1 con 119 mg/Kg s.s.) e valori elevati si sono osservati anche in F2 (105 mg/Kg s.s.) e in L2 (109 mg/Kg s.s.)⁵⁵. Sempre per la serie di AISA i tenori medi riscontrati nelle campagne 2000, 2006 e 2011, sono risultati rispettivamente 47.9, 70.1 e 91.4 mg/Kg s.s. Il trend di crescita osservato per la media, si riscontra in molti casi anche per i valori puntuali relativi a ciascuna postazione nelle tre campagne. Tuttavia, dal confronto fra campioni e bianchi di riferimento di una stessa campagna, sia per il 2006 che per il 2011, le differenze non sono risultate staticamente significative. Tali risultati sono in apparente contrasto.

Relativamente ai valori puntuali elevati riscontrati in alcuni campioni nel 2011 (E1, F2, I1 e L2) si osserva che le relative postazioni di prelievo non sono fra loro vicine e che fra queste sono interposti punti con valori di Nichel risultati più bassi. Quanto osservato non è compatibile con una alterazione del valore di fondo indotta dalle ricadute di un'unica fonte emissiva e non sono del resto note sorgenti di impatto, nelle immediate prossimità delle 4 postazioni, con valori elevati di Nichel.

Si conclude, pertanto che, da una lettura d'insieme degli esiti dell'analisi statistica dei dati, dagli studi di modellistica diffusionale nell'area e dai ratei delle deposizioni osservate per la postazione sita in località Badia al Pino, non si ha conferma di processi di accumulo in atto per il Nichel e che pertanto valori elevati e trend di crescita sembrerebbero riconducibili a variabilità analitica.

Nessuna criticità si osserva relativamente ai campioni delle serie CHIMET e TCA per il Nichel. I tenori medi osservati per le due serie non hanno evidenziato apprezzabili variazioni fra le due campagne 2006 e 2011 e al confronto con la serie dei bianchi di riferimento le differenze sono risultate non significative.

La presenza di concentrazioni di Nichel che, in alcuni campioni, sono risultate prossime al limite di CSC residenziale, rendono necessari approfondimenti nell'areale di prelievo dei campioni della serie AISA.

Cadmio

Il Cadmio è stato monitorato nell'ambito di questa indagine in tutte e tre le campagne effettuate, la prima delle quali ha interessato solo i campioni della serie AISA. Con riferimento a questa è stato osservato un trend di apparente crescita fra le serie 2000 e 2006 e 2011 con differenze statisticamente significative, ancorché entro limiti di accordo prestabiliti per il confronto fra le due ultime campagne (test di Bland Altman). Incrementi di pari livelli fra il 2006 e il 2011 si sono osservati anche per la serie CHIMET con differenze significative ma comunque comprese entro i limiti di accordo.

Relativamente alla campagna 2011 dal confronto fra campioni e BIANCHI di riferimento e campioni della serie CHIMET la differenze sono risultate statisticamente significative.

Dalla modellistica diffusionale, le massime ricadute per i metalli sono previste nell'area di prelievo dei campioni della serie Chimet. I ratei di deposizione misurati per il Cadmio nel periodo 2011-2013, nella postazione di Badia al Pino risultano largamente inferiori a quelli minimi ipotizzabili come capaci di produrre alterazioni significative nei terreni (incremento teorico atteso nel suolo 0.4% in 10 anni). Da considerare inoltre che nessuna criticità si osserva invece relativamente ai campioni di terreno delle serie TCA dove i ratei di deposizione di Cadmio osservati (stazione di Isola di Castelluccio) sono risultati circa 6 volte maggiori di quelli rilevati a Badia al Pino.

Pertanto, da una lettura d'insieme dei risultati dell'analisi statistica dei dati, dagli studi di

⁵⁵ Valori riferiti al passante a 2 cm per confronto con limiti di legge.

modellistica diffusionale nell'area e dai ratei delle deposizioni di Cadmio registrati nella postazione di Badia al Pino, il trend di apparente crescita del Cadmio nel suolo non trova, nell'insieme conferma conclusiva della presenza di processi di accumulo in essere. Si ritiene pertanto maggiormente probabile che i trend di crescita osservati possano essere riconducibili a variabilità analitica, anche se l'ipotesi richiede di essere verificata.

Si rileva, da ultimo, che il limite di quantificazione (LQ) di 0.5 mg/kg s.s. applicato nel 2011, superiore a quello applicato nelle precedenti campagne di monitoraggio, ha rappresentato una limitazione per l'analisi statistica in quanto per molti campioni le concentrazioni di Cadmio sono risultati inferiori a 0.5 mg/Kg/s.s..

A verifica dell'ipotesi che i trend in crescita osservati siano da ricondurre a variabilità analitica, si ritengono opportuni ulteriori approfondimenti per questo parametro, relativamente agli areali di prelievo dei campioni delle serie AISA e CHIMET

Cromo

Il Cromo è stato monitorato nell'ambito di questa indagine in tutte e tre le campagne effettuate, la prima delle quali ha interessato solo i campioni della serie AISA.

Per le serie AISA e CHIMET, sono stati osservati trend di apparente crescita fra il 2006 e il 2011 con differenze statisticamente significative. Incremento di analoga entità e di medesimo significato statistico è stato, tuttavia, osservato anche per la serie dei BIANCHI. Le concentrazioni più elevate sono state osservate per la serie dei BIANCHI, con medie sovrapponibili a quelle TCA.

I ratei di deposizione atmosferica misurati per il Cromo nel periodo 2011-2013, nella postazione di Badia al Pino risultano inferiori di due ordini di grandezza rispetto a quelli minimi necessari capaci di produrre alterazioni significative del contenuto naturale di cromo nei terreni.

In definitiva da una lettura d'insieme degli esiti dell'analisi statistica dei dati, dagli studi di modellistica diffusionale nell'area e dai ratei delle deposizioni osservate, non si ha alcuna evidenza di processi di accumulo in atto.

Non si rileva in definitiva necessità di approfondimenti ulteriori per questo metallo.

Altri metalli

Relativamente agli ulteriori metalli monitorati (**Piombo, Tallio, Arsenico, Antimonio, e Rame**) i risultati non hanno evidenziato criticità e per le conclusioni si rimanda ai rispettivi capitoli.

PCB

I PCB sono stati monitorati nell'ambito di questa indagine in tutte e tre le campagne effettuate, la prima delle quali ha interessato solo i campioni della serie AISA.

