



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

*Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali
Settore Siti Contaminati*

* * *

**Protocollo per la Definizione dei Valori di Fondo per
le Sostanze Inorganiche nelle Acque Sotterranee**

* * *

Aprile 2009

Elaborato da:

E. Bartolucci ⁽¹⁾, M. Bussettini ⁽²⁾, N. Calace⁽¹⁾, L. D'Aprile⁽¹⁾, M. Fratini⁽³⁾, M. Guerra⁽¹⁾, L. Marangio⁽¹⁾, G. Pirani⁽¹⁾, A. Vecchio⁽¹⁾

(1) ISPRA - Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali – Settore Siti Contaminati

(2) ISPRA - Dipartimento Acque – Servizio Monitoraggio ed idrologia acque interne- Settore Idrologia

(3) ISPRA - Dipartimento difesa del suolo – Servizio Istruttorie, Piani di Bacino, Raccolta Dati

Condiviso da:

ARPA Toscana: L. Balocchi, E. Baldini, S. Cavalieri, L. Gori, S. Menichetti

ISS: L. Musmeci

–

INDICE

Acronimi	4
1 PREMESSA E OBIETTIVI DEL PROTOCOLLO	5
2 Inquadramento Normativo	5
2.1 <i>Normativa Europea</i>	5
2.2 <i>Normativa Nazionale</i>	6
2.2.1 Acque.....	6
2.2.2 Bonifiche e Danno Ambientale.....	6
3 Documenti di riferimento	8
3.1 <i>Progetto Bridge</i>	8
3.2 <i>Risultati di altri studi condotti in Europa</i>	9
4 PROCEDURA PER LA DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO	10
4.1 <i>Definizione del Modello concettuale</i>	11
4.1.1 Raccolta dati	11
4.1.2 Ricostruzione dell'assetto geologico e idrogeologico.....	11
4.1.3 Valutazione delle pressioni antropiche	12
4.2 <i>Organizzazione della banca dati</i>	13
4.2.1 Completezza del set di dati	13
4.2.2 Revisione e selezione dei dati raccolti	13
4.2.3 Pianificazione indagini ex novo.....	15
4.3 <i>Analisi dei dati</i>	15
4.3.1 Numerosità campionaria	15
4.3.2 Trattamento dei non detect.....	16
4.3.3 Individuazione e trattamento degli outliers.....	16
4.3.4 Definizione della distribuzione dei dati	16
4.4 <i>Determinazione del valore del fondo</i>	16
4.5 <i>Confronto tra le popolazioni dei dati del fondo e di un'area di interesse</i>	17
5 BIBLIOGRAFIA	17

APPENDICI:

A - ANALISI STATISTICA DEI DATI

ACRONIMI

DQA	Direttiva Quadro Acque
DAS	Direttiva Acque Sotterranee
MATTM	Ministero dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare
VF	Valore di fondo (Background level)
VFN	Valore di fondo naturale (Natural background level)
VS	Valore soglia (Threshold value)

1 PREMESSA E OBIETTIVI DEL PROTOCOLLO

Il presente protocollo è stato elaborato da ISPRA per rispondere alla richiesta pervenuta dalla Direzione Qualità della Vita del MATTM con nota Prot. 10549/QdV/DI del 7 Maggio 2008, acquisita al Prot. APAT 16754 del 13 Maggio 2008. In tale nota il MATTM ha richiesto al Servizio Interdipartimentale per le Emergenze Ambientali dell'ex APAT (ora ISPRA), l'elaborazione di una metodologia per la determinazione del fondo naturale nelle acque di falda nei Siti di Interesse Nazionale di Massa Carrara e Livorno con particolare riferimento ai seguenti parametri:

- per il SIN di Massa: Mn
- per il SIN di Livorno: Fe, Mn, Solfati e Cloruri.

Il documento, ancorché predisposto sulla base di una richiesta specifica, trova una sua generale applicazione alla determinazione del valore di fondo di composti inorganici con particolare riferimento ai metalli e metalloidi

Occorre premettere che, in considerazione delle problematiche ambientali relative ai Siti di Interesse Nazionale, caratterizzati da un elevato impatto antropico sulle matrici ambientali, non è possibile determinare veri e propri valori di "fondo naturale", ovvero dovuti esclusivamente a processi naturali che caratterizzano il corpo idrico sotterraneo, non essendo distinguibili gli apporti di inquinanti connessi alle attività antropiche da quelli connessi ai processi naturali stessi.

Pertanto nel presente protocollo si intende per Valore di Fondo (*background level*), VF, "la concentrazione di una sostanza o il valore di un indicatore in un corpo idrico sotterraneo corrispondente all'assenza di alterazioni antropogeniche, o alla presenza di alterazioni estremamente limitate, rispetto a condizioni inalterate", così come indicato all'Art 2.5 della Direttiva Acque Sotterranee 2006/118/CE (DAS) e nel testo del decreto nazionale di recepimento della medesima direttiva, attualmente in fase di emanazione.

I VF possono essere il risultato di vari fenomeni di origine geochimica, chimica e biologica che hanno luogo nella zona insatura e/o satura; anche la piovosità, eventuali interconnessioni tra acquiferi nonché lievi alterazioni antropogeniche possono influenzare tali valori. Pertanto ogni acquifero è caratterizzato da un chimismo unico che può presentare forti variazioni spaziali. E' possibile definire "range" di valori tipici di ciascun acquifero per ogni analita ricercato, dal quale ricavare un valore rappresentativo da utilizzare convenzionalmente nelle procedure di bonifica dei siti contaminati.

2 INQUADRAMENTO NORMATIVO

2.1 Normativa Europea

La Direttiva Quadro Acque 2000/60/CE (DQA) obbliga gli Stati Membri a pianificare, in un'ottica di integrazione multisetoriale, l'utilizzo sostenibile delle risorse idriche e del territorio alla scala di bacino, impedendone il deterioramento, al fine di raggiungere il buono stato ambientale per tutti i corpi idrici entro il 2015. In particolare, l'art. 17 della DQA sottolinea la necessità di misure specifiche per il raggiungimento del buono stato chimico dei corpi idrici sotterranei. Tali misure comprendono (art.17, comma 2) "*criteri per valutare il buono stato chimico delle acque sotterranee, secondo l'allegato II, punto 2.2 e dell'allegato V, punti 2.3.2 e 2.4.5*" e "*criteri per individuare tendenze significative e durature all'aumento e per la determinazione di punti di partenza da utilizzare per le inversioni di tendenza secondo l'allegato V, punto 2.4.4*". La Direttiva 2006/118/CE, avente come oggetto la tutela delle acque sotterranee dall'inquinamento, attua quanto richiesto dall'art.17 della DQA e stabilisce i criteri per la valutazione dello stato chimico e dei trend. In particolare, l'articolo 3 definisce lo stato chimico delle acque sotterranee sulla base del confronto delle concentrazioni misurate con dei valori di conformità, o valori soglia (*threshold*

values) VS. L'allegato II, parte A, fornisce indicazioni per la fissazione dei valori soglia da parte degli Stati Membri, sottolineando la necessità di considerare le *“caratteristiche idrogeologiche comprendenti informazioni sui livelli di fondo e sul bilancio idrico”*. Ulteriori indicazioni tecniche sono fornite dalle linee guida della Commissione Europea *“Guidance on Groundwater Status and Trend Assessment”* che, ancorché non cogenti, sono state approvate ufficialmente dai Direttori alle Acque di tutti gli Stati Membri e recepite nelle norme tecniche nazionali.

La rilevanza dell'analisi idrogeochimica era già presente all'art. 2.3 dell'allegato II alla DQA, ove è consentito agli Stati di Membri di *“utilizzare tipologie di caratterizzazione delle acque sotterranee all'atto di stabilire i livelli di fondo naturale per questi corpi idrici sotterranei”*.

2.2 Normativa Nazionale

2.2.1 Acque

La normativa nazionale vigente (D.Lgs. 152/06) e il decreto attuativo in fase di emanazione, in continuità con la precedente (D.Lgs. 152/99) ed in conformità con le direttive comunitarie 2000/60 e 2006/118, impone il raggiungimento, entro il 2015, del buono stato ambientale dei corpi idrici sotterranei, definito come il più scadente tra lo stato quantitativo e lo stato chimico.

La classificazione dello stato chimico si basa sul non superamento di valori soglia VS. Tali valori, fissati a livello nazionale su base ecotossicologica, possono essere rivisti a scala sito-specifica laddove il fondo naturale delle acque sotterranee assuma delle concentrazioni superiori ai VS. In tal caso i VF vengono assunti quali VS.

I VS costituiscono anche il riferimento per l'attivazione delle misure necessarie ad invertire i trend (Decreto di recepimento direttiva 2006/118/CE, allegato 6, parte B, all' art.5, comma1): *“Il punto di partenza per attuare misure atte a provocare l'inversione delle tendenze significative e durature all'aumento è stabilito quando la concentrazione di inquinanti raggiunge il 75 % dei valori parametrici degli standard di qualità o dei valori soglia delle acque sotterranee...”*

La determinazione dei VF assume pertanto una rilevanza prioritaria al fine di non classificare le acque di scarsa qualità come in cattivo stato (o di valutare improbabili punti di inversione dei trend) con conseguente attivazione di impossibili misure di ripristino.

Infine, occorre ricordare che già la precedente normativa (D. Lgs. 152/99) prevedeva un'apposita classe di stato, “0” o classe “naturale” per le acque caratterizzate da presenza naturale di sostanze con concentrazioni superiori ai VS fissati per quelle sostanze a livello nazionale.

2.2.2 Bonifiche e Danno Ambientale

La necessità di determinare valori di fondo per il suolo e le acque sotterranee ai quali riferire gli obiettivi degli interventi di bonifica e ripristino ambientale era stata stabilita già nel Decreto ministeriale 471 del 1999 (DM 471/99), laddove all'Articolo 4 (Obbligo di bonifica e ripristino ambientale), comma 2, si riportava:

Per ogni sostanza i valori di concentrazione da raggiungere con gli interventi di bonifica e ripristino ambientale sono tuttavia riferiti ai valori del fondo naturale nei casi in cui, applicando le procedure di cui all'Allegato 2, sia dimostrato che nell'intorno non influenzato dalla contaminazione del sito i valori di concentrazione del fondo naturale per la stessa sostanza risultano superiori a quelli indicati nell'Allegato 3

In particolare, per le acque sotterranee, il DM 471/99 proponeva l'adozione di obiettivi di bonifica e ripristino ambientale più restrittivi in caso di aree sensibili o situazioni di particolare vulnerabilità degli acquiferi, privilegiando la necessità di tutela della risorsa per l'uso potabile (Articolo 4, comma 3):

I valori di concentrazione da raggiungere con la bonifica, ed il ripristino ambientale possono essere più restrittivi di quelli previsti per la specifica destinazione d'uso qualora il corpo idrico

ricettore compreso, anche parzialmente, nel sito da bonificare sia classificato come area sensibile ai sensi della normativa sulla tutela delle acque dagli inquinamenti, ovvero ricorrano situazioni accertate di particolare vulnerabilità delle acque all'inquinamento ovvero sia necessario tutelare la qualità delle acque destinate ad uso potabile.

Anche il Decreto Legislativo n.152/06 "Norme in materia ambientale", pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96, all'art. 240, che con la Parte IV, Titolo V, sostituisce il DM 471/99, prevede l'utilizzo dei valori di fondo, laddove riporta, nella definizione di Concentrazione Soglia di Contaminazione (CSC), (Art. 240, comma 1, lettera b):

CSC: i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito specifica, come individuati nell'Allegato 5 alla parte quarta del presente decreto. Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati;

I valori di fondo, quindi, sono sostitutivi dei valori di riferimento per terreni e acque sotterranee, al di sopra dei quali è necessaria l'elaborazione dell'analisi di rischio sito-specifica.

In riferimento a quest'ultima occorre inoltre ricordare le modifiche apportate alla Parte IV, Titolo V del DLgs 152/06 dal Decreto Legislativo 16 gennaio 2008, n. 4 "Ulteriori disposizioni correttive ed integrative del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, recante norme in materia ambientale", pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 24 del 29 gennaio 2008 - Suppl. Ordinario n. 24.

L'Art. 43 del suddetto decreto riporta infatti:

...Il punto di conformità per le acque sotterranee rappresenta il punto a valle idrogeologico della sorgente al quale deve essere garantito il ripristino dello stato originale (ecologico, chimico e/o quantitativo) del corpo idrico sotterraneo, onde consentire tutti i suoi usi potenziali, secondo quanto previsto nella parte terza (in particolare articolo 76) e nella parte sesta del presente decreto (in particolare articolo 300). Pertanto in attuazione del principio generale di precauzione, il punto di conformità deve essere di norma fissato non oltre i confini del sito contaminato oggetto di bonifica e la relativa CSR per ciascun contaminante deve essere fissata equivalente alle CSC di cui all'Allegato 5 della parte quarta del presente decreto. Valori superiori possono essere ammissibili solo in caso di fondo naturale più elevato o di modifiche allo stato originario dovute all'inquinamento diffuso, ove accertati o validati dalla Autorità pubblica competente, o in caso di specifici minori obiettivi di qualità per il corpo idrico sotterraneo o per altri corpi idrici recettori, ove stabiliti e indicati dall'Autorità pubblica competente, comunque compatibilmente con l'assenza di rischio igienico-sanitario per eventuali altri recettori a valle....

Sulla base di quanto disposto dal DLgs 04/08, quindi, i valori di fondo stabiliti per le acque sotterranee validati dall'Autorità pubblica competente costituiscono gli obiettivi di bonifica sito-specifici da rispettare al punto di conformità.

