



*Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente  
del Friuli-Venezia Giulia*  
Dipartimento Provinciale di Gorizia

Prot.: 1065/2012/ /

*Si prega di citare il protocollo nella risposta*

Gorizia, = 3 APR. 2012

Comunicazione ai sensi dell'art. 14 della L.R. 7/2000:

S.O.C.: Dipartimento Provinciale di Gorizia

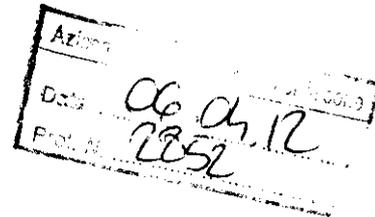
*Responsabile del procedimento:*

Dott. Ettore SALVAGNI

*Responsabile dell'istruttoria:*

Dott. Ettore SALVAGNI

Tel. 0481/581 313 e-mail: dipgo@arpa.fvg.it



**OGGETTO:** Analisi sedimenti canale di accesso al porto di Monfalcone. Parallelo campagne 1999 – 2011.

Azienda Speciale per il Porto di  
Monfalcone  
Via Terme Romane, 5  
34074 Monfalcone (GO)



Presso il canale di accesso ed il bacino del porto di Monfalcone sono state effettuate due distinte campagne di campionamento ed analisi dei sedimenti rispettivamente negli anni 1999 e 2011 entrambe nell'ottica di effettuare i necessari interventi di dragaggio ai sensi del Decreto del Ministero dell'Ambiente del 24/01/1996.

In particolare per le due campagne si sottolinea quanto di seguito riportato.

1. Campagna 1999.

I prelievi sono stati effettuati secondo le modalità previste dal citato D.M. 24/01/1996.

L'area del bacino e del porto è stata suddivisa in 75 aree unitarie (aree di maglia quadrata di 100 m di lato, con superficie pari a 10.000 mq) e aree residue con superficie inferiore a 10.000 mq.

All'interno delle aree unitarie sono stati individuati due punti di carotaggio ubicati in modo tale da essere sufficientemente distanti tra loro e dagli altri punti delle maglie circostanti, mentre nelle aree residue sono stati effettuati due carotaggi nel caso la superficie fosse superiore a 5.000 mq, altrimenti è stato effettuato un solo carotaggio.

In tutte le aree il carotaggio è stato effettuato dalla superficie del sedimento fino alla quota più profonda dello strato da dragare. Per le carote di lunghezza inferiore a 1,5 m è stata sezionata la parte relativa ai primi 20 cm e ai 20 cm di fondo. Per le carote con lunghezza compresa fra 1,5 e 2 m è stata sezionata, oltre alla parte superficiale e di fondo, anche la parte relativa ai 20 cm intermedi. Per le aree in cui sono state prese due carote è stato preparato un campione medio mescolando le sezioni ricavate alla stessa profondità.

Utilizzando i criteri sopra esposti, nell'area in oggetto sono state individuate n. 74 tra aree unitarie e aree residue (con superficie maggiore di 5.000 mq) e n. 1 area residua con superficie inferiore a 5.000 mq ed in particolare:

- a. n. 25 aree unitarie lungo il canale di accesso propriamente detto, all'interno delle quali sono stati effettuati 44 carotaggi (tre aree non necessitavano di dragaggio perché erano già alla quota prevista) per un totale di 42 campioni medi: 20 campioni medi per 2

sezioni (fondo e superficie) e due campioni medi di cui si è prelevato il solo campione di superficie a causa della ridotta profondità.

- b. n. 51 aree unitarie e aree residue con superficie superiore ai 5000 mq all'interno del bacino portuale, dove sono stati effettuati 102 carotaggi per un totale di 140 campioni medi, risultanti da 13 carote di lunghezza inferiore a 1,5 m, in cui sono state ricavate sezioni di superficie e di fondo, e da 38 carote di lunghezza compresa fra 1,5 e 2 m, in cui sono state prelevate sezioni in superficie, intermedie e sul fondo;
- c. n. 1 area unitaria all'interno del bacino portuale, in cui è stata prelevata 1 carota (la superficie residua dell'area risulta inferiore a 5.000 mq) di lunghezza entro 1,5 m, da cui sono stati analizzati due campioni elementari (fondo e superficie).

