

ALLEGATO III

Rame	µg/l	< 5	1000
Zinco	µg/l	71	3000

Con riferimento alla campagna di monitoraggio autunnale (prelievo del 7/10/2013) attuata da ARPA, i valori preliminari di Cromo Totale e Cromo esavalente al pozzo sono risultati rispettivamente pari a 5,2 µg/l e < 2 µg/l.

In generale, nel 2013 si evidenziano valori di Cromo Totale e Cromo esavalente in linea con le concentrazioni di ottobre 2012 e più basse di quelle misurate nel 2011.

2. Livelli di guardia delle acque sotterranee

Nella relazione "PROPOSTA DI REVISIONE LIVELLI DI GUARDIA. MATRICE ACQUE SOTTERRANEE", posta nel 2011 all'attenzione del tavolo tecnico istituito dalla Provincia di Asti per la discarica di Cerro Tanaro, ARPA aveva elaborato i livelli di guardia previsti da D.Lgs. 36/2003 e s.m. e i. per i piezometri Pz3, Pz4, Pz5 e Pz7, quale aggiornamento e revisione dei valori precedentemente assunti al momento del rilascio dell'Autorizzazione Integrata Ambientale nel 2005. Al tempo era stato deciso di non stabilire analoghi livelli di guardia per i piezometri:

- Pz2, in quanto posto a monte dell'impianto di discarica;
- Pz1bis di recente realizzazione, per il quale era disponibile un numero di riscontri analitici insufficiente per elaborazioni di statistica inferenziale;
- Pz6 che aveva evidenziato, soprattutto nel 2010, un innalzamento dei valori di salinità, Cloruri, Calcio e Magnesio: per verificare l'andamento della salinità, si era ritenuto necessario un ulteriore periodo di osservazione pari a un anno di monitoraggio;
- Pz8 che, stante la variazione in diminuzione della salinità di cui non erano state chiaramente identificate le cause, non è stato più ritenuto significativo sia per il monitoraggio della qualità della falda sia per la verifica del livello piezometrico: del piezometro Arpa aveva proposto la sostituzione in occasione della realizzazione della nuova vasca B.

Nel seguito sarà riconsiderata la situazione dei piezometri di cui sopra ad eccezione di Pz2 e più in generale l'applicazione dei livelli di guardia già stabiliti.

Le elaborazioni delle soglie limite superiori hanno seguito lo schema già applicato nel 2011 per Pz3, Pz4, Pz5 e Pz7, utilizzando il software ProUCL 4.00.

Pz1bis

Per l'elaborazione sono stati considerati i risultati delle campagne trimestrali, effettuate tra ottobre 2010 e ottobre 2013 (13 campagne).

È stato valutato tramite time plot l'andamento nel tempo dei valori di Conducibilità elettrica, Cloruri e Solfati; successivamente sono state evidenziati, mediante la costruzione di box plot, i cosiddetti outliers (valori estremi) e le anomalie statistiche. I "candidati" così evidenziati sono stati successivamente valutati in riferimento al complesso dei dati analitici. È stato quindi eliminato un unico dato di Solfati, già evidenziato come anomalia statistica dal test.

Sono state quindi identificate le distribuzioni di riferimento delle tre popolazioni a partire dai set rappresentativi e stimati i valori soglia superiore unilaterali (UTL) con percentuale di copertura del 99%; i valori dell'UTL-99% sono utilizzati per la costruzione dei livelli di guardia.

I risultati delle osservazioni e delle elaborazioni sono riportati nella tabella seguente, analoga a quelle presentate nel 2011.