Per AISA, dai confronti fra le serie dei dati delle tre campagne risultano tenori medi nel 2000, 2006 e 2011, pari rispettivamente a 0.74 a 2.47 e 3.35 µg/Kg s.s.⁵⁶. Dal confronto fra dati delle serie AISA e BIANCHI, di una stessa campagna risultano differenze statisticamente significative, sia nel 2006 che nel 2011 con valori più elevati nella serie dei BIANCHI.

Per Chimet i dati di monitoraggio sono limitati alle ultime due campagne, relativamente alle quali sono stati osservati rispettivamente nel 2006 e nel 2011 tenori medi pari a 0.54 e 3.49 µg/Kg s.s. Dal confronto fra dati delle serie CHIMET e BIANCHI, relativi ad una stessa campagna risultano

⁵⁶ Confronto riferito alla sommatoria dei congeneri comuni alle tre campagne e riferito alla frazione passante al vaglio 2 mm. (vedi paragrafo 5.2.2.3).

differenze statisticamente significative, solo relativamente al confronto 2011 con valori più elevati nella serie dei BIANCHI.

Per TCA, come per Chimet, si dispone di dati monitoraggio solo relativamente alle ultime due campagne con valori medi, nel 2006 e 2011, pari a rispettivamente 0.57 e 1.44 µg/Kg s.s. Valori di analoga entità sono stati osservati anche nella serie dei bianchi (0.28 µg/Kg s.s nel 2006 e 1.66 µg/Kg s.s. nel 2011).

Da una lettura d'insieme dei dati si evidenzia un incremento dei PCB nell'area AISA nel periodo dal 2000 al 2006 con tenori stabilizzatisi nel quinquennio successivo. Sempre nel quinquennio 2006-2011 sono invece innalzati i valori di PCB nell'areale CHIMET con tenori nel 2011 di livello analogo a quelli riscontrati per AISA. Gli incrementi osservati sono in valore assoluto di modesta entità ed entro i limiti di accordo al test di Bland Altman. Tuttavia sono qui da considerare anche i risultati della "cluster analisi" condotta sul set di dati costituito dai singoli congeneri dei PCB 2006 e 2011. Questi evidenziano una diversa relazione fra localizzazione geografica e profilo di contaminazione dei vari congeneri di PCB nel 2006 e nel 2011⁵⁷. Le evidenze di una variazione qualitativa nel tempo del profilo di contaminazione avvalorano l'ipotesi che la variazione quantitativa osservata, se pur piccola, nell'areale CHIMET fra il 2006 e il 2011 sia effettiva.

Gli incrementi (più modesti) osservati nelle serie BIANCHI e TCA fra le campagne 2006 e 2011 (circa 1 µg/Kg s.s. in ciascun campione ad eccezione che in BIANCO3) sono probabilmente solo apparenti e riconducibili all'incertezza d'analisi.

Con riferimento ai risultati della campagna 2011 risulta quindi che, nei campioni delle serie AISA e CHIMET, i tenori in PCB sono superiori, se pur di poco in relazione al limite di legge, a quelli riscontrati nei BIANCHI e ragionevolmente riconducibili alle fonti di impatto in esame con possibili contributi di ulteriori fattori di pressione.

I tenori medi⁵⁸ delle 4 serie riscontrati nell'ultima campagna del 2011, sono per AISA, CHIMET, TCA e BIANCHI rispettivamente: 4.07, 3.46, 1.67 e 1.76 µg/kg s.s. Le concentrazioni osservate (medie) sono inferiori a 1/10 del limite di CSC residenziale, e in linea con valori riscontrabili in ambiti territoriali antropizzati come quelli in oggetto.

Si ritiene opportuno proseguire con un'attività di monitoraggio a periodicità quinquennale. Inoltre, nel rilevare che la normativa di settore degli inceneritori (D.Lgs 133/2005 e smi) non prevede limiti per i PCB, stante la diffusione di questi composti in sistemi aperti e chiusi, è opportuno comunque monitorare le emissioni degli inceneritori oltre che non sottovalutare altre fonti.

IPA

Relativamente al parametro IPA, le concentrazioni riscontrate in tutta l'area d'indagine sono risultate in termini assoluti di bassa entità. Per ciascuna postazione di campionamento sono risultati trend di crescita statisticamente significativi, con concentrazioni più elevate nei campioni più recenti relativamente a ciascuna delle serie, compresa quella dei BIANCHI. Il confronto fra serie dei campioni di controllo e serie dei BIANCHI di riferimento non ha fornito evidenze di differenze significative.

Relativamente all'ultima campagna, le concentrazioni riscontrate nei BIANCHI sono risultate della stessa entità di quelle osservate nei campioni AISA e CHIMET e superiori a quelli TCA.

La lettura d'insieme dei dati consente pertanto di affermare che nelle aree interessate dalla presenza dei tre impianti considerati non sono in atto fenomeni di accumulo differenziale di IPA nei suoli per cause riconducibili specificatamente alla presenza delle fonti di pressione in esame.

Si ritengono possibili, a spiegazione di quanto osservato, le seguenti ipotesi:

⁵⁷ Si rimanda al paragrafo relativo ai PCB per le spiegazioni di dettaglio.

⁵⁸ Valori medium bound, rispetto al passante a 2 cm.

- *un contesto di generalizzato di aumento degli IPA nei suoli registrato nell'arco del decennio di osservazione riconducibile a contaminazione diffusa;*
- *variabilità analitica.*

La prima ipotesi risulta plausibile in considerazione dell' aumento del traffico veicolare registrato negli anni. Va tuttavia sottolineato che siamo in presenza di valori assoluti molto bassi e che, pertanto, le differenze riscontrate, non sono rilevanti in termini di qualità ambientale.

I tenori medi delle 4 serie riscontrati nell'ultima campagna del 2011⁵⁹, sono per AISA, CHIMET, TCA e BIANCHI rispettivamente: 25.0, 19.9, 11.0 e 23.2 µg/kg s.s., inferiori ad 1/400 delle CSC per i suoli ad uso residenziale.

Non si rileva, pertanto, necessità di condurre ulteriori approfondimenti per gli IPA.

PCDD+PCDF

Per il parametro **PCDD e PCDF** non si ha evidenza alcuna di criticità e l'incremento osservato fra i dati 2000 2006 e 2011 risulta solo apparente in quanto espressione di un dato di sommatoria fra i vari congeneri determinati. Tale sommatoria risulta influenzata dai limiti di determinazione applicati per ciascuno di essi, limiti che sono variati, sia fra le varie campagne sia, in misura minore, da campione a campione nell'ambito di una stessa campagna. Molti di questi congeneri sono risultati non dosabili e il loro computo alla sommatoria, determina un apparente trend di crescita. Un'analisi di dettaglio delle variazioni dei soli congeneri risultati dosabili alle analisi in ogni campione (Octaclorodibenzodiossina e Octaclorodibenzofurano) ha permesso di poter concludere che vi sia assenza di trend di crescita per questo parametro, per tutte serie considerate.