Occorre inoltre ricordare quanto disposto dal DLgs 152/06 Parte VI, in merito al risarcimento del danno ambientale. L'art. 300 riporta infatti:

comma 1: *E' danno ambientale qualsiasi deterioramento significativo e misurabile, diretto o indiretto, di una risorsa naturale o dell'utilità assicurata da quest'ultima*

comma 2. *Ai sensi della direttiva 2004/35/CE costituisce danno ambientale il deterioramento, in confronto alle condizioni originarie, provocato:*

a)...

b) *alle acque interne, mediante azioni che incidano in modo significativamente negativo sullo stato ecologico, chimico e/o quantitativo oppure sul potenziale ecologico delle acque interessate, quali definiti nella direttiva 2000/60/CE, ad eccezione degli effetti negativi cui si applica l'articolo 4, paragrafo 7, di tale direttiva;*

c)

d)

e ancora , all'art. 302, comma 9:

Per "ripristino", anche "naturale", s'intende: nel caso delle acque, delle specie e degli habitat protetti, il ritorno delle risorse naturali o dei servizi danneggiati alle condizioni originarie;

La definizione di un danno alle acque sotterranee è quindi basata sull'accertamento delle condizioni originarie delle stesse che non può prescindere dalla definizione del valore di fondo.

Tabella I: Riferimenti Normativi e Modalità di Utilizzo dei Valori di Fondo

Riferimento Normativo	Modalità di Utilizzo dei Valori di Fondo
DM 471/99 (sostituito dal DLgs 152/06)	Valori di intervento al di sopra dei quali è necessaria la bonifica (sostitutivi valori tabellari Allegato 3)
D.Lgs 152/99	Definizione dei valori soglia VS superati i quali è necessario porre in atto misure di ripristino; definizione dello stato chimico "naturale" per il quale non sono previsti interventi di risanamento.
DLgs 152/06 (modificato dal DLgs 04/08)	<i>Parte III (Acque): decreto correttivo in fase di emanazione</i> valori di riferimento per la fissazione dei valori soglia, con i quali coincidono quando $VF > VS$. Al di sopra dei VS occorre attuare misure di ripristino. <i>Parte IV, Titolo V (Bonifiche):</i> valori di riferimento (screening, CSC) al di sopra dei quali è necessaria l'applicazione dell'analisi di rischio sito specifica <i>Parte VI (Danno Ambientale):</i> valori di riferimento per la determinazione delle condizioni originarie della risorsa
DLgs 04/08 (correttivo del DLgs 152/06)	Obiettivi di bonifica sito-specifici da rispettare al Punto di Conformità

3 DOCUMENTI DI RIFERIMENTO

3.1 Progetto Bridge

Il Progetto Europeo Background cRiteria for the IDentification of Groundwater thrEsholds – BRIDGE ha proposto una metodologia di derivazione dei VF che può essere schematizzata come segue:

- *determinazione della tipologia dell'acquifero* sulla base di una tipizzazione idrogeochimica degli acquiferi europei operata tenendo in considerazione la litologia, il grado di intrusione salina, parametri idrodinamici, condizioni redox, contenuto di sostanza organica, ossidi e solfuri minerali, nonché l'età geologica.
- *identificazione dell'approccio da utilizzare* sulla base della tipologia, dalla quantità e dalla affidabilità dei dati disponibili.

Nei casi in cui si ha un livello medio di conoscenza dei processi geochimici che interessano l'acquifero e sono disponibili dati relativi al monitoraggio delle acque sotterranee i VF possono essere:

- stimati sulla base dei risultati di elaborazioni statistiche (uso del 90° percentile dei valori elaborati statisticamente in altri Paesi per acquiferi della stessa tipologia);
- derivati sulla base di un approccio semplificato (pre-selezione). La pre-selezione è basata sull'esclusione dei campioni che contengono indicatori di contaminazione antropica (ad es: nitrati, potassio, ammoniaca) al di sopra di un certo valore.

Ulteriori limitazioni sull'uso dei dati da utilizzare per la determinazione dei VF sono costituite dall'incompletezza di informazioni circa i punti di campionamento (es. profondità rappresentativa del campione) oppure quando gli stessi afferiscono a situazioni geologiche/geochimiche specifiche (es. presenza di sorgenti idrotermali, intrusioni saline, ecc.).

I VF possono essere derivati dopo la esclusione dei campioni secondo i criteri sopra accennati, attraverso semplici metodi statistici. In particolare possono essere utilizzati i valori relativi al 90° percentile della distribuzione dei dati.

3.2 Risultati di altri studi condotti in Europa

Il Servizio Geologico Francese (BRGM) ha proposto un metodo finalizzato alla determinazione del fondo geochimico di un acquifero, in funzione del grado delle conoscenze acquisite in merito al sistema fisico in studio (Guide technique qualité naturelle des eaux souterraines: Méthode de caractérisation des états de référence des aquifères français, Laurence Chéry, BRGM édition, 2006). Lo schema proposto prevede quattro livelli di conoscenza:

1. informazioni di base “non geochimiche”:
 - carta dei complessi idrogeologici;
 - carte idrogeologiche;
 - log stratigrafici;
2. informazioni geochimiche di base:
 - analisi chimiche da punti di captazione;
3. informazioni geochimiche specifiche:
 - dati acquisiti a seguito di studi di dettaglio;
 - dati a scala locale;
4. informazioni geochimiche specifiche complementari:
 - elementi in tracce, analisi isotopiche da acquisire mediante indagini specifiche.

Ai quattro livelli di conoscenza sopra riportati corrispondono tre possibili approcci:

- Descrizione della facies geochimica teorica a partire dalle conoscenze geologiche di base. Si basa sullo studio della correlazione geologia-fondo geochimico in base al quale è possibile definire l'ordine di grandezza della concentrazione di un determinato elemento in funzione della tipologia litologica dell'acquifero.
- Analisi dei dati geochimici esistenti ed esclusione di quelli in cui sono presenti indicatori di contaminazione antropica. Questo approccio utilizza alcuni elementi chimici caratteristici di apporti antropici come i cloruri, i nitrati, ecc.
- Analisi dei dati geochimici esistenti e definizione di quelli rappresentativi del fondo geochimico naturale mediante distinzione tra componente naturale e componente antropica sulla base dei rapporti isotopici.

Tabella II: Schema BRGM

		APPROCCIO APPLICABILE			LIVELLO DI CONFIDENZA ATTESO		
		SEMPLICE	⇒	COMPLESSO	SCARSO	⇒	ELEVATO
Livello di conoscenza dell'acquifero		Descrizione della facies geochimica teorica	Analisi dei dati esistenti ed esclusione di quelli antropizzati	Ricostruzione del fondo geochimico mediante correzione dell'apporto antropico	qualitativo	semiquantitativo	quantitativo
SCARSA	Base non geochimica	×			×		
	Base geochimica	×	×		×	×	
ELEVATA	Geochimica specifica	×	×	×		×	×
	Geochimica specifica da acquisire		×	×		×	×

4 PROCEDURA PER LA DETERMINAZIONE DEI VALORI DI FONDO

Nella Figura seguente è schematizzata la procedura per la determinazione dei valori di fondo per le acque sotterranee. Nelle sezioni successive sono descritti, nel dettaglio, i singoli passaggi.

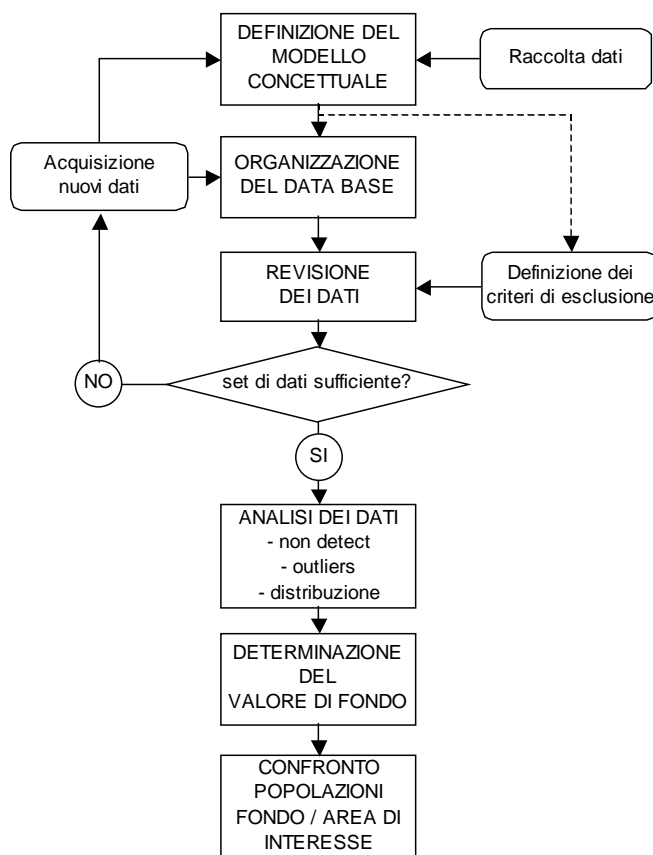


Figura 1. Schema della procedura per la determinazione dei valori di fondo

4.1 Definizione del Modello concettuale

In accordo a quanto riportato nell'*allegato 1 dello Schema di Decreto legislativo di recepimento della Direttiva 2006/118/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio, del 12 dicembre 2006, sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento*, il modello concettuale rappresenta il sistema delle acque sotterranee sulla base delle conoscenze delle caratteristiche naturali (tipo di acquifero, struttura tridimensionale, condizioni idrauliche ed al contorno) e delle pressioni e degli impatti.

La definizione del modello concettuale, ottenuta combinando le informazioni relative all'assetto geologico/idrogeologico e alla valutazione delle pressioni antropiche, fornisce gli elementi necessari all'identificazione dei punti di indagine (pozzi esistenti, pozzi di monitoraggio, ecc.) idonei per lo studio delle concentrazioni di fondo.

4.1.1 Raccolta dati

La prima fase della ricostruzione del modello concettuale, consiste nella raccolta delle informazioni disponibili riguardanti sia gli aspetti geologici/idrogeologici sia la presenza di potenziali fonti di contaminazione. Per questo scopo saranno analizzati anche gli studi e le ricerche condotte da Istituti pubblici, Università, soggetti privati che contengano informazioni sullo stato ambientale dell'area come, ad esempio:

- studi riguardanti l'assetto geologico-strutturale e le conoscenze idrogeologiche ed idrochimiche;
- indagini geologiche - geognostiche (carotaggi, prove penetrometriche, ecc.);
- censimento pozzi;
- dati idrogeologici (misure piezometriche, prove idrogeologiche in pozzo, analisi idrochimiche, ecc.);
- dati meteorologici;
- analisi chimiche dei suoli e delle falde;
- carte dell'uso del suolo;
- dati riguardanti le attività industriali.

Tutti i dati raccolti verranno inseriti ed organizzati in un data-base georeferenziato per le successive elaborazioni.

4.1.2 Ricostruzione dell'assetto geologico e idrogeologico

Ai fini della ricostruzione del modello geologico e idrogeologico del sito dovranno essere presi in considerazione i seguenti aspetti:

- ricostruzione dell'assetto stratigrafico, anche mediante sezioni geologiche interpretative;
- identificazione degli acquiferi;
- delimitazione spaziale degli acquiferi - spessore, profondità della superficie piezometrica, eventuali variazioni connesse alle maree;
- direzioni di deflusso delle acque sotterranee e gradiente idraulico;
- definizione dei parametri idrogeologici – trasmissività, permeabilità, ...;
- valutazione di eventuali flussi tra i differenti acquiferi;
- valutazione dello stato qualitativo delle acque sotterranee;
- presenza e caratteristiche di acque superficiali (fiumi, laghi...) e interazioni con l'acquifero.

La ricostruzione potrà essere presentata mediante relazioni ed elaborazioni grafiche, quali ad esempio:

- ubicazione punti d'acqua censiti;
- carta delle curve isopiezometriche;
- sezioni idrogeologiche esplicative;
- carta delle facies idrochimiche e della qualità delle acque.

I criteri definiti nel presente documento non si applicano agli acquiferi “non significativi”, come, ad esempio, falde superficiali di estensione e spessore limitati, soggette a importanti variazioni stagionali, potenzialmente prossime a sorgenti dirette di contaminazione.

Per definire la significatività di un acquifero può essere utilizzato il criterio proposto nell'allegato 1 dello schema di decreto legislativo di recepimento della Direttiva 2006/118/CE, sulla protezione delle acque sotterranee dall'inquinamento e dal deterioramento.

Secondo quanto riportato nella norma citata, l'identificazione degli acquiferi è effettuata sulla base di due criteri: flusso significativo e quantità significativa. Se uno o entrambi i criteri sono soddisfatti, gli strati geologici sono da considerarsi acquifero, come illustrato nello schema seguente.

