

STRUTTURA COMPLESSA

DIPARTIMENTO TERRITORIALE PIEMONTE SUD EST

Struttura Semplice Produzione – Nucleo Operativo Qualità dell’Aria

COMUNE DI ALESSANDRIA

**MONITORAGGIO DI COMPOSTI ORGANICI VOLATILI
PRESSO ZONE INDUSTRIALI DI ALESSANDRIA**

RELAZIONE TECNICA

**RISULTATO ATTESO B5.16
PRATICA N° G07_2018_00939_17**

PERIODO DI MONITORAGGIO dal 25/05/2018 al 18/08/2020

Redazione	Funzione: Tecnico Prevenzione Nome: Littera Cristina	
Redazione	Funzione: Tecnico Prevenzione Nome: Erbetta Laura	
Verifica	Funzione: Responsabile S.S. Produzione Nome: Anna Maria Livraga	
Approvazione	Funzione: Responsabile Dip Piemonte Sud Est Nome: Alberto Maffiotti	

Arpa Piemonte

Codice Fiscale – Partita IVA 07176380017
Dipartimento territoriale Piemonte Sud Est
Struttura Semplice Attività di produzione
Spalto Marengo, 33 – 15121 Alessandria – tel. 0131276200 – fax 0131276231
Email: dip.sudest@arpa.piemonte.it PEC: dip.sudest@pec.arpa.piemonte.it

	<i>Dipartimento Territoriale Piemonte Sud Est – SC07 Struttura Semplice Produzione SS07.02</i>	Pagina: 2/18
	RELAZIONE TECNICA	monitoraggio_fondo_ind_spinetta

ARPA Piemonte Dipartimento Territoriale Sud Est – Responsabile Alberto Maffiotti

Redazione dei testi e delle elaborazioni a cura di:

C. Littera, L. Erbetta del Dipartimento territoriale ARPA Piemonte Sud Est

Per elaborazioni statistiche dei dati ha collaborato:

S. Buratto, SS Sistema Informativo Ambientale e Geografico Comunicazione ed Educazione Ambientale

Per le campagne di monitoraggio, hanno collaborato:

G. Mensi, V. Ameglio, E. Scagliotti, L. Erbetta, C. Otta del Dipartimento territoriale ARPA Piemonte Sud Est

Le determinazioni analitiche di COV sono state effettuate da:

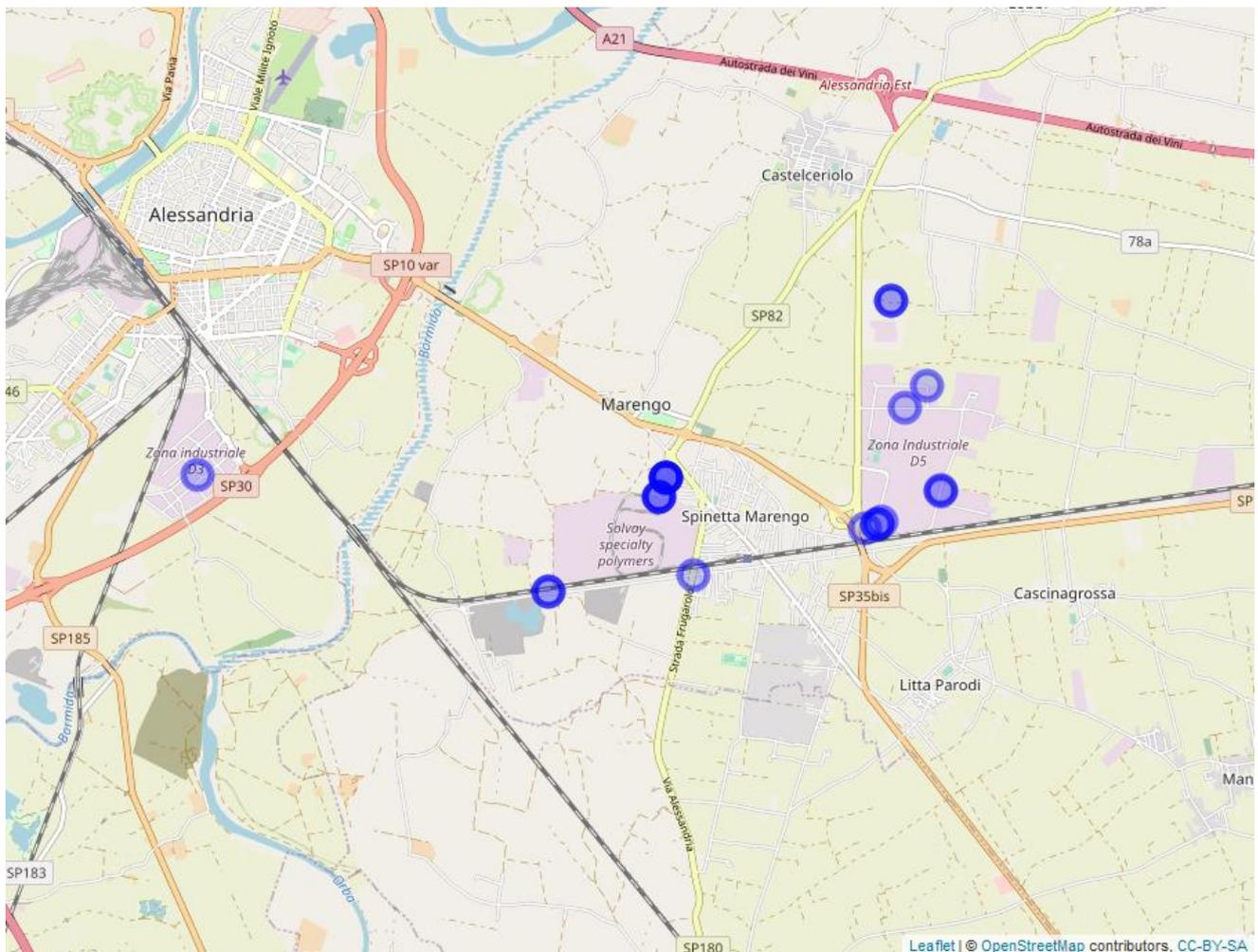
ARPA Piemonte - Dipartimento di Torino - Laboratorio analisi chimiche di Grugliasco



1. INTRODUZIONE

Lo scopo dello studio qui presentato è quello di stimare i valori delle concentrazioni di inquinanti organici presenti in zone industriali del Comune di Alessandria. Le attività di monitoraggio ordinarie e straordinarie svolte nel tempo presso alcune zone industriali hanno infatti evidenziato la presenza di molteplici inquinanti, taluni di natura ubiquitaria ed altri presenti come fondo antropico locale eventualmente riconducibile alle attività produttive presenti. Lo studio risponde quindi alla necessità di meglio caratterizzare un fondo ambientale in aree industriali ricco di sostane organiche e distinguere le loro varie origini. L'approfondimento permette inoltre di meglio valutare l'evoluzione di eventi anomali o incidentali (incendi, fughe di sostanze da aziende, etc.), attraverso il confronto delle concentrazioni dei contaminanti emessi in fase incidentale con quelle già normalmente presenti. L'elaborato verrà gradualmente integrato di ulteriori campionamenti nel corso del 2021-2022

I campionamenti di aria sono stati effettuati tra il 2018 e il 2020 in 8 postazioni individuate sulla base delle pressioni locali desunte dall'inventario regionale delle emissioni IREA, riferito alle zone artigianali/ produttive D3-D5 di Alessandria (lavorazione ed imballaggio di materie plastiche, produzione di gomme, trattamento di RSU) e presso il polo Chimico Arkema-Solvay Speciality Polimers di Spinetta Marengo.



