

Informatica e Pianificazione Urbana e Territoriale

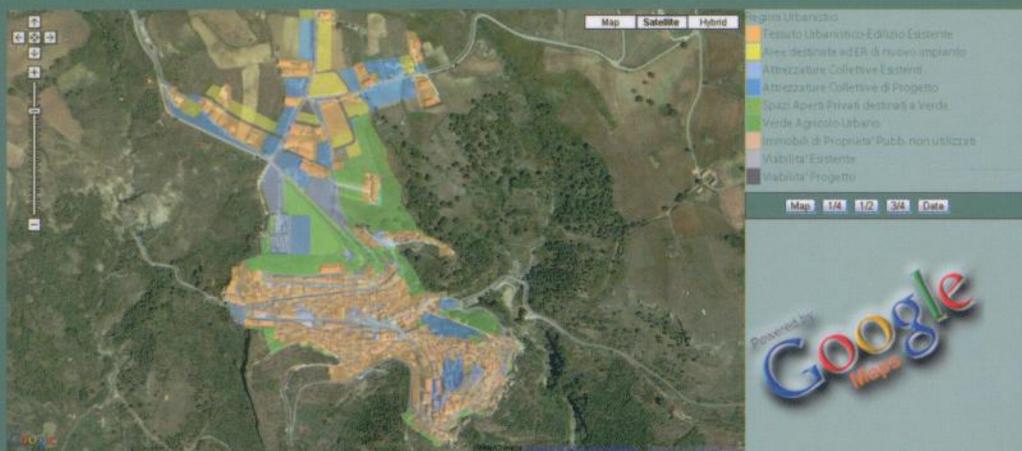
Atti della Sesta Conferenza Nazionale INPUT 2010

a cura di

Giuseppe Las Casas

Piergiuseppe Pontrandolfi

Beniamino Murgante



Laboratorio di Ingegneria dei Sistemi Urbani e Territoriali
Dipartimento di Architettura, Pianificazione
ed Infrastrutture di Trasporto
Facoltà di Ingegneria
Università degli Studi della Basilicata

L'uso della geostatistica ambientale per la caratterizzazione geochimica dei suoli del sito inquinato di interesse nazionale di Tito (PZ)

Pietro Lucia¹, Achille Palma¹, Adriano Sofo², Antonio Scopa²

¹ Metapontum Agrobios s.r.l., S.S. Jonica 106, Km. 448.2 - 75010 Metaponto di Bernalda, Matera, Italy, plucia@agrobios.it, apalma@agrobios.it

² Dipartimento di Scienze dei Sistemi Colturali, Forestali e dell'Ambiente, Università della Basilicata, Via dell'Ateneo Lucano, 10 - 85100 Potenza, Italy, adriano.sofa@unibas.it, antonio.scopa@unibas.it

Abstract. Lo scopo di questo lavoro è stato quello di fornire informazioni riguardanti la distribuzione dei metalli pesanti nei suoli di un ecosistema inquinato al fine di predire potenziali rischi ambientali e porvi rimedio con adeguate misure correttive. Il lavoro si è focalizzato sulla caratterizzazione geochimica dell'area industriale di Tito (PZ), sito incluso dal D.M. 8/7/2002 tra i siti d'interesse nazionale da sottoporre a bonifica. Lo stato di contaminazione dei suoli è stato analizzato affiancando ad una valutazione di tipo chimico-fisico un approccio modellistico attraverso l'uso di tecniche geostatistiche. Un'estrazione acida multistep sequenziale è stata usata per determinare la distribuzione e i livelli di metalli pesanti nei campioni di suolo. I risultati hanno dimostrato che le concentrazioni degli elementi analizzati sono risultate elevate in tutta l'area e superiori ai limiti legislativi ammissibili. Una elevata variabilità spaziale dei metalli pesanti è stata osservata nell'area di studio, con alti livelli di metalli pesanti sia in prossimità di aree industriali attive che in quelle dismesse. L'approccio seguito ha evidenziato che l'intervento antropico di tipo industriale può avere ripercussioni dannose sull'ambiente circostante e che diventa necessario il recupero delle aree contaminate mediante opere di bonifica o di messa in sicurezza permanente.

Keywords: metalli pesanti, inquinamento del suolo, area industriale, geostatistica, kriging

1. Introduzione

Un incremento nell'ambiente della concentrazione di metalli è dovuto in primo luogo ai fenomeni di erosione e alle attività antropiche, e, siccome sono inquinanti molto persistenti, si accumulano nel suolo. La conoscenza dei processi che guidano la migrazione e la disponibilità degli inquinanti nel suolo risulta importante per la valutazione del loro effetto sull'ambiente e per predirne l'impatto ambientale che gli stessi possono causare. Il suolo, in particolare, rappresenta una delle matrici destinatarie di molte immissioni inquinanti fra le quali un ruolo importante è rappresentato dalla contaminazione da metalli pesanti. Esso, infatti, rappresenta un centro di distribuzione verso gli altri comparti ambientali, attraverso i flussi di inquinanti nelle diverse matrici, in grado di compromettere l'equilibrio di numerosi ecosistemi.

L'inquinamento da metalli pesanti nei suoli rappresenta un elemento di forte preoccupazione per i paesi sviluppati in quanto prevalentemente connesso alle attività antropiche svolte nelle zone industrializzate e nelle aree ad alta densità di popolazione che rappresentano le più importanti sorgenti di questi inquinanti.

La bonifica dei siti inquinati rappresenta uno degli argomenti più attuali nel dibattito sui temi ambientali che interessano le comunità ed i *decision maker* in particolare. Infatti, l'art. 17 del D.Lgs. 22/97 e il D.Lgs 152/06 regolano la bonifica dei siti inquinati introducendo la partecipazione decisionale degli enti locali, cui sono demandati i compiti più importanti di tutela della salute umana e dell'ambiente. Inoltre, i *responsabili* devono considerare le indicazioni comunitarie relativamente all'analisi del rischio, effettivo o potenziale, o le differenti previsioni per il riutilizzo ed controllo delle aree dismesse e/o ancora in uso.

La necessità di fornire una conoscenza sempre più dettagliata del territorio ha portato allo sviluppo di tecniche, che stanno raggiungendo sempre una maggiore diffusione grazie alla loro integrazione nei software GIS (Bailey 1994; Burrough 2001), in grado di realizzare la visualizzazione geografica dei dati sperimentali.

La spazializzazione dei dati geochimici, di grande rilevanza pratica per la gestione del territorio, può risultare indispensabile per valutare, nelle diverse matrici investigate, i livelli di *background* di specie inquinanti. Una corretta determinazione dei valori di *background*, infatti, assume particolare importanza nella prospezione per fini ambientali, in quanto la legislazione vigente fissa i limiti di intervento relativamente agli elementi metallici nocivi per la salute dell'uomo (Cicchella *et al.* 2004). Laddove questi limiti vengano superati si rende obbligatorio il recupero delle aree contaminate mediante opere di bonifica e/o di messa in sicurezza permanente. Partendo da dati sperimentali, rilevati puntualmente, l'elaborazione di carte geochimiche può fornire, nelle matrici analizzate, opportune informazioni relativamente a modelli numerici di trasporto, diffusione e livello degli inquinanti nonché alla loro evoluzione temporale. Definire se un determinato elemento è presente in concentrazione anomala e, quindi, rappresenta un inquinante di quella determinata matrice significa, in primo luogo, conoscerne il tenore di fondo naturale che può variare, anche significativamente, da zona a zona. L'obiettivo principale della prospezione geochimica è rappresentato dalla individuazione di aree anomale, es. dovute a trasformazioni biotiche o abiotiche, o ad inquinamento di origine antropica. Per fare ciò è necessario valutare i valori dei tenori di fondo naturale dell'area da investigare (Lima *et al.* 2004).

L'integrazione di parametri chimico-fisici e di tecniche geostatistiche ha trovato numerose applicazioni negli ultimi anni che hanno permesso di stimare i valori di fondo di contaminanti nelle matrici investigate (Liang *et al.* 2003; Aboal *et al.* 2005; Liu *et al.* 2006; El Sebai *et al.* 2006; Rodriguez *et al.* 2008; Wu *et al.* 2008).

Negli studi di modellistica ambientale, ed in particolare per la distribuzione di molecole xenobiotiche nei suoli, la ricostruzione dei campi di concentrazione avviene facendo ricorso a semplici procedure di interpolazione. In tal modo, risulta difficile stimare in che modo l'incertezza presente nelle misure effettuate e le eventuali caratteristiche stocastiche nel campo di concentrazione, dovute alla complessità della mobilità dei contaminanti nei suoli su piccola scala, si riflettano sul dato ricostruito in un punto in cui non sono disponibili misure. Per ottenere questo genere di risultati, nell'ambito della prospezione mineraria e della modellazione di flussi sotterranei, sono state sviluppate ed ampiamente applicate varie tecniche di geostatistica, che avevano come principale obiettivo quello di riprodurre spazialmente, su tutta l'area di studio, un fenomeno basandosi su un numero limitato di

osservazioni puntuali. In particolare, le tecniche di *kriging* si basano su un modello statistico del fenomeno e non sul modello della funzione di interpolazione (Chiles *et al.* 1999).