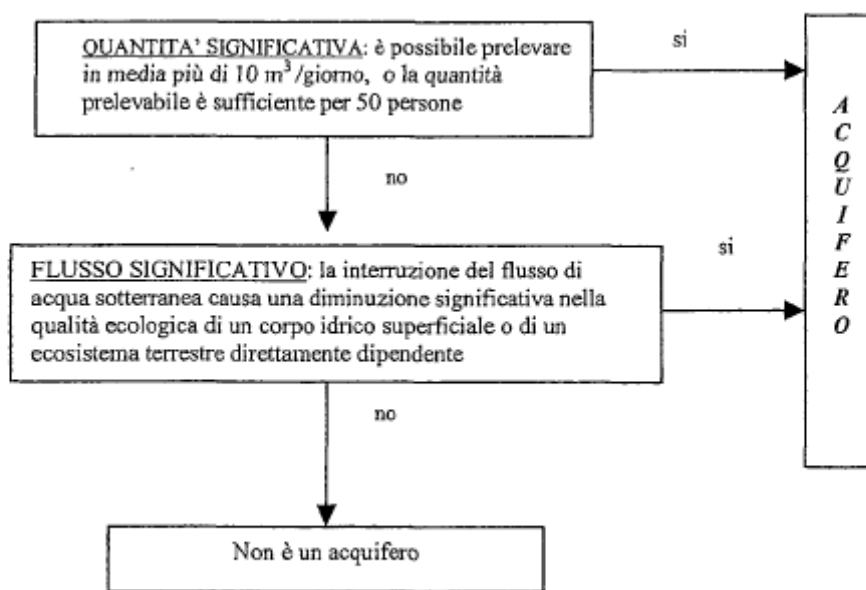


Figura 2. Schema per l'identificazione degli acquiferi

4.1.3 Valutazione delle pressioni antropiche

Per la valutazione delle pressioni che possono causare una variazione dello stato qualitativo dell'acqua si procederà alla verifica della presenza e della ubicazione delle aree maggiormente antropizzate. In questa fase saranno valutate:

- ubicazione di tutte le sorgenti attive o potenziali, presenti all'interno dell'area in studio ovvero all'esterno ma che impattino sull'area stessa;
- tipologia ed estensione delle sorgenti di contaminazione;
- profondità delle sorgenti di contaminazione rispetto alla superficie topografica e alla superficie piezometrica;

- i parametri chimici e fisici (es. pH, Eh, T) che influenzano la diffusione ed il trasporto delle specie chimiche di interesse.

4.2 Organizzazione della banca dati

Nei successivi paragrafi sono descritti i criteri da seguire per la composizione del set di dati da utilizzare nella determinazione dei valori di fondo. I requisiti di rappresentatività, omogeneità e qualità proposti, potranno essere utilizzati sia per la validazione di dati di bibliografia, acquisiti in seguito ad indagini già effettuate, sia per la programmazione di campagne di indagine appositamente predisposte.

Al fine di verificarne la rappresentatività i dati dovranno essere soggetti ad una attenta revisione secondo quanto prospettato nelle sezioni successive. E' necessario sottolineare tuttavia che in funzione dell'importanza e/o complessità del corpo idrico sotterraneo di studio, dello stato dell'arte delle conoscenze ad esso relative e degli obiettivi dello studio, la completezza del set dei dati disponibili dovrà essere valutata con un certo grado di tolleranza.

4.2.1 Completezza del set di dati

La complessità di un sistema idrogeologico è tale che maggiore è il numero di informazioni disponibili, maggiore è la possibilità di identificare i processi idraulici in senso stretto (es. ricarica e deflusso), i processi idrochimici (es. interazione acqua/roccia, processi di mixing) nonché eventuali fenomeni di contaminazione diffusa e/o puntuale che caratterizzano il sistema in esame. Per tali motivi la banca dati dovrà essere organizzata in modo tale da fornire le seguenti informazioni:

- coordinate, tipologia punto monitoraggio (pozzo, piezometro, sorgente), ricostruzione stratigrafica, profondità del tratto filtrato;
- profondità di campionamento, data di campionamento, metodo di campionamento, pretrattamento del campione (ovvero se le analisi sono state eseguite sul campione tal quale o sul filtrato a 0,45 μm , aggiunta di reagenti e/o di preservanti), conservazione e metodi di analisi per ciascun parametro;
- dati chimico-fisici: temperatura, conducibilità elettrica, pH, Eh, ossigeno disciolto, solidi sospesi totali. Tali parametri permettono di valutare gli equilibri chimici a cui possono partecipare gli analiti in esame e le loro eventuali variazioni caratterizzanti il corpo idrico (es. mobilizzazione dei metalli pesanti): il parametro solidi sospesi totali, per esempio, può evidenziare, laddove non fosse esplicitamente riportato, le condizioni di campionamento (es. spurgo del pozzo);
- chimismo principale: contenuto in K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- . Tali dati consentono di attribuire al campione una facies idrochimica risultante dai processi che avvengono nel sistema in studio (rappresentazione tramite diagramma di Piper o simili);
- composti organici: (es. idrocarburi totali) nella maggior parte dei casi essi possono essere considerati indicatori di contaminazione dovuta a pressione antropica;
- parametri di interesse: sono i composti inorganici per i quali si vogliono determinare i valori di fondo nelle acque sotterranee.

4.2.2 Revisione e selezione dei dati raccolti

Il primo livello di revisione e selezione dei dati raccolti consiste nell'individuazione di quelli pertinenti al sistema di interesse, con particolare riferimento anche alle profondità e alla litologia in corrispondenza delle quali è stata prelevata l'acqua. Tali dati dovranno pertanto essere relativi a punti di campionamento (pozzi, piezometri, sorgenti) che presentino le seguenti caratteristiche:

- interessino lo stesso sistema di quello oggetto di indagine;

- siano ubicati in aree distanti da sorgenti di contaminazione puntuali e/o specifiche attive nel presente o nel passato.

In linea teorica i punti di campionamento più idonei per la acquisizione di dati analitici, saranno quelli ubicati in aree sopra gradiente rispetto a potenziali sorgenti di contaminazione. Occorre tener presente che potrà essere valutata l'opportunità di utilizzare anche i dati provenienti da punti di campionamento ubicati sottogradiente rispetto a potenziali sorgenti, nel caso in cui questi fossero ubicati all'esterno della zona interessata dalla dispersione laterale dei contaminanti di interesse. A tal fine si suggerisce di rappresentare graficamente (es. post map) la distribuzione spaziale dei parametri indagati correlandole con lo scenario idrogeologico ed antropico.

Per la verifica della estensione della zona contaminata si potrà far ricorso a modelli numerici o programmi di calcolo specifici.

La valutazione dell'opportunità di escludere i dati, sia perché non ritenuti rappresentativi del sistema in esame, sia perché potenzialmente affetti da significativi input antropogenici, sarà basata sui seguenti criteri:

- i campioni che mostrano concentrazioni di contaminanti organici maggiori di 3 volte il limite di rilevabilità (assimilabile sperimentalmente al limite di quantificazione); il limite di rilevabilità dovrà comunque essere accettabile rispetto ai metodi analitici attualmente diffusi;
- i campioni prelevati in pozzi/piezometri di cui non è nota la profondità del tratto filtrato (campioni per i quali non è possibile, con i dati a disposizione, verificare l'appartenenza all'acquifero in esame);
- i campioni con concentrazioni di $\text{NO}_3 > 10 \text{ mg/l}$;
- i campioni con concentrazioni di $\text{NaCl} > 1000 \text{ mg/l}$. Tale vincolo deve tuttavia essere valutato caso per caso, in funzione delle interazioni, anche naturali, che il corpo idrico di interesse ha con sistemi "esterni" (es. prossimità alla linea di costa, risalita di fluidi di origine profonda).

In generale, le difformità dai requisiti sopra enunciati dovranno essere opportunamente documentate in modo da poter effettuare, in fase di elaborazione dei dati, una valutazione *ad hoc*, anche mediante l'applicazione di opportuni strumenti statistici.

Qualora i dati ritenuti idonei alla valutazione del fondo sulla base dei criteri descritti in precedenza risultino non coerenti da un punto di vista temporale, si potrà tener conto dei seguenti criteri:

- se i dati non presentano significative correlazioni rispetto alla variabile tempo, ovvero non si registrano dei trend, si possono trattare come se fossero temporalmente coerenti quindi includere in un dataset unico.
- se i dati presentano un trend temporale non è possibile trattarli, in linea di massima, come dataset unico. In tal caso la valutazione del fondo potrà tener conto di tali trend o, qualora necessario, si valuterà la possibilità di reperire nuovi dati (es. nuova campagna di monitoraggio).

Nel caso in cui i composti inorganici di interesse mostrino evidenti correlazioni con le caratteristiche chimico fisiche e che queste ultime mostrino una certa variabilità all'interno del set di dati (es. il parametro Eh che individua porzioni della falda a diverso stato di ossidoriduzione) si consiglia di individuare dei subset in cui dette caratteristiche siano sostanzialmente omogenee. Nelle situazioni più complesse, e se il set di dati ha una certa consistenza, questo orientamento può indirizzarsi verso una cluster analysis più articolata.

4.2.3 Pianificazione indagini ex novo

Nel caso in cui i dati raccolti non fossero idonei per la determinazione del fondo (numerosità non sufficiente, eccessiva variabilità temporale, ...) lo studio potrà prevedere la necessità di effettuare ulteriori campagne di monitoraggio utilizzando punti di misura esistenti e riconosciuti idonei per la determinazione dei valori di fondo. In funzione dell'importanza e/o complessità del sistema in esame nonché degli obiettivi dello studio, si potrà valutare l'opportunità di effettuare più campagne di monitoraggio per individuare eventuali variazioni stagionali.

Nel caso in cui non fossero disponibili pozzi di monitoraggio ubicati in zone idonee e con caratteristiche adeguate alla caratterizzazione del sistema in studio, lo studio potrà prevedere la necessità di realizzarne appositi.

Le caratteristiche costruttive dei pozzi, le modalità di prelievo dei campioni e le metodiche analitiche dovranno essere tali da garantire la rappresentatività del dato.

Per rispettare i criteri di rappresentatività e riproducibilità dei dati prodotti le analisi chimiche devono essere effettuate sul campione filtrato (possibilmente in campo). Qualora le indagini *ex novo* vadano ad integrare un set di dati sui quali non è stata eseguita la filtrazione del campione, si potrà valutare di eseguire le analisi sia sul filtrato sia sul tal quale al fine di meglio interpretare i dati pregressi e di verificare l'opportunità di impiegarli per la determinazione dei VF. Le fasi di campionamento devono essere accompagnate dalla raccolta di campioni di "bianco" (bianco di campo etc.) al fine di valutare l'accuratezza dei dati chimici prodotti (APAT, 2006).

Ciascun campione prelevato dovrà essere etichettato, e dovrà essere compilata una scheda del campione in cui siano riportate le seguenti informazioni: coordinate geografiche, profondità e spessore di acquifero campionato, data di campionamento e tecniche di pretrattamento del campione se operate in campo (come ad esempio campione filtrato, aggiunta di reattivi, ecc), conservazione del campione (contenitori utilizzati, temperatura di conservazione, ecc.).

Dal punto di vista analitico i parametri da determinare sono (Hem, 1985):

- temperatura, potenziale redox, conducibilità elettrica, pH, ossigeno disciolto da effettuarsi in campo;
- solidi sospesi totali;
- ioni maggiori: sodio, potassio, calcio, magnesio, cloruri, solfati, nitrati, bicarbonati;
- contaminanti organici, scelti in funzione delle problematiche sito-specifiche
- analiti di interesse (ad esempio metalli pesanti).

In funzione della complessità sito specifica potranno essere acquisite ulteriori informazioni geochimiche (es: elementi in tracce, analisi isotopiche).

Per tutti gli analiti da determinare dovranno essere utilizzati metodi di analisi ufficiali riconosciuti a livello nazionale e/o internazionale e che tali metodi facciano riferimento alle più avanzate tecniche di impiego generale. E' auspicabile inoltre che i dati prodotti siano validati da un Ente di Controllo nell'eventualità in cui lo studio sui valori di fondo sia effettuato da Aziende private.

4.3 Analisi dei dati

4.3.1 Numerosità campionaria

L'indicazione del numero minimo di record su cui basare la procedura per la determinazione del fondo delle acque sotterranee dipende dalle condizioni al contorno quali ad es. l'estensione del corpo idrico, dal tipo di distribuzione dei valori e dal livello di accettabilità dell'errore definito a priori dal decisore. In linea di massima il numero di stazioni di campionamento necessario a garantire la significatività statistica del valore determinato è compreso fra 10 e 30 (APAT-ISS, 2006), in funzione dello scenario sito specifico (es. rilevanza del sistema idrico in esame, difficoltà

di individuare punti di campionamento idonei, ecc) Come ovvio un numero di campioni maggiore aumenta la significatività del valore determinato, a patto che siano comunque rispettati i criteri descritti nei paragrafi precedenti

4.3.2 *Trattamento dei non detect*

Le concentrazioni di alcuni parametri possono risultare inferiori al limite di rilevabilità (detection limit, d.l.) del metodo analitico con il quale sono stati analizzati. I metodi con cui si trattano questi non detect (n.d.) sono funzione del tipo di distribuzione che caratterizza la popolazione, della percentuale con cui essi si registrano nel data set, e della variabilità dei limiti di rilevabilità associati ai dati. In prima istanza si ritiene opportuno associare ai non detect un valore di concentrazione pari al corrispondente limite di rilevabilità (n.d. = d.l.); laddove siano presenti differenti limiti di rilevabilità per un singolo parametro si dovrà associare ai non detect il limite di rilevabilità più basso.

4.3.3 *Individuazione e trattamento degli outliers*

Il set di dati ottenuto dovrà essere analizzato al fine di individuare la presenza di eventuali outliers, distinguendo in particolare i “veri outlier” dai “falsi outlier”. I “veri outlier” possono derivare da errori di trascrizione, di codifica dei dati o da una qualsiasi inefficienza degli strumenti del sistema di rilevazione dei dati. I “falsi outlier” sono valori estremi reali anche definibili come “hot spot”.

