

Premessa al documento

Il progetto è nato dalla collaborazione fra il Dipartimento ARPAV Provinciale di Venezia, il Centro Agroambientale ARPAV di Castelfranco Veneto, la Provincia di Venezia ed il Comune di Venezia e le conclusioni sono state licenziate dalla Segreteria Tecnica dell'Accordo di Programma per la Chimica il 30 settembre 2002.

Scopo del progetto è stata la definizione dei livelli di fondo dei metalli pesanti naturalmente presenti nei suoli dell'entroterra veneziano, ai fini di una corretta applicazione dei valori di concentrazione limite accettabili fissati dal D.M. 471/1999. I dati già in possesso delle Amministrazioni locali hanno infatti messo in evidenza alcune anomalie rispetto ai valori fissati dal D.M. 471/99.

**Determinazione del Livello di Fondo
di Metalli Pesanti nei Suoli dell'entroterra
Veneziano**

RELAZIONE

5 agosto 2002

Il progetto è stato realizzato in collaborazione tra:

Dipartimento ARPAV Provinciale di Venezia¹,
Centro Agroambientale ARPAV di Castelfranco Veneto,
Settore Politiche Ambientali della Provincia di Venezia
Settore Sicurezza del Territorio del Comune di Venezia.

La riproduzione anche parziale dei dati riportati deve essere espressamente autorizzata e richiamata

¹ Per informazioni Roberto Scazzola FAX 0415445500 e-mail: rscazzola@arpa.veneto.it

Abstract

L'area di Porto Marghera è stata definita sito di interesse nazionale nell'ambito delle bonifiche dei siti inquinati. Le norme di settore prevedono la possibilità di definire attraverso i valori di fondo naturale gli obiettivi della bonifica. Il progetto illustra la metodologia prescelta per determinare i valori di fondo naturale nell'area per i metalli pesanti. Sono inoltre discussi i risultati preliminari che mostrano, per alcuni parametri, valori che possono superare i rispettivi limiti definiti nel D.M. 471/1999. Infine vengono proposti, alla luce dei dati raccolti e delle successive elaborazioni, nuovi valori di fondo naturale per i parametri "anomali" nell'area di studio.

Introduzione

Diversi studi sono stati condotti per valutare le condizioni ambientali dell'ecosistema lagunare veneziano, tuttavia, i dati attualmente disponibili sulle concentrazioni dei metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano sono ancora scarsi ^[1,2].

Questi dati si rendono necessari anche ai fini di una corretta applicazione del D.M. 471/99, relativo alla bonifica dei siti inquinati; il decreto prevede infatti l'obbligo di bonifica e di ripristino ambientale di un sito, qualora sia superato anche uno solo dei valori di concentrazione limite accettabile previsti. Unica deroga a tali concentrazioni deriva dalla presenza nell'area di valori di **fondo naturale** più elevati (art. 4, comma 2): «... i valori di concentrazione da raggiungere con gli interventi di bonifica sono riferiti ai valori del fondo naturale nei casi in cui sia dimostrato che ... i valori di concentrazione del fondo naturale risultano superiori ...».

Questo studio intende fornire informazioni utili alla definizione della concentrazione di fondo dei metalli pesanti, naturalmente presenti nei suoli dell'entroterra veneziano. La necessità di realizzare questo progetto è derivata anche dalle evidenti anomalie, rispetto ai limiti previsti dal D.M. 471/99, messe in evidenza nell'esecuzione di piani di caratterizzazione e da precedenti progetti di studio ^[1,3].

Il progetto, nato dalla collaborazione fra il Dipartimento ARPAV Provinciale di Venezia, il Centro Agroambientale ARPAV, la Provincia di Venezia ed il Comune di Venezia, è stato vagliato e approvato dalla Segreteria Tecnica dell'Accordo di Programma per la Chimica di Porto Marghera (D.P.C.M. 12 febbraio 1999).

Materiali e metodi

Indicazioni preliminari

L'opportunità di intraprendere un progetto di ricerca mirato alla definizione dei valori di fondo naturale, per l'area del entroterra veneziano, si è concretizzata a partire da alcune evidenze sperimentali. In particolare:

- Giandon et al.^[3] hanno evidenziato che il 42% dei suoli analizzati, dal Centro Agroambientale ARPAV, nel Bacino scolante della Laguna di Venezia (pianure originate dalle alluvioni del Brenta) presentano livelli di As superiori a 20 mg/kg (limite D.M. 471/99). In particolare quest'area se confrontata con l'area del Bacino Vela (alluvioni del Piave) presenta concentrazioni medie significativamente più alte (21.5 ± 11.4 mg/Kg a fronte di 8.2 ± 7.1 mg/Kg).
- Nella bonifica per asporto dell'area delle Corti Femminili (Mestre) analisi di fondo scavo, eseguite da ARPAV su livelli impermeabili in posto non contaminati, hanno riscontrato diversi superamenti per l'As dei limiti per suoli residenziali.
- Il D.M. 18 febbraio 1984 prevede che le concentrazioni ammesse per lo Sn, negli alimenti conservati con banda stagnata, non debbano superare i 150 mg/kg a fronte di un limite del D.M. 471/99 per suoli residenziali pari a 1 mg/kg.
- Nella caratterizzazione del Parco S.Giuliano oltre il 75% dei campioni presentavano valori di Sn superiori ai limiti per i suoli residenziali.

Metodologia di campionamento

La definizione delle modalità di campionamento e di elaborazione dei dati è avvenuta attenendosi ai principi riportati nella metodologia ISO 19258 per la definizione dei valori di background nei suoli^[4]. Le indagini hanno riguardato l'area limitrofa al perimetro del sito di interesse nazionale di Porto Marghera (definizione introdotta con la legge 426/1998).