Rispetto alle soglie proposte è necessario osservare:

- le stime dell'UTL-99% sono state realizzate sulla base di set costituiti da 12 e 13 dati in funzione dei diversi parametri, quindi in numero sufficiente dal punto di vista statistico (numero

minimo di riscontri richiesto pari a 8-10 dati); con l'andare del tempo, in assenza di impatto della matrice, un maggior numero di misure permetterà certamente una più elevata precisione nell'individuare la distribuzione statistica di riferimento e conseguentemente nella definizione dei livelli di guardia;

- il parametro Solfati in aumento nel primo trimestre 2013, risulta tornato a un valore confrontabile a quelli antecedenti nell'ultima campagna di ottobre;
- in ogni caso la stima dell'UTL-99% del parametro Solfati (319 mg/l) risulta superiore al valore di Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC) del Titolo V, Parte IV del D.Lgs. 152/2006 e s.m. e i.; stante anche l'andamento dei dati sino ad ora registrati, maggiormente distribuiti su valori inferiori, si porrà il valore di riferimento per l'applicazione dei livelli di guardia, pari alla suddetta CSC (250 mg/l), comunque superiore all'UTL-95% (229 mg/l), stimato sulla base del set rappresentativo, ipotizzata la distribuzione normale.

Arpa Piemonte

Codice Fiscale – Partita IVA 07176380017

Dipartimento provinciale di Asti

SS Vigilanza

Piazza Alfieri, 33 – 14100 Asti – Tel. 0141390011 – fax 0141390031 – E-mail: dir.asti@arpa.piemonte.it

PEC: dir.asti@pec.arpa.piemonte.it

Tabella 2 – elaborazioni statistiche Pz1bis

conducibilità a 20° C		sal rappresentativo		
comportamento nel tempo	verifica dati estremi (outliers) anomalia	distribuzione di riferimento	statistica di base	Calcolo valore soglia superiore
range di variabilità costante	tramite box-plot nessuna anomalia o outlier evidenziati; nessun dato eliminato	normale	n. osservazioni	13
			minimo	700
			massimo	1013
			media	890
			mediana	885
			varianza	8404
			SD	91,60
			CV	0,103
			skowness	-0,591
			99% UTL (99% Coverage) - distribuzione normale 1300	
cloruri		sal rappresentativo		
comportamento nel tempo	verifica anomalia	distribuzione di riferimento	statistica di base	Calcolo valore soglia superiore
range di variabilità costante	tramite box-plot nessuna anomalia o outlier evidenziati; nessun dato eliminato	normale	n. osservazioni	13
			minimo	13
			massimo	57
			media	38
			mediana	41
			varianza	163
			SD	12,77
			CV	0,337
			skowness	-0,414
			99% UTL (99% Coverage) - distribuzione normale 95	

solfati		statistica di base		Calcolo valore soglia superiore	
comportamento nel tempo	verifica anomalia	distribuzione di riferimento		statistica di base	
valori in aumento nel primo semestre del 2013, poi normalizzati	tramite box-plot	normale		n. osservazioni	12
	evidenziati 3 outliers (20, 39 e 200) e 1 anomalia (335); eliminato 1 dato anomalo			minimo	20
				massimo	200
				media	100
				mediana	98
				varianza	2229
				SD	47.21
				CV	0.471
				skowness	0.477
				99% LTL (99% Coverage) - distribuzione normale	
				319(*)	

