Dipartimento Provinciale di Treviso
Servizio Suoli

COMUNE DI PEDEROBBA
MONITORAGGIO DEI SUOLI

Individuazione e valutazione delle concentrazioni
di alcune sostanze organiche ed inorganiche nel suolo

8 giugno 2011

INDICE

1. **INTRODUZIONE**
   Premessa
   Riferimento normativo
2. **INQUADRAMENTO MORFOLOGICO E PEDOLOGICO DELL'AREA**
3. **METODOLOGIA**
   Localizzazione dei siti
4. **RISULTATI**
5. **ALLEGATI: Rapporti di Prova**

Gruppo di lavoro

Coordinamento tecnico	Paolo Giandon (ARPAV - Servizio Suoli)
Rilevamento ed elaborazione dati:	Andrea Dalla Rosa, Adriano Garlato, Luca Rigato (ARPAV - Servizio Suoli)
Analisi di laboratorio:	Servizio Laboratori ARPAV di Treviso Consorzio INCA di Marghera

1. INTRODUZIONE

Premessa

Il progetto di monitoraggio ambientale dell'attività produttiva del comparto cemento realizzato in comune di Pederobba prevede anche un'attività di prelievo ed analisi di campioni di suolo al fine di determinare la concentrazione di alcune sostanze organiche ed inorganiche nella porzione del territorio comunale compresa tra gli abitati di Pederobba e Onigo.

Il terreno è un ricettore dotato di effetto memoria nei confronti delle sostanze chimiche depositatesi nel tempo. Le sostanze organiche, in particolare quelle caratterizzate da maggiore lipofilia, si legano al carbonio organico del suolo e una volta adsorbite rimangono relativamente immobili; la limitata rimozione e il periodo di emivita relativamente lungo di alcune di esse fa si che gli input ricevuti nel passato si accumulino nel tempo. Lo stesso dicasi per i metalli per i quali il suolo può essere considerato una matrice accumulatrice in quanto questi elementi si legano in particolare alla sostanza organica e all'argilla e presentano una bassa mobilità soprattutto in condizioni di pH basico, tipico degli ambienti indagati, che determinano una solubilità tendenzialmente nulla.

Questa caratteristica permette, attraverso il confronto tra i valori dei campioni superficiali con quelli profondi, di differenziare, in particolar modo per i metalli, il contributo dovuto al contenuto "naturale" o pedo-geochimico, cioè caratteristico dei minerali da cui il suolo si è originato e che lo compongono, dal contenuto "usuale" costituito dalla sommatoria della concentrazione naturale con quella dovuta agli apporti dall'esterno per effetto delle attività antropiche. Essi sono dovuti a fenomeni di deposizione del particolato atmosferico ma anche all'utilizzo in agricoltura di prodotti antiparassitari o di fertilizzanti.

Il numero totale di campioni raccolti ed analizzati nel corso dell'indagine è pari a 43 di cui 26 superficiali (comprese 2 ripetizioni) e 17 profondi. Per tutti i campioni sono state eseguite le determinazioni analitiche relative ai parametri standard e ai parametri inorganici. Per 22 dei 43 campioni totali un'aliquota è stata destinata alla determinazione di alcuni inquinanti organici (17 relativi a campioni superficiali – compresa 1 ripetizione – e 5 relativi a campioni profondi).

Riferimento Normativo

Al fine di garantire un controllo delle caratteristiche ambientali del suolo i valori riscontrati sono stati confrontati con quelli riportati in Tabella 1 Allegato 5 alla Parte IV del Titolo V del D.Lgs. 152/06 (e s.m.i.) che costituiscono le concentrazioni soglia di contaminazione (CSC) nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare; in particolare sono stati considerati i valori di colonna A che si riferiscono a siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (quelli di colonna B si riferiscono invece a siti ad uso commerciale e industriale). Per le aree agricole, anche se non specificato dalla norma, applicando il principio di precauzione si fa generalmente riferimento alla colonna A.

2. INQUADRAMENTO MORFOLOGICO E PEDOLOGICO DELL'AREA

Le informazioni del presente paragrafo sono tratte dalla pubblicazione ARPAV "Carta dei suoli della provincia di Treviso" (2008) al quale si rimanda per eventuali approfondimenti.

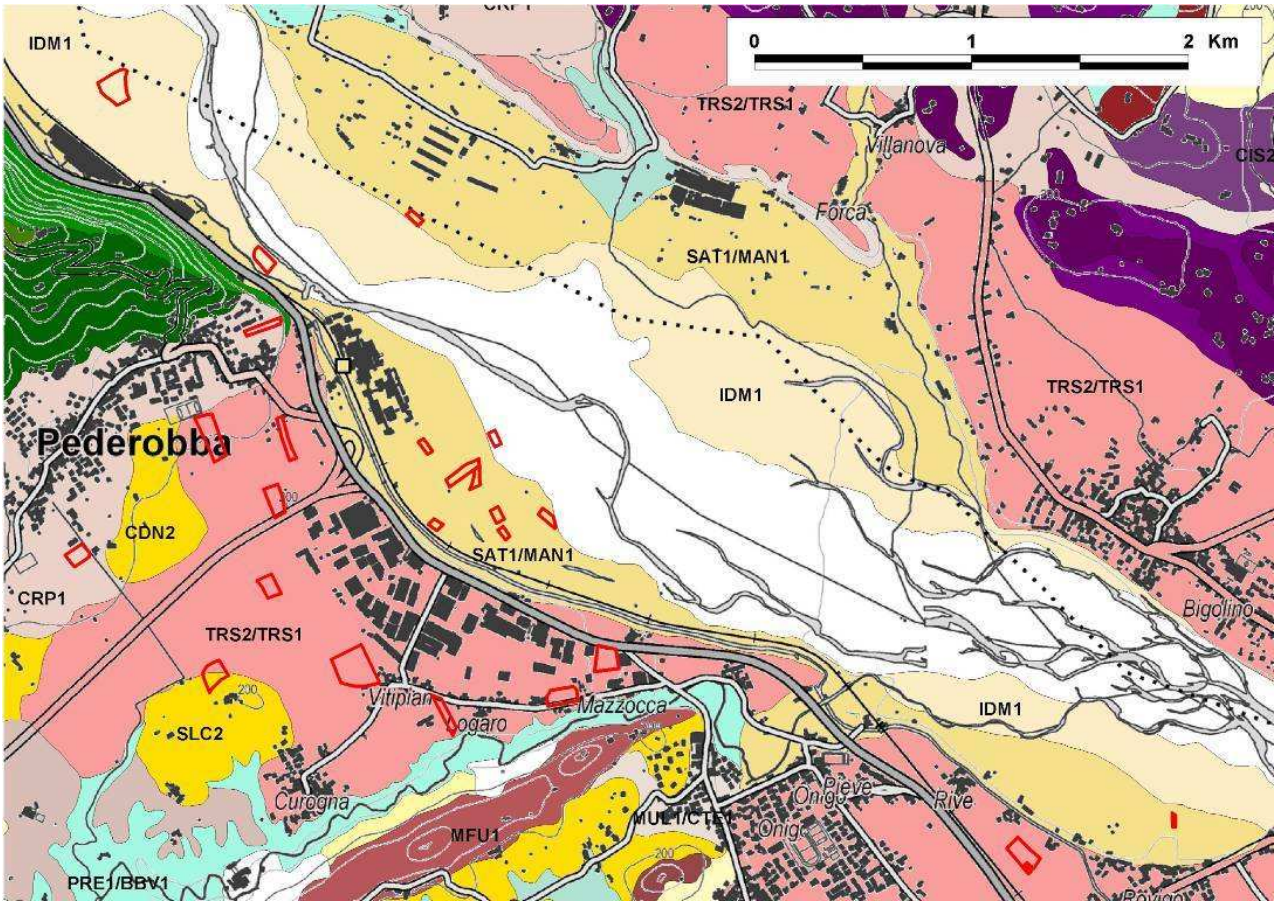


Fig. 1 Carta dei suoli nei pressi degli abitati di Pederobba e Onigo; in rosso sono evidenziati i siti campionati.

Il territorio indagato è costituito prevalentemente da suoli di alta pianura per i quali il materiale parentale è composto da depositi alluvionali del Piave di età diverse.
I suoli di deposizione più recente sono separati da quelli più antichi da una scarpata di circa 30 metri che corre quasi in corrispondenza del Canale Brentella; il terrazzo più elevato è costituito dai depositi fluvioglaciali pleistocenici mentre il terrazzo inferiore, prossimo al corso attuale del Piave, è interessato da deposizioni recenti (oloceniche). Nella prima area (Unità Cartografiche TRS2/TRS1) i suoli sono molto antichi e presentano quindi forte differenziazione del profilo con orizzonti di accumulo di argilla illuviale ed evidente rubefazione. I suoli formatisi da materiale di partenza con un minor contenuto di ghiaia (canale) sono profondi, con scheletro, e conservano l'orizzonte di illuviazione dell'argilla (*Cutanic Luvisols [Skeletic]*); dove invece la ghiaia è più superficiale (barre fluviali) i suoli sono meno profondi, ricchi in ghiaia, e l'orizzonte ad accumulo di argilla è stato spesso incorporato nell'orizzonte superficiale con le lavorazioni (*Aric Regosols [Skeletic]*). L'area più vicina all'alveo del Piave (UC: SAT1/MAN1 e IDM1) risulta ancora in parte interessata dall'azione erosivo-deposizionale del fiume; i suoli più diffusi sono poco profondi, a tessitura media e grossolana, con scheletro abbondante, estremamente calcarei e a drenaggio moderatamente rapido.
Entrambe le superfici sono in parte rimaneggiate o ricoperte dalle deposizioni più recenti (Olocene) dei corsi d'acqua prealpini (es.: torrente Curogna) o dagli apporti colluviali depostisi alla base dei rilievi prealpini e collinari. I suoli di queste aree (UC: CRP1,

MUL1/CTE1, PRE1/BBV1, ecc.) presentano una notevole variabilità pedologica a causa sia dell'età delle superfici sia delle differenze granulometriche delle deposizioni (da ghiaioso-sabbiose ad argillose), legate all'energia di trasporto.

