Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente
del Friuli - Venezia Giulia
Dipartimento Provinciale di Udine
Servizio Tematico Analitico
Via Colugna 42 - 33100 Udine
tel. 0432 – 493711- 493764 - fax 0432 – 493778 – 546776

Sito Inquinato di Interesse Nazionale Laguna di Grado e Marano: determinazione dei valori di fondo nei suoli agricoli prospicienti il Sito di Interesse Nazionale

Ottobre 2007

Indice

Indice **1**
1 Introduzione **2**
2 Aspetti fisici generali **3**
2.1 Aspetti geopedologici 3
2.2 Assetto planoaltimetrico 4
2.3 Reticolo idrografico 4
2.4 La bonifica idraulica 4
2.5 Aspetti idrogeologici 5
3 Obiettivo dello Studio **7**
4 Campionamento **8**
4.1 Materiale utilizzato per il campionamento 9
4.2 Identificazione dei campioni 9
5 Analisi di laboratorio **10**
5.1 Preparazione dei campioni 10
5.2 Analisi dei metalli 10
5.2.1 Materiali e strumentazione 11
5.3 Analisi dei composti organici 12
5.3.1 Materiali e strumentazione 14
6 Analisi statistica dei dati **14**
6.1 Analisi preliminare ed eliminazione degli outliers 15
6.2 Elaborazione statistica 16
7 Risultati metalli **16**
7 Risultati metalli **17**
8 Risultati fitofarmaci **18**
8.1 I diserbanti 20
8.1.1 L'atrazina 21
8.1.2 La terbutilazina (TBA) 22
8.1.3 L'alaclor 23
8.1.4 Il metolaclor 24
8.2 Gli insetticidi 25
8.2.1 Il DDT 26
8.2.2 Dieldrin e aldrin 27
8.2.3 Il clordano 28
8.2.4 L'eptacloro 29
9 Risultati PCB e IPA **30**
10 Conclusioni **31**
11 Bibliografia **33**
ALLEGATO 1: Campionamento **35**
ALLEGATO 2: Metalli **38**
ALLEGATO 3: Composti Organici **50**
ALLEGATO 4: Dati Analitici **56**

1 Introduzione

In data 24 febbraio 2003 con decreto ministeriale prot. n. 638/RIBO/M/DI/B è stato individuato come Sito di Interesse Nazionale (SIN) il territorio prospiciente la laguna di Grado e Marano, rappresentato nella Figura 1, che si estende all'interno dei seguenti comuni: Carlino (zona agricola compresa tra il fiume Zellina e l'area industriale di S.Giorgio di Nogaro), Torviscosa (zona agricola a sud della Strada statale n. 14, compresa tra i fiumi Aussa e Corno, inclusa l'area dello stabilimento Caffaro), Cervignano del Friuli (zona agricola compresa tra il canale Banduzzi e il fiume Aussa), Marano Lagunare (zona agricola denominata Bonifica Marzotto) e San Giorgio di Nogaro (area industriale a sud dell'abitato di S.Giorgio di Nogaro).

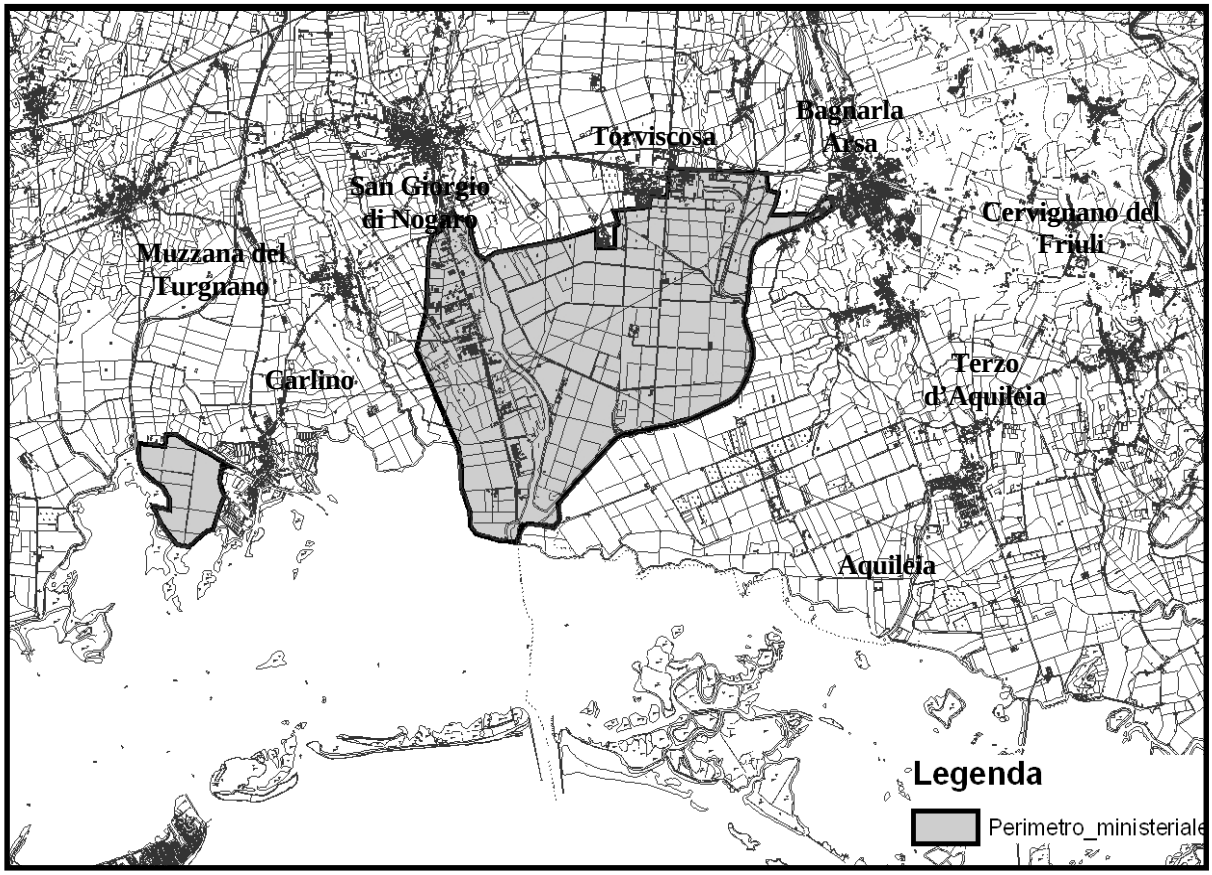


Figura.1: Limiti del Perimetro Ministeriale del Sito di Interesse Nazionale Laguna di Grado e Marano

La superficie di terraferma è pari a circa ha 3755, di cui il 68% corrisponde ad aree agricole (ha 2554), il 20% all'area industriale dell'Aussa – Corno (ha 751), il 9% all'area industriale dello stabilimento Caffaro (ha 338) e il 3% alle aree pubbliche (ha 113).

Le aree agricole per l'81% sono ubicate nei comuni di Torviscosa, Cervignano del Friuli e Terzo d'Aquileia (di queste la maggior parte appartiene al comune di Torviscosa), per l'11% nei comuni di Carlino e San Giorgio di Nogaro e per l'8% nel comune di Marano Lagunare.

Le aree a destinazione agricola costituiscono la maggior parte del territorio del SIN: scopo dello studio effettuato è quello di individuare la concentrazione dei valori di fondo dei suoli agricoli all'esterno del SIN in oggetto su cui ci si possa basare per la caratterizzazione dei terreni agricoli all'interno del SIN stesso (vedi mappe in Allegato 1).

2 Aspetti fisici generali

2.1 Aspetti geopedologici

La Bassa Pianura Friulana è caratterizzata dalla presenza di sedimenti fini prevalentemente argilloso-sabbiosi che sovrastano il substrato ghiaioso dei conoidi alluvionali originati dall'attività dei maggiori corsi d'acqua che attualmente solcano la pianura stessa, in particolare i fiumi Tagliamento ed Isonzo. I sedimenti fini superficiali (sabbie, limi ed argille) sono originati dalle torbide fluitate dalle correnti fluviali nelle fasi di ritiro e scomparsa dei ghiacciai wurmiani[1,2]. All'interno di questi sedimenti è rinvenibile anche la presenza delle torbe a testimonianza di vaste zone di accumulo di vegetali presso foci di corsi d'acqua ed entro specchi lacustri e marini.

Procedendo dalle coste lagunari verso l'interno della bassa pianura, si incontrano successivamente terreni sabbiosi di duna, terreni umiferi e torbosi in zone di acque dolci o salmastre litoranee, terreni di alluvioni post-glaciali recenti, sabbioso-limosi, calcareo-dolomitici, terreni di alluvioni wurmiane, sabbiosi-limosi o sabbioso-argillosi e quelli ciottolosi umiferi della zona delle risorgive[1,3].

Le caratteristiche geomorfologiche della zona oggetto di studio sono state ampiamente modificate dall'azione dell'uomo che ha progressivamente recuperato, mediante interventi di bonifica per usi agricoli o industriali, ambienti in precedenza contraddistinti da paludi che fungevano da raccordo tra la terraferma e il mare. L'assetto morfologico recente, conseguente a tali interventi, è rappresentato da una superficie completamente livellata, priva d'ostacoli di

[1] Martinis B., Storia geologica del Friuli, Udine, 1993.
[2] Martinis B., Geologia generale e geomorfologia del Friuli Venezia Giulia, in Enciclopedia monografica del Friuli Venezia Giulia, vol. 1, p. 85-172, Udine, 1971.
[3] Comel A., Nassimbeni P., Nazzi P., Carta pedologica della pianura friulana e del connesso anfiteatro morenico del Tagliamento, Udine, 1982.

qualsiasi genere, dove gli unici segni distintivi sono costituiti dai canali di bonifica, dagli impianti idrovori e dalle arginature di corsi d'acqua.

2.2 Assetto planoaltimetrico

Il territorio in esame, collocato nella porzione centro orientale della Bassa Pianura Friulana, presenta una superficie sub-pianeggiante con debolissima inclinazione verso sud; in generale, lo sviluppo altimetrico dell'ambito d'interesse varia da pochi metri sopra il livello medio del mare fino a quote inferiori in corrispondenza delle zone più prossime al mare.

Sulla base della Carta Tecnica Regionale (CTR) all'interno del sito si possono distinguere i seguenti quattro ambiti:

aree a scolo naturale: caratterizzate da quote superiori al l.m.m.;

aree di bonifica: caratterizzate da quote inferiori o prossime al l.m.m.; sono aree servite da una fitta rete di canali drenanti regolati da idrovore;

sistemi arginali: si sviluppano a quote variabili mediamente comprese tra 3,0 a 3,5 metri s.l.m.. Interessano le sponde dei principali corsi d'acqua presenti in zona e la linea di costa;

ambiti fluviali: presentano quote variabili, prossime al l.m.m..

2.3 Reticolo idrografico

Le principali aste drenanti sono rappresentate dai fiumi Aussa e Corno, rispettivamente nei territori del comune di Torviscosa e S. Giorgio di Nogaro.

Si tratta di fiumi di risorgiva che presentano un bacino imbrifero non definito e modeste variazioni di portata durante l'arco dell'anno, influenzate in particolare dall'escursione delle maree. Oltre alle sopraccitate aste drenanti, il territorio è caratterizzato dalla presenza di una fitta rete idrografica minore di origine antropica, costituita da canali e fossi che in parte appartengono all'area a scolo naturale ed in parte all'area a scolo meccanico.

2.4 La bonifica idraulica

L'attuale assetto idrografico dell'area è il risultato di ingenti opere di bonifica idraulica (figura 2). Con lo sviluppo agricolo e successivamente con quello industriale, furono bonificate ingenti porzioni di territorio; il primo Piano Generale di Bonifica fu redatto nel 1930 mentre nel 1933 si effettuò la riorganizzazione dei vari consorzi di bonifica. Venne così gradualmente a delinearsi una vasta superficie topografica piatta sulla quale furono progressivamente cancellate le irregolarità di carattere morfologico quali gli antichi lembi di terrazzamento fluviale e i percorsi meandriformi dei corsi d'acqua.

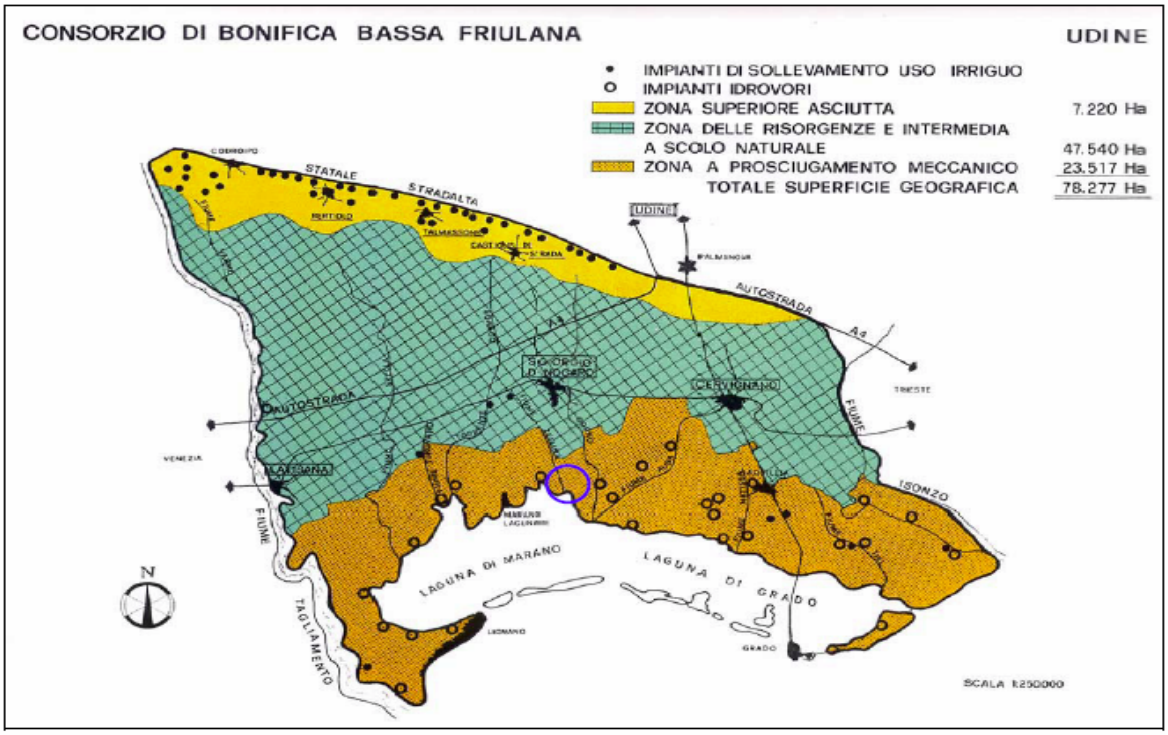


Figura 2: Zonizzazione di bonifica della Bassa Friulana

2.5 Aspetti idrogeologici

L'assetto stratigrafico della Bassa Friulana ha dato origine ad una complessa circolazione idrica nel sottosuolo, in relazione alle differenti caratteristiche di permeabilità dei sedimenti che la caratterizzano. La successione dei terreni, estremamente eterogenei dal punto di vista granulometrico, ha consentito l'instaurarsi di un articolato sistema di falde sovrapposte, che si innestano in quella freatica verso monte. In generale, gli studi sinora compiuti a grande scala sulla Bassa Pianura Friulana hanno consentito di riconoscere tra i 30 e 300 m di profondità 7 sistemi di falde sovrapposte che presentano potenze medie intorno a 10-15 m e direzione di scorrimento da Nord verso Sud, secondo una pendenza generale del 4% (Stefanini e Cucchi, 1977). Di seguito sono riportate le differenti falde con le rispettive caratteristiche:

Falda A: posizionata generalmente fra 30 e 80 metri dal piano campagna e sempre presente;

Falda B: posizionata generalmente fra 80 e 110 metri di profondità dal piano campagna, abbastanza continua, contenuta in depositi sabbiosi;

Falda C: posizionata mediamente tra 120 e 140 metri di profondità;

Falda D ed E: posizionate rispettivamente tra i 160 e 170 metri di profondità e tra i 190 e 200 metri di profondità, non sempre distinguibili;

Falda F: posizionata fra 240 e 260 metri di profondità, contenuta in depositi prevalentemente ghiaiosi e prevalentemente sabbiosi;

Falda G: posizionata nel sottosuolo di Lignano Sabbiadoro fra 280 e 300 metri di profondità, si presenta localmente discontinua;

Per quanto riguarda il territorio in esame, sulla base dei risultati delle indagini eseguite nelle aree industriali presenti nei comuni di Torviscosa e S. Giorgio di Nogaro emerge che entro i primi 20 metri circa di profondità dalla superficie l'assetto stratigrafico delle due aree è molto differente, tale da determinare, nei due diversi ambiti, caratteristiche condizioni idrogeologiche. Nel territorio di Torviscosa si individua un primo strato permeabile continuo, caratterizzato dalla presenza di sabbie e ghiaie fino a circa 18 m di profondità, protetto in superficie da un livello limoso-argilloso discontinuo; dal punto di vista idrogeologico tale livello è sede di una falda di tipo freatico o semi-artesiano, in relazione alla presenza in superficie del livello argilloso – limoso. Nel territorio di S. Giorgio di Nogaro, invece, la modesta permeabilità dei terreni superficiali (per lo più argille e limi variamente sabbiosi) associata alla presenza di livelli permeabili scarsamente continui impedisce la formazione di una vera e propria falda freatica. Per quanto riguarda le caratteristiche piezometriche, i monitoraggi sinora eseguiti hanno evidenziato, per entrambi gli ambiti, frequenti fluttuazioni del livello di falda, in relazione soprattutto all'azione di idrovore, alla presenza delle maree e alle precipitazioni.

3 Obiettivo dello Studio

Le indagini hanno riguardato l'area limitrofa al Sito di Interesse Nazionale (SIN) Laguna di Grado e Marano comprendente i territori appartenenti ai seguenti comuni: San Giorgio di Nogaro, Torviscosa, Bagnaria Arsa, Cervignano del Friuli, Terzo di Aquileia e Carlino. Come già indicato, all'interno del SIN, circa il 70 % dell'area è adibita a destinazione agricola. Le Colonne A e B di tabella 1, allegato 5 al titolo V, parte IV, del D. Lgs. 152/06 riportano i valori di concentrazione soglia di contaminazione (C.S.C.) nel suolo e nel sottosuolo riferiti rispettivamente ad uso verde pubblico, privato e residenziale ed ad uso commerciale o industriale. Si ricorda che nell'allegato B del Verbale della Conferenza dei Servizi Decisoria del 19 maggio 2004, si riporta che "… per procedere ad indagine investigativa dei terreni a destinazione agricola, si dovrà tenere a riferimento la Colonna A della Tabella 1 dell'Allegato 1 del D.M. 471/99", ora sostituito dal D.Lgs 152/2006, che tuttavia non è stata redatta specificatamente per suoli agricoli ma per suoli e sottosuoli a verde pubblico, privato e residenziale.

L'obiettivo di questo studio è di identificare, al di fuori del SIN, i valori di concentrazione di alcune sostanze presenti nel suolo destinato ad uso agricolo, che possano costituire da riferimento o valori di fondo per le aree agricole all'interno del SIN; in merito, bisogna precisare che quando si parla di "valori di fondo" è importante considerare se questi siano naturali o di origine antropica. Si ricorda che la definizione di APAT (2004) introduce il concetto di valore di fondo antropico definendolo come "la concentrazione di una sostanza caratteristica di un tipo di suolo in un'area o in una regione che deriva sia da fattori naturali sia da sorgenti diffuse non naturali come la deposizione atmosferica che può portare alla presenza di sostanze quali Cadmio, composti di Piombo-Arsenico, Mercurio e sostanze organiche volatili e persistenti nell'ambiente quali i PCB e le diossine (PCDD/F)".

4 Campionamento

L'area indagata è esterna al Sito di Interesse Nazionale Laguna di Grado e Marano e la selezione dei terreni da cui prelevare i campioni è stata effettuata considerando zone a basso livello di antropizzazione. In particolare, le aree prescelte sono state individuate lungo una fascia di circa 1 km di spessore circostante il perimetro del sito ad 1 km di distanza, in zone prettamente agricole con caratteristiche agronomiche (sistemi colturali) simili alle aree agricole ubicate all'interno del SIN, lontano da strade di grande comunicazione, da discariche o impianti produttivi significativi, da zone di ristagno idrico e/o drenaggio (Figure 1, 2 e 3, Allegato 1).

Sui campioni prelevati sono state determinate le concentrazioni dei composti inorganici previste dal D.Lgs.152/06 (escluso Cr(VI), CN^- e F^-). Inoltre sono state anche eseguite le determinazioni delle concentrazioni relative a PCB, fitofarmaci e IPA (quest'ultimo parametro sul 10% dei campioni prelevati).

Inizialmente è stato eseguito il rilevamento delle coordinate geografiche al fine di individuare le zone di campionamento per definire tutti i punti di prelievo. Al fine di realizzare un'indagine statisticamente significativa (ISO 19258 2005, EPA 2006, Protocollo Operativo APAT 2006) sono stati raccolti **89 campioni,** opportunamente georeferenziati, utilizzando uno schema di campionamento non sistematico a W (D.M. 13/09/1999) (Figure 2 e 3, Allegato 1), prelevando in maniera casuale un campione elementare nei dintorni del percorso prestabilito e seguendo i criteri definiti precedentemente.

Durante l'operazione di prelievo dei campioni sono state prese delle misure cautelative al fine di eliminare o minimizzare possibili alterazioni chimico-fisiche che potessero influenzare le caratteristiche di omogeneità e rappresentatività del campione stesso e che potessero essere fonti di errore a livello analitico (quali la presenza di materiali estranei quali rami, foglie, sassi, erba).

La scelta della vanga come attrezzatura di campionamento, è stata fatta in funzione della profondità di prelievo presa in esame (50 cm, come riportato nell'Allegato B del Verbale della Conferenza dei Servizi Decisoria del 19 maggio 2004, Prot. n. 8489/QDV/DI) e della natura del terreno definito precedentemente**.** Nel punto d'indagine selezionato, la cui posizione è stata georeferenziata, è stata prelevata e omogeneizzata l'aliquota per la formazione del campione elementare, in seguito riposto in contenitore di vetro, di circa 1 L di volume, contrassegnato da etichetta identificativa. Lo scavo pedologico è stata eseguito introducendo verticalmente la vanga nel terreno fino a raggiungere la profondità desiderata (UNICHIM

2004). I campioni sono stati conservati all'interno di sacchi neri per evitare l'esposizione ai raggi solari e infine stoccati in luogo asciutto e pulito in attesa delle analisi di laboratorio. Dopo ogni prelievo, la vanga è stata decontaminata utilizzando acqua potabile e carta assorbente (UNICHIM 2004).

4.1 Materiale utilizzato per il campionamento

- ✓ GPS;
- ✓ Carta tematica ARPA FVG scala 1:25000 ed 1:5000;
- ✓ Vanga;
- ✓ Barattoli ≈1 L per la raccolta del campione;
- ✓ Etichette per identificare il campione;
- ✓ Sacchi neri per la conservazione del campione;
- ✓ Metro per verificare la profondità trivellata;
- ✓ Contenitore acqua potabile;
- ✓ Carta assorbente.

4.2 Identificazione dei campioni

Sono state compilate delle apposite schede di campionamento, una per ciascun campione, contenenti i seguenti dati:

- ✓ Codice identificativo;
- ✓ Coordinate GPS;
- ✓ Comune di appartenenza;
- ✓ Data/ora del prelevamento;
- ✓ Matrice: terreno agricolo;
- ✓ Attrezzatura di prelevamento;
- ✓ Prelevatore;
- ✓ Commenti e annotazioni ritenuti significativi.

5 Analisi di laboratorio

I parametri ricercati per la determinazione delle concentrazioni dei valori di fondo relativi alle aree agricole esterne al Sito di Interesse Nazionale – Laguna di Grado e Marano, sono:

- ✓ Metalli
- ✓ PCB (**P**oli**C**loro**B**ifenili)
- ✓ IPA (**I**drocarburi **P**oliciclici **A**romatici)
- ✓ Fitofarmaci

5.1 Preparazione dei campioni

La procedura di preparazione dei terreni è stata eseguita come previsto dal D.M. 13 sett. 1999 per tutti gli 89 campioni. La preparativa ha lo scopo di rendere il campione perfettamente omogeneo per la successiva analisi chimica.

I campioni di terreno sono stati essiccati all'aria, a temperatura ambiente, vagliati su un setaccio a maglia di 2.0 mm ed infine il sottovaglio è stato macinato a polvere finissima.

L'analisi è stata effettuata sul sottovaglio ed i dati determinati sono relativi solamente a questa frazione, senza considerare la percentuale di scheletro presente[4].

5.2 Analisi dei metalli

La determinazione dei metalli previsti dal D. Lgs. 152/06 per i suoli (più Al, Fe Mn) è stata eseguita seguendo le metodiche indicate dal D.M. 13 sett. 1999, ovvero mediante attacco acido su 0.5 g di campione con 10 mL di acqua regia; la digestione del campione è stata effettuata mediante un apparecchio di reazione a microonde. L'estratto risultante è stato portato al volume finale di 100 mL con acqua bidistillata. Tutti i metalli sono stati determinati mediante ICP-MS (metodica EPA 6020A) e mediante ICP-AES (metodica EPA 6010).

[4] Lo scheletro è risultato assente in 67 campioni sul totale di 89, negli altri 21 campioni esso è stato rinvenuto in modesta quantità e solo in pochi casi si è raggiunta una percentuale elevata (con un massimo del 68%).

I metalli determinati sono riportati in Tabella 1.

METALLI			
Metallo	**Limiti di colonna A*** (mg/Kg espressi come ss)	**Metallo**	**Limiti di colonna A*** (mg/Kg espressi come ss)
Antimonio	10	Piombo	100
Arsenico	20	Rame	120
Berillio	2	Selenio	3
Cadmio	2	Stagno	1
Cobalto	20	Tallio	1
Cromo	150	Vanadio	90
Mercurio	1	Zinco	150
Nichel	120		

Tabella 1: Metalli analizzati. * da tabella 1 Allegato 5 al Titolo V parte quarta del D.Lgs. 152/06

Tutti i campioni sono stati mineralizzati e analizzati in doppio, controllando così la riproducibilità del metodo, nonché l'omogeneità del campione. Il limite di quantificazione è stato posto pari a 0.1 mg/Kg per tutti i metalli.

5.2.1 Materiali e strumentazione

- ✓ Mulino centrifugo Retsch Mod. S100, giara da 500 mL e dieci palle da 2 mm in corindone sinterizzato (99.7% Al_2O_3);
- ✓ Sistema di reazione a microonde Anton Paar Multiwave 3000, con sonda P-T sensor e vessels in TMF;
- ✓ ICP-MS Perkin Elmer ELAN BRC II
- ✓ ICP-AES Perkin Elmer OPTIMA 5100 DV

5.3 Analisi dei composti organici

Le analisi sono state condotte sulla totalità dei campioni prelevati (89) relativamente a PCB e fitofarmaci, mentre gli IPA sono stati ricercati su 11 campioni (10% circa del totale) scelti in maniera casuale tra le serie appartenenti alle diverse aree comunali, così da avere dei dati rappresentativi della fascia extra-sito (Tabella 2).

