

ESEMPI DI DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO NEI TERRENI: IL SIN DI BRINDISI

Eugenia Bartolucci

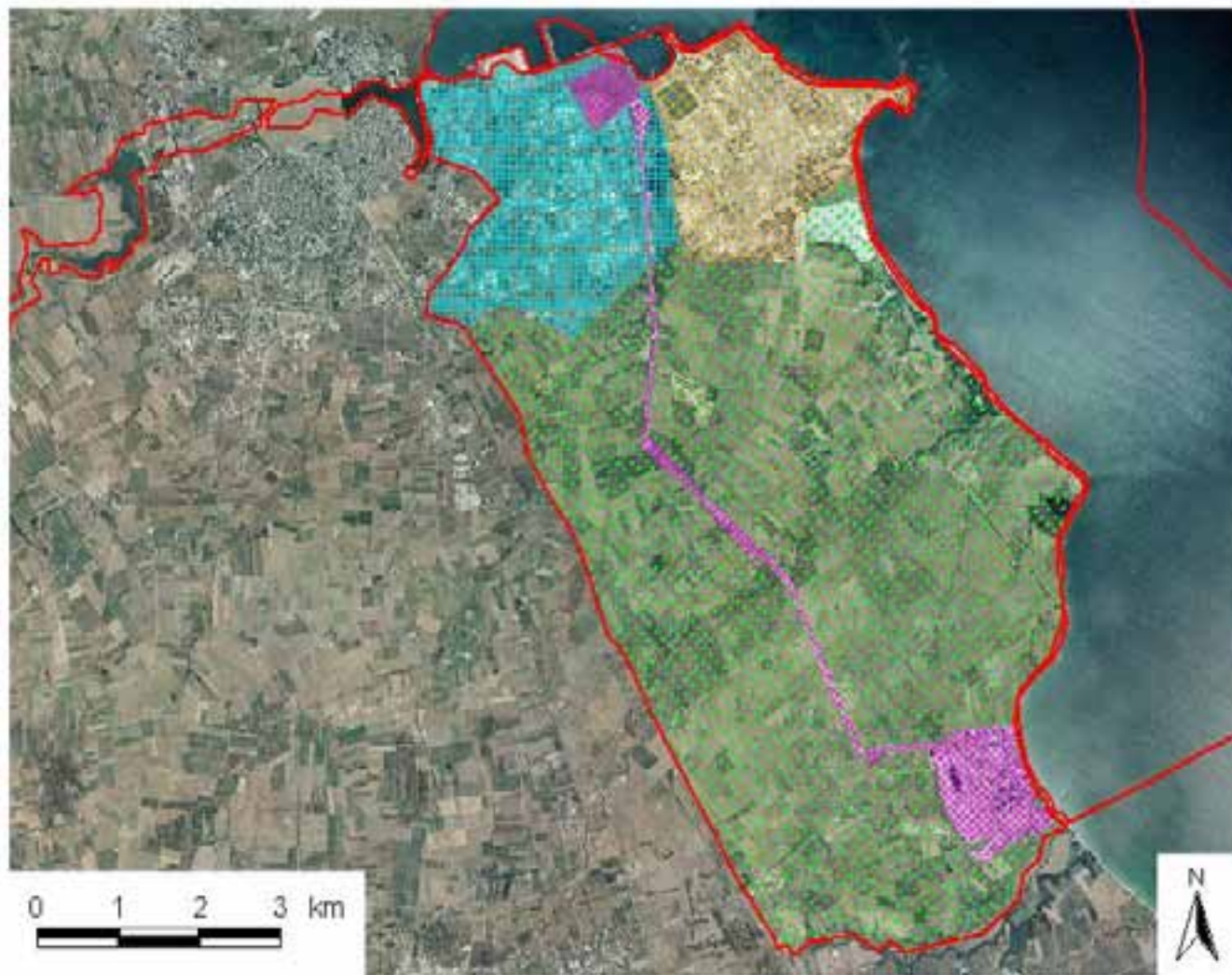
ISPRA

Indice

1. Il Sito di Interesse Nazionale di Brindisi
2. La questione del fondo nel SIN di Brindisi
3. Il protocollo operativo
4. La definizione dei valori di fondo
5. Esercizio: confronto di popolazioni

Il sito di interesse nazionale di Brindisi

Caratteristiche del sito



**SUPERFICIE
PERIMETRATA**

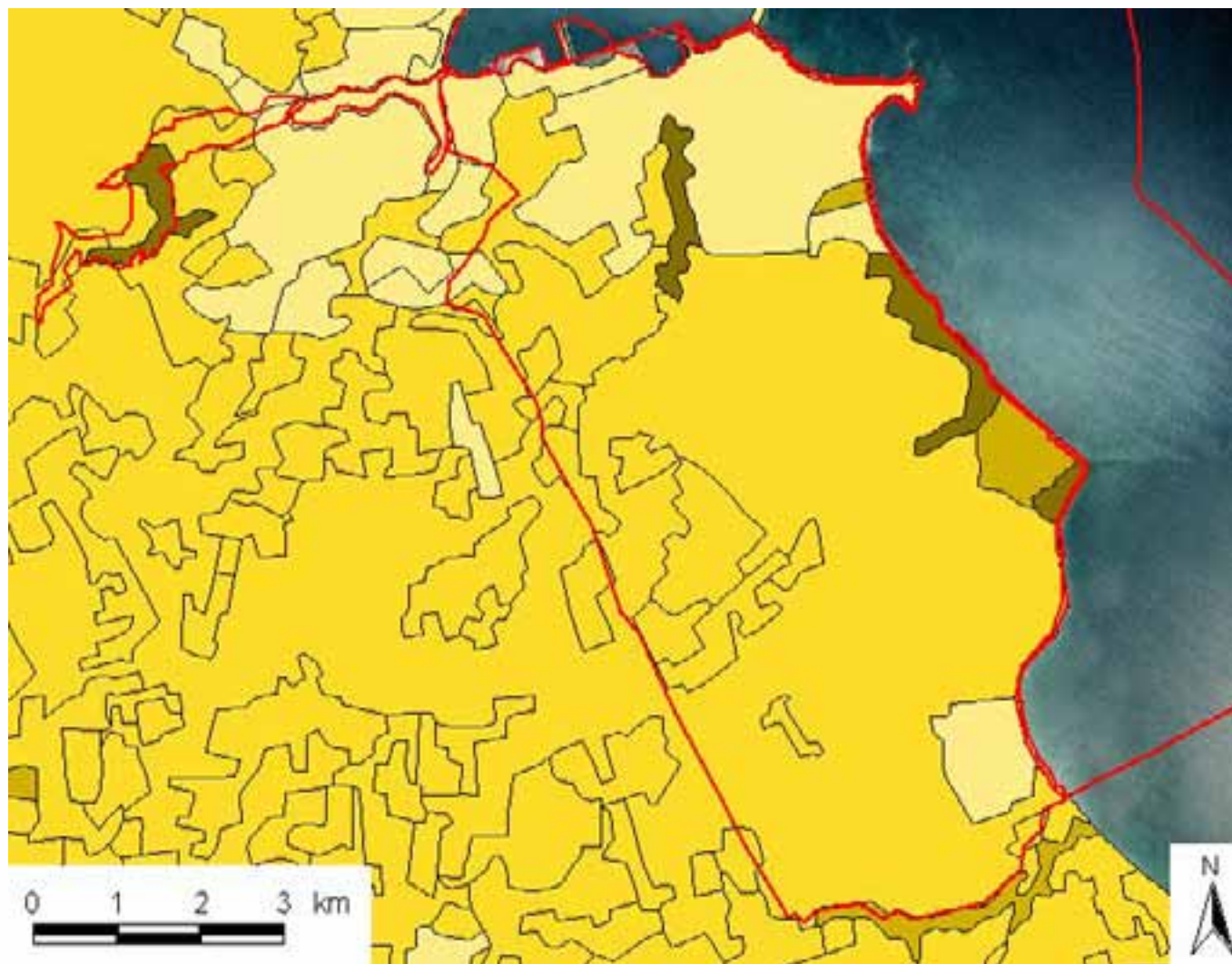
5.733 ha (terra)