3. METODOLOGIA

Localizzazione dei siti

La particolare e complessa situazione morfologica ed anemologica dell'area, nonché le informazioni a quel tempo disponibili, non hanno consentito di utilizzare modelli di previsione della diffusione degli inquinanti sulla quale basare la distribuzione dei punti di prelievo. Lo studio inoltre, per le risorse limitate disponibili, è da considerarsi necessariamente come primo momento conoscitivo. Per tali motivi la localizzazione dei siti almeno inizialmente ha cercato di coprire in modo uniforme il territorio nell'intorno delle attività produttive presenti secondo un reticolo quanto più regolare possibile tenuto conto della presenza all'interno dell'area indagata di una zona industriale, di aree urbanizzate e di strade ad elevata intensità di traffico veicolare. Ai punti così determinati sono stati aggiunti un campione spostato verso nord (sito 1) e un secondo verso ovest (sito 13), in aree tendenzialmente meno soggette ad essere interessate dall'apporto di sostanze da fonti industriali.
Un criterio ulteriore è stato quello di limitare quanto più la variabilità pedologica per circoscrivere, almeno per i metalli, l'effetto dovuto al contenuto naturale.
Seguendo i criteri sopra citati sono stati campionati nei giorni 8 e 9 aprile 2008 i primi 14 siti.
Per cercare di differenziare il contributo dovuto al contenuto naturale o pedo-geochimico, dal contenuto "usuale" sono stati raccolti campioni a diverse profondità in funzione degli orizzonti pedologici individuati in campagna. In particolare, seguendo la metodologia prevista dalla norma ISO 19258/2005, in ciascun sito è stato raccolto un campione superficiale (all'interno dell'orizzonte lavorato, profondo in genere 40 cm, o, nel caso di terreno non lavorato, al di sotto del cotico erboso, tra i 5 e i 20 cm), rappresentativo del contenuto usuale, ed uno profondo (a circa 60 cm e comunque al di sotto dell'orizzonte lavorato) indicativo del contenuto naturale. Vista la componente prevalentemente ghiaiosa dei terreni dell'area indagata, l'utilizzo della trivella manuale ha consentito la raccolta del campione profondo solo in un limitato numero di siti.
Per tutti i siti sono stati raccolti un campione superficiale e, dove possibile, un campione profondo per la determinazione dei parametri inorganici. In 5 di questi siti (1, 4, 8, 11, 13) un'aliquota dei campioni superficiali è stata utilizzata per la determinazione delle sostanze organiche.
A seguito del riscontro nel sito 11 di valori superiori al limite tabellare per il parametro diossine e furani (PCDD/F), in data 29 luglio 2008 è stato effettuato un secondo campionamento per verificare il dato rilevato: il campionamento ha riguardato nuovamente il sito 11 e l'adiacente sito 15. In questa fase è stato inoltre campionato un terzo sito (sito 16) spostato in direzione sud-est. In tutti e tre i siti sono stati raccolti campioni superficiali e profondi (totale di 6 campioni): tutti i campioni sono stati destinati alla determinazione dei parametri inorganici e standard dei suoli mentre un'aliquota dei 3 campioni superficiali e dei campioni profondi dei siti 11 e 15 è stata utilizzata per la determinazione delle sostanze organiche.
Un'ultima campagna di monitoraggio è stata condotta in data 16-17 ottobre 2008 in ulteriori 8 siti, localizzati in prevalenza nell'intorno dei siti 11 e 15 (siti 17, 21, 22, 23) al fine di verificare la presenza di valori analoghi a quelli rilevati nel sito 11 e successivamente confermati nell'adiacente sito 15, e in corrispondenza di siti a distanze analoghe dal camino del cementificio, ma in direzioni diverse rispetto alla posizione dei siti 11 e 15 (siti

20 e 24). È stato inoltre ricampionato il sito 14 anche per la determinazione delle sostanze organiche. Infine, sempre in questa fase, sono stati campionati due siti (il 18 e il 19) in cui si ipotizzava che nel passato potessero esser state effettuate operazioni di deposito e combustione a terra di rifiuti solidi urbani.
I campioni hanno riguardato lo strato superficiale di suolo e, solo nei casi in cui è stato tecnicamente possibile, si è provveduto a raccogliere anche un campione profondo (siti 21, 22, 23). Per tutti i campioni raccolti sono stati determinati i parametri inorganici, diossine (PCDD/F) e IPA.

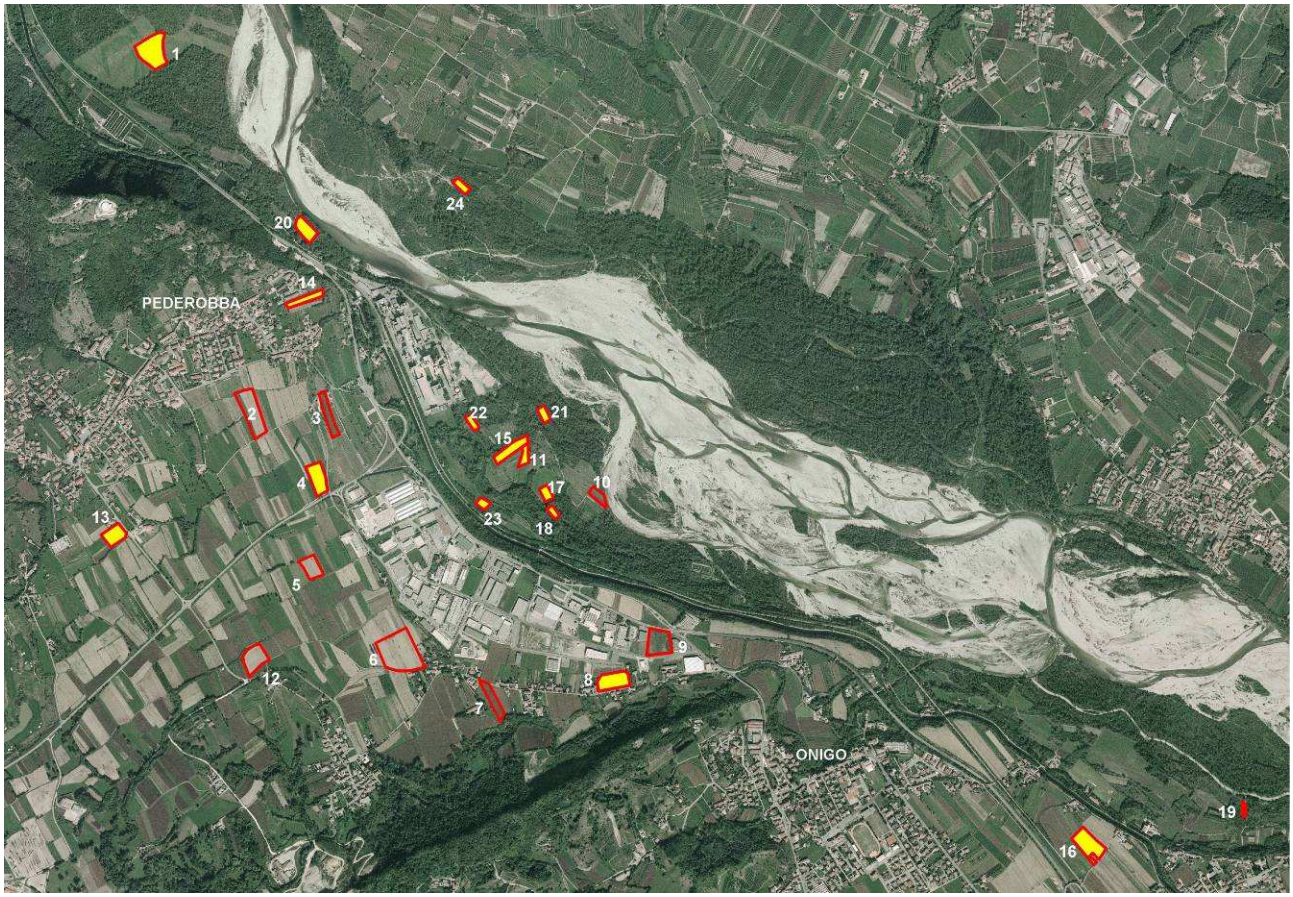


Fig. 2: Localizzazione dei siti campionati. In giallo sono evidenziati i siti nei quali sono stati raccolti campioni per la determinazione dei parametri organici.

Nel complesso sono stati campionati 24 siti. Per tutti sono stati raccolti campioni per la determinazione dei parametri inorganici (24 campioni superficiali – 26 con le 2 ripetizioni - e 17 campioni profondi) mentre i campioni destinati alla determinazione dei parametri organici (16 campioni superficiali – più una ripetizione - e 5 campioni profondi) sono stati raccolti solo in 16 siti (evidenziati in giallo nella localizzazione riportata in fig. 2).