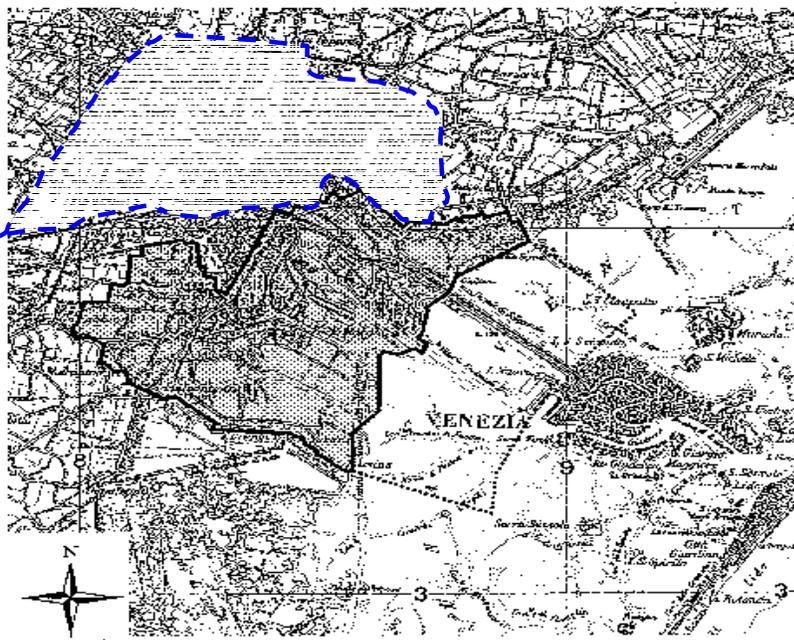


Fig. 1 – La perimetrazione del sito di interesse nazionale di Porto Marghera Venezia (Linea continua) e l'area di studio con l'esclusione dei suoli agricoli e delle isole indagate (linea tratteggiata).

L'area indagata risulta esterna ai confini del sito di interesse nazionale anche se immediatamente limitrofa (Fig. 1). In particolare escludendo le isole e le aree agricole la quasi totalità dei campioni è stata raccolta all'interno dell'area così delimitata:

- a Sud dai confini dell'area di interesse nazionale e dalla linea ferroviaria Venezia-Padova;
- ad Ovest e a Nord dalla linea ferroviaria "I Bivi" (linea ferroviaria che collega direttamente la Venezia-Trieste con la Venezia-Padova);
- ad Est da Via Martiri della Libertà.

In funzione dell'elevata antropizzazione dell'area si è optato per un approccio tipologico (ovvero non rifacendosi ad un campionamento sistematico a maglia regolare); quindi la definizione delle aree di campionamento è avvenuta a partire dalle informazioni sull'uso del suolo, sulla morfologia, sui dati pregressi disponibili ecc. ^[4].

Le concentrazioni dei metalli pesanti nei suoli possono essere ricondotte alla sommatoria dei contributi determinati dal fondo pedo-geochimico di origine naturale e dal fondo di origine antropica di tipo puntuale e diffuso ^[4,5]. È stata perciò focalizzata l'attenzione nei suoli che, con alta probabilità, non hanno subito influenze antropiche puntuali. Ulteriori accorgimenti sono stati seguiti per limitare, per quanto possibile, gli effetti conseguenti ad apporti antropici diffusi.

Perciò, al fine di evitare la raccolta di campioni non significativi, per gli scopi del progetto, si è seguita una precisa strategia di campionamento con:

- prelievo in aree sopravento alla zona industriale di Porto Marghera rispetto ai venti prevalenti, al fine di limitare, per quanto possibile, gli effetti diretti di ricaduta e accumulo nel suolo;
- rilievo caratteri pedologici dei suoli campionati (presenza orizzonte superficiale organico-minerale di tipo A₁ e di figure pedogenetiche tipiche, assenza di materiali di riporto ecc.) al fine di confermare l'assenza di manomissioni antropiche recenti;
- scelta di siti interessati da limitate influenze antropiche (verificato con testimonianze dirette), quali giardini di ville storiche, parchi, terreni incolti o gestiti a prato stabile e, comunque, ubicati lontano da strade di grande comunicazione, da zone recentemente imbonite, da discariche e siti inquinati;
- scarto del *topsoil* (0-15 cm dal piano campagna), nella formazione del campione, al fine di ridurre gli effetti derivanti da deposizioni atmosferiche.

Nei 27 siti prescelti sono stati realizzati 49 sondaggi, servendosi di una trivella a mano in acciaio inox (tipo olandese), ad una profondità di 120 cm dal piano campagna. In accordo con le metodologie internazionali, da ogni trivellata sono stati raccolti due campioni, relativi ai primi due orizzonti pedologici omogenei significativi, ottenendo un totale di 97 campioni ^[5,6]. Tutti i campioni sono stati prelevati presso siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale per un confronto con i limiti fissati per questi suoli dal D.M. 471/99 (Allegato I, Tabella 1, colonna A). A scopo conoscitivo un limitato numero di campioni è stato raccolto in aree agricole e in isole lagunari (Torcello e San Francesco del Deserto).

Per ogni sito è stata compilata una scheda descrittiva dei caratteri morfologici e pedologici della stazione (scheda di rilevamento progetto Carta dei Suoli del Bacino scolante Laguna di Venezia, ESAV) ^[7], procedendo alla classificazione pedologica del suolo. Si è quindi proceduto

alla georeferenziazione del dato, previo successivo controllo sulla Cartografia Tecnica Regionale 1:5.000.

