

**STRUTTURA COMPLESSA DIPARTIMENTO PROVINCIALE
DI NOVARA
STRUTTURA SEMPLICE DI PRODUZIONE**

**RELAZIONE TECNICA
SULLE DEPOSIZIONI ATMOSFERICHE
IN COMUNE DI CERANO**

Redazione	Funzione: Collaboratore Tecnico Professionale Nome: Loretta Badan	Data:	Firma:
Verifica	Funzione: Responsabile SS di Produzione Nome: Dott.ssa M.Teresa Battioli	Data:	Firma:
Approvazione	Funzione: Responsabile SC Dipartimento di Novara Nome: Dott.ssa AnnaMaria Livraga	Data:	Firma:

INDICE

INTRODUZIONE	5
Obiettivi dell'indagine	5
Punti di indagine	6
Tipologie di campioni	7
Modalità di campionamento.....	8
Principali effetti sulla salute e l'ambiente.....	9
Arsenico	9
Cadmio.....	9
Cobalto.....	9
Cromo	10
Nichel.....	10
Piombo.....	10
Rame	11
Selenio	11
Vanadio.....	11
Zinco	12
Ipa	12
Modalità di analisi.....	13
Espressione dei risultati	14
Dati.....	15
Descrizione delle tecniche utilizzate per definire il set rappresentativo	16
Analisi delle anomalie	17
1° caso.....	18
2° caso.....	19
3° caso.....	20
4° caso.....	21

5° caso.....	22
6° caso.....	23
OSSERVAZIONI PRELIMINARI	24
ELABORAZIONI STATISTICHE	27
Verifica similarità siti.....	27
Verifica relazioni tra parametri nei due siti	40
Cluster analisi	40
CONCLUSIONI	41

Si ringrazia per la fattiva collaborazione i colleghi Chiara Ariotti della Struttura “Monitoraggi e studi geologici” e Stefano Buratto dei “Sistemi Informativi e servizi Informatici” che hanno contribuito alla realizzazione dello studio statistico.

Introduzione

Gli inquinanti atmosferici emessi dalle diverse sorgenti possono essere trasportati dai venti anche per distanze considerevoli, ma possono anche ricadere al suolo a causa di particolari processi chimico-fisici, detti genericamente: deposizioni.

Nel tempo che intercorre dalla loro emissione alla loro ricaduta al suolo, gli inquinanti atmosferici possono andare incontro a processi chimici che ne modificano le caratteristiche e la natura nonché il loro grado di tossicità e pericolosità nei confronti dell'ambiente. La loro ricaduta al suolo può avvenire con le precipitazioni meteoriche che danno luogo alle cosiddette "deposizioni umide", con le nebbie sotto forma di minute goccioline (deposizioni occulte) o, ancora, sotto forma di gas e particelle (deposizioni secche). Queste ultime sono di difficile stima in quanto il tasso di deposizione dipende dalla natura delle superfici interessate (Figura 1).

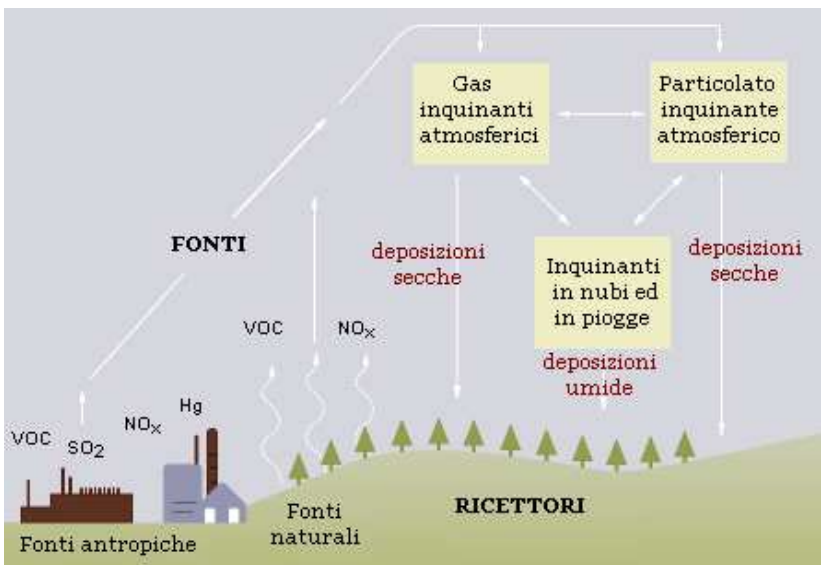


Figura 1 : schema formazione processi di deposizione - Fonte:Wikipedia

Obiettivi dell'indagine

Il presente lavoro si pone l'obiettivo di determinare il flusso delle deposizioni totali di metalli tossici quali piombo, arsenico, cadmio e nichel come richiesto dal DLGS155/2010, nonché altri metalli di interesse ed IPA (Idrocarburi Policiclici Aromatici) sul territorio del comune di Cerano e valutare se i livelli di concentrazione attuali sono critici per l'ambiente.

Punti di indagine

I siti di campionamento si trovano entrambi nel comune di Cerano, ubicato in zona pianeggiante ad uso prevalentemente cerealicolo (riso e mais) ed in prossimità di un polo industriale di notevoli dimensioni (San Martino di Trecate -NO).

In particolare il campionamento è stato effettuato in Via Bagno, dove è già presente la stazione di monitoraggio della Qualità dell'Aria, ovvero in un contesto particolarmente antropizzato, in zona urbana ed in area privata, presso la Cascina Oblio, che dista pochi Km dal Polo Industriale e dalla città di Cerano

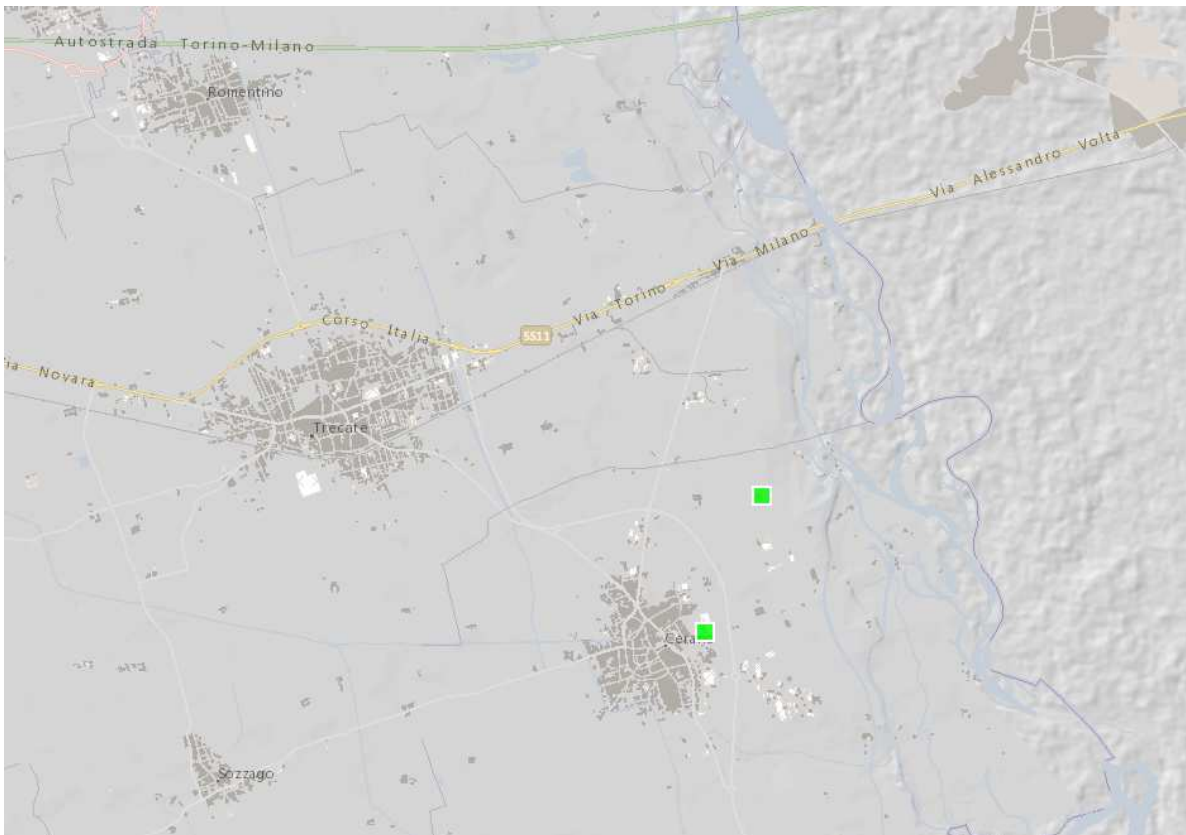


Figura 2: mappa dei siti di monitoraggio e della stazione meteo presa a riferimento.



Figura 2: Sito di via Bagno e Cascina Oblio

Sito	Indirizzo	Coordinate UTM WGS84	
Via Bagno	Via Bagno Cerano	483360	5028695
Cascina Oblio	Cascina Oblio Via Mulino Vecchio Cerano	483963.1	5030141.9

Tabella 1: dettagli punti di indagine

Tipologie di campioni

I campioni sono stati effettuati mediante deposimetri di tipo “bulk” (ossia recipienti aperti costantemente esposti-) in grado di “raccolgere inquinanti organici ed inorganici identificabili e quantificabili analiticamente.



Figura 3: Deposimetro di tipo “bulk” in Polietilene e vetro Pyrex

Il deposimetro descritto è inerte alla cessione di specie interferenti, con la parte interna completamente sostituibile, costituito da una bottiglia di raccolta , da 10 litri, sovrastata da un imbuto a parete cilindrica avente diametro 20-25 cm e rapporto tra altezza della parete cilindrica e diametro 1:1 (Figura 3).

Il materiale del “BULK” si differenzia, a seconda delle due principali applicazioni cui il sistema è dedicato in MICROINQUINANTI ORGANICI in vetro pyrex silanizzabile ed in MICROINQUINANTI INORGANICI in polietilene PEHD .

Modalità di campionamento

Tutti i campioni sono stati prelevati con frequenza mensile a partire da giugno 2012. In caso di assenza di precipitazioni, si è provveduto comunque alla sostituzione dei campionatori “Bulk”, al fine di evitare l’accumulo di polveri e detriti. Per ogni campione prelevato è stata effettuata la registrazione con apposita scheda riportante tutte le informazioni necessarie allo studio.

Terminato il periodo di collezionamento in campo, i deposimetri sono stati riportati in laboratorio, dove si è provveduto al recupero del materiale raccolto ed alle analisi per la determinazione dei metalli e degli IPA di maggiore interesse (*Tabella 2*).

Metalli	IPA
Arsenico	Benzo(a)antracene
Cadmio	Benzo(a)pirene
Cobalto	Benzo(b,j,k)fluorantene
Cromo	Indeno[1,2,3]pirene
Nichel	Fenantrene
Piombo	Antracene
Rame	Pirene
Selenio	Crisene
Vanadio	Dibenzo(ac+ah)antracene
Zinco	Benzo(g,h,i)perilene
	Fluorantene
	Acenaftilene

Tabella 2: inquinanti ricercati

Principali effetti sulla salute e l'ambiente

Arsenico

L'arsenico è un elemento scarsamente presente in natura (1.8mg/kg nella crosta terrestre). Un tempo veniva impiegato nella produzione di pesticidi ,anticrittogamici e antiparassitari. La contaminazione dell'aria può realizzarsi per l'uso di pesticidi (insetticidi ed erbicidi) o per emissione come sottoprodotto da oparte di industrie del rame e di asfalti. L'arsenico nell'ambiente subisce numerose trasformazioni chimiche e biochimiche come: l'ossidazione, la riduzione, la metilazione; si tratta di reazioni che possono influire anche in modi diversi, sulla sua volatilizzazione , assorbimento, dissoluzione e, in definitiva, sul trasporto. Viene assorbito per ingestione o inalazione , tende a legarsi alle proteine tessutali ed ai leucociti, si accumula nel fegato, muscoli, capelli, unghie a causa dei suoi legami con gruppi solfidrici. E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (dlgs 152/99 e s.m.i.). Secondo il Dlgs 155/2010 la sua presenza nell'aria ambiente non deve superare i 6 ng/m³ come media annuale.

Cadmio

Il cadmio è un metallo piuttosto raro in natura (0.2 mg/kg nella crosta terrestre) che si rova in associazione con Zinco e Piombo. Può trovarsi come componente minore nei minerali di metalli non ferrosi , ma in generale è un sottoprodotto dell'industria di raffinazione dello zinco. Le fonti secondarie sono le industrie chimiche, petrolchimiche che producono vernici. Le industrie galvanoplastiche, l'utilizzo di fertilizzanti fosfatici e pesticidi, l'incenerimento dei rifiuti il traffico automobilistico, principale responsabile della sua immissione in atmosfera. Il cadmio è uno degli inquinanti più tossici, sia per gli animali che per le piante, con potere cancerogeno. Le principali via di assunzione nell'uomo sono la respirazione e in misura minore la via gastrointestinale attraverso alimenti contaminati. Viene accumulato nel rene e nel fegato e il suo effetto più dannoso è la perdita di minerali dalle ossa che divengono flessibili e fragili. E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (dlgs 152/99 e s.m.i.). Secondo il Dlgs 155/2010 la sua presenza nell'aria ambiente non deve superare i 5 ng/m³ come media annuale.

Cobalto

E' un elemento scarsamente presente in natura (3mg/kg nella crosta terrestre). E' tossico in dosi elevate, ma necessario in quanto costituente della vitamina B₁₂. Una volta immesso nell'ambiente non può essere distrutto, ed è attaccato solamente in condizioni acide altrimenti, può reagire con altre particelle, essere assorbito dal terreno o, nei sedimenti.

Cromo

Il cromo, presente nella crosta terrestre in misura di 80-200 mg/kg, si trova comunemente nello stato di ossidazione III; molto tossico è lo stato di ossidazione VI che può provocare cancro all'apparato respiratorio e ulcere alla pelle. E' un elemento presente soprattutto nelle aree industriali (le industrie che lavorano l'acciaio e altri metalli, quelle che producono vernici, che effettuano cromature, concerie, cartiere, tintorie industriali). E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (dlgs 152/99 e s.m.i.).

Nichel

Il nichel è presente per 100mg/kg nella crosta terrestre; generalmente non è tossico per le piante che possono accumularne concentrazioni elevate. Negli animali ha effetti cancerogeni; tende infatti ad accumularsi nei polmoni, nel fegato e nel rene.

Le principali fonti secondarie sono: la combustione del carbone e del petrolio, le fonderie e le acciaierie. Altri usi commerciali del nichel si trovano nel campo delle ceramiche, dei componenti elettronici, della tintura di materiali di polipropilene e dei colori per il vetro. Diffuso è anche il suo uso come catalizzatore. Il nichel è il metallo di elezione utilizzato dall'industria delle elettrodeposizione.

Inoltre, essendo contenuto nei gasoli per autotrazione, viene immesso nell'ambiente anche dal traffico veicolare. La sua presenza nell'atmosfera è aumentata negli ultimi anni proprio a causa dell'uso dei combustibili fossili. E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (dlgs 152/99 e s.m.i.). Secondo il Dlgs 155/2010 la sua presenza nell'aria ambiente non deve superare i 20 ng/m³ come media annuale.

Piombo

Tra gli elementi in traccia che normalmente contaminano l'aria, il piombo è tra quelli che destano le maggiori preoccupazioni sia per la sua elevata tossicità che per la sua diffusione.

In passato era usato come additivo anti detonante nelle benzine, ma da quando è stato sostituito con altri composti è utilizzato nelle tipografie, le fonderie, le acciaierie, la combustione del carbone e nelle industrie delle vernici dove viene addizionato per aumentare il potere coprente.

La maggior parte del piombo disperso in atmosfera è nella forma di piccole particelle con diametro tra 0.1-10µm. La frazione di piombo organico è generalmente compresa entro il 10% del piombo atmosferico totale.

Il piombo è rimosso dall'atmosfera dalle deposizioni secche e umide. Il tempo di residenza del particolato in atmosfera dipende da vari fattori tra cui: le dimensioni delle particelle, le correnti la pioggia, l'altezza delle emissioni ecc.