Metodologia di campionamento

Sono stati individuate e delimitate aree di campionamento con una superficie compresa tra 0,1 e 2,6 ha il più possibile omogenee per ordinamento colturale e per caratteristiche pedologiche. All'interno di ciascun sito si è proceduto ad un campionamento sistematico secondo le seguenti fasi (norma ISO/FDIS 10381-5/2005):
- suddivisione del lotto in celle;
- raccolta dei campioni elementari, uno per cella, per mezzo di trivella manuale; all'interno di ciascuna cella (figura 3) è stato raccolto un campione superficiale (all'interno

dell'orizzonte lavorato, spesso in genere 40 cm, o, nel caso di terreno non lavorato, al di sotto del cotico erboso, tra i 5 e i 20 cm) e, quando possibile, uno profondo (a circa 60 cm e comunque al di sotto dell'orizzonte lavorato);

- miscelazione dei campioni elementari prelevati per singola profondità, quartatura e formazione del campione finale.

La modalità di raccolta dei campioni è stata concordata in precedenza con i laboratori che avrebbero effettuato le determinazioni analitiche. Nello specifico sono stati raccolti in sacchetti di plastica le aliquote destinate alla determinazione dei parametri fisico-chimici standard e di quelli inorganici mentre in vasi di vetro quelli destinati alla determinazione dei parametri organici.
I campioni, conservati a temperatura ambiente sono stati successivamente consegnati ai laboratori di competenza.

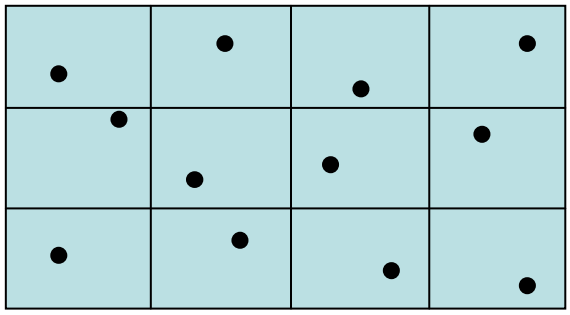


Figura 3 - Schema rappresentativo del campionamento sistematico all'interno di ciascun sito.

Metodiche analitiche

Parametri determinati:

- parametri chimico-fisici standard sui terreni: tessitura, pH, carbonio organico, capacità di scambio cationico (CSC), calcare totale;
- parametri inorganici: As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Zn, Tl, V, F^-, CrVI;
- parametri organici: PCDD/F, PCB, IPA e HCB.

Parametri standard e parametri inorganici

I campioni di suolo sono stati essiccati a temperatura ambiente e quindi vagliati con setaccio a maglia di 2 mm per permettere di separare la cosiddetta "terra fine" da aggregati o particelle di diametro superiore. Per la determinazione del contenuto in metalli, al fine di evitare possibili contaminazioni del campione, la frazione passante è stata successivamente macinata con mulino a mortaio in agata e le analisi sono state eseguite sulla frazione di diametro inferiore a 0,2 mm; i risultati sono stati riferiti all'intero campione.
La preparazione del campione è stata eseguita secondo le metodologie previste dal Decreto ministeriale 13 settembre 1999 "Approvazione dei metodi ufficiali di analisi chimica del suolo" pubblicati sul Supplemento Ordinario alla Gazzetta Ufficiale n. 248 del 21 ottobre 1999, così come modificati dal DM 25/03/02.

In particolare sono stati determinati:

- Tessitura (le argille presenti nei suoli possono determinare fenomeni di adsorbimento dei metalli);
- pH (le variazioni di pH influenzano la solubilità dei metalli);
- sostanza organica (la sostanza organica svolge un'azione di adsorbimento nei confronti dei metalli e dei composti organici);
- CSC (i metalli vengono adsorbiti come cationi sulle superfici di scambio);
- Calcare totale (può immobilizzare l'arsenico in forme insolubili).

I metodi analitici e i riferimenti normativi utilizzati sono riportati nella tabella 1.

Tab. 1: Determinazioni, metodologie e riferimenti normativi per i parametri chimico-fisici del suolo.

DETERMINAZIONE	METODO	RIFERIMENTO
pH in acqua	metodo potenziometrico con rapporto suolo-acqua 1:2,5	DM 13.9.99 Met. III.1
Granulometria	per sedimentazione previa distruzione della sostanza organica con perossido di idrogeno e dispersione in sodio esametafosfato; frazionamento in sabbia (da 2 a 0,05 mm), limo (da 0,05 a 0,002 mm) e argilla (<0,002 mm). Sui campioni con sabbia>15% e <50% è stato eseguito un ulteriore frazionamento delle sabbie (per setacciatura) per la determinazione della sabbia molto fine (0,05-0,1 mm)	DM 13.9.99 Met. II.5
Carbonio organico	metodo di Walkley-Black: ossidazione con potassio dicromato e analisi in automatico con spettrofotometro UV/VIS	UNICHIM M.U. 775/88
Calcare totale	metodo gasvolumetrico	DM 13.9.99 Met. V.1
Capacità di Scambio Cationico	estrazione con bario cloruro + TEA a pH 8,2, trattamento con solfato di magnesio e titolazione con EDTA	DM 13.9.99 Met. XIII.2
Metalli pesanti (As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, V, Zn)	Solubilizzazione in soluzione nitrico-cloridrica a caldo e determinazione tramite spettrometria con ICP ottico	DM 13.9.99 Met XI.1
Hg		EPA 7473
CrVI		Quad. IRSA nr 64 Luglio 84 n.16
F^-		Quad. IRSA nr 64 Gennaio 85
Tl		APAT IRSA CNR (2003)

Le analisi dei terreni sono state eseguite presso il laboratorio del Dipartimento Regionale Laboratori ARPAV di Treviso, sede di Castelfranco Veneto e Treviso, accreditato SINAL al n°0838F.

Parametri organici

I metodi analitici e i riferimenti normativi utilizzati sono riportati nella seguente tabella.

Tab. 2: Determinazioni, metodologie e riferimenti normativi per i parametri organici nel suolo.

DETERMINAZIONE	METODO	RIFERIMENTO
Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA)	tramite HRGC/HRMS in diluizione isotopica con 5 policiclici deuterati come standard interni	POP 002 rev 4 2006
Esaclorobenzene (HCB)	tramite HRGC/HRMS in diluizione Isotopica con standard interni marcati sul carbonio 13C6	POP 003 rev 4 2005
Policlorobifenili totali (PCB)	tramite HRGC/HRMS in diluizione Isotopica	EPA 1668A 1999
Policlorodibenzo diossine e Policlorodibenzo furani (PCDD e PCDF)	tramite diluizione isotopica e spettrometria di massa ad alta risoluzione HRGC/HRMS in diluizione Isotopica con standard interni marcati sul carbonio 13C12	EPA 1613B 1994
Residuo secco a 105℃		CNR IRSA Met 2 Q 64 Vol 2 1984

Nel caso in cui i congeneri risultassero in quantità inferiore al limite di rilevabilità la concentrazione è stata considerata pari a 0.

Le concentrazioni sono calcolate come previsto dal D.Lgs. 152/06 che prevede che i campioni da portare in laboratorio debbano essere privi della frazione maggiore di 2 cm (da scartare in campo) e le determinazioni analitiche debbano essere condotte sull'aliquota di granulometria inferiore ai 2 mm (terra fine). La concentrazione del campione viene determinata riferendosi alla totalità dei materiali secchi, comprensiva anche dello scheletro (fino ad un diametro di 2 cm).

Le analisi dei terreni relative ai composti organici sono state eseguite presso il Laboratorio Microinquinanti Organici del Consorzio Interuniversitario Nazionale la Chimica per l'Ambiente (Co.I.N.C.A.) di Marghera (VE) accreditato SINAL al n°0298.

Elaborazione statistica

Sull'insieme di dati raccolti, sono state eseguite delle elaborazioni di statistica descrittiva: in particolare per ciascun parametro sono stati determinati il valore medio, la deviazione standard, il valore minimo, mediano e massimo. Questa elaborazione per i parametri inorganici è stata condotta dapprima per l'intera popolazione e successivamente distinguendo orizzonti superficiali da orizzonti profondi.
Per far questo si è scelto di attribuire ai valori al di sotto del limite di rilevabilità il valore pari a 0 per i parametri organici e pari a metà del limite di rilevabilità per gli altri parametri seguendo le convenzioni adottate dai laboratori che hanno effettuato le analisi.

4. RISULTATI

Si riportano nei successivi paragrafi i risultati ottenuti, relativi ai singoli parametri determinati.

Parametri standard e inorganici

Nelle tabelle successive vengono proposti un quadro riassuntivo dei parametri chimico-fisici e uno relativo ai parametri inorganici. Vengono inoltre presentate le tabelle riepilogative delle elaborazioni statistiche eseguite sui dati.

Tab. 3: Quadro rissuntivo dei parametri chimico-fisici nei vari campioni di suolo.