L'uso di tali interpolatori, rientranti nella cosiddetta "teoria delle variabili regionalizzate" (Matheron 1965), consente di avere una stima delle caratteristiche di un campo stocastico nei punti in cui esso non è stato misurato (Bocchi *et al.* 2000; Castrignanò *et al.* 2002; Castrignanò *et al.* 2003; Haining 2003; Lloyd *et al.* 2006). Per poter effettuare l'interpolazione geostatistica è necessario eseguire, preliminarmente, la stima del cosiddetto variogramma, che consente di individuare una struttura di covarianza del campo stocastico compatibile con la variabilità presente nei dati studiati. Una volta definito un modello di covarianza compatibile con i dati, è possibile procedere ad una ricostruzione del campo su di una griglia uniforme (Madeo *et al.* 2005).

Lo scopo del presente studio è stato quello di investigare la distribuzione di determinati metalli pesanti per la caratterizzazione geochemica del sito inquinato di interesse nazionale di Tito (PZ) attraverso l'applicazione di tecniche geostatistiche ai dati di concentrazione di metalli pesanti nelle diverse frazioni dei suoli campionati. L'area è di considerevole rilevanza ecologica e la dettagliata conoscenza della distribuzione dei metalli pesanti nei campioni di suolo raccolti in questo ecosistema è necessario per predire i potenziali rischi ambientali e adottare adeguate misure correttive. La valutazione della distribuzione dei metalli pesanti nelle diverse frazioni di suolo è stata effettuata sia attraverso diversi step di estrazione sequenziale dei metalli, per valutare i processi di *leaching*, sia mediante mineralizzazione totale con attacco acido per la caratterizzazione geochemica. A partire dal *data set* iniziale si è provveduto ad individuare la presenza di *outlier* al fine di separare i dati rappresentativi del fondo naturale da quelli rappresentativi delle popolazioni i cui valori sono stati determinati e alla loro interpolazione.

2. Materiali e metodi

2.1. Area di studio

Lo studio è stato condotto nell'estate del 2005, i campioni di suolo sono stati prelevati in 70 punti a una profondità di 0-40 cm. Per ciascun punto di campionamento sono state rilevate le coordinate UTM (Universal Transverse Mercator) attraverso un GPSmap Garmin (Fig. 1). Il campionamento è avvenuto in stazioni disposte su maglia regolare con lato di 200 m, nel perimetro dell'area industriale di competenza del Consorzio ASI nel Comune di Tito (Potenza, 40°36'11" N, 15°42'54" E), situato a 763 m sul livello del mare e a 4.5 km dal centro abitato. Il suolo è stato classificato come argilla - creta (sabbia 432.2±22.2, limo 245.0±25.7, argilla 322.8±27.1, g kg⁻¹±SD). L'area di studio incide lungo pendii a precaria stabilità per la presenza di terreni a componente essenzialmente argillosa, fortemente erosi da agenti esogeni. Le formazioni affioranti sono costituite da marne argillose, arenarie, scisti silicei e calcari. I sondaggi hanno evidenziato la presenza, fino a 26 m di profondità, di terreni limosi tendenti ad argillosi di bassissima permeabilità. La falda ha un livello medio di circa 8 m che raggiunge, in inverno, livelli massimi di 2-3 m sotto il piano di calpestio.



Fig. 1. Mappa dell'area Industriale di Tito (PZ). Ubicazione dei punti di campionamento

Gli studi condotti in tale area rientrano tra quelli previsti dal programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale elaborato ai sensi dell'art. 1, comma 3 della legge 426/98 per i siti industriali di interesse nazionale. Sulla base di tali norme la Regione Basilicata ha proposto al Ministero dell'Ambiente la perimetrazione del sito di interesse nazionale. Nell'area sono presenti fabbricati e impianti in parte demoliti o in evidente stato di abbandono, silos e serbatoi fatiscenti, vasche contenenti acque reflue e fanghi di depurazione, cumuli sparsi di rifiuti.

2.2. Analisi chimiche

Tutti i reagenti impiegati sono di tipo analitico (Carlo Erba) mentre acidi di grado extra puro sono stati usati per mineralizzare i campioni solidi. I reagenti usati per la preparazione delle soluzioni standard di calibrazione erano specifici per i metalli pesanti. I reagenti utilizzati e gli standard sono specifici per l'analisi dei metalli (Carlo Erba, Italy); l'acqua a 18M Ω è stata prodotta da MilliQ (Millipore, USA). Tutto il materiale di plastica, di teflon e di vetro è stato lavato a fondo con soluzione detergente, imbevuto di HNO₃ al 20% (v/v), sciacquato con acqua deionizzata e asciugato

L'estrazione chimica selettiva multistep è stata condotta secondo la procedura di estrazione sequenziale proposta da Tessier et al. (1979). La mineralizzazione totale è stata effettuata su 0,5 g di campione in contenitore in teflon cui sono stati aggiunti 3 mL di HNO₃ 70%, 4 mL di HF 40% e 1 mL di acido perclorico 70%. Il contenitore è stato sottoposto a riscaldamento col mineralizzatore a microonde ETHOS SEL (Milestone) equipaggiato di unità di controllo della temperatura con sonda a fibre ottiche. In 10' si raggiungono i 200°C permanendo a questa temperatura per 10' e raffreddando poi lentamente a temperatura ambiente. L'allontanamento degli acidi fluoridrico e perclorico è stata condotta con un secondo mineralizzatore ETHOS TC (Milestone), equipaggiato con l'unità di aspirazione, condensazione ed abbattimento dei vapori acidi VAC-4000. Si evapora quasi a secchezza il liquido ottenuto dalla digestione a caldo ed il residuo è ridisciolti a caldo con 4 ml di acido nitrico ed acqua. I campioni sono stati conservati a -18 °C. Sui campioni prelevati sono state rilevate le concentrazioni dei

seguenti elementi: Al, As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V e Zn. Le soluzioni di standard, di mineralizzazione e gli estratti sono stati analizzati con l'ICP-MS (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) Elan DRCE (Perkin Elmer, USA).

La concentrazione residua di metalli pesanti è stata determinata facendo una mineralizzazione in vasi di Teflon (1g) con 3 ml di HNO₃ 70%, 4 ml di HF 40% e 1 ml of HClO₄ 70%. I campioni sono stati prima portati dalla temperatura ambiente a 200 °C per dieci minuti e mantenuti a questa temperatura per 15 minuti in un forno a microonde ad alta pressione Ethos SEL (Milestone). Questo forno era equipaggiato con una giostra provvista di dieci posizioni-vaso e di una sonda per controllare la temperatura. Dopo la digestione, i vasi sono stati raffreddati a temperatura ambiente. Un altro mineralizzatore equipaggiato con una VAC-4000 è stato utilizzato per portare i campioni. Gli elementi ¹⁰³Rh and ¹⁸⁷Re alla concentrazione di 10 µg l⁻¹ sono stati utilizzati come standard interni. Le soluzioni di "bianco" sono state preparate per la correzione dei contaminanti contenuti nei reagenti usati durante la mineralizzazione dei campioni. Le soluzioni standard sono state usate per la calibrazione dell'ICP/MS a differenti concentrazioni di metalli pesanti. Le curve di calibrazione sono risultate lineari in tutto il range di calibrazione ($r \geq 0.9996$) Le misure sono state replicate tre volte e i *recovery* sono stati determinati utilizzando suoli certificati.

2.3 Analisi statistica e geostatistica

L'analisi statistica, sia spaziale che numerica, è stata applicata per individuare e trattare gli eventuali *outlier*, la distribuzione dei dati e ottenere indicazioni sul comportamento della popolazione. L'identificazione degli *outlier* è stata condotta secondo le indicazioni dell' EPA (2006), mentre i valori di fondo dei singoli metalli sono stati calcolati secondo quelle dell'APAT-ISS (2006). La rappresentazione grafica è servita per la ricerca di *outlier* ed è stata fatta utilizzando *box-plot* e *normal QQ plot*. La presenza dei dati anomali è stata verificata tramite il *Grubbs test* (*maximum normalized residual test*). La distribuzione di probabilità che approssima meglio l'insieme dei dati disponibili è stata verificata applicando il Lilliefors (Kolmogorov-Smirnov) test. Tutte le analisi statistiche sono state effettuate utilizzando il software *opensource "R"* (Ihaka *et al.* 1996; Ribeiro *et al.* 2001a; Iacus *et al.* 2003; R Development Core Team 2006).

La variabilità spaziale, che attraverso la funzione semivariogramma interpola la semivarianza dei valori osservati in gruppi di coppie di punti a determinate distanze (*lag*) secondo una certa direzione, ha descritto la struttura di una variabile regionale di valore noto in un numero discreto di punti (Journel *et al.* 1978). Il metodo di interpolazione statistico utilizzato è stato il *kriging* che attraverso la procedura di *cross-validation* ha permesso la misura dell'errore medio e della varianza dell'errore standardizzato. La compatibilità fra l'insieme dei dati sperimentali ed il loro modello strutturale è stato valutato dalla vicinanza delle precedenti statistiche rispettivamente ai valori di 0 e 1. Tutte le analisi geostatistiche sono state effettuate utilizzando "*geoR*", estensione spaziale del software statistico "*R*" (Ribeiro *et al.* 2001b; Reimann *et al.* 2008; Bivand *et al.* 2008).