Le analisi chimiche e microbiologiche di tutti i campioni sono state effettuate dai Laboratori dell'Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente di Gorizia, Trieste e Udine.

## 2. Campagna 2011.

Nelle giornate del 11, 12 e 13 ottobre 2011 il dipartimento di Gorizia ha effettuato i campionamenti dei sedimenti dell'area interessata. Sono stati campionati 16 siti ottenendo carote di circa 1,5 m nei n. 13 siti campionati lungo il canale e di dimensioni minori (0,85, 0,70 e 0,15 m) nei n. 3 siti del bacino del porto.

Il programma di campionamento prevedeva, inoltre, per 12 siti la realizzazione di un singolo campione rappresentativo mentre per 4 siti era prevista la realizzazione di due campioni, uno superficiale ed uno profondo. Il programma è stato rispettato ma nel sito "AREA 23" è stato trovato, a circa 70 centimetri di profondità, uno strato compatto che ha impedito il proseguimento del carotaggio manuale. La carota estratta è stata, pertanto, di 70 centimetri ed ha consentito la realizzazione di un unico campione medio.

I risultati analitici sono stati trasmessi con precedente nota ed ad ogni buon conto si riassumono nell'allegata tabella.

In particolare i campioni prelevati nel corso della campagne 2011 si trovano nelle seguenti posizioni, rispetto ai punti campionati nel corso della precedente indagine del 1999:

- a. Punti da NS01 a NS04 non sono sovrapponibili ai prelievi effettuati nella campagna del 1999.
- b. Punto NS05 intermedio tra i due punti 01c e 02c della campagna del 1999 che però non sono stati campionati (la profondità del canale era stata ritenuta sufficiente).
- c. Punto NS06 intermedio tra i due punti 03c e 04c della campagna del 1999. Nel corso della campagna 1999 è stato campionato solo il punto 04c.
- d. Punto NS07 nelle immediate vicinanze del punto 05c della campagna del 1999.
- e. Punto NS08 nelle immediate vicinanze del punto 07c della campagna del 1999.
- f. Punto NS09 intermedio tra i due punti 10c e 11c della campagna del 1999.
- g. Punto NS10 pressoché coincidente col punto 14c della campagna del 1999.
- h. Punto NS11 pressoché coincidente col punto 17c della campagna del 1999.
- i. Punto NS12 intermedio tra i due punti 20c e 21c della campagna del 1999.
- j. Punto NS13 pressoché coincidente col punto 24c della campagna del 1999.
- k. AREA 07 coincide con la stessa area della campagna del 1999.
- l. AREA 23 coincide con la stessa area della campagna del 1999.
- m. AREA 42 coincide con la stessa area della campagna del 1999.

L'allegato 1 illustra le posizioni dei punti nelle due campagne.

Relativamente alle profondità di campionamento bisogna ricordare che a seguito della campagna 1999 è stato effettuato un dragaggio del bacino e del canale, asportando dei sedimenti per

un'altezza variabile nei diversi punti. Tale altezza per i diversi punti del porto è stata superiore ad 1 metro mentre per il canale di accesso è stata minore (mediamente circa 0,5 – 1,0 metro). Poiché le carote ottenute nel 1999 erano di dimensione inferiori a 1,5 metri o comprese tra 1,5 – 2,0 metri, l'intervento effettuato ha eliminato i sedimenti che erano stati caratterizzati analizzando i campioni superficiali ma anche quelli medi (prelevati solo nel porto).