Le concentrazioni della sommatoria di PCDD e PCDF in I-TEQ ng/Kg s.s. riscontrate per le quattro serie considerate AISA, CHIMET, TCA e BIANCHI sono risultate di rispettivamente: 1.11, 1.46, 0.52 e 0.73. Tali valori, sovrastimati per le ragioni sopra considerate, risultano comunque ampiamente inferiori al limite di normativa (10 -TEQ ng/Kg s.s.).

Talune criticità riscontrate per alcuni metalli nei suoli, alla luce dei ratei di deposizione misurati, non appaiono poter essere in relazione di causa-effetto con le ricadute al suolo di particolato atmosferico. Va tuttavia considerato per completezza che:

1. I risultati contenuti nello studio ARPAT sulle ricadute nell'area fanno supporre che il deposimetro in località Badia al Pino non sia collocato in area in cui i ratei di deposizione sono massimi. Nelle aree, posto lungo la direttrice Nord-Sud rispetto all'impianto Chimet, i ratei stimati raggiungono valori di picco che sono fino a circa 8 volte il valore previsto nella postazione di monitoraggio.
2. Le prestazioni dei sistemi di abbattimento sono notevolmente incrementate negli anni. E' pertanto ipotizzabile che alterazioni non ritenute possibili adesso potrebbero essersi determinate negli scorsi decenni.

Va comunque tenuto conto che nelle deposizioni misurate si cumulano ai contributi di fonti emissive industriali anche quelli dovuti al sollevamento di suolo e, pertanto, i ratei misurati rappresentano comunque delle sovrastime.

⁵⁹ Valori medium bound, rispetto al passante a 2 cm.

ALLEGATO 1

SERIA AISA																																						
DIOSSINE	A1			B1			E1			E2			F2			G1			H1			I1			L2			M2			N1			U.d.M.				
	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011					
1,2,3,4,6,7,8-EPTACLORODIBENZODIOSSINA (PC0061)	0.011	0.003	0.006	0.047	0.003	0.005	0.022	0.002	0.005	0.011	0.009	0.004	0.007	0.002	0.003	0.008	0.002	0.005	0.005	0.002	0.003	0.005	0.006	0.005	0.022	0.007	0.008	0.014	0.019	0.004	0.013	0.002	0.004	ng I-TEQ/Kg				
1,2,3,4,6,7,8-EPTACLORODIBENZOFURANO (PC0062)	0.009	0.004	0.005	0.040	0.004	0.003	0.009	0.002	0.004	0.007	0.009	0.004	0.006	0.002	0.003	0.006	0.002	0.005	0.004	0.002	0.003	0.005	0.004	0.005	0.011	0.003	0.003	0.016	0.006	0.007	0.010	0.003	0.003	ng I-TEQ/Kg				
1,2,3,4,7,8,9-EPTACLORODIBENZOFURANO (PC0072)	0.001	0.004	0.008	0.002	0.004	0.005	0.006	0.002	0.006	0.001	0.002	0.006	0.001	0.002	0.005	0.000	0.002	0.008	0.000	0.002	0.005	0.000	0.004	0.008	0.001	0.003	0.004	0.001	0.006	0.005	0.001	0.003	0.005	ng I-TEQ/Kg				
1,2,3,4,7,8-ESACLORODIBENZODIOSSINA (PC0070)	0.009	0.009	0.065	0.023	0.008	0.050	0.014	0.005	0.040	0.001	0.010	0.004	0.002	0.012	0.045	0.001	0.010	0.060	0.002	0.016	0.038	0.001	0.021	0.059	0.007	0.009	0.040	0.001	0.020	0.038	0.002	0.013	0.036	ng I-TEQ/Kg				
1,2,3,4,7,8-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0071)	0.021	0.018	0.065	0.048	0.006	0.044	0.025	0.015	0.048	0.033	0.014	0.047	0.017	0.013	0.037	0.012	0.018	0.049	0.011	0.010	0.028	0.012	0.021	0.070	0.017	0.020	0.035	0.024	0.017	0.036	0.022	0.013	0.034	ng I-TEQ/Kg				
1,2,3,6,7,8-ESACLORODIBENZODIOSSINA (PC0073)	0.015	0.009	0.060	0.042	0.008	0.043	0.014	0.005	0.038	0.020	0.010	0.036	0.011	0.012	0.041	0.001	0.010	0.055	0.002	0.016	0.037	0.001	0.021	0.059	0.019	0.009	0.039	0.029	0.020	0.036	0.031	0.013	0.034	ng I-TEQ/Kg				
1,2,3,6,7,8-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0081)	0.016	0.018	0.065	0.029	0.006	0.039	0.024	0.015	0.044	0.014	0.014	0.047	0.014	0.013	0.034	0.008	0.018	0.043	0.007	0.010	0.028	0.009	0.021	0.065	0.014	0.020	0.034	0.024	0.017	0.034	0.022	0.013	0.033	ng I-TEQ/Kg				
1,2,3,7,8,9-ESACLORODIBENZODIOSSINA (PC0091)	0.012	0.009	0.087	0.027	0.008	0.082	0.014	0.005	0.066	0.012	0.010	0.054	0.009	0.012	0.079	0.001	0.010	0.093	0.002	0.016	0.041	0.001	0.021	0.086	0.012	0.009	0.044	0.023	0.020	0.062	0.022	0.013	0.058	ng I-TEQ/Kg				
1,2,3,7,8,9-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0100)	0.007	0.018	0.081	0.015	0.006	0.051	0.004	0.015	0.051	0.006	0.014	0.055	0.005	0.013	0.040	0.012	0.018	0.052	0.008	0.010	0.032	0.003	0.021	0.070	0.007	0.020	0.038	0.012	0.017	0.037	0.011	0.013	0.035	ng I-TEQ/Kg				
1,2,3,7,8-PENTACLORODIBENZODIOSSINA (PC0083)	0.029	0.065	0.407	0.016	0.065	0.269	0.039	0.045	0.291	0.002	0.150	0.230	0.005	0.068	0.308	0.005	0.073	0.384	0.003	0.108	0.330	0.003	0.140	0.513	0.027	0.093	0.275	0.055	0.140	0.277	0.046	0.070	0.284	ng I-TEQ/Kg				
1,2,3,7,8-PENTACLORODIBENZOFURANO (PC0086)	0.006	0.008	0.024	0.011	0.010	0.016	0.010	0.007	0.019	0.016	0.011	0.017	0.006	0.009	0.014	0.004	0.009	0.020	0.004	0.009	0.012	0.006	0.011	0.025	0.006	0.008	0.016	0.008	0.010	0.015	0.007	0.007	0.015	ng I-TEQ/Kg				
2,3,4,6,7,8-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0236)	0.020	0.018	0.060	0.035	0.006	0.041	0.017	0.015	0.043	0.014	0.014	0.046	0.012	0.013	0.033	0.001	0.018	0.043	0.001	0.010	0.027	0.005	0.021	0.059	0.019	0.020	0.033	0.022	0.017	0.031	0.024	0.013	0.030	ng I-TEQ/Kg				
2,3,4,7,8-PENTACLORODIBENZOFURANO (PC0237)	0.068	0.080	0.220	0.139	0.095	0.147	0.044	0.068	0.175	0.111	0.105	0.155	0.063	0.088	0.137	0.037	0.085	0.186	0.038	0.085	0.110	0.027	0.105	0.224	0.076	0.078	0.157	0.082	0.100	0.138	0.082	0.065	0.132	ng I-TEQ/Kg				
2,3,7,8-TETRACLORODIBENZODIOSSINA (PC0238)	0.015	0.205	0.358	0.036	0.280	0.250	0.047	0.145	0.291	0.006	0.062	0.295	0.289	0.007	0.170	0.291	0.008	0.205	0.471	0.007	0.265	0.248	0.008	0.170	0.726	0.008	0.230	0.276	0.006	0.175	0.318	0.028	0.240	0.301	ng I-TEQ/Kg			
2,3,7,8-TETRACLORODIBENZOFURANO (PC0239)	0.016	0.016	0.031	0.043	0.028	0.019	0.022	0.014	0.020	0.012	0.027	0.022	0.014	0.015	0.020	0.013	0.016	0.033	0.011	0.025	0.016	0.013	0.023	0.059	0.002	0.020	0.022	0.019	0.024	0.023	0.019	0.015	0.021	ng I-TEQ/Kg				
OCTACLORODIBENZODIOSSINA (PC1700)	0.005	0.002	0.001	0.046	0.016	0.019	0.019	0.007	0.020	0.016	0.008	0.000	0.005	0.003	0.002	0.007	0.003	0.001	0.009	0.004	0.007	0.012	0.000	0.006	0.016	0.006	0.008	0.034	0.020	0.003	0.009	0.005	0.003	ng I-TEQ/Kg				
OCTACLORODIBENZOFURANO (PC1701)	0.001	0.001	0.001	0.010	0.003	0.019	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002	0.001	0.002	0.000	0.000	0.002	0.001	0.001	0.003	0.001	0.001	0.003	0.005	0.000	0.001	0.002	0.002	0.000	0.013	0.007	0.001	0.002	0.001	ng I-TEQ/Kg				
PCDD, PCDF - sommatoria m.bound	0.26	0.49	1.53	0.61	0.53	1.09	0.33	0.37	1.15	0.28	0.70	1.06	0.19	0.44	1.10	0.14	0.49	1.54	0.13	0.59	0.98	0.12	0.61	2.05	0.27	0.55	1.03	0.38	0.63	1.05	0.35	0.51	1.00	ng I-TEQ/Kg				