3. Risultati e discussioni

Le caratteristiche e l'utilizzazione dei siti contaminati, il tipo di impatto ambientale e gli obiettivi mirati alla protezione di tali siti influenzano l'adozione di differenti criteri e metodi di investigazione, di valutazione e le azioni per ciascuna area. La conoscenza delle caratteristiche fisiche, chimiche e biologiche del suolo è importante per valutare la sua capacità di agire come sorgente di metalli pesanti.

In particolare, processi di rimobilizzazione possono reintrodurre i metalli pesanti in un sistema naturale in diverse forme chimiche oppure possono essere fortemente trattenute in funzione di alcuni parametri del suolo, quali il pH, il potenziale redox e la forza ionica. Nel presente studio, per lo scopo precipuo per il quale è stato condotto, non è stato esaminato il contenuto di sostanza organica in accordo con il D.M. 471/99 e D.Lgs. 152/2006. Tuttavia, è noto che la disponibilità dei metalli pesanti nei suoli è fortemente influenzata dal contenuto e dalla qualità della sostanza organica. Numerosi lavori hanno altresì evidenziato l'importanza della biomassa microbica, una importante frazione della sostanza organica del suolo, negli equilibri di mobilizzazione dei metalli. La determinazione e la concentrazione totale dei metalli pesanti non risulta sufficiente per la predizione del potenziale di tossicità o del loro comportamento nel suolo.

La contaminazione dei suoli da metalli pesanti è spesso trascurata o sottostimata sia per la lentezza con la quale il fenomeno progredisce sia per la difficoltà di misurazione (Capri *et al.* 2002). Valutare il livello di metalli pesanti e metalloidi nei suoli risulta estremamente importante in quanto potenzialmente tossici per le forme di vita e come tali classificati da organizzazioni quali la U.S. EPA (*Environment Protection Agency of USA*) e l'Organizzazione Mondiale della Sanità.

Il metodo più usato per la determinazione della concentrazione totale di metalli nei suoli è rappresentato dalla mineralizzazione in acqua regia che non è in grado di solubilizzare la componente silicatica (Gupta *et al.* 1996). Numerosi autori hanno studiato il frazionamento dei costituenti dei suoli con differenti reagenti e condizioni operative. Attualmente, differenti metodi chimici di estrazione sono utilizzati per lo studio della distribuzione dei metalli nei suoli e si basano su tecniche di partizioni che utilizzano soluzioni chimiche selettive capaci di rimuovere i metalli pesanti in funzione di quella che è la forza del loro legame. (Leita *et al.* 2000). Le tecniche di estrazione sequenziali selettive forniscono informazioni sulla speciazione ed indicazioni sulla mobilità e disponibilità delle diverse forme chimiche del metallo nel suolo. Il principio di base è che i vari costituenti del suolo vengono attaccati in maniera selettiva da soluzioni differenti, in modo da solubilizzare separatamente le varie fasi e risalire alla quantità di metallo pesante adsorbito su di esse. Il lavoro sperimentale ha permesso di consolidare e definire le modalità operative e le migliori condizioni sperimentali (Hlavay *et al.* 2004). La caratterizzazione geochimica è stata effettuata su terra fine, al fine di assicurare un efficace contatto delle soluzioni estraenti. Inoltre, è stata determinata la granulometria ed effettuata l'analisi dei *clusters* (dati non mostrati).

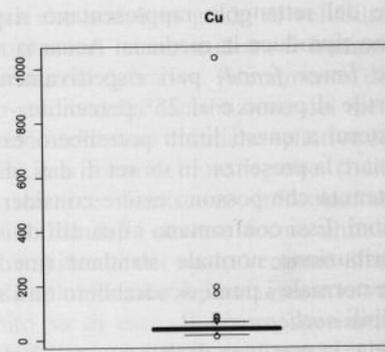
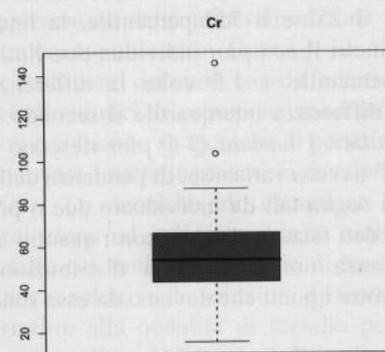
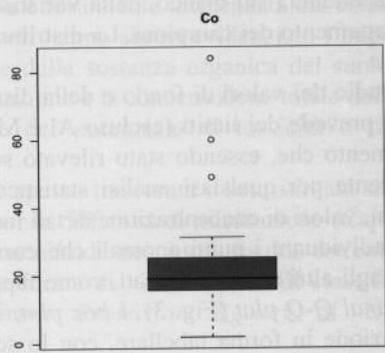
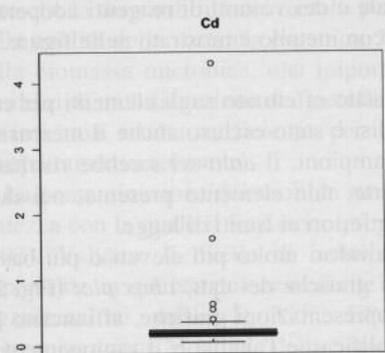
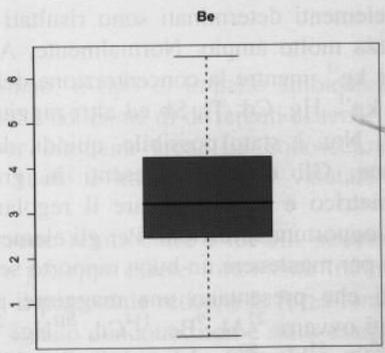
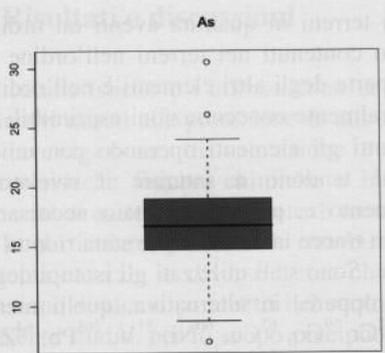
L'ICP-MS ha consentito di determinare gli elementi simultaneamente con poche interferenze spettrali. Gli inconvenienti dovuti alla sovrapposizione di isotopi o di specie poliatomiche sono stati eliminati con l'uso della DRC (*Dynamic Cell Reaction*), disposta tra la sorgente di ioni e lo spettrometro. Questa consiste in un quadrupolo racchiuso in una camera di reazione.

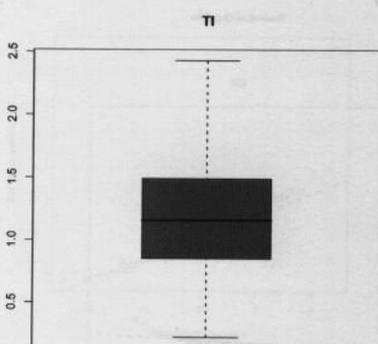
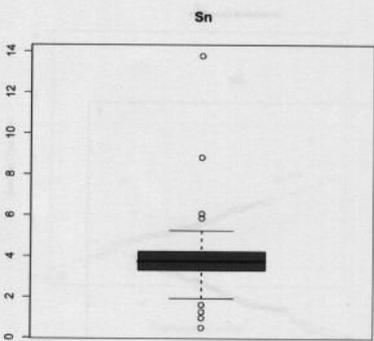
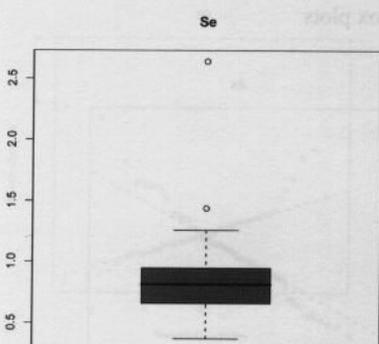
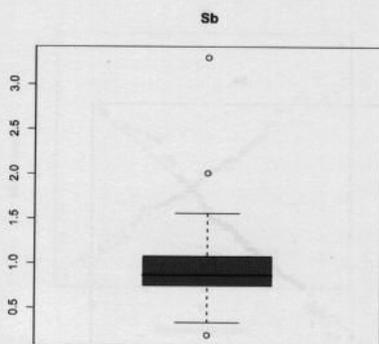
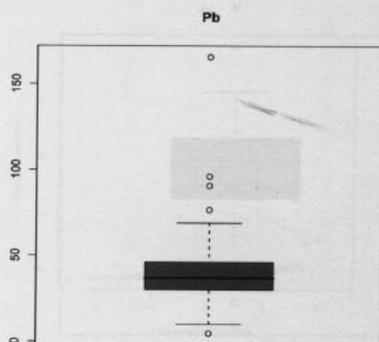
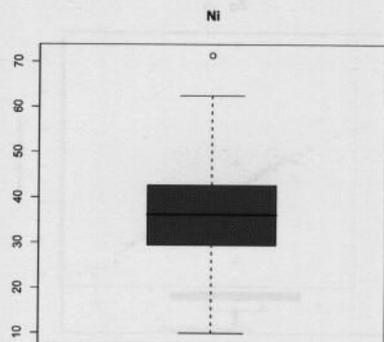
Gli elementi determinati sono risultati presenti nei terreni in quantità aventi un ordine grandezza molto ampio. Normalmente, Al e Mn sono contenuti nei terreni nell'ordine di alcuni g kg^{-1} , mentre la concentrazione della maggior parte degli altri elementi è nell'ordine dei mg kg^{-1} . Hg, Cd, Tl, Sb ed altri raggiungono generalmente concentrazioni esprimibili in $\mu\text{g kg}^{-1}$. Non è stato possibile, quindi, determinare tutti gli elementi operando con unica diluizione. Gli elementi presenti in grosse quantità tendono a saturare il rivelatore spettrometrico e a pregiudicare il regolare funzionamento e, pertanto, è stato necessario operare opportune diluizioni. Per gli elementi presenti in tracce la diluizione è stata ridotta al minimo per mantenere un buon rapporto segnale/rumore. Sono stati utilizzati gli isotopi degli elementi che presentano una maggiore abbondanza, oppure, in alternativa, quelli meno interferiti ovvero: ^{27}Al , ^9Be , ^{114}Cd , ^{202}Hg , ^{205}Tl , ^{75}As , ^{52}Cr , ^{59}Co , ^{63}Cu , ^{60}Ni , ^{51}V , ^{208}Pb , ^{64}Zn , ^{121}Sb , ^{120}Sn , ^{55}Mn , ^{80}Se . I limiti di rilevabilità sono stati calcolati sulla base della deviazione *standard* ottenuta sul bianco, della variabilità strumentale e dei volumi di reagenti adoperati per il trattamento dei campioni. La distribuzione di ciascun metallo è mostrato nelle figure. 5 e 6.

