

Relazione tecnica

Determinazione della concentrazione di Arsenico nei suoli attribuibile al fondo naturale.

Committente: **ECOCHEM S.p.A. Vicenza**



Il relatore

Dr. Fis. GIAMPIERO MALVASI

Ordine interprovinciale dei Chimici e Fisici del Veneto n. 1243

Padova, 6 luglio 2021

Sommario

| | |
|---|---|
| Determinazione della concentrazione di Arsenico nei suoli attribuibile al fondo naturale..... | 1 |
| Oggetto..... | 3 |
| Inquadramento scientifico | 3 |
| Analisi statistica dei dati..... | 4 |
| <i>Verifica della normalità o log-normalità</i> | 5 |
| <i>Identificazione dei dati outlier</i> | 6 |
| <i>Elaborazione del dato del fondo naturale</i> | 7 |
| Bibliografia..... | 8 |

Indice delle tabelle

| | |
|--|---|
| Tabella 1 - parametri statistici descrittivi della distribuzione dei dati e dei logaritmi dei dati | 6 |
| Tabella 2 - parametri della funzione normale di approssimazione della distribuzione dei dati depurata dal'outliner | 7 |

Indice delle figure

| | |
|--|---|
| Figura 1 - Distribuzione normale | 4 |
| Figura 2 - Istogramma del set completo dei dati e fit con una distribuzione normale | 5 |
| Figura 3 - Istogramma del set completo dei logaritmi dei dati e fit con una distribuzione log-normale..... | 5 |
| Figura 4 - interpolazione dei dati con la curva normale e con la log-normale..... | 6 |
| Figura 5 - Grafico a box e identificazione dei dati outlier | 7 |

Oggetto

La presente relazione tecnica descrive l'elaborazione statistico-matematica dei risultati del monitoraggio di Arsenico, eseguito nei suoli, al fine di calcolare la concentrazione di fondo naturale.

I dati di concentrazione sono stati forniti dalla società COMIS S.r.l. di Pesaro.

Dall'allegato A della D.G.R. Veneto n. 464 del 2010:

“Per definire correttamente il concetto di valore di fondo naturale o antropico da inquinamento diffuso del suolo si fa riferimento alla norma ISO 19258/2005 (Soil Quality – Guidance on the determination of background values).

Con il termine “contenuto di fondo di natura pedogeochimica o naturale del suolo” si intende la concentrazione di elementi che deriva esclusivamente dai processi naturali geologici e di pedogenesi (ad esempio dalla composizione e/o alterazione della roccia madre, di seguito definita genericamente come “materiale di partenza”); ...

Con il termine “valore di fondo naturale” ... si intende il valore numerico relativo ai rispettivi contenuti che si ricavano dall'elaborazione statistica dei dati.”

La metodologia di calcolo utilizzata è descritta nell'allegato A della D.G.R. Veneto n. 464 del 2010; questa consiste schematicamente:

- nell'identificazione, tramite l'applicazione di test statistici, di eventuali dati *outliner* nel set di risultati analitici ottenuti,
- nella successiva elaborazione statistica del set di dati depurati, al fine di calcolare la funzione di distribuzione che meglio riproduce (best-fit) il set dei dati sperimentali,
- infine, nel calcolo del valore di fondo inteso come il 95° percentile della funzione di distribuzione ottenuta.

La citata D.G.R. esplicita l'elenco di prove sui cui è possibile applicare la metodologia di calcolo esposta.

In particolare, la metodologia è applicabile ai test di antimonio, arsenico, berillio, cadmio, cobalto, cromo, rame, mercurio, nichel, piombo, selenio, stagno, vanadio e zinco solubili in acqua regia.

Inquadramento scientifico

Il set di misure di concentrazione sulle matrici ambientali, come aria, acqua, suoli si distribuisce, a causa degli errori stocastici della misura e della variabilità intrinseca dei diversi campioni, secondo una funzione analitica chiamata gaussiana, o distribuzione normale, che ne approssima la densità di probabilità.

I termini che caratterizzano la distribuzione normale sono:

Media (μ),

Deviazione Standard (σ)

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

Nel caso specifico, la distribuzione dei risultati analitici può anche essere più correttamente interpretata come la funzione di distribuzione log-normale, che rappresenta la stessa funzione gaussiana, ma con i dati trasformati in logaritmo naturale con base e.

$$f(x) = \frac{e^{-\frac{(\ln x - \mu)^2}{2\sigma^2}}}{x\sqrt{2\pi}\sigma} \text{ per } x > 0.$$

L'area, sottesa dalla funzione compresa fra due valori, rappresenta la probabilità che una misura sia interna a questo intervallo. Ovviamente, l'area sottesa dalla gaussiana completa da $-\infty$ a $+\infty$ è pari a 1.

