

Premessa al documento

Il seguente documento deve intendersi quale addendum al progetto presentato il 5 agosto 2002 presso la Segreteria Tecnica dell'Accordo di Programma per la chimica di Porto Marghera. Durante l'esposizione sono emerse necessità di ulteriori chiarimenti nonché la richiesta di apportare alcune modifiche al documento stesso. Di seguito vengono presentati i risultati delle ulteriori elaborazioni ed analisi eseguite.

ARPAV – Comune di Venezia – Provincia di Venezia

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

RELAZIONE

20 settembre 2002

Il progetto è stato realizzato in collaborazione fra:

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

ADDENDUM
20 settembre 2002

TEST DI CESSIONE

Nella discussione è emersa la necessità di verificare in modo più approfondito la potenzialità di rilascio da parte dei suoli campionati di eluati aventi concentrazioni superiori ai limiti previsti dal D.M. 471/1999. A tale scopo sono stati predisposti alcuni test di cessione al fine di verificare l'effettiva eluibilità per il parametro As nei suoli campionati.

Sono stati così selezionati 10 campioni di suolo (categoria *untouched-intatti*) compresi fra 8.9 – 67 mg/Kg s.s. di As (si veda documento originale). A scopo conoscitivo è stato selezionato un ulteriore campione (escluso nel precedente lavoro in quanto proveniente da un suolo classificato come *rimaneggiato*) caratterizzato da una elevata concentrazione di As (103.4 mg/Kg s.s.). Quindi i campioni sottoposti ai test di cessione sono stati in totale 11 (vedi Fig.1).

In funzione dell'immediata disponibilità di ulteriori aliquote dei campioni analizzati in precedenza, si è deciso di effettuare i test di cessione direttamente su queste ultime. Il pretrattamento di queste aliquote ha previsto l'essiccazione a temperatura ambiente e, quindi, il vaglio con eliminazione delle particelle e degli aggregati con dimensioni superiori ai 2 mm. La frazione passante è stata ulteriormente macinata con mulino a mortaio in agata.

La scelta di operare i test di cessione su questi campioni pretrattati è estremamente conservativa: infatti la macinazione del terreno a frazioni inferiori ai 2 mm aumenta in modo esponenziale la superficie di contatto totale fra liquido e solido. Tali campioni presentano quindi un potenziale di eluizione sicuramente maggiore rispetto agli orizzonti indisturbati presenti nei siti campionati.

I test di cessione eseguiti, come da accordi presi nell'ambito della discussione in Segreteria tecnica, sono stati:

- il Test di cessione in Acqua satura di CO₂ con soluzione eluente costituita da acqua saturata di CO₂ con un pH iniziale di 4,5;
- il Test di cessione in Acqua distillata eseguito utilizzando come soluzione eluente acqua distillata.

In entrambi i casi i test sono stati effettuati rispettando i seguenti parametri iniziali:

- Rapporto di eluizione 1:20 (cioè 50 g di campione su 1000 g di acqua);
- Tempo di contatto 24 ore con moderata agitazione continua;
- Analisi sulla soluzione filtrata (0,45 µ).

Risultati dei test di eluizione

I campioni prescelti di suolo rappresentano le varie classi di concentrazione comprese fra 8.9 mg/Kg e 67.0 mg/kg nei campioni identificati come suoli *untouched-intatti*. A scopo conoscitivo è stato aggiunto un campione caratterizzato da una elevata concentrazione di As appartenente alla categoria Suoli *rimaneggiati* e quindi escluso dalle considerazioni statistiche.