SERIE CHIMET																
SERIE TCA																
SERIE BIANCHI																
DIOSSINE	A1 CH		B1 CH		C1 CH		D1 CH		E1 CH		A2 TCA		B1 TCA		C1 TCA	
	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011
1,2,3,4,6,7,8-EPTACLORODIBENZODIOSSINA (PC0061)	0.002	0.005	0.023	0.005	0.001	0.004	0.015	0.007	0.001	0.005	0.013	0.018	0.001	0.004	0.007	0.015
1,2,3,4,6,7,8-EPTACLORODIBENZOFURANO (PC0062)	0.002	0.006	0.002	0.005	0.002	0.008	0.001	0.021	0.002	0.004	0.001	0.004	0.002	0.005	0.001	0.015
1,2,3,4,7,8,9-EPTACLORODIBENZOFURANO (PC0072)	0.002	0.009	0.002	0.008	0.002	0.007	0.001	0.012	0.002	0.006	0.001	0.004	0.002	0.005	0.001	0.007
1,2,3,4,7,8-ESACLORODIBENZODIOSSINA (PC0070)	0.013	0.056	0.009	0.055	0.006	0.049	0.006	0.080	0.005	0.054	0.009	0.013	0.009	0.016	0.007	0.009
1,2,3,4,7,8-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0071)	0.007	0.056	0.007	0.054	0.007	0.057	0.009	0.094	0.007	0.046	0.012	0.017	0.012	0.013	0.009	0.057
1,2,3,6,7,8-ESACLORODIBENZODIOSSINA (PC0073)	0.013	0.054	0.009	0.054	0.006	0.048	0.006	0.080	0.005	0.051	0.009	0.013	0.009	0.016	0.007	0.009
1,2,3,6,7,8-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0081)	0.007	0.054	0.007	0.058	0.007	0.053	0.009	0.094	0.007	0.045	0.012	0.017	0.012	0.013	0.009	0.012
1,2,3,7,8,9-ESACLORODIBENZODIOSSINA (PC0091)	0.013	0.110	0.009	0.109	0.006	0.083	0.006	0.120	0.005	0.076	0.009	0.013	0.009	0.016	0.007	0.009
1,2,3,7,8,9-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0100)	0.007	0.081	0.007	0.084	0.007	0.069	0.009	0.100	0.007	0.051	0.012	0.017	0.012	0.013	0.009	0.012
1,2,3,7,8-PENTACLORODIBENZODIOSSINA (PC0083)	0.050	0.427	0.040	0.520	0.050	0.323	0.068	0.820	0.040	0.323	0.045	0.133	0.050	0.124	0.033	0.065
1,2,3,7,8-PENTACLORODIBENZOFURANO (PC0086)	0.006	0.027	0.003	0.024	0.006	0.021	0.005	0.033	0.005	0.018	0.003	0.004	0.004	0.005	0.005	0.004
2,3,4,6,7,8-ESACLORODIBENZOFURANO (PC0236)	0.007	0.048	0.007	0.053	0.007	0.053	0.009	0.080	0.007	0.044	0.012	0.017	0.012	0.013	0.009	0.012
2,3,4,7,8-PENTACLORODIBENZOFURANO (PC0237)	0.063	0.265	0.025	0.225	0.055	0.194	0.045	0.318	0.045	0.161	0.030	0.042	0.043	0.055	0.045	0.038
2,3,7,8-TETRACLORODIBENZODIOSSINA (PC0238)	0.140	0.671	0.085	0.636	0.055	0.571	0.095	0.870	0.065	0.446	0.060	0.260	0.075	0.287	0.050	0.280
2,3,7,8-TETRACLORODIBENZOFURANO (PC0239)	0.017	0.067	0.012	0.053	0.007	0.040	0.008	0.074	0.009	0.032	0.010	0.022	0.011	0.030	0.007	0.036
OCTACLORODIBENZODIOSSINA (PC1700)	0.012	0.004	0.014	0.002	0.005	0.002	0.015	0.004	0.012	0.003	0.006	0.010	0.005	0.003	0.027	0.008
OCTACLORODIBENZOFURANO (PC1701)	0.006	0.002	0.003	0.003	0.002	0.002	0.005	0.006	0.003	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.003
PCDD, PCDF - sommatoria m.bound	0.37	1.95	0.26	1.85	0.23	1.52	0.32	2.81	0.23	1.36	0.25	0.61	0.27	0.62	0.24	0.54