Lo studio dei valori di fondo e della distribuzione è stato effettuato sugli elementi per cui la legge prevede dei limiti (escluso Al e Mn). Dall'analisi è stato escluso anche il mercurio, dal momento che, essendo stato rilevato solo in due campioni, il *data-set* sarebbe risultato insufficiente per qualsiasi analisi statistica. D'altra parte, tale elemento presenta, nei due campioni, valori di concentrazione di tali metalli molto inferiori ai limiti di legge.

Per individuare i punti anomali che corrispondono a valori molto più elevati o più bassi rispetto agli altri sono stati usati, come rappresentazioni grafiche dei dati, i *box plot* (Fig. 2) ed i *normal Q-Q plot* (Fig. 3). I *box plot*, in quanto rappresentazioni grafiche, affiancano la presentazione in forma tabellare, con lo scopo di semplificarne l'analisi e il ragionamento. Essi riassumono gl. aspetti principali di una distribuzione di valori: la base inferiore e superiore del rettangolo rappresentano rispettivamente il 25° e il 75° percentile, la linea all'interno riproduce la mediana. Accanto a questi parametri il *box plot* individua due limiti (*upper e lower fence*) pari rispettivamente al 75° percentile + 1.5 volte la differenza interquartile il primo e al 25° percentile - 1.5 volte la differenza interquartile il secondo. I valori esterni a questi limiti potrebbero essere degli *outlier*. I *normal Q-Q plot* riescono a discriminare la presenza, in un set di dati, di gap o "salti" ovvero variazioni di pendenza della curva ottenuta che possono essere considerati dei valori soglia tali da individuare due o più popolazioni. Essi confrontano i quantili di un insieme di dati (standardizzati) con i quantili di una distribuzione normale standard (media 0 e varianza unitaria). Se la distribuzione risultasse normale i punti ricadrebbero tutti sulla retta mentre i punti che deviano da essa sono dei possibili *outlier*.

Tuttavia, la presenza di dati anomali è stata confermata con il test di Grubbs (Tab. 1). Gli *outlier* sono stati esclusi nell'analisi geostatistica in quanto generati verosimilmente da apporti antropici puntuali (ipotesi resa probabile dal fatto che i dati analizzati si riferiscono al campionamento superficiale) i quali potrebbero derivare sia da versamenti di sostanze contaminanti sia da riporto di terreno estraneo all'area di studio (es. il sito ST72 è risultato *outlier* per Cd, Co, Cu, Se e Zn). Il numero degli *outlier* riscontrati si è mantenuto su un valore ≤ 3 sul totale di 70 campioni analizzati.





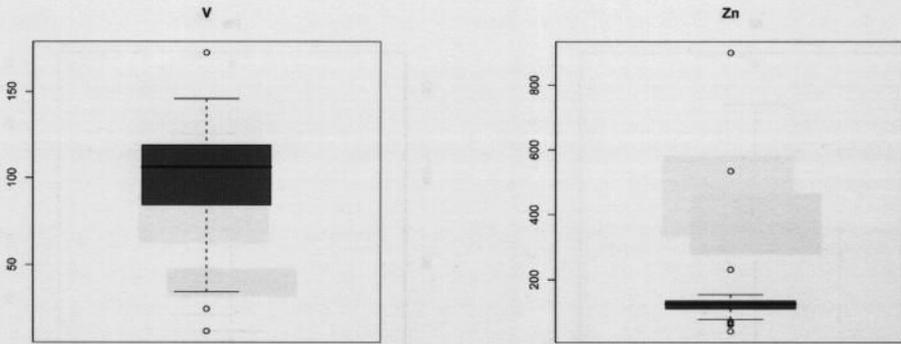
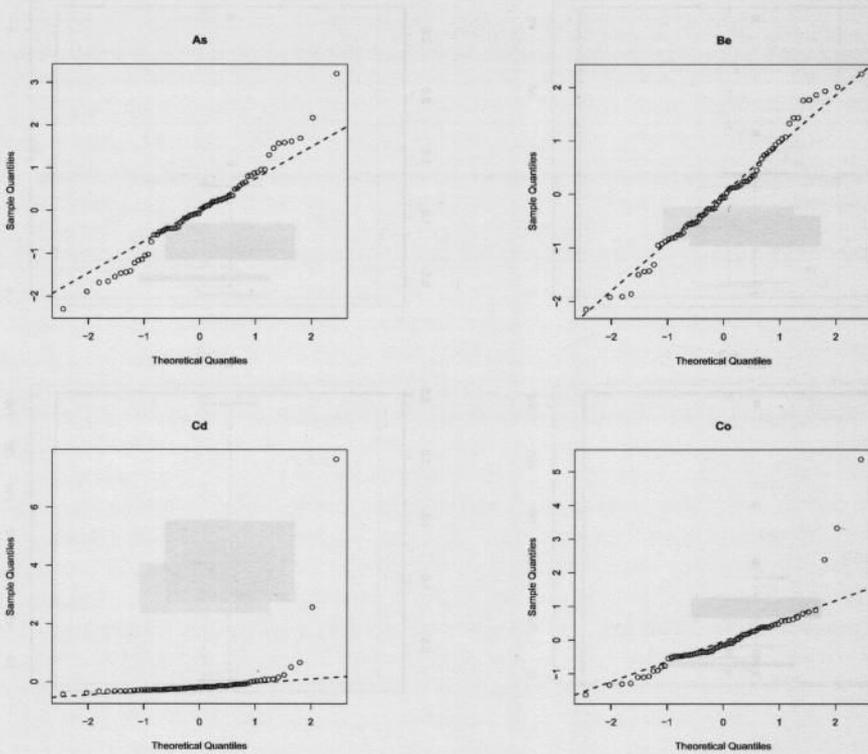
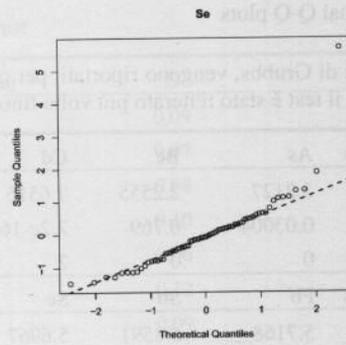
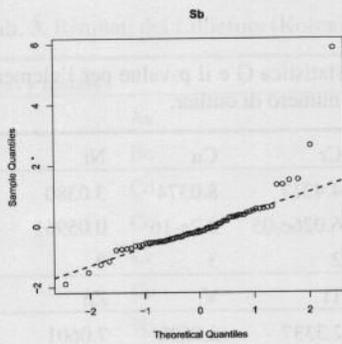
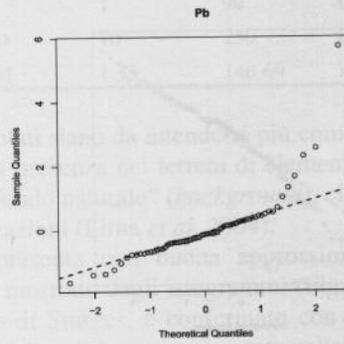
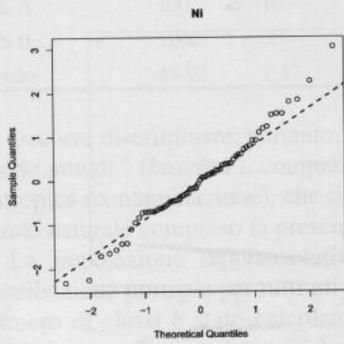
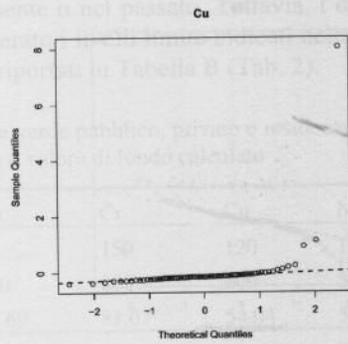
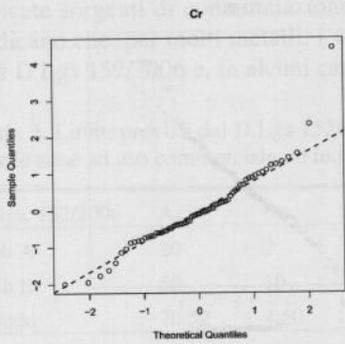


