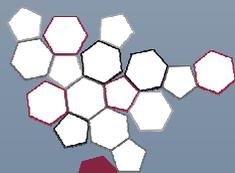




Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto

Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

18 ottobre 2019
Provincia di Treviso



**Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente**

I casi di studio e le problematiche aperte: ulteriori approfondimenti in corso e prospettive future

Adriano Garlato

ARPAV – Servizio Centro Veneto Suolo e Bonifiche

- Disponibilità dei metalli
- Concentrazioni in metalli superiori ai valori di fondo (Brenta, Area mineraria di Recoaro)
- Valore di fondo per il Rame nei suoli coltivati a vigneto
- Contenuto in Zinco nei suoli agricoli



Volume metalli e metalloidi – Schede di approfondimento

- *Scheda di approfondimento: Contenuto anomalo in metalli nell'area di Recoaro (VI).*
- *Scheda di approfondimento: Determinazione del valore di fondo dell'arsenico in località Asseggiano (VE).*
- *Scheda di approfondimento: Contenuto in metalli nei suoli dell'isola di Murano.*
- *Scheda di approfondimento: Contenuto in metalli nei suoli delle isole della Laguna di Venezia.*
- *Scheda di approfondimento: Contenuto in cromo esavalente nei suoli del Veneto.*
- *Scheda di approfondimento: Contenuto in tallio nei suoli del Veneto.*



Disponibilità dei metalli

La legislazione italiana definisce delle concentrazioni limite nel contenuto in metalli riferendosi a metodi di analisi per la determinazione della **concentrazione totale o pseudo-totale**.

La conseguenza di tale approccio è di considerare come completamente mobili e disponibili (cioè in grado di spostarsi tra diverse matrici ed ambiti ambientali e quindi di alterare ecosistemi e organismi) elementi che in molti casi sono perlopiù immobilizzati nell'ambiente (con conseguenti interventi di bonifica e ripristino ambientale molto costosi).

Un approccio alternativo e complementare su cui la comunità scientifica si sta orientando è quello di valutare il grado di **disponibilità/biodisponibilità** delle sostanze inquinanti nel suolo e dei relativi meccanismi coinvolti e quindi di individuare dei limiti per la forma disponibile/biodisponibile delle sostanze contaminanti e non per la concentrazione totale nel suolo.

Estrazione in acqua deionizzata

Determina la forma del metallo che è prontamente solubile in acqua e può essere trasportata verso le falde. La norma di riferimento è la UNI EN 12457-2:2002.

È il tipo di estrazione più debole in assoluto e dipende molto dalla solubilità del contaminante. Questa estrazione ha il vantaggio della semplicità della fase preparativa e della facilità di reperimento dei reagenti. Per poter apprezzare le concentrazioni ottenibili è necessario l'utilizzo dell'ICP-massa.

Estrazione con ammonio nitrato (pH 7 circa)

Determina la forma del metallo che può essere **scambiata con le superfici del suolo** mobilizzandosi al variare della concentrazione di sali nella soluzione circolante. La procedura utilizzata è la ISO/CD 19730 (bozza) "Extraction of trace elements from soil using ammonium nitrate solution".

Come nell'estrazione in acqua per raggiungere dei limiti di quantificazione alle concentrazioni normalmente presenti nei suoli della Regione è necessario l'utilizzo dell'ICP-massa.

Estrazione con DTPA (pH 7,3)

Determina la forma del metallo che può essere **legata agli essudati radicali o da altre sostanze organiche** presenti nel suolo e quindi viene più facilmente assorbita dalle piante. La norma di riferimento è la ISO 14870.

Estrazione con acido nitrico diluito (pH 0,5-1,0)

Determina la forma del metallo, estratto da una soluzione di acido nitrico diluito, che **può essere mobilizzata per intervento degli organismi viventi o per azione di alcune sostanze organiche** presenti nel suolo o per significative modifiche delle condizioni ossido-riduttive del suolo. Tra le soluzioni estraenti utilizzate nel presente studio rappresenta il metodo in grado di estrarre la massima quantità di contaminante potenzialmente disponibile; la procedura utilizzata è quella descritta nella bozza di norma ISO/CD 17586.

Disponibilità dei metalli – *Limiti normativi*

La valutazione della biodisponibilità dei metalli nel suolo è prevista da alcune normative europee ma non da quella **italiana**.