TABELLA A: PCDD+PCDF nei campioni analizzati nelle tre campagne di prelievo espressi in I-TEQ ng/Kg s.s. (criterio medium-bound) rispetto al passante a 2 mm. I campi

SERIA AISA

		SERIE CHIMET										SERIE TCA										SERIE BIANCHI										
		PCB - in verde I Dioxin like		A1 CH		B1 CH		C1 CH		D1 CH		E1 CH		A2 TCA		B1 TCA		C1 TCA		Bianco 1		Bianco 2		Bianco 3		Bianco 4		Bianco 5				
		2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	U.d.M.		
S	2,2,3,3,4,4,5-EPICLOROBIFENILE (PCB-170)	0,0025	0,04878	0,006	0,013967	0,002	0,06845	0,0035	0,09772	0,00475	0,08035	0,00295	0,112387	0,00245	0,041375	0,0005	0,0127	0,0044	0,02625	0,005	0,02558	0,0044	0,05953	0,004	0,024784	0,0024	0,017588	0,0027	0,012588	µg/Kgs.		
S	2,2,3,3,4,4,5-ESACLOROBIFENILE (PCB-177)	0,0025	0,010713	0,006	0,01734	0,0045	0,031963	0,0035	0,034467	0,00475	0,013187	0,00295	0,030467	0,00245	0,024174	0,005	0,012	0,0044	0,02625	0,005	0,012358	0,0044	0,00903	0,0024	0,015986	0,0027	0,010586	0,0027	0,012588	µg/Kgs.		
S	2,2,3,4,4,5-ESACLOROBIFENILE (PCB-153)	0,29	0,317073	0,12	0,300578	0,12	0,547895	0,075	0,562240	0,022	0,343407	0,21	0,306349	0,055	0,172444	0,061	0,18	0,027	0,19318	0,027	0,162784	0,025	0,853032	0,02	0,161638	0,022	0,172093	0,022	0,172093	µg/Kgs.		
S	2,2,4,4,5-PENTACLOROBIFENILE (PCB-99)	0,001	0,146341	0,0027	0,127165	0,0022	0,243831	0,002	0,254351	0,0035	0,178571	0,002	0,206366	0,026	0,052874	0,026	0,061	0,0029	0,052273	0,0025	0,236382	0,0016	0,494891	0,00175	0,046512	0,00175	0,046512	0,00175	0,046512	µg/Kgs.		
S	2,2,4,5,5-PENTACLOROBIFENILE (PCB-101)	0,25	0,042439	0,074	0,33526	0,075	0,14584	0,15	0,763052	0,17	0,508242	0,18	0,155844	0,059	0,126437	0,059	0,15	0,018	0,125	0,046	0,127907	0,039	0,113052	0,014	0,12301	0,00175	0,12093	0,00175	0,12093	µg/Kgs.		
S	2,2,5,5,5-TETRACLOROBIFENILE (PCB-52)	0,05	0,005439	0,0035	0,05986	0,0025	0,076284	0,075	0,187416	0,053	0,097527	0,06	0,225837	0,032	0,01954	0,065	0,034	0,076	0,018182	0,13	0,017442	0,027	0,698869	0,027	0,023707	0,0014	0,070704	0,0014	0,070704	µg/Kgs.		
S	2,2,3,4,4,5,6-EPICLOROBIFENILE (PCB-180)	0,01	0,07561	0,0195	0,083327	0,0155	0,152207	0,0125	0,160643	0,016	0,057692	0,059	0,194805	0,008	0,062609	0,019	0,052	0,048	0,081818	0,059	0,054651	0,047	0,050563	0,029	0,056034	0,032	0,046512	0,032	0,046512	µg/Kgs.		
S	2,2,3,4,4,5,6-PENTACLOROBIFENILE (PCB-183)	0,0025	0,012195	0,006	0,012717	0,0045	0,028189	0,0035	0,03079	0,00475	0,011401	0,00295	0,033766	0,00245	0,016092	0,0055	0,011	0,0044	0,015909	0,005	0,011163	0,0044	0,005653	0,0024	0,010409	0,0027	0,01	0,0027	0,01	µg/Kgs.		
S	2,2,3,4,4,5,6-ESACLOROBIFENILE (PCB-138)	0,0015	0,1426829	0,011	0,369942	0,077	0,715373	0,07	0,736278	0,0022	0,494505	0,22	0,376623	0,077	0,218391	0,056	0,2	0,025	0,25	0,029	0,209302	0,079	0,883864	0,00075	0,18319	0,001	0,195349	0,001	0,195349	µg/Kgs.		
S	2,2,3,4,5,5,6-EPICLOROBIFENILE (PCB-187)	0,0025	0,031707	0,12	0,042775	0,083	0,057839	0,0035	0,058902	0,00475	0,021978	0,00295	0,077922	0,045	0,025287	0,055	0,024	0,0044	0,029545	0,005	0,032356	0,0044	0,005653	0,0024	0,043849	0,0027	0,0023256	0,0027	0,0023256	µg/Kgs.		
S	2,2,3,4,5,5,6-ESACLOROBIFENILE (PCB-146)	0,24	0,032927	0,0235	0,034682	0,074	0,062405	0,034	0,064257	0,022	0,041209	0,027	0,035055	0,002	0,021839	0,016	0,019	0,002	0,022727	0,02	0,017442	0,0025	0,007708	0,00075	0,021552	0,001	0,013023	0,001	0,013023	µg/Kgs.		
S	2,2,3,4,5,6-ESACLOROBIFENILE (PCB-149)	0,015	0,158537	0,084	0,138728	0,064	0,138728	0,031	0,134262	0,022	0,178571	0,049	0,105195	0,091	0,078161	0,075	0,078	0,024	0,082955	0,028	0,073256	0,051	0,007708	0,017	0,070704	0,001	0,065116	0,001	0,065116	µg/Kgs.		
S	2,2,3,5,5,6-ESACLOROBIFENILE (PCB-151)	0,22	0,035366	0,048	0,028902	0,033	0,028192	0,00175	0,084337	0,0022	0,038462	0,046	0,040202	0,002	0,017241	0,016	0,021	0,002	0,017045	0,002	0,02093	0,023	0,007708	0,00075	0,018319	0,001	0,018837	0,001	0,018837	µg/Kgs.		