Fig. 2. Box plots





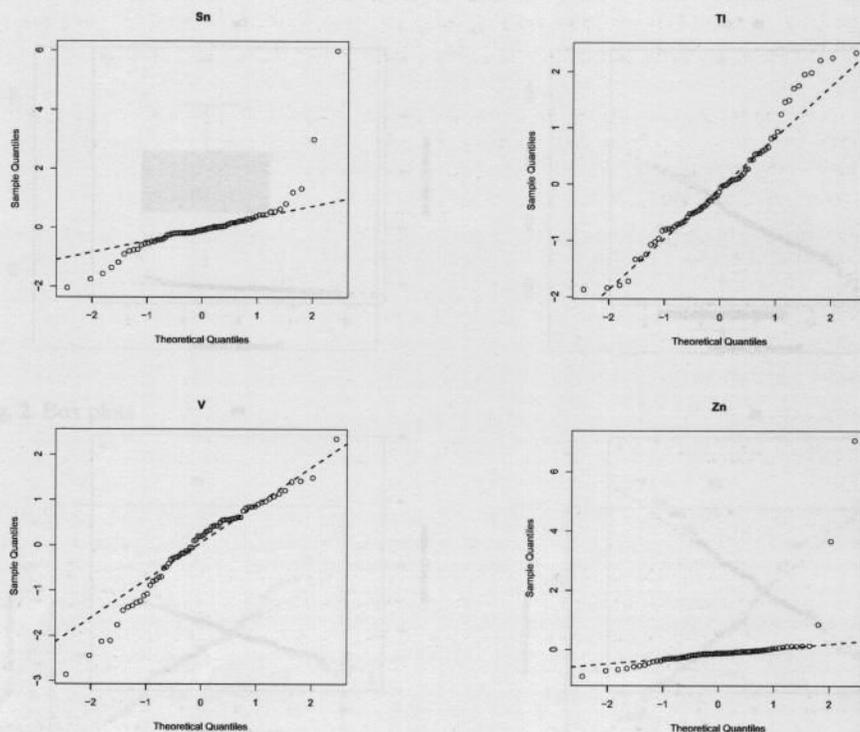


Fig. 3. Normal Q-Q plots

Tab. 1. Test di Grubbs, vengono riportati, per ogni elemento, la statistica G e il p -value per l'elemento più estremo, il test è stato reiterato più volte fino ad individuare il numero di outlier.

Heavy metals	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Ni
G	3.2127	2.2555	7.6516	5.3649	4.4217	8.0374	3.0380
p -value	0.03004	0.769	2.2e-16	3.821e-08	6.026e-05	2.2e-16	0.05961
n. outliers	0	0	2	3	2	3	0
Heavy metals	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn
G	5.7168	5.8591	5.6967	5.9886	2.3337	2.8590	7.0601
p -value	1.024e-09	1.974e-10	1.281e-09	3.96e-11	0.6165	0.1149	2.2e-16
n. outliers	2	3	2	1	0	0	3

La popolazione di dati senza *outlier* è stata considerata rappresentativa del fondo e su di essa è stato calcolato il 95° percentile come indicativo del valore di *background*. Come indicato dal documento APAT-ISS, in prima analisi si ritiene che possano essere utilizzate anche le concentrazioni di campioni prelevati all'interno dell'area perimetrata, purché esterni alle aree occupate da stabilimenti industriali, discariche o, in generale, zone in cui siano

ubicate sorgenti di contaminazione attive nel presente o nel passato. Tuttavia, i dati ottenuti indicano che, per molti metalli, i valori hanno superato i livelli limite indicati nella Tabella A del D.Lgs 152/2006 e, in alcuni casi, anche quelli riportati in Tabella B (Tab. 2).

Tab. 2. Limiti previsti dal D.Lgs 152/2006 per le zone a verde pubblico, privato e residenziale (Tab A), per le zone ad uso commerciale ed industriale (Tab B) e il valore di fondo calcolato

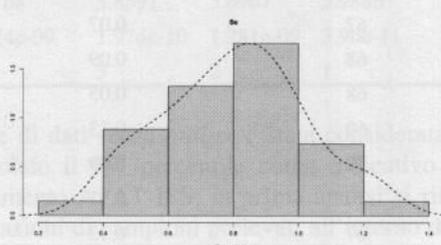
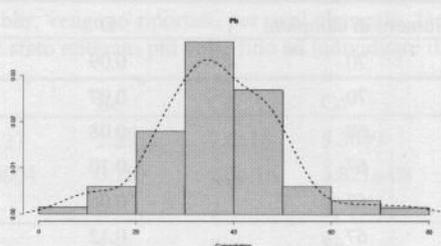
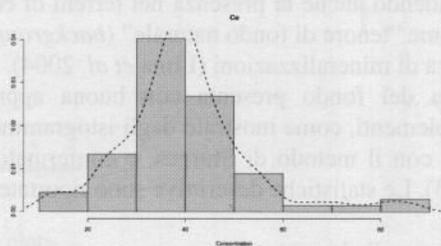
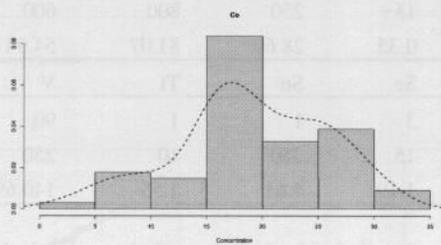
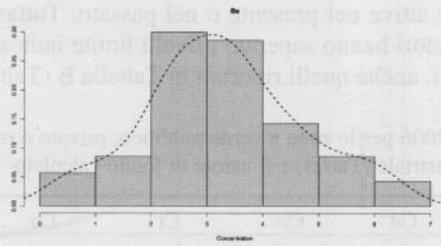
D.lgs. 152/2006	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Ni
Tab A	20	2	2	20	150	120	120
Tab B	50	10	15	250	800	600	500
Fondo	20.52	4.60	0.35	28.69	81.07	54.04	55.72
D.lgs. 152/2006	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn
Tab A	100	10	3	1	1	90	150
Tab B	1000	30	15	350	10	250	1500
Fondo	49.93	1.17	1.19	4.61	1.55	140.69	151.39

Occorre discriminare, pertanto, se i valori calcolati siano da intendersi più come "tenore di fondo attuale" (*baseline*), comprendendo anche la presenza nei terreni di elementi di origine antropica (contaminazione), che come "tenore di fondo naturale" (*background*), cioè valore di fondo naturale compreso la presenza di mineralizzazioni (Lima *et al.* 2004).

La popolazione rappresentativa del fondo presenta con buona approssimazione una distribuzione normale per tutti gli elementi, come mostrato dagli istogrammi (Fig. 4), in cui il numero di classi è stato calcolato con il metodo di Sturges, e confermato con il Lilliefors (Kolmogorov-Smirnov) test (Tab. 3). Le statistiche descrittive sono riportate nella Tabella 4.

Tab. 3. Risultati del Lilliefors (Kolmogorov-Smirnov) test

Heavy metals	Numero di campioni	D	p-value
As	70	0.09	0.18
Be	70	0.07	0.48
Cd	68	0.08	0.28
Co	67	0.10	0.07
Cr	68	0.06	0.76
Cu	67	0.12	0.02
Ni	70	0.09	0.16
Pb	67	0.07	0.60
Sb	68	0.09	0.18
Se	68	0.05	0.93
Sn	69	0.13	0.01
Tl	70	0.09	0.13
V	70	0.11	0.05
Zn	67	0.13	0.01



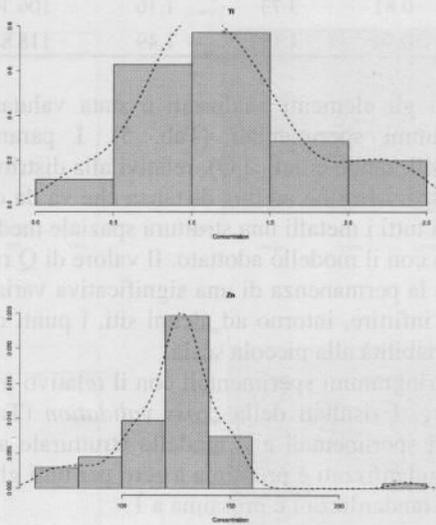


Fig. 4. Istogrammi

Tab. 4. Descrittori statistici della popolazione di dati (mg kg^{-1})