5.590 ha (mare)

-  Perimetro del SIN
-  Polo industriale
-  Polo petrolchimico
-  Polo elettrico
-  Area Agricola

Il sito di interesse nazionale di Brindisi

Uso del suolo

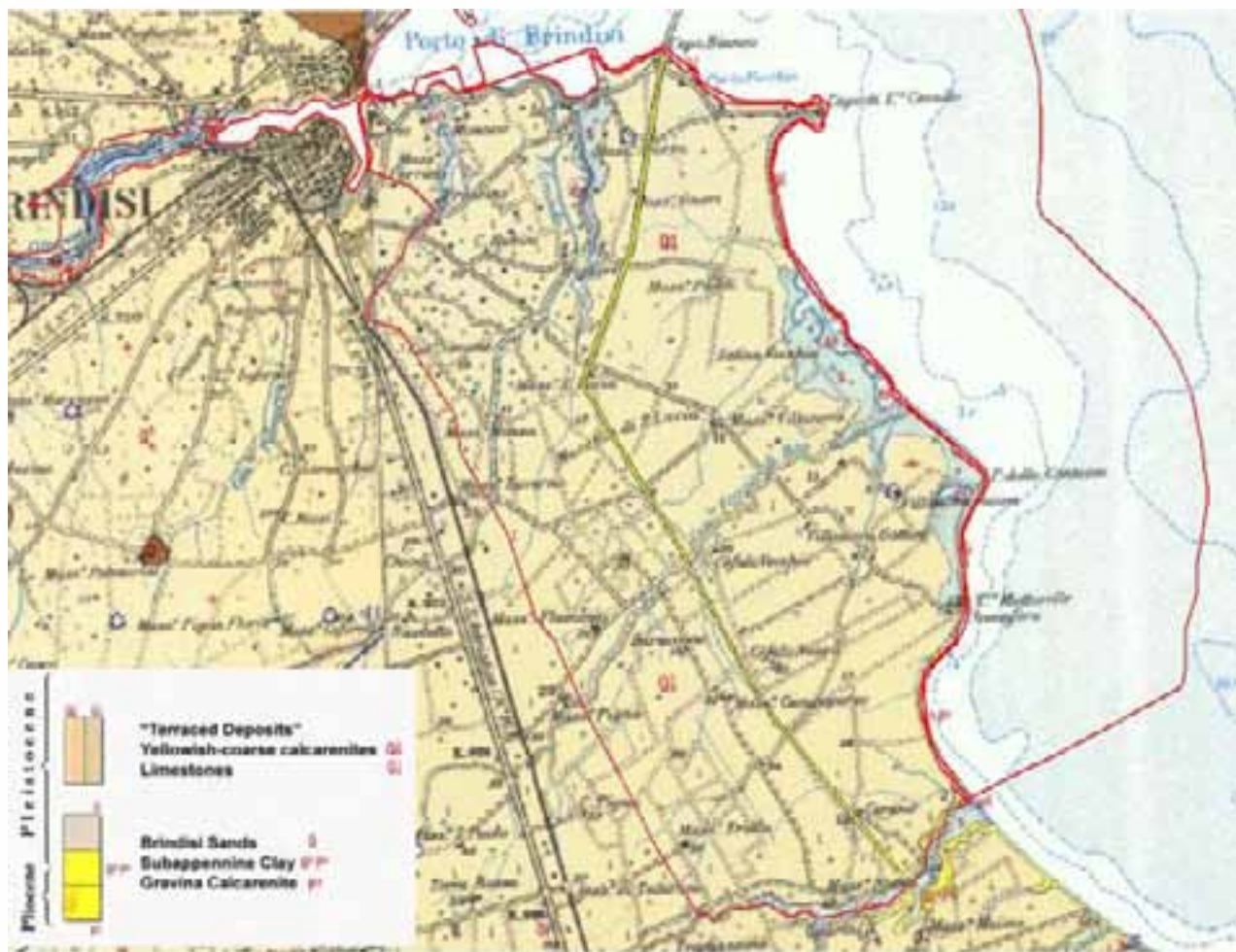


-  Perimetro del SIN
-  Area industriale
-  Area Agricola
-  Spiagge, dune, sabbie
-  Acque interne/paludi

Elaborazione su dati
CORINE Land Cover

Il sito di interesse nazionale di Brindisi

Assetto geologico

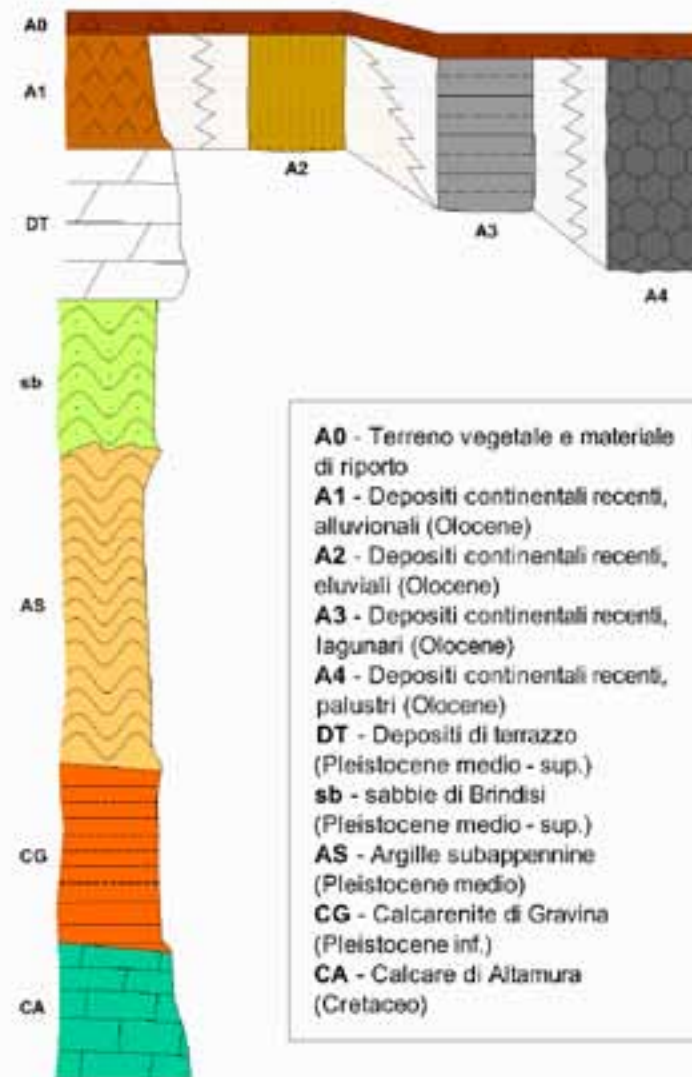
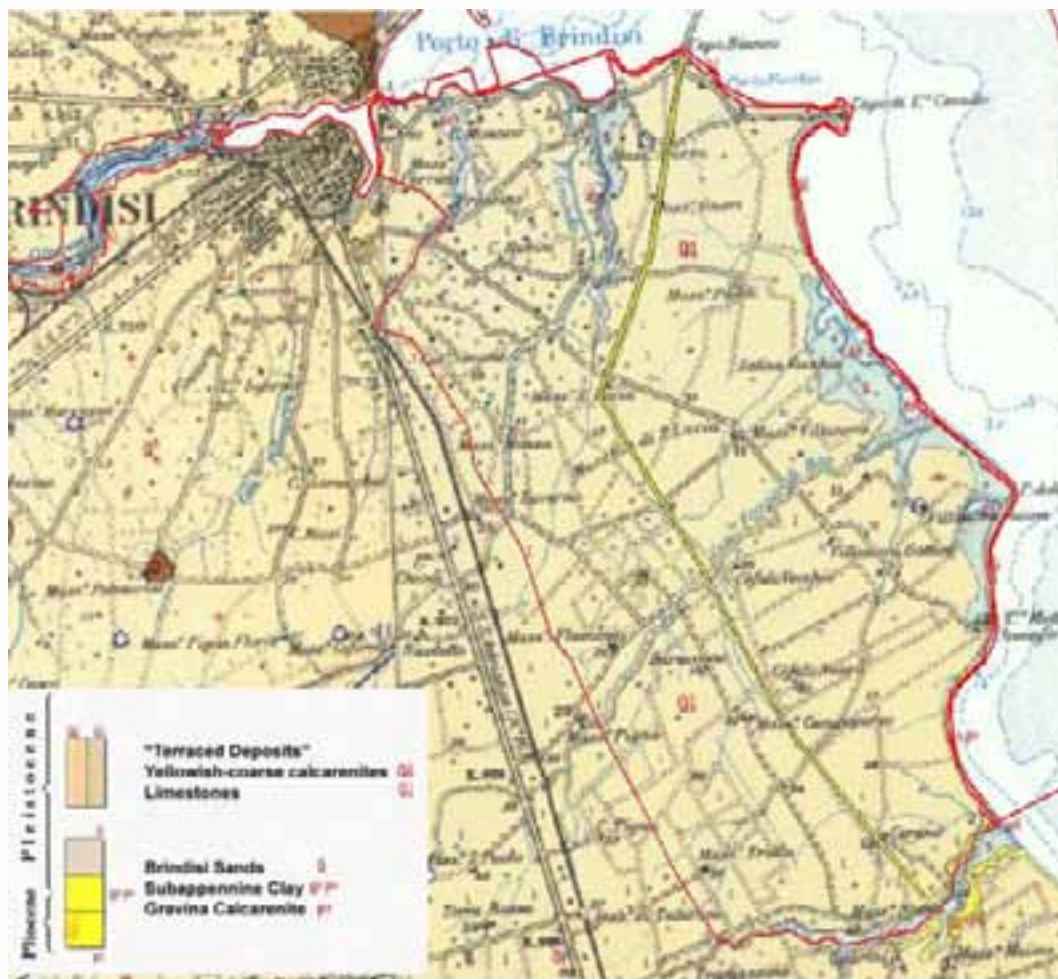


