



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI DI TRIESTE

2 **Dipartimento di SCIENZE DELLA VITA**

3

4

5

Convenzione tra

6

ARPA FVG

7

e

8

Dipartimento di Scienze della Vita, Università degli Studi di Trieste

9

10

11

**Confronto della capacità di accumulo di due
specie di licheni epifiti per la verifica di
eventuali scostamenti dai valori di naturalità
riconducibili all'attività della centrale
termoelettrica a2a di Monfalcone**

12

13

14

15

16

17

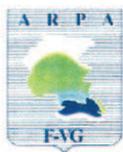
18

19

APPENDICE 5

20

Rapporto Tecnico Analisi



*Agenzia Regionale per la Protezione dell'Ambiente
del Friuli-Venezia Giulia*

Settore Laboratorio Unico
Laboratorio di Udine

RAPPORTO TECNICO

ANALISI STATISTICA UNIVARIATA E MULTIVARIATA DI ELEMENTI IN TRACCIA DETERMINATI NEI LICHENI EPIFITI, CAMPIONATI ED ANALIZZATI PER LA VERIFICA DI EVENTUALI DISCOSTAMENTI DAI VALORI NATURALI DI ACCUMULO RICONDUCEBILI ALL'ATTIVITA' DELLA CENTRALE TERMOELETTRICA A2A DI MONFALCONE

Introduzione

Analisi statistica dei risultati ottenuti mediante determinazione di 17 metalli (Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Tl, V, Zn) in ICP-MS mediante metodo UNI EN ISO 17294-1:2007 + UNI EN ISO 17294-2:2005 e in AA (solo Ni) mediante metodo APAT CNR IRSA 3220 B, su 86 campioni "reali" di licheni prelevati nel 2014 Numero Registro Campione (NRC) 2209, 2210, 2211, 2212, 2213, 2214, 2215, 2216, 2217, 2218, 2219, 2220, 2221, 2222, 2223, 2425, 2426, 2427, 2428, 2429, 2430, 2431, 2433, 2434, 2435, 2436, 2437, 2438, 2439, 2650, 2651, 2652, 2653, 2654, 2655, 2656, 2657, 2658, 2659, 2660, 2661, 2662, 2663, 2985, 2986, 2987, 2988, 2989, 2990, 2991, 2992, 2993, 2994, 2995, 2996, 2997, 2998, 3300, 3301, 3302, 3303, 3304, 3305, 3306, 3307, 3308, 3309, 3310, 3311, 3312, 3313, 3314, 3560, 3561, 3562, 3563, 3564, 3565, 3566, 3567, 3568, 3570, 3571, 3572, 3573, 3574.

Il parametro Nichel è stato determinato dal laboratorio anche in assorbimento atomico (colonna NiA dell'Allegato1), con metodo di lettura APAT CNR IRSA 3220 B. L'utilizzo del metodo in assorbimento atomico è stato necessario per raggiungere una migliore esattezza, poiché in ICP-MS le masse del Nichel sono interferite dalla presenza di ferro e calcio, elementi rilevati nei campioni. Non è stato possibile eseguire il Nichel in assorbimento atomico (AA) per i primi 15 campioni.

Il parametro Nichel in AA non è stato considerato nell'elaborazione statistica multivariata, in quanto eseguito su 71 degli 86 campioni quindi con dati mancanti. Il dato ottenuto in ICP-MS, la stessa tecnica degli altri analiti, benché abbia mostrato un'esattezza inferiore, è stato scelto per uniformità di informazione, scopo di questa parte di analisi statistica.

Le quantità di campione pervenute non sempre rientravano nelle specifiche previste dalle "Linee-Guida per l'utilizzo di licheni epifiti come bioaccumulatori di metalli in traccia" (NIMIS P.L. & BARGAGLI R., 1999 Atti del Workshop "Biomonitoraggio della qualità dell'aria sul territorio nazionale", Roma 26-27 novembre 1998, ANPA, Atti 2/1999: 279-287), per cui i risultati estratti non sono stati censurati al livello del limite di quantificazione, come invece previsto dal Sistema Gestione Qualità (SGQ) per l'emissione dei rapporti di prova; pertanto sono stati elaborati anche i dati affetti da insufficiente precisione.

Preparazione del dataset

I risultati delle analisi di Laboratorio sono rappresentati nella tabella di cui all'Allegato1, dove, per ogni campione, viene indicato, oltre al NRC e il risultato delle singole prove, anche la specie e il nome campione (così come individuato dal Dipartimento di Scienze della Vita dell'Università di Trieste).