	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Ni
Count	70	70	68	67	68	67	70
Min	6.95	0.26	0.05	1.86	15.47	12.42	9.98
Max	30.50	6.46	0.63	31.34	87.22	85.77	71.42
Mean	16.78	3.29	0.20	18.93	53.82	39.87	36.57
Std.Dev.	4.27	1.41	0.10	6.73	16.34	13.26	11.47
Skewness	0.33	0.16	2.21	-0.34	-0.09	0.98	0.31
Kurtosis	0.84	-0.19	6.89	-0.25	-0.11	2.59	0.76
1-st quartile	14.73	2.46	0.14	15.51	43.57	33.59	29.54
Median	16.69	3.21	0.18	18.87	53.47	39.12	36.25
3-rd Quartile	18.98	4.20	0.22	24.07	64.18	44.71	42.60
	Pb	Sb	Se	Sn	Tl	V	Zn
Count	67	68	68	69	70	70	67
Min	4.74	0.20	0.37	0.50	0.22	11.87	41.70
Max	76.82	1.56	1.26	8.83	2.43	172.44	153.85
Mean	36.82	0.90	0.80	3.73	1.20	100.05	120.21
Std.Dev.	12.92	0.25	0.22	1.15	0.53	30.84	22.85
Skewness	0.27	0.30	0.04	0.73	0.52	-0.67	-1.20
Kurtosis	1.17	1.26	-0.49	5.98	0.04	0.48	1.71
1-st quartile	29.47	0.75	0.66	3.31	0.85	84.61	109.69

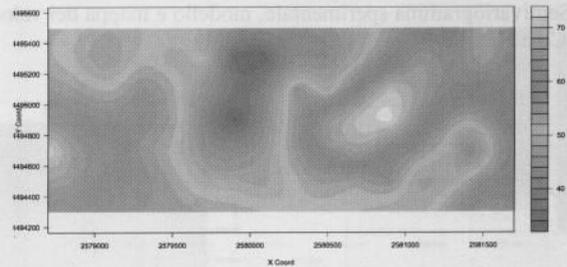
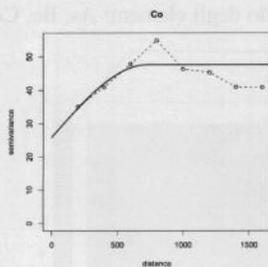
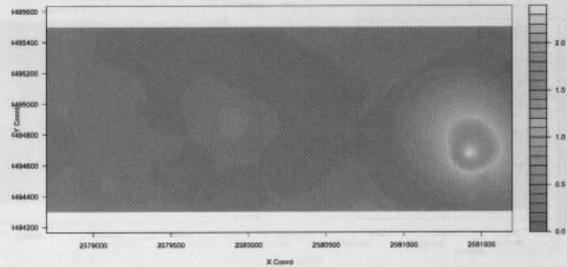
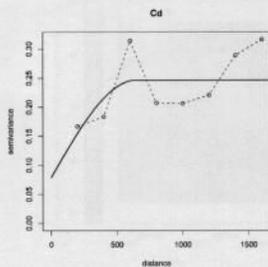
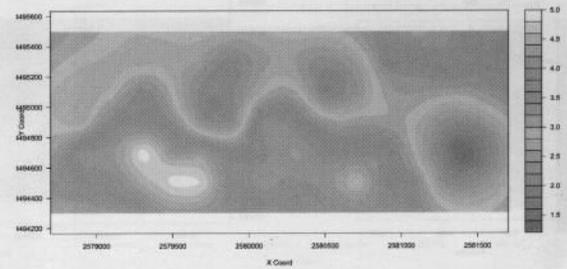
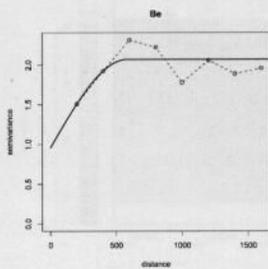
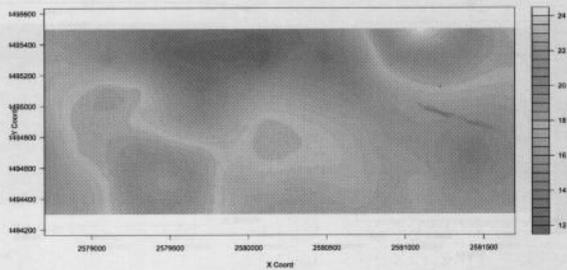
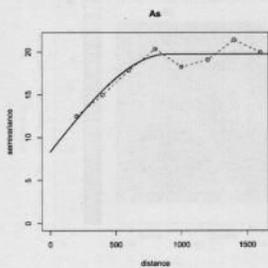
Median	36.87	0.87	0.81	3.73	1.16	106.30	125.72
3-rd Quartile	44.59	1.06	0.94	4.19	1.49	118.88	133.41

La variabilità spaziale per tutti gli elementi analizzati è stata valutata interpolando il modello sferico ai semivariogrammi sperimentali (Tab. 5). I parametri dedotti dal semivariogramma (nugget, partial sill, range e indice Q), relativi alla distribuzione dei metalli studiati mostrano una dipendenza spaziale fino ad una distanza che va da circa 600 m fino a 900 m. L'indice Q mostra per quasi tutti i metalli una struttura spaziale media che consente di spiegare buona parte della varianza con il modello adottato. Il valore di Q risulta decisamente basso per Cu, Pb e Sb, suggerendo la permanenza di una significativa varianza residuale alla distanza zero. Questo consiglia di infittire, intorno ad alcuni siti, i punti di campionamento per approfondire lo studio della variabilità alla piccola scala.

Le Fig. 5 e 6 mostrano i semivariogrammi sperimentali con il relativo modello interpolato e le mappe ottenute con il *kriging*. I risultati della *cross validation* (Tab. 6) indicano la compatibilità fra l'insieme dei dati sperimentali e il modello strutturale adottato. Infatti, la media degli errori e degli errori standardizzati è prossima a zero per tutti gli elementi, mentre la deviazione standard degli errori standardizzati è prossima a 1.

Tab. 5. Parametri dei modelli di semivariogrammi adottati

	Model	Nugget	Partial Sill	Range	Q
As	spherical	8.33	11.40	890.90	0.58
Be	spherical	0.96	1.11	583.04	0.54
Cd	spherical	0.08	0.17	643.10	0.68
Co	spherical	25.87	21.76	724.54	0.46
Cr	spherical	131.64	156.72	737.35	0.54
Cu	spherical	132.73	19.43	837.61	0.13
Ni	spherical	79.29	53.32	993.09	0.40
Pb	spherical	102.66	56.05	856.65	0.35
Sb	spherical	0.05	0.01	900.00	0.19
Se	spherical	0.02	0.04	900.00	0.66
Sn	spherical	0.75	0.51	800.00	0.40
Tl	spherical	0.13	0.15	583.20	0.54
V	spherical	338.65	653.49	626.34	0.66
Zn	spherical	210.32	279.41	942.70	0.57