Carta Geologica d'Italia
Fogli 203 e 204

Scala 1:100.000

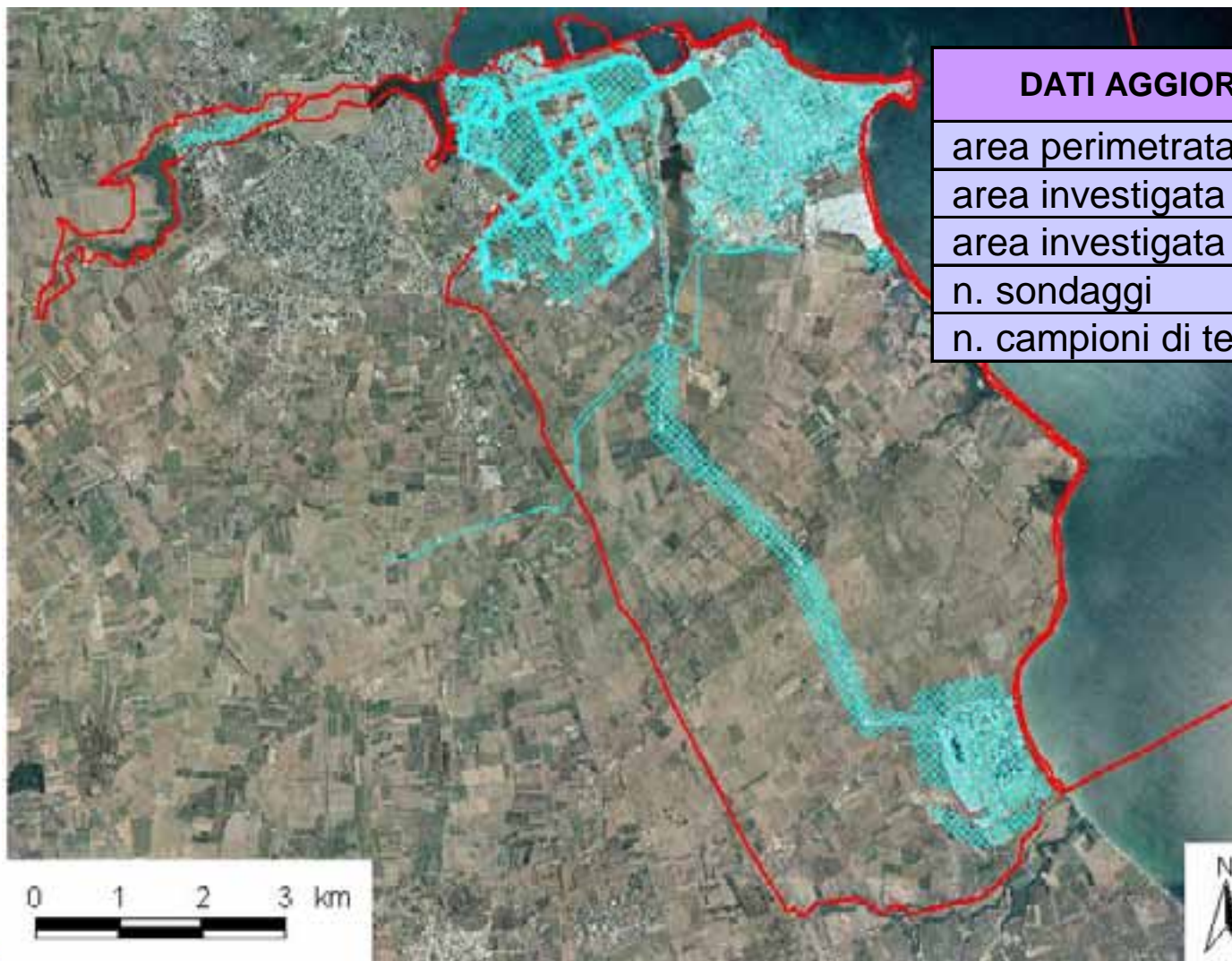
Il sito di interesse nazionale di Brindisi

Assetto geolog



Il sito di interesse nazionale di Brindisi

Aree caratterizzate



DATI AGGIORNATI A MAGGIO 2009

area perimetrata a terra (ha)	5.733
area investigata (ha)	1.750
area investigata (%)	30,5%
n. sondaggi	4.120
n. campioni di terreno	12.410

La questione del fondo nel SIN di Brindisi

- Conferenze di Servizi da aprile 2004
- Conferenza di Servizi decisoria del 13 marzo 2006 – Brindisi – è affidato ad ISS e APAT l’incarico di elaborare *sia la metodologia per affrontare il problema del “fondo naturale” di Arsenico nell’area di Brindisi sia la metodologia per verificare che alla predetta situazione di “fondo naturale”, non corrisponda un rischio inaccettabile per la salute umana e l’ambiente*

Il protocollo operativo APAT-ISS

Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli /metalloidi nei siti di interesse nazionale – Giugno 2006

Valore di fondo: distribuzione delle concentrazioni di metalli e metalloidi la cui presenza nei terreni, non è riconducibile ad alcuna sorgente puntuale e/o specifica attiva, nel presente o in passato, sull'area di interesse

Il protocollo operativo APAT-ISS

La procedura prevede i seguenti passaggi:

- raccolta e analisi dei dati esistenti ÷ evitare inutili duplicazioni di informazioni ÷ contenimento degli oneri economici
- eventuale integrazione (numero di campioni insufficiente, non idonea ubicazione, metodiche di prelievo e analisi non permettono il confronto dei diversi set di dati)
- costituzione del set di dati
- elaborazione statistica
- determinazione del fondo

Il protocollo operativo – applicazione al SIN di Brindisi raccolta e analisi dei dati esistenti