COMUNE	**n° Campionamenti**	**n° Campioni (Fitofarmaci)**	**n° Campioni (PCB)**	**n° Campioni (IPA)**
Carlino	19	19	19	2
Castions delle Mura	7	7	7	1
Cervignano del Friuli	14	14	14	2
Muzzana del Turgnano	6	6	6	1
San Giorgio di Nogaro	13	13	13	2
Terzo d'Aquileia	21	21	21	2
Torviscosa	9	9	9	1
TOTALE	**89**	**89**	**89**	**11**

Tabella 2: Campioni scelti per analisi Fitofarmaci, PCB e IPA

I Fitofarmaci ricercati sono elencati in Tabella 3 ed includono i fitofarmaci normati, i loro omologhi chimici, alcuni metaboliti ed altri principi attivi di ampio uso agricolo.

FITOFARMACI			
Insetticidi	**Limiti di colonna A*** (mg/Kg espressi come ss)	**Diserbanti**	**Limiti di colonna A*** (mg/Kg espressi come ss)
α-Esaclorocicloesano	0.01	Atrazina	0.01
β-Esaclorocicloesano	0.01	Desetilatrazina (m)	
γ-Esaclorocicloesano	0.01	Terbutilazina	
Aldrin	0.01	Desetilterbutilazina (m)	
Dieldrin	0.01	Alaclor	0.01
Endrin	0.01	Metolaclor	
Eptacloro			
Eptacloro Epossido (m)			
Clordano α	0.01		
Clordano γ			
o-p DDT	0.01		
p-p DDT			
o-p DDE (m)			
p-p DDE (m)			
o-p DDD (m)			
p-p DDD (m)			

Tabella 3: elenco Fitofarmaci ricercati. * da tabella 1 Allegato 5 al Titolo V parte quarta del D.Lgs. 152/06. (m) metabolita

Per la parte riguardante gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) sono state determinate le sostanze indicate in Tabella 4, che include gli IPA normati ed alcuni altri ritenuti significativi.

IPA	**Limiti di Colonna A*** (mg/Kg espressi come ss)	**IPA**
Benzo(a)antracene	0,5	Fenantrene
Benzo(a)pirene	0,1	Antracene
Benzo(b)fluorantene	0,5	Benzo(e)pirene
Benzo(k,)fluorantene	0,5	Fluorantene
Benzo(g, h, i,)perilene	0,1	Perilene
Crisene	5	
Dibenzo(a,e)pirene	0,1	
Dibenzo(a,l)pirene	0,1	
Dibenzo(a,i)pirene	0,1	
Dibenzo(a,h)pirene	0,1	
Dibenzo(a,h)antracene	0,1	
Indenopirene	0,1	
Pirene	5	
Σ policiclici aromatici	10	

Tabella 4: elenco IPA ricercati. * da tabella 1 Allegato 5 al Titolo V parte quarta del D.Lgs. 152/06.

Per quanto attiene i PoliCloroBifenili (PCB) il limite di colonna A (da tabella 1 Allegato 5 al Titolo V parte quarta del D.Lgs. 152/06) è di 0.06 mg/kg espressi come sostanza secca.

La determinazione dei composti organici è stata eseguita previa estrazione di 5 g di campione con estrattore ASE ad elevata temperatura (100 °C) ed alta pressione (1500 psi), secondo metodica EPA 3545. Una quantità pari ad un grammo di estratto è stata quindi purificata in colonne di gel di silice o florisil secondo metodica EPA 3630C e metodica EPA3620B. L'estratto purificato è stato portato ad un volume finale di 0.1 mL. Tutti gli analiti sono stati determinati mediante HRGC/LRMS (SIM) secondo indicazioni del metodo EPA 8270C. Il limite di quantificazione è posto pari a 1 μg/Kg di s.s. per fitofarmaci e PCB e pari a 10 μg/Kg di s.s. per i singoli IPA.

5.3.1 Materiali e strumentazione

- ✓ Estrattore accelerato con solvente modello ASE 300, Dionex
- ✓ GC modello 6890 – MS modello 5973, Agilent Technologies

6 Analisi statistica dei dati

Lo scopo della presente analisi è di ottenere degli strumenti statistici da utilizzare per i futuri controlli dei terreni agricoli del SIN, al fine di poter definire se essi sono inquinati o se invece appartengono alla popolazione qui esaminata.

Si è ritenuto opportuno ricavare dai dati sperimentali, laddove possibile, delle funzioni di densità di probabilità relative alla concentrazione dell'analita nei terreni in esame. Acquisite le funzioni di frequenza, l'utilizzo dei test parametrici permetterà il confronto con futuri set di dati. In assenza di tale possibilità (per alcuni metalli e per quasi tutti i composti organici), i test non-parametrici potranno comunque essere utilizzati per lo scopo soprascritto.

Le funzioni di frequenza sono state ricavate per Sb, As, Be, Co, Cr, Ni, Pb, Cu, Sn, V, Zn. Non è stato invece possibile estrapolare una funzione caratteristica per Cd, Hg, Se e Tl poiché il set di valori calcolati non ha permesso di effettuare un'analisi statistica significativa. Anche per i composti organici, a causa di un elevato numero di valori inferiori al limite di

quantificazione (LOQ), non è stato possibile estrapolare una funzione caratteristica. Solo per il DDT, poiché il numero di valori inferiori al LOQ è limitato, si è tentata una trattazione statistica ponendo tali valori pari a metà del LOQ.

6.1 Analisi preliminare ed eliminazione degli outliers

In una fase preliminare i dati sperimentali sono stati rappresentati graficamente con degli istogrammi. Dal profilo di tali istogrammi si è dedotto che i modelli matematici[5] adatti a riprodurre tali dati sono due: la funzione log-normale e normale.

A ciascun analita quindi è stato assegnato un profilo o di tipo log-normale (Sb, Be, Cr, Ni, Cu, Sn, V, e Zn) o un profilo di tipo normale (As, Co, Pb) sulla base del criterio della minima somma degli scarti quadratici tra $\left(\sum_{i=1}^{N}(O_i - N_i)^2\right)$ modello teorico (N_i) e istogramma sperimentale (O_i) e sulla valutazione dei grafici denominati Q-Q plots.

Sono stati quindi eliminati gli eventuali outliers applicando il test di Rosner al set dei dati o ai set dei logaritmi dei dati rispettivamente per profili normali o log-normali: gli outliers rilevati sono stati uno per il piombo, due per lo stagno e tre per DDT, mentre nessun outlier è stato riscontrato per gli altri analiti.

Infine sono state valutate le carte di probabilità (concentrazione v.s. quantile, in Allegato 2 vengono mostrati i grafici per Sn e V) dalle quali non sono stati evidenziati significativi cambi di pendenza dell'allineamento, indicativi di popolazioni differenti; non è quindi errato sostenere che i dati appartengono ad un'unica popolazione.

[5] G. Beretta, R. Pellegrini, Linee guida per la determinazione dei valori di fondo naturale nell'ambito della bonifica dei siti contaminati, Milano, 2003.

6.2 Elaborazione statistica

Per ottenere la funzione di frequenza teorica, che rappresenti al meglio il set sperimentale di dati collezionati, è stata messa a punto ed implementata una procedura di "best fit"[6]. Il complesso dei risultati è riportato per ciascun analita nell'Allegato 2.

Risulta evidente dai grafici di sovrapposizione dell'istogramma sperimentale con la funzione di frequenza (Allegato 2) la bontà dei risultati ottenuti.

La verifica delle ipotesi risulta difficile poiché non esiste un set di dati precedentemente acquisiti sulle concentrazioni degli analiti nei suoli agricoli esterni al SIN in oggetto di analoga numerosità. Tuttavia la robustezza dello studio derivante dall'elevato numero di campioni assicura una verifica delle ipotesi autoconsistente.

Sono riportati in Allegato 2, all'interno delle tabelle per la rappresentazione grafica, i risultati di alcuni test classici quali: il test di Kolmogorov- Smirnov[7] per valutare la

probabilità della conformità del modello applicato e l'indice di accostamento relativo[8].

I valori di μ e σ stimati con il "best fit" hanno mostrato un ottimo accordo con la media e la deviazione standard del campione di dati, evidenziando la consistenza della stima stessa e validando la riproduzione analitica dei dati.

---

[6] I due parametri da ottimizzare per la funzione normale sono μ e σ, ossia la media e la deviazione standard. Nel caso della log-normale i due parametri da ottimizzare sono α e β $\left(f(x,\alpha,\beta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\cdot\beta\cdot x}\cdot e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln x-\alpha}{\beta}\right)^2} \right)$ dai quali poi si ricavano μ e σ mediante le seguenti relazioni: $\mu = e^{(\alpha+\beta^2/2)}$ $\sigma = e^{(2\alpha+\beta^2)}\cdot\left(e^{\beta^2}-1\right)$.

[7] Il test di Kolmogorov- Smirnov non può essere applicato ad un confronto tra dati sperimentali ed una curva i cui parametri sono stati stimati sulla base dei dati stessi. Il confronto andrebbe infatti eseguito tra una distribuzione pre-determinata ed un campione di dati supposto della stessa popolazione. Tuttavia essendo questo lavoro di caratterizzazione il primo svolto sul SIN della laguna di Grado e Marano, si riporta il valore di tale test unicamente con lo scopo di supportare le altre valutazioni sulla bontà del fitting dei dati con la distribuzione sperimentale, in quanto esso fornisce comunque un'indicazione dell'accordo tra distribuzione teorica e distribuzione sperimentale.

[8] Definito come $\delta = \frac{\sum_i |O_i - N_i|}{\sum_i N_i}$, che da un'idea di quanto la distribuzione teorica si discosti dal grafico sperimentale, espressa come valore percentuale rispetto alla frequenza media dell'analita.

7 Risultati metalli

Un riassunto dei dati statistici relativi alle concentrazioni dei metalli sono mostrati in Tabella 5.

Metallo	**minimo [ppm]**	**media [ppm]**	**dev. std. [ppm]**	**massimo [ppm]**	**$Q_{90\%}$ [ppm]**	**$Q_{95\%}$ [ppm]**	**Limiti di Colonna A*** **(mg/Kg di ss)**
Antimonio	0,2	0,52	0,24	1,5	0,86	1,03	10
Arsenico	0,2	9,52	3,77	20,6	15,2	16,5	20
Berillio	0,4	1,29	0,57	3,1	**2,39**	**2,91**	**2**
Cadmio	0,2	0,33	0,21	0,6			2
Cobalto	5,6	13,26	3,55	20,8	18,1	19,4	20
Cromo	30	66,87	24,31	151	95,0	107,4	150
Mercurio	0,1	0,17	0,09	0,4			1
Nichel	23,4	46,73	15,39	92	66,9	75,4	120
Piombo	12,8	24,22	7,09	45,6	32,5	35,3	100
Rame	10,1	33,15	20,77	108,2	48,9	58,0	120
Selenio	0,1	0,71	0,64	2,8			3
Stagno	0,9	1,96	0,63	3,7	**3,00**	**3,41**	**1**
Tallio	0,2	0,49	0,18	1			1
Vanadio	32,9	85,30	33,09	191	**132,3**	**152,6**	**90**
Zinco	30,2	79,59	28,15	184	106,8	117,8	150

Tabella 5. Riassunto dei dati sui metalli. * da tabella 1 Allegato 5 al Titolo V parte quarta del D.Lgs. 152/06.

Per i metalli evidenziati in Tabella 5 (Berillio, Stagno e Vanadio) è stato osservato che il 90° percentile supera significativamente il limite di legge descritto in Colonna A. Il Cadmio, il Mercurio, il Selenio e il Tallio invece risultano in concentrazione al di sotto del minimo rilevabile. Eccetto questi quattro metalli quindi, è stato possibile ottenere delle funzioni di distribuzione caratteristiche che vengono dettagliatamente riportate in Allegato 2.

8 Risultati fitofarmaci

Il controllo dei campioni per la parte relativa ai fitofarmaci ha evidenziato la presenza di quasi tutti i principi attivi ricercati, anche se con differenze significative rispetto alle quantità riscontrate. Come si può osservare in Tabella 6, o dal relativo grafico in Figura 3, la percentuale di campioni con riscontro positivo – sono state quantificate le concentrazioni a partire da 1/10 del valore limite di tabella ovvero 1 ppb – è particolarmente alta per il DDT con i suoi isomeri e metaboliti e per Terbutilazina e Metolaclor (oltre il 50% di campioni con C≥1 ppb). Risultano presenti in diversi campioni anche Alaclor, Clordano, Dieldrin ed Eptacloro (tra il 50% ed il 15% di campioni con C≥1 ppb).

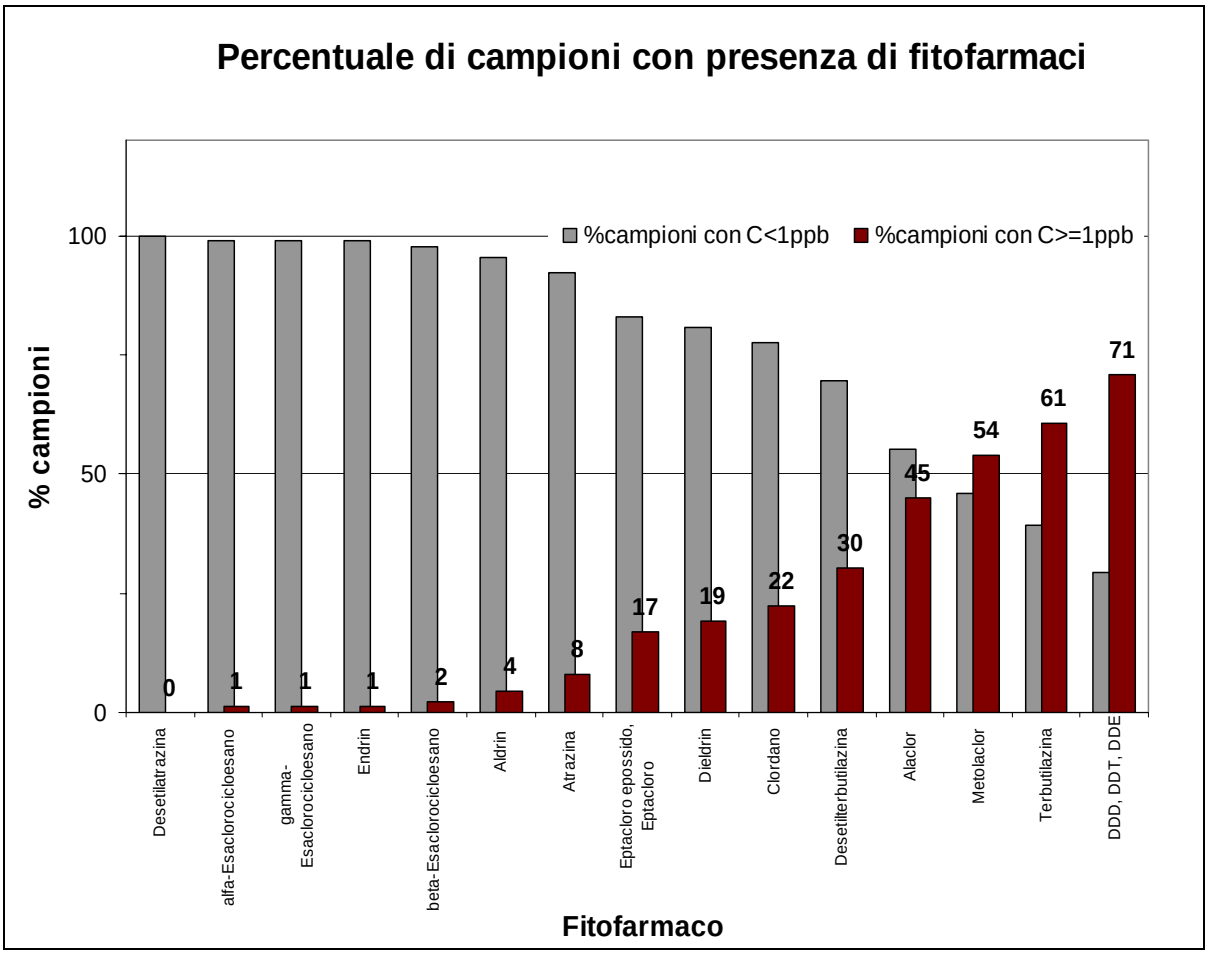


Figura 3. Evidenziazione della presenza di Fitofarmaci nei campioni.

Totale campioni: **89**		
Fitofarmaci	**N° Positivi**	**% Positivi**
DDD, DDT, DDE	63	71
Terbutilazina	54	61
Metolaclor	48	54
Alaclor	40	45
Desetilterbutilazina	27	30
Clordano	20	22
Dieldrin	17	19
Eptacloro, Eptacloro epossido	15	17
Atrazina	7	8
Aldrin	4	4
β-Esaclorocicloesano	2	2
Endrin	1	1
γ-Esaclorocicloesano	1	1
α-Esaclorocicloesano	1	1
Desetilatrazina	0	0

Tabella 6. Campioni con presenza di fitofarmaci.

Si riportano di seguito i commenti e le rappresentazioni grafiche relative alle concentrazioni delle singole sostanze e la ripartizione dei campioni rispetto al limite di quantificazione e al limite di legge, laddove previsto. Si segnala che per il conteggio dei superamenti del valore limite sono stati applicati i consueti criteri di arrotondamento. Nell'Allegato 3 si riportano le rappresentazioni grafiche della distribuzione spaziale dei fitofarmaci ricercati, e l'analisi statistica per il DDT e derivati.

8.1 I diserbanti

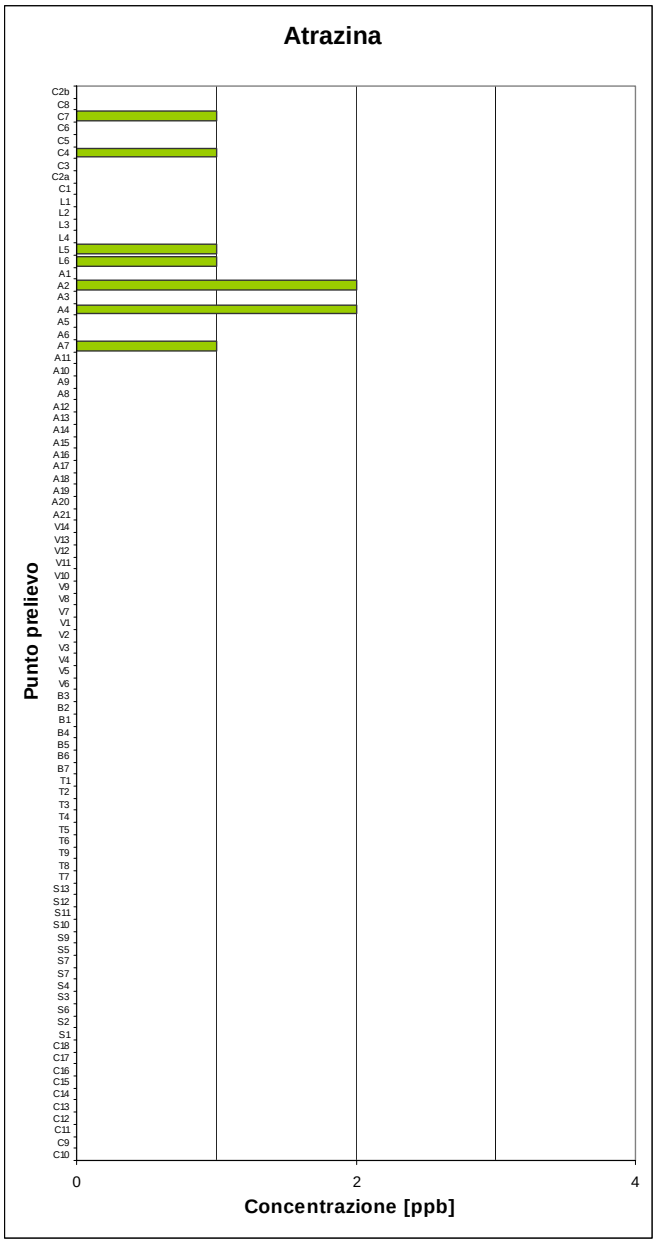
Nel complesso le analisi condotte nell'area extra-sito, per quanto concerne la parte dei diserbanti, evidenziano una certa diffusione di tali composti nello strato oggetto di indagine, con esclusione dell'atrazina, vietata negli anni '80 dopo una serie di provvedimenti che ne restringevano l'uso. Le colture agricole tipiche di queste zone sono d'altra parte consistenti con l'utilizzo di detti prodotti. Le miscele di terbutilazina con alaclor e metolaclor, ad esempio, sono tra le più note ed usate nel diserbo del mais. In Tabella 7 sono riassunte alcune informazioni sull'utilizzo dei composti ricercati e sul loro tempo di dimezzamento nel suolo, che tuttavia dipende da diverse condizioni ambientali tra cui il clima e la tipologia del terreno.

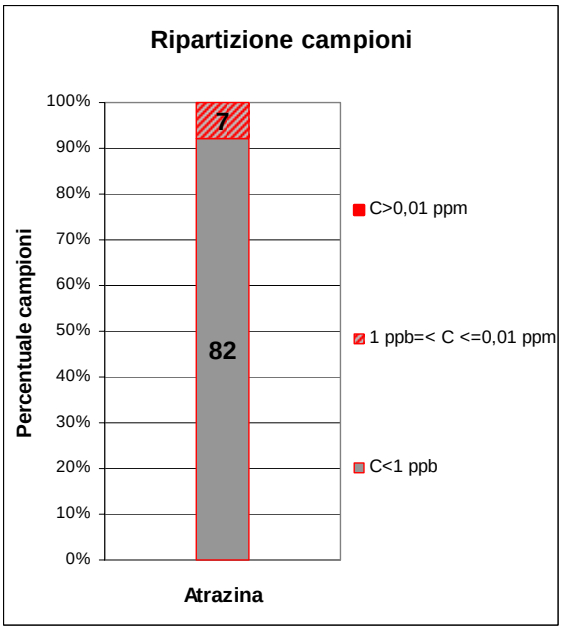
Nome	Gruppo	Utilizzo	Colture	Data di Immissione	Divieto di Utilizzo	Tempo di Dimezzamento	Distribuzione Ambientale
Atrazina	cloro-triazine	diserbante	mais	anni '60	anni '80	30-180 gg (Jones et.al., 1982)	Suolo 4.6% Acqua 90.7 %
Terbutilazina	cloro-triazine	diserbante	mais	anni '60	uso limitato (D.M.23/7/02)	30-60 gg (Pesticide Action Network 2007)	–
Alaclor	acetanilidi	diserbante	mais	anni '60	2008	14-30 gg (Agrochemicals Handbook, 1994)	Suolo 9.6% Acqua 80.7 %
(s-) Metolaclor	acetanilidi	diserbante	mais soia barbabietola	anni '70	-	28-46 gg (di Guardo et al.,1994)	Suolo 15.6% Acqua 68.9 %

Tabella 7. Caratteristiche erbicidi ricercati

8.1.1 L'atrazina

Composto appartenente alla classe delle triazine, è un erbicida selettivo per il mais largamente utilizzato fino agli anni '80 per il controllo delle graminacee. Le sue caratteristiche chimico–fisiche ne hanno favorito l'accumulo negli strati insaturi del terreno da dove viene ancora rilasciato. Il modello di Mackay (dati APAT) suggerisce una ripartizione nelle matrici acqua e suolo pari a circa il 90% e 5% rispettivamente. I controlli hanno dato solo sette riscontri positivi, in quantità peraltro trascurabili. Non vi è stato invece alcun rilievo della **desetilatrazina**, il principale metabolita che nelle nostre falde registriamo in quantità spesso superiori al principio attivo di origine.

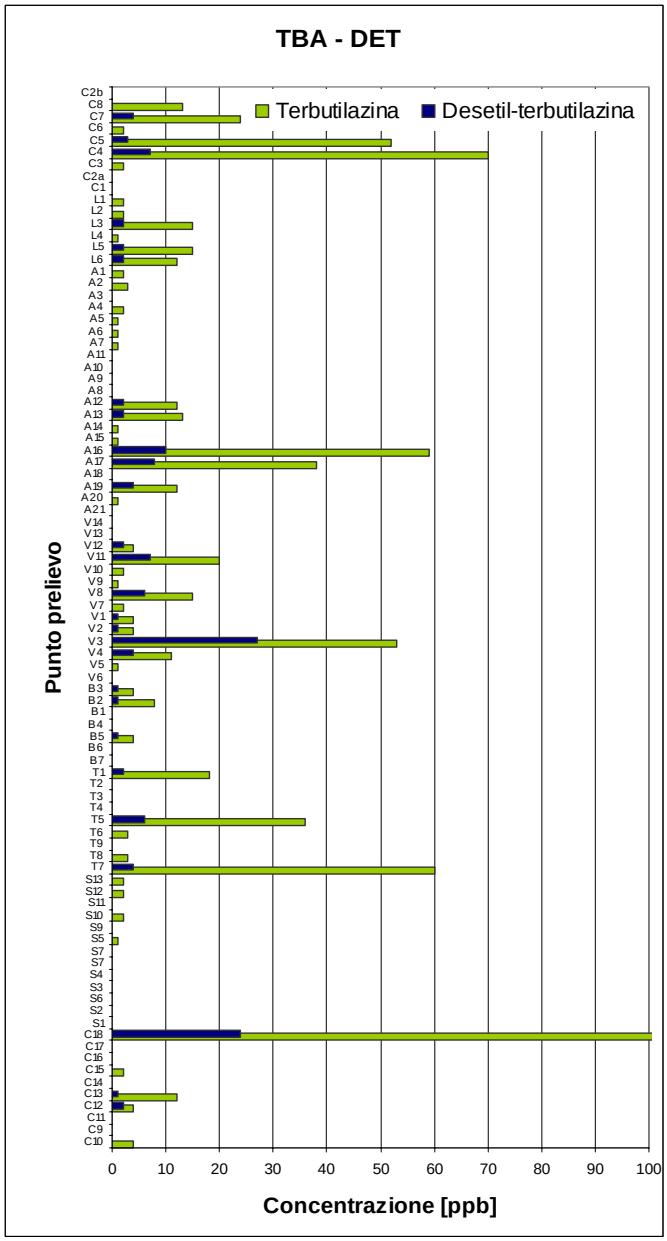


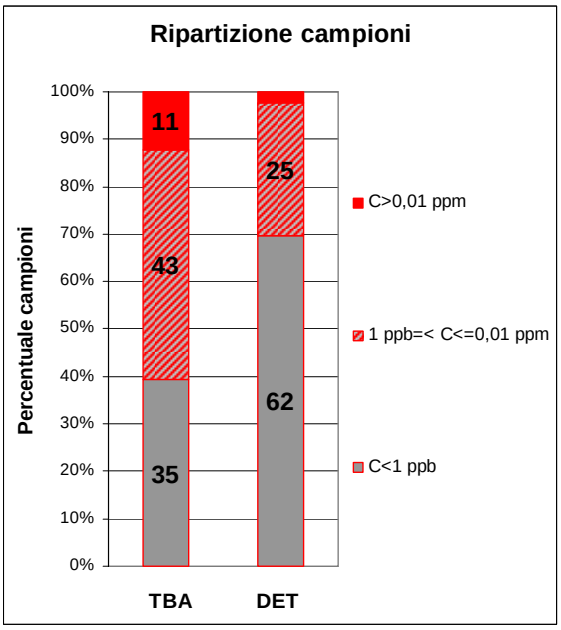


8.1.2 La terbutilazina (TBA)

Appartenente alla classe delle triazine, è un erbicida selettivo per il mais, utilizzato per il controllo delle principali specie infestanti. Ha sostituito, nell'uso comune, l'atrazina ed è ad oggi presente come principio attivo in diverse formulazioni. I controlli evidenziano un'ampia diffusione a valori generalmente compresi tra il limite di quantificazione e i 70 ppb. Per una migliore visualizzazione dei dati complessivi la scala utilizzata nel grafico non raggiunge il valore più elevato che corrisponde a 295 ppb.