Al fine di evitare fenomeni di contaminazione indotta la trivella è stata lavata con acqua distillata prima di ogni prelievo. I campioni sono stati raccolti in sacchetti di polietilene, catalogati e conservati in appositi contenitori. Sono stati quindi inviati per l'essiccazione, la vagliatura e le analisi granulometriche al Centro Agroambientale ARPAV di Castelfranco Veneto e, successivamente, al Laboratorio del Dipartimento ARPAV Provinciale di Venezia per la determinazione dei metalli pesanti.

Metodiche analitiche

I campioni di suolo sono stati preventivamente essiccati a temperatura ambiente e, quindi, vagliati eliminando le particelle e gli aggregati con dimensioni superiori ai 2 mm. La frazione passante è stata ulteriormente macinata con mulino a mortaio in agata (Retsch Mod. RN100).

La determinazione analitica dei metalli pesanti è stata effettuata seguendo le metodiche previste dal D.M.471/99^[8]. Le analisi sono state eseguite sulla frazione < 2 mm ed i risultati sono stati riferiti all'intero campione senza alcuna ulteriore operazione di calcolo, rispettando le indicazioni previste dall'ANPA e dall'ISS in diverse note.

In particolare, la procedura seguita ha previsto una mineralizzazione del campione con acqua regia in forno a microonde (*CEM Mod. MDS 2100*), munito di sensori per il controllo di temperatura e pressione, e successiva analisi (1 grammo di campione con 12 ml di acqua regia sono stati portati al volume finale di 50 ml).

Tutti i parametri sono stati determinati mediante Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (*ICP-OES Perkin Elmer Optima 2000 DV*), riferendosi alla procedura EPA 6010.

Per il controllo del metodo sono stati utilizzati 2 Materiali di Riferimento: CRM 277 (*Institute for Reference Materials and Measurements IRMM*) e PACS-1 (*National Research Council Canada NRC*), i quali sono stati inseriti nella serie analitica ogni 10 campioni. Parte dei campioni è stata analizzata completamente in doppio, per testare l'omogeneità degli stessi e la riproducibilità dei risultati.

Per alcuni elementi si è reso necessario l'utilizzo di tecniche alternative, in quanto i livelli di concentrazione riscontrati risultavano inferiori ai limiti di rilevabilità del metodo:

- As, Sb, Tl e Mo sono stati determinati mediante Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (*ICP-MS Perkin Elmer Elan 6000*);
- il Hg è stato analizzato con la tecnica dei vapori freddi (*CVAAS Perkin Elmer FIMS Mod. Fias 100*);
- il Se è stato determinato con la tecnica degli idruri (*Hydride Generation AAS Perkin Elmer 2100 equipaggiato con Fias 200*);
- il Cd è stato analizzato utilizzando la spettrofotometria di assorbimento atomico in fornetto di grafite (*GFAAS Perkin Elmer 4100ZL*).

In Tabella 1 si riportano i limiti di quantificazione (LOQ) degli analiti relativamente alla tecnica utilizzata per la loro determinazione.

Elemento	LOQ (mg/kg)	Elemento	LOQ (mg/kg)
As	1	Ni	5
Be	0.1	Pb	5
Cd	0.1	Sb	0.1
Co	1	Se	0.01
Cr	5	Sn	1
Cu	5	Tl	0.1
Hg	0.01	V	1
Mn	5	Zn	5
Mo	0.1		

Tab. 1 - Limiti di quantificazione relativi ai singoli parametri.

Risultati

I metalli ricercati comprendono tutti quelli previsti dal D.M. 471/1999 nei suoli (Sb, As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Cu, Se, Sn, Tl, V e Zn) con alcuni ulteriori parametri di interesse (Al, Fe, Mn e Mo). Il set di dati ottenuto è quindi relativo ai 97 campioni ed ai 19 parametri determinati.

Selezione preliminare dati

Il primo esame di questi dati, anche attraverso un confronto con le indicazioni pedologiche e le testimonianze raccolte in campagna, ha permesso di individuare 12 *outliers*, generati probabilmente da apporti antropici puntuali. I principali fattori utilizzati per l'identificazione degli *outliers*, oltre allo studio degli istogrammi della distribuzione delle frequenze (Fig.2 e 3), sono la presenza negli orizzonti profondi di materiale di origine antropica o di scheletro estraneo alle alluvioni dell'area e la mancanza di figure pedogenetiche tipiche o di uno sviluppo pedologico del suolo. Gli *outliers* così identificati sono stati esclusi dalle successive operazioni di elaborazione in quanto ritenuti non significativi rispetto agli obiettivi del progetto.

La popolazione di campioni totali (quindi pari a 85 dati) è stata ripartita, sulla base delle indicazioni pedologiche e morfologiche del sito, in categorie omogenee:

- suoli untouched – intatti (n=46);
- suoli rimaneggiati (n=19);
- suoli agricoli (n=18);
- suoli da isole (n=2).

È stato dimostrato che l'evoluzione pedologica dei suoli e il loro rimaneggiamento possono giocare un ruolo importante nella lettura e nella valutazione dei dati analitici relativi a questa matrice ^[9,10]. Si è quindi ritenuto, vista la modalità di campionamento seguita e gli scopi del progetto, di utilizzare la categoria *suoli untouched - intatti* per definire il livello di fondo naturale. I risultati di seguito descritti si riferiscono quindi a questo set di campioni. Un'ulteriore conferma della bontà dell'approccio seguito è riportata nel paragrafo proposta di valori di fondo naturale

Analisi statistica preliminare

L'analisi statistica preliminare sul set di campioni prescelti ha individuato: media, mediana, deviazione standard, valore massimo e minimo e i principali percentili (25°, 50°, 75°, 90° e 95°);

tali valori sono stati confrontati con le concentrazioni limite accettabili definite dal D.M. 471/99, Tabella 1, colonna A, relative a *siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale*.