Chiave	Sito	ID sondaggio	Data	UTM-WGS 84		ID campione	Litologia	Profondità (m)		< 2 mm %	pH	TOC %	Umidità %
				E	N			da	a				
1	Site 1	S4	June-04	756119,89	4495453,66	S4 (0,5-1)	A	0,5	1,0	100,00	8,50	-	17,20
2	Site 2	3BH9	Nov-03	751034,71	4503279,61	3BH9 (4-4)	B	4,0	4,0	80,90	7,35	-	16,57
3	Site 3	S022	Apr-05	755050,28	4503248,20	S022 (26-27)	E	26,0	27,0	100,00	8,80	0,28	81,00
4	Site 4	S9	Dec-00	753968,72	4502113,93	S9 (2-3)	B	2,0	3,0	82,30	6,35	0,06	20,30
5	Site 5	SNF127	July-03	753602,73	4502024,64	SNF127 (5-6)	C	5,0	6,0	95,90	7,60	0,09	83,60

A: top-soil and materile di riempimento; B: sandy silt and clay silt; C: sand and calcarenite; D: silt, sandy silt and clay silt; E: blue-grey clay

Key	Sb mg/kg	As mg/kg	Be mg/kg	Cd mg/kg	Co mg/kg	Cr tot mg/kg	Cr VI mg/kg	Hg mg/kg	Ni mg/kg	Pb mg/kg	Cu mg/kg	Se mg/kg	Sn mg/kg	Tl mg/kg	V mg/kg	Zn mg/kg
1	0,30	12,10	1,98	0,21	10,10	36,70	0,01	<MDL	25,00	9,52	7,20	0,27	1,27	0,29	54,60	26,30
2	-	46,70	-	0,20	-	90,00	<0,4	<0,009	83,50	44,60	37,60	<0,09	-	<0,003	11,80	105,30
3	<0,1	7,20	0,83	<0,1	-	26,00	<0,5	<0,1	28,00	4,80	0,60	<0,1	0,70	-	20,00	26,00
4	-	12,20	-	0,13	-	12,70	<0,2	0,03	17,20	7,36	11,30	<0,08	-	-	22,20	17,50
5	0,14	50,60	3,05	0,63	11,00	50,80	0,07	0,06	34,40	12,70	12,10	1,07	1,59	0,41	59,80	32,40

- non analizzato

Chiave	As mg/kg	Laboratorio	Metodica analitica			
			Preparazione		Analisi	
1752	15,10	Lab 1	UNI EN 13657/2004	AD	UNI EN ISO 11885:2000	ICP-AES
2822	13,00	Lab 2	EPA 3050B	AD	EPA 7062/94	AABR
3785	38,80	Lab 3	EPA 3051	AD	EPA 6020	ICP-MS
4029	4,80	Lab 4	IRSA 10	AD	UNI EN ISO 11885:2000	ICP-AES
8931	20,20	Lab 5	EPA 3050B	AD	EPA 7060A	GFAAS
10540	11,60	Lab 2	DM 13/09/1999 met. XI.2	AD	EPA 200.7 -1994	ICP-AES

AD: acid digestion

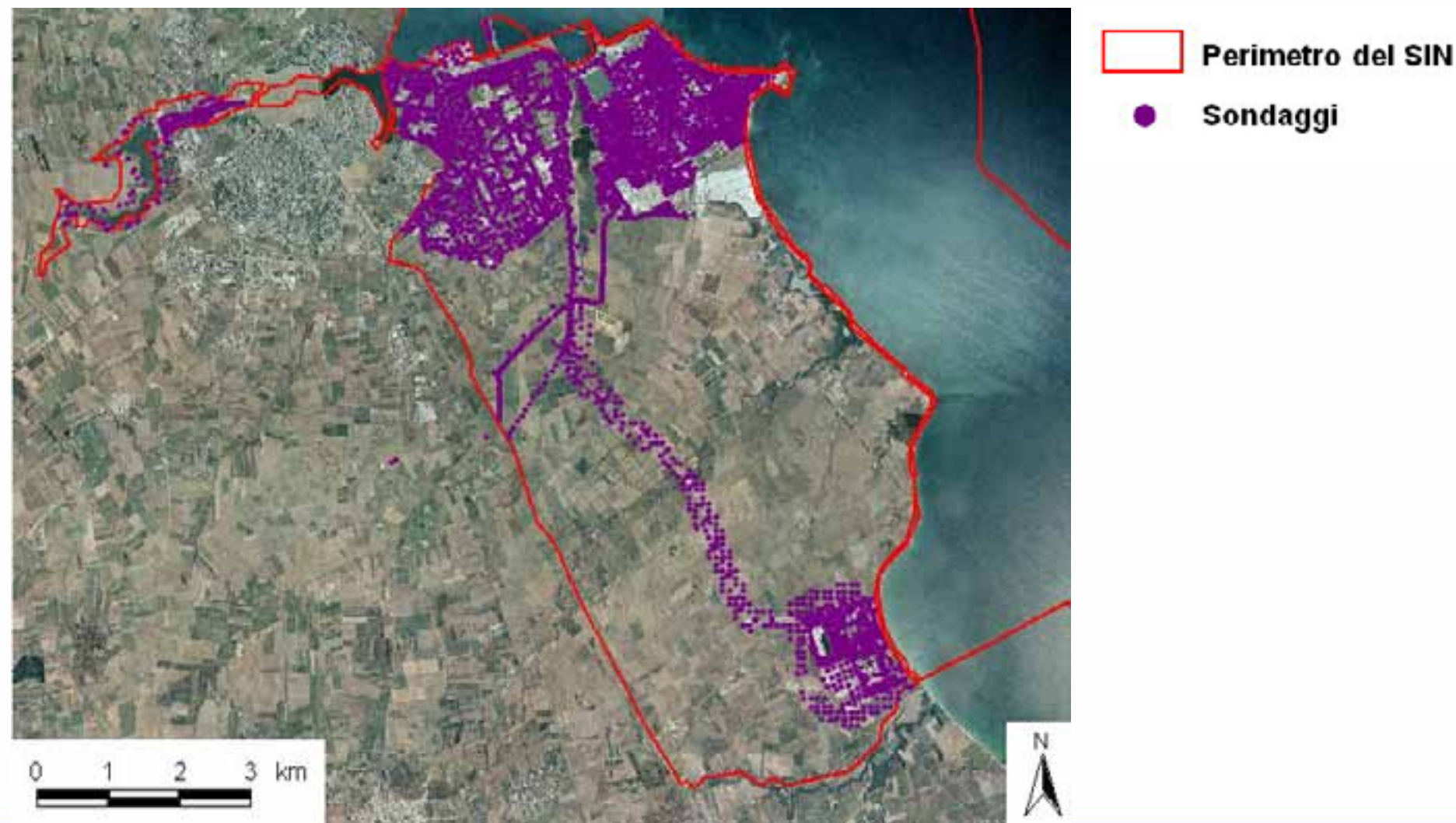
ICP-AES: inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry

ICP-MS: inductively coupled plasma-mass spectrometry

AABR: atomic absorption, borohydride reduction

GFAAS: atomic absorption, furnace technique

Il protocollo operativo – applicazione al SIN di Brindisi raccolta e analisi dei dati esistenti



Il protocollo operativo – applicazione al SIN di Brindisi raccolta e analisi dei dati esistenti

		Sb	As	Be	Cd	Co	Cr tot	Cr VI	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	Tl	V	Zn	
CSC (mg/kg)	P/R	10	20	2	2	20	150	2	1	120	100	120	3	1	1	90	150	
	I/C	30	50	10	15	250	800	15	5	500	1.000	600	15	350	10	250	1.500	
n.campioni	D	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271
	S	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028
non determinati	D	4.293	77	4.294	52	9.879	29	104	105	202	29	27	107	4.546	7.023	106	54	
	S	2.247	34	2.248	27	4.901	10	55	47	70	10	11	56	2.346	3.398	56	30	
<DL	D	79,9%	4,7%	19,1%	56,3%	32,0%	1,3%	94,5%	85,1%	1,4%	5,8%	5,4%	79,5%	51,2%	70,0%	3,6%	1,7%	
	S	77,0%	4,1%	16,7%	53,9%	34,9%	1,2%	94,0%	87,9%	0,8%	5,3%	4,5%	78,8%	47,1%	68,2%	3,5%	1,4%	
>DL	D	12.571	7.265	5.771	2.307	13.066	727	1.964	12.892	12.480	12.535	2.697	4.255	1.873	12.694	12.997	13.089	
	S	6.704	3.982	3.229	1.384	6.937	420	847	6.900	6.649	6.699	1.477	2.478	1.154	6.730	6.898	6.928	
max	D	42	1.520	67	210	190	720	8	480	859	1.720	21.000	82	122	26	821	30.000	
	S	33	1.520	67	210	190	290	2	350	859	1.242	21.000	15	122	26	506	1.239	