S	2,2,3,5,6-PENTACLOROBIFENILE (PCB-95)	0,18	0,146341	0,035	0,114451	0,025	0,089193	0,072	0,294511	0,065	0,178571	0,078	0,054545	0,037	0,049425	0,056	0,06	0,034	0,040909	0,042	0,04186	0,01	0,001336	0,013	0,044181	0,00175	0,032558	0,00175	0,032558	µg/Kgs.		
S	2,3,3,4,4,5,6-EPICLOROBIFENILE (PCB-105)	0,001	0,192683	0,0021	0,242775	0,0017	0,502283	0,03	0,522088	0,00295	0,30879	0,023	0,120779	0,023	0,1	0,023	0,1	0,00245	0,109091	0,00215	0,103488	0,0024	0,012333	0,00175	0,059683	0,00165	0,116268	0,00165	0,116268	µg/Kgs.		
S	2,3,3,4,4,5,6-PENTACLOROBIFENILE (PCB-169)	0,0025	0,000671	0,006	0,000497	0,0042	0,006545	0,0035	0,006827	0,00475	0,00103	0,00295	0,007792	0,045	0,004023	0,0035	0,00265	0,0044	0,00626	0,005	0,002558	0,0044	0,005653	0,0024	0,005653	0,0024	0,005653	0,0024	0,005653	µg/Kgs.		
S	2,3,3,4,4,5,6-ESACLOROBIFENILE (PCB-157)	0,0015	0,015854	0,006	0,015029	0,0032	0,025875	0,006	0,026774	0,005	0,017857	0,0245	0,01039	0,0036	0,006897	0,00315	0,0072	0,0033	0,007955	0,00255	0,004593	0,0032	0,012847	0,002	0,011853	0,0021	0,004186	0,0021	0,004186	µg/Kgs.		
S	2,3,3,4,4,5,6-ESACLOROBIFENILE (PCB-166)	0,0015	0,062195	0,0055	0,002323	0,00305	0,112633	0,026	0,116446	0,032	0,074176	0,02	0,057143	0,0236	0,036782	0,0028	0,034	0,00315	0,056818	0,00245	0,003872	0,019	0,215827	0,0019	0,033405	0,00195	0,032558	0,00195	0,032558	µg/Kgs.		
S	2,3,3,4,5,6-PENTACLOROBIFENILE (PCB-110)	0,17	0,140249	0,0027	0,33526	0,075	0,170152	0,084	0,228892	0,064	0,249550	0,12	0,207792	0,057	0,183908	0,057	0,2	0,0029	0,170455	0,022	0,162791	0,019	0,349435	0,0018	0,172444	0,00175	0,174419	0,00175	0,174419	µg/Kgs.		
S	2,3,4,4,5,6-ESACLOROBIFENILE (PCB-167)	0,0015	0,091463	0,0025	0,082081	0,00295	0,160748	0,012	0,171693	0,0022	0,118532	0,00175	0,142857	0,002	0,008897	0,023	0,0055	0,002	0,07995	0,002	0,01	0,0025	0,012947	0,00075	0,017543	0,001	0,012093	0,001	0,012093	µg/Kgs.		
S	2,3,4,4,5,6-PENTACLOROBIFENILE (PCB-114)	0,001	0,134167	0,0021	0,140249	0,0017	0,33526	0,00175	0,502283	0,00295	0,30879	0,023	0,120779	0,023	0,1	0,023	0,1	0,00245	0,109091	0,00215	0,103488	0,0024	0,012333	0,00175	0,059683	0,00165	0,116268	0,00165	0,116268	µg/Kgs.		
S	2,3,4,4,5,6-ESACLOROBIFENILE (PCB-119)	0,006	0,595315	0,006	0,074398	0,017	0,045666	0,029	0,044177	0,0022	0,171693	0,0029	0,242675	0,015	0,025874	0,017	0,017	0,0029	0,272727	0,017	0,255814	0,01	0,68903	0,0016	0,258821	0,0016	0,277175	0,0016	0,277175	µg/Kgs.		
S	2,3,4,5,6-PENTACLOROBIFENILE (PCB-129)	0,001	0,00109	0,0027	0,000867	0,0022	0,040414	0,029	0,045553	0,0035	0,033027	0,00295	0,009274	0,017	0,003195	0,0018	0,043	0,0029	0,011933	0,00265	0,003605	0,00265	0,012333	0,0016	0,013115	0,0016	0,013115	0,0016	0,013115	µg/Kgs.		
S	2,3,4,5,5,6-ESACLOROBIFENILE (PCB-169)	0,005	0,035366	0,0035	0,032114	0,045	0,101973	0,029	0,105756	0,052	0,054945	0,029	0,004416	0,0022	0,016992	0,031	0,018	0,067	0,009432	0,11	0,009551	0,024	0,16444	0,025	0,014009	0,0014	0,001395	0,0014	0,001395	µg/Kgs.		
S	2,3,4,5,5,6-PENTACLOROBIFENILE (PCB-126)	0,001	0,002134	0,0025	0,010104	0,0019	0,047995	0,00235	0,005052	0,0028	0,003846	0,00205	0,00974	0,00165	0,009195	0,017	0,0043	0,0029	0,011932	0,00275	0,003605	0,0025	0,012333	0,0018	0,011315	0,00195	0,00407	0,00195	0,00407	µg/Kgs.		
S	2,3,4,5,6-TETRACLOROBIFENILE (PCB-77)	0,005	0,001089	0,0035	0,001098	0,0025	0,003577	0,00295	0,003749	0,04	0,001854	0,023	0,012078	0,00225	0,010169	0,00275	0,009	0,0042	0,0125	0,0029	0,011628	0,0024	0,002775	0,00155	0,011853	0,0014	0,009635	0,0014	0,009635	µg/Kgs.		
S	2,3,4,5,6-TETRACLOROBIFENILE (PCB-81)	0,005	0,001646	0,0035	0,000983	0,00275	0,003044	0,00295	0,003146	0,00335	0,00117	0,0019	0,001558	0,00225	0,001667	0,00275	0,0012	0,0042	0,002784	0,0029	0,01453	0,0024	0,002775	0,00155	0,002532	0,0014	0,001395	0,0014	0,001395	µg/Kgs.		
S	PCB - sommatoria m.bound	1,46	3,41	0,70	3,01	0,71	6,24	0,72	6,43	0,57	4,12	1,20	2,60	0,51	1,61	0,61	1,60	0,38	1,70	0,54	1,51	0,49	4,32	0,38	1,18	1,51	0,10	1,44	1,44	µg/Kgs.		