Il piombo è tossico per gli animali e per le piante e tende ad accumularsi negli organismi. La sua tossicità è dovuta all'affinità dimostrata nei confronti dei gruppi solfidrici delle proteine. I danni maggiori dovuti ad

esposizione di piombo sono a carico del sistema eritropoietico, nervoso, gastrointestinale e renale. Circa il 30% del piombo inalato viene assorbito e circa il 10% del piombo ingerito viene assorbito dal tratto gastrointestinale. Il maggior compartimento di deposito è l'osso, dove si trova circa il 90% del piombo corporeo e dove ha un'emivita biologica di 20 anni. Secondo il Dlgs 155/2010 la sua presenza nell'aria ambiente non deve superare i $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ come media annuale

Rame

Il rame, elemento di media abbondanza (60 mg/kg nella crosta terrestre), si trova in varie forme sia come elemento nativo che sotto forma di ossidi di carbonato e solfato. Viene impiegato sia nell'industria per la sua conduttività, malleabilità e resistenza, che in medicina e in agricoltura come pesticida. Il rame è un metallo scarsamente tossico per gli animali e per l'uomo, mentre lo può essere, anche a concentrazioni non elevate, per le piante. Le fonti secondarie consistono nell'industria del ferro e dell'acciaio, nella combustione del carbone, del petrolio e dei rifiuti, nell'applicazione di fertilizzanti e pesticidi. È il componente principale della lega di ottone (Cu-Zn). È un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (dlgs 152/99 e s.m.i.).

Selenio

Il selenio è un elemento relativamente raro essendo presente nella litosfera per 0.05 mg/kg. La chimica di questo elemento è molto più simile a quella di un non metallo che a quella di un metallo.

I minerali veleniferi sono rari: molti di essi sono selenuri di piombo, rame, argento, mercurio e nichel.

I principali usi del selenio dipendono dalle proprietà elettriche del selenio esagonale grigio (una forma allotropica): scarsa conduttività al buio, ma aumento della stessa all'aumentare dell'intensità luminosa. Questa proprietà ha portato all'uso di selenio grigio in fotocellule e in xerografia. Questo metallo viene anche usato come agente vulcanizzante secondario per gomma naturale, come inibitore di ossidazione in oli lubrificanti, nella fabbricazione di vetri colorati, ceramiche e pigmenti a smalto. Altro selenio può derivare dalle polveri che si depositano nei filtri dei fumi che si liberano nel trattamento metallurgico dei minerali di Cu e Pb.

Il selenio è un oligoelemento essenziale nella dieta degli animali; in dosi elevate è tossico e si concentra nei reni, milza e fegato. È un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (dlgs 152/99 e s.m.i.).

Vanadio

Il vanadio è uno degli elementi più abbondanti essendo presente sulla crosta terrestre per circa 130mg/kg. Tuttavia raramente è presente in minerali primari, e pochi minerali lavorabili ne contengono più del 2%.

La maggior parte dei petroli greggi contiene vanadio di solito a un massimo dell'0.07% in peso, anche se alcuni petroli del Venezuela ne contengono quantità maggiori.

Il vanadio è usato soprattutto nella lega ferro-vanadio come additivo per gli acciai, in cui svolge una importante funzione stabilizzatrice dei carburi. Recentemente le leghe a base di vanadio vengono utilizzate nel settore aerospaziale e dell'energia nucleare.

Il pentossido di vanadio (VaO_5) è largamente usato come catalizzatore nella produzione di intermedi organici.

Tutti i composti del vanadio sono potenzialmente tossici; in particolare, l'inalazione di polvere di pentossido di vanadio, che si può verificare nell'uso di catalizzatori o nella rimozione di ceneri o fuliggine da caldaie, può causare diversi e gravi disturbi respiratori.

Zinco

E' presente nella crosta terrestre per 50mg/kg. Lo zinco è un oligoelemento relativamente tossico per piante e animali. E' essenziale per l'uomo: la sua mancanza può determinare ritardo di crescita nel bambino.

Sembra che lo zinco abbia un tasso di diffusione piuttosto elevato, sino a 35 km dalla fonte e che oltre a possedere le caratteristiche per il trasporto a lunga distanza, sia depositato soprattutto con la pioggia e la neve (wash out). Infatti i dati relativi a questo metallo sono correlabili positivamente con l'ammontare delle precipitazioni o con l'altitudine, e cioè con l'aumentare delle precipitazioni (Barbagli et al. , 1994).

Le fonti secondarie principali sono alcuni fertilizzanti e pesticidi, le fonderie, gli inceneritori, il traffico veicolare, la combustione del carbone.

Le fonderie dell'ottone possono rappresentare una possibile fonte di emissione di questo metallo essendo il secondo costituente (in termini percentuali) dopo il rame, della lega stessa. E' un elemento segnalato dalla normativa comunitaria e nazionale per il quale non sono ammesse deroghe allo scarico (dlgs 152/99 e s.m.i.).

Ipa

Appartengono alla famiglia degli IPA alcune centinaia di composti molto eterogenei tra loro. Allo stato attuale delle conoscenze le sostanze più tossiche sono le molecole che hanno da quattro a sette anelli aromatici. Il componente più studiato è il benzo(a)pirene (BaP), un composto a cinque anelli, diffuso nell'*ambiente* a concentrazioni significative e dotato della più elevata tossicità, tanto da venire utilizzato per rappresentare l'inquinamento ambientale dell'intero gruppo degli IPA. Gli IPA sono dei contaminanti organici presenti diffusamente nell'*ambiente* che si formano per combustione incompleta di materiali organici, in particolare il legno ed i combustibili fossili, come il carbone e il petrolio. Le molecole degli IPA sono costituite da tre o più anelli benzenici. Alcune di queste molecole sono costituite solo da idrogeno e carbonio, altre contengono anche atomi di altra natura come l'azoto e lo zolfo.

L'inquinamento atmosferico da IPA è legato al traffico veicolare, al riscaldamento domestico, alle centrali termoelettriche e alle emissioni industriali, in particolare nell'industria petrolchimica e agli inceneritori. Sono contenuti nella fuliggine, nel catrame e nella pece. In numerose attività lavorative esiste un'importante esposizione, come nell'industria metallurgica (ferro e acciaio, ma anche alluminio), nella produzione e messa in opera degli asfalti, nella produzione di carbone e di gas e in altre ancora. Una sorgente di IPA è

rappresentata anche dal fumo di tabacco e dai cibi, in particolare dalle carni, affumicate o arrostiti. Sorgenti naturali sono i vulcani e gli incendi boschivi.

L'esposizione può avvenire per inalazione di aria inquinata sia nell'ambiente esterno che negli ambienti confinati, lavorativi o extralavorativi. La concentrazione di IPA nelle acque non è in genere rilevante, mentre è presente la contaminazione del suolo, in ambiente urbano, in prossimità delle industrie, ma anche in ambienti rurali o nel terreno delle foreste.

Gli IPA si sciolgono facilmente nei grassi e vengono assorbiti per via polmonare, intestinale e attraverso la pelle.

Il principale rischio per la salute legato agli IPA è rappresentato dalla capacità di indurre il cancro. L'azione mutagena e cancerogena degli IPA è conseguenza delle trasformazioni a cui questi composti vanno incontro nel corso dei processi metabolici dell'organismo. In pratica gli agenti cancerogeni sono dei prodotti intermedi del metabolismo degli IPA, che l'organismo produce per facilitarne l'eliminazione. Il benzo(a)pirene (BaP) è il componente più studiato per la sua ampia diffusione nell'ambiente a concentrazioni efficienti e per l'elevata tossicità. Va sottolineato che gli IPA possono interagire con altre sostanze cancerogene presenti nell'ambiente, potenziandone l'effetto. Secondo il Dlgs 155/2010 la presenza di benzo(a)pirene nell'aria ambiente non deve superare 1 ng/m^3 come media annuale.

Modalità di analisi

Le analisi di metalli ed IPA seguono due diverse linee dopo che il campione giunge in laboratorio.

Metalli

Nel caso dei metalli, viene esaminato visivamente l'imbuto e, se sono presenti insetti, foglie o altri corpi estranei anche di piccole dimensioni, questi vengono rimossi con pinzette pulite. Poi l'imbuto viene lavato con una soluzione acquosa al 3.5% HNO_3 (es. 200 mL) e successivamente con acqua ultrapura, raccogliendo i lavaggi.

Il campione presente nella bottiglia viene invece, filtrato su filtro in esteri misti di cellulosa (diametro da 47 mm) e poi mineralizzato in un sistema di digestione a microonde.

Nel caso la bottiglia sia priva di deposizione umida, vi vengono versati 200 mL di acqua ultrapura e dopo averlo agitato, cercando di raccogliere e portare in sospensione le particelle eventualmente adese alla superficie interna della bottiglia viene anch'esso filtrato. Il filtro, o i filtri utilizzati, per la frazione indisciolta del campione vengono successivamente mineralizzati e trattati secondo la Norma EN 15841: 2009 (*Qualità dell'aria ambiente – Metodo normalizzato per la misurazione di, As Cd Pb, e Ni nelle deposizioni atmosferiche*). Pertanto si ottengono 4 frazioni: indisciolto e disciolto dell'imbuto e indisciolto e disciolto della bottiglia da analizzare mediante ICP-MS (Spettrometro di massa) che risulta indicato per analisi di elementi in tracce.

IPA.

Nel caso degli Ipa, dopo un'analisi visiva dell'imbuto e della bottiglia (vedi sopra) si procede con il recupero del materiale adeso alle pareti dell'imbuto, passando un batuffolo di cotone imbevuto di n-esano e

sciacquandolo con una soluzione per disciogliere i composti. La stessa soluzione viene utilizzata per l'estrazione degli IPA dal contenuto della bottiglia precedentemente filtrato. Anche in questo caso si ottengono 4 frazioni :2 di indisciolto (batuffolo + filtro/i) e 2 di disciolto che possono essere analizzati in ICP-MS come descritto dalla EN15980:2011 (*Qualità dell'aria ambiente –Determinazione di benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene, benzo(i)fluorantene, benzo(k)fluorantene, benzo(a)pyrene ,dibenzo(a,h)antracene e indeno(1,2,3-cd) nelle deposizioni atmosferiche*).

Espressione dei risultati

Il calcolo del flusso di deposizione è stato effettuato a partire dai valori di massa determinati analiticamente divisi per la superficie di raccolta del “bulk” e per il tempo di esposizione, secondo la formula:

$$\text{Flusso Deposizione} = \frac{\text{MASSA}(\mu\text{g})}{\text{SUPERFICIE (m}^2\text{)} * \text{TEMPO DI ESPOSIZIONE (day)}}$$

Per procedere con l'analisi statistica di tipo tradizionale in questo studio si è convenzionalmente adottato nel caso di concentrazioni inferiori al valore minimo rilevabile (LCL), un valore numerico corrispondente a ½ LCL rispettivo. Questo metodo di sostituzione è applicabile se le osservazioni inferiori al limite di rilevabilità sono in percentuale limitata, < 15% (US- EPA, 2000).

Dati

Si riportano di seguito i risultati delle singole campagne relativamente ai metalli ed agli IPA nei due punti di monitoraggio.

		Flusso deposizioni									
Oblio		giu-12	lug-12	ago-12	set-12	ott-12	nov-12	dic-12	gen-13	feb-13	mar-13
µg/(m ² day)	Arsenico	1,3	0,3	0,7	0,9	2,0	0,5	0,9	0,9	1,6	2,4
	Cadmio	0,6	0,1	0,2	0,9	0,2	2,9	1,6	0,2	0,2	0,3
	Cobalto	1,3	0,5	1,3	1,1	2,0	0,5	0,9	0,9	1,9	2,5
	Cromo	2,2	2,2	1,5	3,5	3,0	3,1	2,5	4,0	9,4	5,9
	Nichel	3,7	5,5	3,3	5,9	8,5	6,4	8,2	6,3	21,7	4,7
	Piombo	7,0	6,4	14,9	10,8	8,3	17,9	4,1	5,6	12,0	14,5
	Rame	12,4	14,3	9,0	16,2	12,3	17,1	12,3	11,3	10,1	19,2
	Selenio	1,3	0,1	0,7	0,9	2,0	2,8	0,9	0,9	1,6	2,4
	Vanadio	3,4	7,2	2,5	4,8	5,7	3,2	5,2	2,8	7,6	3,4
	Zinco	187,6	57,6	57,4	114,2	106,4	228,7	62,3	64,3	82,1	125,2
ng/(m ² *day)	Benzo(a)antracene	6,7	2,0	2,2	2,4	7,6	11,6	45,6	31,9	13,2	5,9
	Benzo(a)pirene	6,8	2,0	2,2	2,4	2,1	2,6	2,0	2,5	3,5	6,5
	Benzo(b,j,k)fluorantene	6,8	12,8	6,9	16,5	13,4	21,5	52,9	64,7	29,0	20,3
	Indeno[1,2,3]pirene	5,2	2,0	2,2	2,4	2,1	2,6	6,0	6,5	4,8	2,2
	Fenantrene	4,4	3,9	12,1	13,0	72,6	69,6	110,5	4,9	43,1	4,3
	Antracene	2,2	2,0	2,2	2,4	88,8	2,6	2,0	2,5	1,7	2,2
	Pirene	8,9	3,9	4,3	36,0	36,1	97,7	61,5	43,0	3,4	4,3
	Crisene	6,7	2,0	2,2	2,4	2,1	2,6	4,9	6,6	1,7	2,2
	Dibenzo(ac+ah)antracene	2,2	2,0	2,2	2,4	2,1	2,6	2,0	2,5	1,7	2,2
	Benzo(g,h,i)perilene	5,8	n.d	2,2	8,3	8,9	2,6	5,6	7,7	7,0	2,2

Tabella 3: risultati dei flussi di deposizione nel sito di Cascina Oblio – Cerano

		Flusso deposizioni									
Via Bagno		giu-12	lug-12	ago-12	set-12	ott-12	nov-12	dic-12	gen-13	feb-13	mar-13
µg/(m ² day)	Arsenico	1,5	0,3	0,7	0,9	1,8	3,0	0,9	0,9	1,8	2,5
	Cadmio	0,3	0,2	0,1	13,6	0,5	0,3	0,1	0,6	2,9	0,3
	Cobalto	1,5	0,5	0,7	0,9	2,0	3,0	0,9	0,9	1,9	2,5
	Cromo	2,7	2,4	0,9	2,0	2,0	3,2	1,4	4,5	5,0	4,2
	Nichel	2,4	2,4	2,1	6,3	2,3	3,5	3,2	4,9	7,8	4,3
	Piombo	9,1	14,0	18,9	31,0	6,6	13,7	4,1	6,2	7,6	19,3
	Rame	12,3	2,9	9,2	19,5	11,8	3,0	11,1	13,1	11,2	14,4
	Selenio	1,5	0,1	0,7	0,9	1,8	3,0	0,9	0,9	1,8	2,5
	Vanadio	3,6	3,2	1,6	4,3	1,9	3,1	2,2	1,5	3,2	3,1
	Zinco	96,5	69,8	30,9	108,0	58,0	81,3	64,3	72,4	74,5	101,2
ng/(m ² *day)	Benzo(a)antracene	6,7	2,0	2,2	2,4	6,1	37,6	44,8	43,5	8,3	5,2
	Benzo(a)pirene	6,9	2,0	2,2	2,4	2,1	8,0	4,5	5,6	1,7	2,2
	Benzo(b,j,k)fluorantene	6,9	2,0	11,1	8,0	10,7	40,2	49,8	7,7	1,7	2,2
	Indeno[1,2,3]pirene	5,8	2,0	2,2	2,4	2,1	12,6	7,5	7,7	1,7	2,2
	Fenantrene	4,4	3,9	10,2	4,8	43,5	109,9	112,4	4,9	53,4	4,3
	Antracene	2,2	2,0	2,2	2,4	2,1	2,6	2,0	2,5	1,7	2,2
	Pirene	8,9	3,9	4,3	4,8	11,0	80,2	75,0	67,0	7,1	4,3
	Crisene	6,7	2,0	2,2	2,4	2,1	10,7	97,5	8,0	1,7	2,2
	Dibenzo(ac+ah)antracene	2,2	2,0	2,2	2,4	2,1	2,6	2,0	2,5	1,7	2,2
	Benzo(g,h,i)perilene	9,4	2,0	2,2	2,4	2,1	10,3	6,1	8,4	4,0	4,5

Tabella 4: dei flussi di deposizione nel sito di Via Bagno – Cerano

Si precisa che i dati relativi alla determinazione di IPA, data la notevole presenza di valori inferiori al limite di rilevanza del metodo di analisi, sono stati cautelativamente posti uguali alla metà del limite di quantificazione (come indicato nelle linee US EPA 2000) e pertanto vanno considerati come “valori indicativi”. Per tale ragione sono stati applicati indicatori statistici e metodi grafici allo scopo di individuare eventuali anomalie e definire il “SET RAPPRESENTATIVO”, solo sui valori dei metalli e non sugli IPA.