Zona	data	Profondità	pH	Carbonio organico	Calcare totale	C.S.C.	Argilla	Limo totale	Sabbia totale	Scheletro in peso
		cm		%	%	meq/100g	%	%	%	%
1	08/04/08	5-15	8,0	0,82	53,4	5,5	3,5	10,8	85,7	n.d.
2	08/04/08	15-40	6,9	1,30	0,0	20,7	24,5	46,9	28,6	n.d.
2	08/04/08	50-70	7,7	0,83	13,8	20,8	28,3	46,7	25,0	n.d.
3	08/04/08	10-25	7,8	1,80	5,9	25,4	25,3	41,6	33,1	n.d.
3	08/04/08	50-80	8,0	0,84	12,6	20,9	18,8	48,0	33,2	n.d.
4	09/04/08	10-30	6,9	2,40	0,0	23,6	20,6	34,9	44,5	n.d.
4	09/04/08	50-60	7,6	0,81	3,7	25,8	39,3	35,1	25,6	n.d.
5	08/04/08	15-30	7,0	1,40	0,0	22,3	22,8	45,2	32,0	n.d.
5	08/04/08	50-80	7,4	0,82	2,0	19,8	29,2	42,5	28,3	n.d.
6	09/04/08	20-40	6,7	1,10	0,0	18,6	22,1	39,9	38,0	n.d.
6	09/04/08	60-80	7,4	0,68	5,6	20,7	30,7	35,3	34,0	n.d.
7	09/04/08	20-30	7,3	1,80	1,4	25,4	23,4	35,3	41,3	n.d.
7	09/04/08	60-80	7,7	0,97	1,6	23,4	28,6	38,6	32,8	n.d.
8	09/04/08	10-30	7,0	1,40	0,0	21,7	21,9	40,7	37,4	n.d.
8	09/04/08	50-70	7,3	0,75	1,6	23,2	33,1	43,5	23,4	n.d.
9	09/04/08	10-30	7,2	1,50	0,0	22,0	22,5	40,6	36,9	n.d.
9	09/04/08	60-70	7,6	0,92	2,8	25,3	33,0	38,6	28,4	n.d.
10	08/04/08	5-20	8,1	1,00	56,6	7,3	6,2	36,3	57,5	n.d.
11	08/04/08	5-20	8,2	0,94	59,7	7,3	6,7	36,2	57,1	n.d.
11	29/07/08	5-20	8,4	1,10	55,8	7,8	7,6	36,7	55,7	n.d.
11	29/07/08	45-70	8,7	0,61	63,7	5,1	7,3	36,6	56,1	n.d.
12	08/04/08	15-40	7,1	1,40	0,0	23,2	30,0	46,3	23,7	n.d.
12	08/04/08	60-80	7,1	0,68	1,2	24,2	41,8	40,0	18,2	n.d.
13	09/04/08	20-40	6,9	1,50	0,0	25,8	23,0	41,4	35,6	n.d.
13	09/04/08	50-70	7,1	0,76	0,0	23,1	28,7	36,6	34,7	n.d.
14	08/04/08	10-30	7,8	2,20	15,7	28,2	28,2	37,1	34,7	n.d.
14	16/10/08	5-20	8,0	2,10	14,5	26,6	26,2	37,1	36,7	33,3
14	08/04/08	50-60	8,1	0,84	11,8	24,4	29,2	43,3	27,5	n.d.
15	29/07/08	10-30	8,5	0,89	54,3	5,6	6,3	31,4	62,3	n.d.
15	29/07/08	45-70	8,6	0,76	59,0	5,8	6,7	35,6	57,7	n.d.
16	29/07/08	5-30	7,5	1,40	1,2	21,5	24,0	43,3	32,7	n.d.
16	29/07/08	50-70	7,5	0,95	1,9	25,5	35,7	37,0	27,3	n.d.
17	16/10/08	10-30	8,1	1,00	48,3	6,3	5,2	29,6	65,2	17,8
18	16/10/08	0-10	7,7	4,10	39,9	24,6	25,9	22,5	51,6	42,2
19	16/10/08	0-10	7,8	4,50	42,3	25,6	13,8	26,7	59,5	24,3
20	16/10/08	0-20	8,2	1,20	48,3	8,7	8,3	36,7	55,0	13,7
21	16/10/08	0-15	8,3	1,10	44,3	8,6	6,5	40,7	52,8	0,07
21	16/10/08	30-50	8,4	1,10	56,4	9,0	8,3	46,9	44,8	0,09
22	16/10/08	10-30	8,2	1,10	54,0	9,1	4,8	27,0	68,2	2,32
22	16/10/08	50-70	8,5	0,54	55,6	4,2	3,7	20,8	75,5	0,93
23	16/10/08	10-30	8,1	1,50	30,2	19,4	17,6	49,8	32,6	2,35
23	16/10/08	60-90	8,2	0,70	42,7	11,8	8,6	47,7	43,7	0,2
24	17/10/08	0-10	7,7	7,30	40,3	37,4	10,4	28,6	61,0	49,4

Tab. 4: Quadro riassuntivo dei parametri inorganici nei vari campioni di suolo; in grassetto i valori massimi riscontrati per singolo analita mentre in rosso i valori che superano le CSC.

zona	data	Profondità	Scheletro	Fe tot	Cd tot	Co tot	Cr tot	Cu tot	Ni tot	Pb tot	Zn tot	Mn tot	As tot	Sb tot	Hg tot	Se tot	V tot	Tl tot	F^-	Cr VI
		cm	peso%	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.
1	08/04/08	5-15	n.d.	6,3	<0,50	1,8	<5,0	9,7	4,1	<5	52	200	2,7	0,37	<0,05	<0,20	12	<1,0	<20	<0,1
2	08/04/08	15-40	n.d.	27,1	0,59	**27**	45,0	80	45	45	99	2500	11,5	**0,99**	0,05	0,25	53	<1,0	<20	<0,1
2	08/04/08	50-70	n.d.	29,6	<0,50	**20**	45,0	49	48	30	92	2000	10,0	0,66	<0,05	0,20	58	<1,0	<20	<0,1
3	08/04/08	10-25	n.d.	24,9	0,50	12,3	37,0	**130**	33	40	94	1500	9,0	0,73	0,08	0,28	45	<1,0	<20	<0,1
3	08/04/08	50-80	n.d.	27,1	<0,50	12,8	39,0	43	34	24	75	1400	8,9	0,85	<0,05	0,21	50	<1,0	<20	<0,1
4	09/04/08	10-30	n.d.	25,6	<0,50	13,1	36,0	**130**	32	37	87	1500	9,9	0,65	0,07	0,27	46	<1,0	<20	<0,1
4	09/04/08	50-60	n.d.	**40,5**	<0,50	15,8	58,0	41	51	25	96	1700	**14,1**	0,73	0,05	0,30	**76**	<1,0	<20	<0,1
5	08/04/08	15-30	n.d.	24,2	<0,50	15,3	37,0	85	38	43	84	1500	8,5	0,71	0,07	0,21	44	<1,0	<20	<0,1
5	08/04/08	50-80	n.d.	29,7	<0,50	15,2	42,0	44	44	23	83	1500	10,1	0,56	0,05	<0,20	54	<1,0	<20	<0,1
6	09/04/08	20-40	n.d.	27,4	<0,50	12,6	41,0	63	33	34	76	1400	9,4	0,73	0,05	0,28	50	<1,0	<20	<0,1
6	09/04/08	60-80	n.d.	35,1	<0,50	13,6	52,0	29	43	24	79	1600	11,9	0,62	<0,05	0,28	67	<1,0	<20	<0,1
7	09/04/08	20-30	n.d.	27,2	<0,50	11,7	42,0	73	34	40	99	1400	10,0	0,75	0,10	0,32	50	<1,0	<20	<0,1
7	09/04/08	60-80	n.d.	32,9	<0,50	13,5	48,0	37	40	29	83	1500	12,7	0,66	0,06	0,27	61	<1,0	<20	<0,1
8	09/04/08	10-30	n.d.	25,6	<0,50	10,9	40,0	68	31	33	74	1200	10,6	0,71	0,06	0,31	46	<1,0	20	<0,1
8	09/04/08	50-70	n.d.	35,7	<0,50	13,7	52,0	29	43	23	77	1400	12,3	0,66	<0,05	0,29	63	<1,0	<20	<0,1
9	09/04/08	10-30	n.d.	27,4	<0,50	10,7	38,0	55	29	30	80	1200	9,6	0,75	0,06	0,29	48	<1,0	<20	<0,1
9	09/04/08	60-70	n.d.	38,4	<0,50	12,9	49,0	33	42	24	85	1500	12,6	0,65	0,05	**0,33**	67	<1,0	<20	<0,1
10	08/04/08	5-20	n.d.	12,1	<0,50	3,9	12,4	62	10,3	21	120	300	6,2	0,67	0,08	<0,20	21	<1,0	<20	<0,1
11	08/04/08	5-20	n.d.	11,2	<0,50	3,6	11,9	24	10	15,8	99	280	5,7	0,59	0,10	<0,20	20	<1,0	<20	<0,1
11	29/07/08	5-20	n.d.	11,5	<0,50	3,8	11,8	27	10,4	17,1	99	300	5,6	0,34	0,10	<0,20	17	<1,0	<20	<0,1
11	29/07/08	45-70	n.d.	11,9	<0,50	3,7	12,8	23	10,5	14,2	96	290	5,5	0,40	0,08	<0,20	18	<1,0	<20	<0,1
12	08/04/08	15-40	n.d.	29,9	<0,50	**25**	48,0	51	49	33	89	2000	10,2	0,61	0,05	0,24	58	<1,0	<20	<0,1
12	08/04/08	60-80	n.d.	35,1	<0,50	**21**	58,0	44	61	21	100	1600	10,5	0,61	0,05	0,22	68	<1,0	<20	<0,1
13	09/04/08	20-40	n.d.	27,5	0,90	**34**	63,0	**120**	83	**47**	110	**3400**	9,6	0,71	0,09	0,32	43	<1,0	<20	<0,1
13	09/04/08	50-70	n.d.	29,7	0,79	***35***	**66**,0	57	**97**	33	92	3300	8,8	0,44	0,07	0,22	46	<1,0	<20	<0,1
14	08/04/08	10-30	n.d.	26,0	0,54	15,7	39,0	**170**	37	43	110	1700	11,4	0,87	**0,14**	0,24	50	<1,0	<20	<0,1
14	16/10/08	5-20	33,3	20,2	0,51	10,2	20,0	***170***	30	38	92	1400	8,0	0,69	0,11	<0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
14	08/04/08	50-60	n.d.	31,5	<0,50	16,3	51,0	63	45	26	94	1500	11,9	0,68	0,07	0,20	60	<1,0	<20	<0,1
15	29/07/08	10-30	n.d.	11,5	<0,50	3,5	11,4	28	9,3	16,1	95	290	5,4	0,31	0,07	<0,20	17	<1,0	<20	<0,1
15	29/07/08	45-70	n.d.	12,0	<0,50	3,8	11,6	29	10,1	16,4	97	290	5,7	0,38	0,09	<0,20	17	<1,0	<20	<0,1
16	29/07/08	5-30	n.d.	27,5	<0,50	11,4	43,0	32	33	46	85	1300	9,0	0,53	0,05	0,23	52	<1,0	**23**	<0,1
16	29/07/08	50-70	n.d.	38,5	<0,50	13,7	53,0	26	44	23	84	1500	11,8	0,52	<0,05	0,27	72	<1,0	<20	<0,1
17	16/10/08	10-30	17,8	9,7	<0,50	3,0	7,7	27	6,9	13,3	91	300	4,3	0,46	0,06	<0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
18	16/10/08	0-10	42,2	10,2	**0,97**	3,5	41,0	31	9,1	29	***260***	200	2,9	0,64	0,09	<0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
19	16/10/08	0-10	24,3	12,1	<0,50	4,1	31,0	33	12,4	33	**160**	400	4,3	0,78	0,09	0,22	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
20	16/10/08	0-20	13,7	9,4	<0,50	3,4	5,7	21	7,9	15,4	90	260	4,1	0,46	0,08	<0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
21	16/10/08	0-15	0,07	10,3	<0,50	3,6	6,8	18	8,1	7,8	60	270	4,2	0,45	0,05	<0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
21	16/10/08	30-50	0,09	11,7	<0,50	3,9	10,2	18	10,0	11,9	65	290	4,4	0,53	0,05	<0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22	16/10/08	10-30	2,32	9,9	<0,50	3,3	6,2	58	8,3	16,7	96	270	4,5	0,49	0,06	<0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
22	16/10/08	50-70	0,93	8,4	<0,50	2,5	5,0	21	5,8	9,2	69	220	3,8	0,39	0,05	<0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23	16/10/08	10-30	2,35	19,0	<0,50	7,4	18,0	46	17,9	17,7	66	530	7,3	0,62	0,05	<0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
23	16/10/08	60-90	0,2	15,7	<0,50	5,4	14,6	23	13,6	5,1	41	380	5,4	0,54	<0,05	<0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
24	17/10/08	0-10	49,4	11,2	0,68	3,7	11,4	20	9,5	29	**190**	300	4,6	0,71	0,09	<0,20	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	Lim col A				2	20	150	120	120	100	150		20	10	1	3	90	1	100	2
	Lim col B				15	250	800	600	500	1000	1500		50	30	5	15	250	10	200	15