Area di indagine

1.1 EMISSIONI SUL TERRITORIO

Per la stima delle principali sorgenti emissive sul territorio comunale è stato utilizzato l'inventario regionale delle Emissioni in atmosfera **IREA** aggiornato al 2013¹. Nell'ambito di tale inventario la suddivisione delle sorgenti avviene per attività emissive, includendo tutte le attività considerate rilevanti per le emissioni atmosferiche. I macro-settori individuati sono i seguenti:

- Centrali elettriche pubbliche, cogenerazione e teleriscaldamento, produzione di energia (elettrica, cogenerazione e teleriscaldamento) e trasformazione di combustibili;
- Impianti di combustione non industriali (commercio, residenziale, agricoltura);
- Combustione nell'industria;
- Processi produttivi;
- Estrazione e distribuzione di combustibili fossili;
- Uso di solventi;
- Trasporto su strada;
- Altre sorgenti mobili e macchinari;
- Trattamento e smaltimento rifiuti;
- Agricoltura;
- Altre sorgenti e assorbimenti

Comune: ALESSANDRIA

Comune	ALESSANDRIA
SO2	35,98628
NH3	457,45553
CO2equiv	2.433,90896
CO2	691,06036
NMVOG	2.907,83766
CH4	1.884,73653
CO	2.597,67031
NOx	1.723,08697
PM10	296,88270
PM2.5	222,40275
N2O	76,09279

EMISSIONE TOTALE DI INQUINANTI ad Alessandria espressi in tonnellate/anno (ad eccezione di CO2 e CO2equiv espresse in kt/anno)
Fonte: INVENTARIO REGIONALE EMISSIONI IN ATMOSFERA - ANNO DI RIFERIMENTO: 2013

Le stesse si possono suddividere per ciascun macro-settore come nelle tabelle sottostanti dove vengono riportate le quantità assolute di emissioni in atmosfera per alcuni inquinanti dell'aria, espresse in **tonnellate/anno** (il biossido di carbonio equivalente definisce le emissioni totali di gas serra pesate sulla base del contributo specifico di ogni inquinante). I dati evidenziano che per il comune di Alessandria le emissioni di VOC rappresentano la maggior criticità nell'ambito dei processi produttivi

Comune	ALESSANDRIA				
	CH4	CO	CO2	CO2equiv	N2O
Macrosettore					
01 - Produzione energia e trasformazione combustibili	5,76239	86,10213	132,39000	132,58246	0,23050
02 - Combustione non industriale	89,30551	1.018,11597	163,67158	167,65208	6,79060
03 - Combustione nell'industria	11,77125	221,79150	172,01056	172,60293	1,11349
04 - Processi produttivi	.	.	.	1.671,94772	.
05 - Estrazione e distribuzione combustibili	794,28078	.	.	16,67990	.
06 - Uso di solventi
07 - Trasporto su strada	24,21067	1.194,88586	214,32135	216,87408	6,59462
08 - Altre sorgenti mobili e macchinari	0,35408	68,18079	16,39958	16,67732	0,87194
09 - Trattamento e smaltimento rifiuti	29,59673	2,02331	.	1,16542	1,75450
10 - Agricoltura	926,19402	.	.	37,65449	58,72400
11 - Altre sorgenti e assorbimenti	3,26110	6,57075	-7,73271	0,07256	0,01314

¹ <http://www.sistemapiemonte.it/cms/privati/ambiente-e-energia/servizi/474-irea-inventario-regionale-delle-emissioni-in-atmosfera>

RELAZIONE TECNICA

monitoraggio_fondo_ind_spinetta

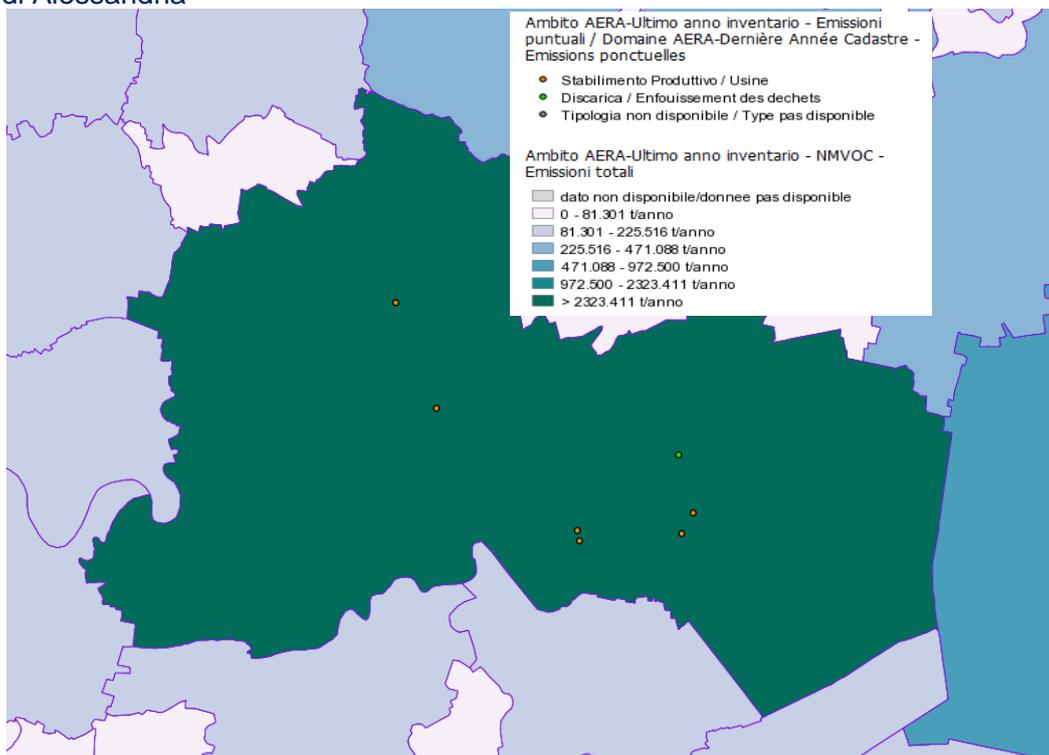
Comune	ALESSANDRIA				
	NH3	NMVOC	NOx	PM10	PM2.5
Macrosettore					
01 - Produzione energia e trasformazione combustibili	.	5,76239	185,28830	0,61380	0,61380
02 - Combustione non industriale	2,39233	101,41953	134,93112	96,81306	95,71780
03 - Combustione nell'industria	.	13,31568	200,23276	3,13053	3,07533
04 - Processi produttivi	.	1.409,06362	.	57,27958	56,48808
05 - Estrazione e distribuzione combustibili	.	70,06760	.	.	.
06 - Uso di solventi	.	277,29221	.	1,60913	1,37933
07 - Trasporto su strada	10,32116	265,19713	1.013,11120	120,99443	49,93508
08 - Altre sorgenti mobili e macchinari	0,04134	22,72178	182,30780	9,51768	9,48023
09 - Trattamento e smaltimento rifiuti	5,64168	0,33133	1,73107	.	.
10 - Agricoltura	439,05902	664,99388	5,17475	1,86370	0,65231
11 - Altre sorgenti e assorbimenti	.	77,67251	0,30997	5,06079	5,06079