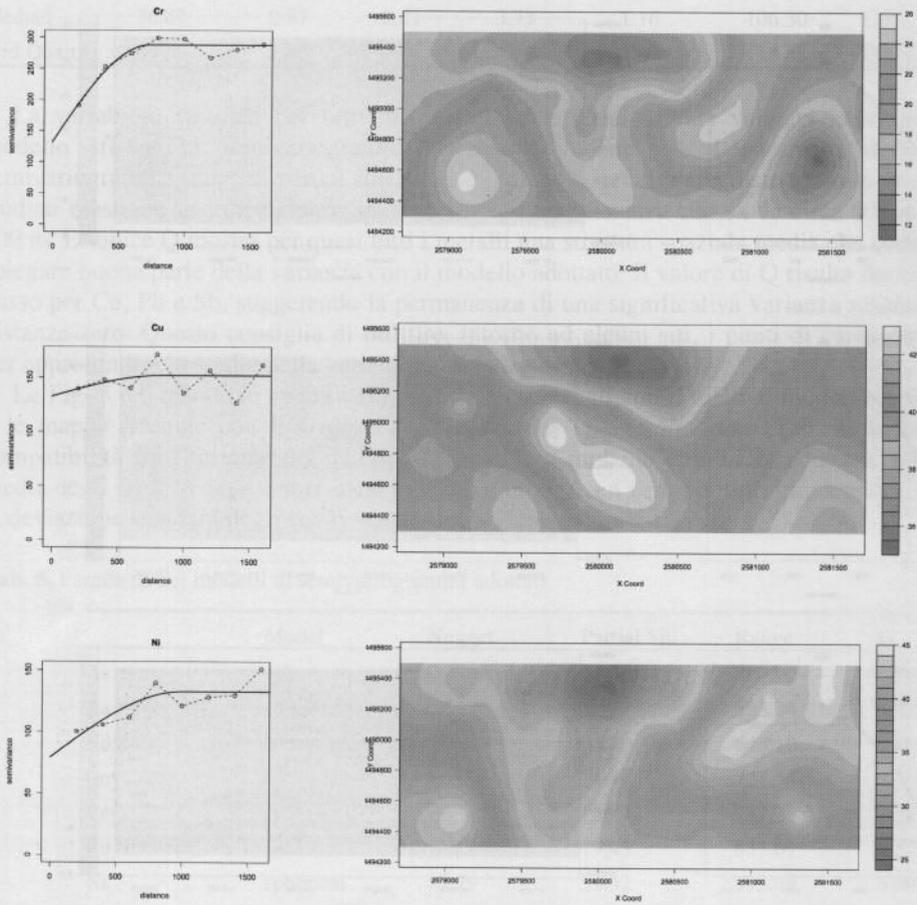
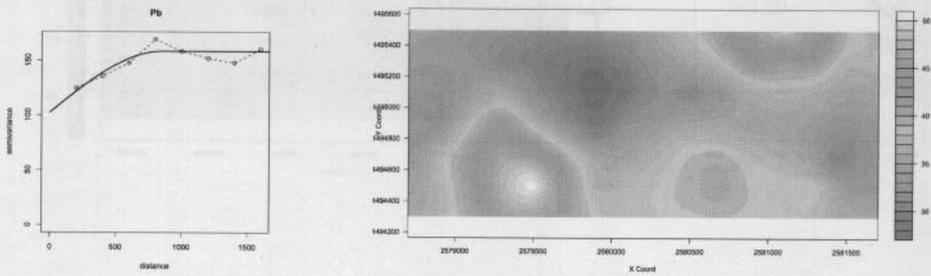
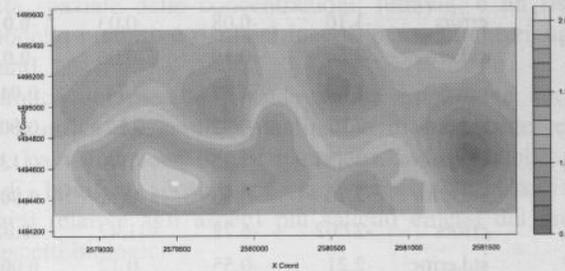
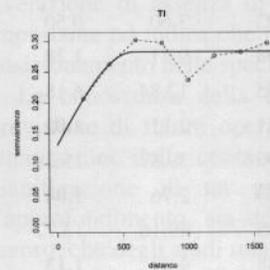
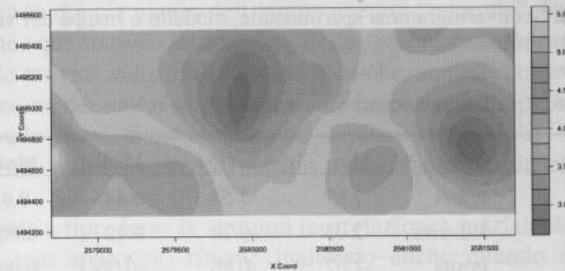
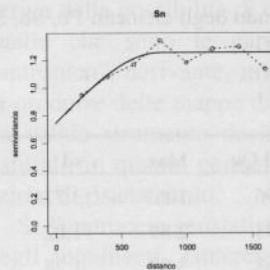
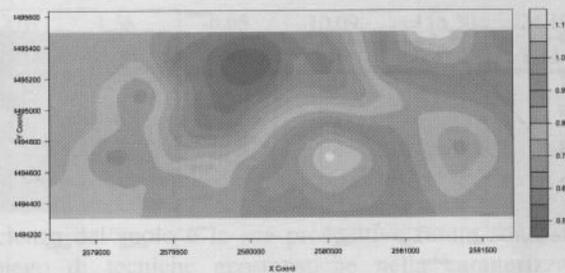
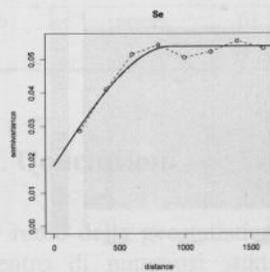
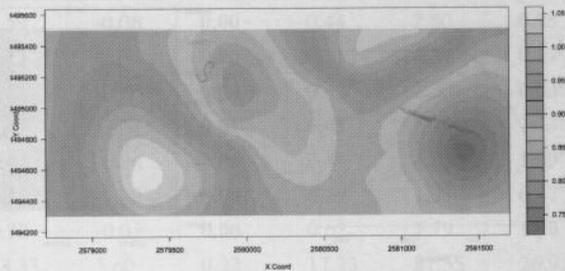
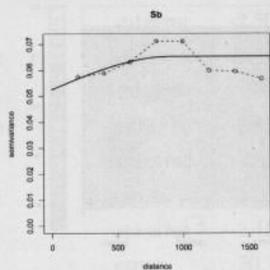


Fig. 5. Semivariogramma sperimentale, modello e mappa dei valori di fondo degli elementi As, Be, Cd, Co, Cr, Cu e Ni





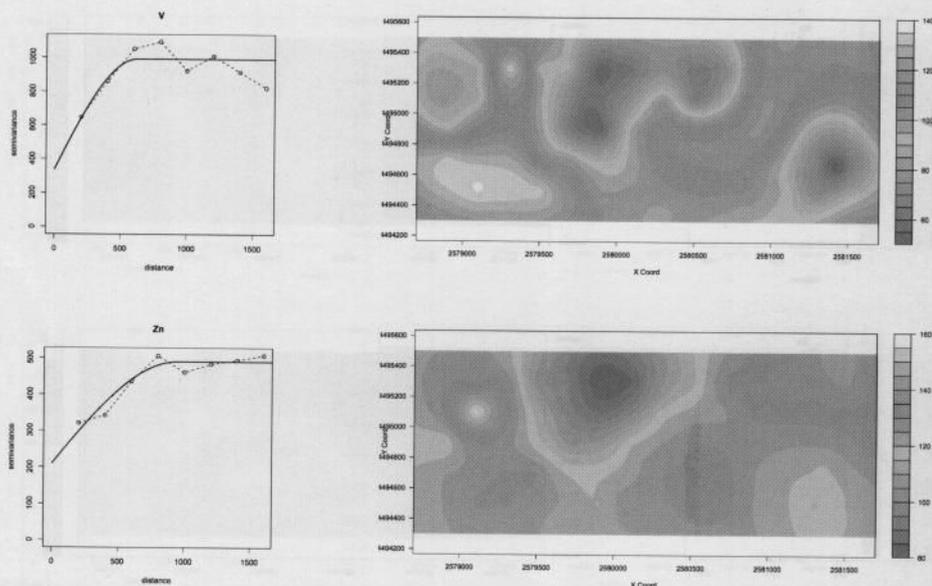


Fig. 6. Semivariogramma sperimentale, modello e mappa dei valori di fondo degli elementi Pb, Sb, Se, Sn, Tl, V, Zn

Tab. 6. Risultati della cross validation

		Min	1st Qu.	Median	Mean	3rd Qu.	Max	sd
As	errors	-7.87	-2.54	0.44	-0.02	1.96	1067	3.77
	std.error	-2.03	-0.70	0.12	0.00	0.53	2.89	1.02
Be	errors	-2.67	-0.88	-0.06	0.00	0.68	3.03	1.28
	std.error	-2.11	-0.68	-0.04	0.00	0.52	2.36	0.99
Cd	errors	-1.10	-0.08	-0.03	-0.01	0.03	3.60	0.50
	std.error	-2.64	-0.19	-0.06	-0.01	0.08	9.31	1.28
Co	errors	-13.47	-4.42	0.74	0.01	3.75	12.84	6.18
	std.error	-2.22	-0.72	0.12	0.00	0.61	2.11	1.00
Cr	errors	-39.54	-7.35	-1.70	0.13	7.97	39.87	15.29
	std.error	-2.76	-0.50	-0.12	0.00	0.54	2.76	1.04
Cu	errors	-27.02	-6.72	-1.42	-0.02	5.85	49.16	13.77
	std.error	-2.21	-0.55	-0.12	0.00	0.48	4.03	1.13
Ni	errors	-23.37	-6.70	-1.01	-0.02	5.45	37.09	11.46
	std.error	-2.31	-0.65	-0.10	0.00	0.53	3.64	1.11
Pb	errors	-33.94	-4.71	0.66	-0.01	6.67	34.75	12.48
	std.error	-2.92	-0.40	0.06	0.00	0.58	2.98	1.07
Sb	errors	-0.62	-0.15	-0.01	0.00	0.11	0.69	0.24

	std.error	-2.50	-0.59	-0.06	0.00	0.44	2.80	0.98
Se	errors	-0.34	-0.13	0.01	0.00	0.11	0.39	0.17
	std.error	-1.91	-0.71	0.08	0.00	0.62	2.20	0.93
Sn	errors	-2.82	-0.44	-0.05	0.01	0.45	5.24	1.13
	std.error	-2.82	-0.44	-0.04	0.00	0.44	4.85	1.09
Tl	errors	-1.01	-0.35	-0.03	0.00	0.29	1.33	0.47
	std.error	-2.15	-0.72	-0.05	0.00	0.62	2.79	1.00
V	errors	-70.12	-13.33	5.60	0.22	17.23	81.35	26.92
	std.error	-2.81	-0.50	0.21	0.00	0.62	3.04	1.02
Zn	errors	-61.25	-12.07	1.58	-0.05	10.09	116.30	24.19
	std.error	-3.29	-0.65	0.09	0.00	0.56	6.41	1.32

4. Conclusioni

Il ruolo della geostatistica nella scienza del suolo e le sue prospettive future sono stati al centro di numerosi studi. L'impiego di tecniche geostatistiche nella caratterizzazione geochemica dei suoli si è dimostrato molto utile per almeno due motivi principali. Il primo deriva dalla possibilità di distinguere la doppia natura dell'inquinamento: "naturale", legato a quelle che sono le caratteristiche qualitative intrinseche delle rocce (*weathering*), e "antropico", derivante, invece, dalle attività industriali. Queste tecniche, inoltre, consentono di produrre delle mappe di distribuzione dei valori di *background*, che possono rappresentare un valido strumento decisionale nelle mani di amministratori e pianificatori delle risorse naturali, in quanto permettono di individuare le aree di rischio e pianificare le più efficaci azioni di risanamento.