Tab. 5: Statistiche descrittive per i parametri inorganici. I valori al di sotto del limite di rilevabilità sono stati considerati pari a metà del limite stesso.

	Fe tot	Cd tot	Co tot	Cr tot	Cu tot	Ni tot	Pb tot	Zn tot	Mn tot	As tot	Sb tot	Hg tot	Se tot	V tot	Tl tot	F^-	Cr VI
	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.
Media	22,1	0,33	11,2	31,9	52,1	29,6	25,7	94,5	1113	8,1	0,61	0,06	0,19	46,7	0,5	10,74	0,05
Mediana	25,6	0,25	11,4	38,0	41,0	32,0	24,0	90,6	1400	8,9	0,64	0,06	0,21	50,0	0,5	10	0,05
Minimo	6,3	0,25	1,8	2,5	9,7	4,1	2,5	41,2	200	2,7	0,31	0,03	0,10	12,0	0,5	10	0,05
Massimo	40,5	0,97	35,0	66,0	170,0	97,0	47,0	260,0	3400	14,1	0,99	0,14	0,33	76,0	0,5	23	0,05
Dev. St.	10,1	0,19	8,24	18,96	38,85	21,03	11,52	35,50	822	3,2	0,15	0,03	0,09	18,2	0,0	2,9	0,0
N.	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31

Tab. 6: Statistiche descrittive per i parametri inorganici riferiti ai campioni superficiali.

	Fe tot	Cd_tot	Co_tot	Cr_tot	Cu_tot	Ni_tot	Pb_tot	Zn_tot	Mn_tot	As_tot	Sb_tot	Hg_tot	Se_tot	V_tot	Tl tot	F^-	Cr VI
	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.
Media	18,6	0,36	9,9	27,2	62,8	24,3	28,6	102,1	996	7,3	0,63	0,07	0,18	39,5	0,5	11,35	0,05
Mediana	19,6	0,25	8,8	33,5	53,0	23,4	31,4	92,8	865	7,7	0,66	0,07	0,16	46,0	0,5	10	0,05
Minimo	6,3	0,25	1,8	2,5	9,7	4,1	2,5	52,0	200	2,7	0,31	0,03	0,10	12,0	0,5	10	0,05
Massimo	29,9	0,97	34,0	63,0	170,0	83,0	47,0	260,0	3400	11,5	0,99	0,14	0,32	58,0	0,5	23	0,05
Dev. St.	8,1	0,21	8,3	17,0	46,1	18,2	12,8	42,7	833	2,8	0,16	0,02	0,09	15,3	0,0	3,9	0,0
N.	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	17	17	17	17

Tab. 7: Statistiche descrittive per i parametri inorganici riferiti ai campioni profondi.

	Fe tot	Cd_tot	Co_tot	Cr_tot	Cu_tot	Ni_tot	Pb_tot	Zn_tot	Mn_tot	As_tot	Sb_tot	Hg_tot	Se_tot	V_tot	Tl tot	F^-	Cr VI
	g/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.	mg/kg s.s.
Media	26,1	0,28	12,5	37,2	34,4	35,9	20,2	81,1	1232	9,1	0,57	0,05	0,19	52,6	0,5	10	0,05
Mediana	29,7	0,25	13,6	46,5	31,0	42,5	23,0	83,5	1500	10,1	0,59	0,05	0,21	60,0	0,5	10	0,05
Minimo	6,3	0,25	1,8	2,5	9,7	4,1	2,5	41,2	200	2,7	0,37	0,03	0,10	12,0	0,5	10	0,05
Massimo	40,5	0,79	35,0	66,0	63,0	97,0	33,0	100,0	3300	14,1	0,85	0,09	0,33	76,0	0,5	10	0,05
Dev. St.	11,6	0,13	8,3	21,2	14,0	23,6	8,5	16,1	813	3,6	0,14	0,02	0,08	20,7	0,0	0,0	0,0
N.	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	15	14	14	14

I risultati si riferiscono alla terra fine (frazione inferiore ai 2 mm) in quanto, sebbene con l'entrata in vigore del D.Lgs. 152/06, diversamente da quanto stabilito dal precedente riferimento normativo in materia ovvero il D.M. 471/99, le concentrazioni si intendano espresse tenendo conto dello scheletro tra i 2 e i 20 mm, l'approccio utilizzato consente di confrontare i dati con quelli disponibili per la Provincia di Treviso. In ogni caso qualora i dati fossero espressi sul passante a 20 mm le concentrazioni potrebbero subire modifiche solo per difetto.
Dalla lettura della tabella 4 si osserva che alcuni parametri superano le concentrazioni soglia di contaminazione per i siti a verde pubblico di cui alla colonna A, Tabella 1, Allegato 5 alla Parte IV del Titolo V del D.Lgs. 152/06 (e s.m.i.). Si tratta in particolare del cobalto e del rame che rispettivamente nei siti 2, 12, 13 e 3, 4, 13, 14 superano i valori di riferimento. In realtà, vista la presenza di ghiaia nei suoli interessati dal superamento, che come accennato sopra non è stata conteggiata, i valori ricalcolati comprendendo lo scheletro dovrebbero rientrare nei limiti di legge. Analizzando però in dettaglio i casi di superamento si può comunque constatare che per il cobalto sia l'orizzonte superficiale che quello profondo presentano valori elevati. Questo evidenzia una componente naturale nel contenuto di tale metallo, considerazione avvalorata dai dati disponibili in provincia di Treviso, in corso di elaborazione, che evidenziano alcuni valori sopra il limite di colonna A in campioni sia superficiali che profondi relativi al distretto dei rilievi collinari e prealpini. Il valore di fondo usuale ipotizzabile (95° percentile dei valori riscontrati nei campioni superficiali) per i rilievi prealpini e collinari è pari rispettivamente a 28,1 e 25,2 mg/kg s.s.. I siti in questione (2,12,13), assieme al sito 14, sono quelli che per la loro posizione risentono maggiormente dell'influenza di questi ambienti.
Per quanto riguarda il sito 13 che presenta i valori più alti di cobalto dell'intero set di dati (34,0 e 35,0 mg/kg s.s. rispettivamente in superficie e profondità) non si escludono, oltre a quanto ipotizzato sopra, fenomeni di contaminazione puntuale in quanto molti metalli analizzati (in particolare Cd, Cr, Ni, Pb, Mn, vedi tabella 4) presentano valori molto alti (da 50 a 300% in più rispetto alla media) se confrontati con gli altri punti campionati sebbene sempre all'interno dei valori tabellari del decreto legislativo.
Come si vede nella tabella 8 in bibliografia si riscontrano per alcune rocce presenti nel Veneto valori di cobalto decisamente superiori al limite di 20 mg/kg.