CSC: Concentrazioni Soglia di Contaminazione

P/R: verde pubblico/residenziale

I/C: industriale/commerciale

D: data set completo

S: data set (1-6) m da pc

Il protocollo operativo – applicazione al SIN di Brindisi raccolta e analisi dei dati esistenti

Considerazioni preliminari - set analitici

		Sb	As	Be	Cd	Co	Cr tot	Cr VI	Hg	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	Tl	V	Zn
		10 30	20 50	2 10	2 15	20 250	150 800	2 15	1 5	120 500	100 1.000	120 600	3 15	1 350	1 10	90 250	150 1.500
CSC (mg/kg)	P/R	10	20	2	2	20	150	2	1	120	100	120	3	1	1	90	150
	I/C	30	50	10	15	250	800	15	5	500	1.000	600	15	350	10	250	1.500
n.campioni	D	13.27	7.028	3.271	13.2	7.028	13.271	13.271	13.271	13.2	7.028	13.271	13.271	7.028	13.271	13.271	13.271
	S	7.02	7.028	7.028	7.0	7.028	7.028	7.028	7.028	7.0	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028
non determinati	D	4.29	77	4.294		9.879	29	104	105	2	29	27	107	4.546	0.23	106	54
	S	2.24	34	2.248		4.901	10	55	47		10	11	56	2.346	0.398	56	30
<DL	D	79,9%	4,7%	9,1%	56,3%	32,0%	1,3%	94,5%	85,1%	1,4%	5,8%	5,4%	79,5%	51,2%	0,0%	3,6%	1,7%
	S	77,0%	4,7%	6,7%	53,9%	32,0%	1,2%	94,0%	87,9%	0,8%	5,8%	4,5%	78,8%	51,2%	3,2%	3,5%	1,4%
>DL	D	12.57	4,1%	5.771	2.3	34,9%	727	1.964	12.892	12.4	5,3%	2.697	4.255	47,1%	6.694	12.997	13.089
	S	6.70	4,1%	3.229	1.3	34,9%	420	847	6.900	6.6	5,3%	1.477	2.478	47,1%	7.730	6.898	6.928
max	D	4	7.265	67	2	13.066	720	8	480	8	12.535	21.000	82	1.873	26	821	30.000
	S	3	3.982	67	2	6.937	290	2	350	8	6.699	21.000	15	1.154	26	506	1.239
CSC: Contorno			1.520	loggia di Co		190					1.720			122			
P/R: verde			1.520	sidenzaiale		190					1.242			122			
I/C: industriale/commerciale																	

D: data set completo
S: data set (1-6) m da pc

Il protocollo operativo – applicazione al SIN di Brindisi raccolta e analisi dei dati esistenti

Considerazioni preliminari - non detect (<MDL)

		Sb	As	Be	Cd	C	Cr tot	Cr VI	Ig	Ni	Pb	Cu	Se	Sn	Tl	V	Zn
CSC (mg/kg)	P/R	10	13.271	2	2	2	13.271	13.271	1	120	100	120	3	1	1	90	150
	I/C	30	7.028	10	15	24	7.028	7.028	5	500	1.000	600	15	350	10	250	1.500
n.campioni	D	13.271	77	3.271	13.271	13.271	29	104	271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271	13.271
	S	7.028	77	7.028	7.028	7.028	29	104	028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028	7.028
non determinati	D	4.29	34	4.294	52	9.	10	55	105	202	29	27	107	4.546	7.023	106	54
	S	2.24	34	2.248	27	4.	10	55	47	70	10	11	56	2.346	3.398	56	30
<DL	D	79,9%	4,7%	9,1%	56,3%	32	1,3%	94,5%	,1%	1,4%	5,8%	5,4%	79,5%	51,2%	70,0%	3,6%	1,7%
	S	77,0%	4,1%	6,7%	53,9%	34	1,2%	94,0%	,9%	0,8%	5,3%	4,5%	78,8%	47,1%	68,2%	3,5%	1,4%
>DL	D	12.57	7.265	5.771	2.307	13.	727	1.964	892	12.480	12.535	2.697	4.255	1.873	12.694	12.997	13.089
	S	6.70	7.265	3.229	1.384	6.	727	1.964	900	6.649	6.699	1.477	2.478	1.154	6.730	6.898	6.928
max	D	4	3.982	67	210		420	847	480	859	1.720	21.000	82	122	26	821	30.000
	S	3	3.982	67	210		420	847	350	859	1.242	21.000	15	122	26	506	1.239
CSC: Cor			1.520	Soglia di Contamin			720	8									
			1.520				290	2									

P/R: verde pubblico/residenziale

I/C: industriale/commerciale

D: data set completo

S: data set (1-6) m da pc



Il protocollo operativo – applicazione al SIN di Brindisi raccolta e analisi dei dati esistenti

Selezione di alcuni parametri di interesse

Selezione dei dati relativi ai terreni insaturi (1-6 m da pc)

Elaborazioni statistiche

Determinazione dei valori di fondo

Il protocollo operativo – applicazione al SIN di Brindisi raccolta e analisi dei dati esistenti

Elementi di criticità dell'applicazione ai dati esistenti

- ü La distribuzione dei dati non è uniforme su tutto il SIN
- ü All'interno del SIN non sono presenti aree esenti da importanti impatti antropici
- ü I dati analitici forniti dai singoli soggetti non sono sempre completi (anche se tutti validati dall'Ente di controllo) Õ difficoltà a confrontare i risultati ottenuti con l'applicazione di metodiche di laboratorio differenti
- ü Difficoltà ad uniformare le descrizioni stratigrafiche e quindi ad attribuire i campioni agli orizzonti stratigrafici
- ü Programmi di investigazione differenti, anche nel caso di soggetti confinanti, per set analitico, profondità di investigazione, ...

Determinazione dei valori di fondo – ARPA Puglia

- Accordo di programma per la definizione degli interventi di messa in sicurezza e bonifica delle aree comprese nel Sito di Interesse Nazionale di Brindisi sottoscritto il 18 dicembre 2007 tra MATTM, Commissario di Governo per l'emergenza ambientale, Regione Puglia, Provincia di Brindisi, Comune di Brindisi, Autorità Portuale di Brindisi
 - art.5 comma 11, lettera a)
“ ... ARPA Puglia deve:
a) definire i valori del fondo naturale delle aree entro 90 giorni dalla sottoscrizione del presente Accordo
...”
- Convenzione tra MATTM, Regione Puglia, Commissario di Governo per l'Emergenza ambientale in Puglia e ARPA Puglia – 27 luglio 2008