Tale rapporto tecnico riguarda solo i campioni sottoposti ad elaborazione ed esso non può essere riprodotto parzialmente, se non previa approvazione scritta da parte del laboratorio di Udine di ARPA FVG.

Analisi statistica metalli nei licheni

Per l'elaborazione statistica i risultati sono stati arrotondati a due cifre significative, così come previsto dal SGQ, in considerazione dell'incertezza di misura.

Analisi univariata degli analiti

In questa fase gli analiti vengono considerati ciascuno singolarmente, senza considerare la correlazione tra i parametri. In questo modo è possibile verificare le anomalie per ogni singolo analita per poi ricondurle al campione corrispondente.

I risultati per ogni analita sono stati ordinati per concentrazione crescente e si è proceduto a valutare il Normal QQ-plot (Thode 2002), adottando come criterio di accettabilità un coefficiente di correlazione superiore al 95% per l'individuazione di un'unica popolazione di dati avente distribuzione normale. In caso contrario il modello normale non è adeguato oppure ci sono due popolazioni. Il secondo caso è facilmente riconoscibile perché il Normal QQ-plot presenta una evidente discontinuità nei punti. Nel primo caso, per normalizzare i dati, si eseguono delle trasformazioni che di consuetudine si effettuano tramite calcolo del logaritmo naturale.

I dati elaborati per il Cobalto non hanno raggiunto l'accettabilità per il Normal QQ-plot, facendo presupporre la presenza di due popolazioni sovrapposte, ma il numero di campioni a disposizione non permette di verificare questa ipotesi.

Nel dataset il Calcio ha mostrato la presenza di due popolazioni: esse sono state divise ritrovando due singole popolazioni di dati.

Solamente il Mercurio e lo Zinco hanno dato riscontro di una distribuzione normale, tutti gli altri analiti invece di una distribuzione normale per i loro logaritmi, quindi una distribuzione lognormale (Loreti 2006).

Dopo aver applicato la corretta normalizzazione, si è verificata la presenza degli outliers mediante il test di Huber al 99% di probabilità (Huber 1981). Tali outliers sono stati eliminati (Allegato 2) riportando il codice del campione a cui appartengono.

Infine si è verificata l'aderenza al modello teorico mediante l'analisi degli istogrammi delle frequenze, sui quali sono state sovrapposte le funzioni di frequenza teoriche, i cui parametri sono stati ottimizzati mediante un algoritmo iterativo basato sulla massima verosimiglianza (risolutore, Excel 2010®) per ottenere la massima sovrapposizione. Questo confronto è stato valutato in termini di coefficiente di determinazione (R^2) che il Laboratorio ritiene accettabile se superiore al 95%. Se questa condizione è soddisfatta si ritiene adeguato e confermato il modello di distribuzione di probabilità.

Gli elaborati della statistica univariata sono mostrati in Allegato 2. I risultati della presente analisi sono sintetizzati nella Tabella 1.

Per quasi tutti gli analiti il numero di outliers massimo non è risultato superiore a 4, ovvero il 5% dei dati totali. Tuttavia per Tallio si sono osservati ben 11 outliers, che potrebbero suggerire la presenza di una seconda popolazione, ma di numerosità inferiore a quella principale: con il numero di campioni a disposizione non è stato possibile verificare questa ipotesi.