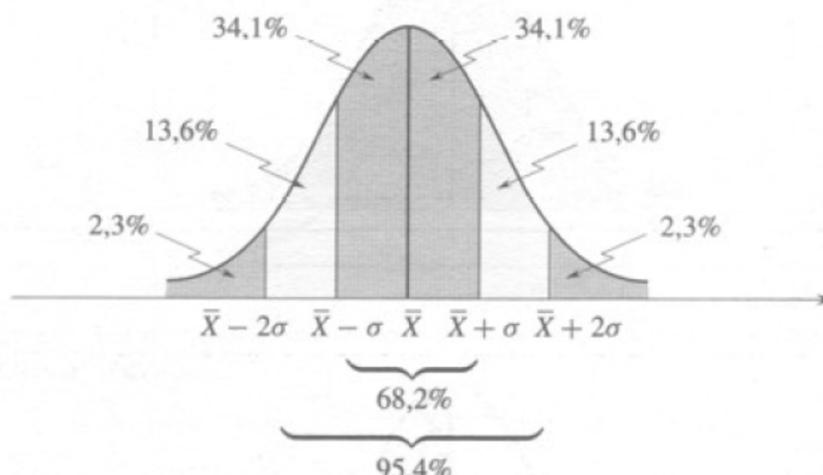


Figura 1 - Distribuzione normale

Per esempio, la lettura della figura permette di valutare che, nell'intervallo intorno alla media con una distanza massima di 1σ (ovvero nell'intervallo $(\bar{X} - \sigma) - (\bar{X} + \sigma)$), risultano il 68,2 % delle misure.

Nel caso specifico, è utile osservare che valori superiori a $\bar{X} + \sigma$ rappresentano il 13,6 % e quelli superiori a $\bar{X} + 2\sigma$ il 2,3 % del set completo di dati. Ancor più improbabili risultano dati con distanza dalla media \bar{X} superiore a 3σ .

Pertanto, in ottemperanza con la D.G.R. Veneto citata, oltre che per una corretta elaborazione statistica, risulta opportuno identificare quei dati "outliner" ai margini della distribuzione, la cui probabilità all'interno della funzione di distribuzione calcolata risulta molto inferiore al reciproco del numero di dati. In statistica, non esistono eventi impossibili e, pertanto, questa improbabilità è valutata con un determinato grado di incertezza, tipicamente del 5 % o del 1 % (il valore del grado di incertezza è pre-fissato in funzione della elaborazione da effettuare).

Analisi statistica dei dati

Oggetto dell'analisi statistica di questa relazione tecnica è un set di **96 misure** di concentrazione di Arsenico nel suolo, fornito dalla società COMIS S.r.l.

Le elaborazioni sono state eseguite con il programma di statistica DEVELVE.

Verifica della normalità o log-normalità

La prima elaborazione effettuata è la verifica della normalità o log-normalità della distribuzione del set di misure.

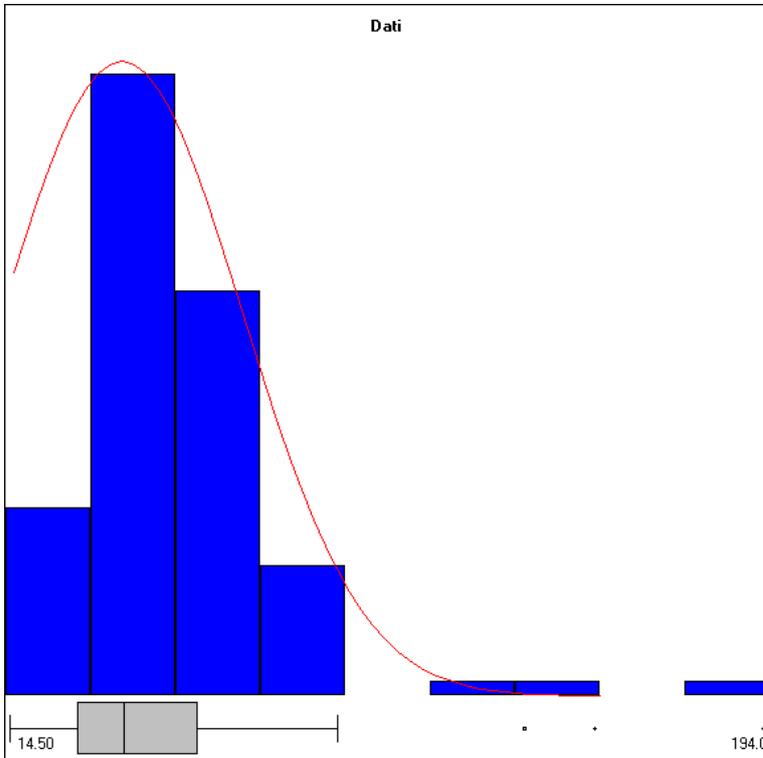


Figura 2 - Istogramma del set completo dei dati e fit con una distribuzione normale