Nella campagna del 2011 è stato formato un campione medio per ogni carota e, quindi, per realizzare un confronto con la campagna precedente bisogna paragonare i dati ottenuti con quelli dei campioni profondi prelevati nel corso della campagna 1999. Per i punti NS07 e NS11, per i quali nel 2011 sono stati ottenuti due distinti campioni: di superficie (primi 20 centimetri della carota) e di fondo (ultimi 20 centimetri della carota), per il confronto coi dati 1999 sono stati usati i valori dei campioni superficiali.

Per ricercare se esiste un accordo tra i dati della due campagne si è stabilito di impiegare un test statistico che utilizza i criteri esposti nelle nuove Linee Guida per la validazione, redatte dall'ISS congiuntamente ad APAT e alle ARPA leader del Gruppo Metodi (prot. n.13000/QdV/DI del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio) e viene comunemente utilizzato da ARPA FVG nelle validazioni dei risultati analitici ottenuti nei siti inquinati di interesse nazionale presenti sul territorio regionale per formulare una valutazione complessiva sulla conformità fra i dati analitici presentati dal laboratorio ARPA e dal laboratorio privato che ha analizzato in contraddittorio i campioni di terreno.

Il test effettua una comparazione tra due serie di valori e restituisce un file riassuntivo che riporta l'esito del test e, quindi, indica se le coppie di dati sono concordi o se non lo sono.

Nel caso specifico sono stati confrontati i dati analitici rilevati nel corso delle due campagne 1999 e 2011 nei siti sopra evidenziati e, nel caso in cui il punto 2011 fosse intermedio tra due siti campionati nel 1999, si è utilizzato il valore medio dei due dati.

L'allegato 2 riporta le coppie di parametri analizzati mentre l'allegato 3 riporta una sintetica descrizione delle metodiche di analisi statistiche utilizzate dal test impiegato.

I risultati ottenuti dall'applicazione del test sono i seguenti:

Statistica descrittiva							
n° dati di cui	numerici	anomali	validi	e	censurati	%numerici	42%
<b>186</b>	78	35	43		108	%censurati	58%
<b>analisi dei dati numerici</b>					$ t  \leq$	2	buona
<b>2011 - 1999 =</b>					$< t  \leq$	3	sufficiente
anomali bassi	15	<b>anomali se</b>	50%	2	$ t  >$	3	insufficiente
anomali alti	20	<b>n° validi</b>	43	<b>tendenza del 1999: sottostima</b>			
% validi	55%	$\mu$	5,5%	<b>probabilità di accordo: 29,3%</b>			
anomali $\leq$ 30%	accettabile	$\sigma$ (exp)	0,23	<b>esattezza: buona</b>			
anomali $>$ 30%	scarsa	<b>t =</b>	1,07				
<b>precisione:</b>	<b>scarsa</b>						
<b>motivo</b>	<b>tanti outliers</b>			29,29%	<b>dati in accordo</b>		
<b>analisi dei dati censurati</b>							
	N	% su <LQ					
concordi	80	74%	92%	discordi $\leq$ 50%	soddisfacente		
in accordo	19	18%		discordi $>$ 50%	insoddisfacente		
discordi	9	8%	8%				
<b>n° dati</b>	<b>108</b>						
<b>n° dati sufficiente</b>				<b>Esito accordo: soddisfacente</b>			

A tale proposito si sottolinea quanto di seguito riportato:

1. L'analisi è stata effettuata su 11 coppie di campioni con complessivi 186 copie di dati.
2. I dati definiti "censurati" dal test sono le copie di dati nei quali uno o entrambi i valori sono inferiori ai limiti di quantificazione dell'inquinante.  
Come descritto nell'allegato 3, il test effettua su questi dati una valutazione e nel caso in questione il risultato ricavato è che il numero di dati è *sufficiente* e l'esito tra le due campagne è *soddisfacente* poiché le percentuali di dati *concordi* o *in accordo* è elevata (92%).
3. I dati definiti "numerici" dal test sono le copie di dati che riportano entrambi i valori superiori ai limiti di quantificazione.  
Su queste coppie di dati il test calcola la relativa differenza percentuale che è espressa come:

$$\Delta_{ARPA} = \frac{(C_{2011} - C_{1999})}{C_{2011}} \times 100$$

Dove:

$C_{2011}$  = valore rilevato nella campagna 2011.