Tab. 8 - Contenuto (mg/Kg) naturale medio di cobalto in diversi tipi di rocce e suoli. (De Vivo et al., 2004; Alloway, 1995)

Metallo	Graniti	Peridotiti serpentinitiche e serpentiniti	Basalti	Argilliti	Argilliti oceaniche	Arenarie	Calcari	Carbonati di mare profondo
Cobalto	4	110	47	20	74	0,3	0,1	7

Per quanto riguarda il rame i valori che, calcolati sulla terra fine, risultano superiori al limite si riscontrano soltanto in campioni superficiali. Analizzando l'intero set di dati il valore superficiale, ad eccezione del sito 15, è sempre superiore a quello profondo. Questo evidenzia il probabile contributo antropico dovuto verosimilmente al diffuso utilizzo fitosanitario di prodotti a base di solfato rameico soprattutto in ambienti con particolare vocazione viticola quale quello indagato.
Nell'ambito dell'indagine sul contenuto di metalli pesanti eseguita sull'intero territorio provinciale, i valori di rame riscontrati al di sopra del limite di 120 mg/kg nell'orizzonte superficiale sono pari al 15 % del totale. La frequenza così elevata di superamenti, a fronte di un valore mediano provinciale pari a 47 mg/kg, è dovuta alla diffusione della coltivazione della vite che dalla seconda metà del XIX secolo necessita di ripetuti trattamenti con antiparassitari a base di rame per la difesa delle produzioni.

Altri superamenti riguardano lo zinco in alcuni campioni superficiali raccolti nell'ultima campagna (siti 18, 19, 24); per questi campioni è stato determinato anche il contenuto in scheletro il cui valore riconsiderato per il confronto con i limiti di colonna A porta al rispetto delle CSC.
Per gli altri elementi non si riscontrano situazioni particolari: in alcuni casi (Pb, Zn, Hg, Cd, Sb) gli orizzonti superficiali hanno un contenuto medio maggiore rispetto agli orizzonti profondi probabilmente a causa di lievi fenomeni di arricchimento di origine antropica in analogia con quanto si osserva nel restante territorio provinciale.

Parametri organici

Per i parametri organici i risultati sono riportati nella tabella 9. Come già detto, le concentrazioni sono calcolate, secondo quanto previsto dal D.Lgs. 152/06, riferendosi alla totalità dei materiali secchi, comprensiva dello scheletro compreso tra 2 e 20 mm.
Le concentrazioni inferiori al limite di rilevabilità sono state considerate pari a 0.
Per i campioni raccolti nella III campagna sono state effettuate le determinazioni relative ai soli parametri PCDD/F e IPA.

Tab. 9: Quadro riassuntivo dei parametri inorganici nei vari campioni di suolo.

Sito	Profondità	Uso del suolo	Data	Scheletro (2-20 mm)	PCDD/F (I-TE)	PCB tot	HCB	IPA
				g/kg	ng/kg s.s.	µg/kg s.s.	µg/kg s.s.	µg/kg s.s.
1	5-15	prato	Apr 08	533	1.0	1,98	0,05	100,7
4	10-30	prato	Apr 08	377	2.3	1,15	0,42	109,1
8	10-30	seminativi	Apr 08	317	0.8	1,07	0,49	166,3
11	5-20	prato	Apr 08	75	**18,0**	2,77	0,14	256,4
11	5-20	prato	Lug 08	18	**23,9**	3,20	0,18	518,2
11	45-70	prato	Lug 08	25	9,3	2,63	0,09	315,0
13	20-40	seminativi	Apr 08	448	0,6	1,09	0,04	97,4
14	5-20	Prato (ex vigneto)	Ott 08	253	**10,5**			425,5
15	10-30	seminativi	Lug 08	92	**17,6**	2,49	0,18	777,4
15	45-70	seminativi	Lug 08	42	**14,5**			279,1
16	5-30	orticole	Lug 08	214	1,9	2,26	0,39	121,9
17	10-30	seminativi	Ott 08	179	0,9			255,8
18	0-10	Veg. Nat. bosco	Ott 08	462	3,5			150,1
19	0-10	Veg. Nat. bosco	Ott 08	448	4,1			187,8
20	0-20	prato	Ott 08	250	1,4			420,4
21	0-15	Veg. Nat. bosco ripariale	Ott 08	<2	0,3			348,0
21	30-50	Veg. Nat. bosco ripariale	Ott 08	<2	0,7			510,2
22	10-30	Erba medica	Ott 08	<2	**29,8**			314,7
22	50-70	Erba medica	Ott 08	<2	0,5			438,7
23	10-30	Vigneto	Ott 08	<2	1,0			185,0
23	60-90	Vigneto	Ott 08	<2	0,2			256,7
24	0-10	Veg. Nat. bosco ripariale	Ott 08	370	2,6			247,6
Limiti Col A					10	60	50	10000
Limiti Col B					100	5000	5000	100000
Media					6,6	2,07	0,22	294,6
Mediana					2,1	2,26	0,18	256,6
Minimo					0,2	1,07	0,04	97,4
Massimo					29,8	3,20	0,49	777,4
Dev. St.					8,7	0,80	0,17	168,4
N.					22	9	9	22

PCDD/F

Per diossine s'intendono una serie di 210 composti aromatici, triciclici e planari, con grado di clorurazione variabile da 1 a 8, aventi caratteristiche chimico-fisiche molto simili, quali idrofobicità, persistenza e bioaccumulo.

Tra i composti appartenenti a questa classe, gli isomeri o i congeneri aventi da 4 a 8 atomi di cloro ed almeno le posizioni 2,3,7,8 clorosostituite (17 congeneri), hanno evidenziato una attività cancerogena simile a quella causata dalla 2,3,7,8 tetracloro dibenzo diossina (TCDD) che, come riportato dallo IARC (International Agency for Research on Cancer), risulta essere un cancerogeno di classe 1 (cancerogeni per l'uomo).

Data la numerosità dei congeneri e i loro differenti modi di trasformazione attraverso i vari livelli trofici, è difficile discriminare tra i diversi modelli d'azione di queste sostanze. Questo aspetto rende difficile la valutazione del rischio per l'uomo e per le altre specie animali esposte a queste miscele nell'ambiente; per risolvere il problema è stato introdotto il concetto di fattore di tossicità equivalente (TEF) che facilità la valutazione del rischio e la sua gestione in quanto riporta ad un unico numero il valore di tossicità di miscele complesse.

Per ognuno dei 17 congeneri è stato ottenuto un valore di TEF che indica il rapporto tra la tossicità dell'isomero e quella della 2,3,7,8 TCDD. Per esempio un TEF di 0,1 dato ad un certo congenere, significa che la sua tossicità è pari ad un decimo di quella della 2,3,7,8 TCDD. Ciò vuol dire ancora che il congenere avente un TEF uguale a 0,1 è come se fosse presente ad una concentrazione dieci volte inferiore..

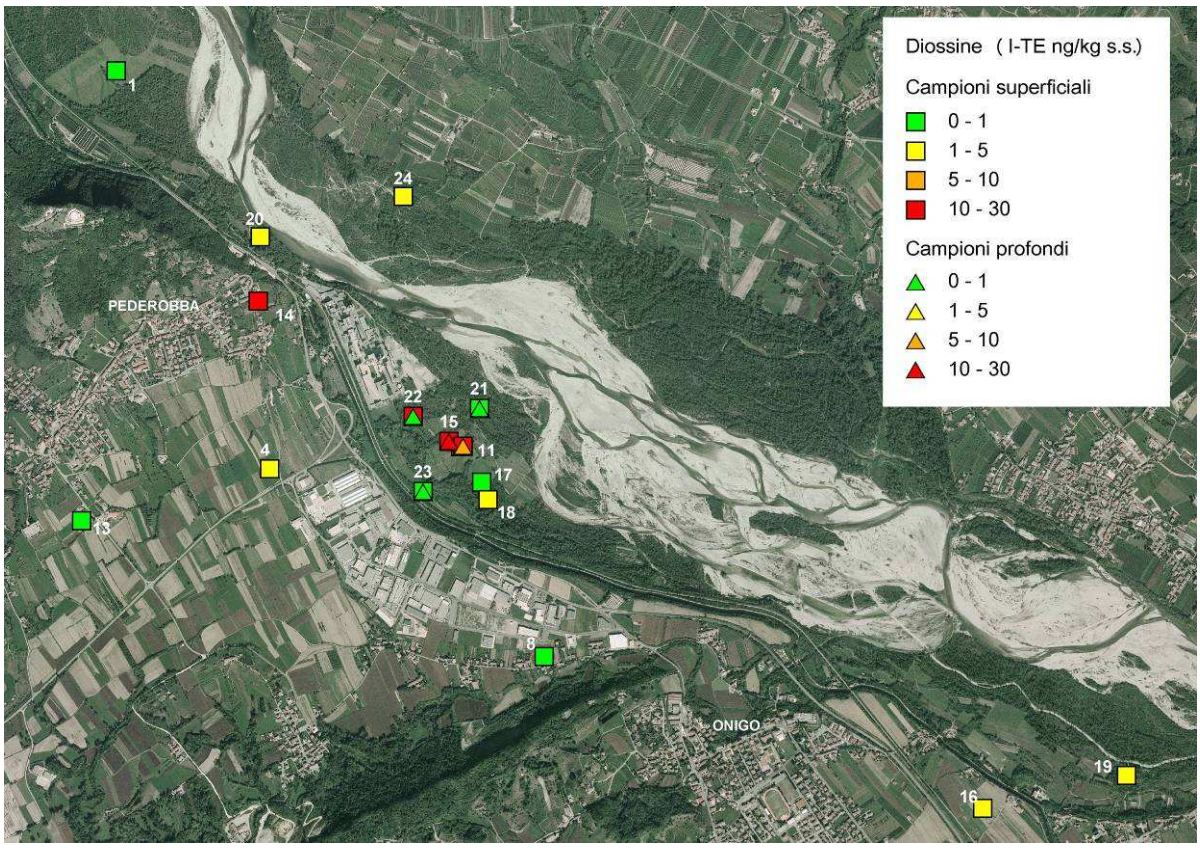
I valori di TEF moltiplicati per i dati di concentrazione ottenuti dall'analisi sono poi usati per calcolare gli equivalenti di tossicità TEQ contenuti nei campioni analizzati. Questo è il modo di esprimere la concentrazione complessiva di diossine in una qualunque matrice, così come viene espressa dalla normativa vigente.