Nelle tabelle che seguono viene preliminarmente operato un confronto utilizzando il 90° percentile in funzione della marcata selezione operata sul set di dati. In particolare, il 90° percentile viene inteso come il valore per il quale un campione estratto dalla popolazione totale presenta il 90% di probabilità di mostrare concentrazioni inferiori.

Da questo primo confronto è emerso che rispetto ai limiti proposti dal D.M. 471/99 (Tab. 2):

- Sb, Cd, Co, Cr, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Cu, Se, Sn, Tl e Fe hanno concentrazioni comunque comprese entro i limiti previsti dal D.M. 471/1999 per i suoli ad uso verde pubblico, privato e residenziale;
- As, Sn, V, Zn e Be possono presentare concentrazioni superiori.

	Sb	Cd	Co	Cr	Hg	Ni	Pb
LIMITI 471 Col. A mg/Kg	10	2	20	150	1	120	100
Valore medio	1.9	0.3	11.8	51.7	0.1	23.8	41.4
90° percentile	2.6	0.5	14.4	63.8	0.2	31.0	66.6
	Se	Tl	Cu	Fe	Mn	Mo	Al
LIMITI 471 Col. A mg/Kg	3	1	120				
Valore medio	0.1	0.5	35.4	34500	612	0.4	42200
90° percentile	0.2	0.6	50.8	44000	948	0.6	53700

	As	Sn	Be	Zn	V
LIMITI 471/99 Col. A mg/kg	20	1	2	150	90
Media ± dev.st.	27.4 ± 11.0	4.6 ± 2.1	1.7 ± 0.5	111 ± 34	66 ± 18
90° percentile	39.5	6.3	2.1	152	83

Tab. 2 – Confronto tra i limiti D.M. 471/1999 ed i valori medi della categoria suoli untouched – intatti (valori in mg/Kg); in grassetto sono stati evidenziati i valori superiori ai limiti.

In particolare si evidenzia come:

- As e Sn mostrino il superamento dei limiti previsti nel D.M. 471/1999 con la media aritmetica; inoltre, l'As supera il limite già con il 20° percentile, mentre lo Sn non presenta mai valori inferiori al limite del D.M. 471/99;
- Be, Zn e V hanno mostrato il superamento dei limiti per valori compresi tra 80° e 95° percentile.

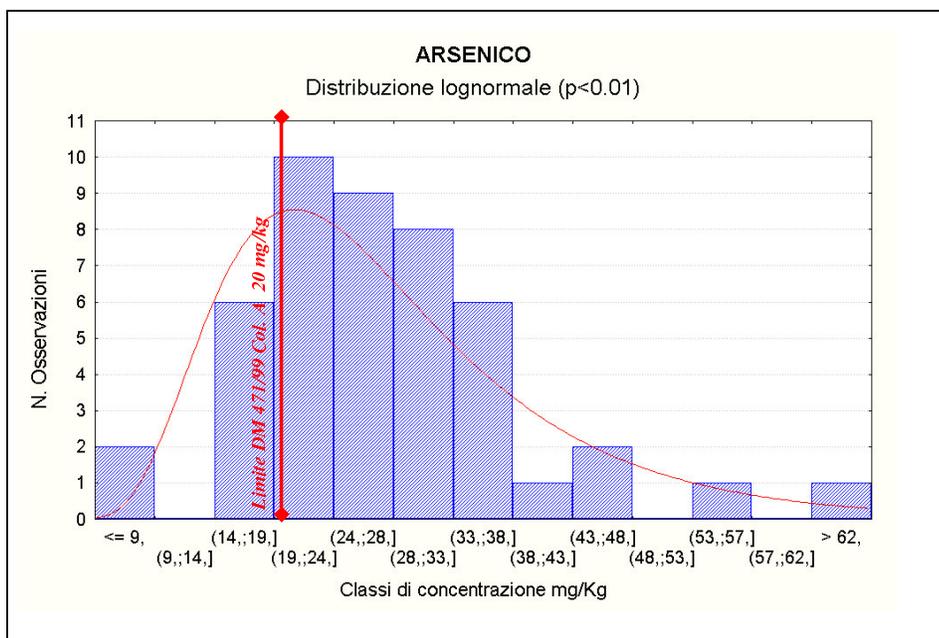


Fig. 2 – Distribuzione di frequenze per As, distribuzione lognormale (K-S test Lilliefors Probabilities $p < 0.01$).

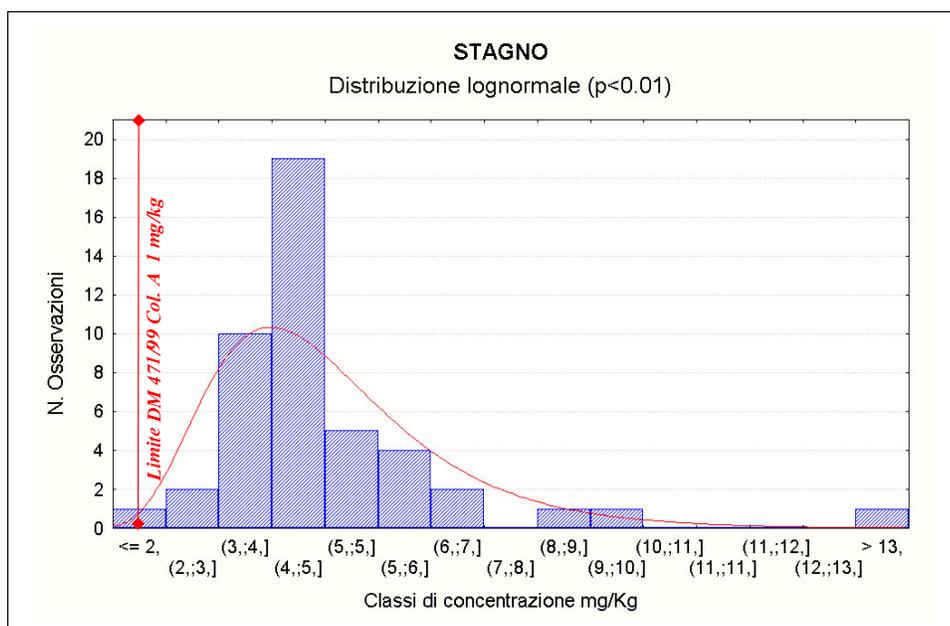


Fig. 3 – Distribuzione di frequenze per Sn, distribuzione lognormale (K-S test Lilliefors Probabilities $p < 0.01$).