Comune	ALESSANDRIA
	SO2
Macrosettore	
01 - Produzione energia e trasformazione combustibili	0,84488
02 - Combustione non industriale	26,12401
03 - Combustione nell'industria	7,05779
04 - Processi produttivi	.
05 - Estrazione e distribuzione combustibili	.
06 - Uso di solventi	.
07 - Trasporto su strada	1,27958
08 - Altre sorgenti mobili e macchinari	0,58730
09 - Trattamento e smaltimento rifiuti	0,02714
10 - Agricoltura	.
11 - Altre sorgenti e assorbimenti	0,06558

EMISSIONE INQUINANTI PER MACROSETTORE ad ALESSANDRIA espressi in tonnellate/anno (ad eccezione di CO2 e CO2equiv espresse in kt/anno)

Fonte: INVENTARIO REGIONALE EMISSIONI IN ATMOSFERA - ANNO DI RIFERIMENTO: 2013

Di seguito vengono individuate le emissioni puntuali (stabilimenti e discariche) nel territorio del comune di Alessandria

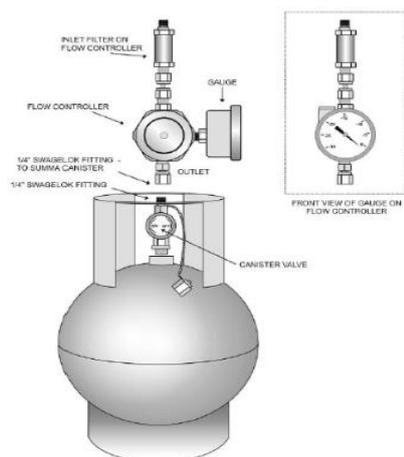


EMISSIONI DI VOC ed INDIVIDUAZIONE DELLE EMISSIONI PUNTUALI presso il comune di ALESSANDRIA

Fonte: INVENTARIO REGIONALE EMISSIONI IN ATMOSFERA - ANNO DI RIFERIMENTO: 2013

2. CAMPIONAMENTO DI AERIFORMI MEDIANTE CAMPIONATORI SOTTOVUOTO

I campionamenti sono stati effettuati attraverso contenitori inerti sottovuoto (canister) in cui il flusso di aria in ingresso è stato regolato da un riduttore di pressione calibrato, utilizzato allo scopo di effettuare un campionamento medio su 6-8 ore. Successivamente, come descritto dalla metodica EPA-TO15 adottata, un piccolo volume campionato è stato sottoposto in laboratorio ad analisi qualitativa e quantitativa di COV (composto organici volatili) in GC-MS (gascromatografia) per un totale di 62 parametri determinati.



Schema di canister con riduttore di flusso

Le misure hanno avuto luogo dal 31/07/2018 al 18/08/2020 ed hanno riguardato 8 punti e 23 campionamenti di cui 10 in zona industriale D5, 1 in zona industriale D3, 12 in aree prossime al Polo Chimico di Spinetta M.go.

PUNTI DI PRELIEVO	DATA DI PRELIEVO	lat	lng
ZI_D5	31/07/2018	44.89579	8.702703
ZI_D5 campo sportivo	21/09/2018	44.88538	8.699287
ZI_D5	25/09/2018	44.88853	8.707248
ZI_D5	13/02/2019	44.88564	8.699767
ZI_D5	01/03/2019	44.88838	8.707173
ZI_D5	05/03/2019	44.89777	8.70553
centralina qa via Genova	22/01/2019	44.88951	8.673039
ZI_D3_via della Chimica	05/04/2019	44.88979	8.614823
strada Bolla ristorante	09/06/2019	44.87943	8.658456
strada Bolla incrocio Frugarolo	09/06/2019	44.88099	8.676405
centralina qa via Genova	19/08/2019	44.88951	8.673039
strada Bolla ristorante	19/08/2019	44.87943	8.658456
ZI_D5 Hotel	18/02/2020	44.8851	8.6977
ZI_D5 str. Kennedy	18/02/2020	44.90523	8.700964
ZI_D5 campo sportivo	18/02/2020	44.88538	8.699287
via Garibaldi	18/02/2020	44.8879	8.672117
via Garibaldi	02/05/2020	44.8879	8.672117
centralina qa via Genova	12/05/2020	44.88951	8.673039
centralina qa via Genova	18/08/2020	44.88951	8.673039
via Garibaldi	18/08/2020	44.8879	8.672117
ZI_D5_str Kennedy	18/08/2020	44.90523	8.700964
centralina qa via Genova	21/08/2020	44.88951	8.673039
strada Bolla ristorante	24/08/2019	44.87943	8.658456

Tabella 1 -Punti di misura presso ZONE INDUSTRIALI di ALESSANDRIA

3. RISULTATI DELLA CAMPAGNA DI MISURA

3.1 RISULTATI

Di seguito si elencano i composti determinati e quantificati attraverso il metodo ufficiale EPA-TO15, attualmente in uso presso i laboratori specialistici per aeriformi di Arpa Piemonte.

Cloruro di metile			m-Xilene + p-Xilene
Vinile cloruro	1,1-dicloroetano	Bromodichlorometano	Bromoformio
1,3-butadiene	Metiltertbutiletere (MTBE)	1,4-diossano	Stirene
Bromuro di metile	Acetato di vinile	Tricloroetilene	1,1,2,2-tetracloroetano
Cloruro di etile	2-butanone	Eptano	o-xilene
Acroleina	trans-1,2-dicloroetilene	cis-1,3-dicloropropene	1,3,5-trimetilbenzene
Alcol etilico	Esano	Metilisobutilchetone	1,2,4-trimetilbenzene
Acetone	Acetato di etile	trans-1,3-dicloropropene	Clorometilbenzene
Freon12(diclorodifluorometano)	Cloroformio	1,1,2-tricloroetano	1,2-diclorobenzene
Freon 11	Tetraidrofurano	Toluene	1,4-diclorobenzene
Isopropanolo	1,2-dicloroetano	2-esanone	1,3-diclorobenzene
1,1-dicloroetilene	1,1,1-tricloroetano	Dibromoclorometano	1,2,4-triclorobenzene
Diclorometano	Benzene	1,2-dibromoetano	Naftalene
Freon 113	Tetracloruro di carbonio	Tetracloroetilene	Esacloro-1,3-butadiene
Solfuro di carbonio	Cicloesano	Clorobenzene	Propilene
cis-1,2-dicloroetilene	1,2-dicloropropano	Etilbenzene	4-etiltoluene