(*) valore sostituito con la CSC del D.Lgs. 152/2006 e s.m. e i. di 250 mg/L

Grafico 1 – andamento conducibilità Pz1bis

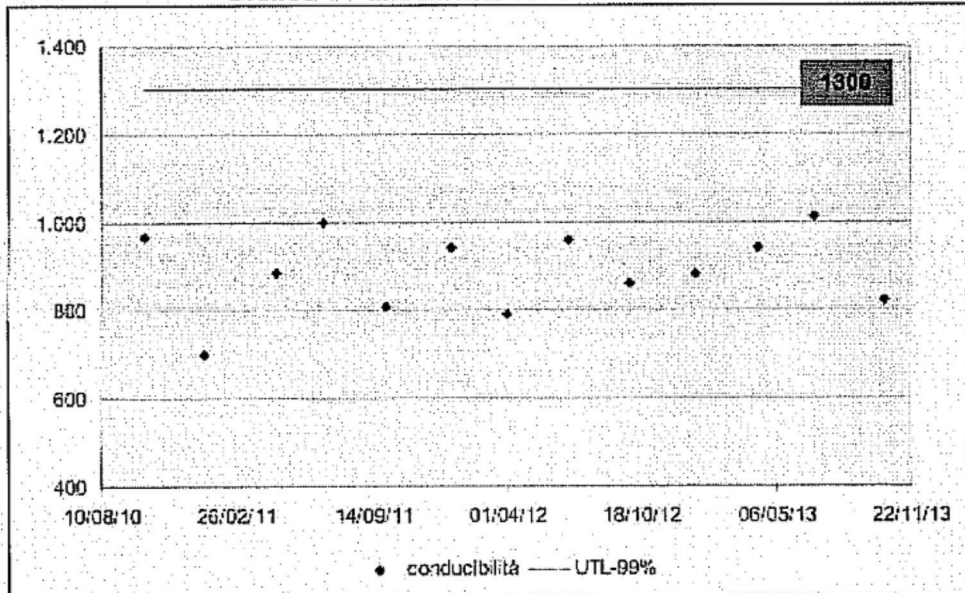
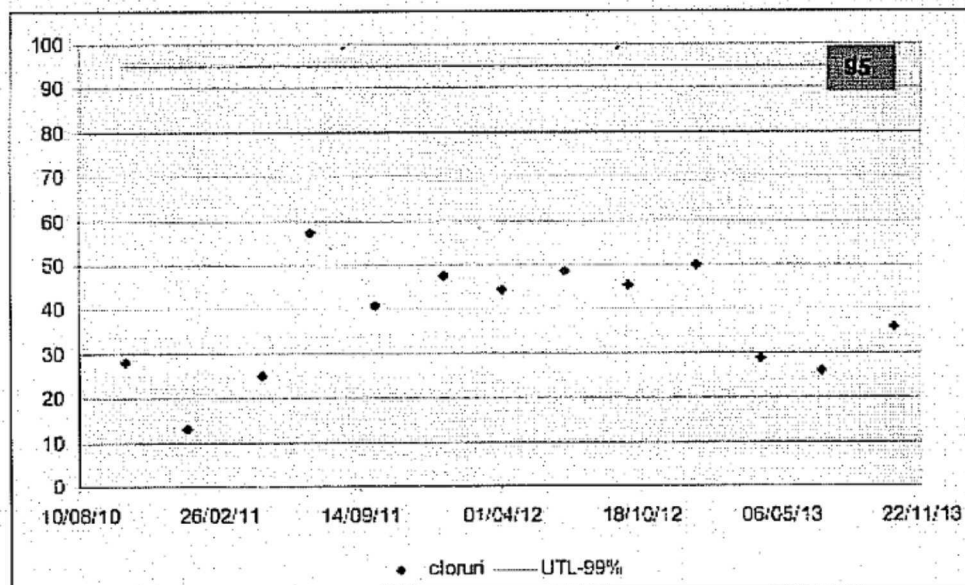