La normativa italiana prevede alcuni limiti per la matrice rifiuti per il solo estratto in acqua.

Un altro riferimento per l'estratto in acqua sono le CSC delle acque sotterranee della parte IV, Titolo V del D.Lgs 152/2006 che vengono citate nel DPR 120/2017 relativo alla gestione delle terre e rocce come valore di riferimento in presenza di materiali antropici.

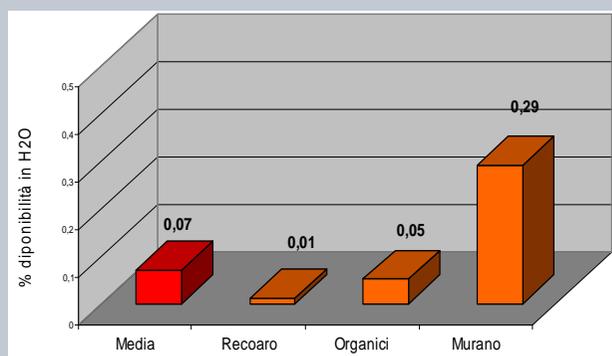
	As	Cd	Ni	Pb	Cu	Tl	Zn
Limiti di riferimento (trigger o action, mg/kg) in Germania per l'estrazione con nitrato d'ammonio	0,4	0,04/0,1	1,5	0,1	1	0,1	2

Per quanto riguarda l'estratto in nitrato di ammonio solo la normativa tedesca prevede dei limiti di riferimento.

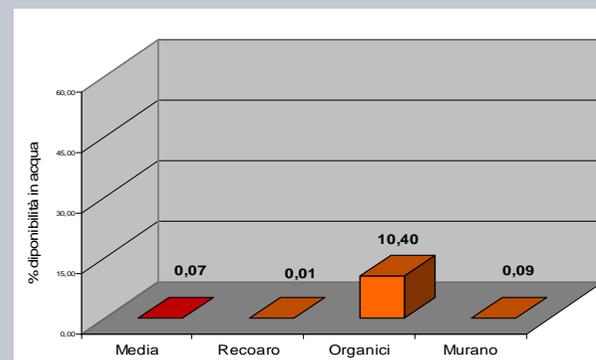
Disponibilità dei metalli – *Soluzioni estraenti*

Sono stati selezionati 48 campioni, in tre lotti successivi, che presentavano particolari concentrazioni di metalli pesanti nella forma pseudo-totale (estrazione con *aqua regia*) per sottoporli all'analisi con metodi che prevedono l'uso come estraente di soluzioni aventi un diverso grado di "aggressività" nei confronti del suolo, cioè con diversa capacità di interagire con i metalli e causarne la solubilizzazione; in ordine **crescente di "capacità estrattiva"** sono:

- estrazione con acqua;
- estrazione con ammonio nitrato (NH_4NO_3);
- estrazione con acido dietilentetraminopentacetico (DTPA);
- estrazione con acido nitrico diluito.



Vanadio



Nichel

Disponibilità dei metalli - Risultati

Tabella 4 – Suddivisione in classi di percentuale dei campioni rilevabili sul totale dei vari metalli per i diversi estraenti utilizzati.

Disponibilità	Frequentemente rilevabile (60-100% dei campioni)	Occasionalmente rilevabile (20-60%)	Raramente rilevabile (<20%)	Mai rilevabile (0%)
acqua	Rame, Nichel, Arsenico, Vanadio, Zinco	Piombo, Cromo, Antimonio, Cobalto	Cadmio, Stagno, Tallio, Selenio, Mercurio, Berillio	--
NO₃NH₄	--	Cadmio, Rame, Nichel	Zinco, Cobalto, Arsenico, Piombo, Antimonio	Berillio, Cromo, Mercurio, Selenio, Stagno, Vanadio, Tallio
DTPA	Piombo, Rame	Nichel, Zinco, Cadmio	Cobalto, Arsenico, Antimonio, Selenio	Berillio, Cromo, Mercurio, Stagno, Tallio, Vanadio
HNO₃ diluito	Cobalto, Rame, Zinco, Piombo, Vanadio, Nichel, Berillio, Cromo	Cadmio, Arsenico	Antimonio, Stagno, Tallio	Mercurio, Selenio

Notevole variabilità in termini di disponibilità dei vari metalli in relazione alle diverse soluzioni estraenti utilizzate.