E' dunque necessario identificare e differenziare i tipi di outlier, in modo da rimuovere i primi e gestire i secondi. Per ulteriori dettagli si rimanda alla sezione 4 della Appendice A.

4.3.4 *Definizione della distribuzione dei dati*

- Lo scopo è quello di individuare la distribuzione di probabilità che approssimi meglio l'insieme dei dati disponibili.

L'individuazione del tipo di distribuzione che meglio approssima il campione di dati serve a definire i descrittori statistici più appropriati per stimare il valore del fondo. Dal tipo di distribuzione dipendono inoltre i test statistici da applicare per il confronto tra due set di dati (ad esempio il set relativo ai valori di fondo e quello relativo alle concentrazioni riscontrate in uno specifico sito).

Le caratteristiche delle distribuzioni suddette e i test da applicare per la selezione delle stesse sono descritti nel dettaglio in Appendice A.

4.4 **Determinazione del valore del fondo**

Una rassegna dei descrittori statistici, proposti a livello nazionale e internazionale, per rappresentare il VF è contenuta nel documento “*Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli /metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale*” (APAT-ISS, 2006).

Tale rassegna ha evidenziato l'assenza di un criterio condiviso sulle modalità di determinazione della concentrazione del fondo in un'area.

Con lo scopo di fornire una procedura basata su presupposti scientifici sufficientemente rigorosi, che permetta al momento stesso un'applicazione ai siti di interesse nazionale, si suggerisce, a valle delle procedure descritte nelle sezioni precedenti, il seguente approccio:

- verifica dell'adeguatezza del numero di dati utili disponibili (minimo 30);
- applicazione di un test statistico per la verifica del tipo di distribuzione;
- calcolo e presentazione dei descrittori statistici;
- costruzione della curva cumulativa di frequenza e individuazione di eventuali punti di discontinuità;

- il valore di fondo potrà essere individuato, fra gli indicatori statistici , anche in funzione del tipo di distribuzione (es. media $+2\sigma$, mediana, percentili) ovvero tramite l'individuazione di punti di discontinuità della curva cumulativa di frequenza. In analogia con il “*Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli /metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale*” (APAT-ISS, 2006) si propone, nel caso di valutazione basata sui percentili, di riferirsi al 95°.

4.5 Confronto tra le popolazioni dei dati del fondo e di un'area di interesse

In modo complementare rispetto all'identificazione del VF, il processo decisionale potrà basarsi anche sul metodo comparativo. Tale metodo prevede il confronto tra la distribuzione dei dati rappresentativi del fondo con quella dei dati sito specifici, con lo scopo di verificare se le due popolazioni da cui sono originati i campioni siano statisticamente uguali o una mostri dei descrittori significativamente diversi (più alti o più bassi) dell'altra. Il criterio comparativo può basarsi su metodi statistici più o meno complessi e raffinati di cui, in Appendice A, si riporta una descrizione dettagliata.

L'applicazione di test statistici si concretizza con l'accettazione o il rifiuto di ipotesi statistiche circa l'uguaglianza o meno dei set di campioni in esame. Con questi test si ha anche il controllo sulla probabilità di commettere errori decisionali. Il metodo comparativo, nelle diverse forme, richiede un certo grado di conoscenza del sito e di un consistente set di dati rappresentativi del fondo ovvero dell'area di riferimento (non interessata da contaminazione).

5 BIBLIOGRAFIA

- APAT: Manuale per le indagini ambientali nei siti contaminati, Manuali e Linee guida 43/2006, www.apat.gov.it
- APAT-ISS: Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti di interesse nazionale, 2006, www.apat.gov.it
- Muller D., Blum A., Hart A., Hookey J., Kunkel R., Scheidleder A., Tomlin C., Wendland F., 2006 Final Proposal for methodology to setup groundwater treshold values in Europe, Deliverable D18, BRIDGE project, 63 p., www.wfd-bridge.net
- Chéry L.: Qualité naturelle des eaux souterraines. Méthode de caractérisation des états de référence des aquifères français, Guide technique. BRGM édition, 2006, p. 238
- European Commission, WGC, Guidance on Groundwater Status and Trend Assessment , Office for Official Publications of the European Communities, 2008 in pubblicazione, www.circa.europa.eu
- Hem J.D., 1985, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water (3d ed.): U.S. Geological Survey Water-Supply Paper 2254

APPENDICE A

ANALISI STATISTICA

SOMMARIO

1	INTRODUZIONE	1
2	TEST STATISTICI.....	1
3	NUMEROSITÀ CAMPIONARIA.....	2
4	GLI “OUTLIER”	3
5	I “NON-DETECT”.....	5
6	ANALISI MULTIVARIATA.....	7
7	DISTRIBUZIONE DEI DATI.....	7
8	DESCRITTORI STATISTICI.....	9
9	DEFINIZIONE DEL TIPO DI DISTRIBUZIONE	13
10	CONFRONTO FRA I VALORI DI FONDO E I VALORI SITO SPECIFICI ...	15

Indice delle Tabelle

<i>Tabella 1: Confidenza e Potenza del Test</i>	<i>2</i>
<i>Tabella 2: Criteri di selezione del test per la identificazione degli outlier</i>	<i>4</i>
<i>Tabella 4: Test per la selezione del tipo di distribuzione</i>	<i>14</i>
<i>Tabella 6: Tipologia dei Test Statistici</i>	<i>15</i>
<i>Tabella 8: Applicabilità dei Test Statistici</i>	<i>17</i>
<i>Tabella 7 Esempio di calcolo del Rango</i>	<i>19</i>
<i>Tabella 12 Valori critici per la distribuzione t di Student;</i>	<i>20</i>
<i>Tabella 10 Valori critici per il Wilcoxon Rank Sum Test</i>	<i>21</i>

Indice delle Figure

<i>Figura 1 Esempio di distribuzione normale</i>	<i>8</i>
<i>Figura 3 Esempio di distribuzione lognormale.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 5: Parametri statistici rappresentati nel box plot</i>	<i>12</i>
<i>Figura 7 Curva cumulativa di frequenza.</i>	<i>13</i>

1 INTRODUZIONE

La presente Appendice contiene indicazioni e riferimenti bibliografici per l'applicazione dei criteri finalizzati alla determinazione dei valori di fondo di metalli e metalloidi nei terreni dei siti d'interesse nazionale.

Nel seguito sono descritti i principali elementi che è necessario prendere in considerazione per stabilire l'applicabilità di criteri statistici atti ad individuare la distribuzione dei valori di fondo dall'insieme di dati a disposizione.

Si presuppone che i dati analitici a disposizione siano stati già validati, ossia sia stata verificata la loro attendibilità.

Nella redazione della presente appendice si è fatto riferimento ai contenuti dell'APPENDICE H al documento "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati" rev2, disponibile sul sito dell'APAT, www.apat.it (ISPRA, marzo 2008).

2 TEST STATISTICI

Il test statistico può essere visto come un mezzo per verificare in maniera quantitativa la validità di un'ipotesi. In statistica, l'ipotesi da verificare si chiama ipotesi nulla e si indica con H_0 , mentre con H_a si indica l'ipotesi alternativa.

Come esempio, nel caso in cui fosse necessario verificare se un set di dati ha una distribuzione normale, è possibile prevedere le seguenti ipotesi:

- H_0 : il set di dati presenta una distribuzione normale
- H_a : il set di dati non presenta una distribuzione normale

Se, applicando il test, risultasse scartata l'ipotesi H_0 in favore di H_a , si potrebbe concludere che il set di dati, non supportando l'ipotesi nulla, deve derivare da un tipo di distribuzione non normale.

Occorre però tener presente che l'applicazione di un test statistico comporta sempre un rischio di errore. Nella pratica statistica si individuano due tipi di errori

- errore di primo tipo; è quello che porta a rifiutare H_0 quando è vera;
- errore di secondo tipo; è quello che porta ad accettare H_0 quando è falsa.

Con la lettera α si indica la probabilità di commettere un errore di primo tipo. Con $100(1-\alpha)\%$ si indica il livello di confidenza del test. Se il test non scarta H_0 , ovvero conferma l'ipotesi nulla, può significare che le informazioni del set di dati non sono sufficienti per scartare H_0 con quel livello di confidenza. Ad esempio, fissato $\alpha = 0,05(5\%)$, con i dati campionari si esegue il test e si valuta se il suo valore cade nella regione di rifiuto e nella regione di accettazione. Se, ad esempio, cade nella regione di rifiuto si dice che il test è significativo al 5%.

Con la lettera β si indica la probabilità di commettere un errore del secondo tipo. Con $100(1-\beta)\%$ si indica la potenza del test, cioè la probabilità di scartare correttamente l'ipotesi nulla.

DECISIONE BASATA SU UN CAMPIONE DI DATI	CONDIZIONE DEL SITO ATTUALE	
	H_0 è vero	H_0 non è vero
H_0 non è rigettata	Decisione corretta: $(1-\alpha)$	Errore di tipo II: Falso negativo (β)
H_0 è rigettata	Errore di tipo I: Falso positivo (α)	Decisione corretta: $(1-\beta)$

Tabella 1: Confidenza e Potenza del Test

Nell'ambito di indagini ambientali che comportino l'applicazione di test statistici, i limiti di tolleranza della probabilità di commettere errori (del primo o del secondo tipo) dovrebbero essere specificati in fase di progettazione.

Sono stati elaborati differenti metodi statistici finalizzati alla verifica di ipotesi, la scelta del più appropriato è funzione di una serie di fattori tra i quali il tipo di distribuzione dei dati (come definito al capitolo 7), ha un peso determinante. In funzione del tipo di distribuzione dei dati è possibile distinguere i Metodi Parametrici e i Metodi Non-parametrici:

- Parametrici: si tratta di metodi statistici che si basano su distribuzioni probabilistiche quale, ad esempio, la distribuzione normale. I test statistici parametrici sono utilizzati per la valutazione di ipotesi che riguardano i parametri della distribuzione;
- Non-parametrici: metodi la cui applicazione prescinde dalla conoscenza del tipo di distribuzione della popolazione. In generale i test non parametrici dovrebbero essere preferiti quando i dati non si distribuiscono secondo una distribuzione normale, o comunque non si è in grado di dimostrarlo, ad esempio per numerosità ridotta.

Per riepilogare i concetti sopra riportati, nel seguito sono descritti i passaggi da seguire nella applicazione di test statistici:

- definizione dell'ipotesi nulla e dell'ipotesi alternativa;
- scelta del test da adottare;
- decisione del livello di significatività;
- esecuzione dei calcoli previsti nel test;
- decisione se accettare o meno la validità dell'ipotesi nulla, in genere confrontando il valore ottenuto nel test con un valore tabulato.

3 NUMEROSITÀ CAMPIONARIA

Per ogni data-set, il numero di dati a disposizione non può essere inferiore ad un valore minimo. L'ampiezza del data set è di particolare importanza soprattutto nei casi in cui si abbia una grande variabilità della distribuzione dei dati.

Affinché l'analisi statistica sia significativa, ovvero il campione di dati sia rappresentativo della popolazione, si fa generalmente riferimento ad un numero minimo di dati, che i diversi testi consultati, riportano variabile tra 10 e 30.

La scelta del numero di campioni rappresentativi è funzione, in primo luogo, dello scopo dell'indagine: posto l'obiettivo dell'indagine di caratterizzazione, viene formulata una ipotesi da verificare mediante l'applicazione di un determinato test statistico; lo stesso test serve ad effettuare la stima del numero di campioni necessari.

Ad esempio, si vuole verificare (ipotesi nulla) se la media delle concentrazioni di un composto in un'area è superiore ad un valore soglia (ad esempio la concentrazione massima ammissibile CMA).

Una delle possibili equazioni utilizzate per determinare il numero minimo di campioni necessari per la verifica della media di una distribuzione nei confronti di un valore soglia di intervento (US EPA, 2006), mediante l'applicazione del t-test, è:

$$n = \frac{s^2(Z_{1-\alpha} + Z_{1-\beta})^2}{\Delta^2} + 0,5Z_{1-\alpha}^2$$

dove:

n è il numero minimo di campioni

s^2 è la stima della varianza totale vera (σ^2); nel caso in cui (molto frequente) non fosse nota la σ della distribuzione, dovrà essere inserita nella formula una stima di detto parametro (ad esempio il valore della deviazione standard derivata da un campione noto della popolazione di riferimento desunto da dati bibliografici o da precedenti studi).

α è la probabilità accettabile che il test, applicato sul numero n di dati, indichi in maniera errata che la media delle concentrazioni non supera la CMA (in poche parole che un sito contaminato venga definito "pulito")

β è la probabilità accettabile che il test, applicato sul numero n di dati, indichi in maniera errata che la media delle concentrazioni supera la CMA (in poche parole che un sito "pulito" venga definito contaminato)

Δ definito come la minima differenza rilevabile, ovvero, se l'obiettivo dello studio è quello di confrontare la media di concentrazioni di un'area con le CMA, Δ rappresenta la massima differenza tra la media delle concentrazioni e le CMA, che è importante rilevare con una probabilità pari a $1 - \beta$.

Z è il valore, per una distribuzione di dati normale, per il quale la proporzione della distribuzione a sinistra di $Z_{1-\alpha}$ è pari a $1 - \alpha$. I valori di $Z_{1-\alpha}$ sono riportati in numerosi testi di statistica (es. Gilbert 1987, Table A1, pag. 254). Ad esempio se l'ipotesi nulla è quella che le concentrazioni misurate superano le CMA, $Z_{1-\alpha}$ rappresenta una quantificazione del livello di accettabilità di evitare di considerare contaminato un sito che in realtà è pulito.