| Analita | Popolazioni | | Identificazione dei dati anomali (99%) | | Dati validi | |
|---------|-------------|---------------|--|---|-------------|----------------|
| | numero | Distribuzione | Valori Bassi | Valori Alti | numero | R ² |
| Al | 1 | Lognormale | - | D7 ucs02 01 X G6b-a | 84 | .991 |
| As | 1 | Lognormale | - | G6b-a E6 ucs04 02 F A4 ucs(01+02) X D7 ucs02 01 X | 82 | .987 |
| Ba | 1 | Lognormale | - | G6b-a | 85 | .978 |
| Be | 1 | Lognormale | - | - | 86 | .996 |
| Ca | 1 | Lognormale | - | - | 26 | .962 |
| | 1 | Normale | - | - | 60 | .993 |
| Cd | 1 | Lognormale | - | - | 86 | .995 |
| Co | 1? | Normale | - | G6b-a | 85 | .844 |
| Cr | 1 | Lognormale | - | - | 86 | .986 |
| Cu | 1 | Lognormale | - | B5 ucs 42 01 X | 85 | .986 |
| Fe | 1 | Lognormale | - | G6b-a D7 ucs02 01 X | 84 | .995 |
| Hg | 1 | Normale | C3 ucs13 01 X G1 ucs04 02 F | C8 ucs42 01 F A4 ucs12 01 F C7 ucs41 01 F A4 ucs(01+02) X | 80 | .981 |
| Mn | 1? | Lognormale | - | C3 ucs33 02 X | 85 | .911 |
| Ni | 1 | Lognormale | - | D7 ucs02 01 X D2 ucs01 03 F | 84 | .981 |
| NiA | | | G2 ucs01 02 F b | D2 ucs01 03 F | 69 | .985 |
| Pb | 1 | Lognormale | - | - | 86 | .989 |
| Tl | 1 | Lognormale | - | G3 ucs 03 01 F b G3 ucs 02 01 F b D2 ucs(03+04) F D3 ucs01 02 F G5 ucs02 01 F F4 ucs(01+04) F F3 ucs02 01 F F2 ucs (03+04) F E3 ucs(01+04) F E2 ucs04 (01+02) F F5 ucs04 01 F | 75 | .983 |
| V | 1 | Lognormale | - | C7 ucs41 01 F G6b-a D7 ucs02 01 X | 83 | .988 |
| Zn | 1 | Normale | - | E3 ucs(01+04) F | 85 | .982 |

Tabella 1. Risultati dell'analisi univariata. NiA = nichel in assorbimento atomico. Sono evidenziate in grigio le righe con la distribuzione Normale, e in grassetto i parametri di cui non si ottiene una buona adesione al modello teorico.

Osservando i campioni che hanno concentrazioni anomale in Tabella 1, queste risultano significativamente elevate nei punti "G6b-a" per Al, As, Ba, Co, Fe e V, e "D7 ucs02 01 X" per Al, As, Fe, Ni e V.

Tale rapporto tecnico riguarda solo i campioni sottoposti ad elaborazione ed esso non può essere riprodotto parzialmente, se non previa approvazione scritta da parte del laboratorio di Udine di ARPA FVG.

Analisi statistica metalli nei licheni

Analisi multivariata dei campioni

Questo paragrafo rientra nell'ambito della chemiometria ben descritta nel test di Todeschini (1998). In questa fase i campioni vengono elaborati in modo comparativo, considerando la correlazione tra i parametri, le similitudini e le differenze. In questo modo è possibile verificare la presenza di gruppi o clusters e i campioni anomali.

Poiché per alcune raffigurazioni grafiche ed elaborazioni il software Excel 2010 ® risulta insufficiente, è stato utilizzato in parallelo anche il software PAST v3.01, dopo opportuna verifica di validazione dei calcoli eseguiti in doppio in Excel 2010®.

Preparazione del dataset

Per l'analisi multivariata è desiderabile che i singoli analiti lungo i campioni abbiano una distribuzione di probabilità che non si discosti eccessivamente dalla normalità, pertanto sono stati elaborati i dati normalizzati secondo quanto descritto nella parte di analisi univariata.

Nel caso del Calcio, data la presenza di due popolazioni distinte, è stata fatta una scelta tra due opzioni: dividere il dataset o comprimere le due popolazioni in modo da avvicinarsi almeno parzialmente a qualcosa di simile ad una popolazione. Suddividere il dataset a causa di questo singolo analita non risulta essere vantaggioso, poiché i due subset sono di scarsa numerosità. Per mantenere il dataset integro ci si è accontentati quindi di comprimere i risultati eseguendo anche in questo caso la trasformazione mediante logaritmo naturale dei dati. Di questo fattore si è tenuto conto per verificarne a posteriori l'effetto.

Il valori del Nichel determinati in AA non sono stati utilizzati, in quanto la correlazione tra i valori di Nichel determinati in ICP-MS e AA risulta elevata ($R^2=82\%$); inoltre tale parametro (NiA) è stato analizzato solamente su 71 degli 86 campioni. La tecnica in ICP-MS, la stessa utilizzata per tutti gli altri elementi, pur mostrando un'esattezza inferiore, offre comunque un'ottima informazione dal punto di vista comparativo.

Riassumendo, il dataset per l'analisi multivariata (Allegato 3) consiste di 86 campioni per 17 analiti a campione, e i risultati sono tal quali per Hg e Zn, mentre sono riportati i logaritmi naturali dei dati per tutti gli altri analiti. Gli outliers per singolo analita ritrovati nell'analisi univariata non sono stati eliminati in questa fase, nella quale interessa più l'intero profilo analitico piuttosto che il singolo analita.