Grafico 2 – andamento Cloruri Pz1bis



Arpa Piemonte

Codice Fiscale – Partita IVA 07176380017

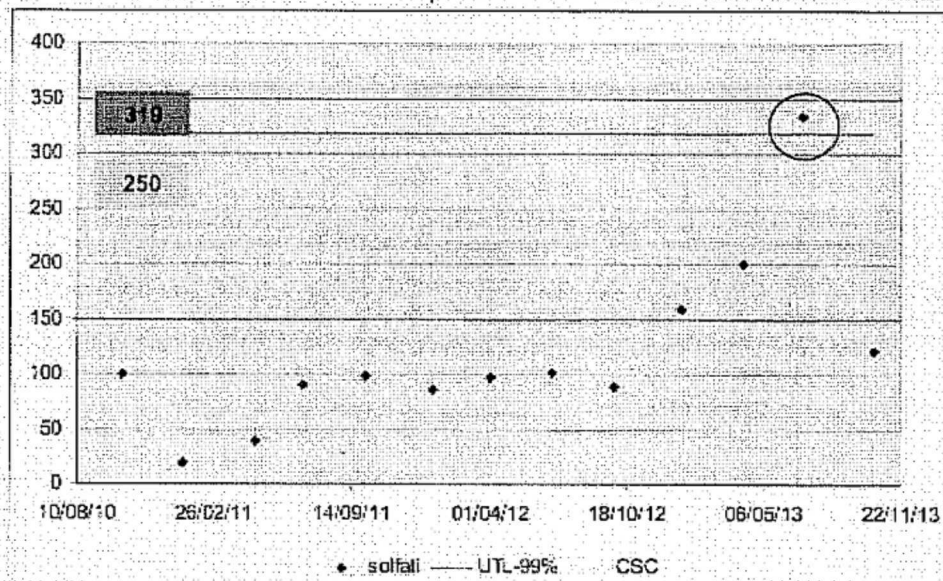
Dipartimento provinciale di Asti

SS Vigilanza

Piazza Alfieri, 33 – 14100-Asti – Tel. 0141390011 – fax 0141390031 – E-mail: dp.asti@arpa.piemonte.it

PEC: dp.asti@pec.arpa.piemonte.it

Grafico 3 – andamento Solfati Pz1bis (cerchiato in rosso il valore anomalo eliminato)



Pz6

Per Pz6 sono stati considerati i dati delle 40 campagne trimestrali effettuate tra gennaio 2004 e ottobre 2013.

Dai time plot si osserva che i dati in aumento evidenziati nel 2010-2011 (in particolare era stata verificata la significatività del trend della conducibilità tramite il metodo della regressione lineare) risultano tornati ai valori ante 2009 con una tendenza all'ulteriore diminuzione.

Mediante box plot sono stati evidenziati outliers per Cloruri e Solfati, giudicati anomali nel contesto delle serie temporali e, in due casi, a seguito della verifica dei bilanci anioni-cationi (errore > 5%). I valori estremi sono stati quindi eliminati. I risultati delle elaborazioni sono riportati in tabella 3, mentre nei grafici sono illustrati gli andamenti dei tre parametri.

Per quanto concerne i Solfati, non è stata riconosciuta da ProUCL alcuna distribuzione di riferimento. La stima dell'UTL-99% è stata quindi condotta tramite metodi non parametrici.

Generalmente l' "UTL" non parametrico è sensibile alla presenza di outliers, conseguentemente le elaborazioni sono state condotte sia sul set originario che sul set rappresentativo, epurato dei tre valori estremi evidenziati e giudicati anomali.

In assenza di distribuzioni di riferimento riconosciute, ProUCL 4.00 propone un valore di UTL non parametrico "congruente" con il livello di copertura richiesto (99%) e riferito a una distribuzione binomiale. Unitamente a tale opzione, il software implementa due metodi BOOTSTRAP per la stima dei grandi percentili:

- Percentile bootstrap,
- Bias-corrected accelerated (BCA) bootstrap.

I metodi BOOTSTRAP sono tecniche non parametriche, che possono essere applicate a qualsiasi set di dati, purché di dimensione sufficiente (per $n > 15$).

In generale, la statistica inferenziale si propone di stimare un indicatore incognito di una popolazione statistica; per fare questo si considera un campione statistico di ampiezza n estratto dalla popolazione oggetto di indagine e con tale set di dati si effettua la stima dell'indicatore di interesse. Tale campione, detto campione originale, rappresenta la popolazione. Dal

campione/popolazione originale i metodi BOOTSTRAP operano n estrazioni con ripetizione (l'elemento estratto non viene messo da parte e quindi può venire estratto più volte). In tal modo si ottiene un nuovo campione di dimensione n, diverso, ma coerente con quello originale. Calcolando per tutti i nuovi campioni l'indicatore di interesse (media, mediana, percentili...) si può ottenere la distribuzione BOOTSTRAP dell'indicatore stesso, nonché informazioni sulla sua variabilità (σ_{media} , $\sigma_{\text{percentile-b}}$...). Le stime BOOTSTRAP variano pertanto ad ogni esecuzione dell'algoritmo di calcolo, in quanto i campioni derivati sono generati dinamicamente (le stime "classiche" sono invece statiche). La precisione di stima aumenta in funzione del numero di ricampionamenti (ProUCL ne propone di default 2000) e la principale causa di variazione delle stime BOOTSTRAP è legata al campione originale e solo secondariamente alle fluttuazioni dei campioni BOOTSTRAP. Nello specifico, il Percentile BOOTSTRAP UTL95% o 99% stima il 95° o 99° percentile, considerando come intervallo di stima quello unilaterale [- ; 95°/99° pbootstrap-distribution] che spesso coincide con il valore massimo del set di dati originale, il BCA BOOTSTRAP UTL95% o 99% è una modifica del BOOTSTRAP percentile, che tiene conto del bias e dell'asimmetria della distribuzione BOOTSTRAP; il BCA BOOTSTRAP non è affidabile se impiegato con set di piccola dimensione, in quanto la valutazione del bias risulta imprecisa.