$C_{1999}$  = valore rilevato nella campagna 1999.

Il test applicato conclude che nel caso in esame il 45% dei dati differisce di più del 50%; tali coppie di valori (outliers) fanno classificare come *scarsa* la precisione nei due campionamenti eseguiti. Si deve a tale proposito sottolineare che tale risultato può essere spiegato con l'eterogeneità della matrice sedimento e si osserva con una certa frequenza anche nel caso di analisi su campioni prelevati nello stesso momento.

Il test specifica inoltre che il rimanente 55% di copie di dati presenta delle differenze inferiori al 50%.

La valutazione effettuata con un t-test per tutti i dati analitici conclude che la t di student ottenuta, pari a 1,07, è pienamente accettabile ed indica un buon accordo dei dati. Il segno positivo della t indica, inoltre, una tendenza alla sottostima dei valori nel corso della campagna effettuata nell'anno 1999.

Alla luce delle considerazioni sopra evidenziate ed alla luce dei risultati ottenuti dall'applicazione del test statistico sopra descritto, si può affermare che, nel complesso, i dati presentano un buon grado di accordo e che, quindi, le matrici analizzate nei due anni 2011 e 1999 possono ritenersi significativamente simili.

Distinti saluti.

Il Responsabile del Dipartimento  
(Dott. Ettore SALVAGNI)



Allegati:

- > Citati nel testo

Porto di Monfalcone  
Parallelo dati 2010 e dati 1999

## ALLEGATO 2

Parametri	NS 06	C 4 Sup	NS 07	C 5 Sup	NS 08	C 7 F	NS 09	Media C10-C11	C 10 F	C 11 F	NS 10	C 14 F
	2011	1999	2011	1999	2011	1999	2011	1999	1999	1999	2011	1999
Arsenico	13,7	14,1	11,7	10,9	16	16	15,6	14,5	13,5	15,5	14	19
Cadmio	0,17	0,4	0,18	0,3	0,16	0,3	0,15	0,4	0,4	0,3	0,16	0,2
Cromo totale	67	21,9	58	21,5	67	40	62	19,8	19,2	20,4	52	45
Nichel	76	59,8	70	60,3	75	67	70	66,6	59,9	73,3	62	89
Rame	36	17,9	35	19,4	34	36	32	21,9	21,4	22,3	29	35
Piombo	20	47,8	23	38,4	18	45	16	34,2	35,9	32,4	20	23
Mercurio	11,14	7,4	7,75	7,73	5,97	9,49	2,35	5,95	6,72	5,17	0,58	5,92
Benzo (b) fluorantene	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05
Benzo (g,h,i) perilene	<0,01	<0,05	0,01	<0,05	0,02	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05
Crisene	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	0,04	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05
Dibenzo (a,h) antracene	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	0,04	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05
Indenopirene	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05
Pirene	<0,01	<0,05	0,02	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	0,02	<0,05
Benzo (a) antracene	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	0,04	<0,05	0,03	<0,05	<0,05	<0,05	0,03	<0,05
Benzo (k) fluorantene	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05
Benzo (a) pirene	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,01	<0,05	<0,05	<0,05	<0,01	<0,05
Idrocarburi pesanti C>12	98,7	<30	49	<30	12	30	19	<30	<30	30	32	<30