Le assunzioni alla base della equazione sopra riportata sono che la distribuzione dei dati sia di tipo normale, i dati siano rappresentativi della popolazione, che i dati non siano correlati nel tempo e nello spazio.

Il livello accettabile di errore viene definito dal decisore e viene espresso tramite il livello di confidenza ($1-\alpha$) e potenza ($1-\beta$).

Per gli scopi del presente documento, il numero minimo di campioni necessari per la determinazione della distribuzione di concentrazioni di fondo è posto pari a 30.

4 GLI "OUTLIER"

Gli outlier sono quei valori di un data set che non sono rappresentativi dell'insieme di dati nel suo complesso. Non sono rappresentativi perché, in genere, sono quantitativamente in numero estremamente ridotto e qualitativamente assumono dei valori molto grandi o molto piccoli

rispetto al resto del data set. In campo ambientale di inquinamento dei suoli, valori di concentrazione molto alti in genere corrispondono ai picchi (hot spot) locali di concentrazione.

Comunque, in generale, tali valori estremi possono costituire dei “veri outlier” o dei “falsi outlier”. I primi possono derivare da errori di trascrizione, di codifica dei dati o da una qualsiasi inefficienza degli strumenti del sistema di rilevazione dei dati. I secondi sono quei valori estremi reali, spesso presenti in questo tipo di indagini soprattutto, come già detto, in campo ambientale. La rimozione dei secondi e/o la mancata rimozione dei primi può condurre ad una visione errata del data set (EPA 2000b, QA/G-9). Infatti è di fondamentale importanza tener conto e quindi non rimuovere i “falsi outlier” dal data set (OSWER 9285.6-10, EPA 2002).

Se il data-set a disposizione è stato già validato si esclude automaticamente la presenza di veri outlier.

L’identificazione degli outlier può essere condotta attraverso le seguenti fasi (EPA 2000b, QA/G-9).

1. Identificazione dei valore estremi che potranno essere potenziali outlier. Questo può essere fatto mediante rappresentazione grafica dell’insieme dei valori rilevati: è possibile così individuare velocemente quei punti che corrispondono a valori più elevati o più ridotti rispetto agli altri. Una volta identificati i potenziali outlier, è necessario procedere a ulteriori indagini, applicando uno dei test statistici disponibili.
2. Applicazione di un opportuno test statistico. Esistono molti test statistici atti a verificare se un outlier statistico, cioè un potenziale vero outlier, sia tale o meno. I principali test statistici utili a tale scopo sono quattro:
 - Extreme value test (Dixon’s Test)
 - Discordance Test
 - Rosner’s test
 - Walsh’s test

Questi, descritti dettagliatamente nel seguito, si differenziano per le dimensioni del data set da considerare, il numero di potenziali outlier da analizzare e la necessità o meno di una distribuzione di tipo normale dei dati raccolti.

In particolare la guida raccomanda l’uso del Rosner’s test quando il data set contiene un numero di elementi maggiore di 25; in caso contrario suggerisce quello dell’Extreme Value test. Se si ha un solo valore sospetto outlier il Discordance test può essere sostituito a uno di questi test. Se però i dati non seguono una distribuzione normale si deve considerare un test non parametrico, come il Walsh’s test (Tabella 2). Per la descrizione di dettaglio dei test si rimanda al documento (EPA 2000b, QA/G-9)

DIMENSIONE DEL DATA SET	TEST	DISTRIBUZIONE NORMALE
$25 \leq n$	Extreme Value Test	si
$50 \leq n$	Discordance Test	si
$25 \geq n$	Rosner’s Test	si
$50 \geq n$	Walsh’s Test	no

Tabella 2: Criteri di selezione del test per la identificazione degli outlier

3. Studio scientifico degli outlier identificati per la scelta di trattamento del dato. I test statistici (fase 2) da soli non permettono di stabilire se comprendere o escludere il dato dall'insieme considerato. Le scelte possibili sono:
 - Effettuare ulteriori approfondimenti e indagini al fine di correggere il valore di outlier.
 - Utilizzare il data set comprensivo dei valori di outlier.
 - Escludere l'inserimento di tali valori dal data set. Tale scelta può avvenire solo se è possibile accompagnare i risultati dei test statistici (fase 2) con valide giustificazioni scientifiche.
4. Nel caso di esclusione degli outlier dal data set, conduzione della successiva analisi statistica dei dati sia sull'insieme dei dati comprensivo di outlier, sia su quello rivisto con l'eventuale soppressione degli outlier.
5. Documentazione dell'intero procedimento, con la descrizione di tutti i passaggi e le scelte effettuate.

5 I "NON-DETECT"

Tutte le tecniche analitiche di laboratorio hanno un "Detection Limit"(DL) (limite di rilevazione): i valori cosiddetti "non-detect" (ND) sono quelle concentrazioni realmente o virtualmente pari a zero, o comunque maggiori di zero, ma al di sotto delle possibilità di misurazione del laboratorio. Il DL dipende dalla sensibilità della metodica di estrazione ed analisi.

Un data set contenente non-detect viene definito in letteratura "censored" a indicare la sua incompletezza, che può essere più o meno influente a seconda del DL del laboratorio che ha condotto il campionamento: per questo motivo è opportuno che il laboratorio alleghi, alla documentazione dello studio, le informazioni sul "Quantitation Limit" (limite di misura) che dipenderà dalla strumentazione di cui si è servito. Il Quantitation Limit può essere definito come il livello più basso al quale una sostanza chimica può essere misurata con precisione, generalmente pari al DL dello strumento moltiplicato per un fattore compreso fra tre e cinque, ma comunque variabile a seconda della sostanza considerata e del tipo di campione (RAGS Part A, EPA 1989).

La presenza di ND in un insieme di dati può influire pesantemente sul calcolo della media, della varianza, sull'orientamento dei dati e su vari altri parametri, pregiudicando quindi il procedimento statistico nel caso in cui questo risulti applicabile nonostante la loro presenza.

I laboratori di analisi riportano questi valori come "non-detect" (ND), oppure li pongono pari a zero o come dati "less-than"(LT) cioè "minori di" una certa quantità, in genere pari proprio al DL, o ancora capita di trovarli indicati come valori pari ad una frazione del DL (in genere a $\frac{1}{2}$ DL). E' comunque preferibile, qualora le tecniche di misurazione lo consentano, che siano riportate le loro misure esatte, benché minime, per non perdere informazioni utili all'analisi dei dati.

Nel seguito è riportato quanto proposto dai testi bibliografici presi quali riferimento.

Il documento (OSWER 9285.6-10, EPA 2002) descrive quattro possibili approcci per la trattazione dei non-detect, finalizzati all'applicazione di analisi statistiche dell'insieme dei dati e alla conseguente individuazione di un valore rappresentativo.

1. Riesame del modello concettuale del sito: da questo riesame potrebbe risultare una distribuzione dei valori di concentrazione tali da permettere l'individuazione di aree a maggior grado di contaminazione e aree a minor grado di contaminazione. In tal caso, il sito oggetto di indagine potrebbe essere suddiviso in sotto-aree, alcune delle quali presenteranno una maggiore e altre una minore concentrazione di non-detect. In tale caso potrebbe risultare necessario raccogliere un maggior numero di campioni per permettere una migliore caratterizzazione del sito.
2. Metodo della sostituzione semplice ("Simple Substitution Methods"): questo metodo prevede l'assegnazione di un valore costante ai dati non-detect. Tale valore potrà essere:
 - pari a zero;
 - pari al Detection Limit;
 - pari alla metà del DL.

L'incertezza associata a questo metodo aumenta all'aumentare del valore del DL e all'aumentare del numero di non-detect. Quindi si consiglia di scegliere, senza un preciso criterio, il valore costante da attribuire tra i tre proposti solo nel caso in cui il numero dei non-detect costituisce al massimo il 15% di tutto il data set (EPA 2000b, QA/G-9).

3. Metodo degli estremi ("Bounding Methods"): Tale metodo propone di calcolare il valore di concentrazione rappresentativo della distribuzione attribuendo, di volta in volta, uno dei valori costanti elencati sopra. Questi metodi forniscono una stima del limite superiore e di quello inferiore, calcolati sulla base dell'intero range di valori dei non-detects possibili (da 0 fino al DL).
4. Metodi della distribuzione ("Distributional Methods"): Si basano sull'ipotesi che la forma della distribuzione dei dati non-detects sia simile a quella delle concentrazioni misurate che superano il DL. Tra questi metodi il più utilizzato è il Metodo di Cohen ("Cohen's Method").

Metodo di Cohen ("Cohen's Method") (EPA 2000b, QA/G-9): è applicabile se i non-detect costituiscono il 15-50% del data set disponibile, se la forma della distribuzione dei dati senza i valori non-detect sia di tipo normale e che il DL sia sempre lo stesso. Questo metodo adatta la media e la deviazione standard per valori al di sotto del DL, basandosi sulla tecnica statistica della stima più probabile della media e della varianza, in modo che sarà possibile applicare i vari test statistici al data set. Nella applicazione di questo metodo i non-detect non si assumono mai pari a zero. Le stime derivanti dai campionamenti sono $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ di cui i primi m valori rappresentano i dati sopra il DL. Quelli sotto il DL saranno dunque $n-m$.

La scelta del metodo più appropriato dipende dal grado di incompletezza del data set, dalle sue dimensioni e dalla distribuzione più idonea a rappresentare i campioni. Inoltre, sempre il documento (OSWER 9285.6-10, EPA 2002) fornisce cinque raccomandazioni su come trattare un insieme di dati in cui siano presenti dei non-detects:

- I Detection Limits devono sempre essere specificati e i non-detects riportati con il valore osservato se possibile.
- I non-detects non devono mai essere riportati come valori zero senza specifiche giustificazioni.

- Se un'analisi condotta con un Bounding Method rivela che gli effetti quantitativi della presenza di non-detects nel data set è trascurabile non sono necessari ulteriori esami.
- Se si vuole procedere ad ulteriori analisi è consigliabile usare un metodo per una specifica distribuzione.
- Se la quantità dei non-detects nel data set è alta (>75%) oppure se il numero di campioni è basso ($n < 5$) nessun metodo funzionerà bene. In tal caso si può riportare la percentuale di valori al di sotto del DL, ricorrere ancora ad un Bounding Method nel quale i non-detects saranno sostituiti dal DL nel calcolo del fondo, che sarà riportato come un numero probabile considerevolmente maggiore della media reale.

Per l'applicazione delle presenti linee guida, si ritiene opportuno porre, in ogni caso e per qualsiasi distribuzione dell'insieme dei dati, i non-detect pari al detection limit (n.d.=d.l.); laddove siano presenti differenti detection limit per un singolo parametro si dovrà associare ai non detect il limite di rilevabilità più basso. In ogni caso andrà sempre riportata la percentuale di non detect che caratterizza il data set.

6 ANALISI MULTIVARIATA

In alcuni casi il sistema in esame potrebbe risultare estremamente complesso tale da rendere molto laboriosa l'applicazione dell'analisi statistica univariata; in questi casi si può ricorrere a metodi esplorativi del data set basati sull'analisi multivariata.

Gli obiettivi principali delle metodologie di analisi multivariata sono riassumibili nella semplificazione della struttura dei dati (riduzione del numero delle variabili), nell'ordinamento e nel raggruppamento (classificazione) dei campioni in esame, nello studio delle interdipendenze tra le variabili, nella formulazione e verifica di ipotesi operative. Tra le più utili metodologie di analisi multivariata si può annoverare l'analisi dei cluster (*cluster analysis*). Tale tecnica, partendo dall'analisi di un insieme di campioni multidimensionale, cerca di individuare dei sottogruppi di campioni omogenei al loro interno ed eterogenei tra loro (ad esempio sottogruppi caratterizzati dalle stesse condizioni di pH, potenziale redox, ecc.). L'obiettivo ultimo è dunque quello di ottenere una vera e propria classificazione dei campioni in esame.

7 DISTRIBUZIONE DEI DATI

Quando si ha a che fare con dati ambientali (in particolare, concentrazioni di specie chimiche nei comparti ambientali: suolo, acqua, aria), le distribuzioni di probabilità più comunemente utilizzate per la loro rappresentazione sono:

- distribuzione gaussiana o normale
- distribuzione lognormale
- distribuzione gamma
- distribuzione non parametrica.

Nel seguito sono descritte sinteticamente le caratteristiche delle distribuzioni e i test utili per identificare quale di queste distribuzioni rappresenti al meglio l'insieme di dati in esame.

Distribuzione Gaussiana o normale – La distribuzione Gaussiana, o normale, è una distribuzione di tipo simmetrico la cui tendenza centrale è data dal calcolo della media aritmetica dei valori $X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$ delle grandezze considerate.

La forma della distribuzione normale è descritta dalla funzione Densità di Probabilità, definita da due parametri: la media aritmetica e la varianza del campione, che è indice della dispersione dei dati rispetto al valor medio.

Funzione
$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2}(x - \bar{x})^2\right]$$

Media
$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Varianza
$$\sigma^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

dove n è il numero di valori considerati.

In *Figura 1* è riportato un esempio di distribuzione normale.