Elenco dei composti quantitativamente identificabili secondo la metodica EPA-TO15 presso il laboratorio specialistico aeriformi Arpa_Grugliasco

Le esiti delle misure, oltre a identificare e quantificare i parametri relativi alla metodica EPA-TO15 (in ppbv), hanno riscontrato tracce di ulteriori sostanze chimiche confermate **esclusivamente in analisi qualitativa** (non quantitativamente determinabili con rette di taratura e/o sotto il limite di rilevabilità strumentale) effettuata in full scan per confronto con libreria di spettri certificata NIST e percentuale di riconoscimento (Qual Mach) >80%. Di seguito elencati i composti chimici riscontrati presso la zona industriale Produttiva di Spinetta M.go in analisi qualitativa:

- butanolo
- idrocarburi alifatici a catena lineare e ramificata
- cicloalcani
- metilciclopentanone
- butilacetato
- aldeidi (eptanale, esanale, ottanale, nonale, decanale, benzaldeide)
- difluoroclorometano
- triclorofluorometano
- cicloesanone
- composti ossigenati

Soffermandoci ora sull'esito delle analisi per i 23 campioni effettuati, si evidenziano concentrazioni **sempre inferiori al limite di rilevabilità** per i seguenti parametri:

- freon 114
- Vinile_cloruro
- 1_3_butadiene
- Bromuro_metile
- Cloruro_etile
- Freon_11
- 1_1_dicloroetilene
- Freon_113(1_1_2_Trichloro_1_2_2_trifluoroethane)
- cis_1_2_dicloroetilene
- 1_1_dicloroetano

RELAZIONE TECNICA

monitoraggio_fondo_ind_spinetta

- MTBE
- Acetato_vinile
- trans_1_2_dicloroetilene
- Tetraidrofurano
- 1_2_dicloroetano
- 1_1_1_tricloroetano
- 1_2_dicloropropano
- 1_4_diossano
- Tricloroetilene
- Metilmetacrilato
- cis_1_3_dicloropropene
- Metilisobutilchetone
- trans_1_3_dicloropropene
- 1_1_2_tricloroetano
- 2_esanone
- Dibromoclorometano
- 1_2_dibromoetano
- Clorobenzene
- Etilbenzene
- Bromoformio
- Stirene
- 1_1_2_2_tetracloroetano
- o_xilene
- 4_etiltoluene
- 1_3_5_trimetilbenzene
- 1_2_4_trimetilbenzene
- Clorometilbenzene
- 1_2_diclorobenzene
- 1_4_diclorobenzene
- 1_3_diclorobenzene
- 1_2_4_triclorobenzene
- Naftalene
- Esacloro_1_3_butadiene

Per tali sostanze, si può avanzare l'ipotesi di **assenza di fondo antropico nelle zone industriali monitorate**.

Sono invece stati rilevati in concentrazioni superiori al limite di quantificazione del metodo i seguenti 18 composti:

- Benzene
 - Toluene
 - Propilene
 - Acroleina
 - Solfuro di carbonio
 - Esano
 - Acetato di etile
 - Cicloesano
 - Eptano
 - Cloruro di metile
 - Alcool etilico
 - Acetone
 - Isopropanolo
-

- 2-butanone
- Diclorodifluorometano (freon12)
- Cloroformio
- Tetracloroetilene
- Tetracloruro di carbonio

Per tali composti sono stati eseguiti test statistici al fine di analizzare i differenti contributi nelle zone industriali.

Per **Benzene, toluene, propilene, acroleina, solfuro di carbonio, esano, acetato di etile, cicloesano, eptano**, a causa numero ridotto di dati, è stato valutato esclusivamente un range di fondo antropico per tutta la zona industriale di Spinetta M.go. Il dataset al momento non fornisce infatti un numero sufficiente di dati per poter procedere ad una statistica più robusta e sarà quindi implementato con nuove misure all'interno di campagne di monitoraggio previste nel corso del 2021. In particolare per **benzene e toluene** il range tra minimo e massimo della tabella sottostante mostra che i valori della zona industriale sono **del tutto assimilabili a quelli di traffico urbano della città di Alessandria** (stazione qualità dell'aria di Alessandria d'Annunzio) per l'anno 2019. Non si riscontra quindi un contributo aggiuntivi legato alle zone industriali.

Fondo traffico urbano di Alessandria	Benzene	Toluene
Media delle medie giornaliere ppb/V	0.3	0.9
Media dei massimi giornalieri ppb/V	0.5	2

ZI Spinetta	Benzene	Toluene
MINIMO ppb/V	0.5	0.5
MASSIMO ppb/V	1.2	1.6

Fondo traffico urbano di Alessandria	Benzene	Toluene
Minimo Media valori massimi giornalieri mensile	0.2	0.6
Massimo Media valori massimi giornalieri mensile	1.4	4.3

Per **propilene, acroleina, solfuro di carbonio, esano, acetato di etile, cicloesano, eptano** il fondo antropico di Spinetta M.go risulta compreso tra i seguenti valori:

PARAMETRO	Propilene	Acroleina	Solfuro di carbonio	Esano	Acetato di etile	Cicloesano	Eptano
Minimo ppb/V	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Massimo ppb/V	2.3	1.2	0.8	1.2	1	3.9	10

Per **Cloruro di metile, Alcool etilico, Acetone, Isopropanolo, 2-butanone, diclorodifluorometano**, avendo un numero sufficiente di dati statisticamente significativi, si è provveduto ad effettuare un'indagine statistica di approfondimento attraverso l'utilizzo del software ProUCI. La verifica, partendo dall'ipotesi di zone industriali a concentrazioni di inquinanti differenti, ha permesso di definire:

- la presenza di eventuali dati anomali
- la distribuzione statistica degli inquinanti
- l'uguaglianza/diversità per ciascun parametro tra zona D5 e area circostante il Polo Chimico Solvay
- la stima dell'escursione dei range di concentrazione per ciascun parametro attraverso box plot

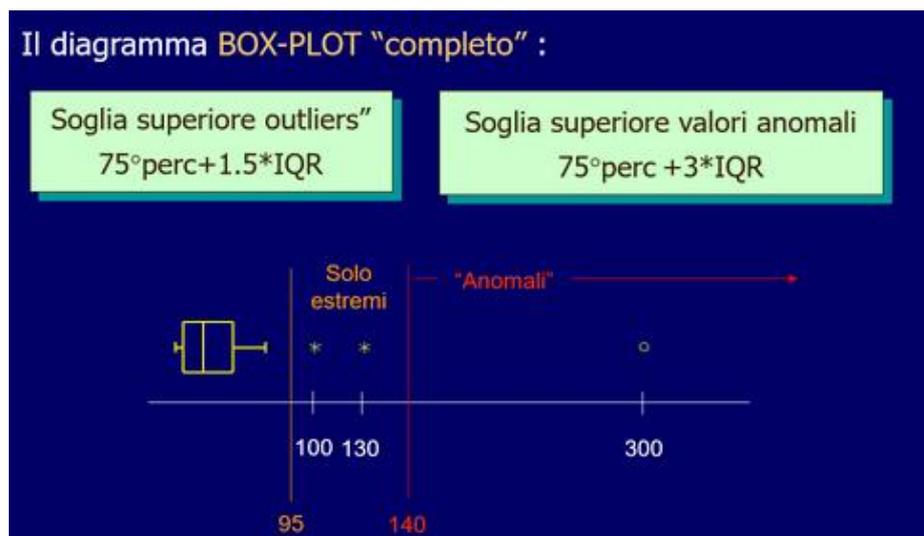
Si precisa che gli esiti analitici della zona D3 risultanti da un unico campionamento, poiché assimilabili a quelli dei campioni effettuati in zona D5, sono stati ricompresi in un'unica zona denominata "zona D5"