Verifica della similarità e rilevazione dei campioni anomali

Per determinare la presenza di campioni anomali è stata calcolata la distanza di ciascun campione dal centroide, ovvero la miglior stima di quello che si può definire il "campione medio". Poiché il dataset non è molto ampio e ci sono leggere asimmetrie, la miglior stima è stata data non dalla media ma dalla mediana, che è un parametro più robusto.

La similarità/dissimilarità di un campione con il centroide è misurato dalla sua distanza. La distanza può essere calcolata in molti modi (distanza Euclidea, di Manhattan, di Chebyshev o Lagrange, di Camberra, di Lance-Williams, di Minkowski, di Mahalanobis e di Pearson) ma il metodo scelto nel presente caso è la distanza di Mahalanobis, poiché come riporta Todeschini (1998) "*l'effetto dell'inverso della matrice di covarianza sulle distanze è quello di comprimere le distanze tra punti definiti in uno spazio di variabili tra loro correlate e diminuisce il peso dovuto a variabili ad alta varianza*".

Tale rapporto tecnico riguarda solo i campioni sottoposti ad elaborazione ed esso non può essere riprodotto parzialmente, se non previa approvazione scritta da parte del laboratorio di Udine di ARPA FVG.

Analisi statistica metalli nei licheni

Nel dettaglio, detta x la matrice dei dati, è stato calcolato il campione mediano μ con componenti le mediane di ciascun analita (Allegato 4 – MED, covar e inv.covar) e di conseguenza la matrice dei dati centrati $(x-\mu)$ (Allegato 4 – M centrati). Infine per ciascun campione si è ottenuta la distanza D di Mahalanobis (Allegato 4 - D Mahalanobis) mediante la formula

$$D = \sqrt{(x - \mu) S^{-1} (x - \mu)^T}$$

dove S è la matrice di varianza-covarianza, S^{-1} la sua inversa e T la matrice trasposta.

La significatività della distanza D , di ogni campione dal centroide, è stabilita quando essa supera il percentile scelto al 95% della distribuzione del χ -quadro a $n-1$ gradi di libertà (dove n è il numero di analiti ossia 17).

Le distanze sono anche state analizzate nel file di statistica univariata mediante comparazione con la distribuzione lognormale, che è nota essere una buona approssimazione della distribuzione del χ -quadro, confermando sia il tipo di distribuzione di questa variabile casuale che l'assenza di campioni anomali mediante il test di Huber al 99%.

Analisi delle componenti principali

Questo tipo di analisi ha lo scopo di eseguire l'esplorazione dei dati ed è ampiamente descritta nel test di Todeschini (1998). Il primo passaggio è la matrice di correlazione in Figura 1.

A parte l'ovvia correlazione diagonale, sono state evidenziate le correlazioni più elevate dell'80% in valore assoluto. Risultano correlati fortemente positivamente:

- Al con Be e Fe
- Fe con Cr e Ni
- Ca con Co.

Bisogna notare che queste sono solo le correlazioni più alte, ma ce ne possono essere molte altre scegliendo una soglia anche inferiore all'80%, dato che la correlazione minima per la significatività al 95% è già semplicemente il 28% in valore assoluto (Loreti 2006).