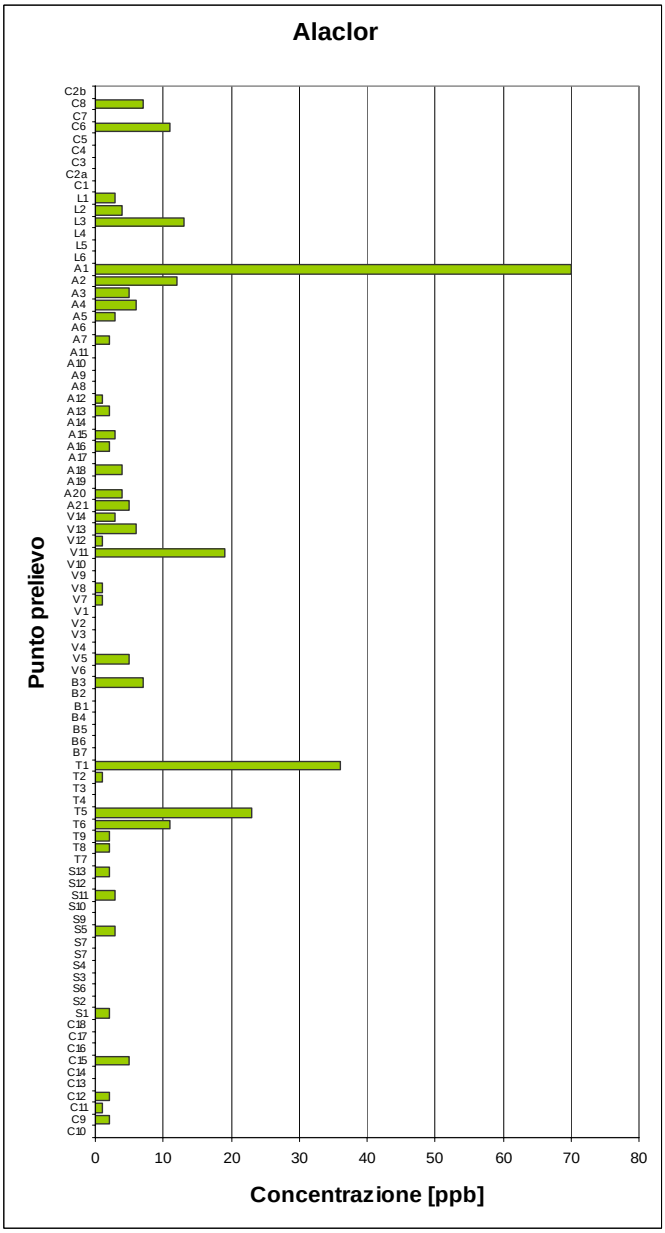
Per quanto attiene il suo principale metabolita, la **desetilterbutilazina (DET)**, si osserva come questa appaia sempre in associazione alla TBA e che costituisca all'incirca il 15% dell'erbicida presente.

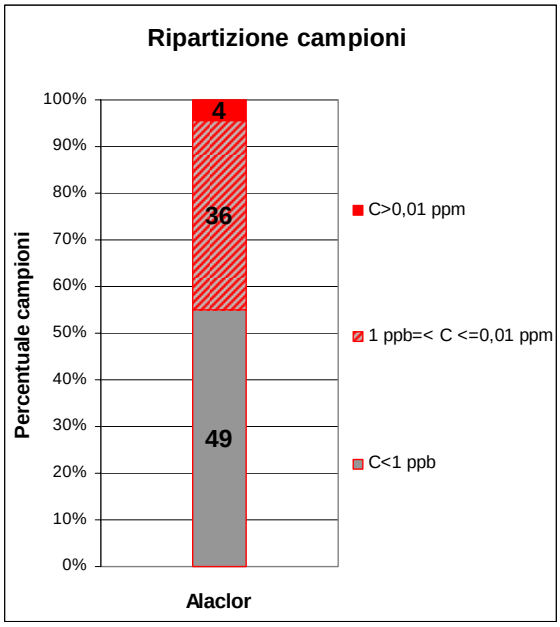




8.1.3 L'alaclor

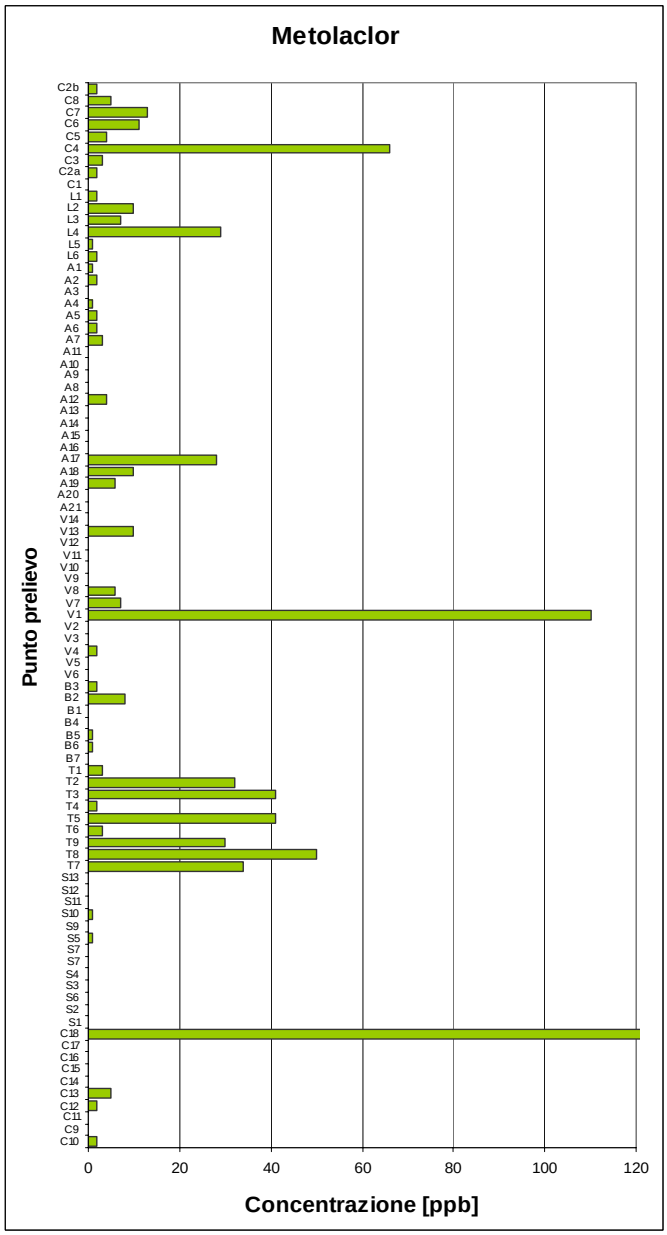
Dal punto di vista chimico è un composto appartenente al gruppo delle ammidi: in maniera più specifica è una cloroacetanilide. Si tratta di un erbicida con alta selettività nei confronti del mais, utilizzato per il controllo di diverse specie infestanti, spesso in associazione ad altri principi attivi ad azione complementare. In merito alle preoccupazioni di carattere tossicologico, il D.Dirett. 15/01/07, in attuazione della Decisione della Commissione 2006/966/CE, prevede la revoca dei prodotti fitosanitari contenenti tale sostanza e ne permette l'utilizzo delle scorte fino al 18 giugno 2008. I controlli hanno evidenziato la sua presenza in quasi la metà dei campioni di terreno (45%) ma solo in quattro casi a concentrazioni superiori rispetto al limite di legge.

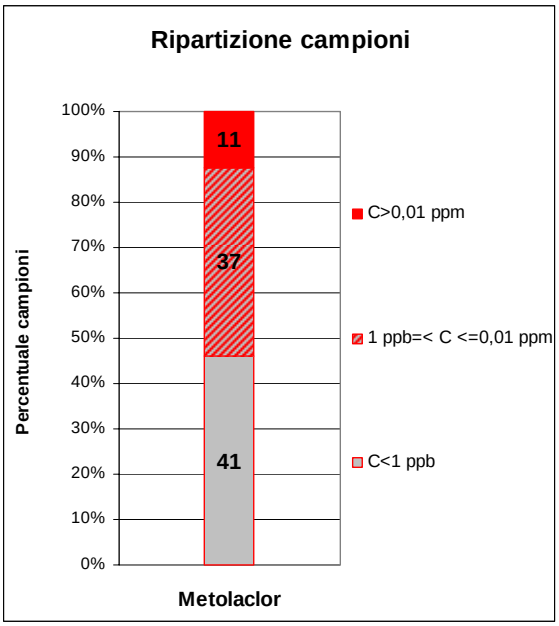




8.1.4 Il metolaclor

E' dal punto di vista chimico un composto appartenente al gruppo delle ammidi: in maniera più specifica è una cloroacetanilide. In agricoltura viene utilizzato come erbicida principalmente per le colture di mais, soia e barbabietola da zucchero, agendo sulle specie infestanti. Nel 2003 il prodotto è stato revocato in Italia in attuazione di un regolamento CE. Nel 2005 é stata invece inserita nell'allegato I del D.Lgs.194/95 la sostanza S-metolaclor (**S-MOC**). Il principio attivo è riscontabile in oltre la metà dei campioni (54%) con due valori particolarmente alti rispetto al set complessivo, corrispondenti a 110 e 226 ppb. Nel grafico il massimo impostato per l'asse dei valori "taglia" la colonna relativa al dato più elevato per una migliore visualizzazione dei rimanenti dati.





8.2 Gli insetticidi

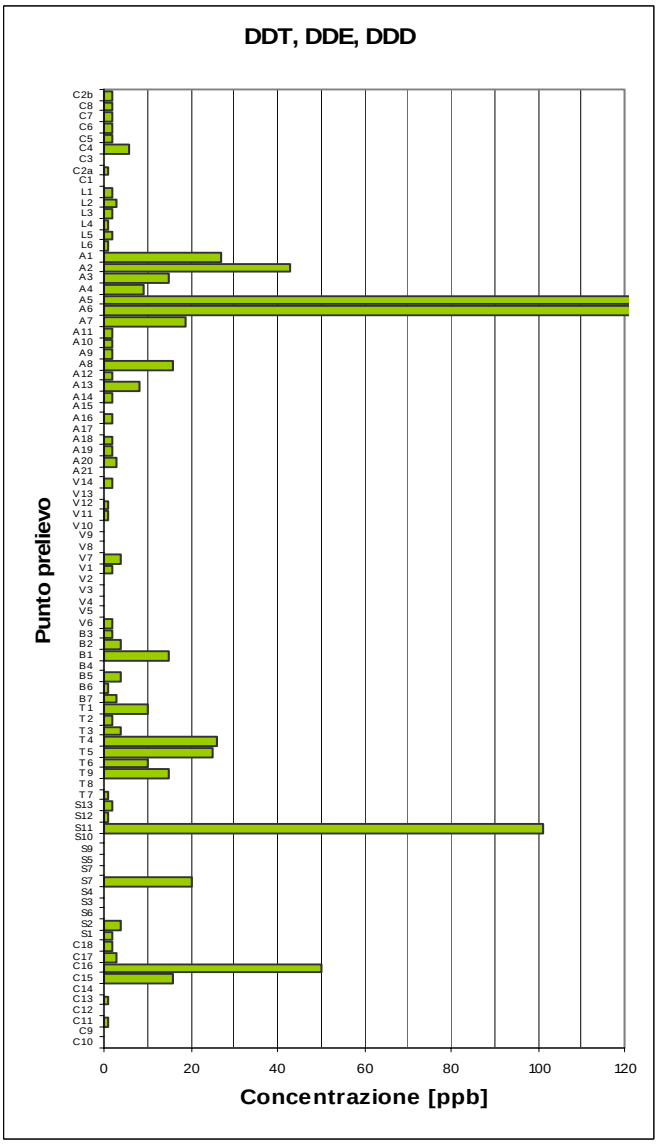
Nel complesso le analisi condotte nell'area extra-sito, per quanto concerne la parte degli insetticidi organoclorurati, evidenziano un'ampia diffusione del DDT - che, con i suoi isomeri e metaboliti, rappresenta quasi un caso a sé, vedi Allegato 3 - e una presenza meno marcata ma comunque significativa del Clordano e dei due composti ossidati Dieldrin ed Eptacloro epossido. D'altra parte questi composti, vietati ormai da decenni, sono noti per la loro particolare resistenza rispetto alla degradazione biologica o chimico-fisica. Non vi sono stati invece riscontri, se non a livello di tracce e in soli due punti degli isomeri α, β, γ dell'esaclorocicloesano. In Tabella 8 sono riportate alcune informazioni relative alle sostanze in oggetto.

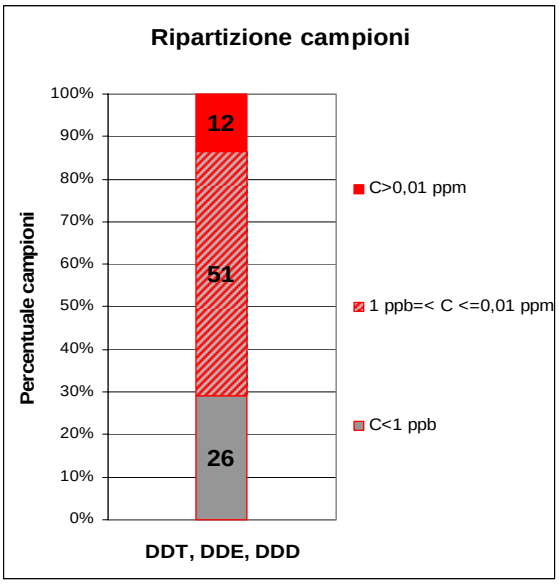
Nome	Gruppo	Utilizzo	Colture	Data di Immissione	Divieto di Utilizzo	Tempo di Dimezzamento
DDT	Organo clorurati	Insetticida (zanzara anofele)	-	anni '40	1978	2-15 anni (Pesticide Action Network 2007)
Clordano	Organo clorurati	Insetticida	Barbabietola mais	anni '40	1973	4-29 anni (Pesticide Action Network 2007)
Dieldrin	Organo clorurati	Insetticida	Barbabietola mais	anni '50	1973	3-5 anni (Pesticide Action Network 2007)
Eptacloro	Organo clorurati	Insetticida	Barbabietola mais	anni '50	1973	6 mesi-3 anni (Pesticide Action Network 2007)

Tabella 8. Caratteristiche principali insetticidi riscontrati

8.2.1 Il DDT

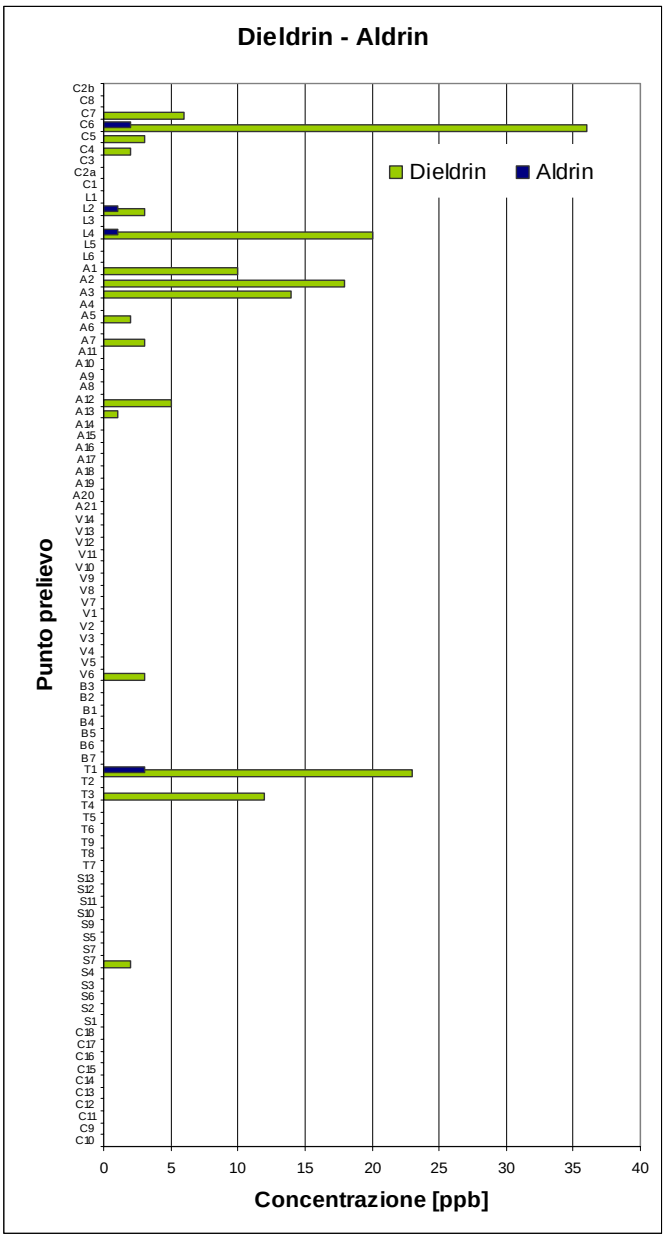
E' un composto organoclorurato, semivolatile, praticamente insolubile in acqua e solubile invece nella maggior parte dei solventi organici. Il suo ampio utilizzo come insetticida durante e dopo la seconda guerra mondiale, sommato alle caratteristiche di persistenza nell'ambiente, lo hanno reso in sostanza un inquinante ubiquitario. Nel suolo permane con un tempo di dimezzamento stimato tra i 2 ed i 15 anni. I prodotti di degradazione di più frequente riscontro sono: 1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofenil)etano (**DDD** o TDE) e 1,1-dicloro-2,2-bis(4-clorofenil)etilene (**DDE**), entrambi altamente persistenti. Nei grafici, secondo quanto richiesto dalla normativa, il parametro è espresso come somma di isomeri e metaboliti. I riscontri positivi in questo caso sono stati particolarmente numerosi (71%) per quanto un'alta percentuale di campioni abbia presentato concentrazioni comprese tra il limite di quantificazione ed il limite di colonna A (vedi analisi statistica in Allegato 3). Nei punti A5 e A6 le concentrazioni, rispettivamente pari a 1230 e 440 ppb, sono superiori alla scala adottata per una migliore visione d'insieme.

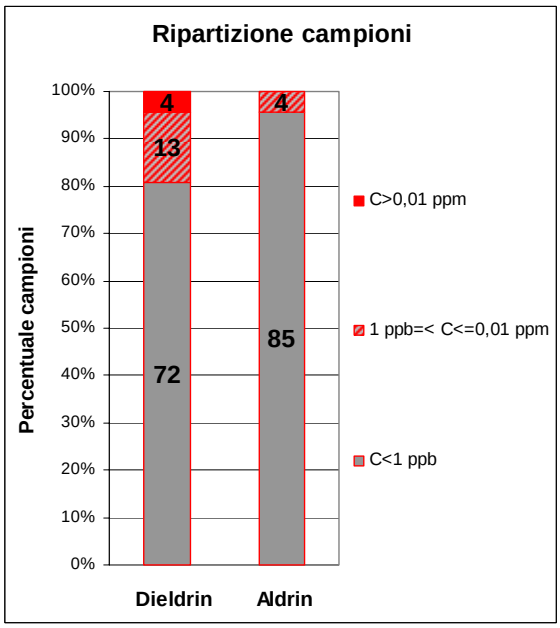




8.2.2 Dieldrin e aldrin

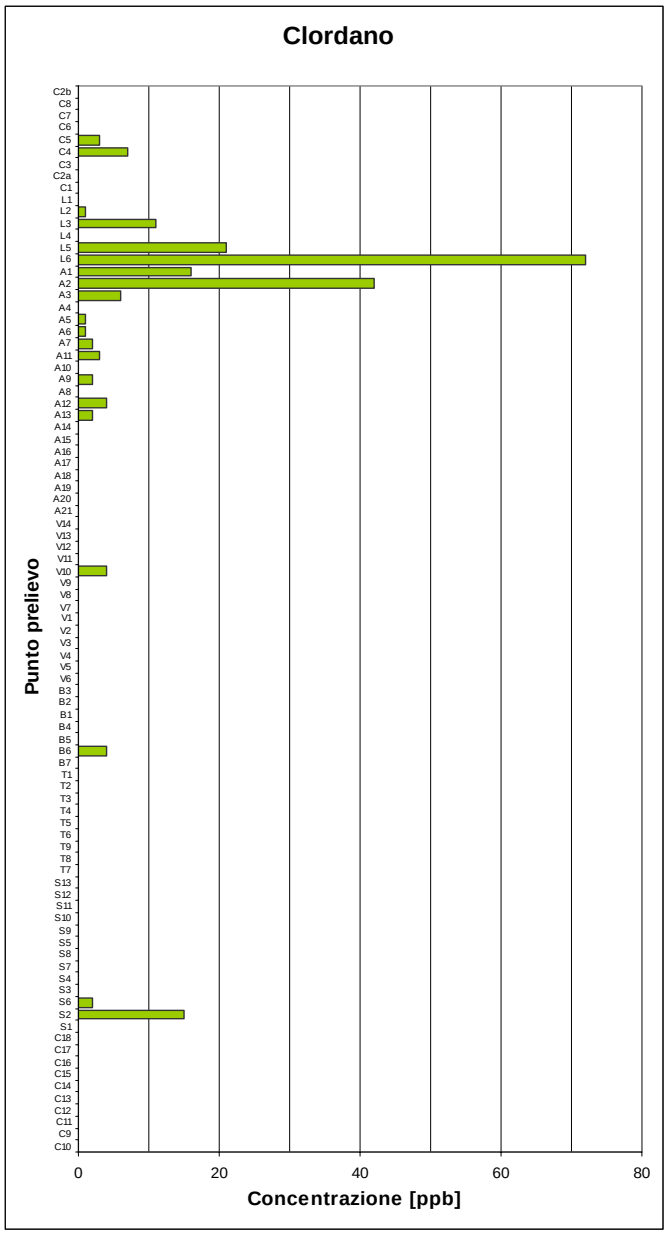
Sono composti clorurati sintetizzati alla fine degli anni '40 e posti in commercio come pesticidi contro insetti del suolo. Pur presenti come principi attivi indipendenti, sono strettamente correlati tra loro (il dieldrin è anche un prodotto dell'ossidazione metabolica dell'aldrin) ed hanno la caratteristica di permanere per lungo tempo nel suolo. L'**endrin**, stereoisomero del dieldrin, è un insetticida fogliare. Il composto di riscontro più frequente nelle nostre analisi è il dieldrin, presente in diversi punti, soprattutto, ma non solo, nelle aree prossime alla laguna. Le concentrazioni tuttavia si mantengono entro il valore massimo di 36 ppb. Solo in pochi punti si è invece riscontrato l'aldrin, a concentrazioni di qualche unità di ppb. Trascurabile la presenza dell'endrin che pertanto non riportiamo nei grafici.

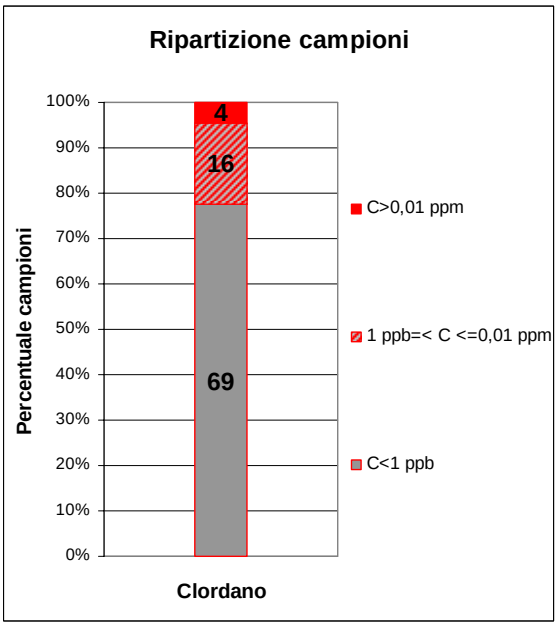




8.2.3 Il clordano

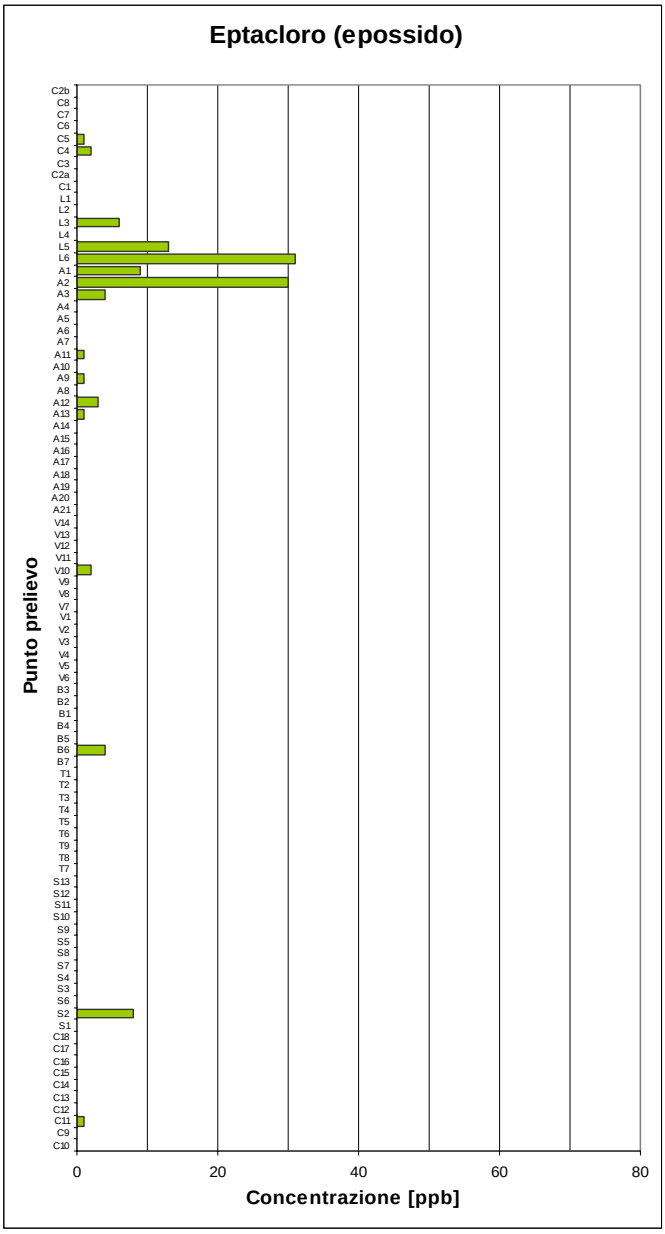
E' un insetticida ad ampio spettro, introdotto a metà degli degli anni '40. Il clordano tecnico contiene in realtà altri idrocarburi organoalogenati tra cui l'eptacloro. Può permanere per qualche decennio nel suolo ed essendo estremamente stabile, poco solubile in acqua e semi-volatile, viene in gran parte disperso nell'aria. Nella fascia di terreno indagata è presente in una ventina di punti con qualche superamento del limite di colonna A. I valori più elevati, tra 15 e 75 ppb, corrispondono a prelievi in zone agricole prossime alla laguna.