¹ Relativamente ai dati della campagna 2000 le determinazioni dei “PCB totali” e le determinazioni di ciascun singolo congenere, è stata effettuata con tecniche analitiche differenti. Ne consegue che il dato dei PCB totali ottenibile dalla somma dei singoli congeneri, può discostarsi sensibilmente dal dato di sommatoria riportato in ultima riga.

ALLEGATO 3

			SERIA AISA																																	
IPA			A1			B1			E1			E2			F2			G1			H1			I1			L2			M2			N1			
			2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	2000	2006	2011	U.d.M.
S	BENZO [A] ANTRACENE		0,180	0,040	0,8243	0,370	0,530	2,17628	0,810	0,920	6,47292	1,630	2,000	4,28266	0,220	0,360	2,24215	0,103	1,100	1,04167	2,317	110,000	13,2159	0,133	0,240	3,56371	0,460	1,000	12,3735	0,130	0,890	0,68927	0,100	0,730	2,74551	µg/Kgs.s.
S	BENZO [A] PIRENE		0,280	0,260	0,36876	0,800	0,300	0,8161	0,800	0,280	1,84941	1,490	3,400	0,27837	0,253	0,060	0,5157	0,170	0,043	0,15351	2,223	85,000	1,76211	0,120	0,220	0,39957	0,400	0,950	4,94938	0,170	1,000	0,28249	0,140	0,400	0,31679	µg/Kgs.s.
S	BENZO [B] FLUORANTENE		0,600	1,200	1,30152	1,960	2,800	4,02612	1,650	4,300	9,11493	2,680	9,400	7,81585	0,640	3,500	4,4843	0,269	1,800	3,50877	1,807	71,000	13,2159	0,214	0,370	6,58747	1,140	1,500	16,8729	0,460	1,800	2,48588	0,550	4,000	2,95671	µg/Kgs.s.
S	BENZO [GH] PERILENE		0,370	0,430	1,30152	0,970	0,550	0,7617	0,640	0,860	1,5852	1,570	2,500	2,35546	0,369	0,480	1,4574	0,198	0,240	0,78947	1,526	41,000	4,95959	0,164	0,440	3,7797	0,910	1,300	5,39933	0,230	1,200	1,02825	0,220	0,870	1,47835	µg/Kgs.s.
S	BENZO [K] FLUORANTENE			0,360	0,4013		0,840	1,41458		1,600	3,30251		4,200	2,89079		1,300	1,34529		0,500	0,94298		71,000	5,837		0,370	2,4838		1,500	7,53656		0,770	0,85876		1,600	1,05597	µg/Kgs.s.
N	BENZO [K] FLUORANTENE		0,350			0,930			0,730			1,820			0,320			0,539			3,613			0,428		0,500		0,200				0,260			µg/Kgs.s.	
S	CRISENE		0,390	0,040	2,92842	0,840	1,100	5,65832	1,320	2,100	14,531	2,440	2,400	11,7773	0,502	0,640	6,72646	0,427	2,000	5,92105	3,232	96,000	23,1278	0,459	0,440	9,82721	1,230	1,200	25,8718	0,310	2,000	2,71186	0,240	1,800	8,44773	µg/Kgs.s.
S	DIBENZO[A,E]PIRENE		0,070	0,050	0,02386	0,110	0,050	0,28292	0,100	0,022	0,70013	0,240	0,320	0,55675	0,056	0,050	0,42601	0,118	0,046	0,70175	0,920	46,000	0,69383	0,064	0,750	0,75594	0,120	1,000	1,46232	0,040	0,110	0,02373	0,070	0,130	0,02323	µg/Kgs.s.
N	DIBENZO[A,H]ANTRACENE		0,100	1,200	0,29284	0,270	0,050	0,48966	0,250	0,022	1,321	0,390	0,044	1,07066	0,085	0,050	0,61659	0,077	0,046	0,47149	0,890	0,900	2,31278	0,046	0,210	1,06911	0,180	0,040	1,91226	0,050	0,025	0,15819	0,100	0,130	0,36959	µg/Kgs.s.
S	DIBENZO[A,H]PIRENE		0,010	0,050	0,02386	0,010	0,050	0,02339	0,010	0,022	0,02576	0,030	0,044	0,02463	0,005	0,050	0,02466	0,002	0,046	0,02467	0,036	0,460	0,02423	0,002	0,750	0,02484	0,010	1,000	0,02531	0,010	0,025	0,02373	0,010	0,015	0,02323	µg/Kgs.s.
S	DIBENZO[A,H]PIRENE		0,030	0,050	0,02386	0,040	0,050	0,02339	0,040	0,022	0,02576	0,120	0,044	0,02463	0,020	0,050	0,02466	0,020	0,046	0,02467	0,216	16,000	0,02423	0,010	0,750	0,02484	0,040	1,000	0,02531	0,020	0,025	0,02373	0,030	0,015	0,02323	µg/Kgs.s.
S	DIBENZO[A,H]PIRENE		0,100	0,050	0,02386	0,220	0,050	0,02339	0,160	0,022	0,02576	0,660	0,044	0,02463	0,158	0,050	0,02466	0,109	0,046	0,02467	0,859	40,000	0,02423	0,121	0,750	0,02484	0,190	1,000	0,02531	0,060	0,025	0,02373	0,120	0,015	0,02323	µg/Kgs.s.
N	INDENO[1,2,3-CD]PIRENE		0,290	0,760	1,04121	0,820	0,640	2,93798	0,570	1,300	6,20872	1,290	2,100	5,67452	0,294	0,610	2,9148	0,179	0,310	1,75439	1,401	55,000	12,1145	0,152	0,290	5,83153	0,570	1,100	8,99888	0,180	1,000	1,24294	0,240	1,100	2,63992	µg/Kgs.s.
N	PIRENE		0,400	4,300	4,44685	0,160	8,200	5,00544	1,360	4,600	11,889	4,000	7,200	13,9186	0,577	4,200	5,9417	0,440	87,000	6,57895	3,676	68,000	34,141	0,473	9,100	12,959	2,670	7,000	23,622	0,340	3,700	5,08475	0,590	13,000	7,91975	µg/Kgs.s.
IPA - sommatoria m.bound			2,0	2,5	7,3	5,3	6,3	15,2	5,5	10,2	37,0	10,9	24,3	30,0	2,2	6,5	16,8	1,4	6,0	13,2	13,1	576,5	62,8	1,3	5,1	27,0	4,5	11,3	74,2	1,4	7,8	8,0	1,5	9,6	16,9	µg/Kgs.s.