Un'ulteriore elaborazione dei dati, sembra confermare la bontà dell'approccio seguito nel riferire la ricerca dei valori di fondo naturale alla categoria dei suoli untouched - intatti. Essa presenta infatti valori medi delle concentrazioni dei parametri *anomali* (As, Sn, V, Zn e Be) superiori alla media dei campioni relativi alle categorie agricoli e rimaneggiati, che possono invece

avere subito fenomeni di diluizione legati a riporti di terreno non locale, maggiori effetti di lisciviazione e dilavamento, legati al rimescolamento del suolo in seguito alle pratiche agricole (Tab. 3).

Popolazione dati		As mg/kg	Sn mg/kg	Be mg/kg	Zn mg/kg	V mg/kg
D.M. 471/99 Tab. 1 Col. A mg/kg		20	1	2	150	90
Untouched (n=46)	Media ± dev.st.	27.4 ± 11.0	4.6 ± 2.1	1.7 ± 0.5	111 ± 34	66 ± 18
	90° percentile	39.5	6.3	2.1	151	83
Campioni rimaneggiati (n = 19)	Media ± dev.st.	23.7 ± 6.1	4.3 ± 1.2	1.6 ± 0.4	105 ± 24	61 ± 17
	90° percentile	37.6	6.4	2.2	147	85
Campioni agricoli (n=18)	Media ± dev.st.	24.5 ± 12.2	4.0 ± 2.0	1.7 ± 0.8	100 ± 50	68 ± 31
	90° percentile	39.2	7.2	3.0	171	118

Tab.
3 -

Confronto tra concentrazioni limite D.M. 471/99 e concentrazioni medie e 90° percentile dei campioni untouched, agricoli e rimaneggiati.

Proposta valori di fondo naturale

Le prime indicazioni emerse attraverso il trattamento statistico di base dei dati hanno evidenziato per l'area di studio delle anomalie; in particolare si è verificato che As, Sn, Be, Zn e V possono superare i limiti previsti dal D.M. 471/99 per le aree ad uso residenziale e verde pubblico.

La media aritmetica non è comunque un buon indicatore per rappresentare i valori di background. Ci si è quindi riferiti alle metodologie internazionali che individuano nello studio della distribuzione cumulativa di frequenza uno dei metodi più appropriati per definire i livelli di fondo naturale [4, 5, 11].

Occorre, peraltro segnalare che questa metodologia normalmente utilizzata su set di dati ottenuti attraverso selezioni meno rigorose (campionamenti di tipo sistematico con maglie regolari) viene qui utilizzata non sull'intero set di dati ma sulla categoria di suoli intatti. Infatti la forte selezione operata a monte del campionamento e durante l'analisi dei dati permetterebbe di ritenere l'intero data base come rappresentativo dei valori di fondo. A scopo conservativo si ritiene in ogni caso utile applicare la suddetta metodologia.

Operativamente nel grafico della distribuzione cumulativa di frequenza (quantili su concentrazione) «il valore corrispondente al punto di inflessione potrebbe essere assunto come valore di fondo in quanto rappresenterebbe il limite superiore alle condizioni naturali. Le condizioni di fondo sarebbero quindi identificate dalla distribuzione delle concentrazioni dall'origine del diagramma fino al punto di inflessione» [5]. Perciò si è definito il valore di concentrazione relativo al punto di inflessione della curva della *distribuzione cumulativa di frequenza* quale proposta di soglia massima di background (Figg. 4, 5, 6 e 7). Il principale punto di inflessione è stato individuato attraverso lo studio delle derivate e dello stesso grafico quantili su concentrazione.