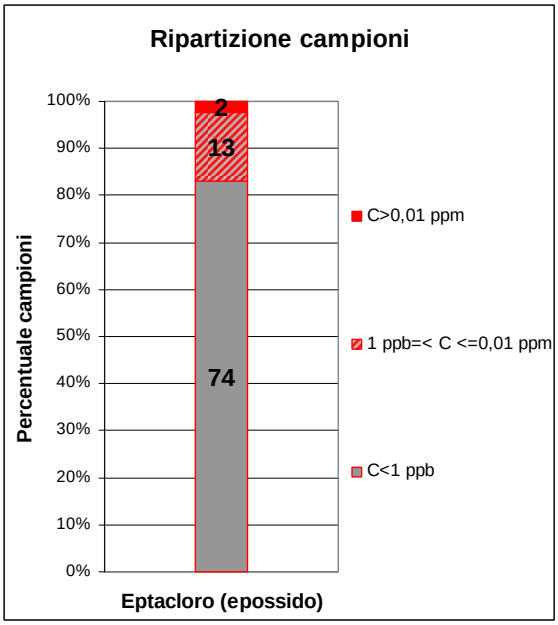




8.2.4 L'eptacloro

E' un organoclorurato introdotto in commercio come insetticida da contatto negli anni '50. E' di struttura simile al clordano ma meno persistente. Uno dei suoi prodotti di degradazione è l'eptacloro epossido, considerato più tossico del principio attivo. Quello che si riscontra dalle analisi è effettivamente l'ossido, sempre associato al clordano e quantificabile in quindici punti. Solo dove i valori sono più alti si evidenziano anche tracce di eptacloro. Per tali ragioni nel grafico a barre viene riportata la somma dei due composti.





9 Risultati PCB e IPA

Per quanto attiene i **PoliCloroBifenili**, è noto che nella sintesi di tali composti, a seconda delle condizioni adottate, si ottengono miscele a diverso grado di clorurazione. Queste sono in genere note come Aroclor o Fenclor, nomi commerciali a cui vengono associate opportune sigle che ne specificano la percentuale media di cloro in peso, dando conseguentemente indicazioni sulle proprietà chimico-fisiche del prodotto. Come gli insetticidi di vecchia generazione precedentemente trattati, i PCB sono composti industriali che persistono nell'ambiente e possono essere ridistribuiti per parziale volatilizzazione. Sono stati riscontrati nel 58% dei campioni sottoposti ad indagine ma, nel 90% dei casi, in concentrazioni di 1 o 2 ppb.

Il riassunto è nella tabella che segue.

	PCB totali
TOTALE CAMPIONI	89
TOTALE POSITIVI	52
CONC. MAX	0,008 ppm

Gli **Idrocarburi Policiclici Aromatici** sono stati riscontrati come somma totale in 3 degli 11 campioni, in concentrazioni sempre lontane dai limiti di colonna A, sia rispetto ai singoli che rispetto alla somma.

10 Conclusioni

Questo studio ha permesso di definire, per numerosi parametri, quali siano i valori di concentrazione caratteristici dell'area agricola circostante il SIN "Laguna di Grado e Marano".

Sono state determinate in 89 campioni di terreno, nella frazione con granulometria inferiore a 2 mm, le concentrazioni dei metalli e dei composti organici di rilievo. I dati raccolti sono stati sottoposti ad analisi statistica, comprendente valutazione di carte di probabilità, test e processi di best fit per individuare le popolazioni e determinarne la distribuzione.

Di seguito si illustrano in sintesi le conclusioni relative a: metalli, fitofarmaci, idrocarburi policiclici aromatici (IPA) e policlorobifenili (PCB).

Metalli: L'analisi statistica ha dimostrato che le concentrazioni rilevate costituiscono un'unica popolazione omogenea. Questo implica che, su questi suoli, quella agricola appare come l'unica attività incidente, mentre l'attività industriale presente all'interno del sito inquinato non ha influenze rilevabili. Di conseguenza le concentrazioni determinate possono essere considerate come valori caratteristici di questa area agricola e, per le evidenti analogie, possono costituire valido riferimento anche per tutta quella intena al SIN.

Per numerosi elementi (Sb, As, Co, Cr, Ni, Pb, Cu, Zn, Cd, Hg, Se e Tl) le concentrazioni nel complesso si mantengono inferiori (in alcuni casi molto inferiori) ai valori limite di Tabella 1, Colonna A dell'Allegato V al Titolo V, parte IV del D. Lgs. 152/06.

Solo per i tre parametri Berillio, Stagno e Vanadio si evidenzia una quota significativa di campioni (per lo Stagno il 94%), che presenta concentrazioni superiori a quelle, in assenza di limiti specifici per le aree a destinazione agricola, indicate come valori limite di riferimento (Tabella 1, Colonna A).

Fitofarmaci: I fitofarmaci (insetticidi e diserbanti) sono diffusamente presenti in tutta l'area indagata. Degli 89 campioni di terreno superficiale analizzati il 92% risulta positivo per almeno uno dei principi attivi o metaboliti ricercati (valore superiore ad 1 µg/kg s.s.). Nel 22.5% dei campioni si osserva il superamento del valore limite fissato in Tabella 1, Colonna A dell'Allegato V al Titolo V, parte IV del D. Lgs. 152/06 per almeno una sostanza. Va rilevato che si riscontrano anche livelli considerevoli di fitofarmaci per cui non risulta fissato alcun limite nei terreni.

Questa situazione risulta coerente con l'uso agricolo pregresso ed attuale dell'area indagata. In tal senso appare particolarmente significativa la presenza di DDT e suoi

metaboliti che ancora, a decenni dal divieto d'uso, ne testimoniano il diffuso ed intenso utilizzo nonché la sua persistenza.

Gli altri composti organici ricercati (**IPA e PCB**), pur frequentemente presenti, risultano sempre ben inferiori ai limiti fissati in Tabella 1, Colonna A dell'Allegato V al Titolo V, parte IV del D. Lgs. 152/06.

Quanto rilevato fotografa la situazione presente in aree da sempre agricole per le quali appaiono ragionevolmente escluse contaminazioni di origine industriale o comunque antropica diverse dalle consuete pratiche agricole. Per tali motivi non appare opportuno e utile, in particolare per i fitofarmaci, fissare valori di fondo (naturali o antropici che siano). Si ritiene invece, data la numerosità e la distribuzione dei campioni di terreno superficiale analizzati, più efficace tener conto degli esiti del presente studio e utilizzarli per un confronto con quelli ottenuti o che si otterranno nella valutazione delle amplissime aree agricole inserite all'interno della perimetrazione del Sito Inquinato di Interesse Nazionale "Laguna di Grado e Marano".

Il confronto tra le popolazioni dei parametri ottenute per le aree interne al SIN con gli analoghi esiti del presente studio potrà indicare le situazioni in cui, individuata una specifica contaminazione, si renda necessaria la proposizione di interventi di bonifica.

Dott.ssa Elena D'Andrea

_____

Dr. Alessandro Felluga

_____

Il Responsabile della Sezione Suolo, Rifiuti e Matrici Varie
(dr. Stefano Pison)

_____

Il Responsabile del Servizio Tematico Analitico
(dr. Ettore Salvagni)

_____

11 Bibliografia

1. APAT. 2006. Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale.
2. APAT (Centro Tematico Nazionale Territorio e Suolo). 2004. Proposta di guida tecnica sui metodi di campionamento dei suoli contaminati. DOC. RTI TES 2/2004.
3. ARPAV. 2002. Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra Veneziano. Dipartimento ARPAV Provinciale di Venezia.
4. Barberis, R. 2001. I valori di concentrazioni limite accettabili e i valori del fondo naturale. Atti della Sessione di Novembre 2001. Scuola Permanente sui Suoli e Siti Inquinati. ARPA-FVG. Cervignano del Friuli (Udine).
5. Deluisa A., D. Belli, G. Michelutti, P. Nazzi, S. Menegon. 1990. Valutazione dell'attitudine dei suoli della Pianura Friulana alla somministrazione di compost da RSU. L'informatore Agrario 31/90: 14-22.
6. Decreto Ministeriale 13/09/1999. Approvazione dei "Metodi ufficiali di analisi chimica del suolo";
7. Gazz. Uff. Suppl. Ordin. n° 248 del 21/10/1999.
8. EPA. 2006. Data quality assessment: a reviewer's guide. EPA QA/G-9R.
9. Giannerini, S., e G. Tanelli. 2003. I valori di fondo nei siti da bonificare in aree con anomalie da arsenico: la Piana di Scarlino in Provincia di Grosseto. Settima conferenza nazionale delle agenzie ambientali "Dai sistemi di monitoraggio alla diffusione della cultura ambientale". Milano.
10. ISO (International Organization for Standardization). 2005. ISO 19258: Soil Quality - Guidance on the determination of background values.
11. UNICHIM. 2004. Suoli e falde contaminati. Campionamento e analisi. Manuale n. 196/2.
12. Ritter, L. K. R. Solomon, J. Forget, M. Stemeroff, and C. O'Leary. 1995. A review of selected persistent organic pollutants DDT, Aldrin, Dieldrin, Endrin, Chlordane, Heptachlor, Hexachlorobenzene, Mirex, Toxaphene, Polychlorinated biphenyls, Dioxins and Furans. PCS/95: 39. International Programme on Chemical Safety (PCS) within the framework of the Inter-Organization Programme for the Sound Management of Chemicals (IOMC).

13. Tomlin, C. 1994. The Pesticide Manual. 10ª edizione, Cambridge, Regno Unito.
14. WinBDF - Banca Dati Fitofarmaci (www.winbdf.it)
15. Toxnet - Toxicology Data Network (http://toxnet.nlm.nih.gov)
16. Pesticide Action Network - Pesticides Database (http://www.pesticideinfo.org)

ALLEGATO 1: Campionamento

Punto	Località	Coordinate GPS			Località	Coordinate GPS	
		N	E			N	E
L1	MUZZANA	45°47'11"	13°09'42"	S1	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°48'38"	13°11'58"
L2	MUZZANA	45°46'58"	13°07'38"	S2	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°48'54"	13°11'51"
L3	MUZZANA	45°46'51"	13°07'27"	S3	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°49'19"	13°11'46"
L4	MUZZANA	45°46'36"	13°06'57"	S4	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°49'26"	13°12'04"
L5	MUZZANA	45°46'21"	13°06'50"	S5	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°49'17"	13°12'06"
L6	MUZZANA	45°46'26"	13°06'57"	S6	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°49'11"	13°11'55"
B1	BAGNARIA"ARSA	45°50'10"	13°18'16"	S7	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°49'32"	13°12'26"
B2	BAGNARIA"ARSA	45°49'59"	13°18'19"	S8	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°49'34"	13°11'56"
B3	BAGNARIA"ARSA	45°50'05"	13°18'43"	S9	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°49'50"	13°13'07"
B4	BAGNARIA"ARSA	45°50'21"	13°17'59"	S10	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°49'29"	13°13'28"
B5	BAGNARIA"ARSA	45°50'29"	13°17'50"	S11	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°49'30"	13°13'40"
B6	BAGNARIA"ARSA	45°50'28"	13°17'28"	S12	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°49'47"	13°13'59"
B7	BAGNARIA"ARSA	45°50'25"	13°17'04"	S13	S.GIORGIO"DI"NOGARO	45°49'44"	13°14'23"
C1	CARLINO	45°46'43"	13°09'52"	A1	TERZO"D'AQUILEIA	45°45'31"	13°16'10"
C2a	CARLINO	45°46'43"	13°09'31"	A2	TERZO"D'AQUILEIA	45°45'38"	13°16'01"
C2b	CARLINO	45°46'43"	13°09'31"	A3	TERZO"D'AQUILEIA	45°45'47"	13°16'19"
C3	CARLINO	45°46'42"	13°09'11"	A4	TERZO"D'AQUILEIA	45°45'54"	13°16'50"
C4	CARLINO	45°46'55"	13°09'09"	A5	TERZO"D'AQUILEIA	45°45'47"	13°17'15"
C5	CARLINO	45°47'04"	13°09'40"	A6	TERZO"D'AQUILEIA	45°45'52"	13°17'30"
C6	CARLINO	45°47'08"	13°09'24"	A7	TERZO"D'AQUILEIA	45°45'04"	13°17'32"
C7	CARLINO	45°47'12"	13°09'03"	A8	TERZO"D'AQUILEIA	45°46'13"	13°18'40"
C8	CARLINO	45°46'29"	13°09'56"	A9	TERZO"D'AQUILEIA	45°45'59"	13°18'32"
C9	CARLINO	45°46'27"	13°11'54"	A10	TERZO"D'AQUILEIA	45°45'59"	13°17'54"
C10	CARLINO	45°46'01"	13°12'14"	A11	TERZO"D'AQUILEIA	45°46'10"	13°17'45"
C11	CARLINO	45°46'53"	13°12'06"	A12	TERZO"D'AQUILEIA	45°46'29"	13°18'41"
C12	CARLINO	45°47'10"	13°11'55"	A13	TERZO"D'AQUILEIA	45°46'47"	13°19'31"
C13	CARLINO	45°47'26"	13°11'35"	A14	TERZO"D'AQUILEIA	45°47'04"	13°19'18"
C14	CARLINO	45°47'44"	13°11'38"	A15	TERZO"D'AQUILEIA	45°47'17"	13°19'27"
C15	CARLINO	45°47'50"	13°11'56"	A16	TERZO"D'AQUILEIA	45°47'26	13°19'39"
C16	CARLINO	45°48'06"	13°11'51"	A17	TERZO"D'AQUILEIA	45°47'32"	13°19'20"
C17	CARLINO	45°48'30"	13°11'33"	A18	TERZO"D'AQUILEIA	45°47'51"	13°19'29"
C18	CARLINO	45°48'36"	13°11'46"	A19	TERZO"D'AQUILEIA	45°48'01"	13°19'47"
V1	CERVIGNANO	45°49'51"	13°20'21"	A20	TERZO"D'AQUILEIA	45°48'10"	13°19'54"
V2	CERVIGNANO	45°50'13"	13°19'43"	A21	TERZO"D'AQUILEIA	45°48'25"	13°19'47"
V3	CERVIGNANO	45°49'57"	13°19'45"	T1	TORVISCOSA	45°50'58"	13°16'39"
V4	CERVIGNANO	45°49'57"	13°18'47"	T2	TORVISCOSA	45°50'13"	13°16'38"
V5	CERVIGNANO	45°50'09"	13°18'48"	T3	TORVISCOSA	45°50'10"	13°16'19"
V6	CERVIGNANO	45°50'36"	13°18'50"	T4	TORVISCOSA	45°50'03"	13°15'53"
V7	CERVIGNANO	45°50'04"	13°20'55"	T5	TORVISCOSA	45°49'58"	13°15'38"
V8	CERVIGNANO	45°49'41"	13°20'48"	T6	TORVISCOSA	45°49'52"	13°15'11"
V9	CERVIGNANO	45°49'31"	13°20'52"	T7	TORVISCOSA	45°49'27"	13°13°58"
V10	CERVIGNANO	45°48'58"	13°21'09"	T8	TORVISCOSA	45°49'38"	13°14'48"
V11	CERVIGNANO	45°48'28"	13°21'10"	T9	TORVISCOSA	45°49'23"	13°15'13"
V12	CERVIGNANO	45°48'37"	13°20'41"				
V13	CERVIGNANO	45°48'39"	13°20'26"				
V14	CERVIGNANO	45°48'43"	13°19'45"				

Tabella 1. Coordinate geografiche in prossimità delle zone agricole selezionate per il campionamento.

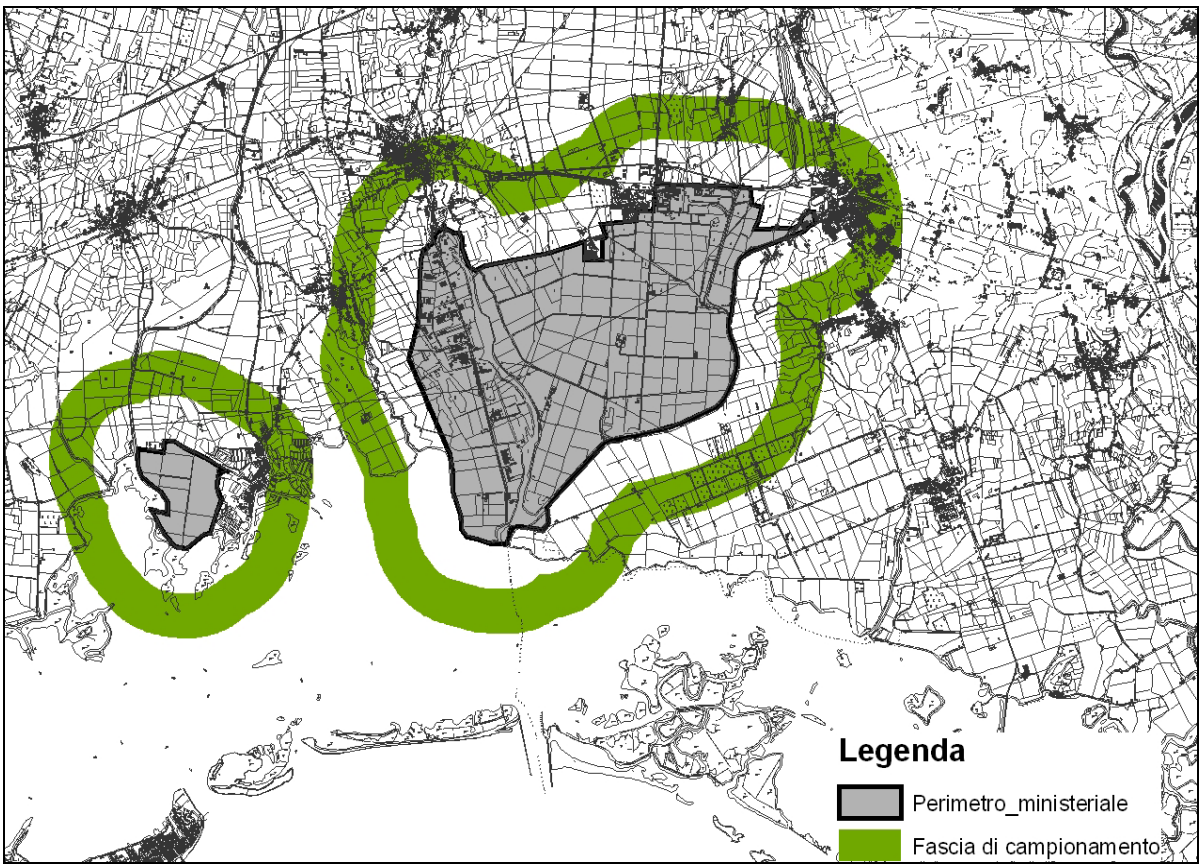


Figura 1. Rappresentazione grafica della fascia di campionamento

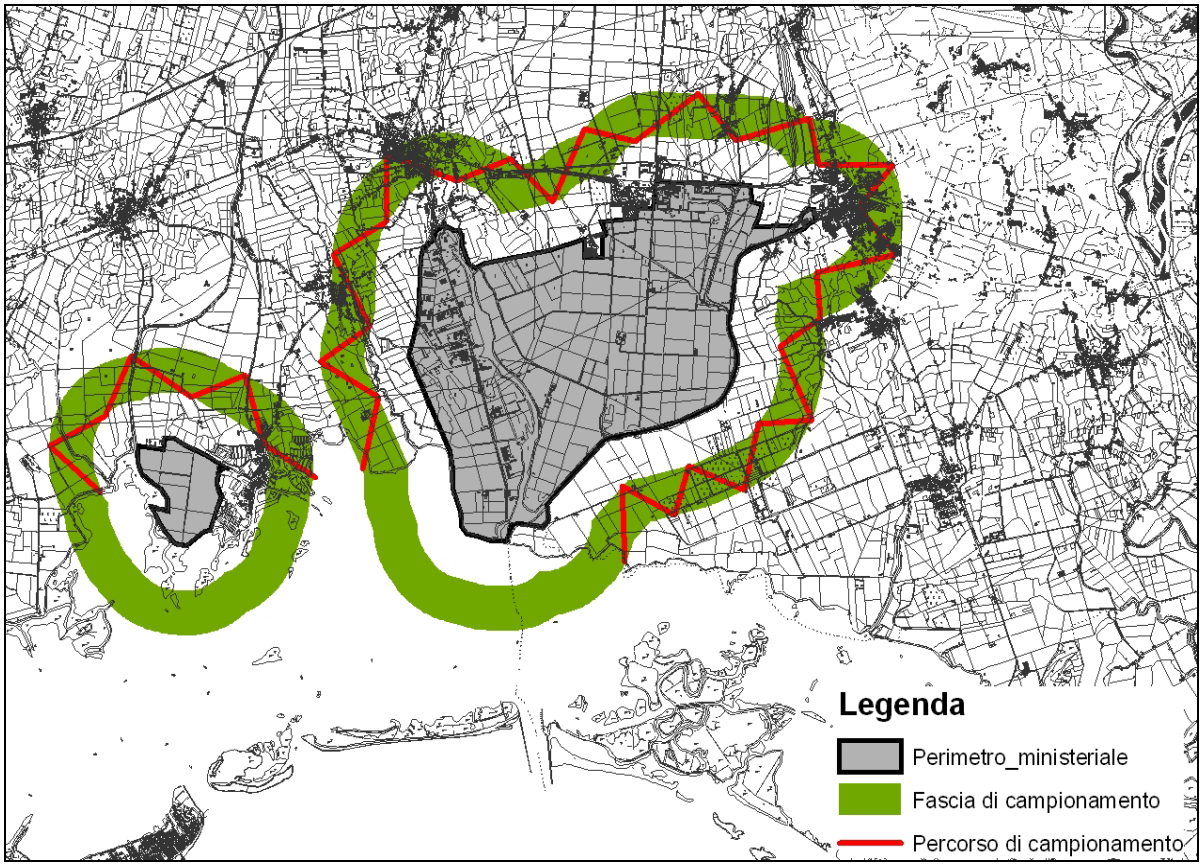


Figura 2. Rappresentazione grafica del percorso di campionamento

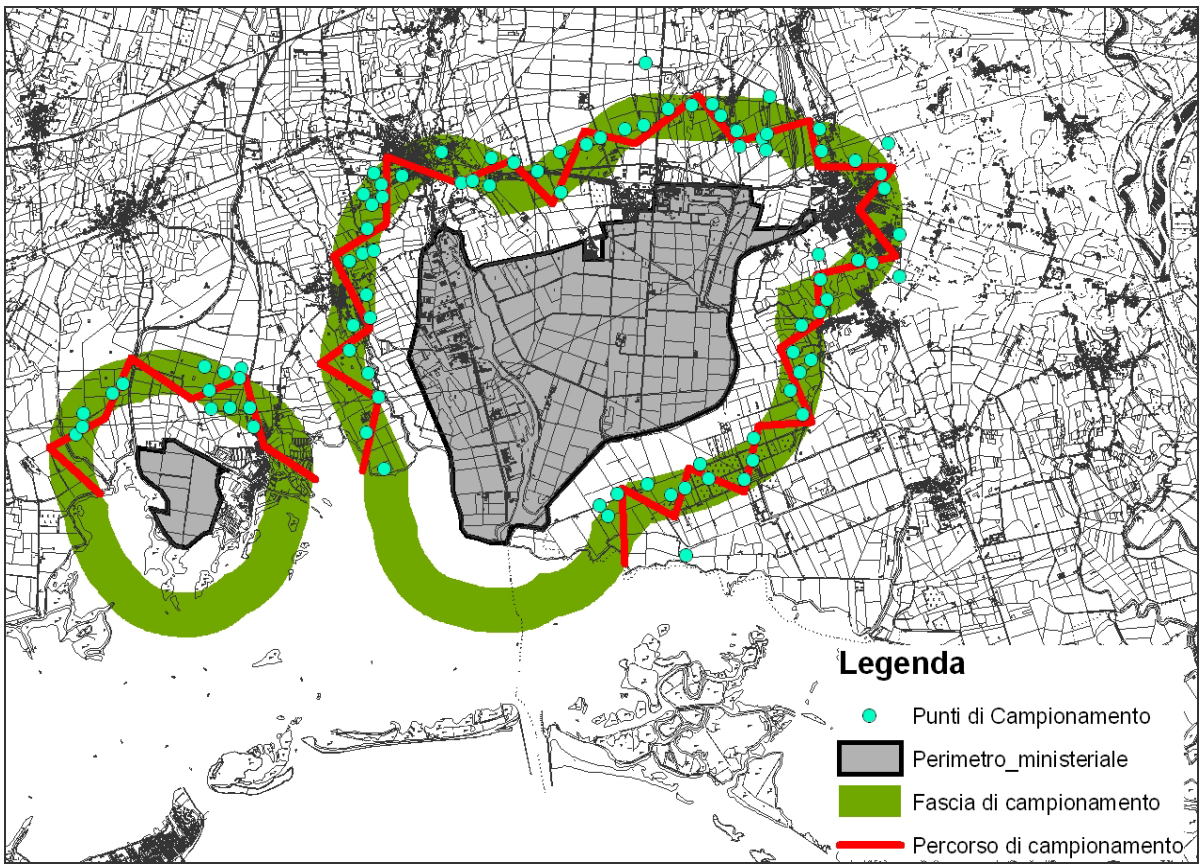


Figura 3. Rappresentazione grafica dei punti di campionamento

SUPERFICIE IN TERRRAFERMA: 3755 ha	
AREE AGRICOLE	**68%**
AREE PUBBLICHE	**3%**
AREA INFLUENZA CAFFARO	**9%**
AREA INDUSTRIALE AUSA-CORNO	**20%**

Tabella 2: Sito d'Interesse Nazionale - Laguna di Grado e Marano.