RELAZIONE TECNICA

Nella tabella sottostante si riportano i parametri statistici min, medie, mediane, percentili e valori massimi per parametro

Variable	NumObs	# Missing	Minimum	Maximum	Mean	Geo-Mean	SD	SEM	MAD/0.675	Skewness	CV
cloruro_metile_D5	11	0	0.5	0.98	0.585	0.571	0.15	0.0453	0	2.235	0.257
Alcol_etilico_D5	11	0	0.5	1054	120.1	10.73	312.5	94.23	16.16	3.215	2.603
Acetone_D5	11	0	0.5	56	15.52	8.434	16.36	4.934	10.08	1.683	1.054
Isopropanolo_D5	11	0	0.25	334	39.55	2.2	99.28	29.93	0.371	3.132	2.511
2_butanone_D5	11	0	0.25	3.8	1.132	0.719	1.168	0.352	0.371	1.456	1.032
freon 12 d5	5	0	0.25	0.81	0.422	0.37	0.253	0.113	0	1.166	0.599
Freon12_Polo	12	0	0.25	0.81	0.531	0.493	0.19	0.0548	0.133	-0.481	0.358
cloruro_metile_Pplo	12	0	0.51	1.5	0.855	0.813	0.298	0.0861	0.237	1.108	0.349
Alcol_etilico_Polo	12	0	0.5	45	9.992	5.195	13.01	3.757	3.113	2.133	1.303
Acetone_Polo	11	1	0.25	10	4.982	3.224	3.02	0.911	2.372	-0.26	0.606
Isopropanolo_Polo	11	1	0.25	1.1	0.518	0.449	0.311	0.0937	0.371	1.289	0.6
2_butanone_Polo	12	0	0.25	1.3	0.438	0.364	0.328	0.0946	0	1.94	0.748

Per la verifica dei dati anomali, considerato il data set e il numero di dati presenti per ogni parametro, è stato utilizzato lo strumento del box plot.



Il box plot permette infatti l'individuazione di una 1° soglia superiore "outlier" e di una 2° soglia superiore di valori anomali. Sono ritenuti potenzialmente anomali i valori superiori alla soglia superiore (2° soglia di anomalia) = 75° percentile + $3 \cdot (75^{\circ}$ percentile - 25° percentile).

Variable	N° Obs	N.d.	10%ile	20%ile	25%ile	50%ile	75%ile	80%ile	90%ile	95%ile	99%ile	iqr	1° soglia sup outlier	2°soglia di anomalia
cloruro_metile_D5	11	0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.58	0.6	0.74	0.86	0.956	0.08	0.7	0.82
Alcol_etilico_D5	11	0	0.5	2.1	2.65	13	50	82	130	592	961.6	47.35	121.025	192.05
Acetone_D5	11	0	2.3	3.6	4.85	9.1	21.5	25	29	42.5	53.3	16.65	46.475	71.45
Isopropanolo_D5	11	0	0.25	0.25	0.25	0.5	24.35	42	49	191.5	305.5	24.1	60.5	96.65
2_butanone_D5	11	0	0.25	0.25	0.375	0.5	1.7	1.9	2.5	3.15	3.67	1.325	3.6875	5.675
cloruro_metile_Polo	12	0	0.543	0.664	0.675	0.78	0.985	0.996	1.27	1.39	1.478	0.31	1.45	1.915
Alcol_etilico_Polo	12	0	2.1	2.38	3.15	4.2	10.85	15.36	23.3	33.45	42.69	7.7	22.4	33.95
Acetone_Polo	11	1	0.25	3	3.55	5.7	6.7	7.1	7.8	8.9	9.78	3.15	11.425	16.15

RELAZIONE TECNICA

monitoraggio_fondo_ind_spinetta

Variable	N° Obs	N.d.	10%ile	20%ile	25%ile	50%ile	75%ile	80%ile	90%ile	95%ile	99%ile	iqr	1° soglia sup outlier	2°soglia di anomalia
Isopropanolo_Polo	11	1	0.25	0.25	0.25	0.5	0.5	0.5	1.1	1.1	1.1	0.25	0.875	1.25
2_butanone Polo	12	0	0.25	0.25	0.25	0.25	0.585	0.662	0.717	0.981	1.236	0.335	1.0875	1.59
freon 12 d5	5	0	0.25	0.25	0.25	0.25	0.55	0.602	0.706	0.758	0.8	0.3	1	1.45
Freon12_Polo	12	0	0.25	0.304	0.453	0.57	0.625	0.68	0.736	0.772	0.802	0.172	0.883	1.141

I dati individuati come statisticamente anomali, sotto riportati per zona, sono stati esclusi dal data set solo in seguito ad una valutazione dei risultati dei test statistici sulla base delle conoscenze tecnico-scientifiche della condizione ambientale del sito oggetto di studio.

zona D5 – Individuazione anomalie

cloruro metile_D5	Alcol etilico_D5	Acetone_D5	Isopropanolo_D5	2_butanone_D5	freon 12 d5
0.98	1054.00		334.00		

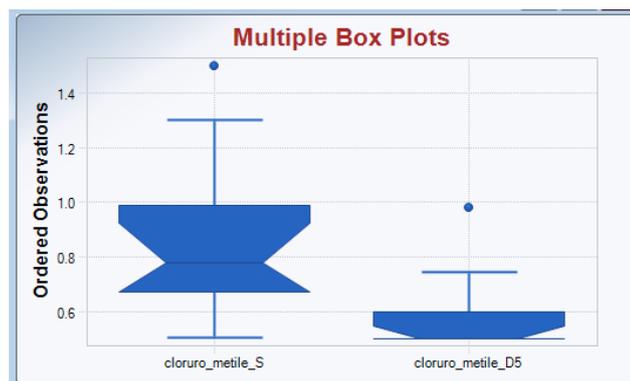
zona Polo Chimico Solvay – Individuazione anomalie

cloruro metile Polo	Alcol etilico Polo	Acetone Polo	Isopropanolo Polo	2_butanone Polo	Freon12_Polo
	45.00				

Per quanto riguarda i test di compatibilità delle zone in media/mediana, al fine di poter eventualmente verificare un unico fondo antropico per la zona industriale di Spinetta M.go, si è utilizzato il test non parametrico Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) che ha validità generale con i seguenti risultati per ciascun parametro:

CLORURO DI METILE

Sample 1 Data: cloruro metile D5		
Sample 2 Data: cloruro metile Polo		
Raw Statistics		
	Sample 1	Sample 2
Number of Valid Observations	10	12
Number of Distinct Observations	5	11
Minimum	0.5	0.51
Maximum	0.74	1.5
Mean	0.545	0.855
Median	0.5	0.78
SD	0.0771	0.298
SE of Mean	0.0244	0.0861
Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) Test		
H0: Mean/Median of Sample 1 = Mean/Median of Sample 2		
Sample 1 Rank Sum W-Stat	66.5	
WMW U-Stat	11.5	
Mean (U)	60	
SD(U) - Adj ties	15.16	
Lower U-Stat Critical Value (0.025)	30	
Upper U-Stat Critical Value (0.975)	90	
Standardized WMW U-Stat	-3.232	
Approximate P-Value	0.00123	
Conclusion with Alpha = 0.05		
Reject H0, Conclude Sample 1 <> Sample 2		



Il test di compatibilità eseguito con software ProUcl per cloruro di metile presenta un'incompatibilità in media/mediana tra la zona D5 e la zona del Polo Chimico. Dal boxplot soprastante, inoltre, si evidenzia un'escursione dei range significativa, di circa 0.7 ppb, e quindi il data set per questo parametro non può essere unificato.

RELAZIONE TECNICA

parametro	min	max	mean	distribuzione
cloruro_metile_D5	0.5	0.74	0.58	non parametrica
cloruro_metile_Polo	0.5	1.5	0.85	normale

ALCOL ETILICO, ACETONE, ISOPROPRANOLO, 2-BUTANONE

Il test di compatibilità di WMW per questi parametri mostra che la zona D5 e la zona adiacente al Polo Chimico sono compatibili tra di loro:

Sample 1 Data: Alcol_etilico_D5
Sample 2 Data: Alcol_etilico_Polo

Raw Statistics

	Sample 1	Sample 2
Number of Valid Observations	10	12
Number of Missing Observations	1	0
Number of Distinct Observations	9	11
Minimum	0.5	0.5
Maximum	130	45
Mean	26.68	9.992
Median	8.25	4.2
SD	43.74	13.01
SE of Mean	13.83	3.757

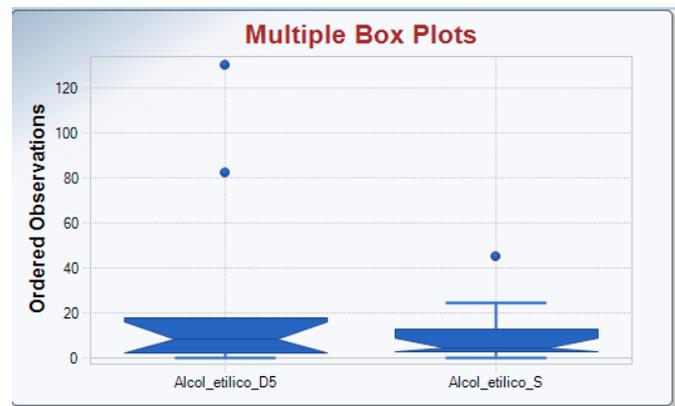
Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) Test

H0: Mean/Median of Sample 1 = Mean/Median of Sample 2

Sample 1 Rank Sum W-Stat	116.5
WMW U-Stat	61.5
Mean (U)	60
SD(U) - Adj ties	15.14
Lower U-Stat Critical Value (0.025)	30
Upper U-Stat Critical Value (0.975)	90
Standardized WMW U-Stat	0.0992
Approximate P-Value	0.921

Conclusion with Alpha = 0.05

Do Not Reject H0, Conclude Sample 1 = Sample 2



parametro	min	max	mean	distribuzione
Alcol_etilico_D5	0.5	130	120.1	gamma
Alcol_etilico_Polo	0.5	45	9.99	gamma

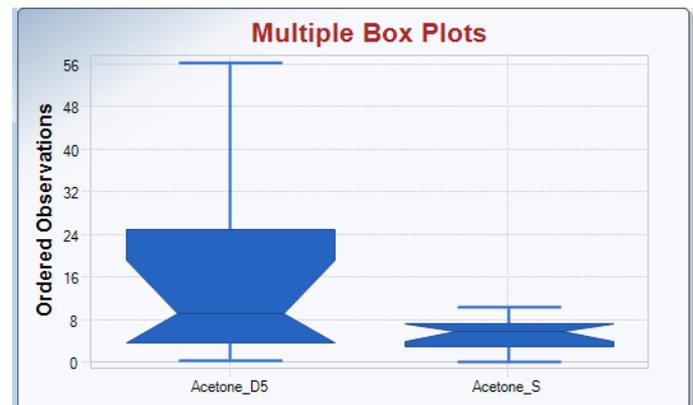
Sample 1 Data: Acetone_D5
Sample 2 Data: Acetone_Polo

Raw Statistics

	Sample 1	Sample 2
Number of Valid Observations	11	11
Number of Missing Observations	0	1
Number of Distinct Observations	10	10
Minimum	0.5	0.25
Maximum	56	10
Mean	15.52	4.982
Median	9.1	5.7
SD	16.36	3.02
SE of Mean	4.934	0.911

Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) Test

H0: Mean/Median of Sample 1 = Mean/Median of Sample 2



RELAZIONE TECNICA

monitoraggio_fondo_ind_spinetta

Sample 1 Rank Sum W-Stat	151
WMW U-Stat	85
Mean (U)	60.5
SD(U) - Adj ties	15.21
Lower U-Stat Critical Value (0.025)	31
Upper U-Stat Critical Value (0.975)	90
Standardized WMW U-Stat	1.611
Approximate P-Value	0.107

Conclusion with Alpha = 0.05

Do Not Reject H0, Conclude Sample 1 = Sample2

parametro	min	max	mean	distribuzione
Acetone_D5	0.5	56	15.52	normale
Acetone_Polo	0.5	10	4.98	normale

Sample 1 Data: Isopropanolo_D5

Sample 2 Data: Isopropanolo_Polo

Raw Statistics

	Sample 1	Sample 2
Number of Valid Observations	10	11
Number of Missing Observations	1	1
Number of Distinct Observations	6	3
Minimum	0.25	0.25
Maximum	49	1.1
Mean	10.1	0.518
Median	0.5	0.5
SD	18.83	0.311
SE of Mean	5.956	0.0937

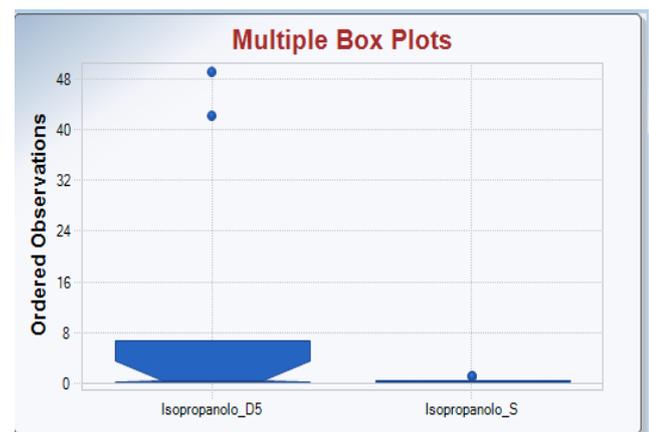
Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) Test