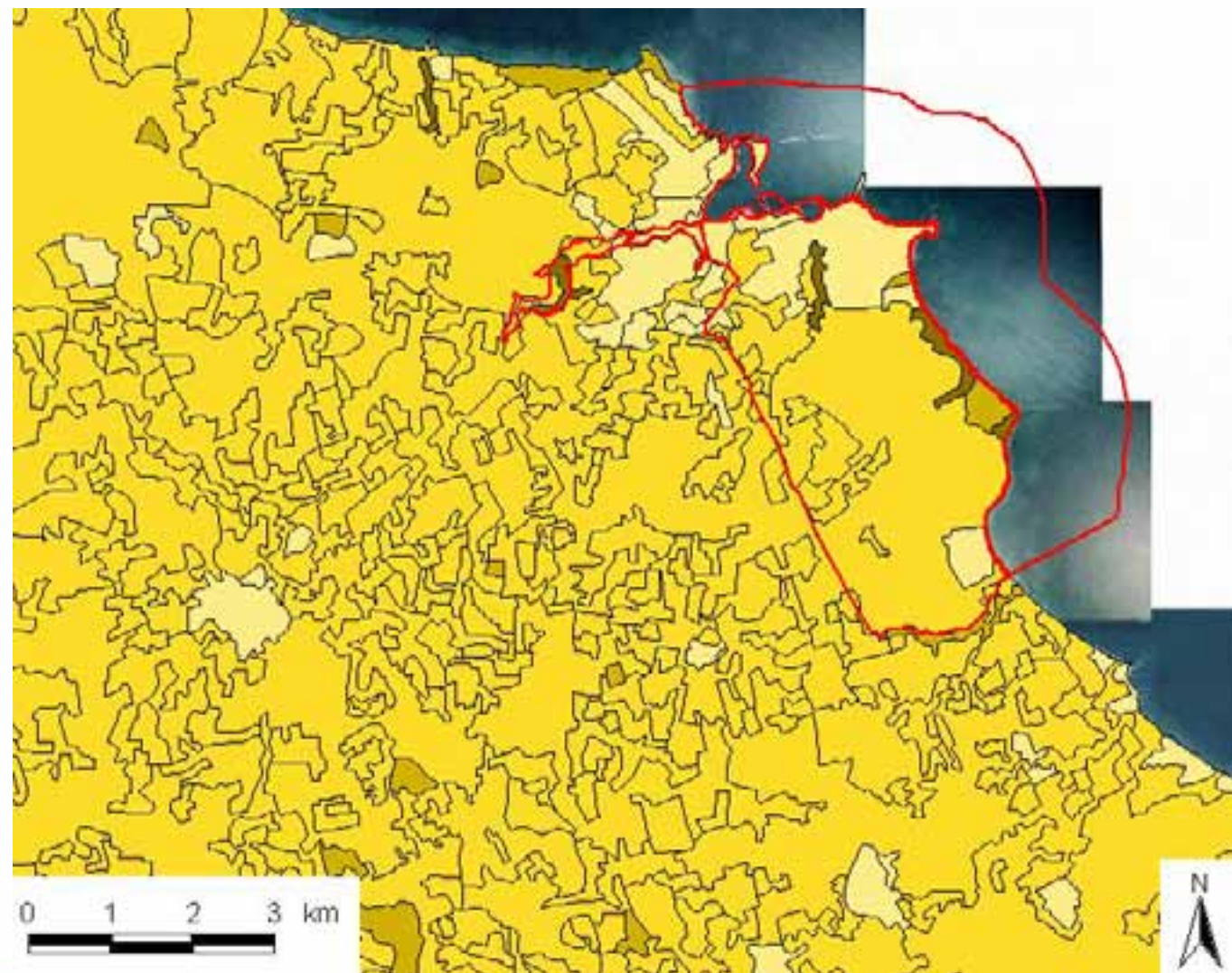
Determinazione dei valori di fondo – ARPA Puglia


- ü Analisi dei dati esistenti provenienti in larga misura dalle attività di caratterizzazione P dati non adeguati per la determinazione delle concentrazioni di fondo:
 - ubicazione in aree prossime a sorgenti di contaminazione
 - mancanza di uniformità nelle modalità di campionamento e successiva analisi

- ü Pianificazione campagna mirata
 - individuazione delle aree rappresentative
 - caratterizzate da stesse caratteristiche geologiche, geomorfologiche e geochemiche delle aree interne al perimetro del SIN di Brindisi
 - ubicate in prossimità del SIN ma non influenzate dalle attività industriali svolte presso il SIN o di altre attività antropiche (es. aree agricole)

Determinazione dei valori di fondo - ARPA Puglia

Identificazione delle aree rappresentative

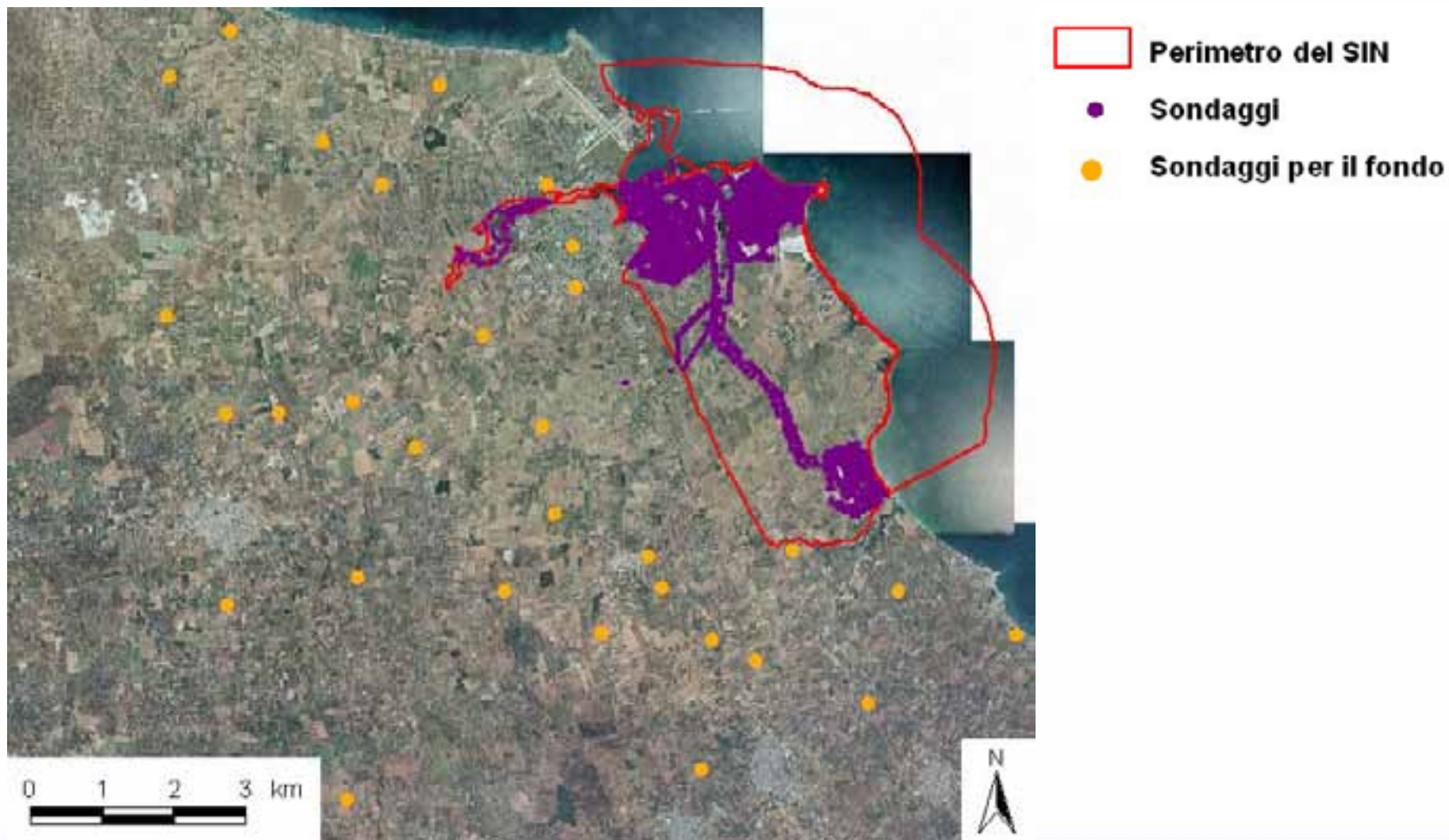


-  Perimetro del SIN
-  Area industriale
-  Area Agricola
-  Spiagge, dune, sabbie
-  Acque interne/paludi

Elaborazione su dati
CORINE Land Cover

Determinazione dei valori di fondo – ARPA Puglia

Ubicazione delle stazioni di campionamento



Determinazione dei valori di fondo – ARPA Puglia

- Prelievo di 3 campioni per ogni stazione di campionamento rappresentativi di:
 - top-soil (0-0,1 m da pc)
 - strato superficiale (0-1 m da pc)
 - terreno profondo (1-6 m da pc)
 - Analisi di laboratorio
 - Applicazione di metodiche analitiche adottate riconosciute a livello nazionale e internazionale e in regime di buone pratiche di laboratorio (metodo ICP massa previa dissoluzione in acqua regia)
- ü Costituzione di due data set per ciascun metallo, relativi rispettivamente allo strato superficiale e profondo