Nel caso in specie i risultati ottenuti riferiti al set epurato delle anomalie sono:

	Solfati "originale"	Solfati senza "anomalie"
99% UTL with 99% Coverage	108	108
99% Percentile Bootstrap UTL with 99% Coverage	108	108
99% BCA Bootstrap UTL with 99% Coverage	108	108

Nel prospetto, per confronto, sono riportate anche le elaborazioni effettuate a partire dal set di valori originali. I risultati ottenuti coincidono tra loro e con il valore massimo. La coincidenza dei valori riferiti al set originario e a quello privato delle anomalie è da giustificarsi con il fatto che i dati eliminati costituiscono outliers inferiori e quindi meno influenti sui grandi percentili.

Rispetto alla coincidenza degli UTL non parametrici con il massimo dei set di dati, un ulteriore modo per procedere a una stima non parametrica di una limitazione superiore è proprio quello di far coincidere la limitazione superiore con il valore massimo campionario il cui l'effettivo livello di copertura può essere valutato in funzione del numero di dati con la formula di Guttman che nel 1970 dimostrò che il livello di copertura segue una distribuzione statistica beta:

$$I_r(n-m+1, m) = \int_0^r \frac{\Gamma(n+1)}{\Gamma(n-m+1)\Gamma(m)} u^{n-m} (1-u)^{m-1} du$$

Sulla base della tabulazione effettuata da EPA per $n \leq 100$ (cfr. EPA 530/R-09-007 - Appendix D, Table 17-4), un set costituito da 37-40 dati, come nel caso in questione, permette una percentuale di copertura reale della popolazione circa pari al 92-93% ossia il valore massimo del campione stima il 92°-93° percentile della popolazione. In base alle valutazioni poste, si assume come valore di riferimento il valore di 108 mg/l per i Solfati. Volendo avvicinarsi alla copertura richiesta è possibile applicare una correzione proporzionale al fattore di copertura desiderato (99%), ottenendo il valore di 116 µg/L da applicare per i livelli di guardia.

Tabella 3 – elaborazioni statistiche Pz6

conducibilità a 20° C		set rappresentativo			
comportamento nel tempo	verifica dati estremi (outliers) anomalia	distribuzione di riferimento	statistica di base	Livello di guardia "old"	Calcolo valore soglia superiore
valori più elevati tra gennaio 2010 e aprile 2011 con riduzione nell'ultimo periodo da verificarsi nelle prossime campagne	tramite box-plot nessuna anomalia o outlier evidenziati; nessun dato eliminato	normale	n. osservazioni	849	99% UTL (99% Coverage) - distribuzione normale
			minimo		
			massimo		
			media		
			mediana		
			varianza		
			SD		
			CV		
			skowness		
cloruri		set rappresentativo			
comportamento nel tempo	verifica anomalie	distribuzione di riferimento	statistica di base	Livello di guardia "old"	Calcolo valore soglia superiore
segno l'andamento della conducibilità, ma in modo meno accentuato (parametro conservativo)	tramite box-plot evidenziato un solo outlier (96), considerato un'anomalia; eliminato un dato	normale	n. osservazioni	46	99% UTL (99% Coverage) - distribuzione normale
			minimo		
			massimo		
			media		
			mediana		
			varianza		
			SD		
			CV		
			skewness		

solfati		sul rappresentativo						
comportamento nel tempo	verifica anomale	distribuzione di riferimento	statistica di base				Livello di guardia "old"	Calcolo valore soglia superiore
segue l'andamento della conducibilità, ma in modo meno accentuato (parametro conservativo)	tramite box-plot	evidenziati 3 outliers (25, 31 e 38), giudicate anomale; 3 dati eliminati	n. osservazioni	37	nessuna riconosciuta	89	99% UTL (99% Coverage)	(108) 116
			minimo	71				
			massimo	108				
			media	87				
			mediana	84				
			varianza	129,2				
			SD	11,37				
			CV	0,131				
			skewness	0,249				