ALLEGATO 2: Metalli

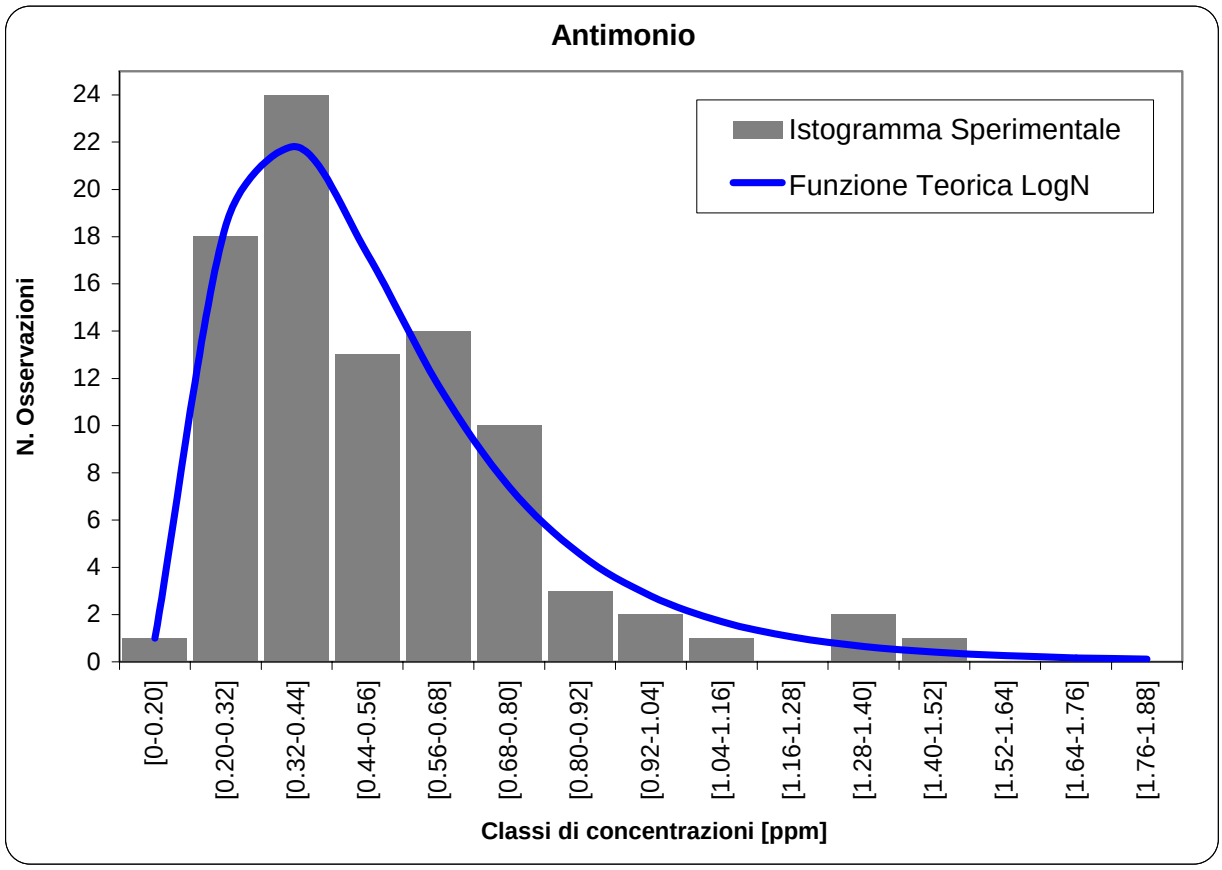
ELABORAZIONE STATISTICA ANTIMONIO

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica LogN [N. Osservazioni]
[0-0.20]	1	1,00
[0.20-0.32]	18	18,50
[0.32-0.44]	24	21,81
[0.44-0.56]	13	17,27
[0.56-0.68]	14	11,69
[0.68-0.80]	10	7,41
[0.80-0.92]	3	4,56
[0.92-1.04]	2	2,79
[1.04-1.16]	1	1,70
[1.16-1.28]	0	1,05
[1.28-1.40]	2	0,65
[1.40-1.52]	1	0,41
[1.52-1.64]	0	0,26
Indice di accostamento relativo		21%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

DM 152/06 Col A [ppm] 10

Sperimentale
media = 0,52
dev std = 0,24

Teorico
$\mu = 0,51$
$\sigma = 0,28$
$Q_{25\%} = 0,32$
$Q_{50\%} = 0,44$
$Q_{75\%} = 0,63$
$Q_{90\%} = 0,86$
$Q_{95\%} = 1,03$
$Q_{99\%} = 1,46$



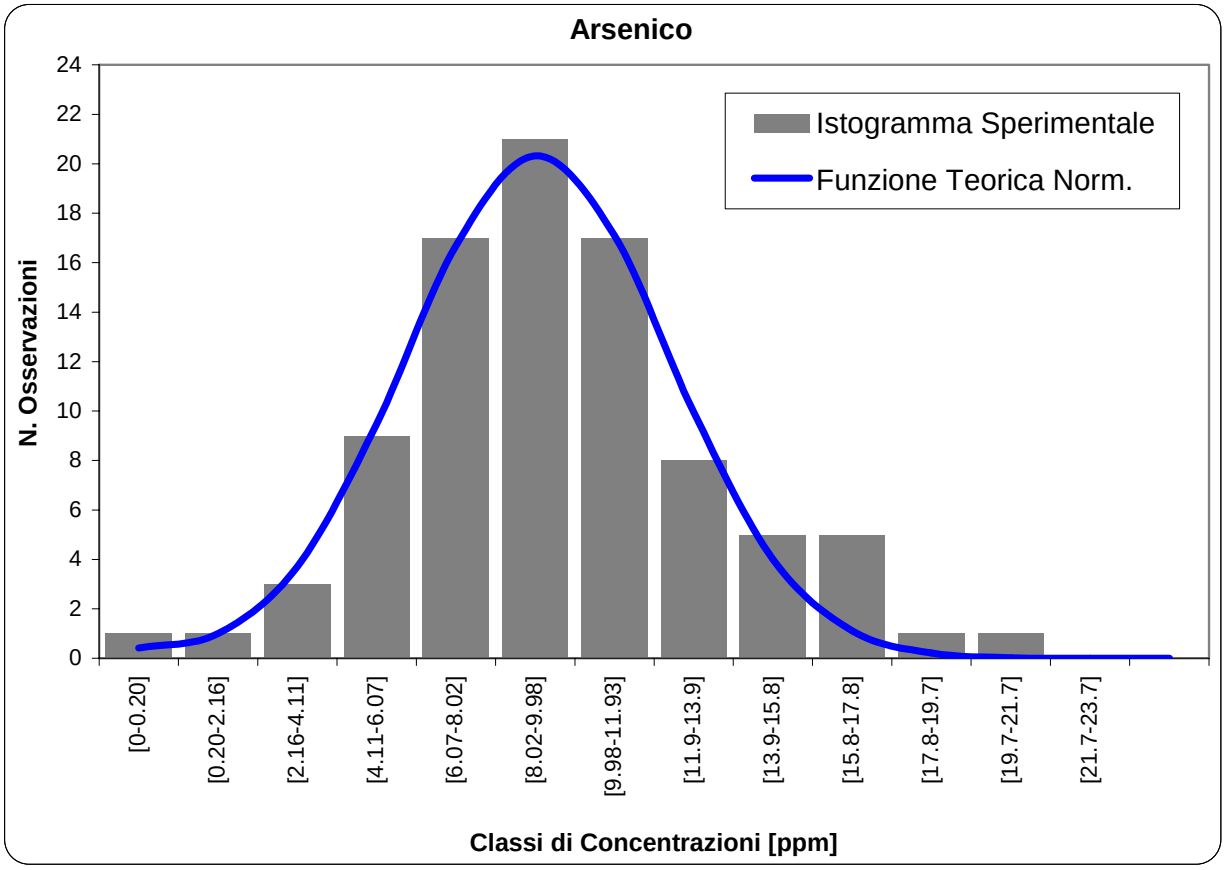
ELABORAZIONE STATISTICA ARSENICO

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica Norm. [N. Osservazioni]
[0-0.20]	1	0,42
[0.20-2.16]	1	1,01
[2.16-4.11]	3	3,71
[4.11-6.07]	9	9,46
[6.07-8.02]	17	16,68
[8.02-9.98]	21	20,31
[9.98-11.93]	17	17,10
[11.9-13.9]	8	9,95
[13.9-15.8]	5	4,00
[15.8-17.8]	5	1,11
[17.8-19.7]	1	0,21
[19.7-21.7]	1	0,03
[21.7-23.7]	0	0,00
Indice di accostamento relativo		13%
Kolmogorov-Smirnov		P> 99%

DM 152/06 Col A [ppm] 20

Sperimentale
media = 9,52
dev std = 3,77

Teorico
μ = 9,06
σ = 3,22
$Q_{25\%}$ = 6,89
$Q_{50\%}$ = 9,05
$Q_{75\%}$ = 11,2
$Q_{90\%}$ = 13,2
$Q_{95\%}$ = 14,4
$Q_{99\%}$ = 16,5



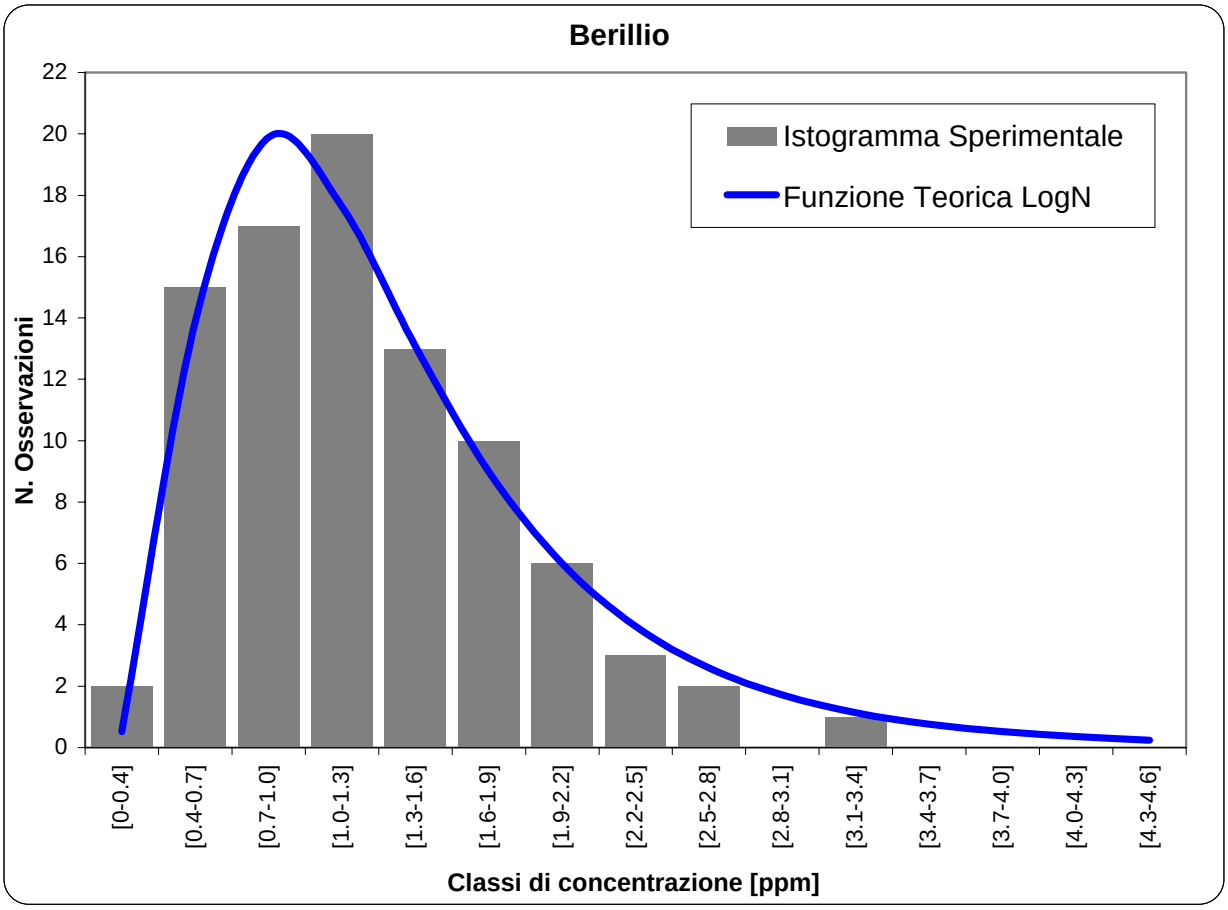
ELABORAZIONE STATISTICA BERILLIO

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica LogN [N. Osservazioni]
[0-0.4]	2	0,53
[0.4-0.7]	15	13,87
[0.7-1.0]	17	19,88
[1.0-1.3]	20	17,62
[1.3-1.6]	13	13,06
[1.6-1.9]	10	8,99
[1.9-2.2]	6	5,99
[2.2-2.5]	3	3,94
[2.5-2.8]	2	2,60
[2.8-3.1]	0	1,72
[3.1-3.4]	1	1,14
[3.4-3.7]	0	0,77
Indice di accostamento relativo		16%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

DM 152/06 Col A [ppm] 2

Sperimentale
media = 1,29
dev std = 0,57

Teorico
μ = 1,38
σ = 0,81
$Q_{25\%}$ = 0,81
$Q_{50\%}$ = 1,18
$Q_{75\%}$ = 1,71
$Q_{90\%}$ = 2,39
$Q_{95\%}$ = 2,91
$Q_{99\%}$ = 4,23



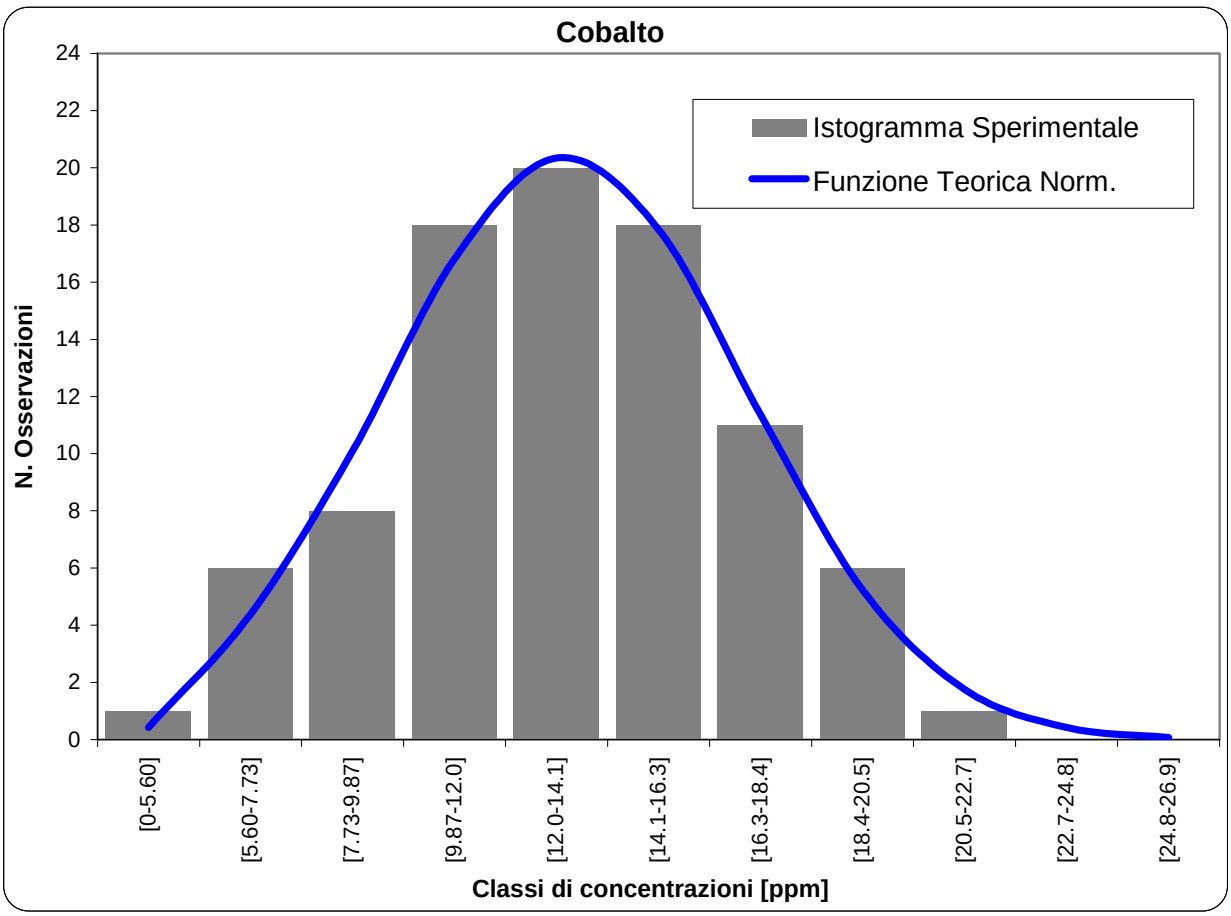
ELABORAZIONE STATISTICA COBALTO

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica Norm. [N. Osservazioni]
[0-5.60]	1	0,43
[5.60-7.73]	6	4,39
[7.73-9.87]	8	10,09
[9.87-12.0]	18	16,82
[12.0-14.1]	20	20,34
[14.1-16.3]	18	17,84
[16.3-18.4]	11	11,35
[18.4-20.5]	6	5,24
[20.5-22.7]	1	1,75
[22.7-24.8]	0	0,43
[24.8-26.9]	0	0,08
Indice di accostamento relativo		9%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

DM 152/06 Col A [ppm] 20

Sperimentale
media = 13,26
dev std = 3,55

Teorico
μ = 13,26
σ = 3,76
$Q_{25\%}$ = 10,7
$Q_{50\%}$ = 13,2
$Q_{75\%}$ = 15,8
$Q_{90\%}$ = 18,1
$Q_{95\%}$ = 19,4
$Q_{99\%}$ = 22,0



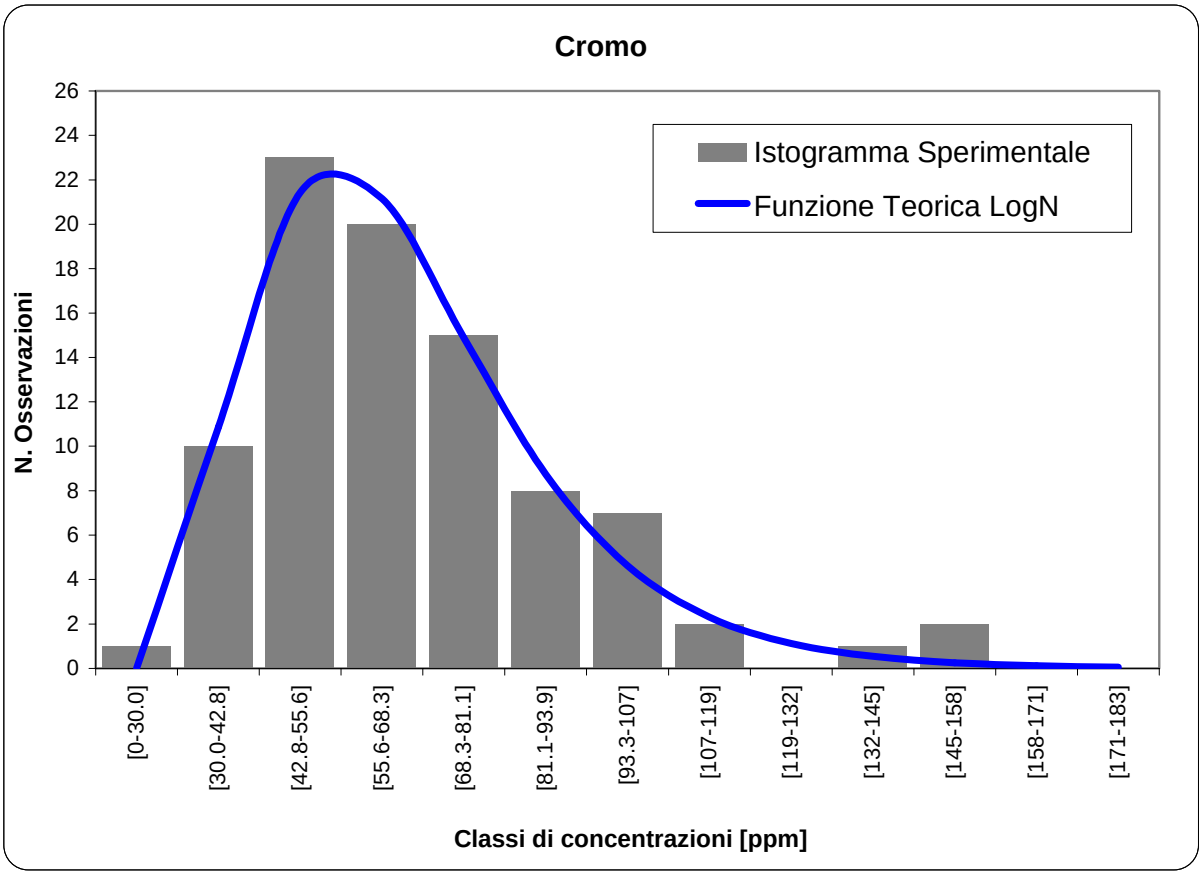
ELABORAZIONE STATISTICA CROMO

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica LogN [N. Osservazioni]
[0-30.0]	1	0,02
[30.0-42.8]	10	10,88
[42.8-55.6]	23	21,43
[55.6-68.3]	20	21,15
[68.3-81.1]	15	14,88
[81.1-93.9]	8	8,73
[93.3-107]	7	4,63
[107-119]	2	2,32
[119-132]	0	1,13
[132-145]	1	0,54
[145-158]	2	0,26
[158-171]	0	0,12
[171-183]	0	0,06
Indice di accostamento relativo		13%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

DM 152/06 Col A [ppm] 150

Sperimentale
media = 66,87
dev std = 24,31

Teorico
μ = 65,16
σ = 22,76
$Q_{25\%}$ = 48,9
$Q_{50\%}$ = 61,5
$Q_{75\%}$ = 77,3
$Q_{90\%}$ = 95,0
$Q_{95\%}$ = 107,4
$Q_{99\%}$ = 135,4



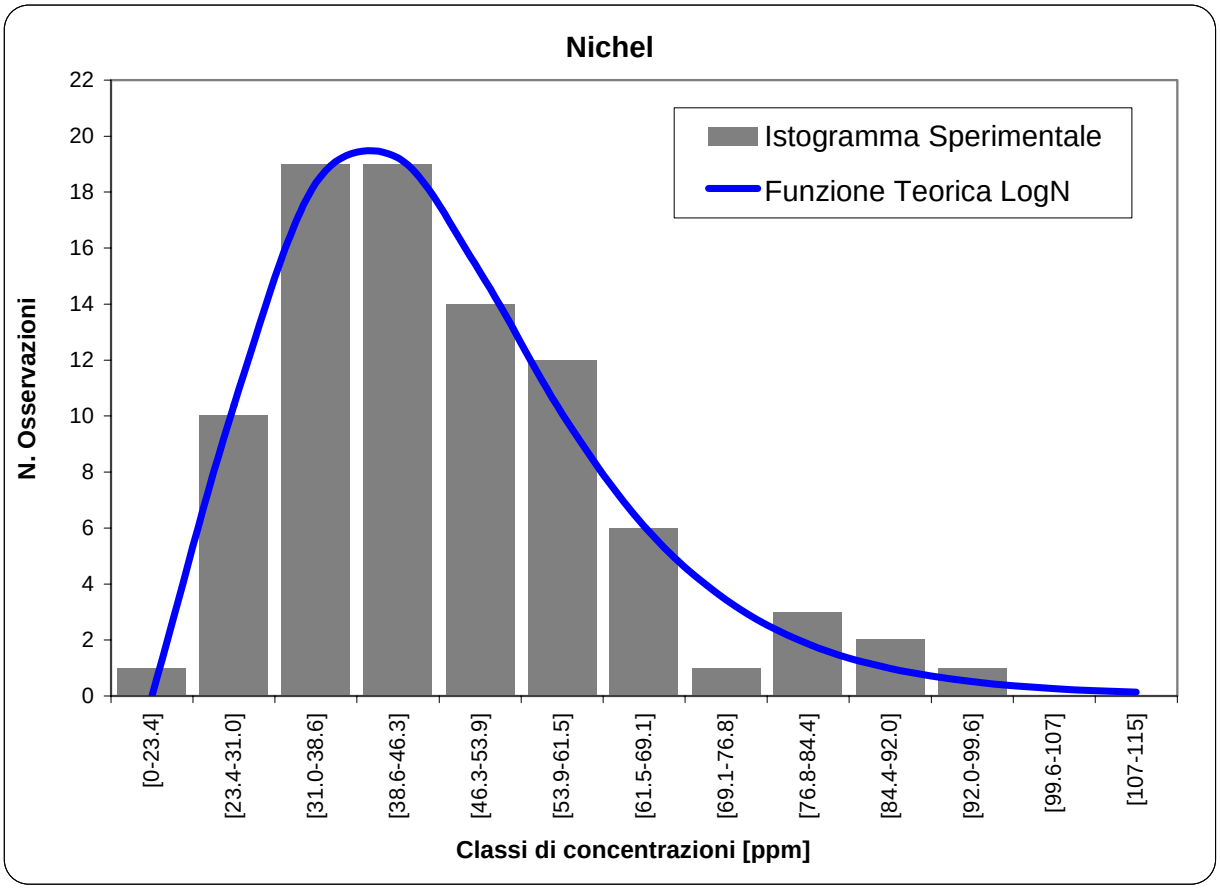
ELABORAZIONE STATISTICA NICHEL

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica LogN [N. Osservazioni]
[0-23.4]	1	0,02
[23.4-31.0]	10	10,40
[31.0-38.6]	19	18,34
[38.6-46.3]	19	19,23
[46.3-53.9]	14	15,15
[53.9-61.5]	12	10,09
[61.5-69.1]	6	6,07
[69.1-76.8]	1	3,43
[76.8-84.4]	3	1,86
[84.4-92.0]	2	0,98
[92.0-99.6]	1	0,51
[99.6-107]	0	0,27
[107-115]	0	0,14
Indice di accostamento relativo		12%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

DM 152/06 Col A [ppm] 120

Sperimentale
media = 46,73
dev std = 15,39

Teorico
μ = 46,39
σ = 15,66
$Q_{25\%}$ = 35,1
$Q_{50\%}$ = 43,9
$Q_{75\%}$ = 54,8
$Q_{90\%}$ = 66,9
$Q_{95\%}$ = 75,4
$Q_{99\%}$ = 94,3