Descrizione delle tecniche utilizzate per definire il set rappresentativo

Dal momento che le anomalie statistiche non necessariamente riconducono ad anomalie reali, le tecniche applicate sono state sempre accostate a considerazioni tecnico-pratiche talvolta contrastanti. Come primo *step*, si è ricorsi all'osservazione del box-plot che è un diagramma non parametrico, in grado di sintetizzare la distribuzione dei dati attraverso alcuni indicatori di posizione (percentili), di forma (asimmetria), di dispersione (lunghezza del diagramma e della "scatola") come schematizzato (Figura 4).

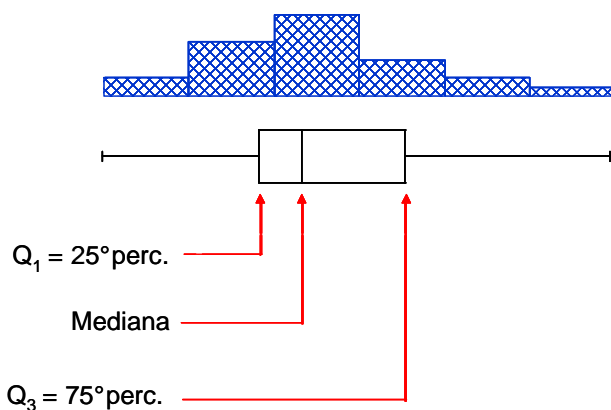


Figura 4: schema di struttura di un BOX-PLOT

I suoi elementi principali sono la "scatola", che contiene il 50% dei dati, poiché è la differenza tra il 75° ed il 25° percentile (detto IQR, o "distanza interquartile") ed i "baffi", che sono il valore minimo e massimo del dataset, esclusi gli "outliers". Questo sistema fornisce un criterio standard per l'individuazione dei dati fuori scala, detti "outliers": cioè "i valori esterni all'intervallo individuato dai valori soglia":

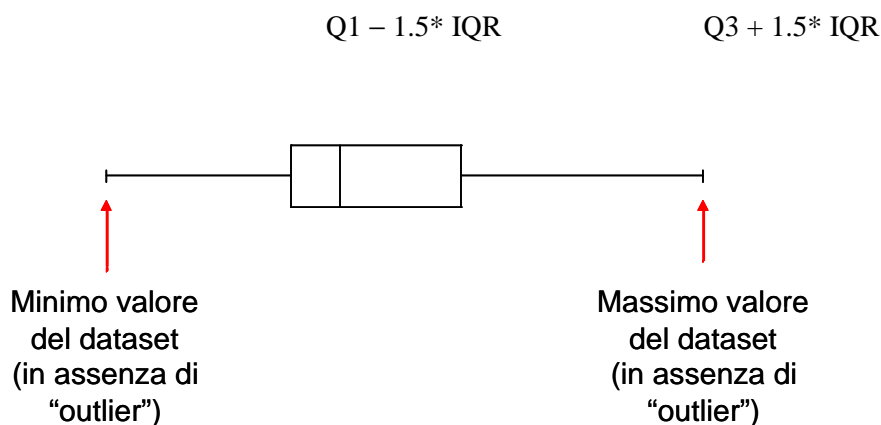


Figura 5: schema dei valori soglia di un BOX-PLOT

Inoltre il box-plot, introduce in modo più preciso i valori estremi, affiancando alle soglie "outlier" due soglie ulteriori, dette "Soglia dei valori anomali (risp. inferiore/superiore):

$$Q1 - 3 * IQR \qquad Q3 + 3 * IQR$$

Come ulteriore conferma delle anomalie è stato applicato un ulteriore criterio di indagine: il test non parametrico di Dixon che però, basandosi su ipotesi relative alla distribuzione dei dati, necessita la verifica preliminare di normalità delle serie di dati.

Analisi delle anomalie

Osservando i boxplot dei metalli (Figura 6, Figura 7 e Figura 8) si notano alcuni risultati apparentemente anomali.

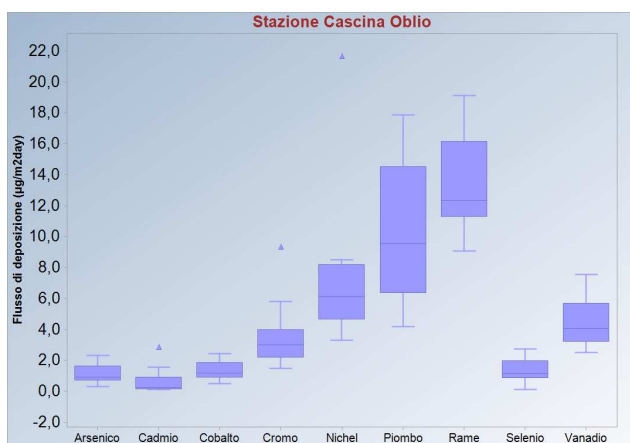


Figura 6: box-plot metalli in sito Cascina Oblio-Cerano

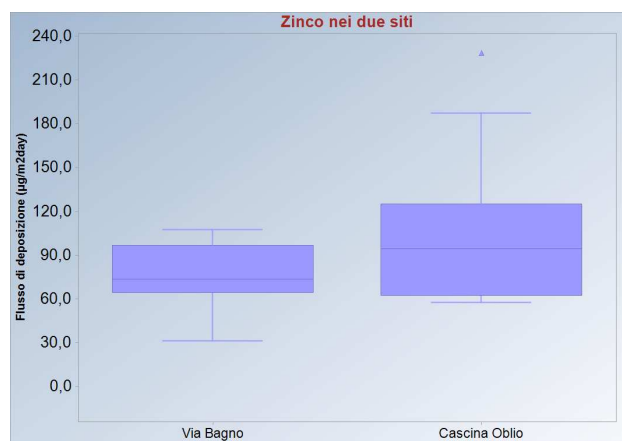


Figura 8: box-plot zinco nei due siti

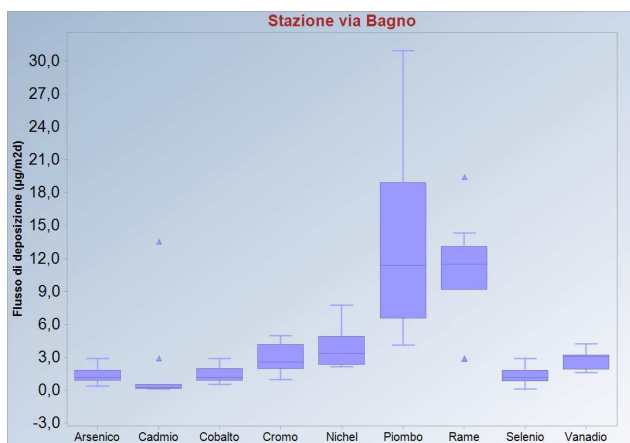


Figura 7: box-plot metalli in sito via Bagno – Cerano

Dunque i dati individuati ed analizzati come “anomali sono quelli riassunti in Tabella 5.

Parametri	Valori presunti ANOMALI	Conferma Anomalia ?
Cadmio Cascina Oblio	2.90	NO
Cromo Cascina Oblio	9.38	SI
Nichel Cascina Oblio	21.71	SI
Zinco Cascina Oblio	228.66	NO
Cadmio Via Bagno	13.6	SI
	2.92	NO
Rame Via Bagno	2.91	NO
	19.48	NO

Tabella 5: quadro valutazioni dei dati individuati come Anomali

1° caso

Nella serie CADMIO di cascina Oblio, il valore presunto anomalo (2.90) non è stato eliminato sulla base delle seguenti considerazioni:

Cadmio Cascina Oblio	
Mediana	0.24
Q1	0.17897
Q3	0.84438
IQR	0.66540
1.5*IQR	1.00
3*IQR	2.00
Soglia inf outliers	-0.82
Soglia sup outliers	1.84
Soglia inf anomalie	-1.82E+00
Soglia sup anomalie	2.84

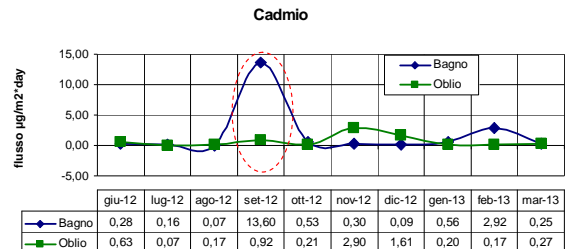


Figura 9: box-plot con soglia di anomalia superiore

Test Dixon Cadmio cascina Oblio

Numero dati =10

Valore critico al 10%=0.409

Valore critico al 5%=0.477

Valore critico al 1%=0.597

Il valore 2.90 è un potenziale dato anomalo ?

Test statistico : 0.473

Esito:

Per il 10% è un dato anomalo

Per il 5% non è un dato anomalo

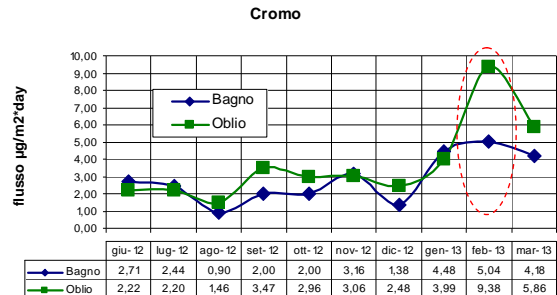
Per il 1% non è un dato anomalo

Sebbene sia sopra la soglia di anomalia superiore (2.84), la sua distanza è molto piccola risulta anomalo secondo il test di Dixon solo per il 10%, pertanto, data la scarsità di dati disponibili, si è deciso di considerarlo nel set rappresentativo.

2° caso

Nella serie CROMO di cascina Oblio, il valore presunto anomalo (9.38) è stato eliminato sulla base delle seguenti considerazioni

Cromo Cascina Oblio	
Mediana	3.01
Q1	2.28669
Q3	3.85637
IQR	1.56968
1.5*IQR	2.35
3*IQR	4.71
Soglia inf outliers	-0.07
Soglia sup outliers	6.21
Soglia i	-2.42E+00
Soglia sup anomalie	8.57



Test Dixon Cromo cascina Oblio

Numero dati =10

Valore critico al 10%=0.409

Valore critico al 5%=0.477

Valore critico al 1%=0.597

Il valore 9.38 è un potenziale dato anomalo ?

Test statistico : 0.490

Esito:

Per il 10% è un dato anomalo

Per il 5% è un dato anomalo

Per il 1% non è un dato anomalo

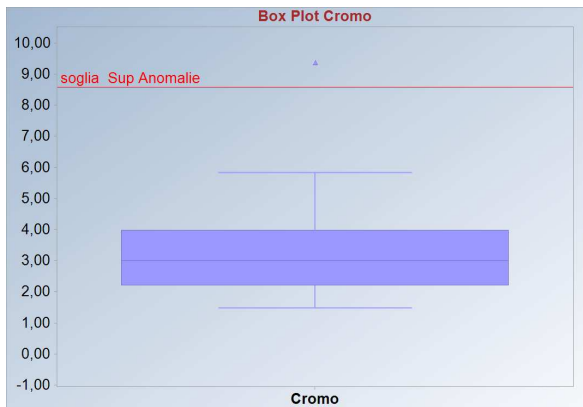


Figura 10: box-plot con soglia di anomalia superiore

Sebbene sia sempre valida la scarsità di dati disponibili il valore di cromo di Cascina Oblio (9.38) risulta sia sopra la soglia di anomalia superiore (8.57), che anomalo secondo il test di Dixon, al 10% che 5%. Pertanto è stato scartato dal set rappresentativo.

3° caso

Nella serie NICHEL di cascina Oblio, il valore presunto anomalo (21.7) è stato eliminato sulla base delle seguenti considerazioni:

Nichel Cascina Oblio	
Mediana	6,12
Q1	4,865
Q3	7,75
IQR	2,885
1.5 * IQR	4,3275
3 * IQR	8,655
Soglia inf outliers	0,54
Soglia sup outliers	12,08
Soglia inf anomalie	-3,79E+00
Soglia sup anomalie	16,41

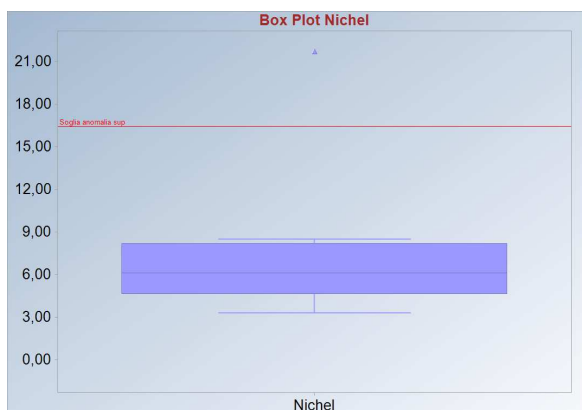
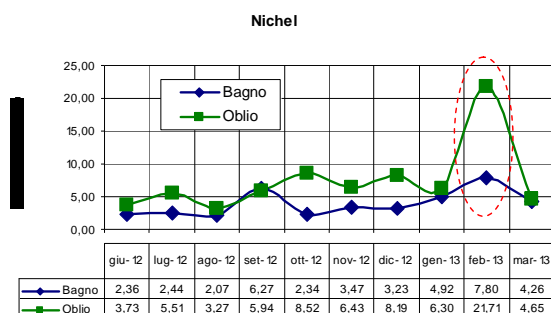


Figura 11: boxplot con soglia di anomalia superiore

Il valore risulta sopra la soglia di anomalia sup (16.41) ed anche secondo il test di Dixon a tutti i livelli, risulta anomalo, pertanto è stato eliminato dal “Set Rappresentativo”

Test Dixon Nichel cascina Oblio

Numero dati =10
 Valore critico al 10%=0.409
 Valore critico al 5%=0.477
 Valore critico al 1%=0.597
 Il valore 21.7 è un potenziale dato anomalo ?
 Test statistico : 0.473

Esito:
 Per il 10% è un dato anomalo
 Per il 5% è un dato anomalo
 Per il 1% è un dato anomalo

4° caso

Nella serie ZINCO di cascina Oblio, il valore presunto anomalo (228.66.) non è stato eliminato sulla base delle seguenti considerazioni:

Zinco Cascina Oblio	
Mediana	94,22
Q1	62,775
Q3	122,46
IQR	59,685
1.5 * IQR	89,5275
3 * IQR	179,055
Soglia inf outliers	-26,75
Soglia sup outliers	211,99
Soglia inf anomalie	-1,16E+02
Soglia sup anomalie	301,52

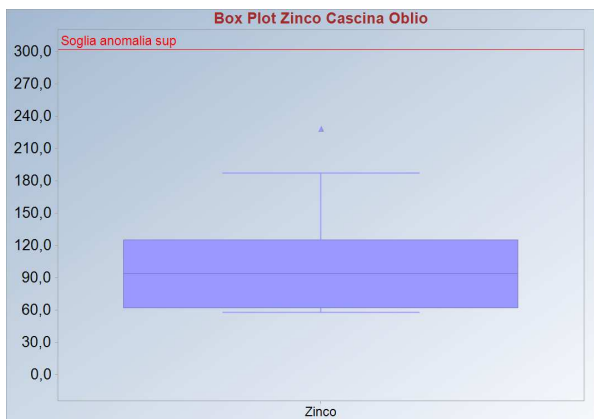
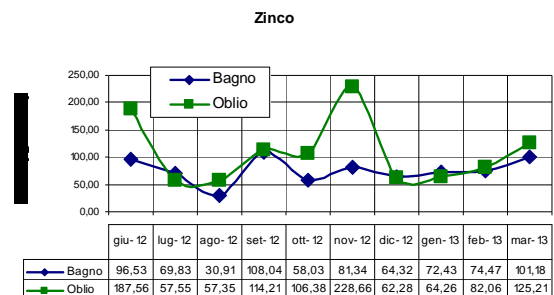