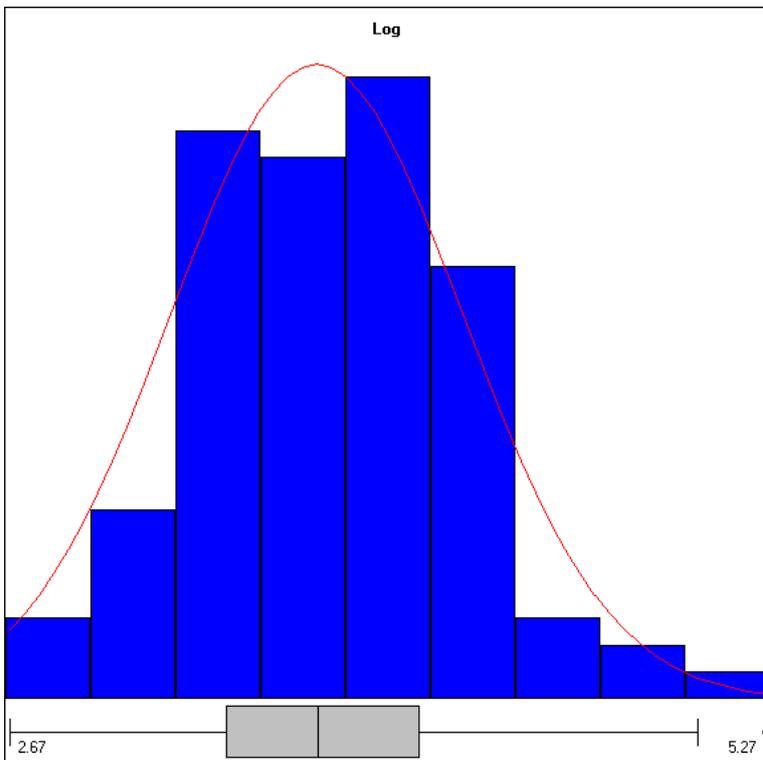


Figura 3 - Istogramma del set completo dei logaritmi dei dati e fit con una distribuzione log-normale

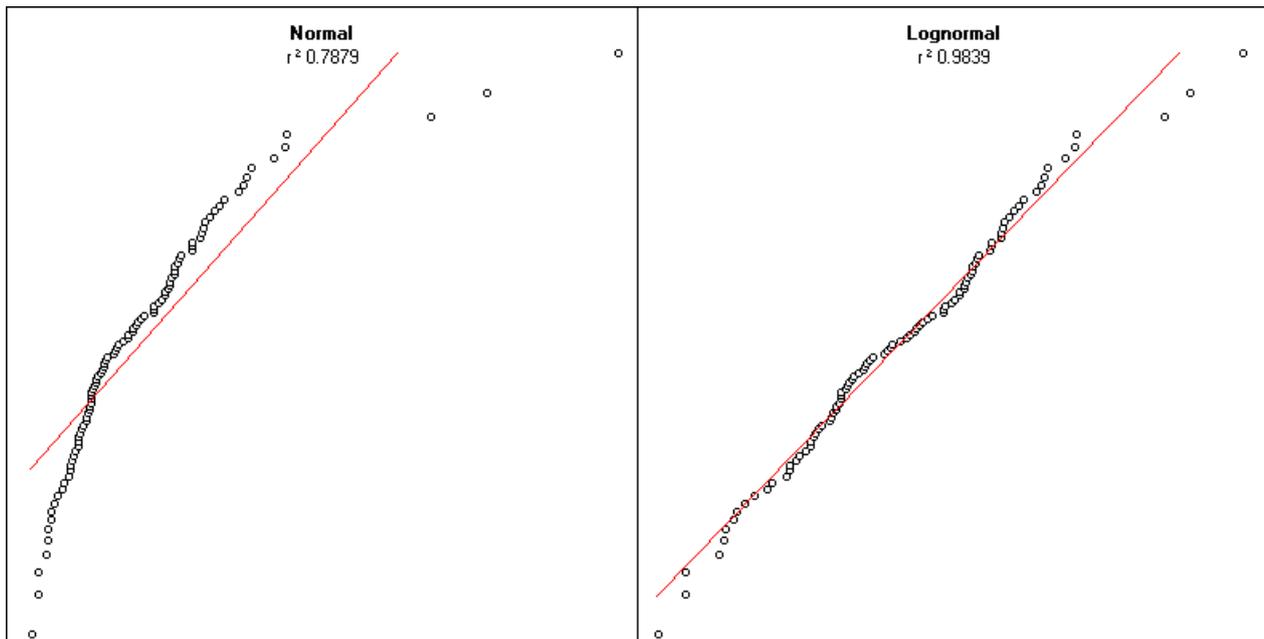


Figura 4 - interpolazione dei dati con la curva normale e con la log-normale

È facile osservare che la funzione analitica log-normale meglio approssima la distribuzione dei dati rispetto alla distribuzione normale.