Grafico 4 – andamento conducibilità Pz6

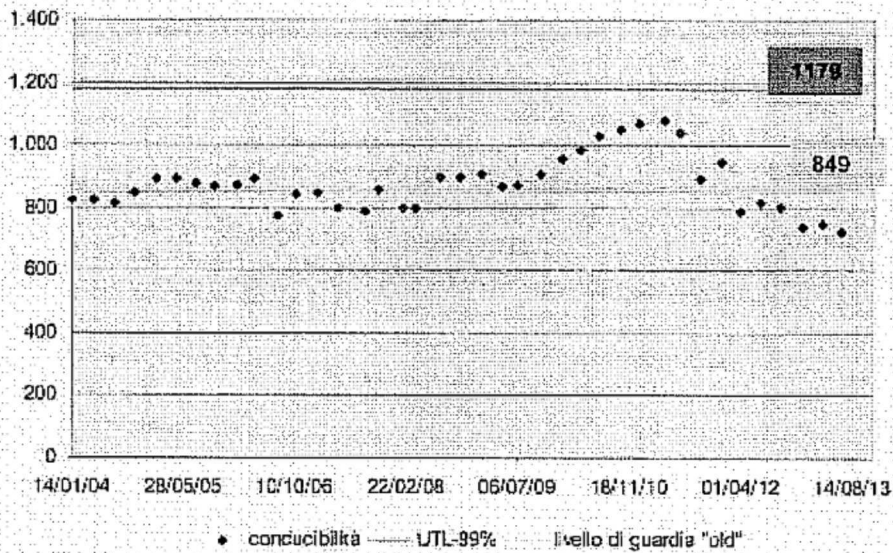
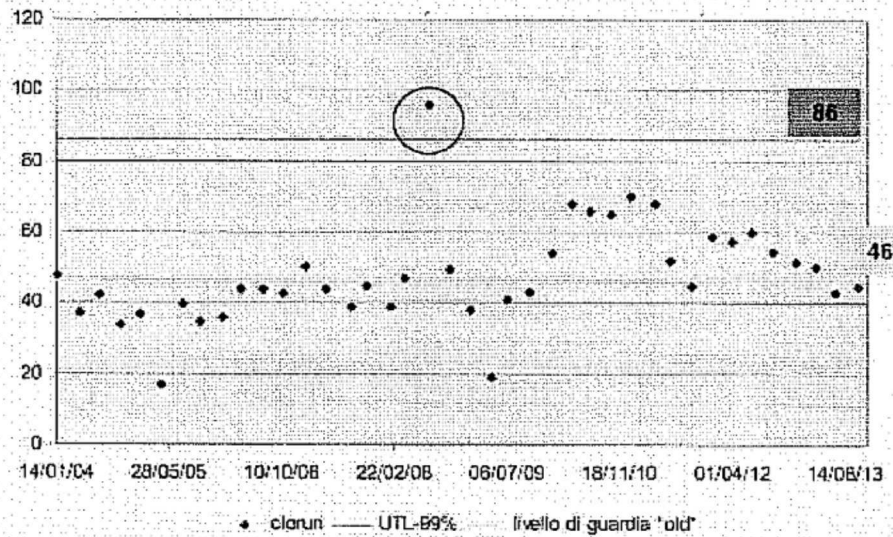


Grafico 5 – andamento Cloruri Pz6 (cerchiato in rosso il valore anomalo eliminato)