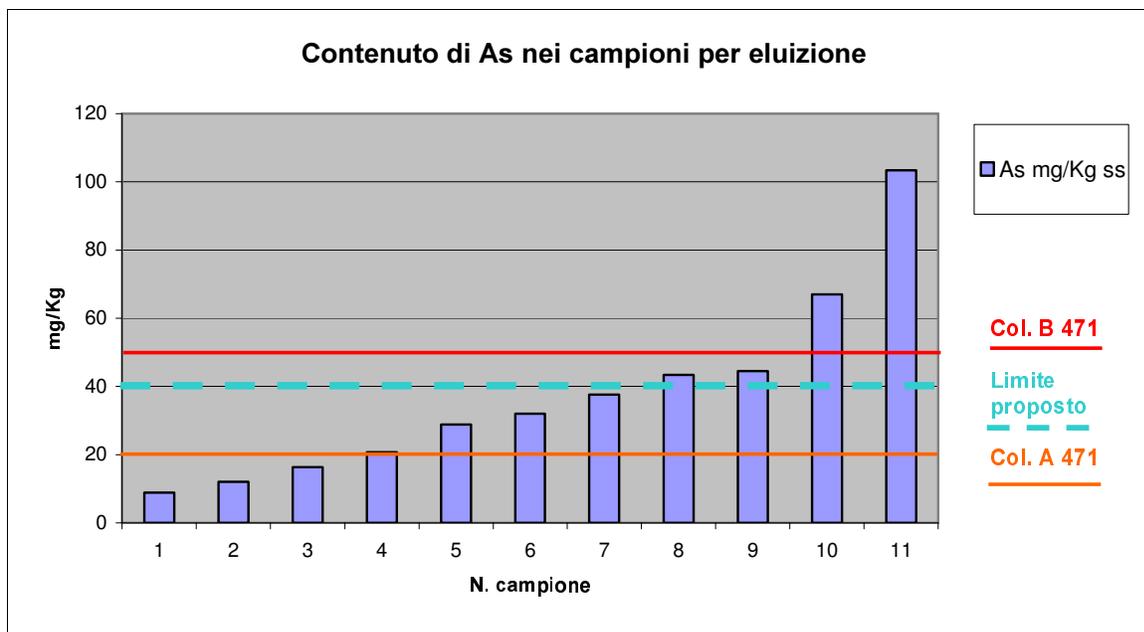


Fig. 1 – Contenuto di As nei campioni da sottoporre ai test di cessione

Dall'analisi dei dati (vedi Tab. 1 e Fig. 2 e 3) è evidente che per entrambi i test di eluizione eseguiti le matrici suolo analizzate non superano i limiti previsti dal D.M. 471/1999 per le acque sotterranee. L'unico dato anomalo è relativo al campione n.11 che a fronte di un valore di 103.4 mg/Kg s.s. presenta un valore di eluato (ottenuto solo nel test con Acqua distillata) pari a 30 µg/l.

Vale la pena di ricordare che questo campione non è stato considerato nella determinazione del livello di fondo in quanto proveniente da un suolo rimaneggiato. In ogni caso si tratta di un valore abbondantemente superiore al limite proposto di 40-45 mg/Kg.

Il valore medio dei test di cessione per i 10 campioni di suolo relativi a siti *untouched-intatti* è rispettivamente di:

- $3.9 \pm 1.5 \mu\text{g/l}$ - Test cessione in acqua distillata
- $2.5 \pm 1.4 \mu\text{g/l}$ - Test di cessione in acqua satura di CO_2

In entrambi i casi abbondantemente inferiore al rispettivo limite previsto dal D.M. 471/1999 per le acque sotterranee ($10 \mu\text{g/l}$). Si può quindi affermare che l'eluibilità di questi suoli, per quanto riguarda l'As è limitata ed, in ogni caso, inferiore ai limiti previsti dal D.M. 471/1999.

TEST DI CESSIONE FONDO NATURALE											
As											
Campione	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Contenuto di As (mg/Kg s.s.)	8.9	12	16.3	20.7	28.9	32	37.6	43.4	44.6	67	103.4
Test di cessione in H_2O distillata (As in $\mu\text{g/l}$)	8	4	3	3	4	3	3	4	3	4	30
Test di cessione in H_2O satura di CO_2 (As in $\mu\text{g/l}$)	2	4	<1	<1	3	4	<1	<1	1	1	4