Figura 12: boxplot con soglia di anomalia superiore

Test Dixon Zinco cascina Oblio

Numero dati = 10
 Valore critico al 10% = 0.409
 Valore critico al 5% = 0.477
 Valore critico al 1% = 0.597
 Il valore 228.66 è un potenziale dato anomalo ?
 Test statistico : 0.240

Esito:
 Per il 10% non è un dato anomalo
 Per il 5% è non un dato anomalo
 Per il 1% è non un dato anomalo

Il valore risulta sotto la soglia di anomalia sup (301.52), ed anche secondo il test di Dixon a tutti i livelli non è un dato anomalo, pertanto non è stato eliminato dal "SET RAPPRESENTATIVO"

5° caso

Nella serie Cadmio di via Bagno, dei due valori presunti anomali (13.6 e 2.92) solo il maggiore è stato eliminato sulla base delle seguenti considerazioni:

Cadmio Via Bagno	
Mediana	0,29
Q1	0,185
Q3	0,554
IQR	0,370
1.5 * IQR	0,555
3 * IQR	1,109
Soglia inf outliers	-0,370
Soglia sup outliers	1,109
Soglia inf anomalie	-9,247E-01
Soglia sup anomalie	1.665

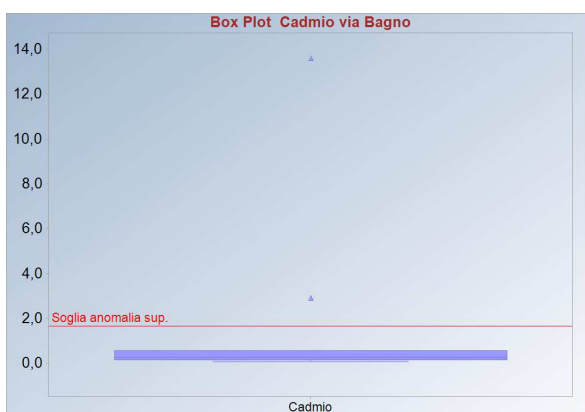
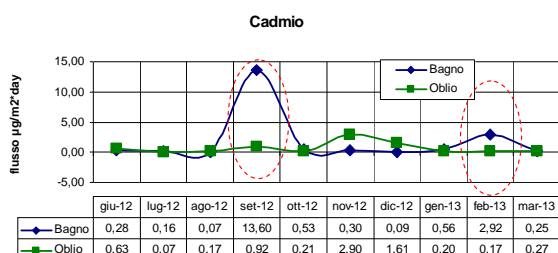


Figura 13: boxplot con soglia di anomalia superiore



I valori individuati risultano entrambi sopra la soglia di anomalia sup (1.665), e sono anomali a tutti i livelli secondo il test Dixon. Tuttavia, contrariamente al valore 13.6, che è stato eliminato, il valore 2.92 si è deciso di non scartarlo dal “SET RAPPRESENTATIVO”, oltre che per la scarsa disponibilità di valori anche perché un valore analogo, in data diversa è presente nell'altro sito.

Test Dixon Cadmio Via Bagno (13.6)

Numero dati =10
 Valore critico al 10%=0.409
 Valore critico al 5%=0.477
 Valore critico al 1%=0.597
 Il valore 13.6 è un potenziale dato anomalo ?
 Test statistico : 0.791

Esito:
 Per il 10% è un dato anomalo
 Per il 5% è un dato anomalo
 Per il 1% è un dato anomalo

Test Dixon Cadmio Via Bagno (2.92)

Numero dati =9
 Valore critico al 10%=0.441
 Valore critico al 5%=0.512
 Valore critico al 1%=0.635
 Il valore 2.92 è un potenziale dato anomalo ?
 Test statistico : 0.834

Esito:
 Per il 10% è un dato anomalo
 Per il 5% è un dato anomalo
 Per il 1% è un dato anomalo

6° caso

Nella serie Rame di via Bagno, i due valori presunti anomali (2.91 e 19.48) non sono stati eliminati sulla base delle seguenti considerazioni:

Rame Via Bagno	
Mediana	11,50
Q1	9,686
Q3	12,883
IQR	3,198
1.5 * IQR	4,797
3 * IQR	9,593
Soglia inf outliers	4,889
Soglia sup outliers	17,680
Soglia inf anomalie	0,093
Soglia sup anomalie	22,477

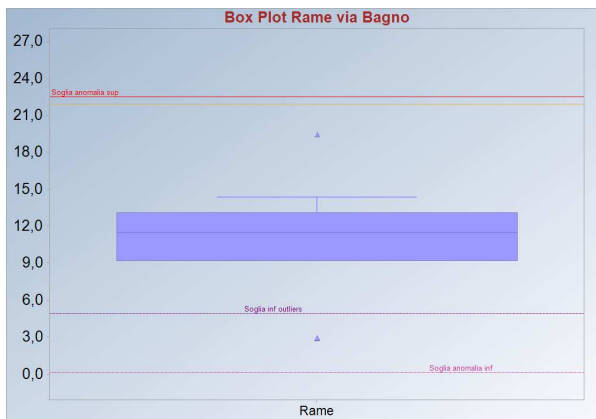
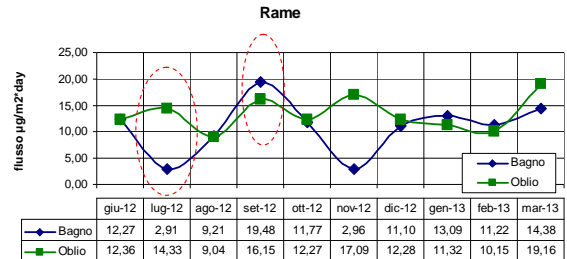


Figura 14: boxplot con soglia di anomalia superiore

Test Dixon Rame Via Bagno (19.48)

Numero dati =10

Valore critico al 10%=0.409

Valore critico al 5%=0.477

Valore critico al 1%=0.597

Il valore 19.48 è un potenziale dato anomalo ?

Test statistico : 0.309

Esito:

Per il 10% non è un dato anomalo

Per il 5% non è un dato anomalo

Per il 1% non è un dato anomalo

Il valore 2.91 è un potenziale dato anomalo ?

Test statistico : 0.309

Esito:

Per il 10% non è un dato anomalo

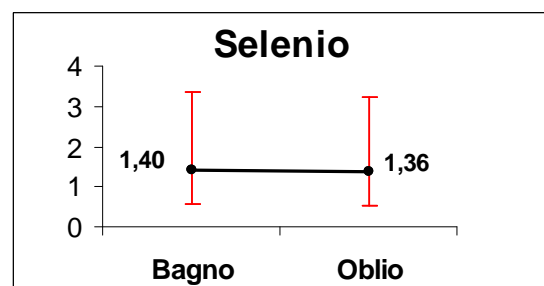
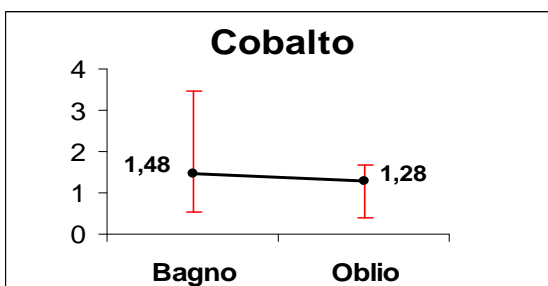
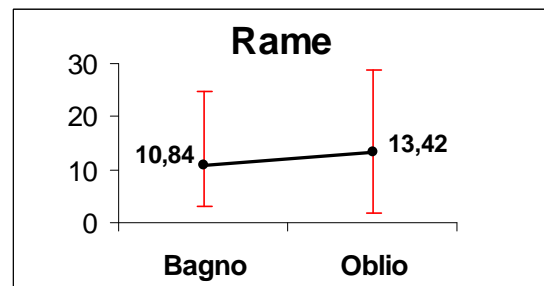
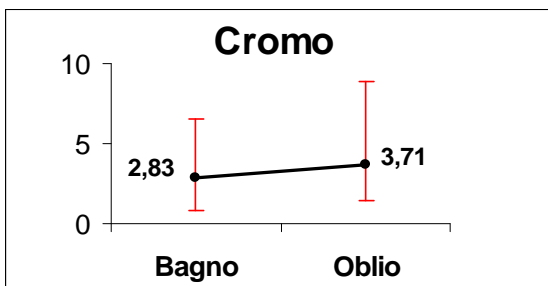
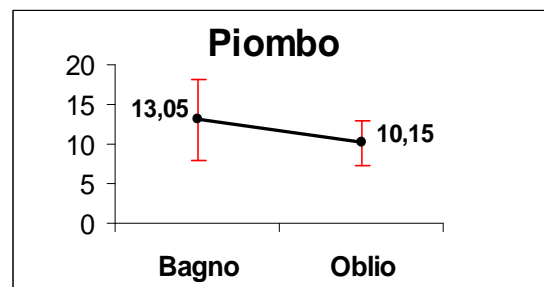
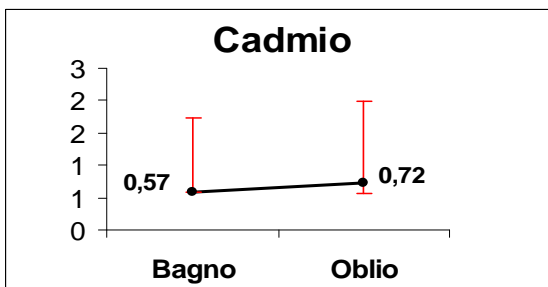
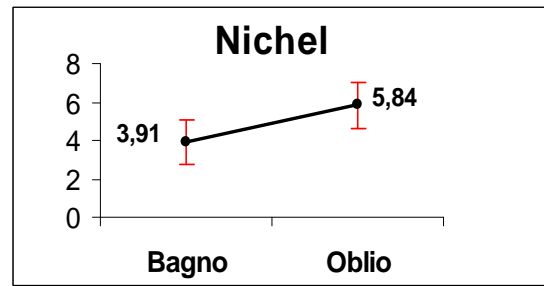
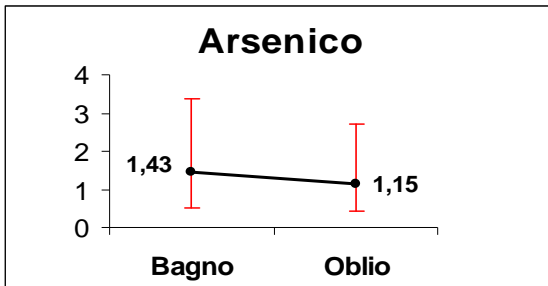
Per il 5% non è un dato anomalo

Per il 1% non è un dato anomalo

Dall'osservazione del box.plot con soglie di anomalia, si evince che i valori individuati risultano entrambi entro le soglie di anomalia (Figura 14) , ed anche l'applicazione del test Dixon esclude l'anomalia per entrambi i valori che pertanto, non sono stati eliminati dal "SET RAPPRESENTATIVO".

Osservazioni preliminari

Confrontando la variabilità tra i due siti delle concentrazioni medie e i rispettivi intervalli di confidenza al 95%, per ogni metallo, si osserva che **vanadio, rame, zinco, cadmio e nichel** presentano delle differenze sostanziali, ed in particolare, una maggiore concentrazione nel sito di Cascina Oblio (*Figura 15*), ancor più evidente dai grafici delle differenze percentuali (*Figura 16*).



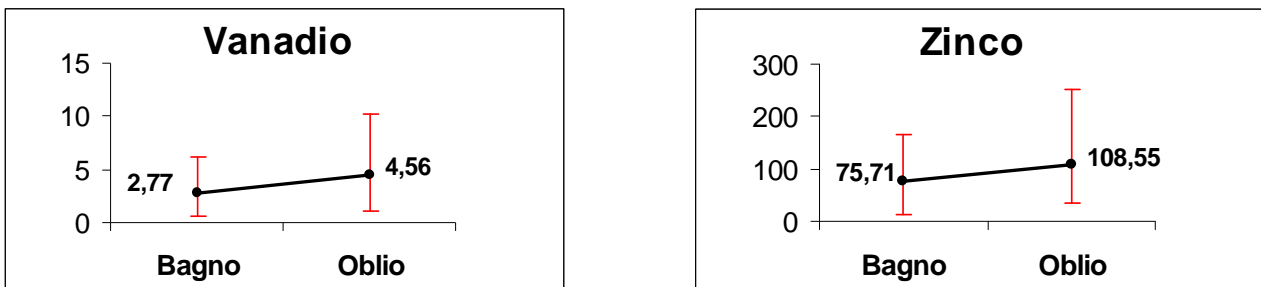


Figura 15: confronto medie e intervalli di confidenza al 95%

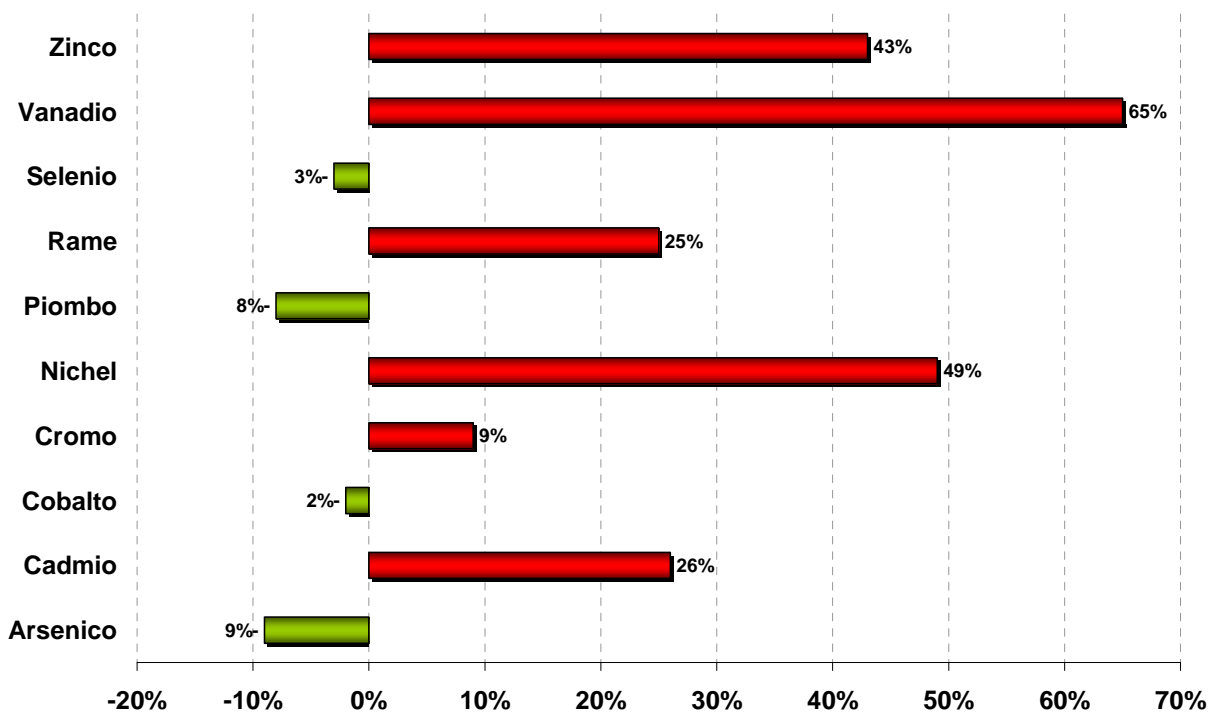


Figura 16: differenze percentuali dei flussi medi di deposizione tra Via Bagno e Cascina Oblio

Alla luce di queste considerazioni preliminari, si può ragionevolmente dedurre che esista una diversità tra i due siti, ed in particolare che il tasso di deposizione, rilevato presso il punto di Cascina Oblio, sia maggiore in particolare per i metalli.