Tutti i valori sono espressi in mg/Kg<sub>ss</sub>



Porto di Monfalcone  
Parallelo dati 2010 e dati 1999

## ALLEGATO 2

Parametri	NS_12	Merchio C20-E21	C.20.F	C.21.F	NS_13	C.24.F	Area 42	42 M	Area 23	23 M	Area 17
	2011	1999	1999	1999	2011	1999	2011	1999	2011	1999	2011
Arsenico	10,7	4,6	16,3	12,3	10,5	5	5,4	4,9	5,4	6,9	
Cadmio	0,18	0,3	0,3	0,3	0,23	0,1	0,26	0,22	0,24	0,16	
Cromo totale	51	15,6	16,2	5,4	62	10	36	17	34	14,1	
Nichel	61	46,6	50,8	46,3	63	20	36	31,3	36	27,7	
Rame	28	10,9	16,7	17,1	34	15	25	20,4	24	15,5	
Piombo	15	18,75	20,4	17,1	19	6	15	10,6	14	6,6	
Mercurio	0,79	0,97	1,18	0,76	0,9	0,92	0,74	0,31	0,68	0,03	
Benzo (b) fluorantene	< 0,01	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	
Benzo (g,h,i) pirelene	< 0,01	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	
Crisene	< 0,01	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	
Dibenzo (a,h) antracene	< 0,01	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	
Indenopirene	< 0,01	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	
Pirene	0,02	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	
Benzo (a) antracene	0,03	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,02	< 0,05	0,03	< 0,05	0,03	< 0,05	
Benzo (k) fluorantene	< 0,01	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	
Benzo (a) pirene	< 0,01	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	< 0,01	< 0,05	
Idrocarburi pesanti C>12	60	< 30	< 30	< 30	89	< 30	34	< 30	67,6	< 30	

Tutti i valori sono espressi in mg/Kg<sub>ss</sub>





## CRITERI ADOTTATI PER LA VALIDAZIONE DEI DATI ANALITICI

I criteri esposti nelle nuove Linee Guida per la validazione, redatte dall'ISS congiuntamente ad APAT e alle ARPA leader del Gruppo Metodi (prot. n.13000/QdV/DI del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio) sono normalmente adottati da ARPA FVG per formulare una valutazione complessiva sulla conformità fra i dati analitici presentati dal laboratorio ARPA e dal laboratorio privato che effettua in contraddittorio le analisi. Gli stessi criteri possono proficuamente essere utilizzati per effettuare una comparazione tra due set di dati analitici rilevati da ARPA sulla matrice sedimenti in due distinte campagne effettuate negli anni 1999 e 2011.

Si evidenzia che per le prove effettuate sui sedimenti i confronti sono relativi ai risultati espressi sulla frazione granulometrica < 2mm.

**Criterio definito come analisi della differenza percentuale ( $\Delta_{ARPA}$ ):**

$$\Delta_{ARPA} = \frac{(C_{2011} - C_{1999})}{C_{2011}} \times 100$$

$C_{2011}$  = concentrazione rilevato dal laboratorio ARPA nella campagna 2011.

$C_{1999}$  = concentrazione rilevato dai laboratori ARPA nella campagna 1999.

La valutazione complessiva è basata sia sulla variazione percentuale puntuale dei parametri ( $\Delta_{ARPA}$ ) che sulla media, calcolata su tutti i campioni, delle variazioni percentuali per ogni singolo parametro (MEDIA  $\Delta_{ARPA}$ ). I valori forniti dal Laboratorio vengono censurati se inferiori a LQ (vedasi ALLEGATO A) e viene eseguito un test per la valutazione dell'accordo tra i dati ARPA delle due distinte campagne. Si è fatto uso dell'analisi statistica robusta per la verifica del grado di accordo tra i due set di dati accoppiati mediante valutazione statistica dei  $\Delta_{ARPA}$ , per stabilire se i risultati analitici eseguiti dai laboratori nei due anni 2011 e 1999, su campioni raccolti in contenitori differenti ma prelevati in punti vicini o comunque prossimi, che sono per definizione considerati dipendenti, sono significativamente coincidenti. Il risultato può fluttuare per effetto del campionamento, dell'eterogeneità della matrice, dell'incertezza di misura del metodo e del diverso periodo di campionamento. Se questi fattori sono naturali, e quindi casuali, allora oscillano tra i due valori espressi da ARPA in modo simmetrico e possono essere eliminati valutando un grado di accordo medio dei  $\Delta_{ARPA}$ : ciò che rimane è l'evidenza di eventuali difetti sistematici, ossia sovrastime, sottostime, difetti nel campionamento o conservazione, ed allora il grado di accordo è

ritenuto non soddisfacente. La traduzione di questo criterio in termini matematici è stata eseguita creando dei metodi statistici opportuni che vengono descritti in ALLEGATO A.