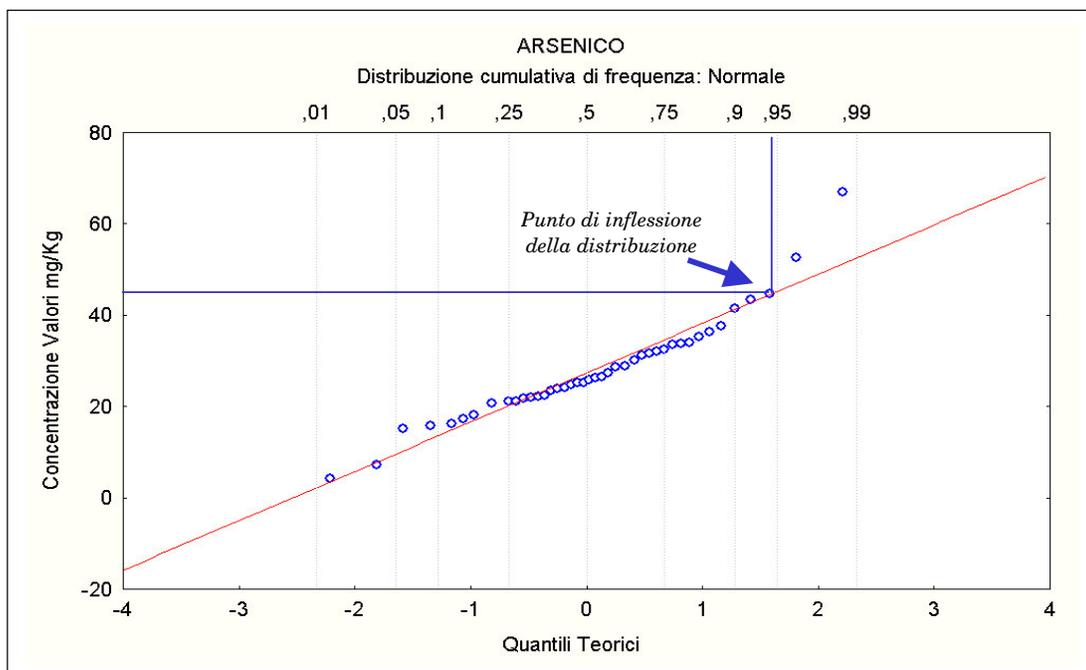


Fig. 4 – Concentrazione relativa al flesso della curva di distribuzione cumulativa di frequenza per As – distribuzione normale K-S test Lilliefors Probabilities $p > 0.2$.

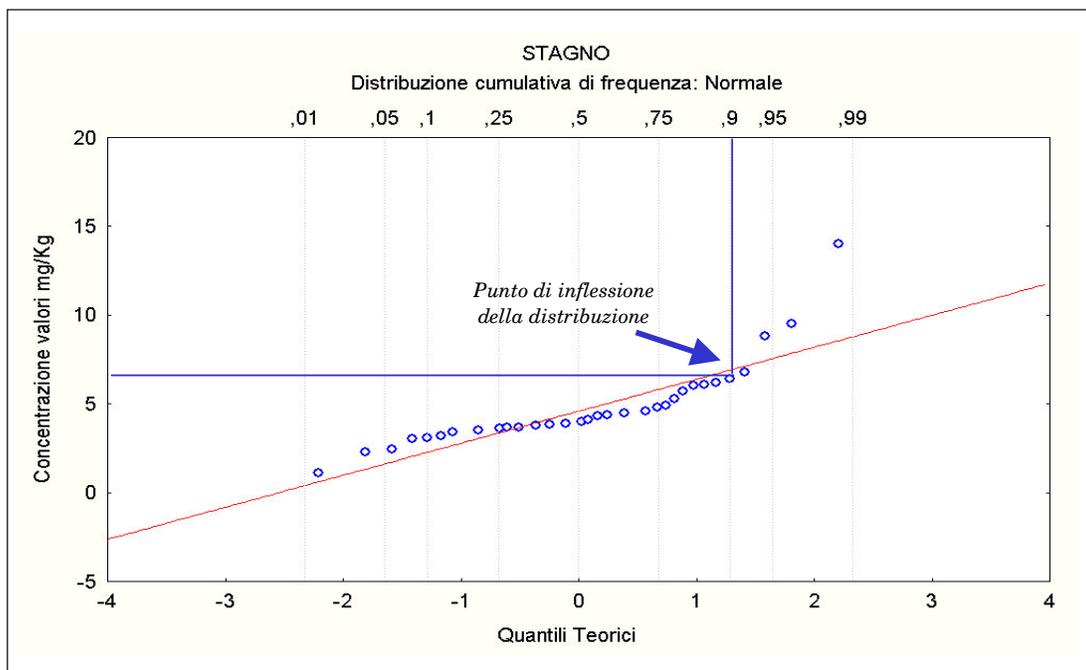


Fig. 5 – Concentrazione relativa al flesso della curva di distribuzione cumulativa di frequenza per Sn – distribuzione normale K-S test Lilliefors Probabilities $p < 0.01$

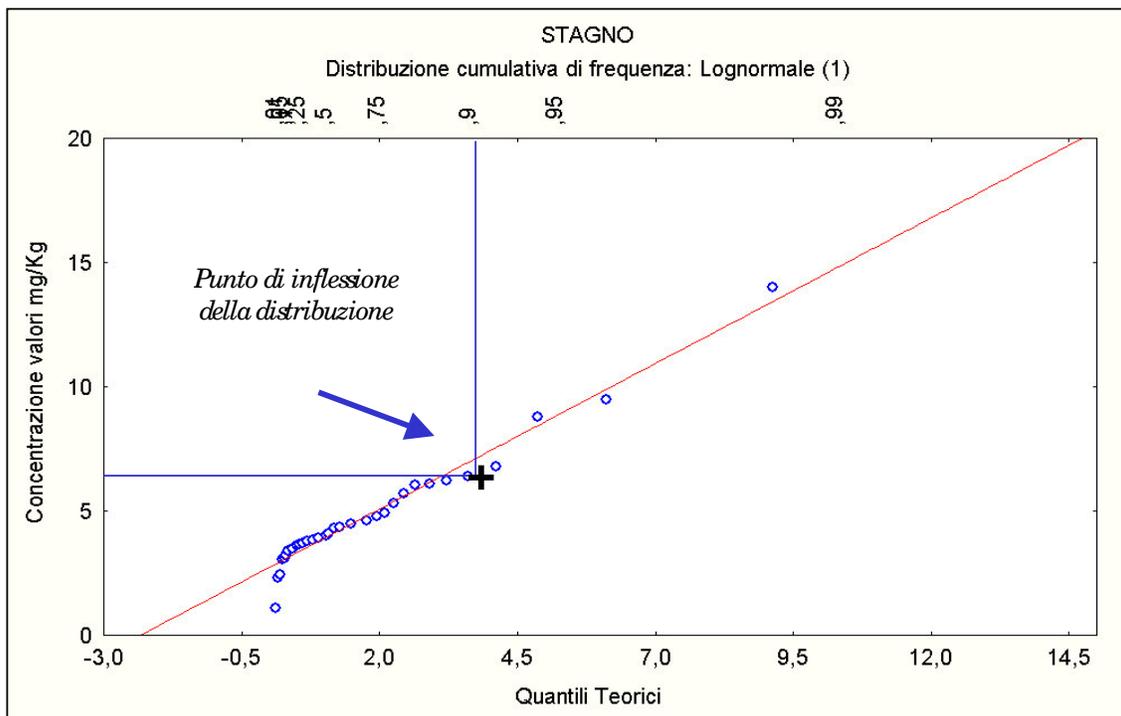


Fig. 6 – Concentrazione relativa al flesso della curva di distribuzione cumulativa di frequenza per Sn – distribuzione lognormale K-S test Lilliefors Probabilities $p < 0.01$.