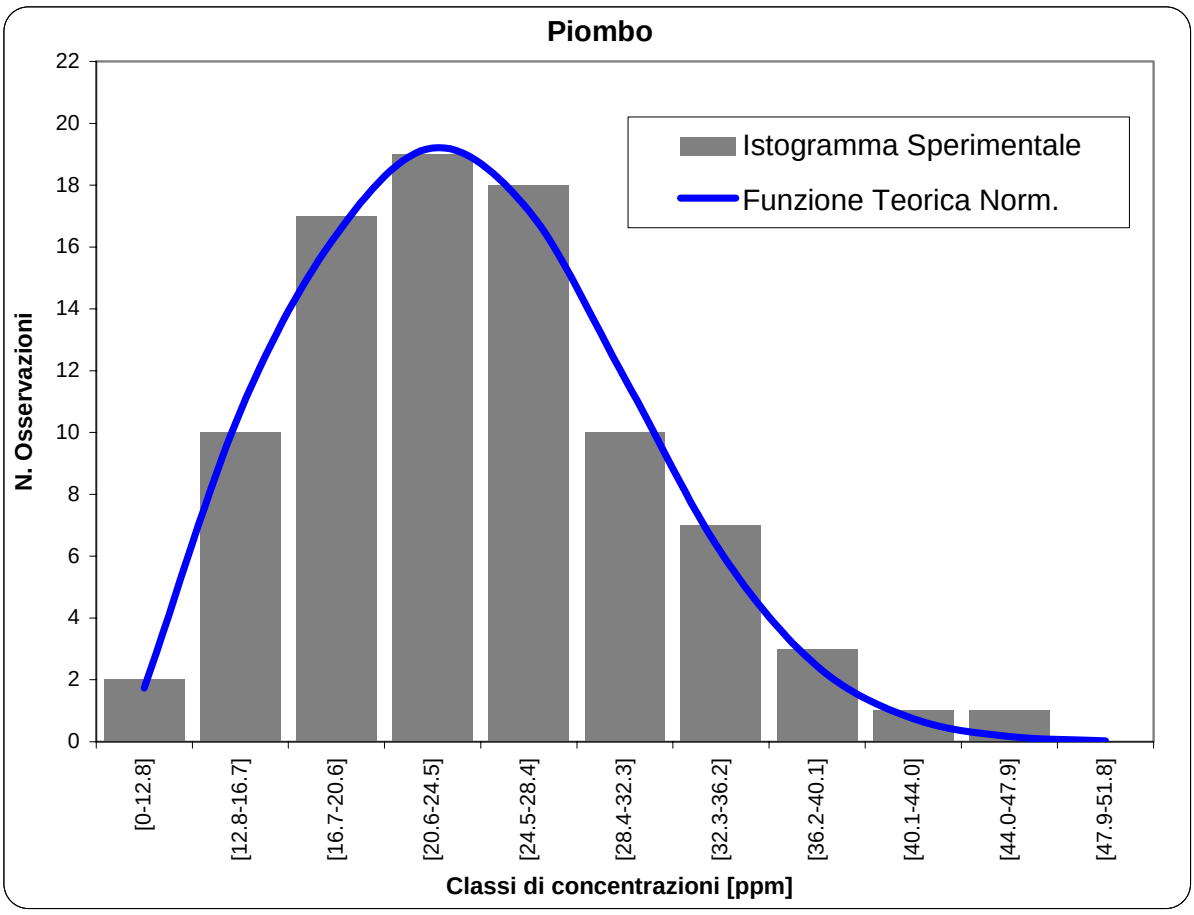
ELABORAZIONE STATISTICA PIOMBO

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica Norm. [N. Osservazioni]
[0-12.8]	2	1,74
[12.8-16.7]	10	10,70
[16.7-20.6]	17	16,40
[20.6-24.5]	19	19,20
[24.5-28.4]	18	17,17
[28.4-32.3]	10	11,74
[32.3-36.2]	7	6,13
[36.2-40.1]	3	2,44
[40.1-44.0]	1	0,74
[44.0-47.9]	1	0,17
[47.9-51.8]	0	0,03
[51.8-55.7]	0	0,00
Indice di accostamento relativo		8%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

DM 152/06 Col A [ppm] 100

Sperimentale
media = 24,22
dev std = 7,09

Teorico
μ = 22,88
σ = 7,52
$Q_{25\%}$ = 17,8
$Q_{50\%}$ = 22,9
$Q_{75\%}$ = 28,0
$Q_{90\%}$ = 32,5
$Q_{95\%}$ = 35,3
$Q_{99\%}$ = 40,5



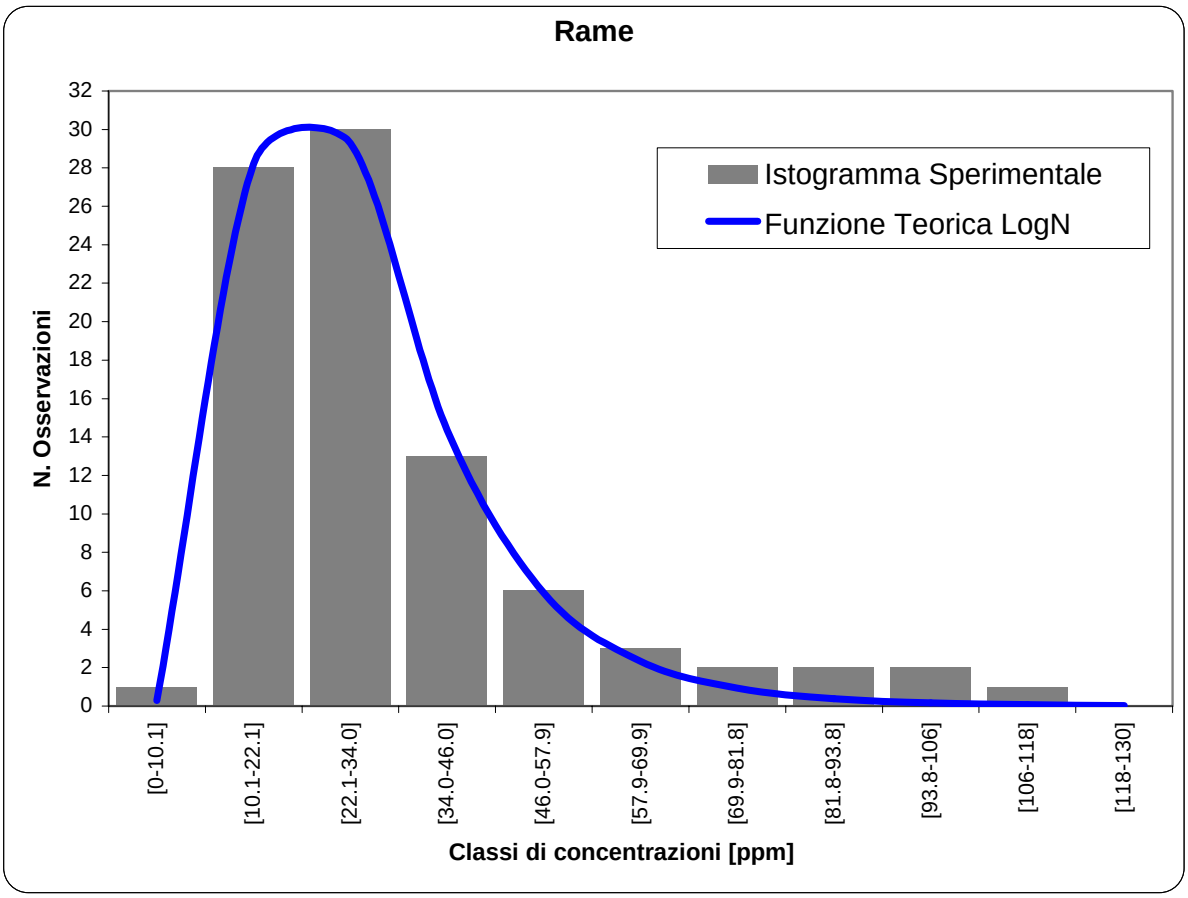
ELABORAZIONE STATISTICA RAME

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica LogN [N. Osservazioni]
[0-10.1]	1	0,29
[10.1-22.1]	28	28,21
[22.1-34.0]	30	29,28
[34.0-46.0]	13	14,35
[46.0-57.9]	6	5,88
[57.9-69.9]	3	2,33
[69.9-81.8]	2	0,93
[81.8-93.8]	2	0,38
[93.8-106]	2	0,16
[106-118]	1	0,07
[118-130]	0	0,03
[130-142]	0	0,02
Indice di accostamento relativo		11%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

DM 152/06 Col A [ppm] 120

Sperimentale
media = 33,15
dev std = 20,77

Teorico
μ = 29,96
σ = 14,85
$Q_{25\%}$ = 19,5
$Q_{50\%}$ = 26,8
$Q_{75\%}$ = 36,8
$Q_{90\%}$ = 48,9
$Q_{95\%}$ = 58,0
$Q_{99\%}$ = 79,8



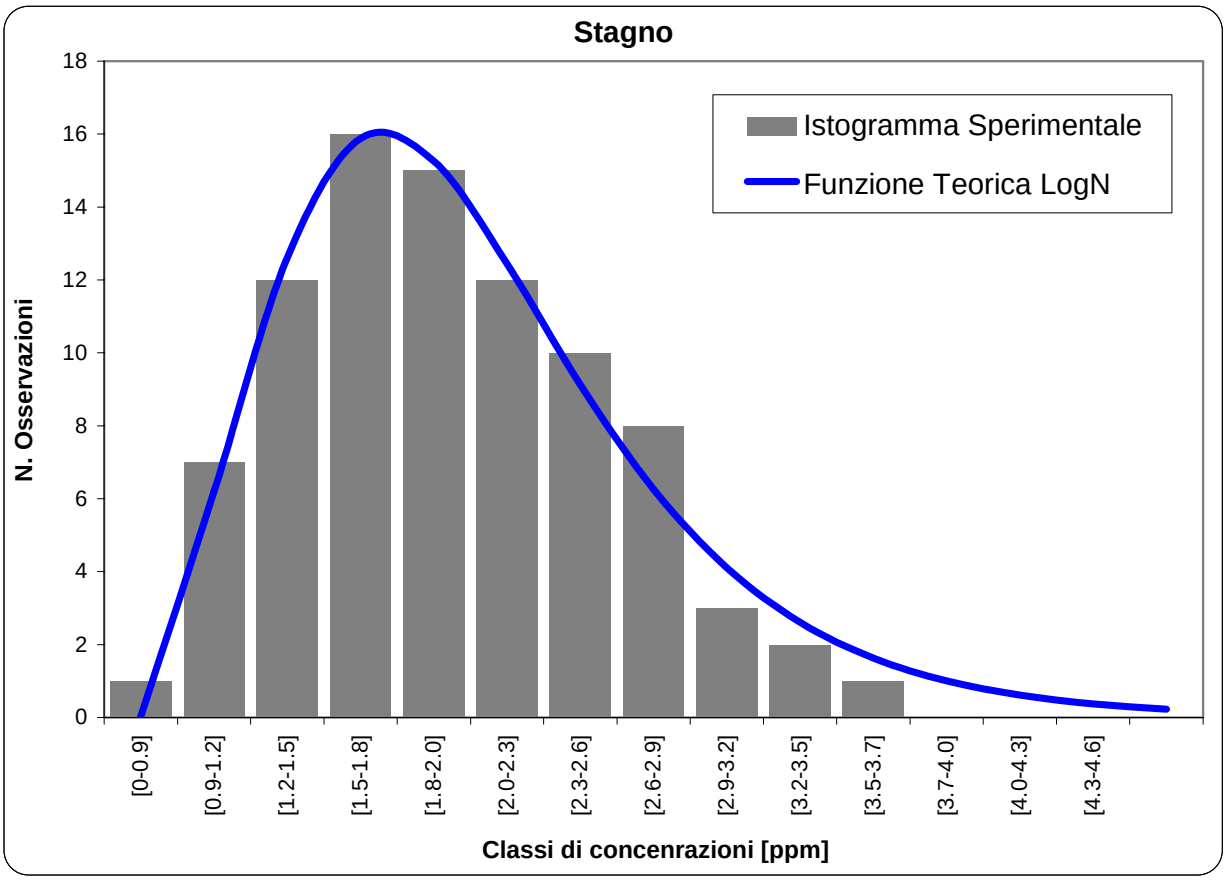
ELABORAZIONE STATISTICA STAGNO

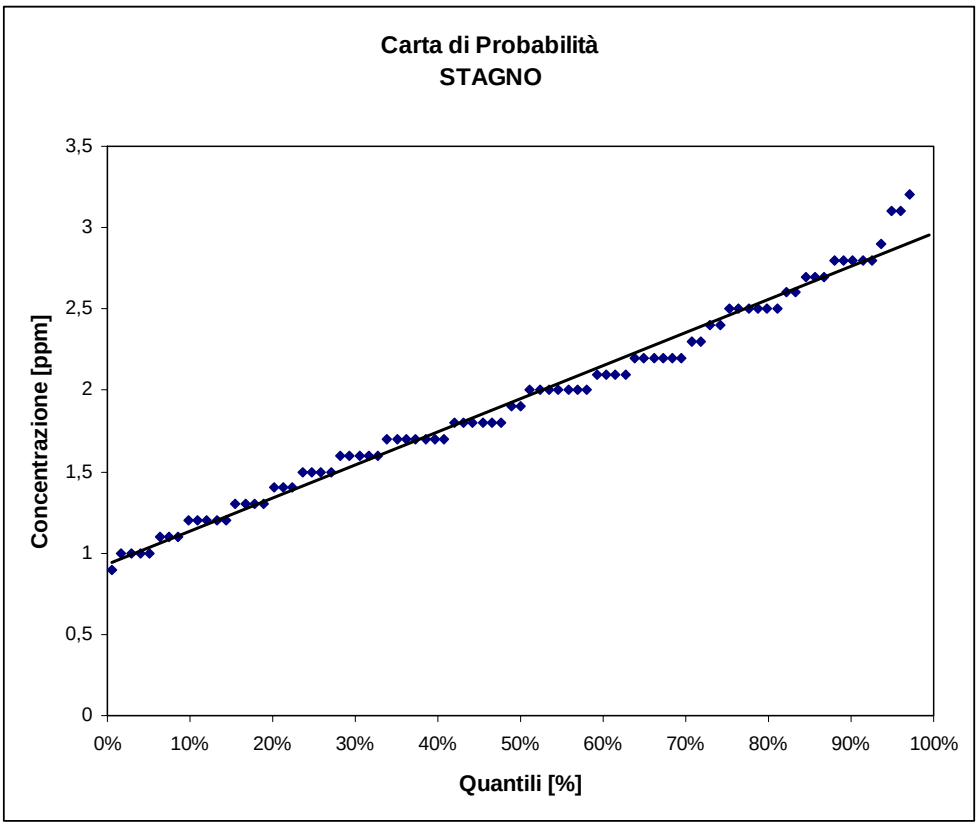
Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica LogN [N. Osservazioni]
[0-0.9]	1	0,01
[0.9-1.2]	7	6,21
[1.2-1.5]	12	12,61
[1.5-1.8]	16	15,88
[1.8-2.0]	15	15,26
[2.0-2.3]	12	12,43
[2.3-2.6]	10	9,13
[2.6-2.9]	8	6,26
[2.9-3.2]	3	4,10
[3.2-3.5]	2	2,61
[3.5-3.7]	1	1,63
[3.7-4.0]	0	1,00
[4.0-4.3]	0	0,61
Indice di accostamento relativo		12%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

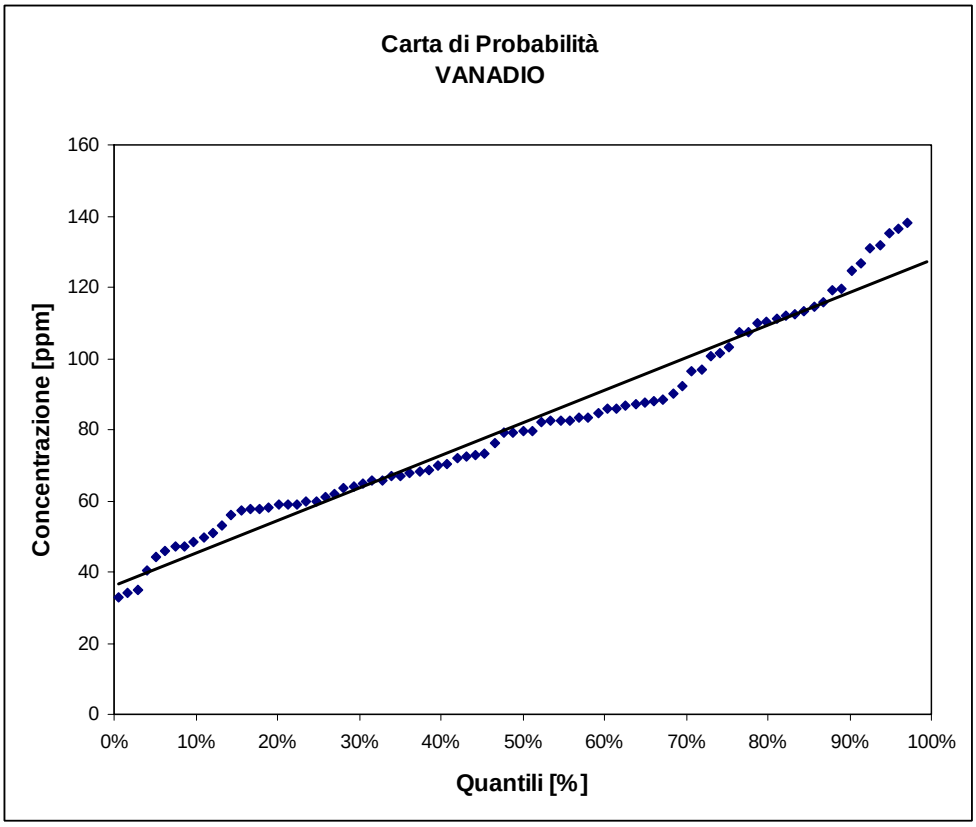
DM 152/06 Col A [ppm] 1

Sperimentale
media = 1,96
dev std = 0,63

Teorico
μ = 2,04
σ = 0,74
$Q_{25\%}$ = 1,50
$Q_{50\%}$ = 1,91
$Q_{75\%}$ = 2,42
$Q_{90\%}$ = 3,00
$Q_{95\%}$ = 3,41
$Q_{99\%}$ = 4,34




Carta di Probabilità
STAGNO
Concentrazione [ppm]
3,5
3
2,5
2
1,5
1
0,5
0
0%
10%
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
90%
100%
Quantili [%]


Carta di Probabilità
VANADIO
Concentrazione [ppm]
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0%
10%
20%
30%
40%
50%
60%
70%
80%
90%
100%
Quantili [%]

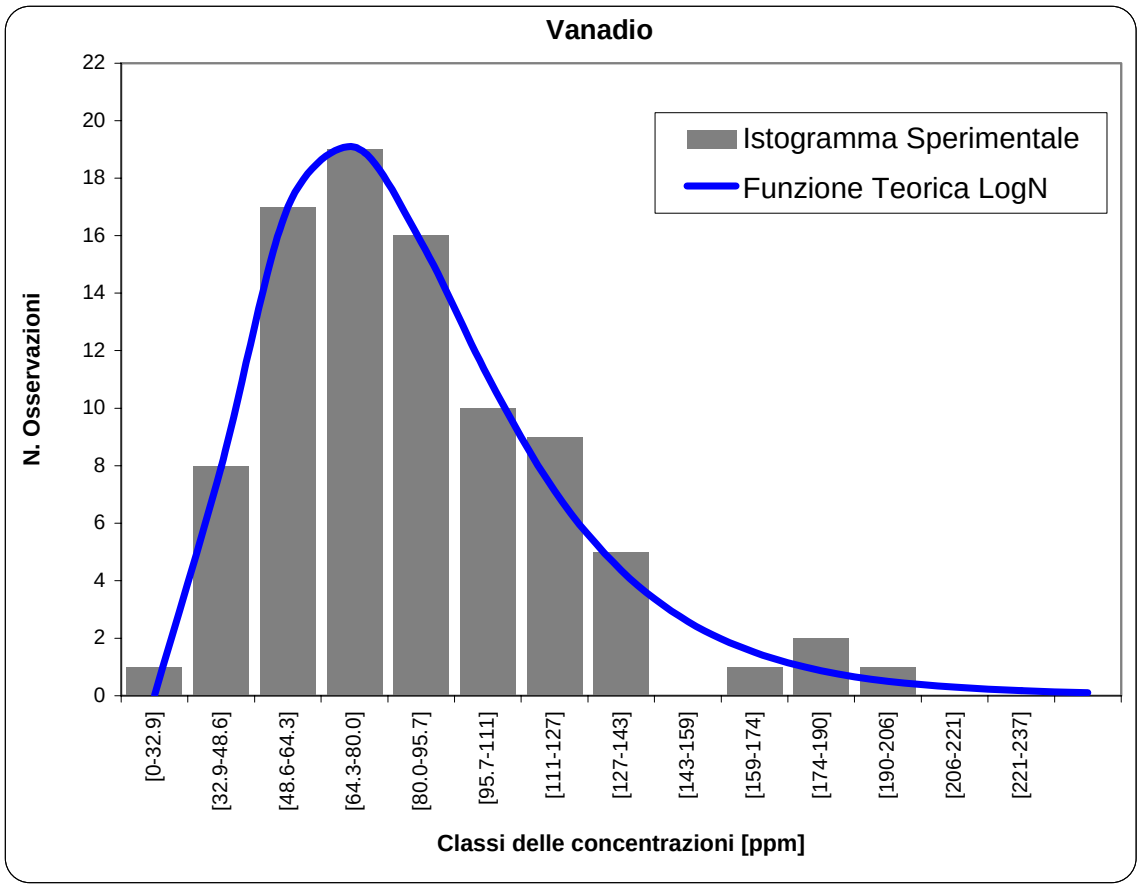
ELABORAZIONE STATISTICA VANADIO

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica LogN [N. Osservazioni]
[0-32.9]	1	0,03
[32.9-48.6]	8	7,96
[48.6-64.3]	17	17,00
[64.3-80.0]	19	19,08
[80.0-95.7]	16	15,78
[95.7-111]	10	11,10
[111-127]	9	7,13
[127-143]	5	4,35
[143-159]	0	2,58
[159-174]	1	1,50
[174-190]	2	0,87
[190-206]	1	0,50
[206-221]	0	0,29
[221-237]	0	0,17
Indice di accostamento relativo		11%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

DM 152/06 Col A [ppm] 90

Sperimentale
media = 85,30
dev std = 33,09

Teorico
μ = 86,5
σ = 35,3
$Q_{25\%}$ = 61,4
$Q_{50\%}$ = 80,0
$Q_{75\%}$ = 104,3
$Q_{90\%}$ = 132,3
$Q_{95\%}$ = 152,6
$Q_{99\%}$ = 199,5



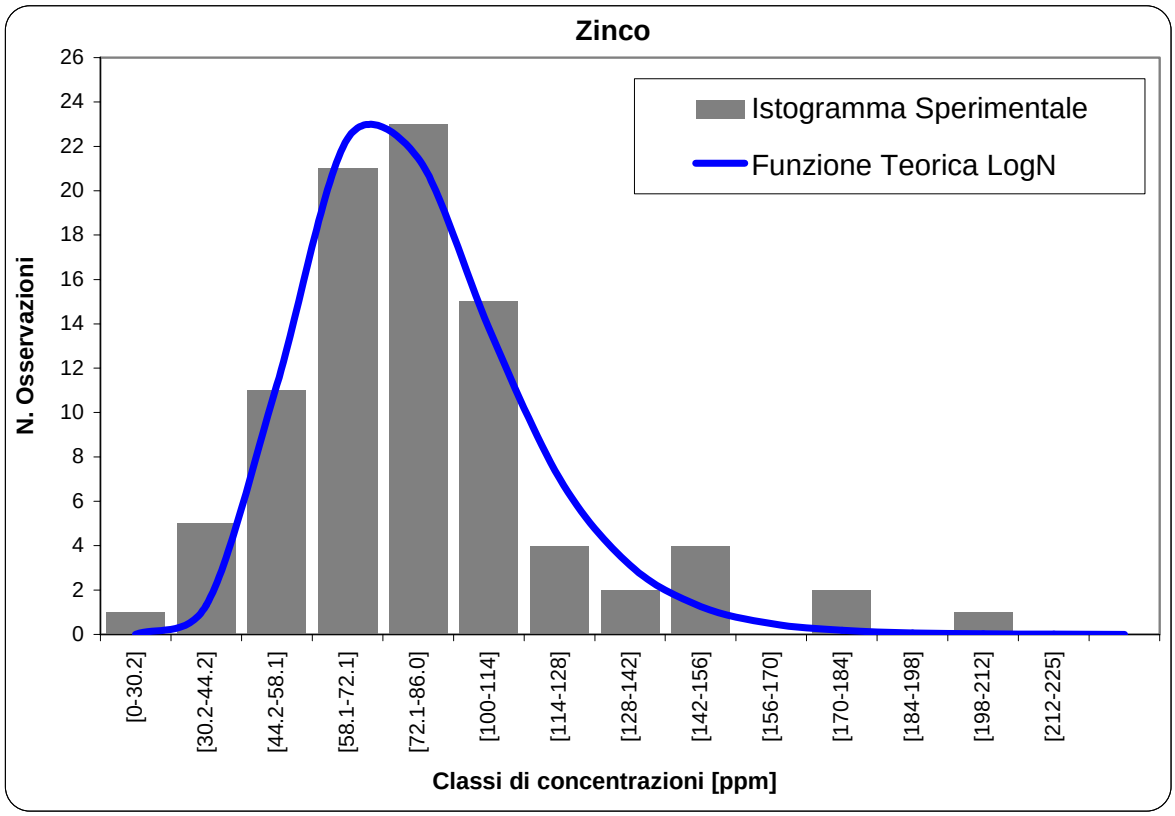
ELABORAZIONE STATISTICA ZINCO

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica LogN [N. Osservazioni]
[0-30.2]	1	0,00
[30.2-44.2]	5	1,30
[44.2-58.1]	11	11,25
[58.1-72.1]	21	22,34
[72.1-86.0]	23	21,46
[100-114]	15	13,83
[114-128]	4	7,05
[128-142]	2	3,11
[142-156]	4	1,26
[156-170]	0	0,48
[170-184]	2	0,18
[184-198]	0	0,07
[198-212]	1	0,02
[212-225]	0	0,01
Indice di accostamento relativo		22%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

DM 152/06 Col A [ppm] 150

Sperimentale
media = 79,59
dev std = 28,15

Teorico
μ = 78,7
σ = 21,4
$Q_{25\%}$ = 63,3
$Q_{50\%}$ = 75,8
$Q_{75\%}$ = 90,8
$Q_{90\%}$ = 106,8
$Q_{95\%}$ = 117,8
$Q_{99\%}$ = 141,3