Mercurio, selenio, stagno e tallio presentano sempre e per tutte le soluzioni estraenti una disponibilità bassissima o nulla, anche in presenza di una contaminazione di origine antropica.

Per gli altri metalli la situazione è più complessa in quanto alcuni mostrano elevata affinità per alcune soluzioni estraenti ma minore per altre (es. **piombo e di rame** in DTPA vs nitrato di ammonio).

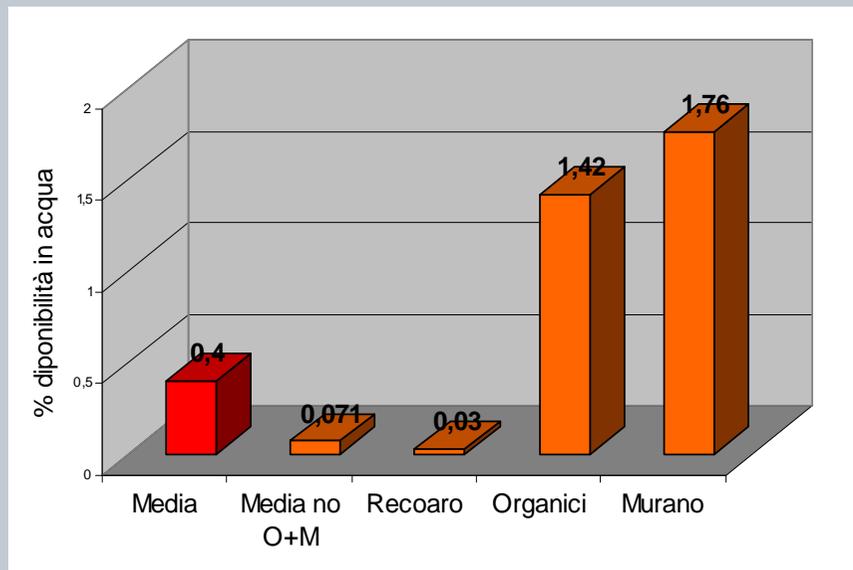
Escludendo l'acido nitrico diluito, la disponibilità di tutti i metalli nelle soluzioni estraenti utilizzate è in genere almeno **un ordine di grandezza inferiore** rispetto alle concentrazioni totali, che quindi rappresentano un indicatore estremamente cautelativo rispetto alla "pericolosità" ambientale e sanitaria dei diversi metalli.