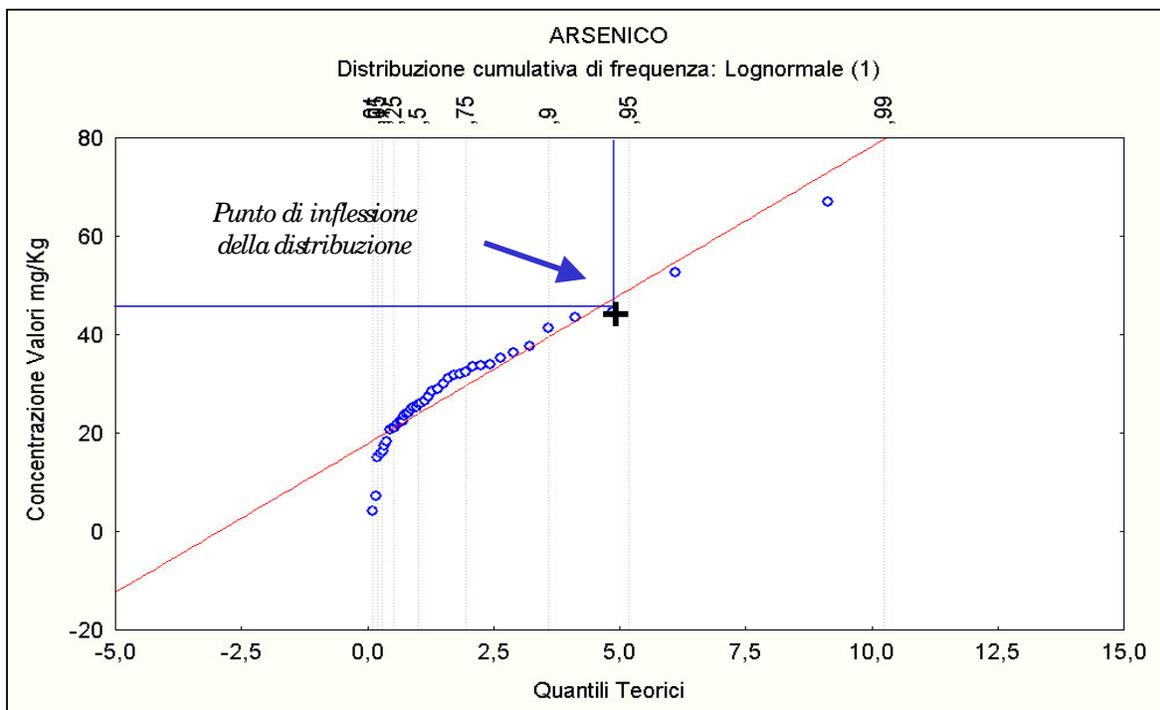


Fig. 7 – Concentrazione relativa al flesso della curva di distribuzione cumulativa di frequenza per As – distribuzione lognormale K-S test Lilliefors Probabilities $p < 0.01$.

Dall'applicazione delle metodologie suddette, come indicato anche nelle figg. 4 e 5 relativamente ad As e Sn, sono stati assunti quali valori di fondo naturale i seguenti percentili:

- 90° percentile per Sn, V, Zn, Be;
- 95° percentile per As.

Si riportano quindi in tabella 4 la proposta dei valori di concentrazione per As, Sn, Be, Zn e V relativi al fondo naturale dell'area:

	As mg/Kg	Sn mg/Kg	Be mg/Kg	Zn mg/Kg	V mg/Kg
PROPOSTA DI SOGLIA MASSIMA DI BACKGROUND	45	6.5	2.1	152	83
Limiti D.M. 471/99 Verde pubblico	20	1	2	150	90
Limiti D.M. 471/99 Comm./Industriale	50	350	10	1500	250

Tab.4 – Proposta di soglia massima di background ottenuta dalla distribuzione cumulativa di frequenza.

Considerazioni finali

La proposta in sostanza evidenzia notevoli difformità rispetto ai limiti del D.M. 471/1999 per As e Sn. Il Be e lo Zn sembrano raggiungere in alcuni casi i suddetti limiti mentre per il V l'analisi del dato sembra dimostrare la validità del limite.

Circa lo Sn si riporta in calce la conclusione di una nota inviata al ministero dell'Ambiente dal gruppo di lavoro ANPA-ARPA-CTN-SSC sulle bonifiche dei siti contaminati «..il sistema agenziale, nell'ambito delle discussioni tecniche del gruppo di lavoro "Metodi", mette in evidenza che il limite applicato dal D.M. 471/99 per lo Sn è esageratamente restrittivo e non permette di effettuare una adeguata valutazione del sito preso in esame. Ribadisce pertanto la necessità di modificare tale dato o di dare delle precisazioni in merito». Si allega inoltre il testo originale della nota.

Circa l'As la letteratura scientifica ^[1,3,12] e le evidenze sperimentali avevano verificato l'esistenza di alcune anomalie. Non è stata ancora elaborata una precisa teoria sull'origine dell'As anche se si ritiene che questo provenga dalle alluvioni del fiume Brenta che hanno interessato l'area nel passato^[3].