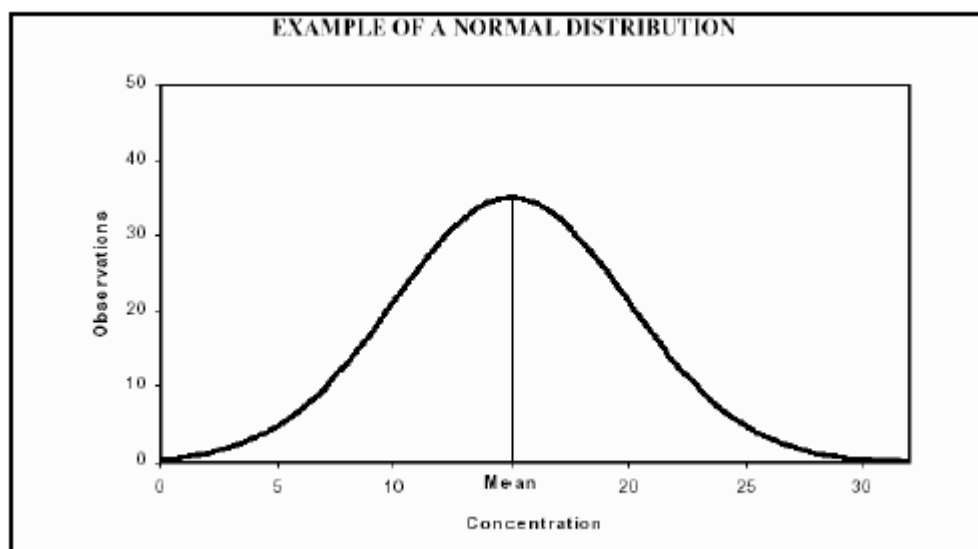


Figura 1 Esempio di distribuzione normale

Distribuzione lognormale – La distribuzione lognormale è un tipo di distribuzione asimmetrica, derivante dal calcolo della media geometrica dei valori. La sua forma è più pendente di quella di una distribuzione normale ed è delimitata a sinistra dallo zero, mentre la parte finale all'altra estremità risulta avere una specie di coda più lunga di quella normale. Quindi, la distribuzione lognormale è caratterizzata da una asimmetria positiva (coda a destra) dovuta al fatto che ad un'elevata frequenza di valori bassi si associa una coda di valori molto meno frequenti ma, allo stesso tempo, molto elevati.

La distribuzione lognormale è generalmente definita da due parametri \bar{y} e σ_y^2 (media e varianza della variabile trasformata $y = \ln x$).

Funzione
$$f(x) = \frac{1}{x\sigma_y\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma_y^2}(\ln x - \bar{y})^2\right] \quad x > 0, -\infty < \bar{y} < \infty,$$

$$\sigma_y > 0$$

Media
$$\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \ln x_i =$$

Varianza
$$\sigma_y^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(y_i - \bar{y} \right)^2$$

dove n è il numero di valori considerati. In *Figura 2* è riportato un esempio di distribuzione lognormale.

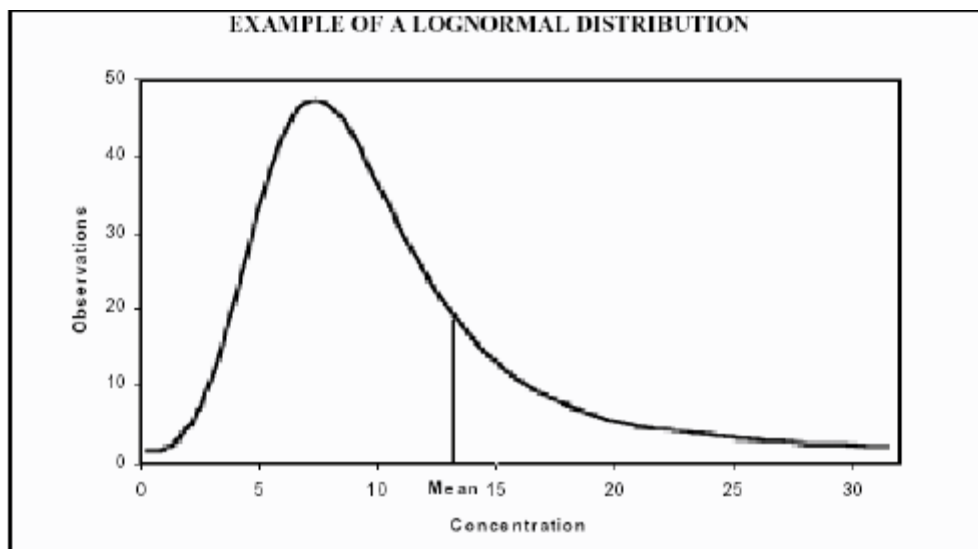


Figura 2 Esempio di distribuzione lognormale.

Distribuzione Gamma - Molti data set che presentano asimmetrie possono essere rappresentati sia mediante una distribuzione lognormale che da una distribuzione di tipo gamma, specialmente nei casi in cui il numero di campioni n è inferiore a 70-100.

La distribuzione gamma è generalmente definita da due parametri: k (parametro di forma) e θ (parametro di scala); il loro prodotto è pari alla media aritmetica

Funzione
$$f(x, k, \theta) = \frac{1}{\theta^k \Gamma(k)} x^{(k-1)} e^{-\frac{x}{\theta}} \quad x > 0, k > 0, \theta > 0$$

Distribuzione non parametrica – Nel caso in cui non sia possibile dimostrare che i valori di un data set seguano una tra le suddette distribuzioni (ad esempio a causa dello scarso numero di campioni) o qualora risulti, dalla applicazione dei test statistici, che nessuna distribuzione approssimi bene l'insieme dei dati, allora si parla di data set non parametrici.

In tal caso esistono delle procedure specifiche, per l'individuazione del valore rappresentativo dell'insieme dei dati, indipendenti dai parametri statistici e dal tipo di distribuzione dei dati.

8 DESCRITTORI STATISTICI

Nel seguito sono descritte altre grandezze statistiche utili per lo studio del tipo di distribuzione dei dati.

Mediana - La mediana di una distribuzione è quel valore al di sopra del quale e al di sotto del quale si trova metà dell'insieme dei dati. La mediana si individua facilmente una volta ordinati in senso crescente gli n valori del data set:

se n è pari la mediana sarà il valore $x_{[(n+1)/2]}$

se n è dispari la mediana sarà il valore $\frac{1}{2}(x_{n/2} + x_{[(n+2)/2]})$

Se la distribuzione è simmetrica, allora la mediana coincide con la media. Se la distribuzione dei dati è lognormale pendente verso destra la mediana sarà minore della media, e viceversa.

Coefficiente di skewness - Il valore di questo coefficiente fornisce una stima della asimmetria della forma di distribuzione dei dati. Si calcola secondo la seguente espressione:

$$asimmetria(skewness) = \frac{1}{\sigma^3} \sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^3}{n}$$

Tale coefficiente può risultare:

- maggiore di zero: in tal caso la distribuzione avrà una coda verso destra;
- pari a zero: in tal caso la distribuzione sarà di tipo simmetrico, tipicamente gaussiana;
- minore di zero: in tal caso la distribuzione avrà una coda verso sinistra.

Il coefficiente di skewness non varia per traslazioni e cambiamenti di scala.

Coefficiente di curtosi - Il valore di questo coefficiente fornisce una stima della acutezza della curva di distribuzione dei dati. Si calcola secondo la seguente espressione:

$$curtosis = \frac{1}{\sigma^4} \sum_i \frac{(x_i - \bar{x})^4}{n}$$

Tale coefficiente può risultare:

- maggiore di 3: in tal caso la curva avrà un picco che determinerà una forma aguzza;
- pari a 3: in tal caso la distribuzione sarà di tipo simmetrico, con la forma a campana tipicamente gaussiana;
- minore di 3: in tal caso la forma della curva sarà appiattita.

Il coefficiente di curtosi non varia per traslazioni e cambiamenti di scala.

Coefficiente di variazione - E' un indice di dispersione che permette di analizzare la dispersione dei valori attorno alla media indipendentemente dall'unità di misura, fornendo un'indicazione sulla variabilità delle osservazioni rilevate. E' definito come il rapporto tra la deviazione standard dell'insieme dei dati ed il valore assoluto della loro media aritmetica:

$$CV = \frac{\sigma}{\bar{x}}$$

In particolare:

- se $CV=1$ vuol dire che $\sigma = \bar{x}$ e la media \bar{x} non è un indice corretto per la rappresentazione dei dati;
- se $CV=0$ vuol dire che $0 = \sigma$ e la media \bar{x} è un indice appropriato per la rappresentazione dei dati;
- se $CV > 0,5$ la media \bar{x} non è un indice corretto;
- se $CV \leq 0,5$ la media \bar{x} è un indice corretto.

Per la rappresentazione della distribuzione dei dati sono utilizzate anche rappresentazioni grafiche, la cui scelta dipende dal tipo di dati da rappresentare; tra quelle di uso più comune sono:

A – istogrammi

B – box-plot,

C – curve cumulative di frequenza

Gli istogrammi

Sono grafici a barre verticali, nei quali le misure della variabile casuale sono riportate lungo l'asse orizzontale, mentre l'asse verticale rappresenta il numero assoluto, oppure la frequenza relativa o quella percentuale, con cui compaiono i valori di ogni classe.

Box plot

I box plot (*Figura 3*) sono dei diagrammi che riassumono gli 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 del rettangolo rappresenta la mediana (ovvero il 50° percentile). Accanto a questi parametri statistici fondamentale, il box plot deriva altri valori importanti per l'identificazione dei valori anomali; con il termine gradino (step) si indica 1,5 volte la differenza fra il valore corrispondente al 75° percentile e quello al 25° percentile. I valori posti in corrispondenza di un gradino sopra la base superiore del rettangolo e un gradino sotto la base inferiore definiscono rispettivamente un limite superiore ed un limite inferiore (upper e lower fence). I limiti non sono solitamente visualizzati sul grafico, mentre sono riportati i valori adiacenti (cioè rispettivamente il primo valore inferiore al limite superiore, e il primo valore superiore al limite inferiore). I valori esterni a questi limiti sono usualmente considerati come outliers. Nel caso non vi siano outliers (verso i valori massimi e/o verso i valori minimi) i valori adiacenti superiore ed inferiore coincideranno rispettivamente con i valori massimo e minimo delle osservazioni.

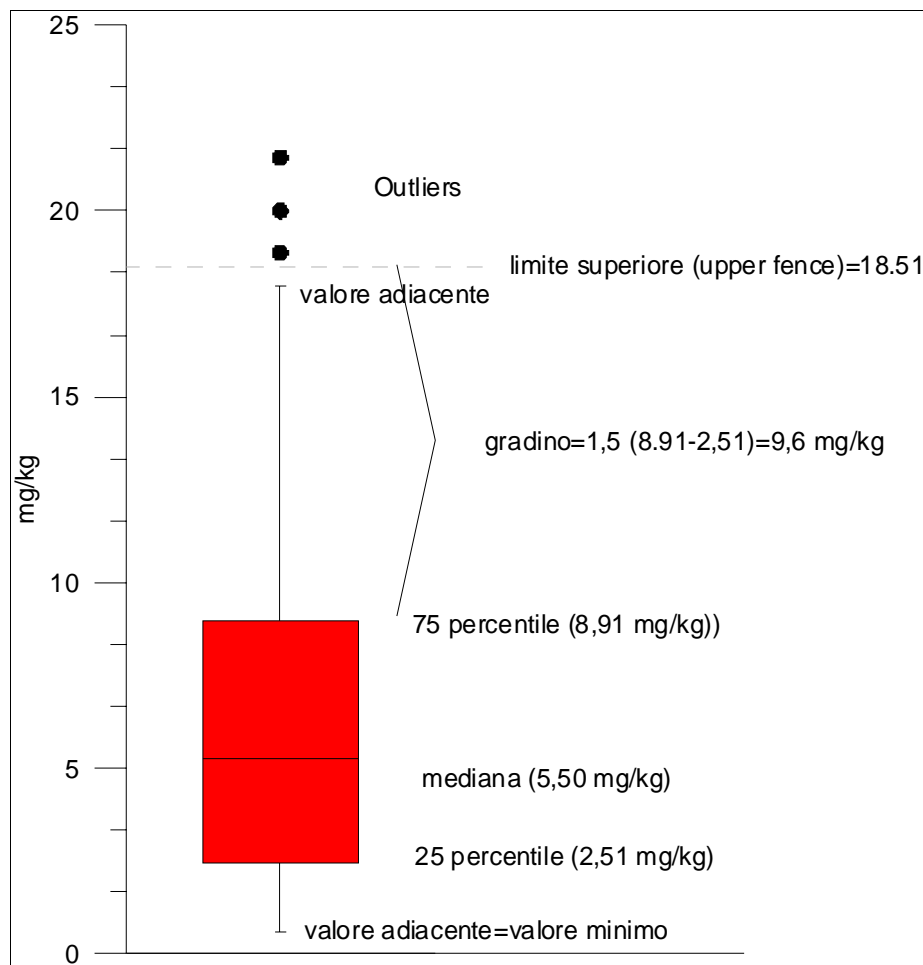


Figura 3: Parametri statistici rappresentati nel box plot

Nell'esempio, poiché il valore più basso del campione è maggiore del limite inferiore (che nel caso specifico sarebbe addirittura negativo) l'adiacente inferiore coincide con il valore minimo delle osservazioni.