		SERIE CHIMET										SERIE TCA										SERIE BIANCHI										
IPA		A1 CH		B1 CH		C1 CH		D1 CH		E1 CH		A2 TCA		B1 TCA		C1 TCA		Bianco 1		Bianco 2		Bianco 3		Bianco 4		Bianco 5						
		2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011	2006	2011					
S	BENZO [A] ANTRACENE			0,57	0,82081	1,6	8,82801	0,63	4,14993	0,46	0,43956	1,7	2,07792	0,39	0,77011	0,31	1,3	0,41	0,79545	3,7	11,6279			2,67215	1,1	1,61638	0,28	0,37209	µg/Kgs.s.			
S	BENZO [A] PIRENE		0,16	0,43902	0,44	0,47399	0,79	8,37139	0,34	1,00402	0,11	0,12225	1,7	2,46753	0,61	0,87356	0,32	1	0,22	0,78409	5,1	11,0465	0,94	1,95272	0,61	1,61638	0,21	0,23256	µg/Kgs.s.			
S	BENZO [B] FLUORANTENE		1,7	2,31707	1,8	1,84971	4	24,3531	0,74	5,75636	0,28	0,98901	2,5	2,20779	1,2	1,05747	3,3	2,5	0,58	0,90909	10	10,1163	3	12,333	3,2	1,61638	0,74	0,39535	µg/Kgs.s.			
S	BENZO [GH] PERILENE		0,47	1,34146	1,1	1,6185	0,98	6,24049	0,53	4,14993	0,31	0,6044	1,3	2,33766	0,87	1,49425	0,74	1,9	0,49	0,96591	2,5	5,46512	1,3	5,24152	1,2	1,40086	0,44	0,44186	µg/Kgs.s.			
S	BENZO [K] FLUORANTENE		0,47	0,71951	0,88	0,50867	1,7	9,28463	0,27	2,67738	0,11	0,27473	1,2	2,20779	0,61	1,05747	0,56	2,5	0,13	0,90909	6,2	10,1163	1,2	12,333	1,5	1,61638	0,33	0,39535	µg/Kgs.s.			
N	CRISENE		1,4	3,29268	1,6	2,89017	4,2	33,4855	1,4	9,90629	1,1	2,1978	2,8	3,76623	1,5	2,52874	2,6	4,2	1	2,61364	5,2	16,2791	2,4	4,21377	1,8	2,58621	0,89	0,81395	µg/Kgs.s.			
S	DIBENZO[A,E]PIRENE		0,012	0,2561	0,055	0,45087	0,099	0,94368	0,047	0,66934	0,0115	0,0261	0,23	0,61039	0,15	0,27586	0,084	0,49	0,064	0,38636	0,48	2,32558	0,25	0,00822	0,21	0,51724	0,044	2,32558	µg/Kgs.s.			
N	DIBENZO[A,H]ANTRACENE		0,012	0,32927	0,055	0,27746	0,14	2,28311	0,0105	0,74967	0,0115	0,0261	0,27	0,36364	0,095	0,17241	0,14	0,36	0,064	0,06932	0,45	0,89535	0,25	1,95272	0,34	2,26229	0,0135	0,22093	µg/Kgs.s.			
S	DIBENZO[A,H]PIRENE		0,012	0,02439	0,055	0,02601	0,013	0,02435	0,0105	0,02544	0,0115	0,0261	0,0035	0,00974	0,011	0,01322	0,0075	0,0065	0,064	0,00795	0,015	0,17442	0,0075	0,00822	0,008	0,01832	0,0135	0,22093	µg/Kgs.s.			
S	DIBENZO[A,H]PIRENE		0,012	0,02439	0,055	0,02601	0,013	0,02435	0,0105	0,02544	0,0115	0,0261	0,0035	0,00974	0,011	0,01915	0,0075	0,0069	0,064	0,05227	0,015	0,174674	0,0075	0,00822	0,008	0,01832	0,0135	0,22093	µg/Kgs.s.			
N	DIBENZO[A,H]PIRENE		0,012	0,02439	0,055	0,02601	0,013	0,02435	0,0105	0,02544	0,0115	0,0261	0,0035	0,00974	0,011	0,01322	0,0075	0,0065	0,064	0,00795	0,015	0,01337	0,0075	0,00822	0,008	0,01832	0,0135	0,22093	µg/Kgs.s.			
N	INDENO[1,2,3-CD]PIRENE		0,61	2,19512	0,76	1,84971	1,1	12,7854	0,41	5,08701	0,14	0,63187	1,4	2,33766	0,79	1,49425	0,66	2	0,37	0,89773	3	6,16279	1,7	2,4666	1,7	1,40086	0,37	0,32558	µg/Kgs.s.			
N	PIRENE		3,3	5,2439	13	5,78035	16	19,7869	7,4	11,245	11	3,15934	6,4	6,75325	6	4,71264	7,2	4,9	9,8	5,34091	15	27,907	12	0	12	5,28017	7,5	5,34884	µg/Kgs.s.			
N	IPA - sommatoria m.bound		4,8	9,4	6,6	8,8	13,0	91,3	4,0	28,1	2,4	4,7	12,0	15,6	5,4	8,2	8,0	14,0	2,9	7,4	34,0	68,6	10,0	39,1	10,0	10,8	3,0	5,6	µg/Kgs.s.			

Tabella C: IPA nei campioni delle tre campagne espressi in rispetto al passante a 2 mm. Il dato di sommatoria è riferito ai soli congeneri considerati dal D.Lgs 152/2006 (identificati con lettera S in prima colonna) nella definizione del parametro “IPA Totali”. In giallo sono evidenziati i congeneri risultati non dosabili alle analisi espressi con criterio medium-bound.