| | Al | As | Ba | Be | Ca | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Hg | Mn | Ni | Pb | Tl | V | Zn |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Al | 100% | 53% | 3% | 81% | -36% | 3% | 3% | 69% | 17% | 92% | 1% | 50% | 66% | 19% | 10% | 60% | 1% |
| As | 53% | 100% | 38% | 68% | -3% | 26% | 23% | 66% | 38% | 67% | 25% | 46% | 60% | 37% | 2% | 68% | 7% |
| Ba | 3% | 38% | 100% | 51% | 43% | 34% | 58% | 25% | 38% | 35% | 14% | 53% | 42% | 53% | 48% | 60% | 52% |
| Be | 81% | 68% | 51% | 100% | -10% | 19% | 26% | 71% | 36% | 84% | 6% | 61% | 73% | 33% | 9% | 76% | 19% |
| Ca | -36% | -3% | 43% | -10% | 100% | 55% | 86% | -28% | 36% | -34% | 32% | 1% | -12% | 67% | 22% | 24% | 59% |
| Cd | 3% | 26% | 34% | 19% | 55% | 100% | 64% | -5% | 44% | 7% | 17% | -2% | 13% | 60% | 33% | 44% | 56% |
| Co | 3% | 23% | 58% | 26% | 86% | 64% | 100% | 4% | 53% | 6% | 31% | 23% | 19% | 73% | 30% | 57% | 56% |
| Cr | 69% | 66% | 25% | 71% | -28% | -5% | 4% | 100% | 29% | 86% | -10% | 50% | 73% | 23% | -16% | 63% | -10% |
| Cu | 17% | 38% | 38% | 36% | 36% | 44% | 53% | 29% | 100% | 29% | -3% | 30% | 35% | 61% | 10% | 51% | 44% |
| Fe | 92% | 67% | 35% | 84% | -34% | 7% | 6% | 86% | 29% | 100% | -4% | 56% | 82% | 24% | 3% | 69% | -1% |
| Hg | 1% | 25% | 14% | 6% | 32% | 17% | 31% | -10% | -3% | -4% | 100% | 9% | 7% | 23% | 15% | 19% | 27% |
| Mn | 50% | 46% | 53% | 61% | 1% | -2% | 23% | 50% | 30% | 56% | 9% | 100% | 51% | 25% | 21% | 52% | 18% |
| Ni | 66% | 60% | 42% | 73% | -12% | 13% | 19% | 73% | 35% | 82% | 7% | 51% | 100% | 34% | 10% | 61% | 5% |
| Pb | 19% | 37% | 53% | 33% | 67% | 60% | 73% | 23% | 61% | 24% | 23% | 25% | 34% | 100% | 14% | 55% | 59% |
| Tl | 10% | 2% | 48% | 9% | 22% | 33% | 30% | -16% | 10% | 3% | 15% | 21% | 10% | 14% | 100% | 29% | 31% |
| V | 60% | 68% | 60% | 76% | 24% | 44% | 57% | 63% | 51% | 69% | 19% | 52% | 61% | 55% | 29% | 100% | 23% |
| Zn | 1% | 7% | 52% | 19% | 59% | 56% | 56% | -10% | 44% | -1% | 27% | 18% | 5% | 59% | 31% | 23% | 100% |

Figura 1. Matrice di correlazione

Dalla matrice di correlazione si calcolano gli autovalori (Tabella lato figura 2) e autovettori (Tabella 2).

| PC | Autovalori | % varianza |
|----|------------|------------|
| 1 | 6.85066 | 40.298 |
| 2 | 4.03158 | 23.715 |
| 3 | 1.22236 | 7.1903 |
| 4 | 1.03823 | 6.1073 |
| 5 | 0.793661 | 4.6686 |
| 6 | 0.605937 | 3.5643 |
| 7 | 0.510253 | 3.0015 |
| 8 | 0.406072 | 2.3887 |
| 9 | 0.369247 | 2.172 |
| 10 | 0.302193 | 1.7776 |
| 11 | 0.264177 | 1.554 |
| 12 | 0.214048 | 1.2591 |
| 13 | 0.151542 | 0.89142 |
| 14 | 0.129069 | 0.75923 |
| 15 | 0.0665363 | 0.39139 |
| 16 | 0.0299677 | 0.17628 |
| 17 | 0.0144605 | 0.085062 |

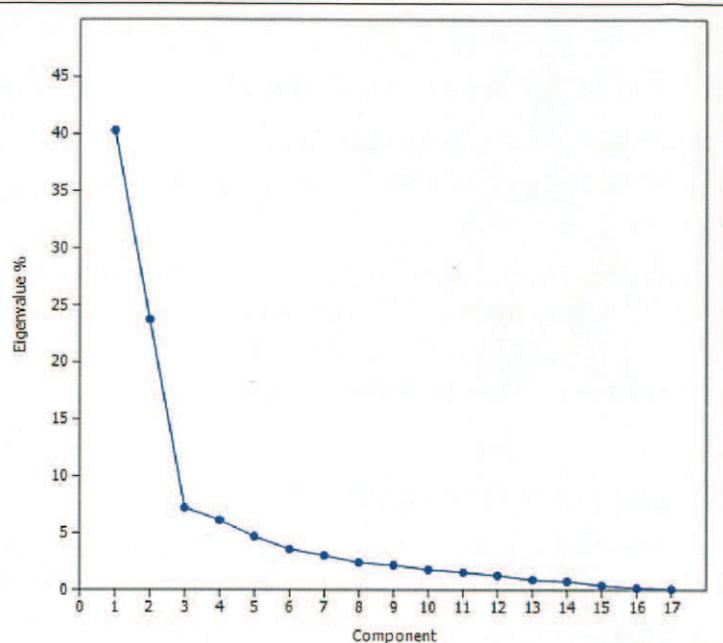


Figura 2. Scree plot.