Arpa Piemonte

Cod.ice Fiscale – Partita IVA 07176380017

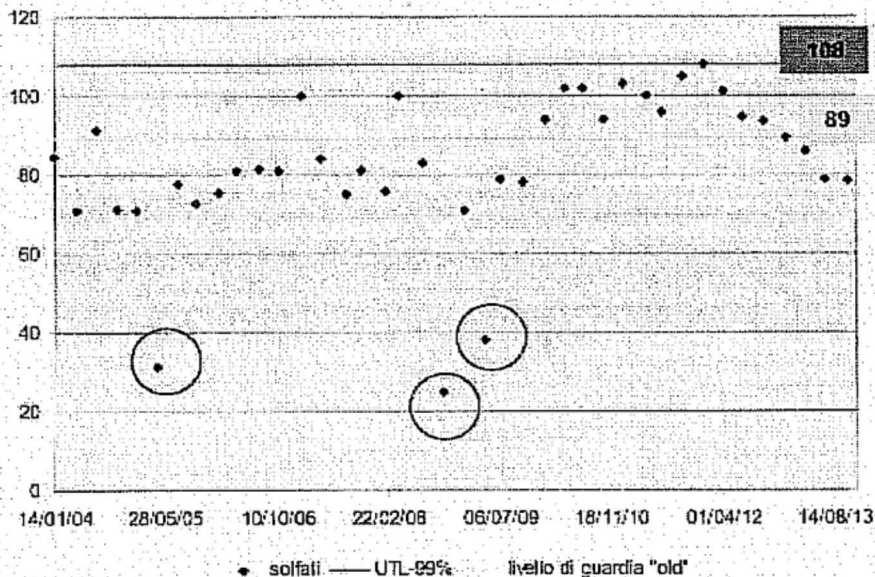
Dipartimento provinciale di Asti

SS Vigilanza

Piazza Alfieri, 33 – 14100 Asti – Tel. 0141390011 – fax 0141390031 – E-mail: dip.asti@arpa.piemonte.it

PEC: ci@astig@arpa.piemonte.it

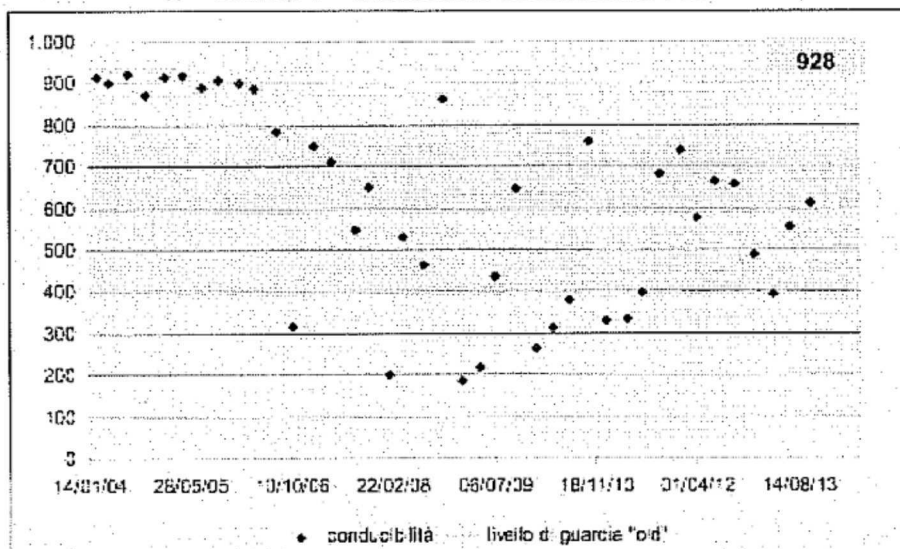
Grafico 6 – andamento Solfati Pz6 (cerchiati in rosso i valori anomali eliminati)



Pz8

Per quanto concerne il piezometro Pz8, gli andamenti della salinità, di Cloruri e Solfati paiono progressivamente tornare a valori paragonabili a quelli antecedenti al fenomeno di riduzione rilevato con maggior evidenza nel corso del 2010 senza palesi giustificazioni. Al momento si ritiene opportuno tenere sotto osservazione l'andamento qualitativo delle acque di Pz8.