Segue l'elaborazione statistica descrittiva della distribuzione dei dati e dei logaritmi dei dati.

Tabella 1 - parametri statistici descrittivi della distribuzione dei dati e dei logaritmi dei dati

| | Dati | Log(dati) |
|--------------------------|-------|-----------|
| Mean | 48.57 | 3.75 |
| n | 96 | 96 |
| Median | 41.65 | 3.73 |
| STDEV | 28.09 | 0.5 |
| Normality A ² | 3.579 | 0.39 |
| Normality p | 0 | 0.38 |
| Kurtois | 8.276 | 0.159 |
| Max | 194 | 5.27 |
| Min | 14.5 | 2.67 |
| Skewness | 2.35 | 0.295 |

Identificazione dei dati outlier

La elaborazione successiva è relativa all'identificazione di dati *outliner*.

Tale identificazione è stata eseguita (con il programma statistico Develve) sulla distribuzione log-normale e ha permesso di identificare un unico dato *outliner*, che ovviamente corrisponde al massimo valore del set, pari a **194 mg/kg**.

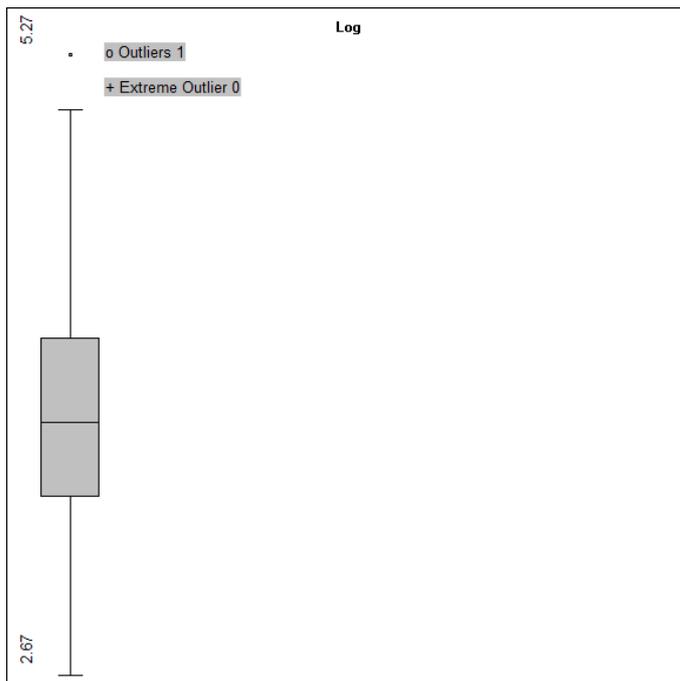


Figura 5 - Grafico a box e identificazione dei dati outlier

Elaborazione del dato del fondo naturale

Come prescritto dalla D.G.R. Veneto n. 464 del 2010, il valore di fondo naturale è stato valutato come il 95esimo percentile della funzione normale, che meglio approssima la distribuzione dei dati, depurata dall'unico dato *outliner*.

La funzione normale ricalcolata ha i parametri riportati nella seguente Tabella 2.

Tabella 2 - parametri della funzione normale di approssimazione della distribuzione dei dati depurata dall'outliner

| | Dati - 1 |
|--------------------------|----------|
| Mean | 47.04 |
| n | 95 |
| Median | 40.9 |
| STDEV | 23.87 |
| Normality A ² | 2.141 |
| Normality p | 0 |
| Kurtois | 4.431 |
| Max | 154 |
| Min | 14.5 |
| Skewness | 1.643 |
| 25° perc. | 30.1 |
| 75° perc | 59.2 |
| 95° perc | 88.5 |

A conclusione delle elaborazioni, è possibile affermare che, nel sito oggetto di indagine, la concentrazione di fondo naturale del parametro Arsenico è pari a: **88.5 mg/kg**.

Bibliografia

D.G.R. Veneto n. 464 del 2/3/2010 “Protocollo operativo per l'esecuzione di indagini mirate alla determinazione delle concentrazioni di metalli e metalloidi nei suoli attribuibili al fondo naturale o ad inquinamento diffuso - D.lgs. 3 aprile 2006, n. 152, Parte IV.”

UNI EN ISO 19258/2005 *“Soil Quality – Guidance on the determination of background values”*