Come si vede dallo *scree plot* le prime due componenti principali (PC) spiegano assieme il 64% della varianza del sistema. Queste prime due componenti principali sono composte dalla combinazione dei valori degli analiti con i coefficienti descritti nella Tabella 2 e rappresentati nella Figura 3.

| | PC 1 | PC 2 | PC 3 | PC 4 | PC 5 | PC 6 | PC 7 | PC 8 | PC 9 | PC 10 | PC 11 | PC 12 | PC 13 | PC 14 | PC 15 | PC 16 | PC 17 |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Al | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,0 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,0 | 0,3 | 0,4 |
| As | 0,3 | 0,1 | -0,1 | -0,3 | 0,1 | -0,2 | -0,4 | -0,4 | -0,4 | 0,0 | 0,2 | 0,1 | 0,4 | 0,2 | 0,1 | -0,1 | 0,1 |
| Ba | 0,3 | -0,2 | 0,3 | 0,2 | -0,2 | -0,1 | 0,2 | -0,1 | -0,5 | 0,4 | -0,1 | 0,2 | -0,4 | 0,2 | -0,1 | 0,1 | 0,0 |
| Be | 0,3 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | -0,3 | 0,1 | 0,1 | -0,4 | 0,1 | 0,2 | -0,6 | -0,4 | 0,0 | -0,2 |
| Ca | 0,1 | -0,4 | -0,1 | -0,1 | -0,2 | -0,2 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | -0,1 | -0,1 | -0,1 | 0,3 | 0,0 | 0,2 | 0,7 | -0,2 |
| Cd | 0,2 | -0,3 | -0,1 | 0,1 | 0,6 | 0,1 | 0,0 | -0,2 | 0,0 | -0,5 | -0,1 | 0,1 | -0,4 | 0,1 | -0,2 | 0,1 | 0,0 |
| Co | 0,2 | -0,4 | -0,1 | 0,0 | -0,1 | -0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,3 | 0,0 | -0,2 | -0,1 | 0,3 | 0,4 | -0,2 | -0,5 | 0,1 |
| Cr | 0,3 | 0,3 | -0,2 | 0,0 | -0,1 | -0,1 | 0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,0 | 0,2 | -0,7 | -0,1 | 0,1 | -0,4 | 0,2 | 0,1 |
| Cu | 0,2 | -0,2 | -0,4 | 0,3 | -0,1 | 0,0 | -0,6 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | -0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,1 | 0,0 |
| Fe | 0,3 | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,3 | 0,2 | -0,1 | -0,8 |
| Hg | 0,1 | -0,2 | 0,2 | -0,8 | 0,0 | 0,2 | -0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,0 | 0,0 | -0,2 | 0,0 | -0,2 | 0,0 | -0,1 |
| Mn | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,1 | -0,6 | 0,0 | -0,2 | -0,2 | 0,3 | -0,6 | 0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ni | 0,3 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | 0,6 | -0,3 | -0,3 | -0,4 | 0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,2 | 0,0 | 0,2 |
| Pb | 0,3 | -0,3 | -0,3 | 0,0 | -0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | -0,1 | -0,1 | 0,7 | 0,3 | 0,0 | -0,3 | -0,1 | -0,2 | 0,0 |
| Tl | 0,1 | -0,2 | 0,7 | 0,2 | 0,3 | -0,2 | -0,2 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 0,2 | -0,1 | 0,3 | -0,1 | -0,1 | 0,0 | -0,1 |
| V | 0,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,1 | -0,3 | 0,0 | -0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,0 | -0,3 | -0,3 | -0,3 | 0,5 | -0,1 | 0,2 |
| Zn | 0,2 | -0,3 | 0,1 | 0,1 | -0,1 | 0,7 | 0,0 | -0,1 | -0,1 | 0,0 | 0,0 | -0,4 | 0,2 | 0,0 | 0,2 | -0,1 | 0,1 |

Tabella 2. Loadings delle componenti principali (PC)

Tale rapporto tecnico riguarda solo i campioni sottoposti ad elaborazione ed esso non può essere riprodotto parzialmente, se non previa approvazione scritta da parte del laboratorio di Udine di ARPA FVG.