Grafico 7 – andamento conducibilità Pz8



Arpa Piemonte

Codice Fiscale – Partita IVA 07176380017

Dipartimento provinciale di Asti

SS Vigilanza

Piazza Alfieri, 33 – 14100 Asti – Tel. 0141390011 – fax 0141390031 - E-mail: dip.asti@arpa.piemonte.it

PEC: dip.asti@pec.arpa.piemonte.it

Grafico 8 – andamento Cloruri Pz8

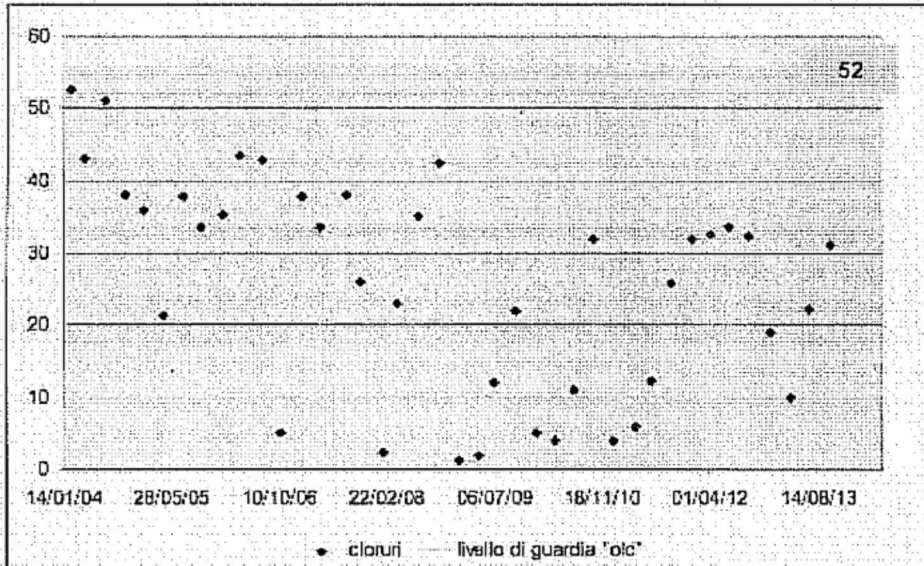
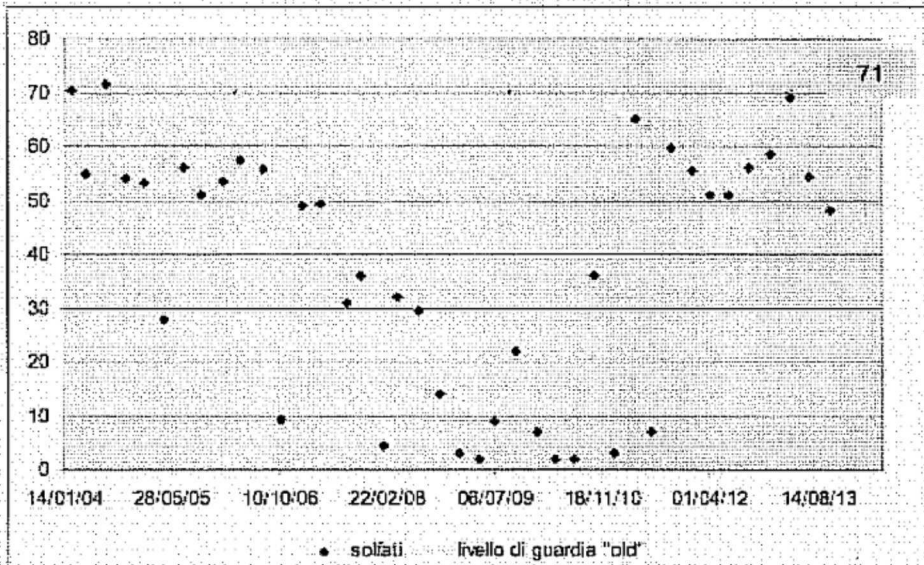


Grafico 9 – andamento Solfati Pz8



Pz3, Pz4, Pz5 e Pz7

Per quanto concerne i restanti piezometri, si confermano i valori dei livelli di guardia stabiliti nel 2011. In generale, si assiste ad una riduzione della salinità registrata in tutti i piezometri in questione, si seguiranno gli andamenti nel tempo.