Curve cumulative di frequenza

Per la costruzione della distribuzione cumulativa di frequenza, si ordinano le osservazioni in modo crescente: $x_1 < x_2 < x_3 < \dots < x_i < \dots < x_n$. Ad ogni valore delle osservazioni così ordinate si assegna il valore della frequenza assoluta AF_i (cioè in numero di volte che quel valore è stato osservato); si calcola quindi la frequenza cumulativa attraverso la relazione:

$$CF_i = \sum_{j=1}^i AF_j$$

dove il contatore j si riferisce al numero delle classi di frequenza (che possono essere uguali o minori rispetto al numero dei campioni)

CF_i rappresenta il numero di osservazioni che sono minori o uguali al valore a $x_{(i)}$,

Le percentuali cumulative per ogni valore di i si ottengono dalla normalizzazione di CF_i

$$Y(i) = 100 \frac{CF_i}{(n+1)}$$

Quando il grafico delle percentuali cumulative è costruito utilizzando, per ogni i , il valore $x(i)$ e $Y(i)$, utilizzando per l'asse $y(i)$ la scala probabilità, la curva viene definita, con la terminologia anglosassone, probability plot.

Dall'andamento della curva ottenuta (Figura 4) si possono ottenere delle informazioni circa la distribuzione del campione. Un andamento lineare è indice di un campione normalmente distribuito; in alcuni casi andamenti curvilinei possono essere resi lineari utilizzando la scala logaritmica per i valori di $x(i)$; in questo caso la distribuzione sarà log-normale.

A fronte di gap o "salti" ovvero a fronte di variazioni di pendenza della curva ottenuta potranno essere considerati dei valori soglia tali da individuare due o più popolazioni (es. il tratto rappresentativo del fondo e un segmento rappresentativo una popolazioni i cui valori sono determinati ad. es. da contaminazione).

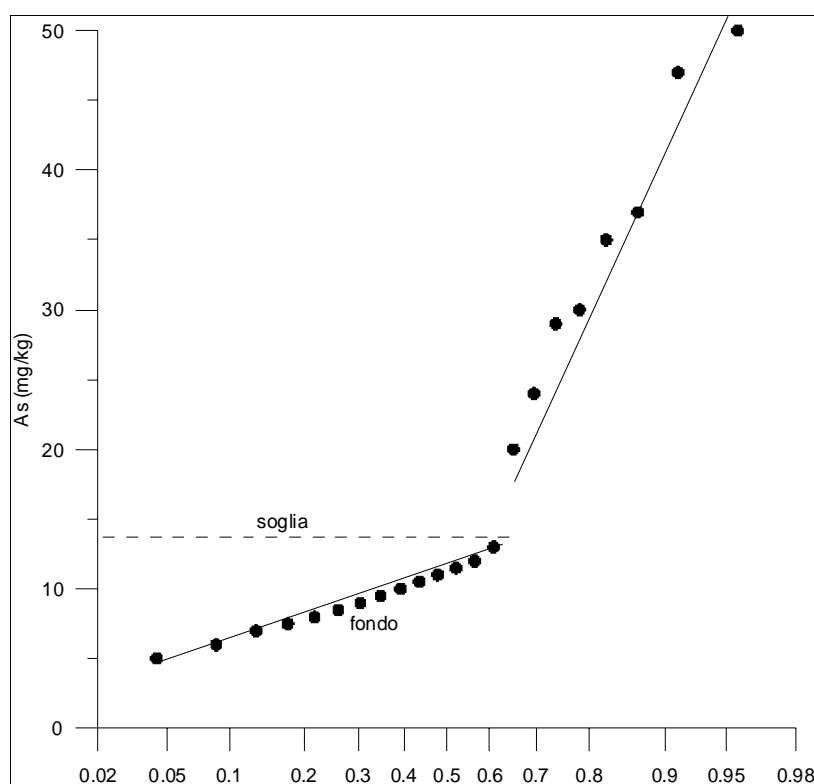


Figura 4 Curva cumulativa di frequenza.

9 DEFINIZIONE DEL TIPO DI DISTRIBUZIONE

Nel seguito sono sinteticamente riportati i principali test statistici, per una trattazione di maggiore dettaglio si rimanda al riferimento bibliografico corrispondente. Nella **Errore. L'origine riferimento non è stata trovata.** è riportata una sintesi dei test più comunemente utilizzati per lo studio del tipo di distribuzione di una serie di dati.

“Shapiro e Wilk test” (“W test”)– Con questo test si può valutare se sussistono o meno le ipotesi di distribuzione normale o lognormale nei casi in cui il numero dei dati a disposizione sia inferiore a 50 ($n < 50$).

“D’Agostino Test” – Con questo test si può valutare se sussistono o meno le ipotesi di distribuzione normale o lognormale nei casi in cui il numero dei dati a disposizione sia uguale o superiore a 50 ($n \geq 50$).

“Normal Quantile-Quantile (Q-Q) Plot” – E’ un test grafico la cui attendibilità, se non viene accompagnato da altri test più completi (come il “W test” o il “Lilliefors Test”), è piuttosto scarsa. E’ tuttavia utile per avere una prima approssimativa idea sulla distribuzione che assumono i dati in caso di ipotesi di distribuzione normale o lognormale.

“Lilliefors Test” – Viene utilizzato, nel caso di ampi data set ($n > 1000$), per verificare la normalità o la lognormalità di una distribuzione di dati.

“Quantile-Quantile (Q-Q) Plot per distribuzioni gamma” – E’ un test grafico la cui attendibilità, se non viene accompagnato da altri test più completi (come l’Anderson Darling test” o il “Kolmogorov-Smirnov test”), è piuttosto scarsa. E’ tuttavia utile per avere una prima approssimativa idea sulla distribuzione che assumono i dati in caso di ipotesi di distribuzione gamma.

“Kolmogorov-Smirnov test” - Per l’applicazione di questo test non devono essere fatte assunzioni sul tipo di distribuzione dei dati. Lo stesso viene utilizzato per dimostrare che un certo data set segue la distribuzione ipotizzata, mediante il confronto tra un determinato parametro calcolato e il corrispondente valore critico tabellato.

“Anderson Darling test” - Questo test è simile al Kolmogorov –Smirnov test, ma più preciso, in quanto fa uso di una distribuzione specifica per il calcolo dei valori critici (diversi dunque per ogni tipo di distribuzione), con i quali verrà confrontato il parametro calcolato.

TIPO DI TEST	TIPO DI DISTRIBUZIONE				RIF. BIBLIOGRAFICO
	NORMALE	LOG NORMALE	GAMMA	NON PARAMETRICA	
“Shapiro e Wilk test” ($n < 50$)	×	×	—	—	(Gilbert, 1987), (Software ProUCL)
”D’Agostino test“ (n = 50)	×	×	—	—	(Gilbert, 1987)
“Normal Quantile-Quantile (Q-Q) Plot”	×	×	—	—	(Software ProUCL)
“Lilliefors Test”	×	×	—	—	
“Gamma Quantile-Quantile (Q-Q) Plot”	—	—	×	—	
“Kolmogorov-Smirnov test”	—	—	×	—	
“Anderson Darling test”	—	—	×	—	

Tabella 3: Test per la selezione del tipo di distribuzione

10 CONFRONTO FRA I VALORI DI FONDO E I VALORI SITO SPECIFICI

L'obiettivo finale di una indagine statistica può essere ricondotto alla accettazione/negazione di un'ipotesi previa definizione anche della probabilità di sbagliare la decisione. Nel caso specifico del confronto tra la distribuzione dei dati del fondo e del sito, il parametro di riferimento Δ sarà dato dalla differenza fra la concentrazione *rappresentativa* di un analita X in aree potenzialmente contaminate e la concentrazione *rappresentativa* del fondo.

Gli strumenti che consentono di pervenire ad una decisione circa il rigetto o la accettazione dell'ipotesi nulla sono dei test statistici che sono adottati in funzione delle caratteristiche delle 2 popolazioni (sito e fondo), il risultato di questi test dipende anche dall'errore α connesso alla decisione.

In funzione del tipo e delle caratteristiche di distribuzione dei dati disponibili, è possibile selezionare il tipo di test più idoneo da utilizzare; nella *Tabella 4* e nella *Tabella 5* sono indicati alcuni dei test più comunemente usati per il confronto di popolazioni.

CARATTERISTICHE DELLE POPOLAZIONI DEI CAMPIONI DEL SITO E DI FONDO	TEST DA ADOTTARE
Numero di campioni $N > 25$, distribuzione di frequenza normale o log normale, varianza simile, pochi valori inferiori al d.l.	Student t test
Distribuzione di frequenza normale o log normale, varianze delle due popolazioni diverse	Test t di Satterthwaite
Nessun limite circa la distribuzione di frequenza	Wilcoxon rank sum test

Tabella 4: Tipologia dei Test Statistici

Test t-student

In questo test si mettono a confronto le medie di due popolazioni rappresentate rispettivamente da due set di campioni casuali:

- un set di m dati: x_1, x_2, \dots, x_m per la prima popolazione (che rappresenta ad esempio la distribuzione dei valori di background);
- un set di m dati: y_1, y_2, \dots, y_n per la seconda (che rappresenta ad esempio la distribuzione dei valori del sito).

Le condizioni necessarie per la corretta applicazione di questo test sono:

- la variabilità delle due popolazioni espressa dalle rispettive varianze sia approssimativamente uguale;
- i due campioni siano indipendenti (condizione di indipendenza);
- le due popolazioni devono avere distribuzione approssimativamente normale.

Questo test è robusto in riferimento alle condizioni di normalità e di eguaglianza delle varianze, mentre non lo è nel caso di presenza di outlier.

L'ipotesi nulla è che la differenza delle medie delle due popolazioni sia nulla:

$$H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$$

Ovvero che le medie delle due popolazioni non siano significativamente diverse.

Dopo avere calcolato per ogni campione le medie \bar{x} e \bar{y} e le varianze S_x^2 e S_y^2 si calcola la deviazione standard congiunta S_E data da:

$$S_E = \sqrt{\frac{(m-1)S_x^2 + (n-1)S_y^2}{(m-1)+(n-1)}}$$

Quindi si calcola il parametro t dato da:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_E \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{1}{m}}}$$

dalla *Tabella 7* si ricava il valore critico di $t_{(1-\alpha)}$ tale che il 100(1- α)% della distribuzione t di Student, con (m + n - 2) gradi di libertà, sia inferiore a $t_{(1-\alpha)}$.

Se $t > t_{1-\alpha}$ l'ipotesi di nullità può essere rifiutata, cioè il sito è contaminato; se $t \leq t_{(1-\alpha)}$ non sussiste l'evidenza per rifiutare l'ipotesi nulla; è necessario calcolare la dimensione del campione (m^* e n^*) necessaria a ridurre le probabilità α e β di commettere errori del primo o del secondo tipo per una differenza fissata tra le medie delle due aree (nel nostro caso pari a 0).

Una volta specificata la probabilità β (es. 20%), è possibile verificare se il campione utilizzato ha una dimensione appropriata:

$$m^*=n^* = \frac{2S_E^2 (z_{(1-\alpha)} + z_{(1-\beta)})^2}{\delta_m} + 0.25z_{(1-\alpha)}^2$$

dove m^* e n^* sono il numero dei dati del campione che rendono, per determinati valori di a e b, sufficientemente attendibili i risultato del test;

$Z_{(1-\alpha)}$ e $Z_{(1-\beta)}$ rappresentano i valori del percentile della distribuzione normale standard;

δ_m la differenza dei valori medie dei due campioni $\bar{x} - \bar{y}$.

Si confrontano i valori di m e n con m^* e n^* : se $m^* \leq m$ e $n^* \leq n$, la probabilità di commettere un errore del primo tipo è accettabile. I risultati del test possono essere:

- a) è stata respinta l'ipotesi nulla e quindi sembra che $\mu_1 - \mu_2 > 0$, quindi il sito è contaminato;
- b) non è stata respinta l'ipotesi nulla ed è stata accettata la probabilità di commettere un errore del primo tipo: probabilmente è vero che $\mu_1 - \mu_2 \leq 0$, quindi il sito può essere considerato pulito;

l'ipotesi nulla non è stata respinta e non è stata accettata la probabilità di commettere un errore del primo tipo: la differenza delle medie è probabilmente minore di 0, quindi il sito è probabilmente pulito, ma questa conclusione rimane incerta a causa delle dimensioni troppo piccole dei campioni.