H0: Mean/Median of Sample 1 = Mean/Median of Sample 2

Sample 1 Rank Sum W-Stat	120
WMW U-Stat	65
Mean (U)	55
SD(U) - Adj ties	13.94
Lower U-Stat Critical Value (0.025)	27
Upper U-Stat Critical Value (0.975)	83
Standardized WMW U-Stat	0.739
Approximate P-Value	0.46

Conclusion with Alpha = 0.05

Do Not Reject H0, Conclude Sample 1 = Sample 2



parametro	min	max	mean	distribuzione
isopropanolo_D5	0.25	49	39.55	non parametrica
isopropanolo_Polo	0.25	1.1	0.51	non parametrica

RELAZIONE TECNICA

monitoraggio_fondo_ind_spinetta

Sample 1 Data: 2_butanone_D5

Sample 2 Data: 2_butanone_Polo

Raw Statistics

	Sample 1	Sample 2
Number of Valid Observations	11	12
Number of Distinct Observations	6	5
Minimum	0.25	0.25
Maximum	3.8	1.3
Mean	1.132	0.438
Median	0.5	0.25
SD	1.168	0.328
SE of Mean	0.352	0.0946

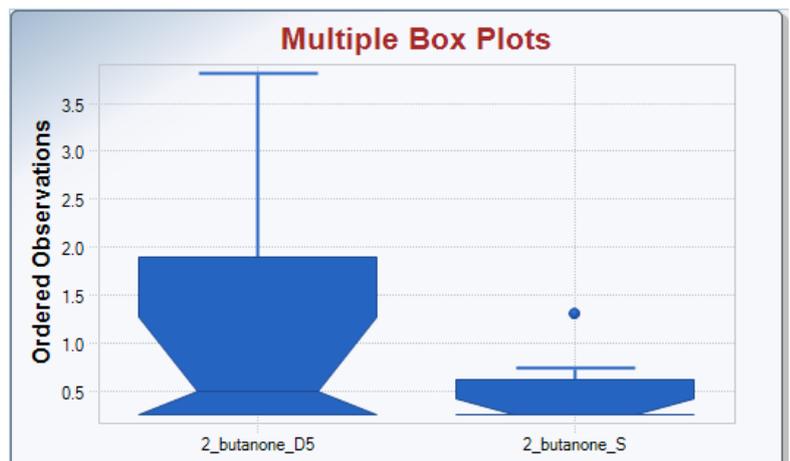
Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) Test

H0: Mean/Median of Sample 1 = Mean/Median of Sample 2

Sample 1 Rank Sum W-Stat	158
WMW U-Stat	92
Mean (U)	66
SD(U) - Adj ties	16.21
Lower U-Stat Critical Value (0.025)	34
Upper U-Stat Critical Value (0.975)	98
Standardized WMW U-Stat	1.7
Approximate P-Value	0.0892

Conclusion with Alpha = 0.05

Do Not Reject H0, Conclude Sample 1 = Sample 2



parametro	min	max	mean	distribuzione
2-butanone D5	0.25	3.8	1.13	log normale
2-butanone Polo	0.25	1.3	0.44	non parametrica

L'analisi dei boxplot di **alcol etilico, acetone, isopropanolo, 2-butanone diversamente**, evidenzia, diversamente dal tesi di compatibilità, un'escursione dei dati troppo ampia per ogni zona, tale da non ritenere opportuno unificare i data set. Per tali parametri è stato definito solo un range di minimo e massimo per zona.

FREON12 (diclorodifluorometano)

Il test di compatibilità di Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) e l'analisi dei box plot di questo composto, mostrano che la zona D5 e la zona adiacente al Polo Chimico sono compatibili tra di loro:

Sample 1 Data: freon 12 d5

Sample 2 Data: Freon12_diclorodifluorometano S

Raw Statistics

	Sample 1	Sample 2
Number of Valid Observations	5	12
Number of Distinct Observations	3	8
Minimum	0.25	0.25
Maximum	0.81	0.81
Mean	0.422	0.531
Median	0.25	0.57
SD	0.253	0.19
SE of Mean	0.113	0.0548

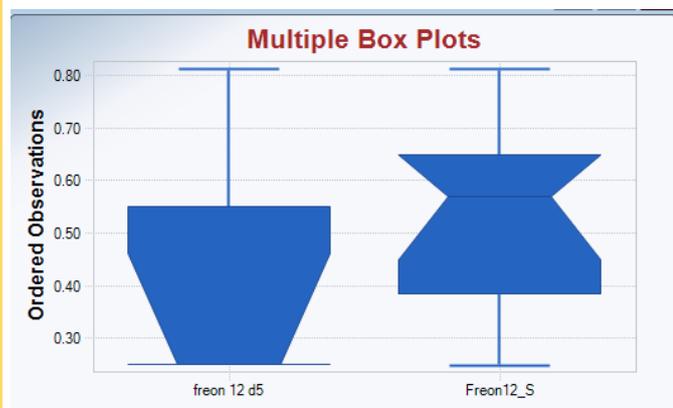
Wilcoxon-Mann-Whitney (WMW) Test

H0: Mean/Median of Sample 1 = Mean/Median of Sample 2

Sample 1 Rank Sum W-Stat	36
WMW U-Stat	21
Mean (U)	30
SD(U) - Adj ties	9.458
Lower U-Stat Critical Value (0.025)	12
Upper U-Stat Critical Value (0.975)	48
Standardized WMW U-Stat	-0.973
Approximate P-Value	0.331

Conclusion with Alpha = 0.05

Do Not Reject H0, Conclude Sample 1 = Sample 2



parametro	min	max	mean	distribuzione
freon 12 D5	0.25	0.81	0.42	non parametrica
Freon12_Polo	0.25	0.81	0.53	non parametrica

Per freon12 si dispone di 17 osservazioni, ovvero di un data set rappresentativo di un unico fondo industriale in Spinetta M.go, si può quindi procedere al calcolo di una soglia UTL95% da adottare come **valore soglia di anomalia superiore**. Tale indicatore statistico coincide con l'estremo superiore dell'intervallo di confidenza del 95° percentile della popolazione e dipende dal tipo di distribuzione individuata. Il software ProUCL riconosce la compatibilità con le distribuzioni Normale, Gamma e Log-normale e consente di calcolare lo specifico valore di UTL95%:

VALORE SOGLIA ANOMALIA SUPERIORE fondo antropico Spinetta M.go	UTL95%
Freon 12 (Diclorodifluorometano)	0.81 ppb/V

TETRACLORURO DI CARBONIO, TETRACLOROETILENE, CLOROFORMIO

Verificata l'assenza in zona D5 di concentrazioni superiori al limite di rilevanza analitico per tali composti chimici, si procede all'implementazione del dataset di analisi per la **sola zona adiacente al Polo Chimico** utilizzando questa volta dati provenienti da campagne di monitoraggio condotte con campionatori passivi nel periodo tra il 2016 e il 2020. Nella tabella sottostante si riportano i parametri statistici min, medie, mediane, percentili e valori massimi per parametro:

RELAZIONE TECNICA

monitoraggio_fondo_ind_spinetta

Variable	NumObs	# Missing	Minimum	Maximum	Mean	Geo-Mean	SD	SEM	MAD/0.675	Skewness	CV
Cloroformio_S	44	0	0.02	1.76	0.183	0.0918	0.369	0.0557	0.0519	3.701	2.025
Tetracloruro di carbonio_S	59	0	0.05	0.13	0.0792	0.0775	0.0162	0.00211	0.0148	0.443	0.205
Tetracloroetilene_S	43	0	0.03	0.2	0.0651	0.0606	0.0279	0.00425	0.0148	2.625	0.428

Variable	N° Obs	N.d.	10%ile	20%ile	25%ile	50%ile	75%ile	80%ile	90%ile	95%ile	99%ile	iqr	1° soglia sup outlier	2°soglia di anomalia
Cloroformio_Polo	44	0	0.04	0.05	0.05	0.075	0.12	0.144	0.2	0.941	1.708	0.07	0.225	0.33
Tetracloruro di carbonio_Polo	59	0	0.06	0.06	0.07	0.08	0.09	0.09	0.1	0.1	0.118	0.02	0.12	0.15
Tetracloroetilene_Polo	43	0	0.032	0.05	0.05	0.06	0.075	0.08	0.09	0.09	0.154	0.025	0.1125	0.15

Analogamente agli altri parametri viene verificata la presenza di dati statisticamente anomali con metodo boxplot:

Cloroformio_Polo ppb/V	Tetracloruro di carbonio Polo ppb/V	Tetracloroetilene Polo ppb/V
1.64	--	0.20
1.76	--	--
1.07	--	--

I dati presenti in tabella sono stati esclusi dal dataset per procedere, alla valutazione di soglie di anomalia **UTL95**

VALORE SOGLIA ANOMALIA SUPERIORE fondo antropico Spinetta M.go	UTL95%	Tipo di distribuzione
Cloroformio Polo	0.21 ppb/V	Gamma
Tetracloruro di carbonio Polo	0.11 ppb/V	Non parametrica
Tetracloroetilene Polo	0.09 ppb/V	Non parametrica

VALORI SOGLIA TOSSICOLOGICA in ppb	Cloroformio_Polo	Tetracloruro di carbonio Polo	Tetracloroetilene Polo
AEGL_1_8H	N.D.	N.D.	35000
AEGL_2_8H	29000	5800	81000

I valori soglia superiore di anomalia UTL95% sono stati confrontati con le soglie di riferimento, ove presenti, adottate a livello internazionale dall'Agencia per la Protezione Ambientale degli Stati Uniti (soglie epa aegl per esposizione acuta della popolazione²).

² <https://www.epa.gov/iris>

4. CONCLUSIONI

La relazione illustra i risultati di un monitoraggio volto a rilevare i valori delle concentrazioni di fondo di inquinanti organici presenti in zone industriali del comune di Alessandria, **al fine di poter stimare il fondo industriale presente ed utilizzare tali valori nella valutazione di eventi anomali o incidentali.**

Le misure hanno avuto luogo tra il 2018 e il 2020 ed hanno riguardato 8 punti e 23 campionamenti di cui 10 in zona industriale D5, 1 in zona industriale D3, 12 in aree prossime al Polo Chimico Arkema-Solvay di Spinetta M.go. Il data set è stato implementato di ulteriori campionamenti effettuati con campionatori passivi per i **solì parametri cloroformio, tetracloroetilene, tetracloruro di carbonio.**

Le analisi dei 23 campioni effettuati, evidenziano concentrazioni **sempre inferiori al limite di rilevabilità** per i seguenti parametri:

Vinile_cloruro, 1-3butadiene, Bromuro di metile, Cloruro di etile, Freon11, 1-1dicloroetilene, Freon_113, cis 1-2 dicloroetilene, 1-1 dicloroetano, MTBE, Acetato vinil, trans_1_2_dicloroetilene, Tetraidrofurano, 1-2 dicloroetano, 1-1-1 tricloroetano, 1-2 dicloropropano, 1-4 diossano, Tricloroetilene, Metilmetacrilato, cis 1-3_dicloropropene, Metilisobutilchetone, trans 1-3 dicloropropene, 1-1-2 tricloroetano, 2 esanone, Dibromoclorometano, 1-2 dibromoetano, Clorobenzene, Etilbenzene, Bromoformio, Stirene 1-1-2-2_tetracloroetano, o-xilene, 4 etiltoluene, 1-3-5_trimetilbenzene, 1-2-4 trimetilbenzene Clorometilbenzene, 1-2_diclorobenzene, 1-4_diclorobenzene, 1-3 diclorobenzene, 1-2-4_triclorobenzene, Naftalene, Esacloro 1-3 butadiene

Per tali parametri si può avanzare l'ipotesi di **assenza di fondo antropico nelle zone industriali monitorate**

Sono invece stati rilevati in concentrazioni superiori al limite di quantificazione del metodo 18 composti per i quali sono stati eseguiti test statistici al fine di analizzare i differenti contributi delle varie zone industriali (zona unica o differenziata Polo/D5) per la stima di fondo industriale assunto o come valore massimo delle misure o quantificato (ove possibile) come soglia di anomalia superiore UTL95%. **Per tali composti il fondo ambientale in aree industriali di Alessandria risulta** essere evidenziato in rosso:

Parametro ppb/V	fondo industriale ambientale zona D5 valore max	fondo industriale ambientale zona Polo valore max	fondo industriale ambientale zona unica- valore max	UTL 95%
Propilene	---	---	2.3	ND
Acroleina	---	---	1.2	ND
Solfuro di carbonio	---	---	0.8	ND
Esano	---	---	1.2	ND
Acetato di etile	---	---	1	ND
Cicloesano	---	---	3.9	ND
Eptano	---	---	10	ND
Benzene	---	---	1.2	ND
Toluene	---	---	1.6	ND
cloruro_metile	0.7	1.5	ND	ND
Alcol_etilico	130	45	ND	ND
Acetone	56	10	ND	ND
Isopropanolo	49	1.1	ND	ND

RELAZIONE TECNICA

monitoraggio_fondo_ind_spinetta

Parametro ppb/V	fondo industriale ambientale zona D5 valore max	fondo industriale ambientale zona Polo valore max	fondo industriale ambientale zona unica- valore max	UTL 95%
2_butanone	3.8	1.3	ND	ND
freon 12	—	—	0.81	0.8
cloroformio	—	0.2	—	0.2
tetracloruro di carbonio	—	0.1	—	0.1
Tetracloroetilene	—	0.1	—	0.1

L'elaborato risulta solo parziale e verrà gradualmente integrato di ulteriori campionamenti nel corso del 2021-2022. A fronte di nuovi dati il fondo antropico risultante per ogni parametro verrà ridiscusso e/o modificato.