Analisi statistica metalli nei licheni

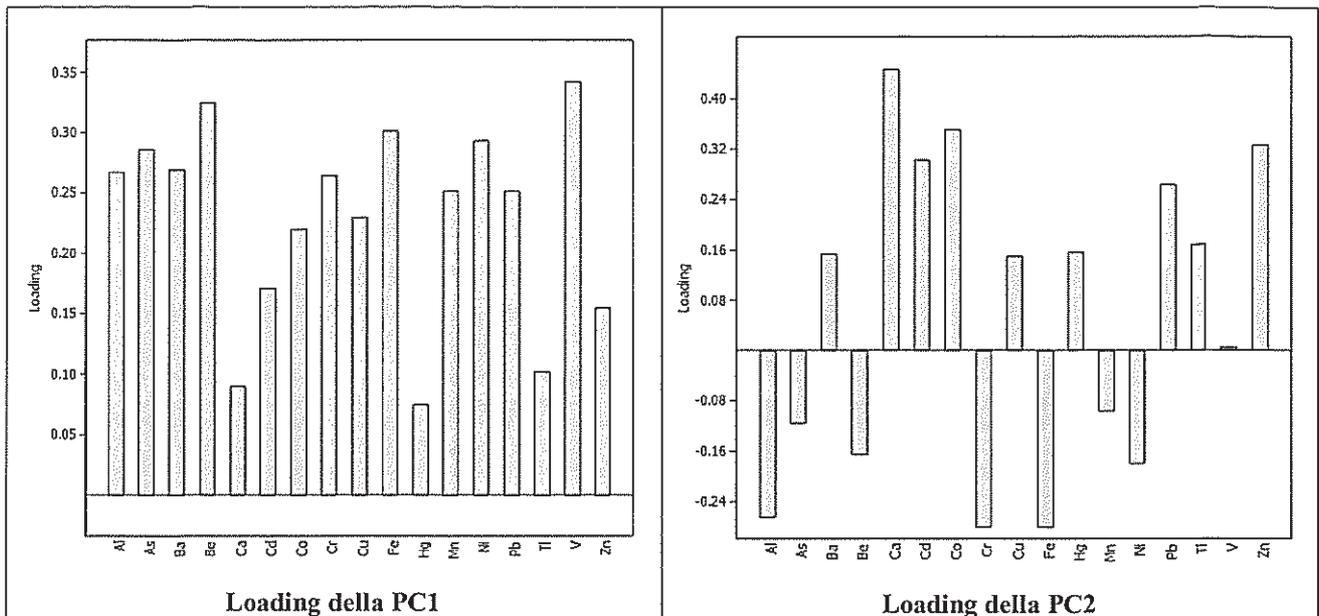


Figura 3. Grafico dei loadings delle due componenti principali maggiori.

La componente PC1 in particolare ha tutti i contributi degli analiti positivi, quindi è direttamente proporzionale al livello di concentrazione degli stessi nel suo insieme. La componente PC2 invece ha sia dei contributi diretti che inversi. Il contributo maggiore è il Calcio, parametro che ha mostrato la presenza di due popolazioni nell'analisi univariata.

Mettendo in grafico i singoli campioni utilizzando come assi le componenti principali PC1 e PC2, si ottiene il risultato in Figura 4.