TEQ = Σ [PCDDi x TEFi] + [PCDFi x TEFi].

Esistono due principali schemi di classificazione: quello degli International TEFs, I-TEFs; e quello del World Health Organization (WHO) WHO-TEFs (tabella 10); il primo è quello a cui fanno riferimento i RdP del laboratorio che ha condotto le analisi e che elaborato viene utilizzato all'interno del presente documento.

Tab. 10 – Fattori di Tossicità Equivalente (TEF) per le diossine (T = tetra, Pe = penta, Hx = hexa, Hp = hepta, O = octa)

PCDD/F	**I-TEFs (NATO/CCMS, 1988)**	**WHO-TEFs 1998**	**WHO-TEFs 2005**
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	**1**	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,001	**0,0001**	**0,0003**
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,05	0,05	**0,03**
2,3,4,7,8-PeCDF	0,5	0,5	**0,3**
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	**0,0001**	**0,0003**



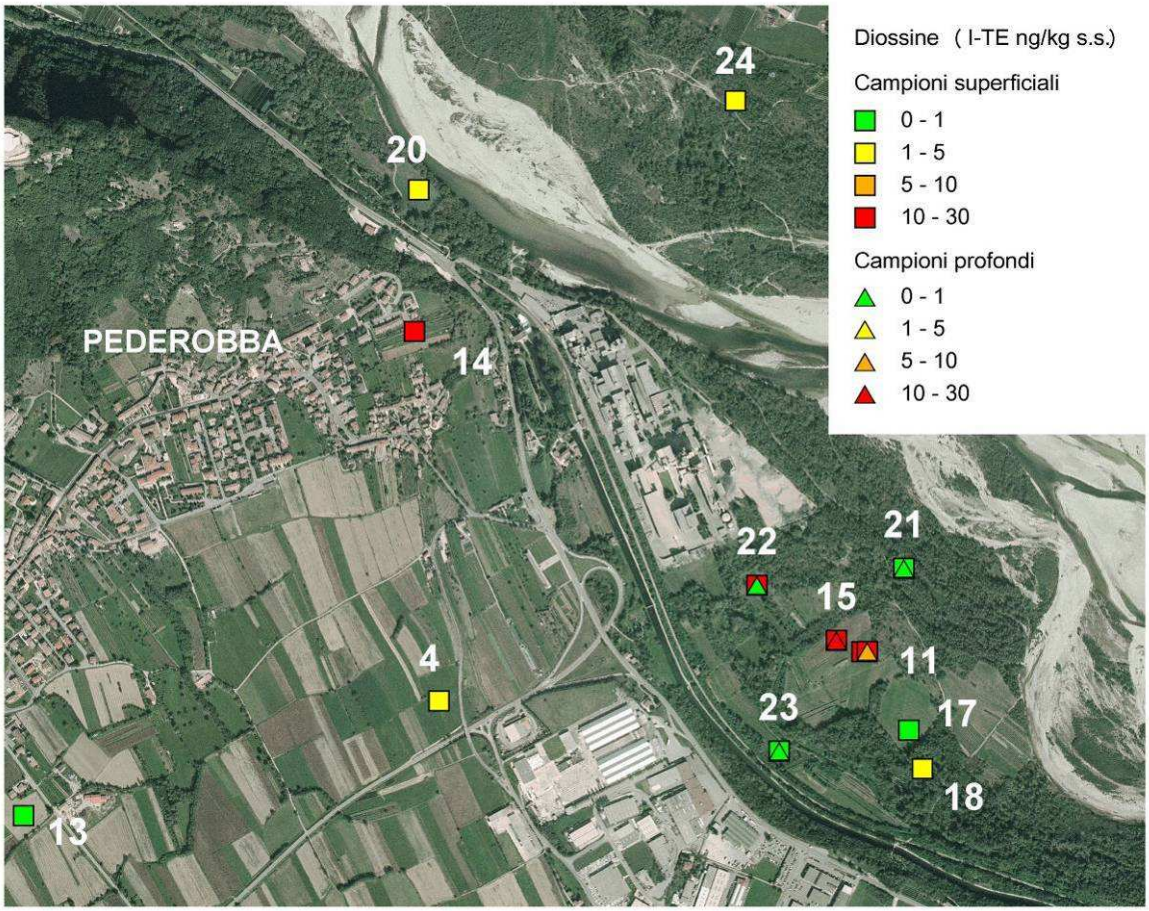


Fig. 3: Localizzazione dei siti campionati con rappresentazione dei risultati relativi alle diossine, in alto una rappresentazione d'insieme, in basso un dettaglio dell'area interessata dai valori più elevati.

Dall'analisi dei dati risultano alcuni superamenti dei limiti di colonna A (10 I-TE ng/kg s.s.) che nello specifico riguardano i siti 11, 14, 15 e 22 (fig. 3). Per il sito 11 il superamento riscontrato nell'orizzonte superficiale con il campionamento di aprile (18,0 I-TE ng/kg s.s.) è stato confermato dai dati relativi ai campioni raccolti in luglio. In questo
secondo campionamento oltre al campione superficiale (23,9 I-TE ng/kg s.s.) è stato raccolto e analizzato anche un campione profondo che ha dato valori di poco al di sotto del limite di colonna A (9,3 I-TE ng/kg s.s.). La differenza tra il primo e il secondo dato relativo al campione superficiale non dovrebbe essere imputabile ad apporti avvenuti nell'arco temporale intercorso tra i due campionamenti; i campioni sono stati raccolti in entrambi i casi da una profondità minima di 10 cm e, visto che il terreno non è stato lavorato (si tratta di un prato stabile), un eventuale apporto si sarebbe concentrato sulla vegetazione e sui primissimi centimetri di suolo. Tale differenza va quindi molto probabilmente attribuita all'errore sperimentale di campionamento e analisi.
Nel sito 15, adiacente al precedente, il superamento del limite tabellare ha riguardato sia l'orizzonte superficiale che quello profondo dove si sono riscontrati valori rispettivamente di 17,6 e 14,5 I-TE ng/kg s.s..
Nel sito 22 il superamento riguarda solo l'orizzonte superficiale, dove comunque si registra il valore più elevato in termini di concentrazione (29.8 I-TE ng/kg s.s.); nell'orizzonte profondo la concentrazione si riduce notevolmente tornando ampiamente al di sotto del limite tabellare (0,5 I-TE ng/kg s.s.).
I valori riscontrati in profondità sia nel sito 11 che nel sito 15, vista la scarsa mobilità che caratterizza questi composti nel terreno, potrebbero essere dovuti a lavorazioni profonde eseguite negli anni passati.
Anche per il sito 14 il valore rilevato nel campione superficiale (10,5 I-TE ng/kg s.s.) è risultato superiore al limite tabellare. In occasione del campionamento di questo sito non è stato possibile campionare l'orizzonte profondo a causa dell'elevato contenuto di scheletro.
Nei siti 18 e 19, attualmente in stato di abbandono e colonizzate da vegetazione arborea spontanea, il campionamento ha riguardato i primi 10 cm di terreno. La raccolta dei campioni è avvenuta per mezzo di pale data l'impossibilità di utilizzo della trivella manuale. Il suolo in entrambi i casi era estremamente ghiaioso e presentava tracce di materiali inerti. I dati analitici mostrano valori rispettivamente di 3,5 e 4,1 I-TE ng/kg s.s..
Nei restanti siti i valori riscontrati risultano sempre al di sotto dei limiti di legge con valori che variano tra 0,2 e 2,6 I-TE ng/kg s.s.. I dati si riferiscono prevalentemente agli orizzonti superficiali; solo nei siti 21 e 23 è stato infatti possibile procedere al campionamento di orizzonti profondi. Nel primo caso si assiste ad un leggero incremento in profondità dei valori riscontrati: si passa da valori superficiali pari a 0,3 a valori profondi pari a 0,7 I-TE ng/kg s.s.. Nel secondo caso i valori superficiali e profondi risultano invece rispettivamente di 1,0 e 0,2 I-TE ng/kg s.s..
Analizzando le percentuali delle concentrazioni in valore assoluto (non espressi in tossicità equivalente) dei singoli congeneri (vedi tabella 11 e grafico 1) risulta evidente il contributo predominante dell'OCDD (OctaCloro Dibenzo Diossina) che in media costituisce il 76,7%, seguito dall'OCDF (OctaCloro Dibenzo Furano) con 9,5% e dalla 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD (HeptaCloro Dibenzo Diossina) con 7,8%.
Nei campioni dove si registrano i valori maggiori in termini di tossicità equivalente (relativi ai siti 11, 14, 15, 22) il rapporto tra i congeneri risulta ancor più sbilanciato verso l'OCDD che arriva a contribuire per oltre l'87% mentre prevale l'HpCDD (tra 4,9 e 7,9%) sull'OCDF (tra 1,3 e 5,6%).
In altri siti ed in particolare nei siti 8, 13, 17, 20, 24 il peso dell'OCDD, pur mantenendo il primato di concentrazione, diminuisce notevolmente attestandosi tra il 45,3 e il 61,5%. Parallelamente aumenta il contributo dell'OCDF che, ad eccezione del sito 24, arriva a

contribuire per più del 20% (tra 22,7 e 27,0%), a cui si affianca oltre all'HpCDD (tra il 6,5 e il 10,7%) l'1,2,3,4,6,7,8 HpCDF (tra il 5,6 e il 12,4%).

Tabella 11: presenza (%) dei diversi congeneri in termini di concentrazione (ng/kg s.s.).