TEST	OBIETTIVI/ASSUNZIONI	VANTAGGI	SVANTAGGI
Slippage Test	L'obiettivo è valutare la differenza nella coda di destra di una distribuzione di concentrazioni (valori più alti) di due popolazioni (sito e fondo); Si può applicare anche in presenza di un numero elevato di n.d.; È stato determinato almeno un valore del fondo diverso da n.d.; Non sono richieste assunzioni riguardanti la forma della distribuzione di concentrazioni del sito e di fondo.	Semplice da applicare; Non sono necessarie assunzioni circa il tipo di distribuzione; Si può applicare anche in presenza di numerosi n.d.; Può essere applicato parallelamente all'applicazione di test che mirano al confronto tra medie (o mediane).	Può richiedere un gran numero di dati affinché si abbia una potenza sufficiente per rilevare la differenza tra le concentrazioni di un sito e quelle di fondo
Quantile Test	L'obiettivo è valutare la differenza nella coda di destra di una distribuzione di concentrazioni (valori più alti) di due popolazioni (sito e fondo); I valori n.d. non devono essere tra i valori r più elevati nel set di dati del sito e di fondo; Non sono richieste assunzioni riguardanti la forma della distribuzione di concentrazioni del sito e di fondo.	Abbastanza semplice da applicare Non sono necessarie assunzioni circa il tipo di distribuzione; Può avere maggiore potenza per rilevare la differenza tra distribuzioni del sito e quelle di fondo rispetto ad altri test; Si può applicare anche in presenza di numerosi n.d.	Può richiedere un gran numero di dati affinché si abbia una potenza sufficiente per rilevare la differenza tra le concentrazioni di un sito e quelle di fondo Potrebbe risultare inefficace nel caso in cui fossero presenti n.d. tra i valori r più elevati.
Wilcoxon Rank Sum Test (WRS test)	L'obiettivo è valutare la differenza tra le mediane di due popolazioni (sito e fondo); Un solo detection limit (tutti i n.d. devono avere lo stesso valore) che deve essere minore del più piccolo valore di concentrazione rilevato; Non sono richieste assunzioni riguardanti la forma della distribuzione di concentrazioni del sito e di fondo.	Non sono necessarie assunzioni circa il tipo di distribuzione; Di solito, il test ha più potenza per determinare uno scostamento della mediana, rispetto a altri test, quando le distribuzioni dei valori del sito e quelle del fondo sono asimmetriche; Può essere applicato parallelamente all'applicazione di test che mirano a valutare la differenza tra la coda destra di due distribuzioni (Slippage test e Quantile test).	Relativamente più complicato da applicare; la presenza di numerosi n.d. pregiudica l'applicabilità del test.
Gehan Test	L'obiettivo è valutare la differenza tra le mediane di due popolazioni (sito e fondo); Possono essere presenti differenti valori del detection limit; Non sono richieste assunzioni riguardanti la forma della distribuzione di concentrazioni del sito e di fondo.	Può essere utilizzato in caso di presenza di differenti valori del detection limit; gli stessi vantaggi del WRS test	Il calcolo manuale può risultare relativamente complesso; Le performance del test non sono note quanto quelle del WRS test.
Test t-student	L'obiettivo è valutare la differenza tra le medie di due popolazioni (sito e fondo); Entrambe le distribuzioni devono presentare una distribuzione normale; I valori n.d. non devono avere un impatto significativo sul calcolo della media (meno del 15% dei dati sono n.d.); La distribuzione di concentrazioni del sito e di fondo deve essere la stessa (varianza).	È il test che possiede la maggiore potenza nella verifica dello scostamento dei valori medi di due popolazioni che presentano una distribuzione normale.	Il test richiede una valutazione statistica della assunzione di uguaglianza tra la varianza della distribuzione del sito e quella del fondo; in genere la potenza è inferiore al WRS test, nel caso in cui le popolazioni non presentassero una distribuzione normale; L'assunzione di "normalità" viene spesso trascurata; il risultato del test può essere influenzato dalla presenza di outliers; non si adatta a set di dati che presentano numerosi n.d.
Test t-Satterthwaite	L'obiettivo è valutare la differenza tra le medie di due popolazioni (sito e fondo); Entrambe le distribuzioni devono presentare una distribuzione normale; non devono essere presenti valori n.d.; Si presume che la distribuzione di concentrazioni del sito e di fondo non presentino la stessa forma (varianza).	Il test può essere applicato quando la distribuzione dei valori del sito e quella dei valori del fondo hanno varianze differenti	Il calcolo manuale può risultare relativamente complesso; presenta gli stessi svantaggi del t-Test

Tabella 5: Applicabilità dei Test Statistici

Test t di Satterthwaite – varianze diverse

Questo test parametrico, viene usato per comparare le medie di due popolazioni quando le loro varianze sono disuguali. Esso richiede i seguenti assunti:

- i due campioni siano indipendenti (condizione di indipendenza);
- le due popolazioni devono avere distribuzione approssimativamente normale

Siano x_1, x_2, \dots, x_m e y_1, y_2, \dots, y_n i due campioni costituiti rispettivamente da m ed n misure e rappresentanti due popolazioni e caratterizzati da varianze S_x^2 e S_y^2 differenti di cui si vogliono comparare le medie \bar{x} e \bar{y} .

I passi per l'applicazione del test t di Satterthwaite prevedono:

Il calcolo della deviazione standard congiunta S_{NE} data da:

$$S_{NE} = \sqrt{\left(\frac{S_x^2}{m} + \frac{S_y^2}{n} \right)}$$

il calcolo del parametro t di Satterthwaite:

$$t = \frac{\bar{x} - \bar{y}}{S_{NE}}$$

dalla *Tabella 7* si ricava il valore critico di $t_{(1-\alpha)}$ tale che il $100(1-\alpha)\%$ della distribuzione t di Student, con $(m + n - 2)$ gradi di libertà, sia inferiore a $t_{(1-\alpha)}$.

Se $t > t_{1-\alpha}$ l'ipotesi di nullità può essere rifiutata, e quindi sembra che $\mu_1 - \mu_2 > 0$ cioè il sito è contaminato;

se $t \leq t_{(1-\alpha)}$ non sussiste l'evidenza per rifiutare l'ipotesi nulla; si può accettare la probabilità di commettere un errore del primo tipo: probabilmente è vero che $\mu_1 - \mu_2 \leq 0$, cioè che il sito è

pulito. In alternativa si può non accettare la probabilità di commettere un errore del primo tipo: la differenza delle medie è probabilmente minore di 0, ma questa conclusione rimane incerta a causa delle dimensioni troppo piccole dei campioni.

Non esistono tuttavia formule semplici per la stima di m^* e n^* come per il test t di Student ed è quindi necessario il ricorso ad un esperto di statistica.

Wilcoxon rank sum test

Laddove le assunzioni sulle caratteristiche delle distribuzioni sono difficili da verificare o da soddisfare per entrambe le popolazioni. In questo caso è possibile utilizzare test che, mettendo a confronto la forma e la posizione di due distribuzioni anziché i relativi parametri statistici (media, mediana, ecc.), risultano svincolati dai tipi di distribuzione.

Questi test, detti non parametrici, verificano un'ipotesi nulla del tipo "H₀: la distribuzione delle popolazioni 1 e 2 sono identiche", contro l'ipotesi alternativa "H_a: parte della

distribuzione della popolazione 1 è posta a destra/sinistra della distribuzione della popolazione 2”.

Ad esempio si possono applicare nel caso si voglia verificare se un’area d’interesse è più contaminata di un’area di riferimento: in questo caso l’ipotesi nulla da verificare sarebbe l’uguaglianza tra le distribuzioni delle concentrazioni nei due siti.

Il Wilcoxon rank sum test (conosciuto anche come “Mann-Whitney Test“) si applica nel caso si abbiano numerosi dati ($n \geq 20$ e $m \geq 20$) che descrivono le caratteristiche del sito e del fondo.

α è la probabilità che il test di Wilcoxon dichiarati in modo scorretto che le concentrazioni del sito sono superiori a quelle di fondo e cioè che vi sia un problema di contaminazione del sito da affrontare quando però tale situazione non è vera.

Dato un un set di m dati: x_1, x_2, \dots, x_m per la prima popolazione (che rappresenta ad esempio la distribuzione dei valori di background) ed un set di m dati: y_1, y_2, \dots, y_n per la seconda (che rappresenta ad esempio la distribuzione dei valori del sito), tutti i dati vengono uniti ed ordinati, a prescindere dalla popolazione di partenza e viene loro attribuito il rango agli $n + m$ valori del sito e di fondo, incominciando da un rango 1 per il valore più piccolo e così via. Se si hanno valori uguali nella stessa posizione per un numero inferiore al 40% del totale si effettua una mediazione del rango. Viene calcolata la somma dei ranghi R del sito come nell’esempio seguente, posto a puro titolo esplicativo, in quanto il numero di campioni utilizzato sarebbe nel caso in esame insufficiente:

Indicativo del dato	<u>y1</u>	x4	x3	<u>y2</u>	<u>y4</u>	x1	<u>y3</u>	x2	...
Valore	2,2	2,3	2,8	2,8	3,2	3,3	3,6	3,6
posizione	1	2	3	4	5	6	7	8	n+m
Rango	<u>1</u>	2	3,5	<u>3,5</u>	<u>5</u>	6	<u>7,5</u>	7,5	

Tabella 6 Esempio di calcolo del Rango

$$R_y = 1 + 3,5 + 7,5 + \dots$$

si determina quindi il valore del parametro $W_{(1-\alpha)}$:

$$W_{(1-\alpha)} = \frac{n(n+1)}{4 + z_{(1-\alpha)} \sqrt{\frac{n(n+1)(2n+1)}{24}}}$$

dove il valore $z_{(1-\alpha)}$ è il 100(1- α) percentile della distribuzione normale standard della Tabella 8.

Se $R_y > W_{(1-\alpha)}$ le concentrazioni del sito sono significativamente superiori a quelle del fondo, ovvero il sito risulta contaminato.

Gradi di libertà	1- α								
	,70	,75	,80	,85	,90	,95	,975	,99	,995
1	0,727	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,706	31,821	63,65
2	0,617	0,816	1,061	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925
3	0,584	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841
4	0,569	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604
5	0,559	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032
6	0,553	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707
7	0,549	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499
8	0,546	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355
9	0,543	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250
10	0,542	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169
11	0,540	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106
12	0,539	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055
13	0,538	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012
14	0,537	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977
15	0,536	0,691	0,866	1,074	1,34	1,753	2,131	2,602	2,947
16	0,535	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921
17	0,534	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898
18	0,534	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878
19	0,533	0,6880	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861
20	0,533	,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845
21	0,532	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831
22	0,532	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819
23	0,532	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807
24	0,531	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797
25	0,531	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787
26	0,531	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779
27	0,531	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771
28	0,530	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763
29	0,530	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756
30	0,530	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750
40	0,529	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704
60	0,527	0,679	0,848	1,046	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660
120	0,526	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617
	0,524	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576

Tabella 7 Valori critici per la distribuzione t di Student; i valori dell'ultima riga corrispondono a valori critici per la distribuzione normale standard

n	α	m																		
		2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
2	0,05	0	0	0	1	1	1	2	2	2	2	3	3	4	4	4	4	5	5	5
	0,10	0	1	1	2	2	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	7	7	8	8
3	0,05	0	1	1	2	3	3	4	5	5	6	6	7	8	8	9	10	10	11	12
	0,10	1	2	2	3	4	5	6	6	7	8	9	10	11	11	12	13	14	15	16
4	0,05	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	15	16	17	18	19
	0,10	1	2	4	5	6	7	8	10	11	12	13	14	16	17	18	19	21	22	23
5	0,05	1	2	3	5	6	7	9	10	12	13	14	16	17	19	20	21	23	24	26
	0,10	2	3	5	6	8	9	11	13	14	16	18	19	21	23	24	26	28	29	31
6	0,05	1	3	4	6	8	9	11	13	15	17	18	20	22	24	26	27	29	31	33
	0,10	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	35	37	39
7	0,05	1	3	5	7	9	12	14	16	18	20	22	25	27	29	31	34	36	38	40
	0,10	2	5	7	9	12	14	17	19	22	24	27	29	32	34	37	39	42	44	47
8	0,05	2	4	6	9	11	14	16	19	21	24	27	29	32	34	37	40	42	45	48
	0,10	3	6	8	11	4	17	20	23	25	28	31	34	37	40	43	46	49	52	55
9	0,05	2	5	7	10	13	16	19	22	25	28	31	34	37	40	43	46	49	52	55
	0,10	3	6	10	13	16	19	23	26	29	32	36	39	42	46	49	53	56	59	63
10	0,05	2	5	8	12	15	18	21	25	28	32	35	38	42	45	49	52	56	59	63
	0,10	4	7	11	14	18	22	25	29	33	37	40	44	48	52	55	59	63	67	71
11	0,05	2	6	9	13	17	20	24	28	32	35	39	43	47	51	55	58	62	66	70
	0,10	4	8	12	16	20	24	28	32	37	41	45	49	53	58	62	66	70	74	79
12	0,05	3	6	10	14	18	22	27	31	35	39	43	48	52	56	61	65	69	73	78
	0,10	5	9	13	18	22	27	31	36	40	45	50	54	59	64	68	73	78	82	87
13	0,05	3	7	11	16	20	25	29	34	38	43	48	52	57	62	66	71	76	81	85
	0,10	5	10	14	19	24	29	34	39	44	49	54	59	64	69	75	80	85	90	95
14	0,05	4	8	12	17	22	27	32	37	42	47	52	57	62	67	72	78	83	88	93
	0,10	5	11	16	21	26	32	37	42	48	53	59	64	70	75	81	86	92	98	103
15	0,05	4	8	13	19	24	29	34	40	45	51	56	62	67	73	78	84	89	95	101
	0,10	6	11	17	23	28	34	40	46	52	58	64	69	75	81	87	93	99	105	111
16	0,05	4	9	15	20	26	31	37	43	49	55	61	66	72	78	84	90	96	102	108
	0,10	6	12	18	24	30	37	43	49	55	62	68	75	81	87	94	100	107	113	120
17	0,05	4	10	16	21	27	34	40	46	52	58	65	71	78	84	90	97	103	110	116
	0,10	7	13	19	26	32	39	46	53	59	66	73	80	86	93	100	107	114	121	128
18	0,05	5	10	17	23	29	36	42	49	56	62	69	76	83	89	96	103	110	117	124
	0,10	7	14	21	28	35	42	49	56	63	70	78	85	92	99	107	114	121	129	136
19	0,05	5	11	18	24	31	38	45	52	59	66	73	81	88	95	102	110	117	124	131
	0,10	8	15	22	29	37	44	52	59	67	74	82	90	98	105	113	121	129	136	144
20	0,05	5	12	19	26	33	40	48	55	63	70	78	85	93	101	108	116	124	131	139
	0,10	8	16	23	31	39	47	55	63	71	79	87	95	103	111	120	128	136	144	152

Tabella 8 Valori critici per il Wilcoxon Rank Sum Test

(n=numero di misure nel sito, m=numero di misure del fondo)