## ALLEGATO A

### Metodi per la valutazione dell'accordo con ARPA dei dati prodotti

Al fine di agevolare l'interpretazione complessiva del confronto tra i dati appaiati, ARPA utilizza dei metodi statistici per la valutazione dell'esattezza e della precisione delle coppie di dati. Tali metodi vengono descritti in seguito.

### Test per la valutazione dell'accordo dei risultati numerici

#### *t-test per dati appaiati*

Per la valutazione del grado di accordo tra i risultati numerici dei due set di dati è stata messa a punto una versione modificata del t-test per dati accoppiati.

Si precisa che entrambi i dati devono essere superiori al relativo Limite di Quantificazione (LQ) per poter essere correttamente impiegati nel test.

Il t-test per dati accoppiati si utilizza quando i dati sono a coppie dipendenti, come due valori dello stesso parametro in due campioni dipendenti, e le coppie sono tra di loro indipendenti: si verifica che differenti parametri nei due campioni dipendenti sono indipendenti per effetto di interferenze analitiche casuali dovute alla complessità della matrice. Il test prevede il calcolo delle differenze aritmetiche  $x$  delle coppie di valori e l'esecuzione di un t-test su tali differenze per la compatibilità della loro media  $\bar{x}$  con lo zero nell'ipotesi che i dati siano significativamente uguali. Calcolata la media  $\bar{x}$  e lo scarto tipo delle  $N$  differenze con le seguenti equazioni

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{N} \quad e \quad s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N-1}}$$

si calcola il  $t$  con l'equazione

$$t = \frac{\bar{x}}{s/\sqrt{N}}$$

ed il valore di  $t$  si interpreta come segue

numero dati	distribuzione	risultato	esito
N < 30	di Student	$ t  \leq t_{95\%,N-1}$	accordo soddisfacente
		$t_{95\%,N-1} <  t  \leq t_{99\%,N-1}$	accordo dubbio
		$ t  > t_{99\%,N-1}$	accordo insoddisfacente
N > 30	Normale ( $t \equiv Z$ score)	$ t  \leq 2$	accordo soddisfacente
		$2 <  t  \leq 3$	accordo dubbio
		$ t  > 3$	accordo insoddisfacente

Inoltre il segno di  $t$  offre un'importante informazione: un segno positivo indica una tendenza dei dati rilevati nel corso della campagna 1999 alla sottostima rispetto a quelli della campagna 2011, un segno negativo alla sovrastima. Tale sovrastima o sottostima diventa significativa quando si supera il livello di confidenza del 99%.

La modifica di tale t-test classico consiste nell'utilizzo non delle differenze bensì delle differenze normalizzate rispetto al dato ARPA: in tal modo si rendono confrontabili scostamenti tra valori di parametri che normalmente si esprimono anche di diversi ordini di grandezza, rendendo l'insieme dei dati omogeneo.

Si utilizzano quindi le differenze normalizzate espresse dal valore di  $\Delta_{ARPA}$  come sopra definito.

Il test serve a verificare se la media dei  $\Delta_{ARPA}$  è significativamente pari a zero nell'ipotesi che i dati siano in accordo. Se ciò non avviene allora il test rivela una sistematica sovrastima/sottostima.