%	2,3,7,8	1,2,3,7,8	1,2,3,4,7,8	1,2,3,6,7,8	1,2,3,7,8,9	1,2,3,4,6,7,8	1,2,3,4,6,7,8,9	2,3,7,8	1,2,3,7,8	2,3,4,7,8	1,2,3,4,7,8	1,2,3,6,7,8	2,3,4,6,7,8	1,2,3,7,8,9	1,2,3,4,6,7,8	1,2,3,4,7,8,9	1,2,3,4,6,7,8,9
Sito	**TCDD**	**PCDD**	**HCDD**	**HCDD**	**HCDD**	**HpCDD**	**OCDD**	**TCDF**	**PCDF**	**PCDF**	**HCDF**	**HCDF**	**HCDF**	**HCDF**	**HpCDF**	**HpCDF**	**OCDF**
1	0,00	0,07	0,00	0,41	0,17	10,80	83,06	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	1,10	0,00	4,32
4	0,00	0,00	0,00	0,18	0,07	7,04	80,69	0,04	0,05	0,05	0,16	0,10	0,12	0,00	1,74	0,16	9,60
8	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,50	56,66	0,24	0,31	0,31	0,94	0,47	0,55	0,00	6,27	0,78	26,96
11 sup	0,00	0,01	0,01	0,13	0,03	6,08	87,66	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,41	0,04	5,59
11 bis sup	0,00	0,01	0,01	0,15	0,03	6,35	88,77	0,00	0,00	0,00	0,01	0,01	0,02	0,00	0,47	0,04	4,12
11 bis prof	0,00	0,01	0,01	0,16	0,03	6,99	87,07	0,00	0,01	0,01	0,03	0,02	0,03	0,00	0,59	0,06	5,00
13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,74	61,50	0,00	0,28	0,28	0,83	0,46	0,55	0,00	5,63	0,65	23,08
14	0,00	0,00	0,01	0,09	0,02	4,93	92,25	0,01	0,01	0,01	0,03	0,01	0,03	0,00	0,48	0,04	2,09
15 sup	0,00	0,01	0,01	0,15	0,03	6,51	88,47	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	0,02	0,00	0,49	0,04	4,24
15 prof	0,00	0,01	0,06	0,20	0,03	7,91	87,05	0,01	0,01	0,00	0,02	0,02	0,03	0,00	0,63	0,07	3,96
16	0,00	0,23	0,00	0,26	0,00	5,98	69,40	0,15	0,23	0,30	0,79	0,49	0,68	0,00	5,04	0,53	15,92
17	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	7,14	50,93	0,44	0,55	0,55	1,43	0,77	0,88	0,00	10,21	1,43	25,25
18	0,00	0,12	0,12	0,73	0,39	11,02	79,62	0,25	0,19	0,29	0,35	0,27	0,35	0,00	2,09	0,19	4,02
19	0,39	0,74	0,26	1,57	1,13	12,28	66,38	0,35	0,30	0,48	0,74	0,52	0,65	0,00	4,57	0,57	9,06
20	0,00	0,23	0,00	0,00	0,58	9,44	45,34	0,82	0,82	1,17	1,86	1,52	1,63	0,00	12,35	1,52	22,73
21 sup	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	9,12	77,86	0,43	0,00	0,43	0,00	0,00	0,00	0,00	3,33	0,00	8,83
21 prof	0,00	0,00	0,00	0,41	0,00	9,24	82,56	0,28	0,14	0,28	0,34	0,00	0,28	0,00	2,14	0,00	4,34
22 sup	0,00	0,01	0,02	0,21	0,06	6,87	90,89	0,00	0,00	0,01	0,02	0,02	0,03	0,00	0,50	0,06	1,30
22 prof	0,00	0,00	0,00	0,24	0,00	7,42	87,36	0,00	0,00	0,00	0,16	0,00	0,00	0,00	1,24	0,00	3,57
23 sup	0,00	0,00	0,00	0,22	0,00	7,03	84,01	0,06	0,06	0,09	0,22	0,16	0,16	0,00	2,05	0,28	5,66
23 prof	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,17	81,06	0,00	0,00	0,00	0,44	0,00	0,00	0,00	3,52	0,00	8,81
24	0,00	0,35	0,35	0,98	0,56	10,70	58,46	1,40	0,91	1,12	1,54	1,33	1,61	0,00	8,18	1,05	11,47
Media	0,02	0,08	0,04	0,30	0,14	7,83	76,68	0,20	0,18	0,25	0,45	0,28	0,35	0,00	3,32	0,34	9,54

IPA

Per gli IPA nella normativa la concentrazione soglia di contaminazione viene espressa sia per le singole specie chimiche che per la sommatoria delle prime 10 riportate in tabella 1 del D.Lgs. 152/06. Visto che le singole specie sono sempre al di sotto del limite di riferimento di almeno un ordine di grandezza si riporta unicamente il valore riferito alla sommatoria. Si sottolinea inoltre che il valore fornito come sommatoria dal laboratorio che ha effettuato le analisi, e che si riporta nella tabella 9, tiene conto cautelativamente di una lista di composti più ampia di quella prevista dalla normativa. In nessun caso comunque si riscontrano situazioni particolari e i valori rilevati (media 294 µg/kg s.s., intervallo 97,4-777,4) sono sempre abbondantemente al di sotto del limite tabellare (10.000 µg/kg s.s.).

PCB

A differenza di IPA e PCDD/F, per quanto riguarda i PCB, i dati analizzati si riferiscono ai campioni raccolti nel corso delle prime due campagne di campionamento. I valori riscontrati (media 2,07 µg/kg s.s., intervallo 1,07-3,20; vedi tabella 9) sono sempre abbondantemente al di sotto del limite tabellare (60 µg/kg s.s.).

Dal confronto con i dati disponibili per la Regione Veneto i dati sono in linea con quelli rilevati nel resto del territorio.

HCB
Anche in questo caso i dati si riferiscono ai campioni raccolti nel corso delle prime due campagne di campionamento. I valori riscontrati (media 0,22 µg/kg s.s., intervallo 0,04-0,49; vedi tabella 9) sono sempre abbondantemente al di sotto del limite tabellare (50 µg/kg s.s.).

Bibliografia

Adriano D. C. (2001) - Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. Springer, New York.

Alloway B.J. (Ed.), (1995) - Heavy metals in soils. Blackie Academic & Professional, II edition, London.

ARPA Veneto (2005) - Carta dei suoli del Veneto. Grafiche Vianello, Ponzano (TV), 383 pp.

De Vivo B., Lima A., Siegel F. R. (2004) - Geochimica ambientale. Metalli potenzialmente tossici. Liguori Editore, 449 pp.

Giandon P., Cappellin R., Ragazzi F., Vinci I. (2004) - Confronto tra livello naturale e livello antropico dei metalli pesanti nei suoli della pianura veneta in relazione al materiale di partenza. In: Bollettino S.I.S.S. 53 (1-2) pp. 540-544.

Hooda, P.S. (2010) - Trace elements in soil. Wiley Publication, 596 pp.

ISO - International Standards Organisation (2005) - Soil quality - Guidance on the determination of background values, n. 19258.

Kabata - Pendias A., Pendias H. (2001) - Trace elements in soils and plants. CRC Press, II Ed., Boca Raton.

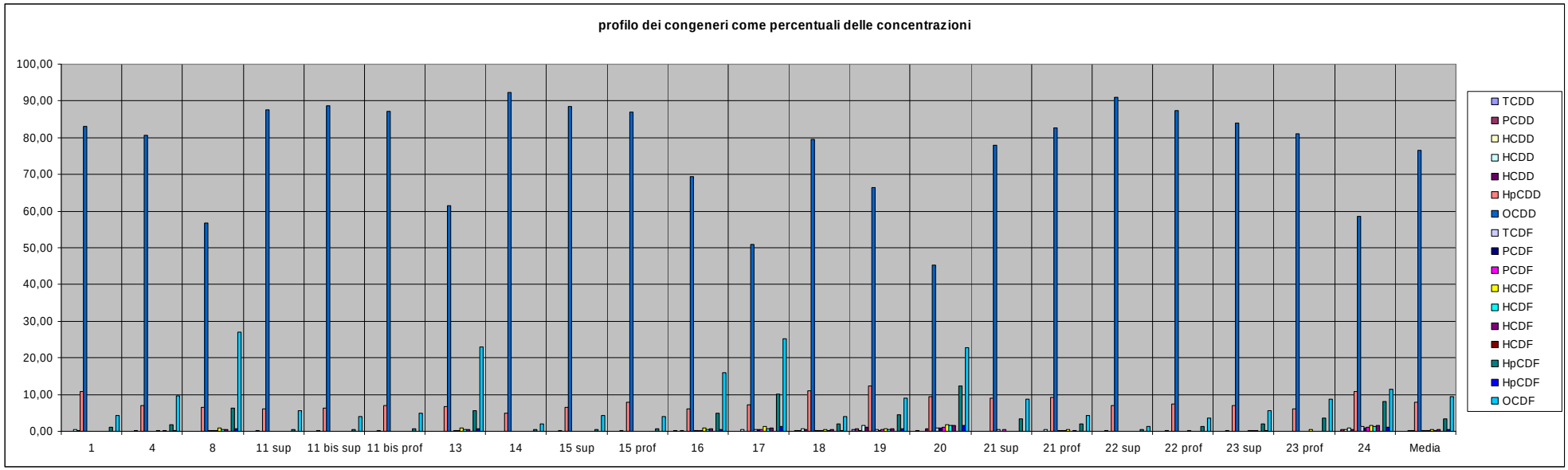


Grafico 1: distribuzione della presenza (%) dei diversi congeneri in termini di concentrazione (ng/kg s.s.)