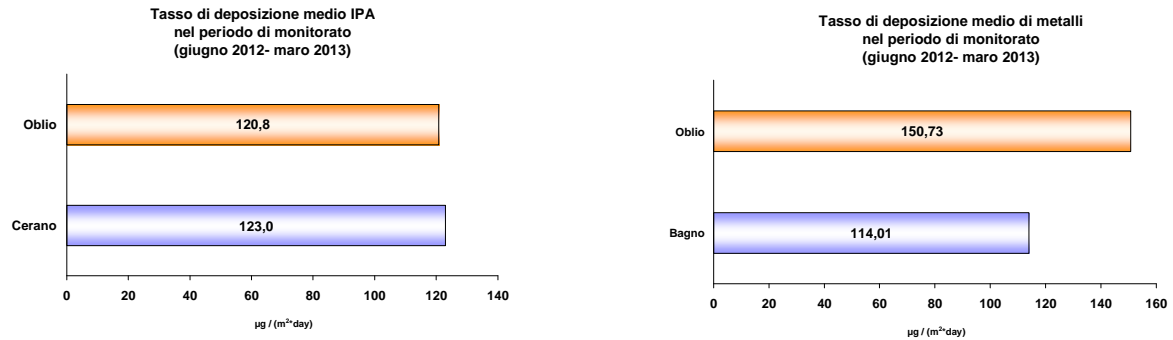


Figura 17:tassi medi di deposizione rilevati

Infine si nota che dai risultati ottenuti, non vi è evidenza di una qualche direzionalità, o altri comportamenti regolari (Figura 18), mentre appare evidente che le condizioni meteo climatiche del periodo estivo rendono molto più incerto il campionamento degli IPA, soprattutto quelli più volatili.

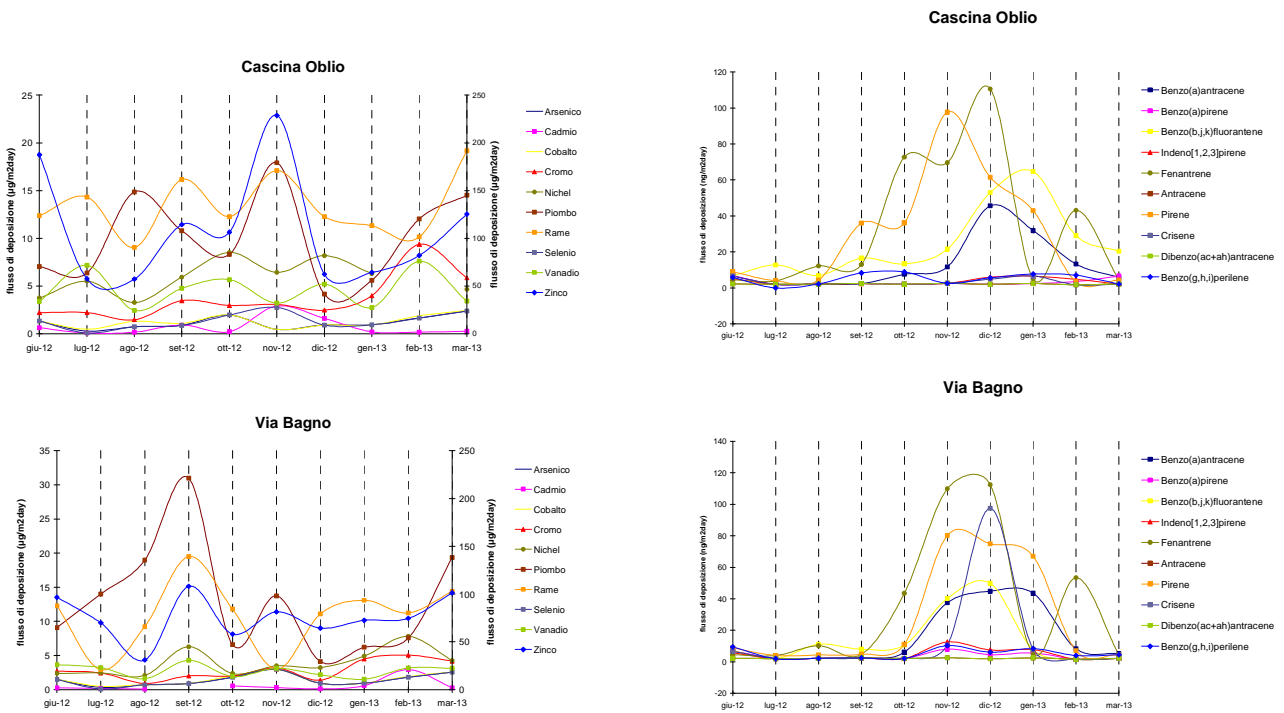


Figura 18: timeplot nei due siti dei parametri determinati

ELABORAZIONI STATISTICHE

Allo scopo di caratterizzare i due siti di campionati e determinare l'esistenza di una qualche relazione tra i medesimi e/o i parametri ricercati, sono state effettuate delle elaborazioni statistiche sul set di dati rappresentativo dei metalli.

Verifica similarità siti

Per ciascun parametro sono state effettuate osservazioni sui grafici "timeplot" e sulle correlazioni lineari (R via Bagno/ Casc.Oblio) come di seguito specificato.

ARSENICO

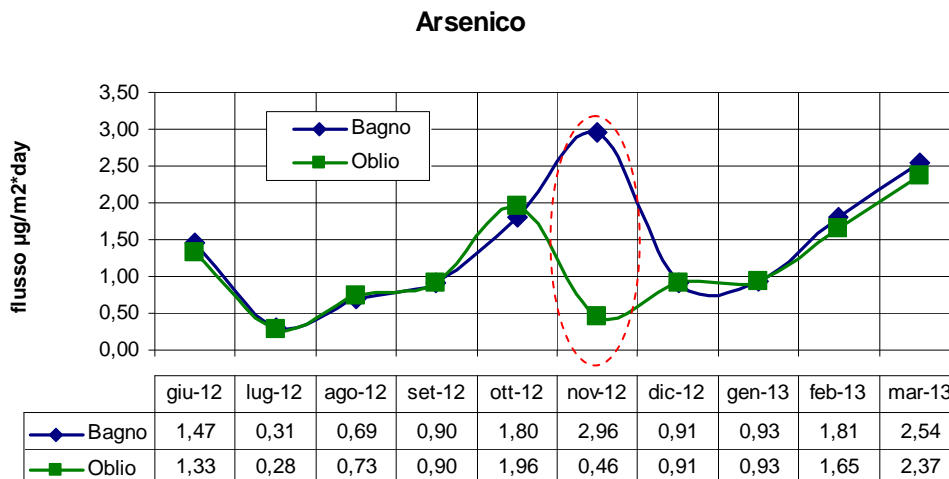


Figura 19: Timeplot Arsenico

Come si osserva (Figura 19), la coppia di valori di deposizione, evidenziata in rosso (2,96;0,46) appare anomala nell'andamento complessivo rispetto alle altre. Costruendo il grafico degli stessi valori per calcolare la correlazione lineare tra i siti appare evidente che tale coppia sia eccezionale (Figura 20).

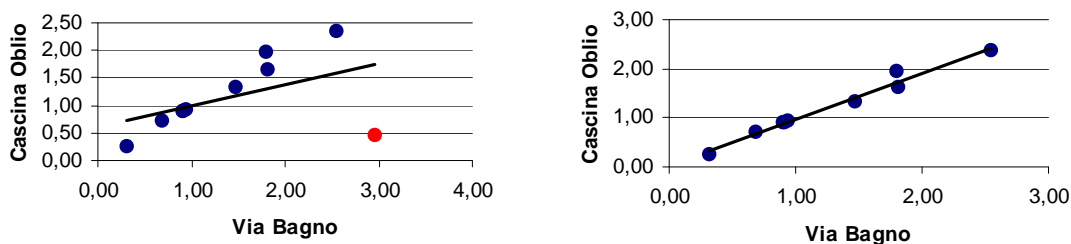


Figura 20: Correlazione Arsenico tra via Bagno e Cascina Oblio

Pertanto, escludendo tale valore atipico, si ottiene un coefficiente di correlazione lineare pari a 0.99, che denota che l'arsenico è linearmente correlato nei due siti di monitoraggio, ovvero presenta valori tra loro molto simili.

CADMIO

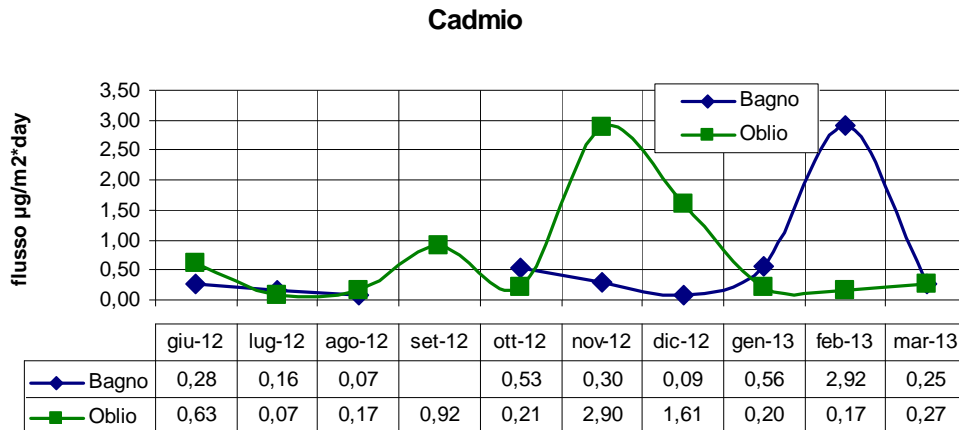


Figura 21: timeplot Cadmio

La coppia dei valori di novembre 2012 e febbraio 2013 risultano asincroni, ma simili nell'ordine di grandezza (Figura 21).

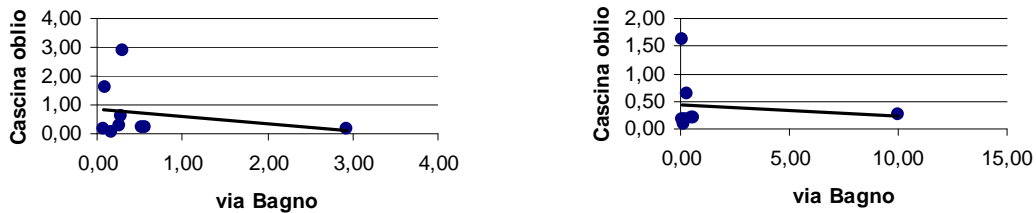


Figura 22: Correlazione Cadmio tra via Bagno e Cascina Oblio

Anche escludendo tale coppia anomala si ottiene un coefficiente di correlazione lineare pari a -0.24, che indica comunque che il Cadmio non è linearmente correlato nelle due stazioni di monitoraggio (Figura 22).

L'esclusione della coppia di dati apparentemente irregolare non porta a considerazioni differenti.

COBALTO

La coppia di valori evidenziata in rosso (2.96;0.46) appare insolita rispetto alle altre (Figura 23).

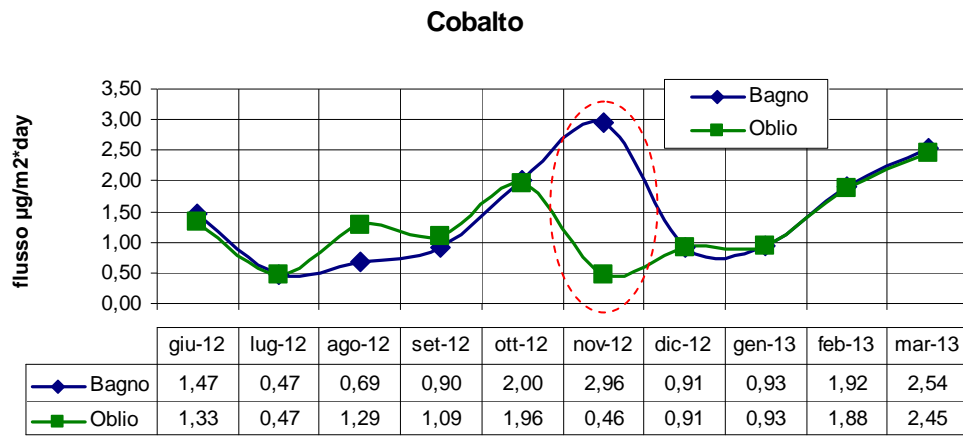


Figura 23:timeplot Cobalto

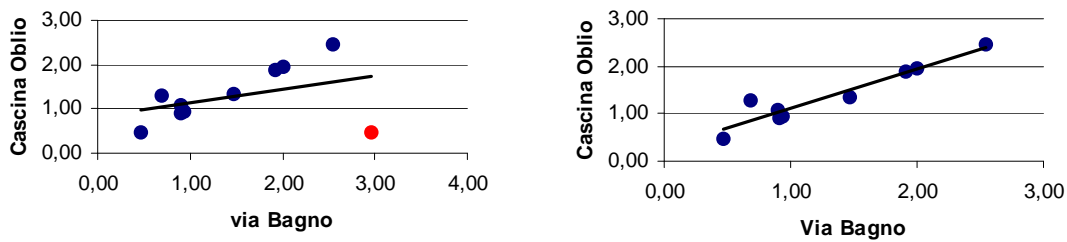


Figura 24:correlazione Cobalto tra Via Bagno e Cascina Oblio

Esclusa tale coppia anomala, si ottiene un coefficiente di correlazione lineare pari a 0.95 a dimostrazione che il cobalto è linearmente correlato nelle due stazioni di monitoraggio (Figura 24).

CROMO

Le serie di valori ritrovati appare coerente tra i due siti, sia nei valori che nel tempo (Figura 25).

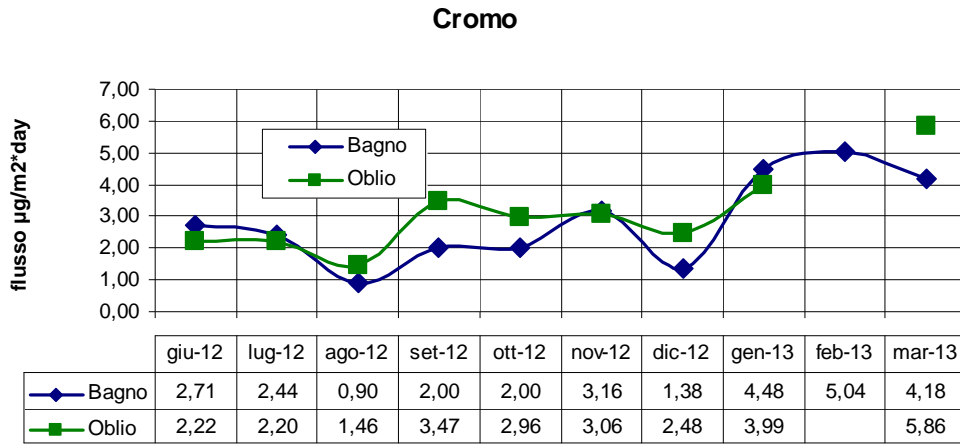


Figura 25: timeplot Cromo

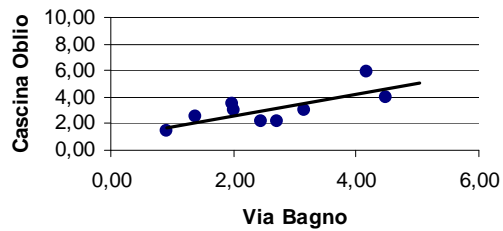


Figura 26: correlazione Cromo tra via Bagno e Cascina Oblio

Sebbene esista una correlazione lineare pari a 0.77, il cromo si può considerare linearmente correlato nelle due stazioni di monitoraggio (Figura 26).