Tab. 1 : Risultati dei test di cessione per Arsenico

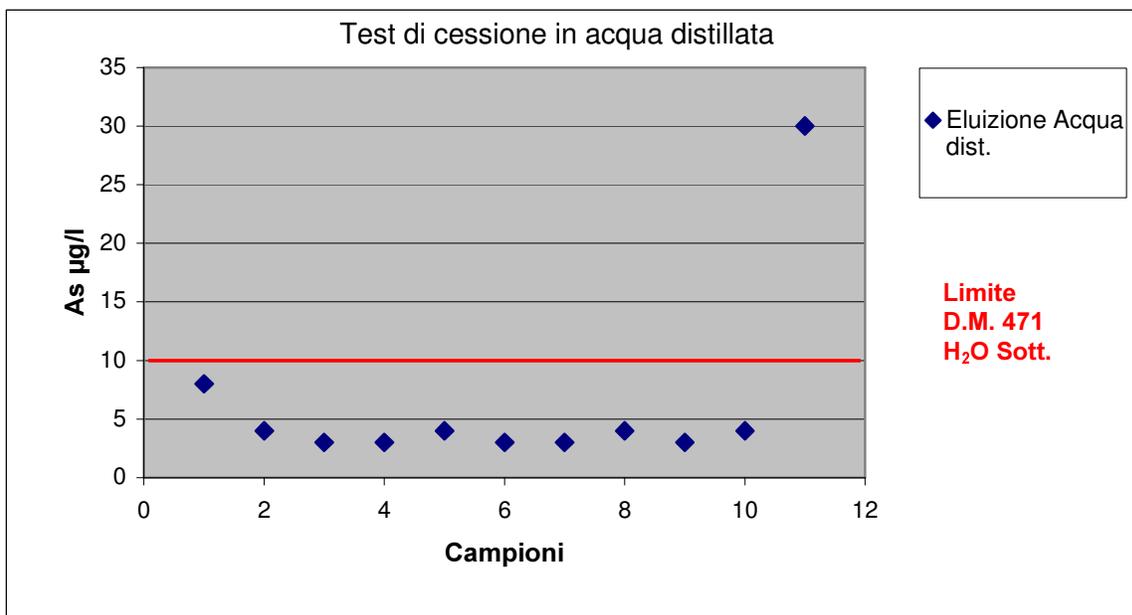


Fig. 2 – Contenuto di As nei test di cessione in acqua distillata

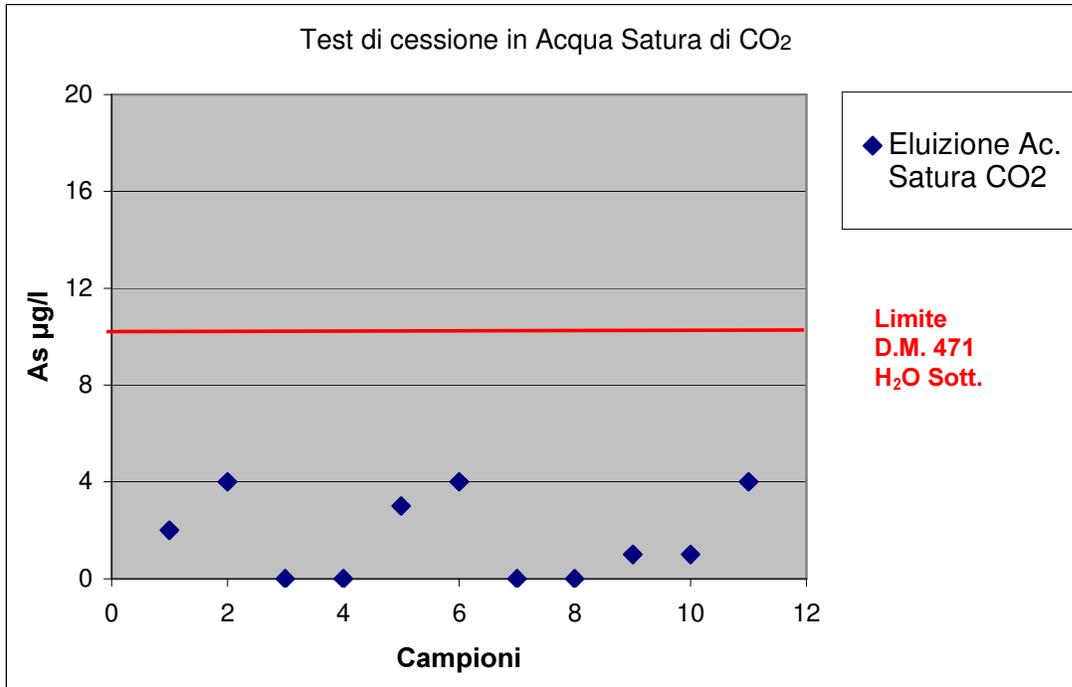


Fig. 3 – Contenuto di As nei test di cessione in acqua satura di CO₂

DETERMINAZIONE DEL LIVELLO DI FONDO

Nuova proposta per As

Nell'ambito della Segreteria Tecnica del 5 agosto 2002 sono state fornite indicazioni affinché le valutazioni effettuate rispetto alla individuazione del livello di fondo naturale circa l'As fossero improntate ad un approccio ancora più cautelativo.