Determinazione dei valori di fondo – ARPA Puglia

- ü Analisi statistica dei dati :
 - analisi preliminare del set di dati (identificazione e trattamento di outliers e non-detects)
 - definizione della distribuzione dei dati (test statistici)
 - rappresentazione della distribuzione dei dati

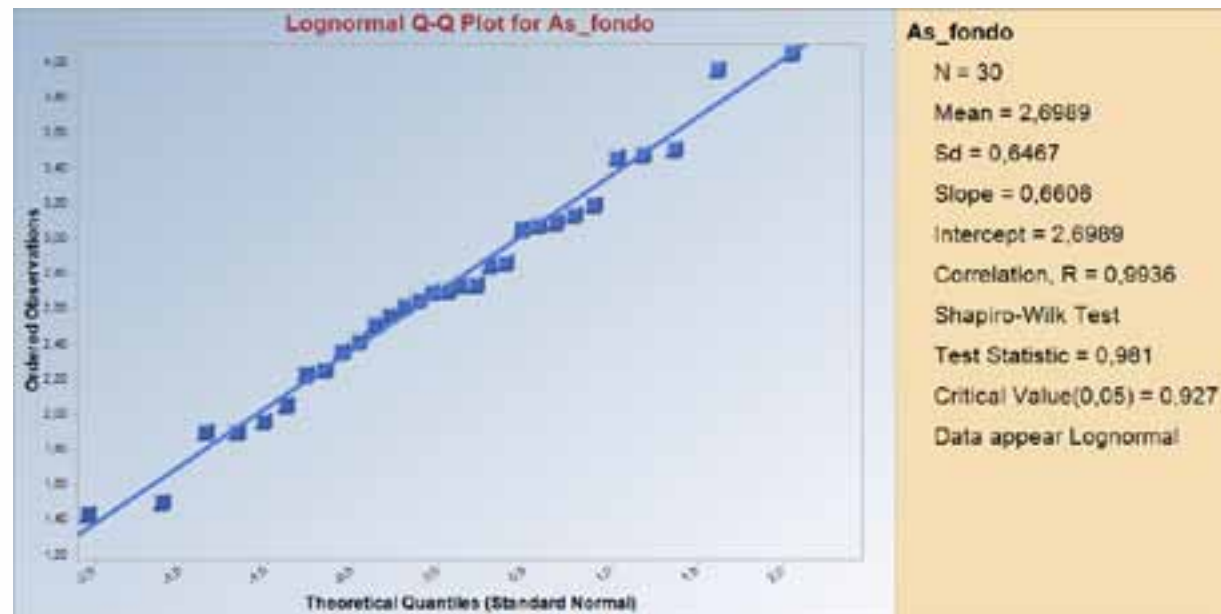
- ü Definizione dei valori di concentrazione rappresentativi del fondo per ciascun metallo distinguendo tra strato superficiale e profondo

Determinazione dei valori di fondo – ARPA Puglia Arsenico

Data set relativo al terreno profondo N = 30 dati

- Analisi preliminare del set di dati
 - Identificazione degli outliers attraverso metodi grafici e test statistici (Rosner's test - $N > 25$) – NO OUTLIERS
 - Assenza di non-detects nel data set

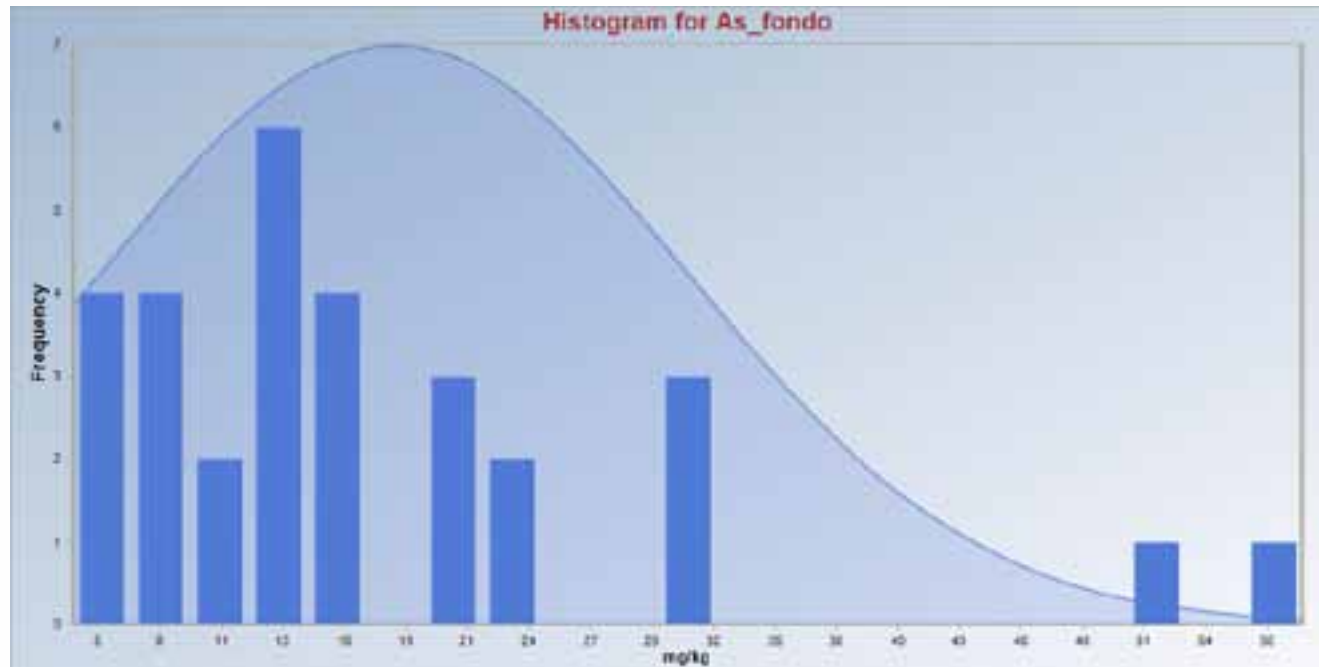
- Verifica del tipo di distribuzione dei 30 dati attraverso l'applicazione di test statistici e metodi grafici (Shapiro Wilk, Q_Q plot) \hat{O} LOGNORMALE



Determinazione del valore di fondo – ARPA Puglia Arsenico

Data set relativo al terreno profondo (1-6 m da pc)

Rappresentazione della distribuzione dei dati



Descrittori statistici

n.campioni	30
max	57,8
minimo	4,2
media	18,22
mediana	14,85
s.d.	12,80

Il valore di riferimento del fondo dell'As per il terreno profondo è stato assunto pari al 95° percentile ovvero 52,7 mg/kg

Determinazione del valore di fondo – ARPA Puglia Arsenico

Il valore di fondo così determinato sostituisce, ai sensi dell'art. 240 del D.Lgs 152/06 Parte quarta Titolo V, le concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) individuate nella tabella 1 dell'Allegato 5 alla parte quarta del D.Lgs 152/06 solo per il terreno profondo

CSC verde pubblico/residenziale	20 mg/kg
CSC industriale/commerciale	50 mg/kg
Valore di Fondo	52,7 mg/kg

Conclusioni

- Ci sono campioni puntuali appartenenti alla popolazione di fondo che presentano valori di concentrazione superiori al descrittore statistico assunto quale riferimento per il fondo
- Paradosso di necessità di intervento di aree comunque rappresentative del fondo
- Un confronto tra popolazioni statistiche sarebbe più opportuno e porterebbe a valutazioni più corrette
- D'altro canto il confronto fra popolazioni rende più complesso e articolato il processo decisionale sia per i soggetti obbligati che per gli enti di controllo e comporta altresì un allungamento dei tempi e un maggiore onere tecnico economico