ALLEGATO 3: Composti Organici

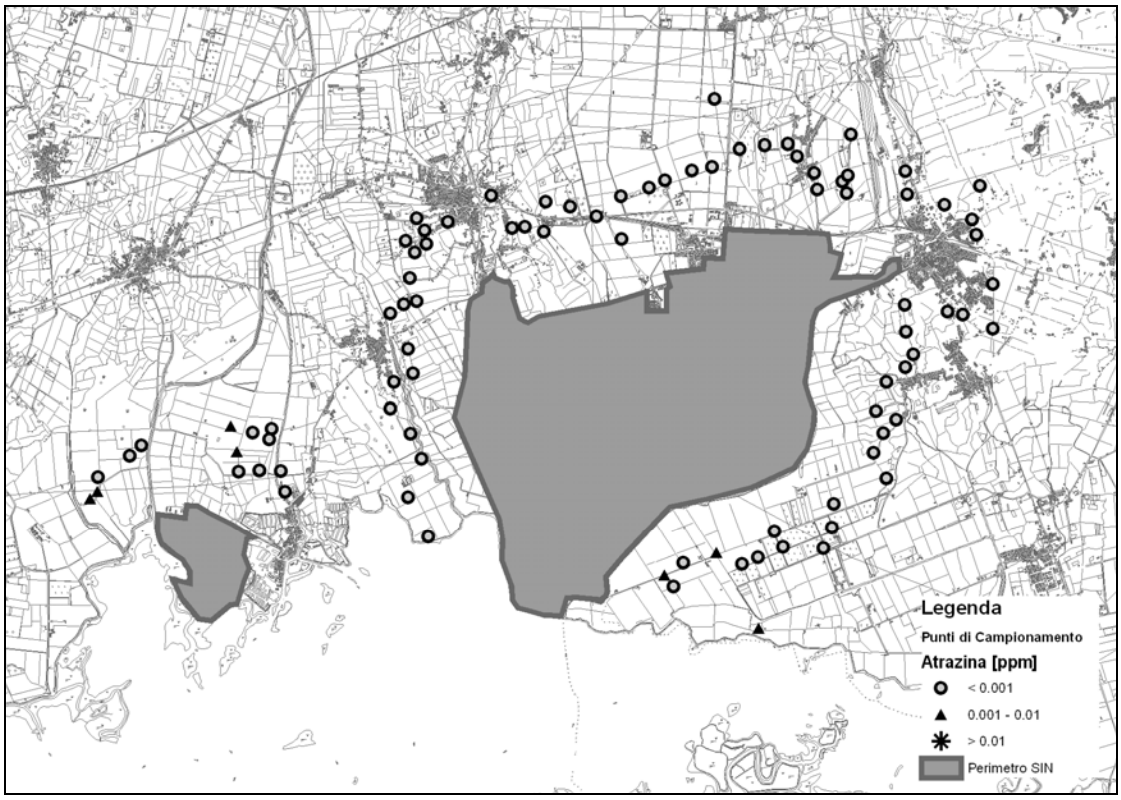


Figura 1. Distribuzione spaziale Atrazina

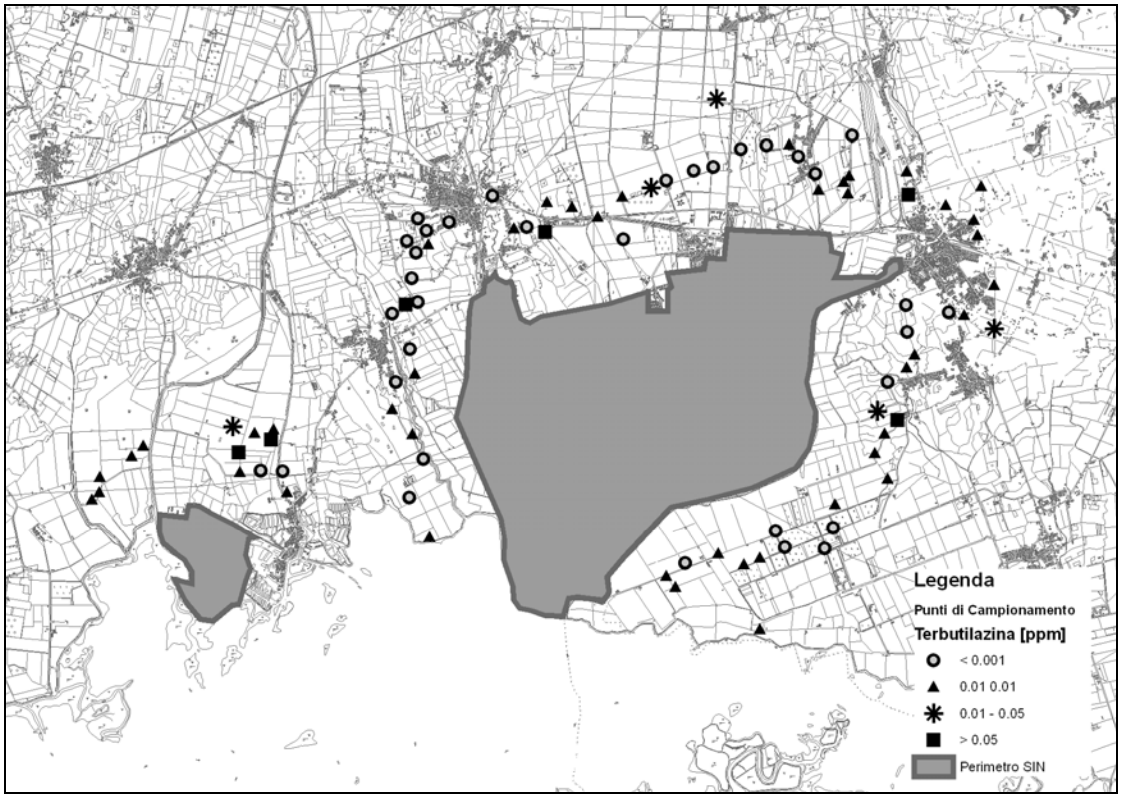


Figura 2. Distribuzione spaziale Terbutilazina

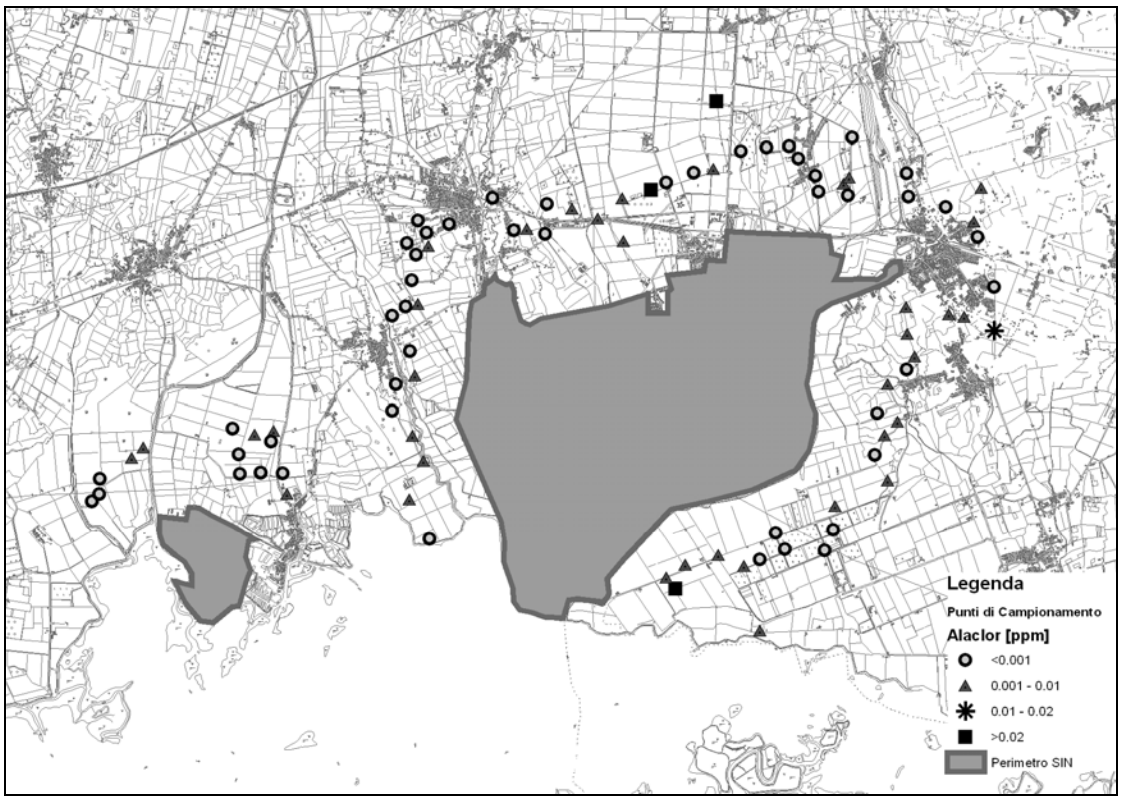


Figura 3. Distribuzione spaziale Alaclor

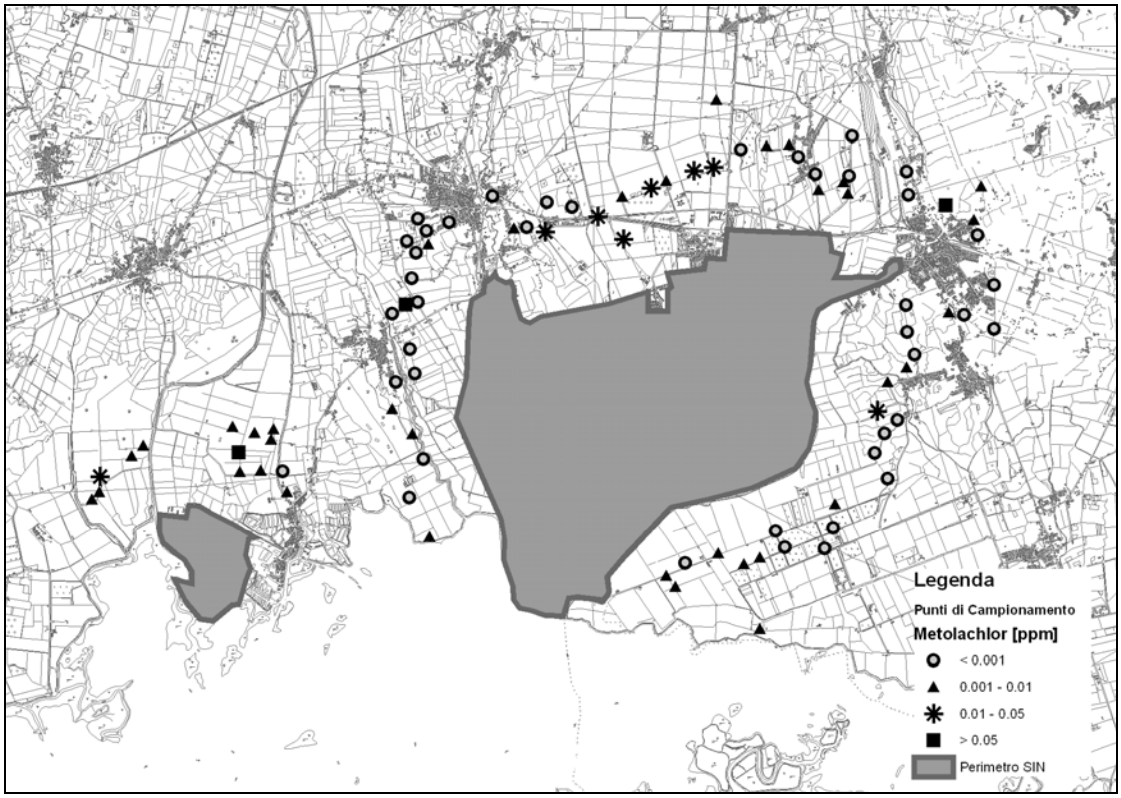


Figura 4. Distribuzione spaziale Metolachlor

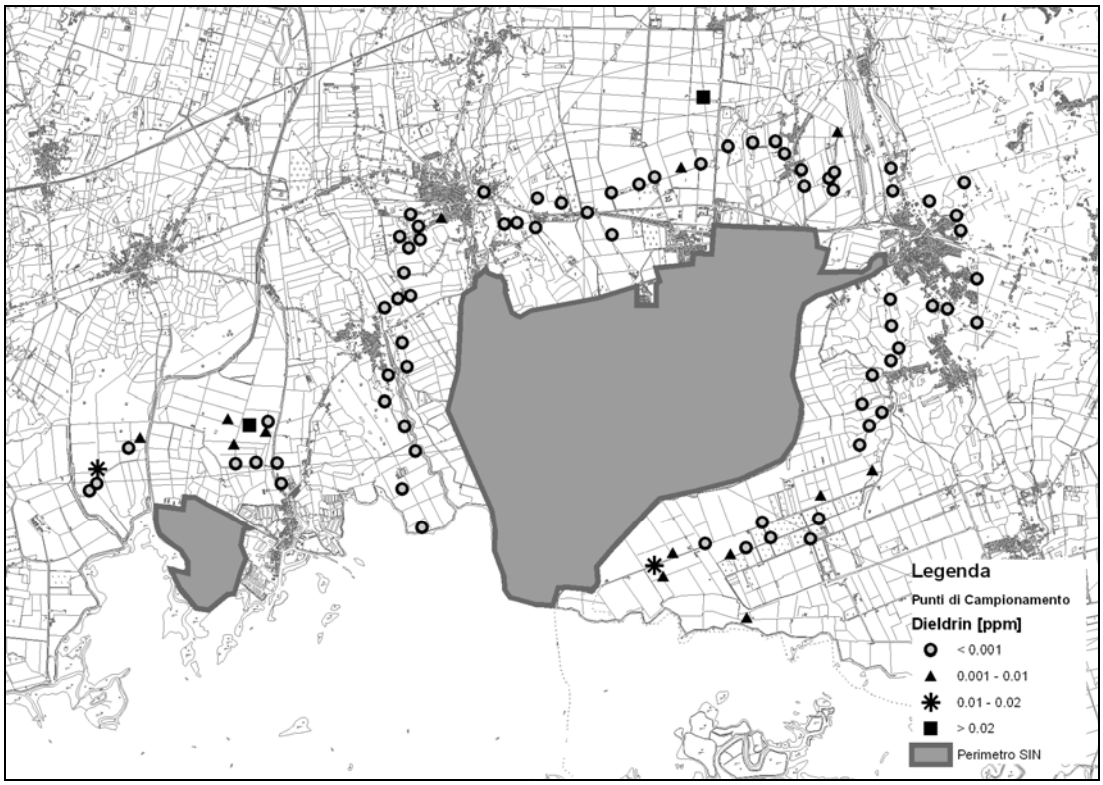


Figura 5. Distribuzione spaziale Dieldrin

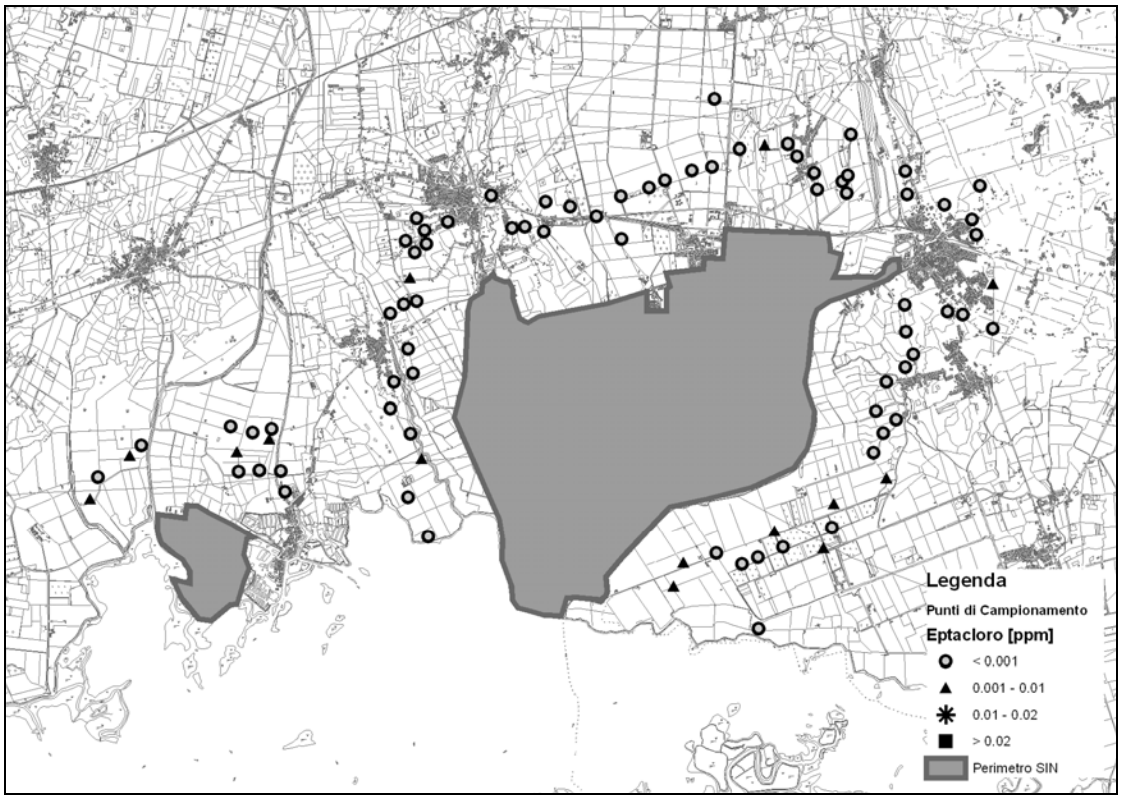


Figura 6. Distribuzione spaziale Eptacloro

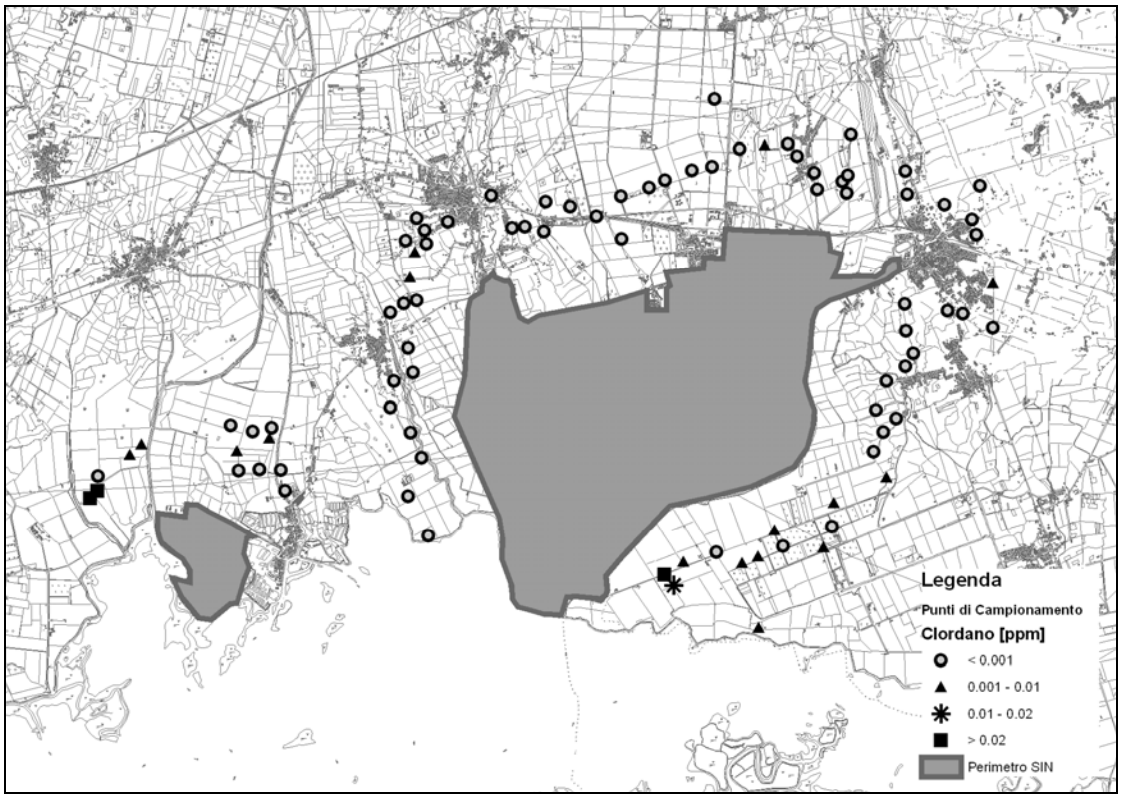


Figura 7. Distribuzione spaziale Clordano

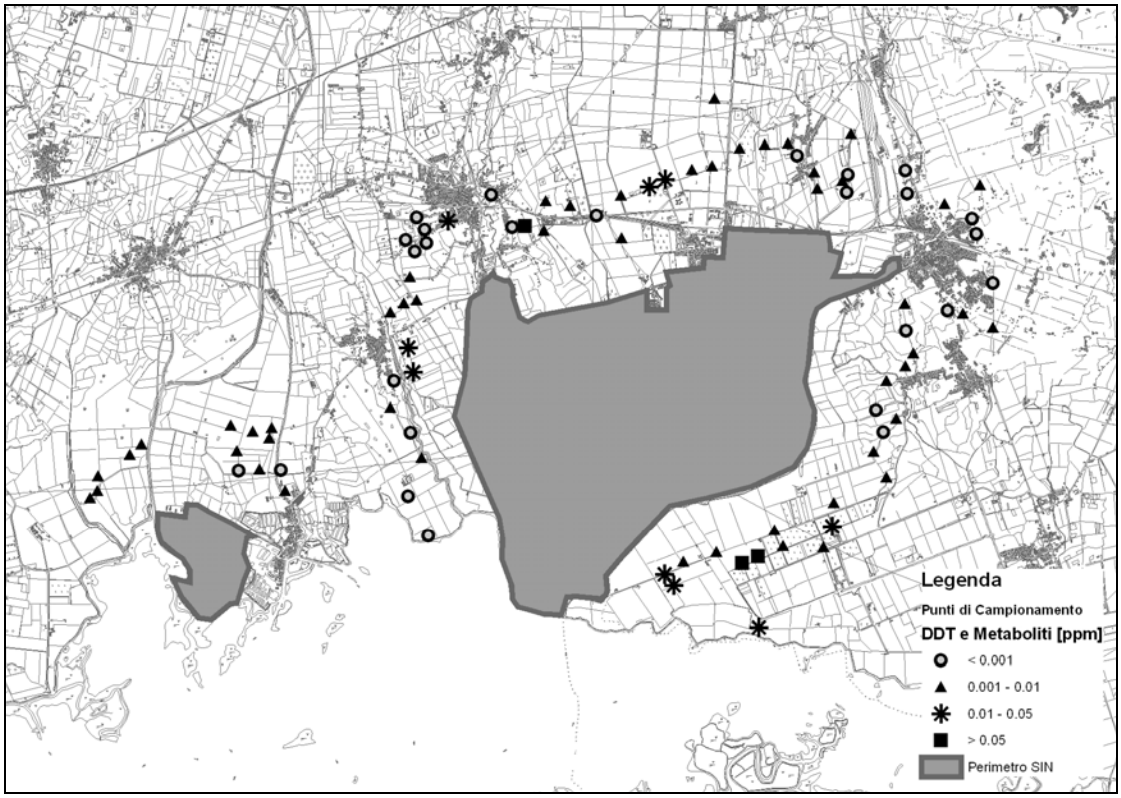


Figura 8. Distribuzione spaziale DDT e Metaboliti

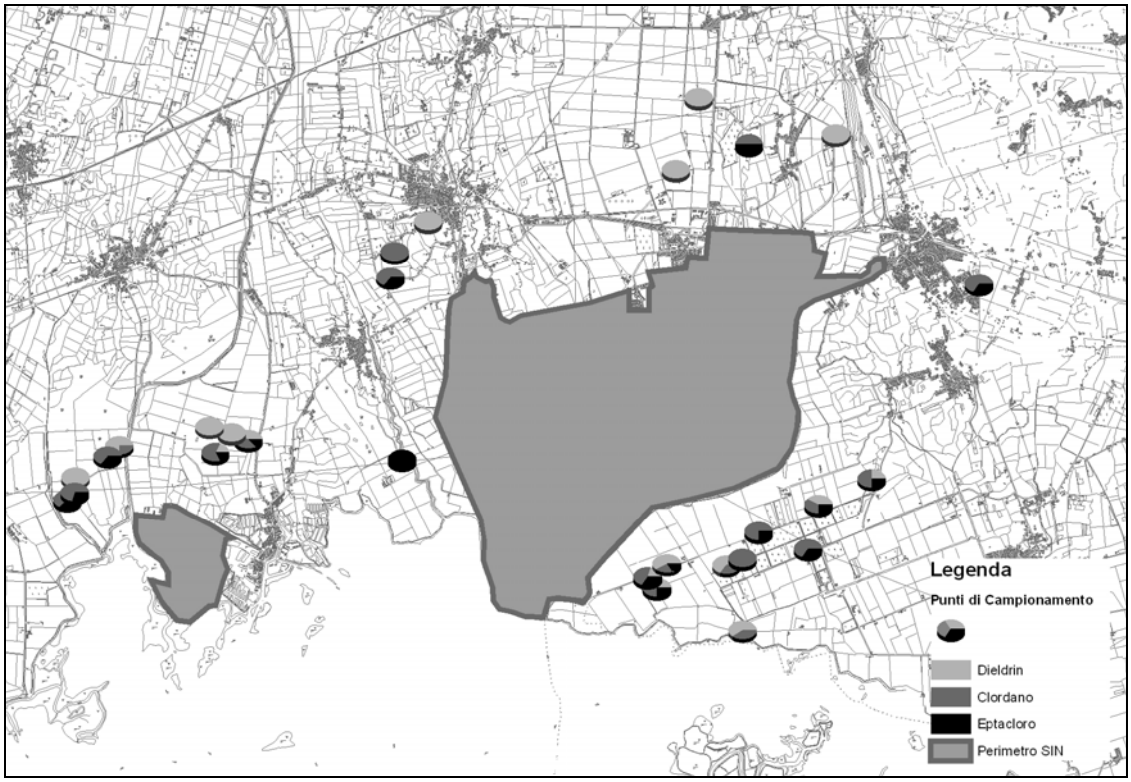


Figura 9. Distribuzione spaziale Insetticidi.

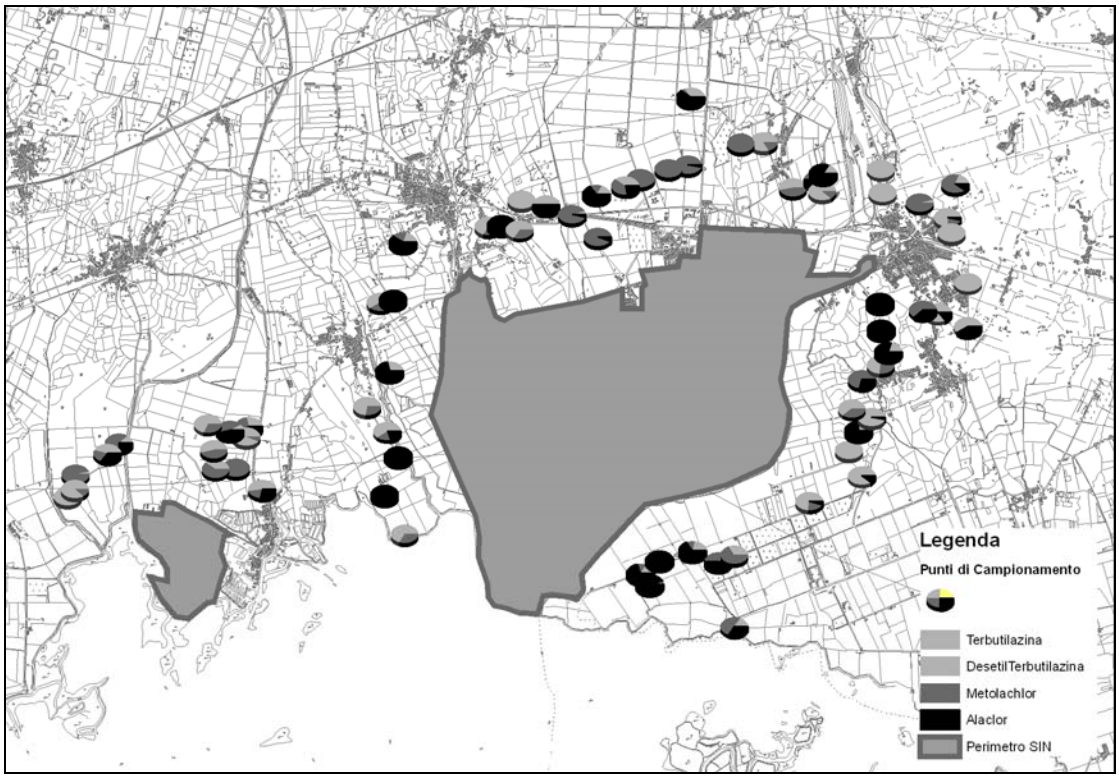


Figura 10. Distribuzione spaziale Diserbanti.