Quindi raccogliendo tali indicazioni l'approccio seguito nel grafico della distribuzione cumulativa di frequenza (quantili su concentrazione)² per l'As è stato rivisto. Il nuovo studio relativo al punto di inflessione della curva della *distribuzione cumulativa di frequenza* determina per l'As la nuova proposta di soglia massima di background (Figg. 4 e 5).

Ne consegue che il nuovo valore proposto per il fondo naturale del parametro As è pari al 90° percentile relativo alla popolazione selezionata. Tale indicazione si traduce in un valore pari a 40 mg/Kg s.s.

Proposta complessiva dei nuovi valori di fondo

Alla luce della nuova elaborazione suddetta sono riportati in tabella 2 la nuova 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	40	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.2 – Proposta di soglia massima di background ottenuta dalla distribuzione cumulativa di frequenza.

Conclusioni

In base alle considerazioni emerse nel *Progetto Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano* (presentato il 5 agosto 2002 presso la Segreteria Tecnica dell'Accordo di Programma per la chimica di Porto Marghera) e alle conclusioni espresse in questo documento vengono proposte le seguenti conclusioni:

Vanadio viene dimostrata la validità dei limiti previsti dal D.M. 471/1999 in quanto il valore proposto risulta comunque ampiamente compreso nei limiti del decreto (83 mg/Kg rispetto a 90 mg/Kg);

Zinco e Berillio l'approccio seguito evidenzia la concreta possibilità che vi possano essere lievi superamenti del limite proposto per i suoli a verde pubblico e residenziale (2.1 mg/Kg rispetto a 2 mg/Kg per Be e 152 mg/Kg rispetto a 150 mg/Kg per Zn).

Stagno e Arsenico il progetto ha dimostrato la necessità di innalzare a livelli più alti i limiti previsti dal D.M. 471/1999. Si sottolinea che i valori proposti sono comunque inferiori ai limiti previsti per i suoli commerciali e industriali e che per l'As è stato verificato anche lo scarso potenziale di eluibilità.

² «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.»