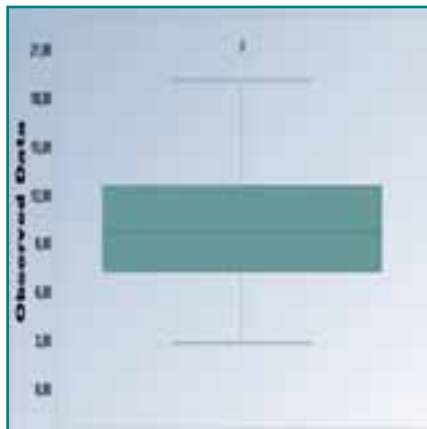
Conclusioni

- Sarebbe auspicabile quindi l'adozione di procedure differenti in base alla complessità dei casi ed in particolare:
 - casi meno complessi/piccole aree (es. stazioni di servizio carburanti...) \Rightarrow confronto puntuale con il valore rappresentativo del fondo (es: 95 percentile)
 - casi complessi/aree di grandi dimensioni \Rightarrow confronto statistico fra popolazioni
- In ogni caso è auspicabile un confronto costruttivo tra soggetti e enti di controllo

Esercizio: confronto tra popolazioni

Concentrazioni di Arsenico rilevate nelle attività di caratterizzazione di un sito interno al SIN (Sito C; N=72)

ü Identificazione degli outliers

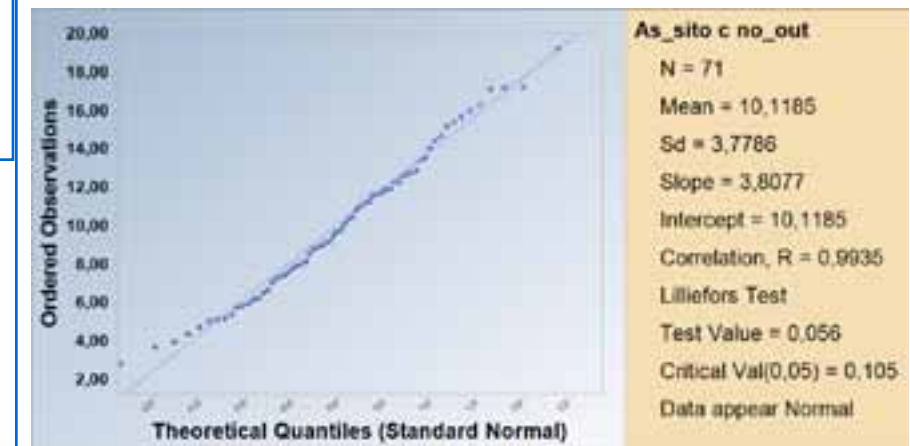
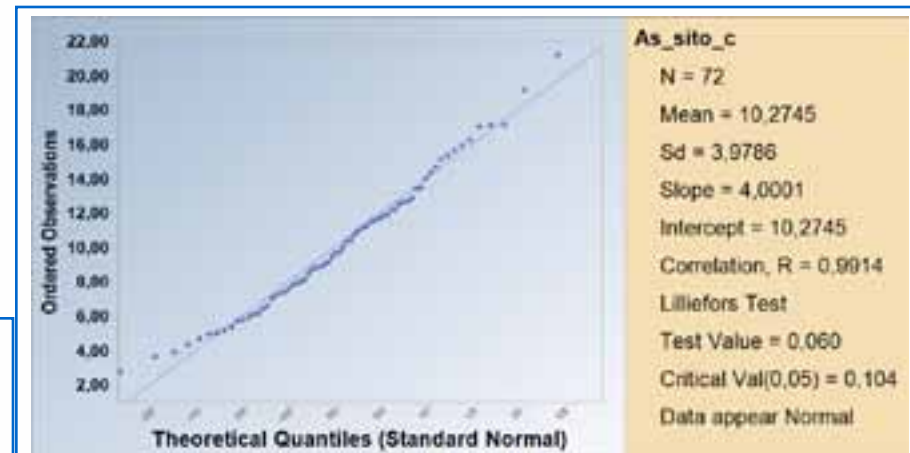


Box Plot:
1 potenziale outlier

Verifica dell'ipotesi di normalità per l'applicazione del Rosner's test

Applicazione di test statistici per l'individuazione degli outlier (Rosner's test, Walsh's Test)

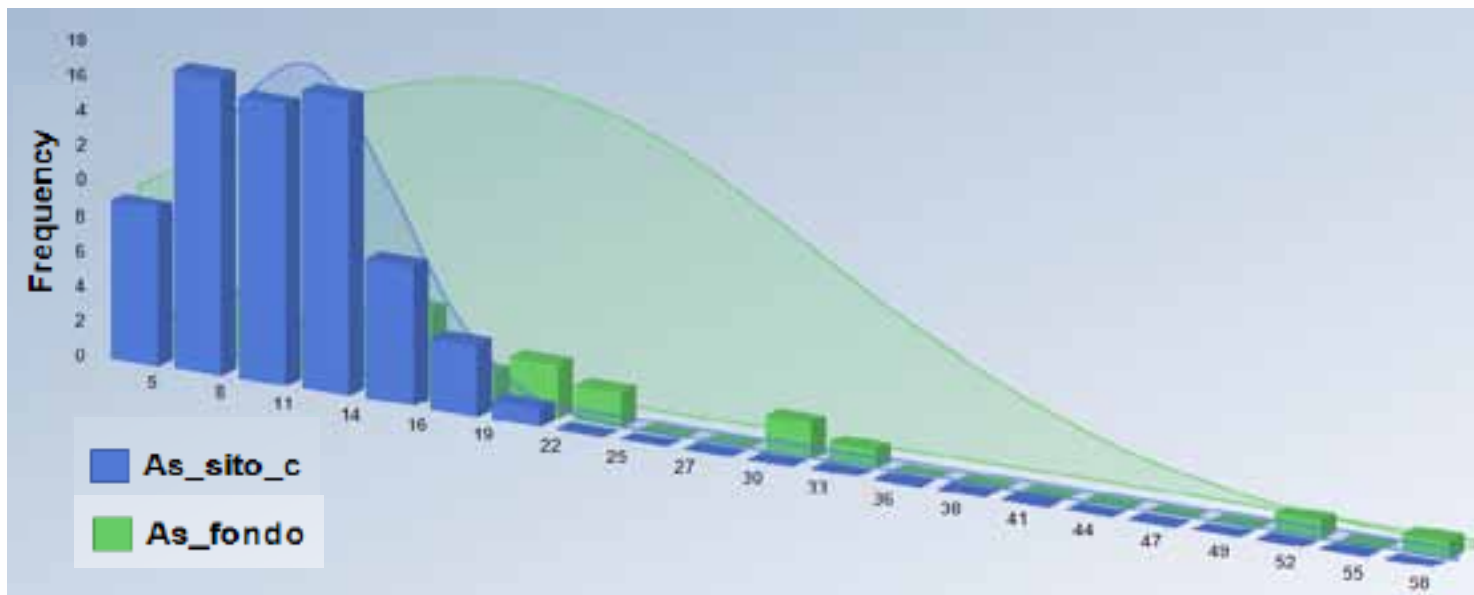
Nessun outlier



Esercizio: confronto tra popolazioni

Confronto tra le concentrazioni di Arsenico del fondo e quelle rilevate nelle attività di caratterizzazione del sito C

ü Rappresentazione della distribuzione dei dati



Descrittori statistici

	n.campioni	massimo	minimo	media	mediana	s.d.
As_sito c	72	23,5	2,90	10,27	9,88	3,98
As_fondo	30	57,8	4,20	18,22	14,85	12,8



Esercizio: confronto tra popolazioni

Confronto tra le concentrazioni di Arsenico del fondo e quelle rilevate nelle attività di caratterizzazione del sito C

ü Applicazione di test non parametrici (Wilcoxon-Mann-Whitney Test, Quantile Test)

ü WMW Test

Ho: Media/Mediana Sito C \neq Media/Mediana Fondo

Con $\alpha=0,05$

Ho non è rigettata \Rightarrow sito $<$ fondo

ü Quantile Test

Ho: Concentrazione Sito C \neq Concentrazione Fondo

Con $\alpha=0,05$

Ho non è rigettata \Rightarrow sito $<$ fondo