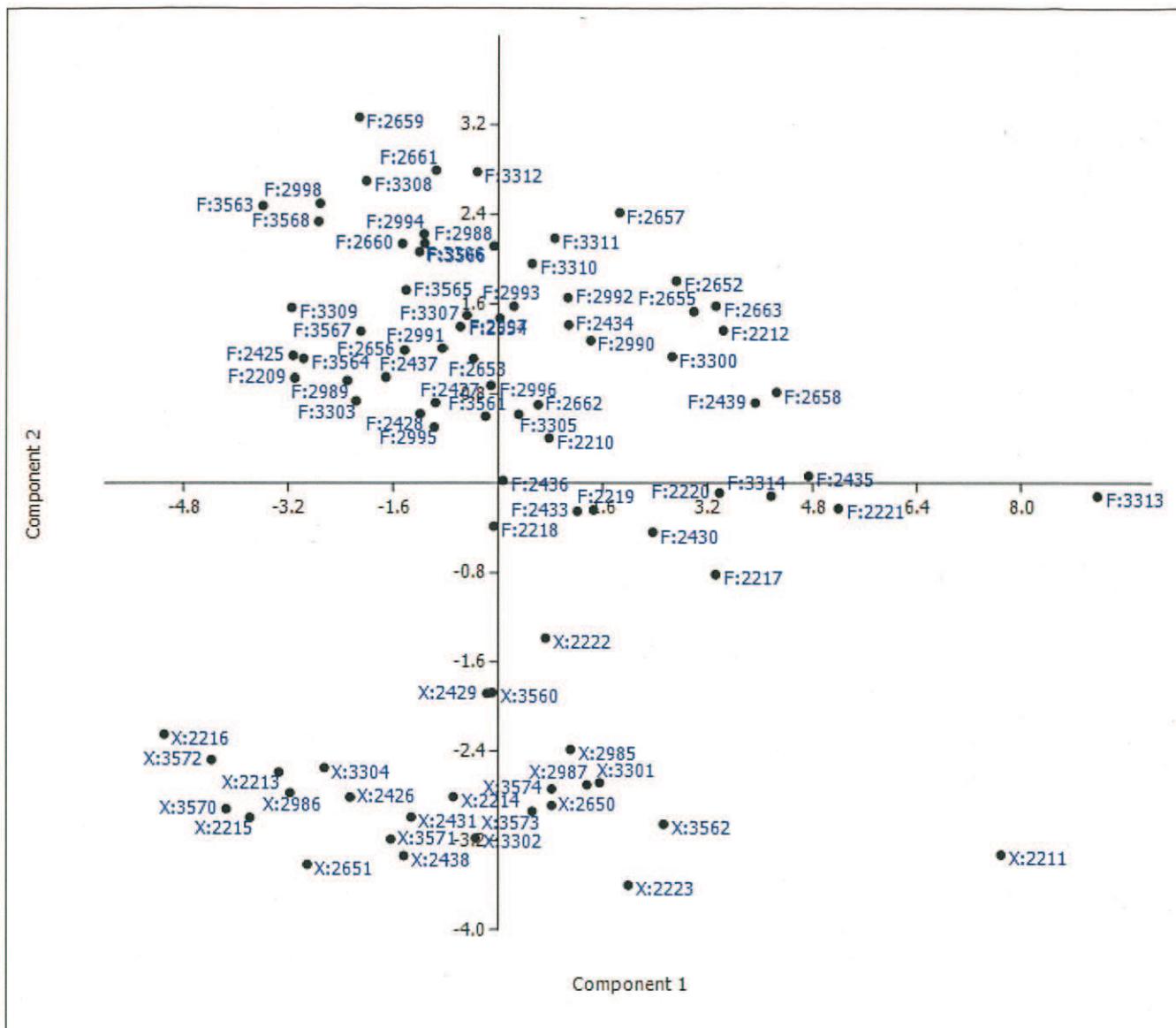


Figura 4. Scores plot su PC1 e PC2, le etichette indicano la specie lichenica seguita dal numero di registro campione ARPA.

Dal grafico degli scores in Figura 4 risulta evidente la separazione di due gruppi di dati in base alle specie, indicate con X e F nel dataset. Inoltre si individuano visivamente due punti che si distaccano dall'insieme dei valori e che sono il F:3313 corrispondente al punto G6b e X:2211 corrispondente al punto D7.

Gli stessi due punti si evidenziavano come anomali nell'analisi univariata.

Tuttavia si ricorda che il test della distanza di Mahalanobis non attribuisce la significatività statistica a questa distanza visiva.

Conclusioni

L'analisi univariata ha messo in evidenza la presenza di dati anomali relativamente alla concentrazione di alcuni metalli, in particolare per i punti "G6b-a" per Al, As, Ba, Co, Fe e V, e "D7 ucs02 01 X" per Al, As, Fe, Ni e V.

L'analisi multivariata ha dimostrato, la presenza di due gruppi (X e F) e l'assenza di campioni anomali, pur evidenziando graficamente sempre per gli stessi due punti "G6b-a" e "D7 ucs02 01 X" un allontanamento dalla distribuzione di insieme sugli assi PC1 e PC2.

Bibliografia

Thode, H. C. (2002). Testing for normality (Vol. 164). CRC Press.

Loreti, M. (2006). Teoria degli errori e fondamenti di statistica. Decibel, Zanichelli.

Huber P. J. (1981). Robust statistics. Wiley, New York.

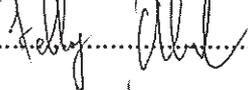
Todeschini, R. (1998). Introduzione alla chemiometria. EdiSES, Napoli, Italia.

Øyvind, H. (2013). PAST, PAleontological STatistics, v3.01, <http://folk.uio.no/ohammer/past/>

Udine, 08 maggio 2014

Il Referente Statistico

(dr. Alessandro Felluga)

.....


Il Responsabile del Laboratorio di Udine

(dr. ssa Anna Lutman)

.....