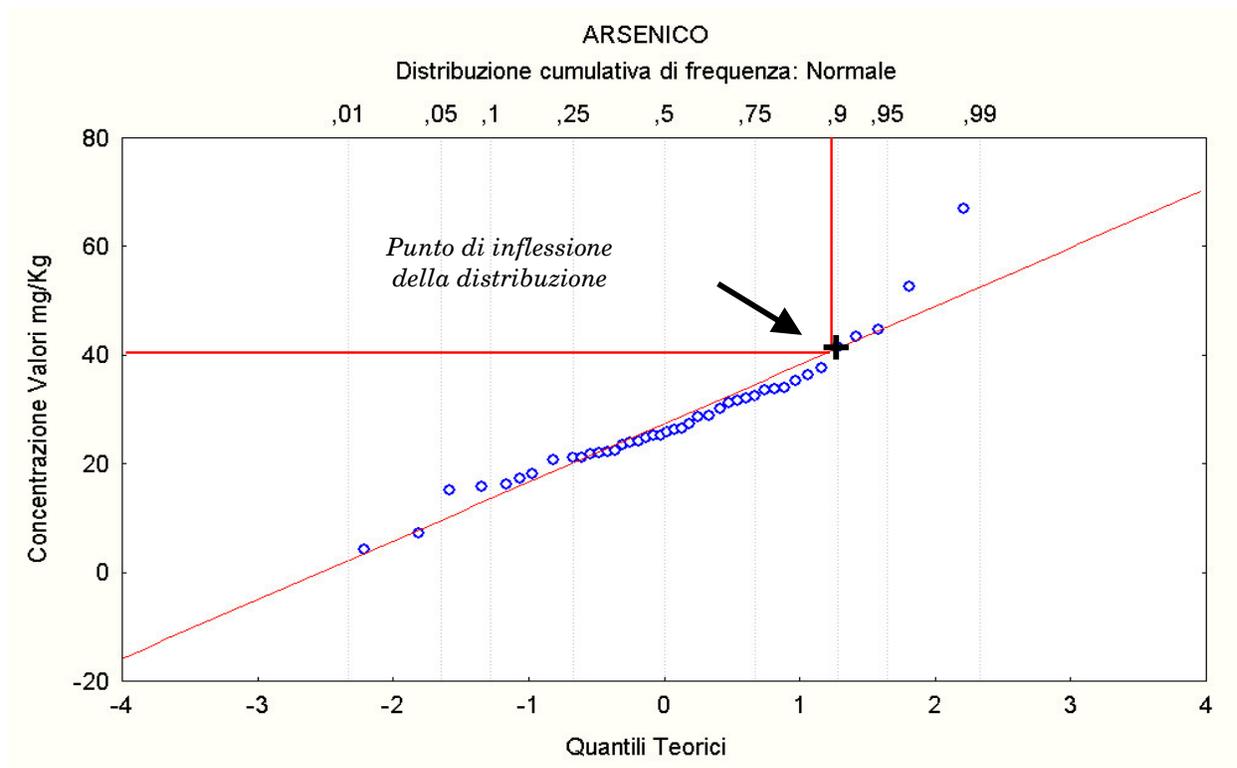


Fig. 4. Concentrazione relativa al flesso della curva di distribuzione cumulativa di frequenza per As – distribuzione normale K-S test Lilliefors Probabilities $p>0.2$

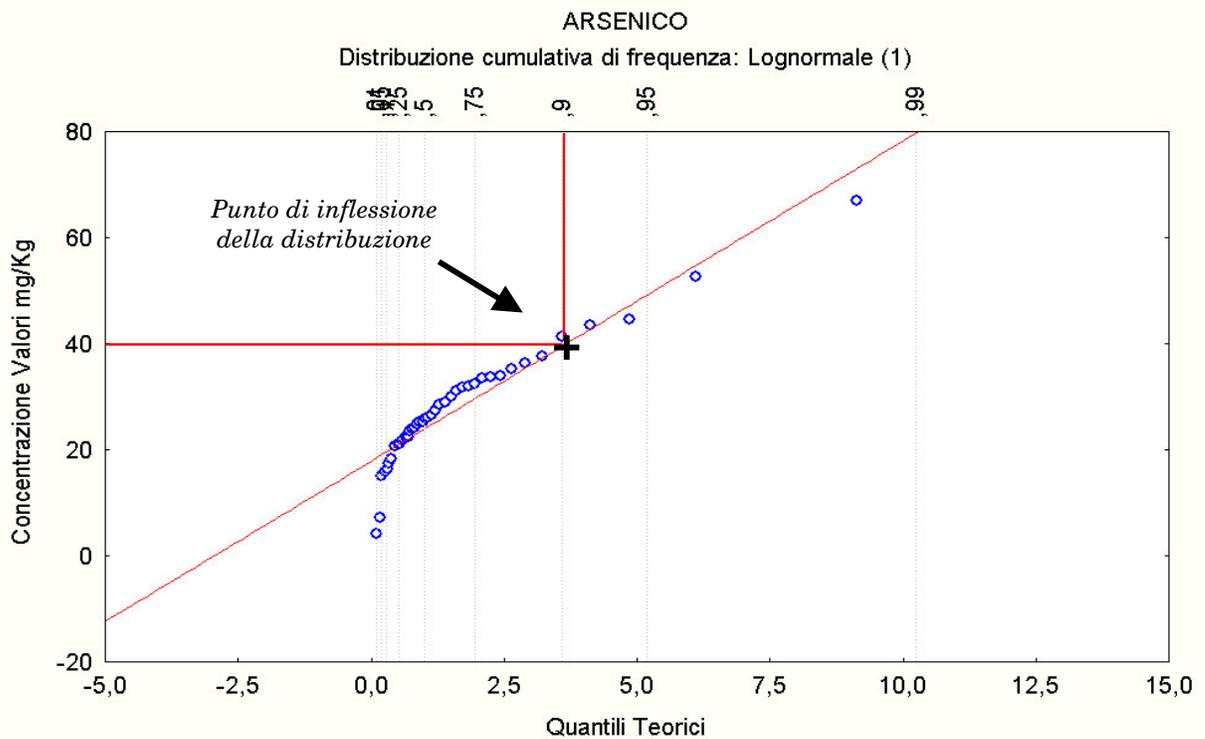


Fig. 5 – Concentrazione relativa al flesso della curva di distribuzione cumulativa di frequenza per As – distribuzione lognormale K-S test Lilliefors Probabilities $p<0.01$.