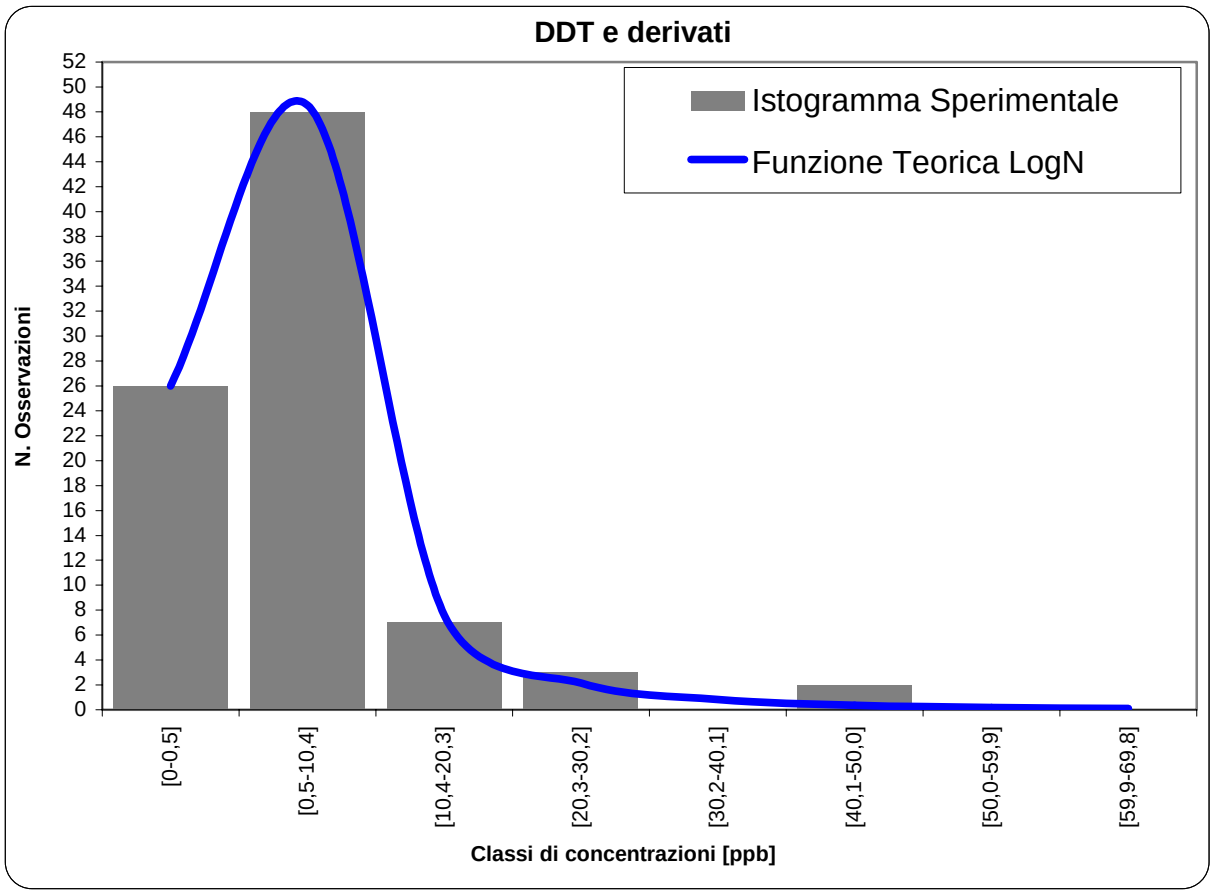
ELABORAZIONE STATISTICA DDT e derivati

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica LogN [N. Osservazioni]
[0-0,5]	26	26,17
[0,5-10,4]	48	48,05
[10,4-20,3]	7	8,40
[20,3-30,2]	3	2,56
[30,2-40,1]	0	1,03
[40,1-50,0]	1	0,48
[50,0-59,9]	1	0,26
[59,9-69,8]	0	0,15
[69,8-79,7]	0	0,09
Indice di accostamento relativo		5%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

DM 152/06 Col A [ppb] 10

Sperimentale
media = 5,03
dev std = 8,92

Teorico
μ = 6,77
σ = 9,10
$Q_{25\%}$ = 2,02
$Q_{50\%}$ = 4,03
$Q_{75\%}$ = 7,99
$Q_{90\%}$ = 14,9
$Q_{95\%}$ = 21,5
$Q_{99\%}$ = 42,9



ALLEGATO 4: Dati Analitici

GRUPPO ➢ ***METALLI***

PUNTO PRELIEVO ➢	Antimonio	Arsenico	Berillio	Cadmio	Cobalto	Cromo totale	Mercurio	Nichel	Piombo	Rame	Selenio	Stagno	Tallio	Vanadio	Zinco
	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
L1	0,8	9,1	1,1	0,4	13,3	65,0	<	34,5	24,0	24,1	0,7	2,4	0,5	60,0	92,0
L2	0,8	10,0	1,4	0,3	15,1	77,0	<	32,7	41,0	22,9	0,7	2,8	0,6	68,0	132,0
L3	1,0	15,0	2,0	0,3	16,2	97,0	<	42,1	30,0	23,0	0,8	3,4	0,9	90,0	123,0
L4	1,0	9,6	1,2	0,4	15,9	71,0	<	33,3	28,0	26,1	0,8	2,4	0,6	47,0	86,0
L5	1,3	10,0	1,7	0,4	14,0	101,0	<	45,3	32,0	26,8	0,9	3,7	0,8	60,0	105,4
L6	1,3	11,0	1,6	0,4	19,9	105,0	<	48,5	35,0	30,7	1,3	3,2	0,7	59,0	93,4
B1	0,3	6,0	1,1	0,4	11,2	51,4	0,3	28,5	23,5	25,8	0,5	1,7	0,5	82,7	92,3
B2	0,3	7,0	1,1	0,4	12,9	67,4	0,2	35,3	26,4	31,6	0,7	2,1	0,5	101,6	61,0
B3	0,4	10,0	1,4	0,4	16,0	76,9	0,2	51,0	26,1	33,7	0,6	2,0	0,7	124,7	69,0
B4	0,4	8,0	1,0	0,2	12,0	48,8	0,1	35,4	14,9	29,6	0,4	1,2	0,4	82,5	54,0
B5	0,4	12,0	1,4	0,4	15,8	67,3	0,2	45,5	27,4	35,9	0,6	1,9	0,6	112,6	81,0
B6	0,4	9,0	1,7	0,3	16,2	87,3	0,2	54,6	34,4	27,3	0,7	2,2	0,9	132,0	73,0
B7	0,4	7,0	1,1	0,4	11,1	56,1	0,2	24,7	27,6	75,2	1,8	2,9	0,6	86,9	128,0
C1	0,8	8,9	1,5	0,5	13,7	80,0	<	35,1	32,0	28,4	0,9	2,8	0,8	56,0	95,3
C2a	1,1	9,4	1,4	0,4	12,0	98,0	<	47,7	29,0	27,9	1,1	2,8	0,7	51,0	90,4
C2b	0,5	0,4	1,5	0,4	12,8	65,7	<	42,7	27,2	20,0	0,5	2,5	0,5	107,4	72,6
C3	0,7	17,2	1,4	0,3	10,0	46,0	<	27,2	21,2	13,1	0,3	2,1	0,5	83,2	58,6
C4	0,7	12,8	2,4	0,2	17,0	80,4	<	59,0	26,3	24,3	0,5	2,7	0,7	114,4	93,7
C5	0,5	10,2	1,3	0,2	11,2	55,6	<	35,3	17,5	19,8	0,2	1,6	0,4	82,3	60,0
C6	0,6	15,2	2,1	0,4	17,0	80,8	<	45,8	25,9	24,2	0,4	2,8	0,6	119,3	83,8
C7	0,7	7,0	2,1	0,3	17,1	72,0	<	39,1	30,0	19,3	0,3	2,6	0,6	115,9	68,4
C8	0,4	11,4	1,1	0,4	8,6	42,1	<	23,4	23,9	29,7	0,2	1,8	0,4	83,3	63,2
C9	0,7	0,2	1,1	0,3	9,8	45,6	<	24,5	19,3	18,2	0,2	1,9	0,4	87,1	44,8
C10	0,6	15,9	1,5	0,2	12,0	68,8	<	51,0	23,4	19,9	<	2,0	0,4	92,4	68,1
C11	0,6	10,2	1,0	0,2	9,2	47,1	<	37,0	19,0	16,9	<	1,1	0,4	58,8	48,7
C12	0,4	8,1	0,8	0,3	7,6	42,3	<	31,0	16,7	16,7	<	1,2	0,3	49,6	41,2
C13	0,6	16,4	1,9	0,3	13,8	82,4	<	62,0	29,4	24,3	<	2,5	0,6	96,6	79,5
C14	0,5	6,9	0,5	0,2	5,6	31,2	<	24,0	12,8	21,8	0,2	1,0	0,2	33,9	31,2
C15	0,6	15,2	1,3	0,2	13,1	57,5	<	44,0	24,2	24,2	0,2	1,7	0,4	64,7	55,2
C16	0,5	9,6	0,8	0,2	7,5	33,9	<	24,0	17,1	11,5	0,2	1,3	0,3	40,3	35,3
C17	0,6	9,7	0,9	0,3	8,9	41,8	<	32,0	25,1	18,5	<	1,5	0,4	46,1	40,3
C18	0,7	18,0	1,8	0,3	18,0	54,3	0,3	32,2	34,1	22,0	0,7	2,2	0,7	107,4	133,3
V1	0,4	12,2	1,1	0,5	19,9	99,9	<	92,0	17,7	46,6	0,3	2,0	0,5	119,4	95,3
V2	0,3	7,0	0,6	0,4	9,9	53,1	<	44,4	14,9	36,5	0,2	1,2	0,3	64,2	58,7
V3	0,3	11,1	1,0	0,4	15,5	81,4	<	68,8	14,2	41,5	0,2	1,5	0,4	96,9	78,8
V4	0,3	10,2	1,0	0,5	13,7	83,7	<	55,6	20,6	25,3	0,5	1,7	0,4	100,8	76,5
V5	0,4	6,6	0,7	0,3	10,0	52,5	<	41,3	13,5	21,2	0,4	1,1	0,3	65,8	53,9
V6	0,3	5,4	0,6	0,3	7,9	45,8	<	34,7	13,7	59,1	0,3	1,0	0,3	57,8	51,0
V7	0,4	7,3	0,7	0,4	15,3	66,1	<	57,8	16,5	50,2	0,3	1,3	0,3	72,8	71,2
V8	0,3	6,9	0,7	0,5	15,4	63,1	<	59,0	19,2	47,0	0,3	1,2	0,3	69,9	84,2
V9	0,3	6,3	0,5	0,4	12,6	51,1	<	47,1	17,4	27,3	0,3	1,2	0,2	58,0	58,5
V10	0,4	6,0	1,0	0,5	17,2	92,5	<	84,4	19,1	64,0	0,5	1,6	0,4	110,5	89,7
V11	0,3	3,9	0,6	0,4	10,9	49,0	0,1	55,6	21,2	26,0	<	1,4	0,2	47,2	59,9
V12	0,5	5,9	0,7	0,5	12,5	60,0	0,1	62,3	33,8	32,4	0,1	2,2	0,3	61,0	73,0
V13	0,3	3,0	0,4	0,3	8,9	39,0	0,1	42,5	17,2	16,6	<	1,0	0,2	34,8	43,7
V14	0,4	13,6	0,9	0,5	16,5	82,0	0,1	84,6	23,3	37,2	0,1	1,8	0,5	79,4	131,1

GRUPPO ➢ ***METALLI***

PUNTO PRELIEVO ⮟	Antimonio	Arsenico	Berillio	Cadmio	Cobalto	Cromo totale	Mercurio	Nichel	Piombo	Rame	Selenio	Stagno	Tallio	Vanadio	Zinco
	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
S1	0,7	9,3	1,1	0,3	11,1	60,0	0,1	44,5	27,2	27,9	0,1	2,5	0,7	79,1	83,9
S2	0,6	8,2	0,9	0,3	10,2	49,0	0,1	38,4	24,3	12,6	<	2,5	0,6	66,8	71,1
S3	0,6	7,9	1,0	0,2	8,4	51,0	0,1	38,3	21,8	14,6	<	2,1	0,6	66,9	74,5
S4	0,7	7,3	1,0	0,3	11,0	53,0	0,1	41,9	27,5	17,1	<	2,2	0,6	70,3	77,9
S5	0,7	8,3	1,2	0,3	12,4	64,0	0,1	48,7	30,5	20,4	0,3	2,6	0,8	86,1	98,5
S6	0,6	10,0	1,1	0,3	11,7	59,0	0,1	43,9	26,2	14,3	0,2	2,5	0,7	76,4	79,8
S7	0,5	5,3	0,6	0,3	7,5	36,0	0,1	29,9	21,5	22,6	<	1,8	0,4	48,5	65,1
S8	0,7	6,3	0,8	0,3	10,9	46,0	<	37,7	28,6	18,6	<	2,0	0,5	65,6	77,9
S9	0,4	3,2	0,4	0,2	6,3	30,0	<	25,5	16,1	14,0	<	1,1	0,2	32,9	49,3
S10	0,5	5,2	0,7	0,2	11,8	49,0	<	45,6	22,0	16,7	<	1,7	0,4	57,2	63,9
S11	0,7	7,3	1,2	0,3	12,1	75,0	0,1	59,1	25,7	19,8	0,2	2,5	0,8	85,9	104,1
S12	0,5	6,0	0,6	0,2	7,5	36,0	<	35,2	18,0	13,0	<	1,4	0,4	44,1	75,5
S13	0,6	4,5	1,3	0,3	8,6	45,3	0,1	34,0	27,3	11,3	0,5	2,1	0,6	62,0	67,4
A1	0,4	13,8	1,9	0,4	15,0	113,0	0,2	52,7	23,1	38,8	2,5	2,2	0,6	138,0	97,0
A2	0,6	14,4	2,0	0,4	13,7	107,0	0,2	46,8	28,7	38,3	2,7	2,3	0,5	131,0	91,6
A3	0,4	11,7	1,5	0,2	11,2	89,0	<	32,8	18,4	32,3	2,0	1,6	0,4	112,0	78,7
A4	0,6	17,5	2,6	0,4	15,6	136,0	0,2	50,1	38,2	48,4	2,6	3,1	0,6	173,0	120,0
A5	0,4	20,6	1,7	0,2	12,4	105,0	<	38,0	38,9	89,7	2,0	2,7	0,6	135,0	168,0
A6	0,6	15,6	2,4	0,2	15,1	151,0	<	60,2	26,9	94,4	2,4	3,1	0,7	191,0	159,0
A7	1,5	16,5	2,4	0,6	19,6	147,0	1,7	82,3	78,3	108,2	2,8	17,0	0,6	178,0	184,0
A8	0,5	9,0	1,3	0,4	13,9	43,7	0,4	33,0	39,7	141,0	0,6	2,3	0,4	79,0	88,0
A9	0,3	8,0	1,9	0,4	16,6	46,5	0,1	39,9	24,9	93,8	1,1	1,3	0,5	84,7	64,0
A10	0,3	10,0	1,9	0,4	17,5	61,0	0,1	51,5	25,0	94,4	0,7	1,4	0,6	109,9	70,0
A11	0,5	11,0	2,6	0,5	19,6	74,9	0,4	60,6	33,6	77,9	0,9	2,0	0,8	136,5	93,0
A12	0,4	12,0	3,1	0,5	20,8	98,5	0,3	79,1	34,8	51,5	0,8	2,8	1,0	178,5	100,0
A13	0,4	10,0	2,2	0,4	17,5	70,1	0,1	57,6	32,5	39,2	0,5	1,7	0,7	126,8	89,0
A14	0,4	9,0	2,0	0,4	15,5	62,1	0,1	46,6	45,6	44,2	0,5	2,0	0,6	111,2	86,0
A15	0,3	9,0	1,3	0,4	16,9	52,2	0,2	40,1	29,8	35,1	0,3	1,6	0,5	103,3	68,0
A16	0,3	9,0	0,8	0,5	16,0	68,6	<	58,2	23,1	41,2	0,4	1,7	0,3	82,4	78,9
A17	0,4	10,7	1,1	0,5	19,2	93,9	<	82,0	18,9	49,0	0,4	1,8	0,4	113,1	97,4
A18	0,2	5,5	0,5	0,3	11,1	47,2	<	39,4	14,8	62,3	0,3	0,9	0,2	53,0	53,3
A19	0,3	7,4	0,6	0,4	13,1	62,9	<	52,5	16,6	45,5	0,3	1,3	0,3	68,3	70,8
A20	0,3	6,7	0,6	0,4	11,9	52,2	<	44,4	13,5	34,1	0,3	1,0	0,2	57,8	56,4
A21	0,3	9,4	0,8	0,4	15,8	76,4	<	70,3	16,9	35,6	0,4	1,5	0,4	87,5	78,2
T1	0,4	8,2	1,2	0,4	11,5	65,6	<	29,0	22,4	19,2	0,4	8,3	0,4	87,8	57,3
T2	0,5	12,3	1,6	0,2	18,4	68,9	<	67,8	25,2	24,0	0,9	1,8	0,6	88,4	78,8
T3	0,5	12,4	1,8	0,2	18,0	73,7	<	68,1	22,0	26,8	0,7	2,0	0,5	72,3	85,8
T4	0,4	10,7	1,3	0,4	10,8	59,7	<	46,8	21,8	25,0	1,1	2,2	0,4	79,5	83,7
T5	0,3	9,2	0,9	0,3	6,8	41,5	<	29,7	12,8	18,8	1,0	1,7	0,2	72,0	46,5
T6	0,4	10,1	1,9	0,2	15,5	58,6	<	56,8	21,6	27,1	0,9	2,7	0,4	73,4	112,3
T7	0,4	8,1	1,6	0,2	14,4	60,9	<	63,3	20,4	25,2	0,6	1,6	0,4	68,7	70,9
T8	0,6	9,7	1,4	0,3	14,2	42,3	<	38,9	20,1	20,2	0,5	1,8	0,4	58,9	58,9
T9	0,5	9,4	1,0	0,2	12,0	52,6	<	46,5	17,5	10,1	0,5	1,5	0,3	63,4	30,2

GRUPPO ➤	FITOFARMACI															PCB	IPA
PUNTO PRELIEVO ⮟	Alaclor	Aldrin	alfa-Esacloroesano	Atrazina	beta-Esacloroesano	Clordano	DDD, DDT, DDE	Desetilatrazina	Desetilterbutilazina	Dieldrin	Endrin	Eptacloro	gamma-Esacloroesano (Lindano)	Metolachlor	Terbutilazina	PCB	IPA
	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
L1	0,003	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	0,002	0,002	0,002	
L2	0,004	0,001	<	<	<	0,001	0,003	<	<	0,003	<	<	<	0,010	0,002	0,002	
L3	0,013	<	<	<	<	0,011	0,002	<	0,002	<	<	0,006	<	0,007	0,015	0,002	<
L4	<	0,001	<	<	<	<	0,001	<	<	0,020	<	<	<	0,029	0,001	0,001	
L5	<	<	<	0,001	<	0,021	0,002	<	0,002	<	<	0,013	<	0,001	0,015	0,001	
L6	<	<	<	0,001	<	0,072	0,001	<	0,002	<	<	0,031	<	0,002	0,012	0,001	
B1	<	<	<	<	<	<	0,015	<	<	<	<	<	<	<	<	0,002	
B2	<	<	<	<	<	<	0,004	<	0,001	<	<	<	<	0,008	0,008	<	
B3	0,007	<	<	<	<	<	0,002	<	0,001	<	<	<	<	0,002	0,004	<	
B4	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
B5	<	<	<	<	<	<	0,004	<	0,001	<	<	<	<	0,001	0,004	<	
B6	<	<	<	<	<	0,004	0,001	<	<	<	<	0,004	<	0,001	<	<	
B7	<	<	<	<	<	<	0,003	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
C1	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
C2a	<	<	<	<	<	<	0,001	<	<	<	<	<	<	0,002	<	<	
C2b	<	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	0,002	<	<	
C3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,003	0,002	0,001	
C4	<	<	<	0,001	<	0,007	0,006	<	0,007	0,002	<	0,002	<	0,066	0,070	<	<
C5	<	<	<	<	<	0,003	0,002	<	0,003	0,003	<	0,001	<	0,004	0,052	<	
C6	0,011	0,002	<	<	<	<	0,002	<	<	0,036	<	<	<	0,011	0,002	0,001	
C7	<	<	<	0,001	<	<	0,002	<	0,004	0,006	<	<	<	0,013	0,024	0,001	
C8	0,007	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	0,005	0,013	<	
C9	0,002	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
C10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,002	0,004	0,002	
C11	0,001	<	<	<	<	<	0,001	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
C12	0,002	<	<	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	0,002	0,004	<	
C13	<	<	<	<	<	<	0,001	<	0,001	<	<	<	<	0,005	0,012	<	
C14	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,001	<
C15	0,005	<	<	<	<	<	0,016	<	<	<	<	<	<	<	0,002	0,001	
C16	<	<	<	<	<	<	0,050	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
C17	<	<	<	<	<	<	0,003	<	<	<	<	<	<	<	<	0,002	
C18	<	<	<	<	<	<	0,002	<	0,024	<	<	<	<	0,226	0,295	<	
V1	<	<	<	<	<	<	0,002	<	0,001	<	<	<	<	0,110	0,004	0,002	
V2	<	<	<	<	<	<	<	<	0,001	<	<	<	<	<	0,004	0,002	
V3	<	<	<	<	<	<	<	<	0,027	<	<	<	<	<	0,053	0,002	
V4	<	<	<	<	<	<	<	<	0,004	<	<	<	<	0,002	0,011	0,002	
V5	0,005	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,001	0,002	<
V6	<	<	<	<	<	<	0,002	<	<	0,003	<	<	<	<	<	0,003	
V7	0,001	<	<	<	<	<	0,004	<	<	<	<	<	<	0,007	0,002	0,002	
V8	0,001	<	<	<	<	<	<	<	0,006	<	<	<	<	0,006	0,015	0,001	
V9	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,001	0,002	
V10	<	<	<	<	<	0,004	<	<	<	<	<	0,002	<	<	0,002	0,002	
V11	0,019	<	<	<	<	<	0,001	<	0,007	<	<	<	<	<	0,020	<	
V12	0,001	<	<	<	<	<	0,001	<	0,002	<	<	<	<	<	0,004	<	0,3
V13	0,006	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,010	<	<	
V14	0,003	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	<	<	<	

GRUPPO ➢	FITOFARMACI															PCB	IPA
PUNTO PRELIEVO ⮟	Alaclor	Aldrin	alfa-Esacloroesano	Atrazina	beta-Esacloroesano	Clordano	DDD, DDT, DDE	Desetilatrazina	Desetilterbutilazina	Dieldrin	Endrin	Eptacloro	gamma-Esacloroesano (Lindano)	Metolachlor	Terbutilazina	PCB	IPA
	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
S1	0,002	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
S2	<	<	<	<	<	0,015	0,004	<	<	<	<	0,008	<	<	<	<	
S3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,002	
S4	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
S5	0,003	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,001	0,001	<	
S6	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,001	<
S7	<	<	<	<	<	<	0,020	<	<	0,002	<	<	<	<	<	0,002	
S8	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,002	
S9	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,002	
S10	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,001	0,002	0,004	
S11	0,003	<	<	<	<	<	0,101	<	<	<	<	<	<	<	<	0,002	0,2
S12	<	<	<	<	<	<	0,001	<	<	<	<	<	<	<	0,002	<	
S13	0,002	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	<	0,002	0,001	
A1	0,070	<	<	<	0,001	0,016	0,027	<	<	0,010	<	0,009	<	0,001	0,002	0,002	
A2	0,012	<	<	0,002	<	0,042	0,043	<	<	0,018	<	0,030	<	0,002	0,003	0,001	
A3	0,005	<	<	<	<	0,006	0,015	<	<	0,014	<	0,004	<	<	<	<	
A4	0,006	<	0,001	0,002	0,002	<	0,009	<	<	<	<	<	0,007	0,001	0,002	0,001	
A5	0,003	<	<	<	<	0,001	1,230	<	<	0,002	<	<	<	0,002	0,001	0,002	
A6	<	<	<	<	<	0,001	0,440	<	<	<	<	<	<	0,002	0,001	<	
A7	0,002	<	<	0,001	<	0,002	0,019	<	<	0,003	<	<	<	0,003	0,001	0,002	
A8	<	<	<	<	<	<	0,016	<	<	<	<	<	<	<	<	0,001	
A9	<	<	<	<	<	0,002	0,002	<	<	<	<	0,001	<	<	<	0,001	
A10	<	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	<	<	0,002	
A11	<	<	<	<	<	0,003	0,002	<	<	<	<	0,001	<	<	<	0,002	0,7
A12	0,001	<	<	<	<	0,004	0,002	<	0,002	0,005	<	0,003	<	0,004	0,012	0,001	
A13	0,002	<	<	<	<	0,002	0,008	<	0,002	0,001	<	0,001	<	<	0,013	<	
A14	<	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	<	0,001	0,001	
A15	0,003	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,001	<	
A16	0,002	<	<	<	<	<	0,002	<	0,010	<	<	<	<	<	0,059	0,002	
A17	<	<	<	<	<	<	<	<	0,008	<	<	<	<	0,028	0,038	0,001	
A18	0,004	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	0,010	<	0,002	<
A19	<	<	<	<	<	<	0,002	<	0,004	<	<	<	<	0,006	0,012	0,004	
A20	0,004	<	<	<	<	<	0,003	<	<	<	<	<	<	<	0,001	<	
A21	0,005	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	
T1	0,036	0,003	<	<	<	<	0,010	<	0,002	0,023	0,002	<	<	0,003	0,018	<	<
T2	0,001	<	<	<	<	<	0,002	<	<	<	<	<	<	0,032	<	<	
T3	<	<	<	<	<	<	0,004	<	<	0,012	<	<	<	0,041	<	0,001	
T4	<	<	<	<	<	<	0,026	<	<	<	<	<	<	0,002	<	0,002	
T5	0,023	<	<	<	<	<	0,025	<	0,006	<	<	<	<	0,041	0,036	0,001	
T6	0,011	<	<	<	<	<	0,010	<	<	<	<	<	<	0,003	0,003	0,003	
T7	<	<	<	<	<	<	0,001	<	0,004	<	<	<	<	0,034	0,060	<	
T8	0,002	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	0,050	0,003	<	
T9	0,002	<	<	<	<	<	0,015	<	<	<	<	<	<	0,030	<	0,008	