Dall'analisi si escludono come outliers tutti i  $\Delta_{ARPA}$  che escono dal range  $\pm 50\%$ . Ciò serve ad evitare distorsioni nel calcolo della media. Il numero di dati anomali sulla base di tali criteri è un teorico 13%, tuttavia ARPA accetta fino al 30%, ossia un numero di dati validi  $\geq 70\%$ .

**Se il numero di dati validi (con  $|\Delta_{ARPA}| \leq 50\%$ ) è inferiore al 70% allora le prove mancano di precisione, imputabile alla variabilità di campionamento ed analisi.**

Per un numero limitato di coppie l'errore della media si ottiene mediante la distribuzione di frequenza di Student: la varianza per  $N$  coppie di dati è  $N/(N-2)$  e quindi lo scarto tipo  $s = \sqrt{N/(N-2)}$ . Il range viene definito come per la distribuzione normale all'incirca da  $-3s$  a  $+3s$ . Essendo il  $\Delta_{ARPA}$  uno scarto normalizzato rispetto al valore ARPA stesso, può variare ragionevolmente solamente all'interno di  $\pm 100\%$ . Imponendo quindi la condizione che il range vada da  $-100\%$  a  $+100\%$ , si ha che  $s = 1/3 \cdot \sqrt{N/(N-2)}$ . Quando  $N > 30$  è possibile ricondursi al modello gaussiano e si ottiene infatti  $s \approx \sigma = 1/3 \approx 33\%$ .

**Il numero minimo di dati validi, ossia non anomali, per calcolare  $s$  è  $N = 3$ . Considerando che nel campione ci possano essere fino al 30% di outliers è necessario disporre di almeno  $N = 4$  dati.**

Il parametro  $t$  nel presente caso, ossia sostituendo l'espressione dello scarto tipo, è calcolato come

$$t = 3 \cdot \bar{x} \cdot \sqrt{N-2}$$

che si interpreta come il caso sopra.

### Test per la valutazione dell'accordo dei risultati censurati

Per la valutazione del grado di accordo tra i risultati censurati ottenuti nel corso delle due campagne 2011 e 1999 dai laboratori ARPA è stata messa a punto una procedura di confronto: definiti  $LQ_1$  e  $LQ_2$  i limiti di quantificazione dei laboratori nelle due campagne e supposto che  $LQ_2 > LQ_1$ , si possono presentare i tre seguenti casi:

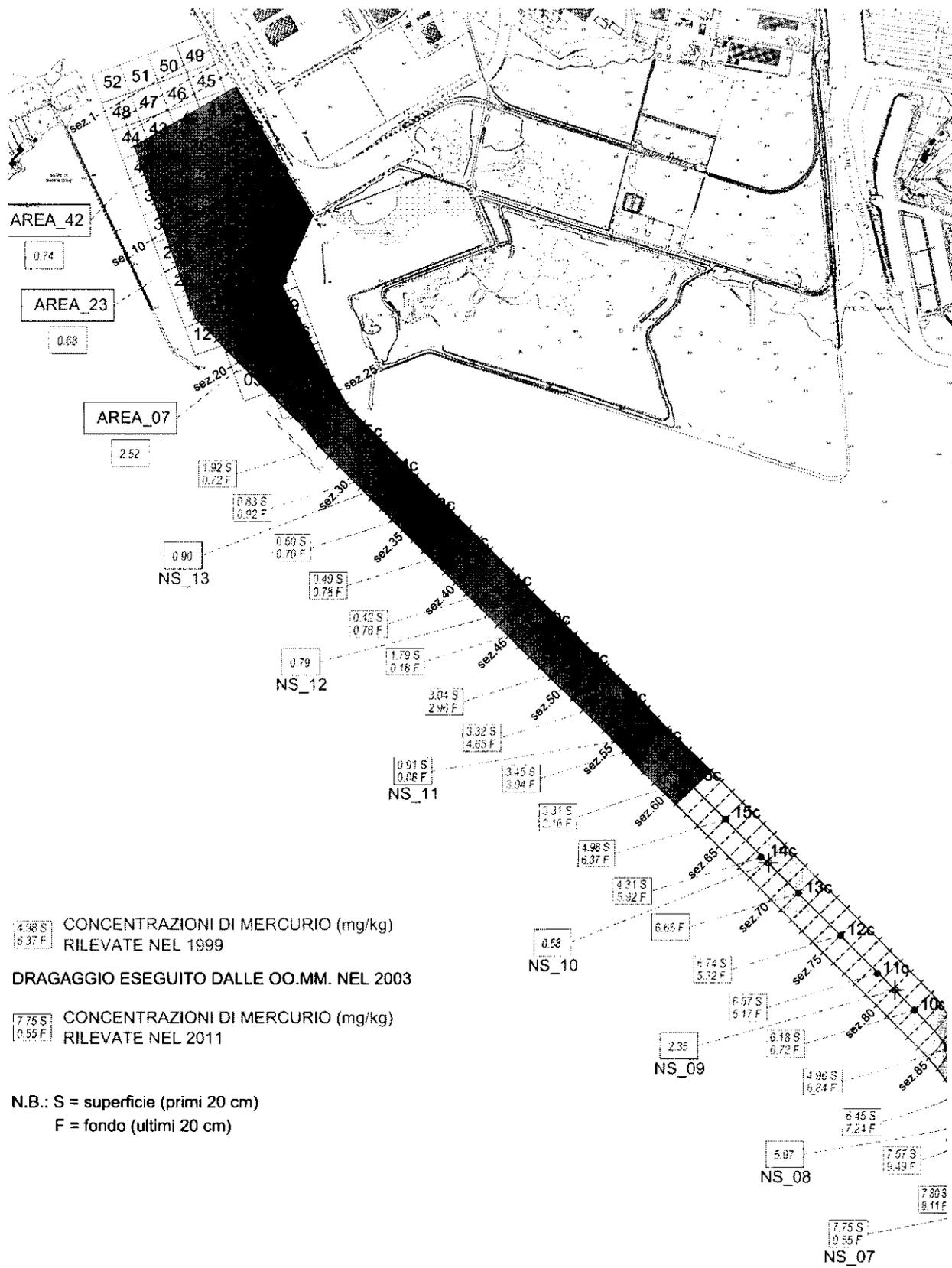
risposta laboratorio 1	risposta laboratorio 2	osservazioni	valutazione
$<LQ_1$	$<LQ_2$	i risultati sono <b>concordi</b> , vi è assenza dell'analita	in accordo
$LQ_1 \leq [X] \leq LQ_2$	$<LQ_2$	i risultati sono <b>in accordo</b> , $[X]$ è comunque $<LQ_2$	
$[X] > LQ_2$	$<LQ_2$	i risultati sono <b>discordi</b> , $[X]$ risulta differente	discordi

Si esegue quindi la valutazione in linea con le teorie robuste considerando il miglior 50% dei dati per la valutazione. La decisione viene effettuata seguendo le indicazioni in tabella

risultato	esito
% dei dati in accordo $\geq 50\%$	accordo soddisfacente
% dei dati in accordo $< 50\%$	accordo insoddisfacente

In tal caso infatti non si può fare altro che vedere se la positività o negatività della risposta è simile, senza valutare il valore numerico dei positivi misurati.

Per il buon esito del test è fondamentale che i valori censurati siano inferiori al limite di quantificazione e non di rilevabilità, il quale è privo della sufficiente precisione.



4.38 S  
6.37 F

CONCENTRAZIONI DI MERCURIO (mg/kg)  
RILEVATE NEL 1999

DRAGAGGIO ESEGUITO DALLE OO.MM. NEL 2003

7.75 S  
0.55 F

CONCENTRAZIONI DI MERCURIO (mg/kg)  
RILEVATE NEL 2011

N.B.: S = superficie (primi 20 cm)  
F = fondo (ultimi 20 cm)

AUGATO 1