NICHEL

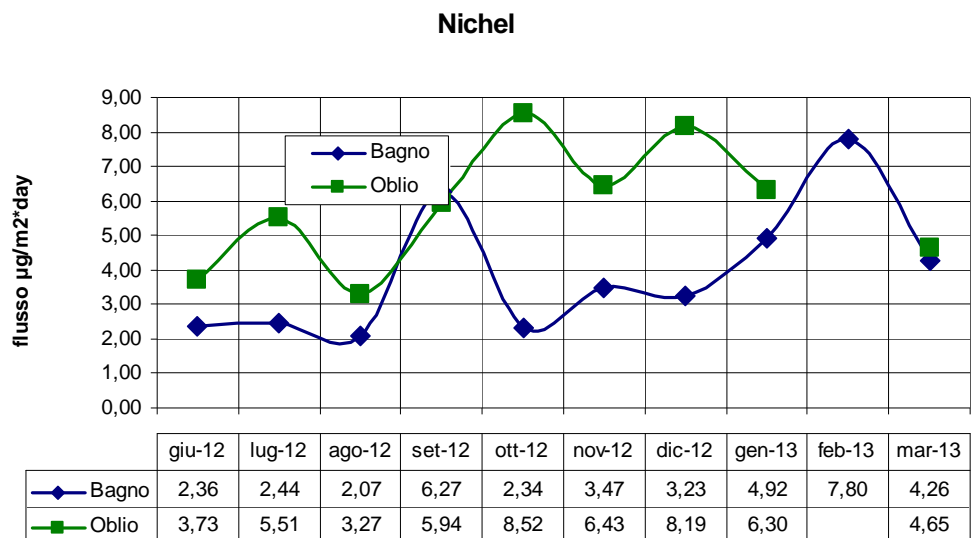


Figura 27: timeplot Nichel

Le coppie di valori del flusso di deposizione sembrano indipendenti tra loro (Figura 27).

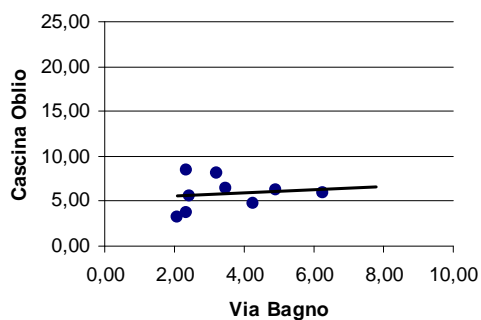


Figura 28: correlazione Nichel tra Via Bagno e Cascina Oblio

Il coefficiente di correlazione ($R=0.13$) è molto basso, quindi il nichel non è linearmente correlato nelle due stazioni di monitoraggio (Figura 28).

PIOMBO

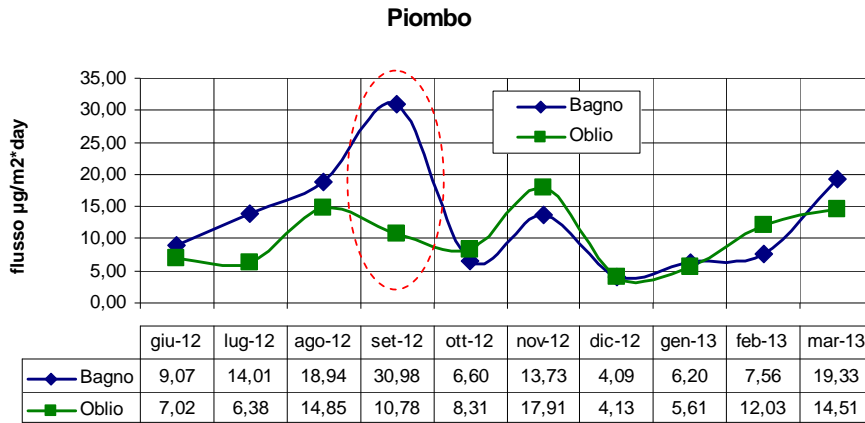


Figura 29: timeplot Piombo

La coppia valori del flusso di deposizione evidenziata in rosso (30,98 ;10,78) appare eccezionale rispetto alle altre (Figura 29) che invece si seguono piuttosto bene.

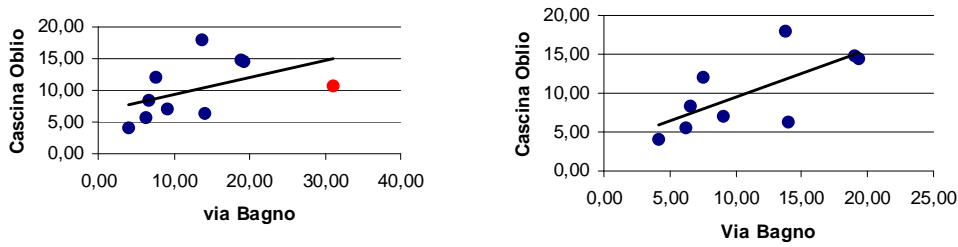


Figura 30: correlazione Piombo tra via Bagno e Cascina Oblio

Esclusa tale coppia eccezionale, si ottiene un coefficiente di correlazione pari a 0.70, che dimostra l'essenza di correlazione per il piombo nelle due stazioni di monitoraggio (Figura 30).

RAME

Rame

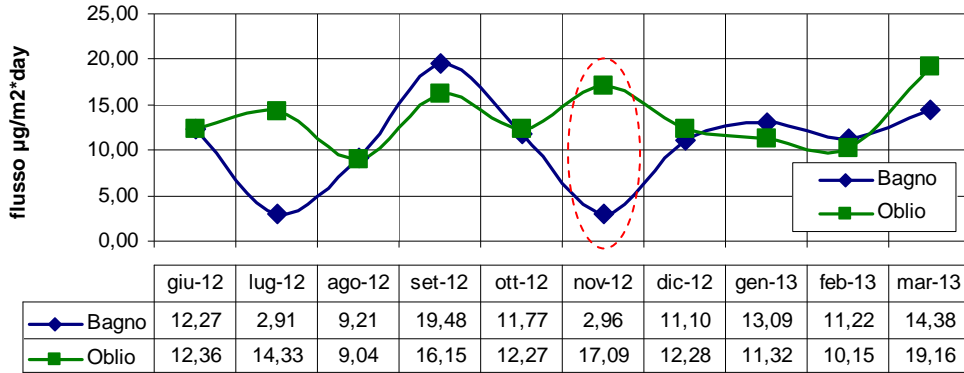


Figura 31:timeplot Rame

Le coppie di valori (2.91;14.33 e 2.96;17.09) del flusso di deposizione evidenziate sembrano incongruenti rispetto alla serie.

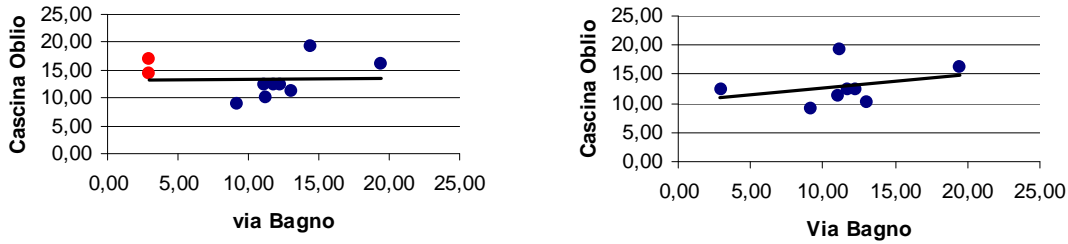


Figura 32:correlazione rame tra via Bagno e Cascina Oblio

Escluse tali coppie anomale si ottiene un coefficiente di correlazione 0.72, quindi il rame è linearmente correlato nelle due stazioni di monitoraggio (Figura 32).

SELENIO

Selenio

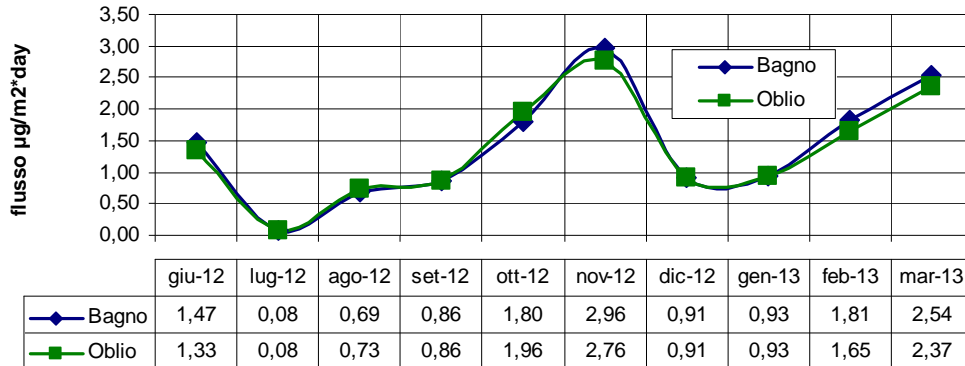


Figura 33:timeplot Selenio

I valori sono molto ben correlati e simili nei due siti (Figura 33). Il coefficiente di correlazione 0,99 indica che il selenio è linearmente correlato nelle due stazioni di monitoraggio (Figura 34).

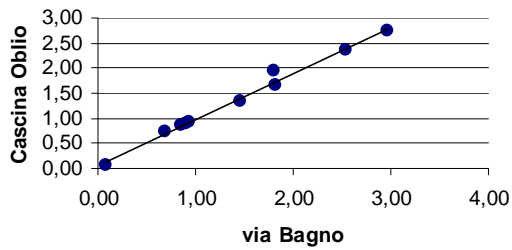


Figura 34:correlazione Selenio tra via Bagno e Cascina Oblio

VANADIO

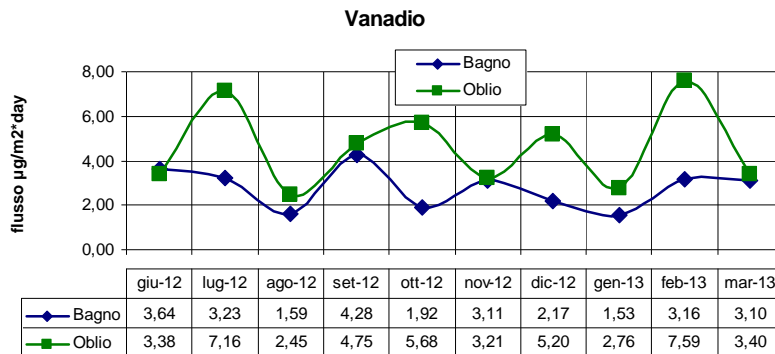


Figura 35: timeplot Vanadio

I valori di vanadio riscontrati nelle due stazioni sono molto variabili e diversi, come si evince anche dal grafico timeplot (Figura 35).

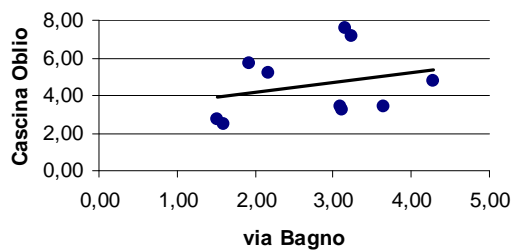


Figura 36: Correlazione Vanadio tra Via Bagno e Cascina Oblio

Il coefficiente di correlazione 0.28 indica che il Vanadio non è linearmente correlato nelle due stazioni di monitoraggio (Figura 36).

ZINCO

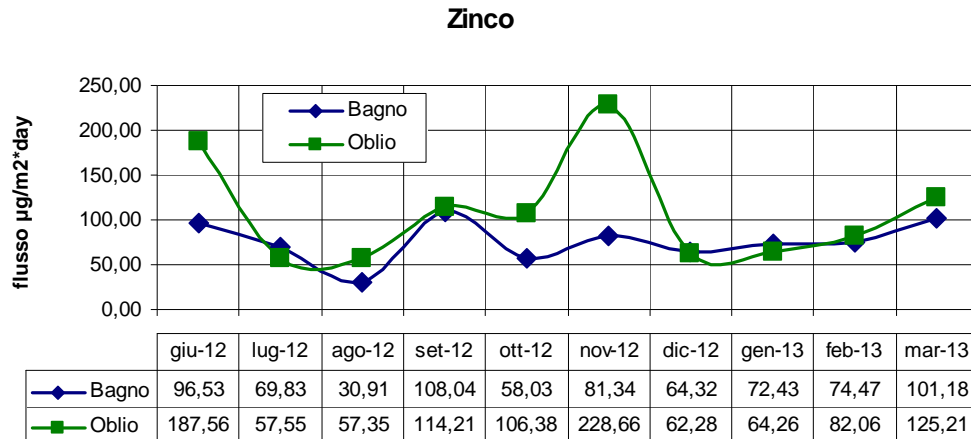


Figura 37:timeplot Zinco

I valori di zinco riscontrati nelle due stazioni sono variabili e diversi, come si evince anche dal grafico timeplot (Figura 37). Il coefficiente di correlazione 0.52 indica che lo zinco non è linearmente correlato nelle due stazioni di monitoraggio.

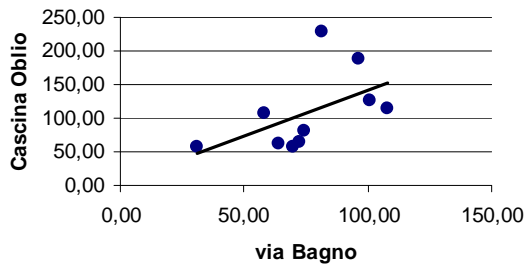


Figura 38:correlazione Zinco tra via Bagno e Cascina Oblio

Pertanto, a partire dal “set rappresentativo” di dati, i metalli ben correlati nei due siti ($R > 0.8$) sono risultati essere: Arsenico, Cobalto, e Selenio, (Tabella 6) tutti gli altri, sono risultati meno correlati ed in particolare il Cadmio, il Nichel ed il Vanadio.

parametro	$R_{\text{correlazione Pearson}}$
Arsenico	0,99
Cadmio	-0,24
Cobalto	0,95
Cromo	0,77
Nichel	0,13
Piombo	0,70
Rame	0,72
Selenio	0,99
Vanadio	0,28
Zinco	0,52

Tabella 6:quadro riassuntivo delle $R_{\text{correlazione Pearson}}$ calcolate

Allo scopo di confrontare i profili dei flussi di deposizione medi in corrispondenza delle due stazioni, i dati sono stati standardizzati, sottraendo la media complessiva dei flussi nelle due stazioni, per ciascun parametro, e dividendo per la deviazione standard anch'essa calcolata su tutti i dati ottenendo i seguenti valori (Tabella 7):

DATI STANDARDIZZATI PER STAZIONE - DOPO ESCLUSIONE DATI ANOMALI											
periodo	sito	Arsenico	Cadmio	Cobalto	Cromo	Nichel	Piombo	Rame	Selenio	Vanadio	Zinco
giu-12	Bagno	0,2309	-0,4243	0,1341	-0,2913	-1,2002	-0,3807	-0,0900	0,1034	-0,0126	0,0947
lug-12	Bagno	-1,2934	-0,5543	-1,2236	-0,4326	-1,1589	0,3620	-2,6164	-1,5635	-0,2608	-0,4797
ago-12	Bagno	-0,7984	-0,6597	-0,9280	-1,2354	-1,3406	1,1021	-0,9145	-0,8307	-1,2349	-1,3169
set-12	Bagno	-0,5155		-0,6360	-0,6652	0,7024	2,9082	1,8580	-0,6310	0,3636	0,3422
ott-12	Bagno	0,6659	-0,1295	0,5828	-0,6607	-1,2087	-0,7514	-0,2231	0,4980	-1,0397	-0,7335
nov-12	Bagno	2,2070	-0,4011	2,1727	-0,0548	-0,6587	0,3189	-0,0540	1,8964	-0,3294	-0,2321
dic-12	Bagno	-0,5119	-0,6351	-0,6323	-0,9879	-0,7763	-1,1271	-0,4049	-0,5707	-0,8940	-0,5982
gen-13	Bagno	-0,4728	-0,0992	-0,5920	0,6317	0,0461	-0,8110	0,1321	-0,5352	-1,2752	-0,4238
feb-13	Bagno	0,6915	2,5880	0,7469	0,9258	1,4434	-0,6067	-0,3717	0,5213	-0,3020	-0,3800
mar-13	Bagno	1,6519	-0,4488	1,6001	0,4743	-0,2736	1,1602	0,4810	1,3928	-0,3370	0,1947
giu-12	Oblio	0,0545	-0,0244	-0,0480	-0,5467	-0,5308	-0,6876	-0,0660	-0,0567	-0,1715	2,0528
lug-12	Oblio	-1,3455	-0,6530	-1,2236	-0,5560	0,3330	-0,7844	0,4670	-1,5635	2,0847	-0,7439
ago-12	Oblio	-0,7415	-0,5469	-0,1049	-0,9429	-0,7548	0,4881	-0,9611	-0,7790	-0,7218	-0,7482
set-12	Oblio	-0,5155	0,3062	-0,3765	0,1042	0,5408	-0,1228	0,9598	-0,6310	0,6467	0,4750
ott-12	Oblio	0,8869	-0,4957	0,8108	-0,1590	1,7937	-0,4945	-0,0878	0,6986	1,1991	0,3066
nov-12	Oblio	-1,1024	2,5632	-1,2415	-0,1081	0,7794	0,9470	1,2141	1,6513	-0,2686	2,9370
dic-12	Oblio	-0,5119	1,1002	-0,6323	-0,4121	1,6337	-1,1212	-0,0859	-0,5707	0,9120	-0,6422
gen-13	Oblio	-0,4728	-0,5084	-0,5920	0,3746	0,7156	-0,8996	-0,3464	-0,5352	-0,5422	-0,5995
feb-13	Oblio	0,4691	-0,5430	0,7010			0,0642	-0,6621	0,3195	2,3410	-0,2166
mar-13	Oblio	1,4239	-0,4341	1,4825	1,3516	-0,0854	0,4364	1,7718	1,1859	-0,1574	0,7115

Tabella 7: valori dei flussi dei metalli standardizzati

Inoltre per ciascuna postazione è stata effettuata l'individuazione delle medie, sia sui dati corretti che non, utilizzando come criterio di scelta " i valori $>3\sigma$ " sui dati standardizzati (Figura 39).