Se l'approccio geostatistico si adatta a riprodurre la struttura (correlazione) spaziale dei dati degli inquinanti, l'interesse di un tale approccio rimane inalterato anche quando questa correlazione è bassa (come nel caso di Cu e Sb dove l'indice Q è risultato basso). La rivelazione di assenza di continuità spaziale delle concentrazioni, tuttavia, è un risultato importante ed indica che tutto il modello predittivo risulterà incerto per quel che riguarda il posizionamento delle specie inquinanti.

La conoscenza della forma chimica del metallo pesante risulta importante anche in previsione di future operazioni di bonifica dei suoli contaminati o di futuri interventi di attenuazione della contaminazione. La valutazione di tali parametri, indispensabile per la pianificazione di un progetto di bonifica, costituisce la premessa necessaria per l'approfondimento, sia delle indagini relative agli aspetti più salienti emersi dal presente lavoro, che degli studi relativi agli aspetti biologici.

La vastità dell'area, il pericolo connesso alla tipologia degli inquinanti ed alla presenza di smaltimento di rifiuti industriali oltre all'instabilità dei versanti hanno portato a ritenere estremamente interessante lo studio dei parametri chimico-fisici del sito che presenta caratteristiche di elevato rischio ambientale. Le concentrazioni degli elementi analizzati, a causa dell'eccessivo carico antropico tipico di aree industrializzate, sono risultate elevate in tutta l'area, generalmente superiori ai valori considerati ammissibili o caratteristici di suoli

inquinati. I nostri studi hanno mostrato un'alta variabilità spaziale di metalli pesanti nei campioni di terreno prelevati nell'area industriale oggetto di studio. Tuttavia, la distribuzione spaziale risulta coerente con le fonti di inquinamento presenti, ed evidenzia le concentrazioni più elevate vicino agli stabilimenti industriali in relazione alla loro attività produttiva oltre alla contaminazione di lungo periodo dovuta alla presenza di aziende dismesse e abbandonate. La mobilità degli elementi pesanti è infatti un problema che va considerato per le ripercussioni talora dannose che si possono avere nell'ambiente in quanto la migrazione dei metalli pesanti nel comparto suolo può portare a situazioni abbastanza pericolose per l'ambiente circostante.

Ringraziamenti. Questo studio è stato finanziato dalla Regione Basilicata nell'ambito del progetto "Caratterizzazione Geochimica dei Siti Inquinati di Interesse Nazionale di Tito e della Val Basento finalizzata agli interventi di messa in Sicurezza e di Bonifica".

Bibliografia

- Aboal J.R., Real C., Fernández J.A., Carballeira A. (2006) *Mapping the results of extensive surveys: The case of atmospheric biomonitoring and terrestrial mosses*. Sci. Total Environ. 356, 256-274.
- APAT-ISS (2006) *Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale*. Roma, Italy. www.apat.gov.it/site/_files/Suolo_Territorio/TEC_valori_di_fondo.pdf
- Bailey T.C. (1994) *A review of statistical spatial analysis in geographical information systems*. In *Spatial analysis and GIS*. Fotheringham S., Rogerson P. (Eds). Taylor & Francis, London
- Bivand R.S., Pebesma E.J., Gómez-Rubio V. (2008) *Applied spatial data analysis with R*. Springer-Verlag, Heidelberg
- Bocchi S., Castrignanò A., Fornaro F., Maggiore T. (2000) *Application of factorial kriging for mapping soil variation at field scale*. European Journal of Agronomy. 13 (4), 295-308.
- Burrough P.A. (2001) *GIS and Geostatistics: Essential partners for spatial analysis*. Environmental and Ecological Statistics. 8 (4), 361-377.
- Capri E., Trevisan M. (2002) *I metalli pesanti di origine agricola nei suoli e nelle acque sotterranee*. Collana "Quaderni di tecniche di protezione ambientale", sezione "Protezione delle acque sotterranee". Pitagora Editrice, Bologna.
- Castrignanò A., Maiorana M., Fornaro F., Lopez N. (2002) *3D spatial variability of soil strength and its change over time in a durum wheat field in Southern Italy*. Soil & Tillage Research. 65 (1), 95-108.
- Castrignanò A., Stelluti M. (2003) *Analisi delle caratteristiche fisico-chimiche dei suoli*. In *Caratterizzazione agroecologica del territorio garganico*. Flagella Z., Tarantino E. (Eds). Claudio Grenzi Editore, Foggia, Italy.
- Chiles J.P., Delfiner P. (1999) *Geostatistics modeling spatial uncertainty*. John Wiley & Sons, Chichester, England.
- Cicchella D., Albanese S. (2004) *Cartografia geochimica con l'uso di sistemi informativi geografici (GIS)*. In "Geochimica ambientale. Lima A., De Vivo B., Siegel F.R. (Eds), Liguori Editore, Napoli, Italy.
- D.Lgs. 152/2006 (Decreto Legislativo 3/4/2006, n° 152) *Norme in materia ambientale*. Gazzetta Ufficiale Repubblica Italiana n. 88 del 14/04/2006 (S.O. n. 96).
- D.M. 471/99 (Decreto Ministeriale 25/10/1999, n° 471) *Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino ambientale dei siti inquinati, ai sensi dell'articolo 17 del decreto legislativo 5/02/1997, n. 22, e successive modificazioni e integrazioni*. Gazzetta Ufficiale Repubblica Italiana n. 293 del 15/12/1999 (S.O. n. 218).

- El Sebai T., Lagacherie B., Soulas G., Martin-Laurent F. (2007) *Spatial variability of isoproturon mineralizing activity within an agricultural field: Geostatistical analysis of a simple physicochemical and microbiological soil parameters*. Environ. Pollut. 145, 680-690.
- EPA (Environmental Protection Agency) QA/G-9S (2006) *Data quality assessment: Statistical methods for practitioners*. Office of Environmental Information, Washington, DC 20460, USA.
- Gupta S.K., Vollmer M.K., Krebs R. (1996) *The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management*. Sci. Total Environ. 178, 11-20.
- Haining R. (2003) *Spatial Data Analysis: Theory and Practice*. Cambridge University Press.
- Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., Wenzel W.W., Stinger G.J. (2004) *Determination of Trace Elements Bound to Soils and Sediment Fractions*. Pure Appl. Chem. 76, 415-422.
- Iacus S., Masarotto G. (2003) *Laboratorio di statistica con R*. McGraw-Hill, Milano, Italy.
- Ihaka R., Gentleman R. (1996) *R: A language for data analysis and graphics*. Journal of computational and Graphical Statistics. 5(3), 299-314.
- Journel A.G., Huijbregts Ch.J. (1978) *Mining geostatistics*. Academic Press, London.
- Leita L., Petruzzelli G. (2000) *Metalli pesanti*. In *Metodi di Analisi Chimica del Suolo. Cap XI. Collana di metodi analitici per l'agricoltura* Violante P. (Ed). Franco Angeli Editore, Milano, Italy.
- Liang Y., Wong M.H. (2003) *Spatial and temporal organic and heavy metal pollution at Mai Po Marshes Nature Reserve, Hong Kong*. Chemosphere. 52, 1647-1658.
- Lima A., De Vivo B., Siegel F.R. (2004) *Geochimica ambientale*. Liguori Editore, Napoli, Italy.
- Link D.L., Kingstron H.M. (2000) *Use of microwave assisted evaporation for the complete recovery of volatile species of inorganic trace analytes*. Anal. Chem. 72 (13), 2908-2913.
- Liu X., Wu J., Xu J. (2006) *Characterizing the risk assessment of heavy metals and sampling uncertainty analysis in paddy field by geostatistics and GIS*. Environ. Pollut. 141, 257-264.
- Lloyd C.D., Lloyd L.D. (2006) *Local Models for Spatial Analysis*. CRC Press.
- Madeo S., Penati M. (2005) *Ricostruzione di campi di concentrazione di inquinanti sulla regione Lombardia mediante interpolatori geostatistici*. Tesi di laurea, Politecnico di Milano. <http://www.mate.polimi.it/biblioteca/tesiview.php?id=11&L=i>
- Matheron G. (1965) *Les variables regionalisees et leur estimation: une application de la théorie des fonctions aléatoires aux sciences de la nature*. Masson, Paris.
- R Development Core Team (2006) *R: A language and environment for statistical computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL <http://www.R-project.org>.
- Reimann C., Filzmoser P., Garrett R., Dutter R. (2008) *Statistical Data Analysis Explained: Applied Environmental Statistics with R*. John Wiley & Sons, Chichester, England
- Ribeiro P.J. Jr., Brown P.E. (2001a) *Some words on the R project*. The ISBA Bulletin. 8(1), 12-16.
- Ribeiro P.J. Jr., Diggle P.J. (2001b) *geoR: A package for geostatistical analysis*. R-NEWS, Vol 1, No 2, 15-18. ISSN 1609-3631.
- Rodríguez J.A., Nanos N., Grau J.M., Gil L., López-Arias M. (2008) *Multiscale analysis of heavy metal contents in Spanish agricultural topsoils*. Chemosphere. 70, 1085-1096.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Misson M. (1979) *Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals*. Anal. Chem. 51 (7), 844-850.
- Wu C., Wu J., Luo Y., Zhang H., Teng Y. (2008) *Statistical and geostatistical characterization of heavy metal concentrations in a contaminated area taking account soil map units*. Geoderma. 144, 171-179.