Un ulteriore evidenza sembra avvalorare l'ipotesi di una presenza di As dovuta al fondo pedo-geochimico. Infatti gli orizzonti profondi illuviali, per i quali si tende ad escludere l'impatto diretto degli apporti antropici, presentano valori medi più elevati di As degli orizzonti superficiali eluviali. Dato peraltro confermato da analoghi studi condotti nella Laguna di Venezia ^[12]. Dalla Tab. 5 si evince che i principali inquinanti legati a deposizioni atmosferiche sono comunque presenti in concentrazioni maggiori negli orizzonti superficiali (mediamente compresi fra 20 e 60 cm). L'unico elemento di interesse che presenta un comportamento opposto è proprio l'As, che presenta maggiori concentrazioni negli orizzonti profondi (mediamente compresi fra 70 e 110 cm). Questo dato sembra confermare le teorie che vedono l'As provenire in modo preponderante, nelle aree non interessate da apporti antropici puntuali, dal fondo pedo-geochimico.

Parametri	Tutti gli orizzonti	Orizzonti superficiali	Orizzonti profondi
	Val.med. ± dev.std. (mg/Kg)	Val.med. ± dev.std. (mg/Kg)	Val.med. ± dev.std. (mg/Kg)
As	27.5 ± 11.5	25.5 ± 7.5	32.0 ± 12.9
Sn	4.6 ± 2.1	5.1 ± 2.5	4.1 ± 1.2
Hg	0.1 ±	0.15 ± 0.1	0.07 ± 0.03
Pb	41.4 ±	44 ± 18	31 ± 9.4
Zn	111 ± 34	114 ± 33	109 ± 33
Cd	0.3 ±	0.32 ± 0.15	0.26 ± 0.13

Tab. 5: Confronto concentrazioni medie classe *suoli intatti - untouched* ripartite per orizzonti omogenei (orizzonti superficiali 20-60 cm e orizzonti profondi 70-110cm)

Conclusioni

I primi risultati sembrano indicare, nell'area di studio, dei valori di fondo naturale per As, Sn, Be, Zn e V che possono superare i limiti previsti dal D.M. 471/99 nei suoli ad uso verde residenziale e pubblico.

L'utilizzo di un approccio integrato nella definizione del progetto, supportato dall'analisi pedologica e dai trattamenti statistici preliminari, ha consentito di evidenziare in modo efficace le suddette anomalie per l'area indagata. La forte selezione sui dati operata in sede di definizione del progetto e nella prima analisi statistica ha consentito di ottenere una base dati altamente significativa per gli scopi dello studio.

In sede di Segreteria Tecnica dell'Accordo di Programma per la Chimica di Porto Marghera verranno valutati i risultati di questo studio e la relativa proposta di innalzamento delle concentrazioni limite accettabili ai sensi del D.M. 471/1999.

L'analisi statistica, integrata con l'analisi pedologica, ha quindi consentito di proporre un innalzamento della soglia massima di background per le anomalie evidenziate, riferendosi al 90° percentile per Sn, Be, Zn e V e al 95° percentile per As.

Ringraziamenti

Un ringraziamento particolare alla dott.sa Francesca Ragazzi e alla dott.sa Silvia Trivellato per la raccolta ed elaborazione dei dati.

Bibliografia

- [1] Della Sala S., Scazzola R., Giandon P., Wenning R. J., Dodge D. G., Luksemburg W. J., Weagraff S. A. Assessment of PCDD/Fs, PCBs and Heavy Metals in soil: a measure of the impact of the industrial zone of Porto Marghera on inland coastal areas of Italy. *Organohalogen Compounds*, 43: 137-141. 1999.
- [2] Di Domenico A. *et al.* Selected carcinogenic organic microcontaminants and heavy metals in the Venice Lagoon, I - II. *Organohalogen Compounds*, 34: 55-66. 1997.
- [3] Giandon P., Fantinato L., Vinci I. Heavy metal concentration in soils of the Basin Draining in the Venice Lagoon. *Bollettino Società Italiana della Scienza del Suolo*, 49 (1-2): 359-366. 2000.
- [4] ISO. Soil Quality - Guidance on the determination of background values. ISO 19258. 2002
- [5] Beretta G.P. Gestione dei dati analitici in fase di caratterizzazione, bonifica e certificazione dei siti contaminati. Atti della giornata di studio Bonifica di siti contaminati. Quaderni Direzione Centrale Ambiente Provincia di Milano. 38-77. 2001.
- [6] US Environmental Protection Agency. Preparation of soil sampling protocols: Soil Sampling and strategies. EPA/600/R-92/128. 1992.
- [7] Gardin L. *et al.* Manuale per il rilevamento del suolo. ISSDS, Firenze. 1998.
- [8] Segreteria tecnica Accordo di Programma per la Chimica di Porto Marghera. Protocollo operativo per la caratterizzazione dei siti ai sensi del D.M. 471/1999 e dell'Accordo di Programma per la Chimica di Porto Marghera. 11 giugno 2001.
- [9] Alloway B.J. Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow. 1995.
- [10] Baize D. Teneurs totales en elements traces metaliques dans les sols (France). Institute nationale de la Recherche Agronomique. Paris. 1997.
- [11] Basile, D'ambrosio, de Vivo, Kipar, Musumeci, Milano e Rolle, 2001. Risultati delle attività di monitoraggio per il risanamento dell'area di Bagnoli. Siti Contaminati, 2001. Pagg. 14-22. Vol.1
- [12] Degetto S., Cantaluppi C., Cianchi A. e Valdarnini F., 2002. L'Arsenico nella Laguna di Venezia. Atti dell'Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti Tomo CLIX (2000-2001)