DATI PER VALUTAZIONE PROFILI										
	Arsenico	Cadmio	Cobalto	Cromo	Nichel	Piombo	Rame	Selenio	Vanadio	Zinco
Bagno	0,1803	0,1894	0,1225	-0,2420	-0,3388	0,1028	0,0880	0,0281	-0,2976	-0,3797
Bagno (medie corr.)	0,1855	-0,0849	0,1225	-0,2296	-0,4425	0,2174	-0,2203	0,0281	-0,5322	-0,3533
Oblio	-0,1855	-0,1922	-0,1225	0,2296	0,4106	-0,2174	0,2203	-0,0281	0,5322	0,3533
Oblio (medie corr.)	-0,1855	0,0764	-0,1225	-0,0994	0,4917	-0,2174	0,2203	-0,0281	0,5322	0,3533

Tabella 8: valori di flusso medio standardizzati

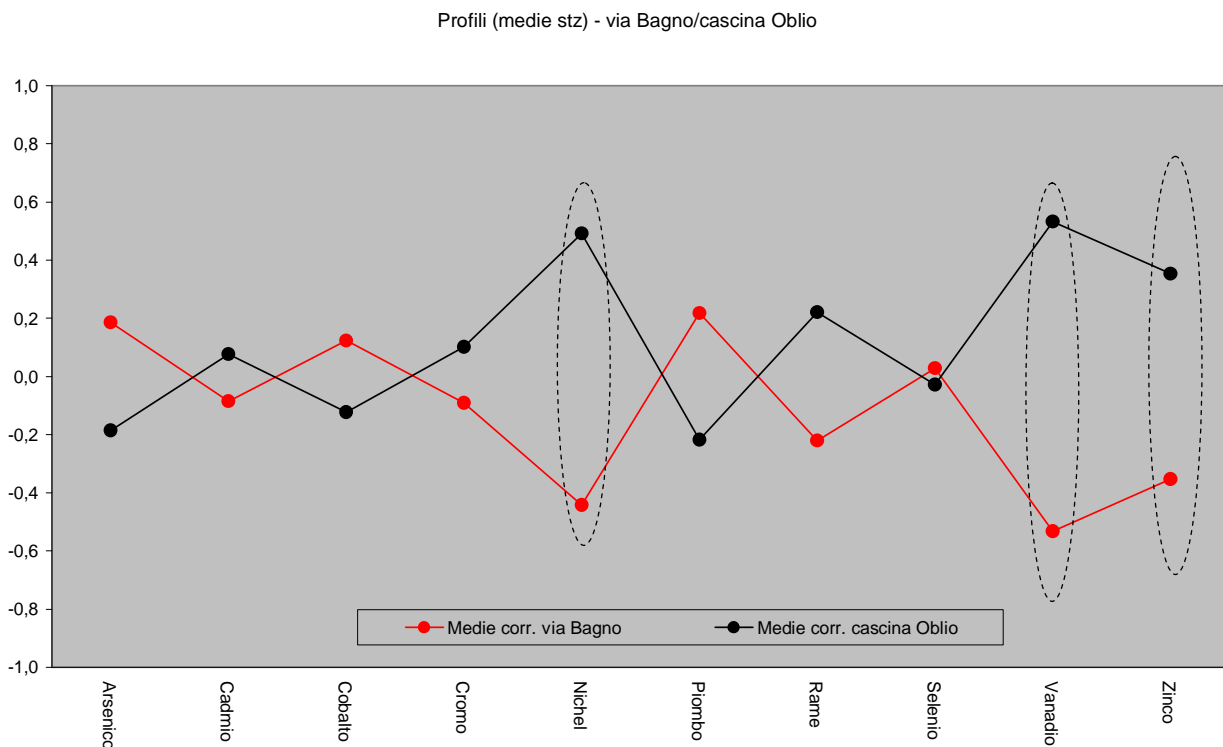


Figura 39: profili medie stazioni calcolato con il set rappresentativo

Dal grafico si nota che, i parametri che mostrano una maggiore differenza delle medie per postazione sono: Nichel, Vanadio e Zinco.

Applicando il test di Wilcoxon-Mann-Whitney sul SET rappresentativo di dati, con un livello di confidenza del 95% e ponendo come ipotesi nulla (H_0) la similarità delle postazioni, tale ipotesi risulta accettabile solo per lo Zinco, ma non per Nichel e Vanadio da cui si evince che, la ricaduta può essere ricondotta a differenti fenomeni che intervengono in atmosfera, o, alle diverse fonti che impattano sui due siti sebbene non molto distanti tra loro.

Infine, esaminando le medie complessive di questi due parametri (Nichel e Vanadio), si conferma che i valori rilevati presso la postazione Oblio sono superiori (Figura 40).

**Tasso medio di deposizione di Nichel e Vanadio
Cascina Oblio rispetto via bagno**

giugno 2012- marzo 2013

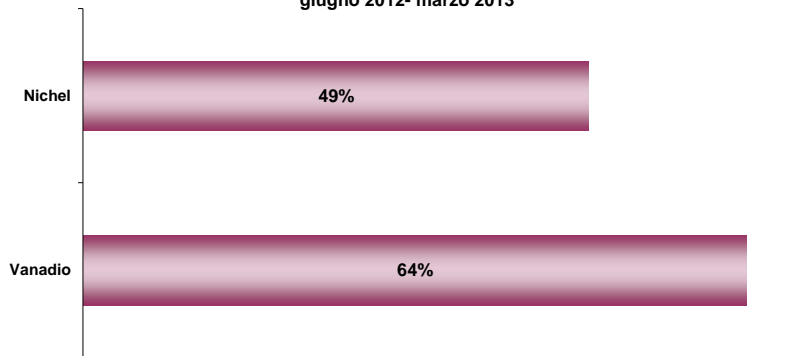


Figura 40: Tasso medio di deposizione del Ni e V Cascina Oblio rispetto a via Bagno

Verifica relazioni tra parametri nei due siti

Nell'analizzare i valori rilevati per i singoli parametri nelle due postazioni, si è tentato di evidenziare alcune dipendenze tra gli stessi e dunque di stabilire la loro comune provenienza e/o chimismo.

Cluster analisi

In prima istanza è stata effettuata una analisi "cluster" per ciascun sito. Questo metodo di analisi consiste nella ricerca di gruppi (cluster), basandosi sul concetto di "distanza" tra i valori (in questo caso tra quelli standardizzati). Di seguito si riportano i caratteristici "diagrammi ad albero" da cui si sono osservate alcune differenze (Figura 41) che verosimilmente possono essere indice di pressioni differenti tra i siti esaminati.

Via Bagno

Cascina Oblio

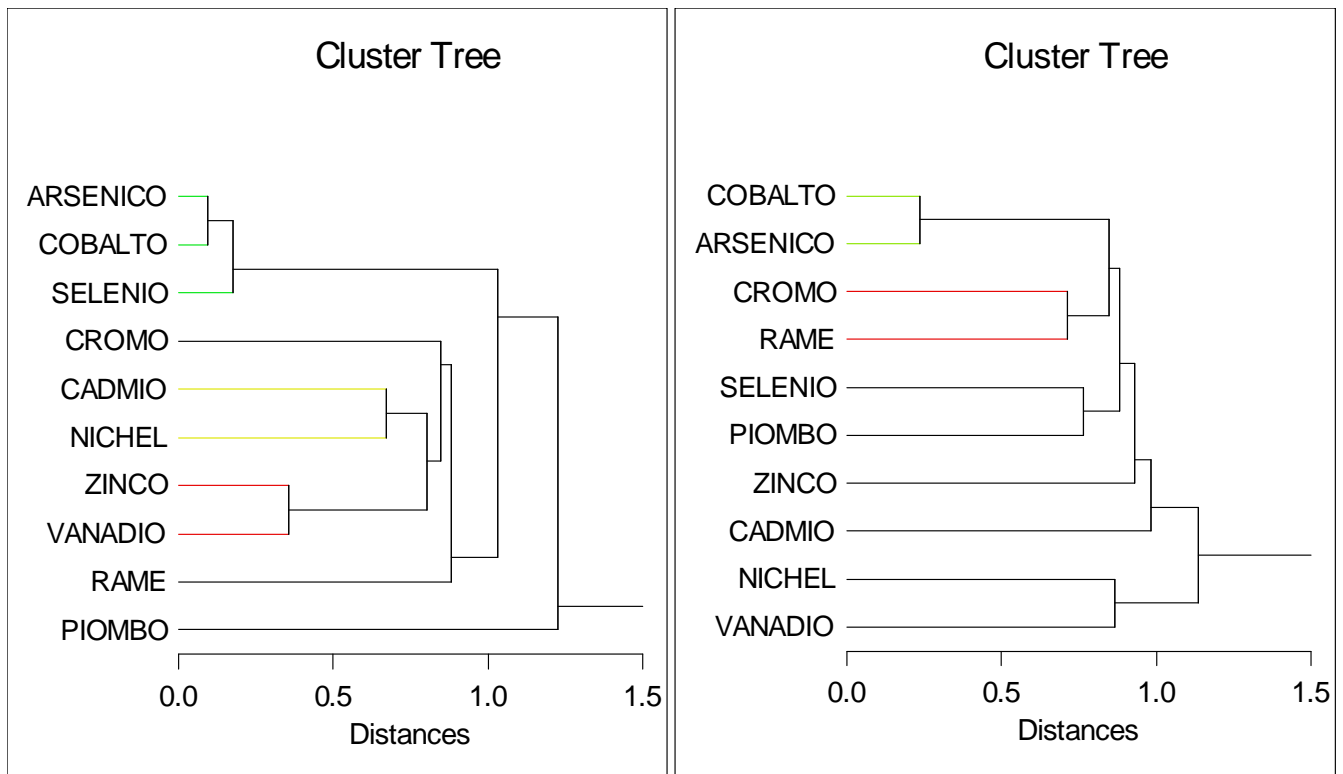


Figura 41: diagramma ad albero per i due siti

CONCLUSIONI

Da questo studio condotto, relativo al periodo giugno 2012 – marzo 2013, si può affermare che la postazione di Cascina Oblio registra in media tassi di deposizione maggiori e differenti da quella di Cerano via Bagno. Tuttavia, non essendoci *valori limite*, o, *valori obiettivo* da utilizzare come riferimento per le deposizioni totali, si è scelto di effettuare un confronto con i valori di fondo, rilevati in altre località dislocate sul territorio italiano ed europeo. In particolare si sono confrontati i valori riportati in letteratura da alcuni studi di ricerca (*Torninbeni et al.; 2008, CESI et al.; 2006 e Ruschetta et al 2004*) come riportato in *Tabella 9*

Flusso di deposizione medio mg / (m ² *year)												
Fonte	sito	Tipologia Area	Arsenico	Cadmio	Cobalto	Cromo	Nichel	Piombo	Rame	Selenio	Vanadio	Zinco
Studio ARPA NOVARA 2012	Via Bagno-Cerano	suburbana	0,46	0,21	0,48	1,03	1,43	4,04	3,92	0,51	1,01	27,63
	Cascina Oblio-Cerano	rurale	0,42	0,26	0,47	1,12	2,13	3,71	4,90	0,50	1,66	39,62
Indagine CESI 2006	Milano Brera (MI)	urbana		0,23			7,07	4,63			3,00	
	Boschi di Carrega (PR)	rurale		0,11			1,51	1,25			1,05	
flussi medi effettivi (Ruschetta et al. 2004)	Alpe Devero (VB)	alta quota	0,14	0,03	0,10	0,55	0,45	0,54	1,04	0,18	0,36	7,10
	Bosco Vedro Bellinzago (NO)	rurale	0,12	0,04	0,06	0,11	0,71	0,47	1,66	0,12	0,45	9,10
	Alpe Devero (VB)	alta quota	0,05	<0,01	<0,09	0,06	0,31	0,32	0,80	nd	0,49	6,40
flussi medi effettivi (Torninbeni et al. 2008)	Pallanza (VB)	urbana	0,37	0,16	<0,09	0,05	0,83	0,86	1,40	nd	0,64	21,80
	Bosco Vedro Bellinzago (NO)	rurale	0,09	0,15	<0,09	0,06	0,32	<0,08	0,70	nd	0,33	29,60

Tabella 9: confronto con dati di letteratura

Come si osserva la situazione di Cerano, sia via Bagno che Cascina Oblio, per quasi tutti i parametri è molto simile a quella rilevata a Milano Brera, sito in area urbana molto differente dagli altri, che sono aree rurali, in particolare BoscoVedro a Bellinzago (NO) che, peraltro dista pochi km in linea d'aria da Cerano (*Figura 42: confronto dati con indagine CESI DEL 2006* Figura 42)

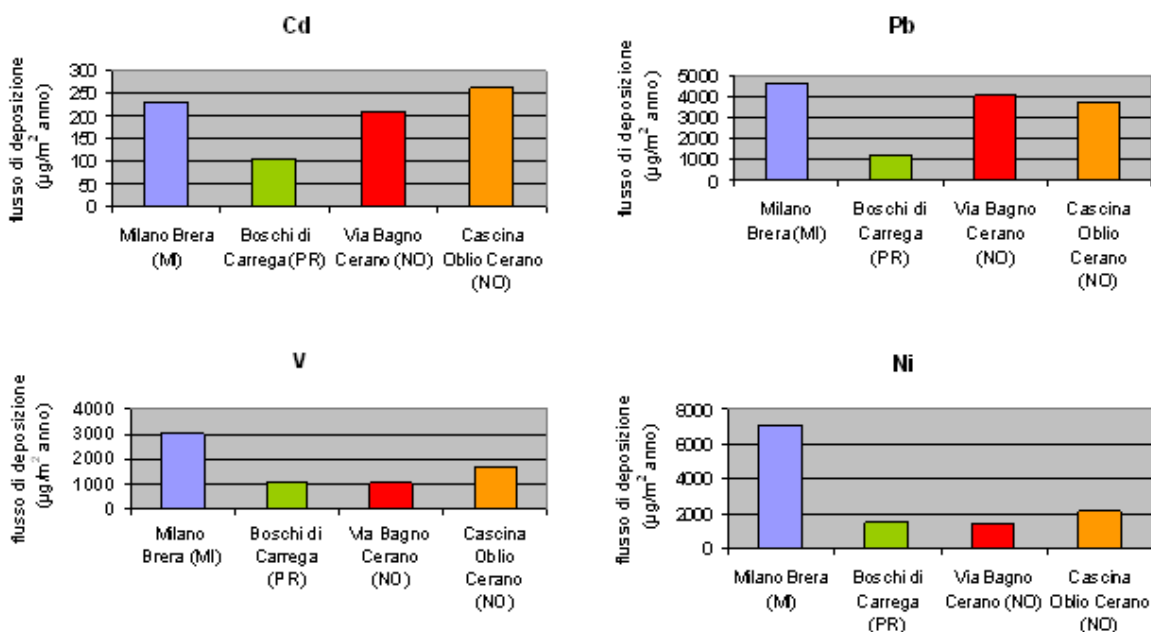


Figura 42: confronto dati con indagine CESI DEL 2006

Inoltre dal confronto dei flussi misurati in questo studio con quelli calcolati a livello europeo dall'EMEP (cioè il programma europeo di monitoraggio cooperativo per la caratterizzazione delle precipitazioni atmosferiche, mediante una rete di rilevamento dedicata), si evidenzia una situazione non particolarmente negativa per i due inquinanti metallici maggiormente monitorati, ovvero il piombo ed il cadmio (Tabella 10).

Flusso di deposizione medio mg / (m ² *year)			
Fonte	sito	Cadmio	Piombo
Studio Cerano 2012	Bagno	0,21	4,04
	Oblio	0,26	3,71
EMEP 2008	Valore stimato per Piemonte	1,46	7,45
EMEP 2008	Valore stimato per Prov NO	1,0-1,5	9,0-11,0
EMEP 2007	AREA URBANA	>0,065	>3,0
	AREA ALPINA	0,031-0,045	1,4-2,0

Tabella 10: confronto tra i flussi effettivi e quelli stimati dai modelli EMEP

Piombo

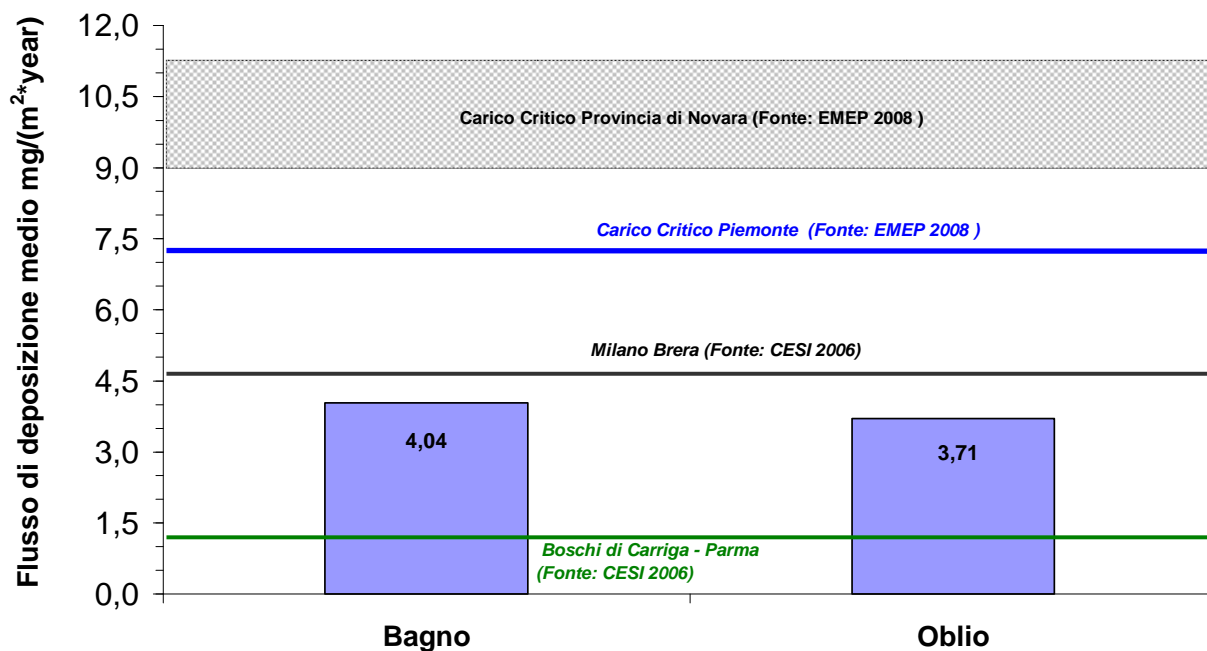
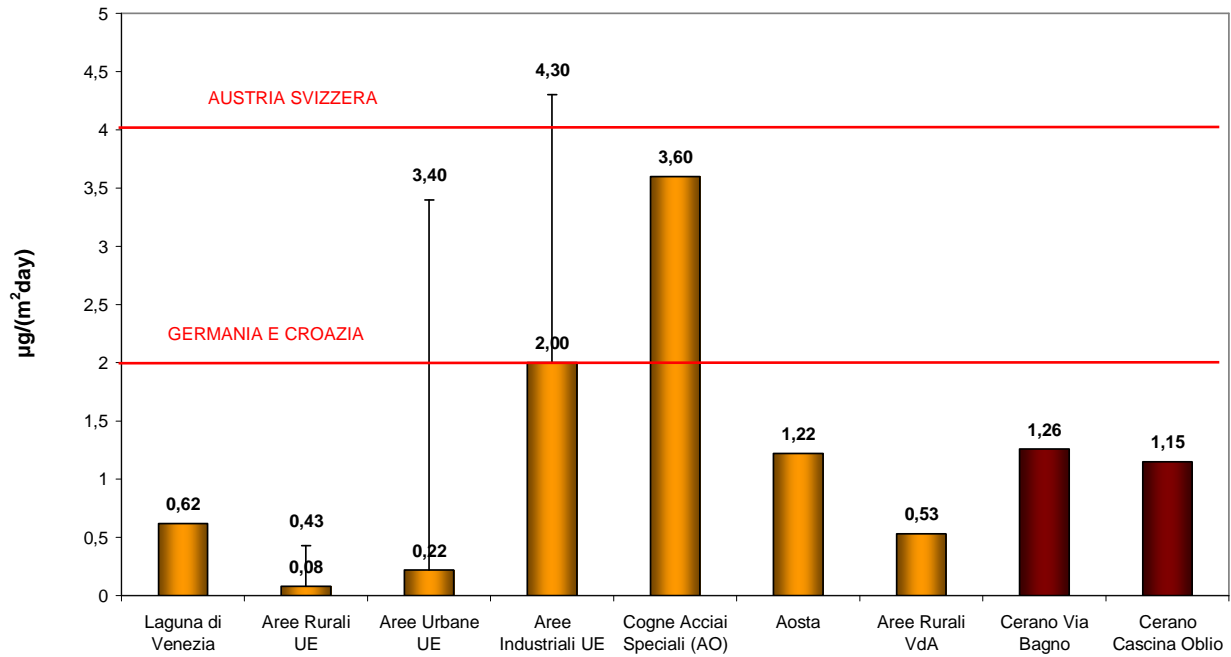


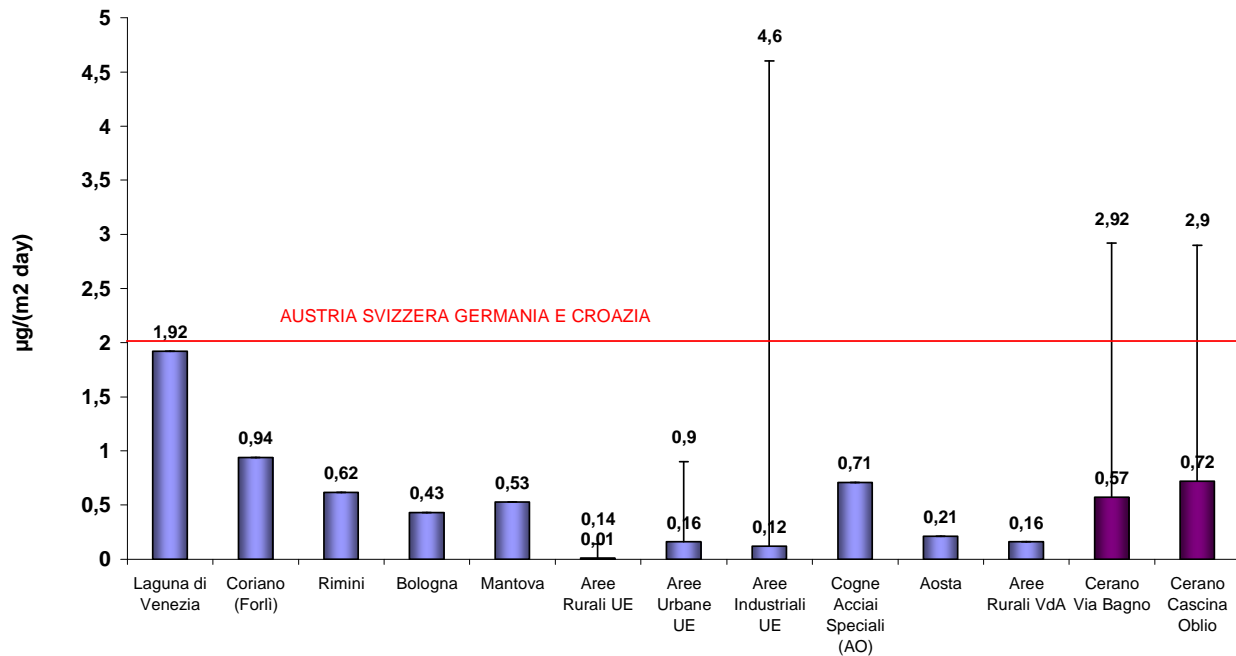
Figura 43: confronto flussi rilevati con i dati di letteratura disponibili

Anche il confronto con i valori risultanti da uno studio delle deposizioni totali di Arpa Valle D'Aosta, finalizzato a valutare l'impatto delle ricadute di una acciaieria (Cogne Acciai Speciali) e pubblicato nel 2012 conferma che quanto ritrovato nei due siti in esame è in linea. Si riportano di seguito i grafici per i parametri previsti dal Dlgs 155/2010 (Figura 44).

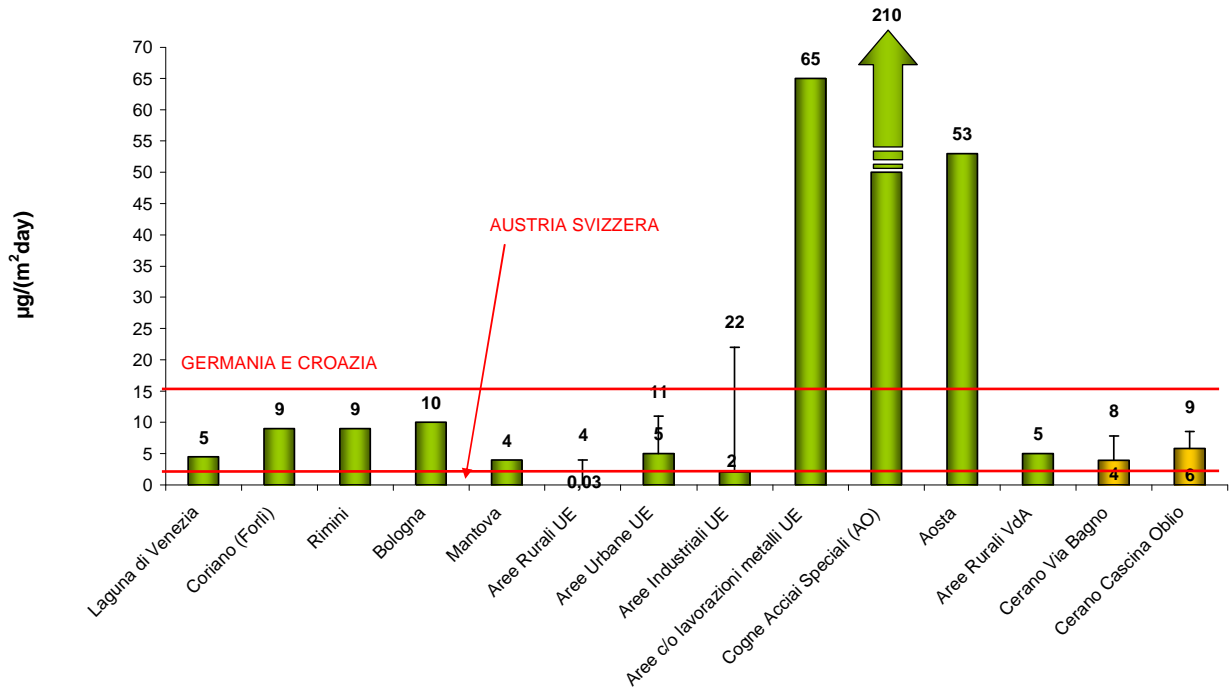
Arsenico



Cadmio



Nichel



Piombo

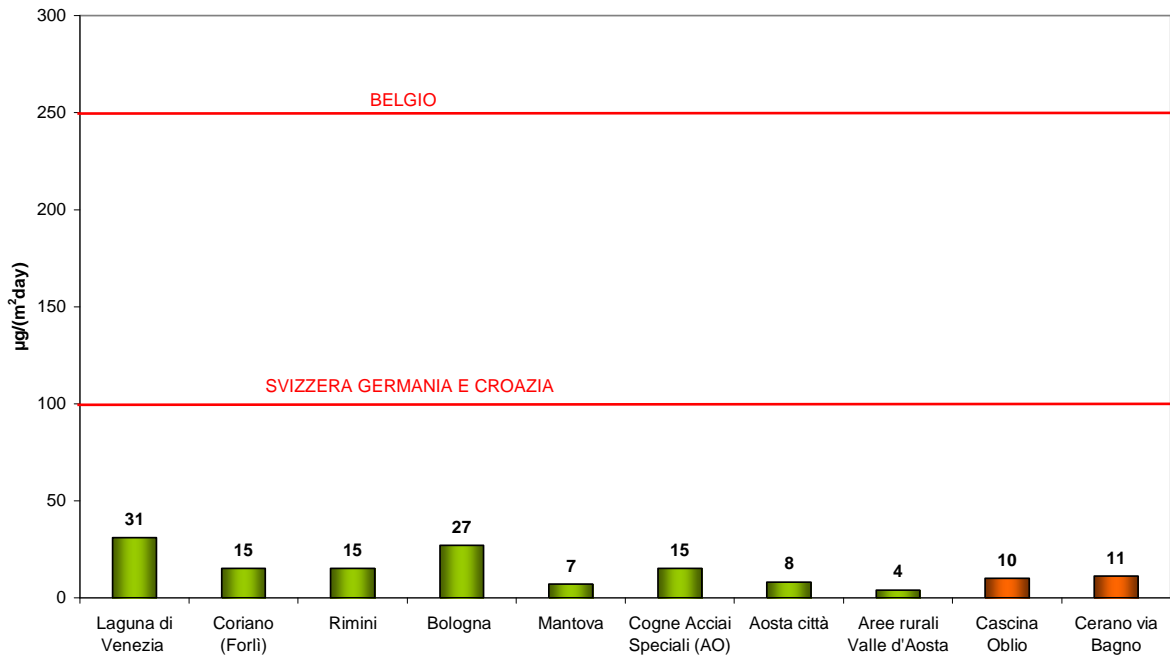


Figura 44: Confronto con i risultati dello studio di impatto ambientale “PM2012” condotto da Arpa Valle D’Aosta.

Pur considerando i valori di flusso degli IPA come indicativi, sono state effettuate alcune comparazioni, soprattutto per il Benzo(a)pirene con i valori presenti in letteratura.

B(a)P ng / (m ² *d)	Area Rurale	Area Fondo Urbano	Area urbana	Area Industriale	Fonte
Puglia 2007- 2008	10 - 40			20 - 300	De Gennaro, Amodio - Univ. degli Studi di Bari
Puglia 2008- 2011	16 - 123	2.0 - 79	2 - 182	57 - 555	Arpa Puglia
Basilicata 2005	1.9 - 5.7		3.2 - 4.1	4.6 - 6.9	Viviano, Settimo ISS 2005
Aosta 2010	5	28			Arpa Valle d'Aosta
Campania ica (discarica ex Resit) 2012-2013	3			1,8	Gaetano Settimo, ISS
Laguna di Venezia	6 - 9		30		Rossini et al. 2001, Magistrato delle Acque 2000
Finlandia (Pallas)	2 - 10				EMAP (2005)
Svezia (Rosvik)	5 - 17				EMAP (2005)
Parigi			25		Motelay - Massei et al. 2003
Cardiff			219		Halsall et al. 1997
Manchester			300		Halsall et al. 1997
Cerano via Bagno 2012		3,7			Arpa Piemonte dip Novara
cascina Oblio 2012	3,3				Arpa Piemonte dip Novara

Tabella 11: Valori di letteratura con cui si sono effettuate le comparazioni

Come si evince dal confronto la situazione media rilevata nei due siti monitorati risulta del tutto omogenea con altre realtà, sia italiane che europee anche per quanto riguarda gli IPA.