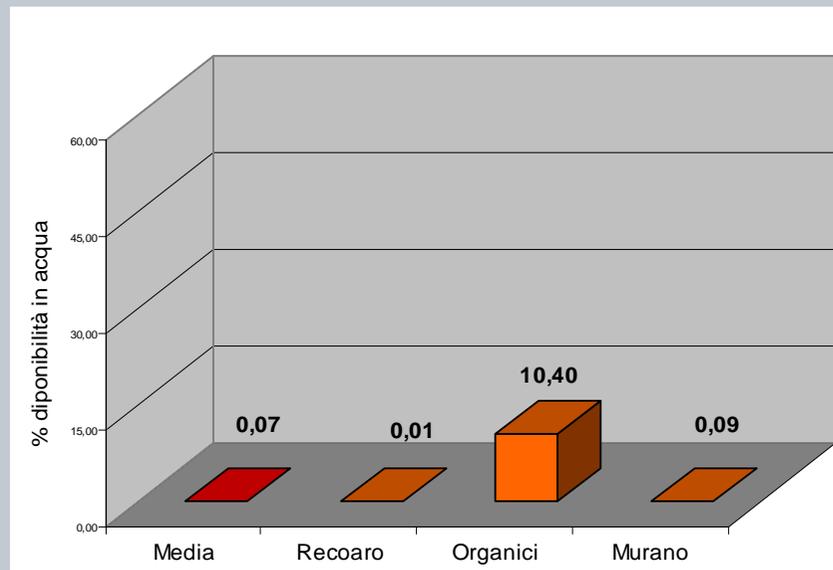
Disponibilità dei metalli - Risultati

In acqua

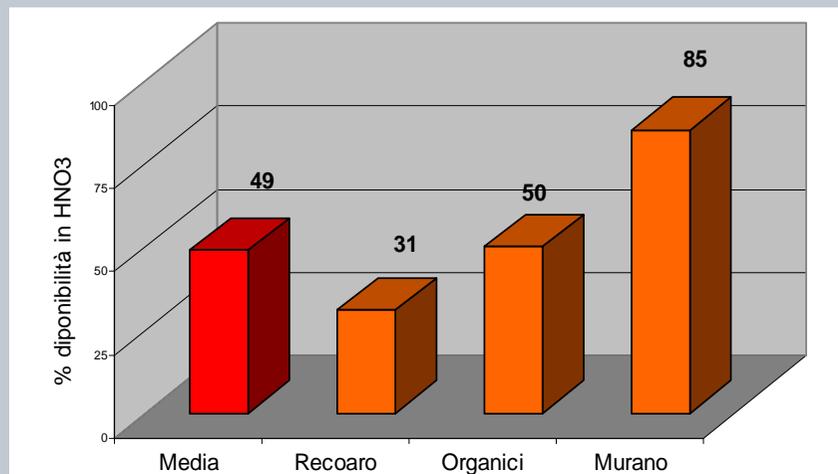
Antimonio



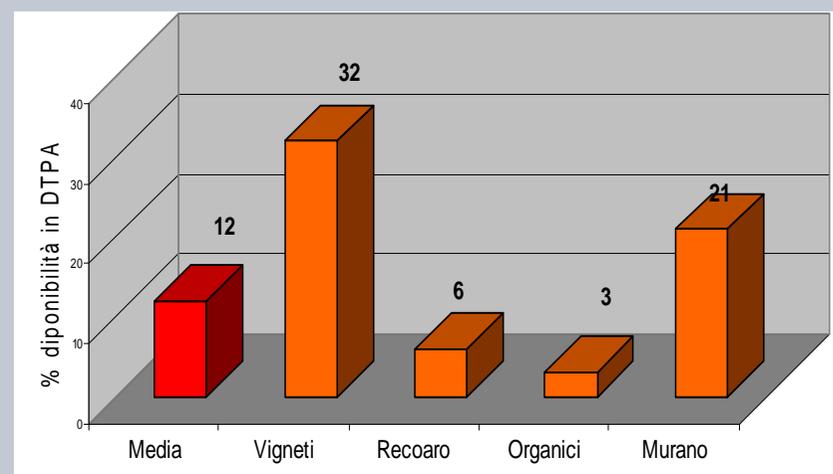
Nichel



HNO₃
Piombo

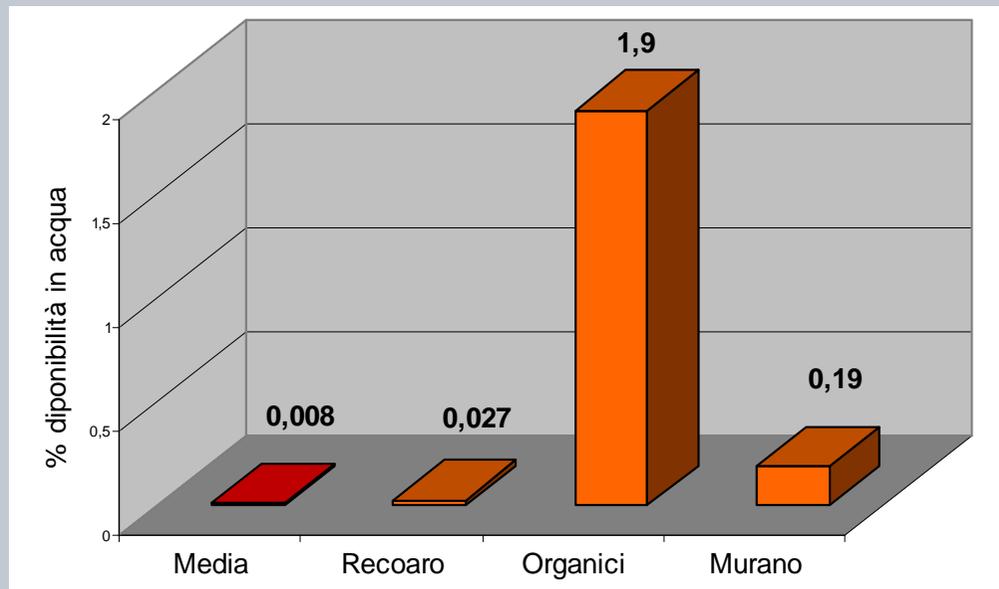


DTPA
Rame

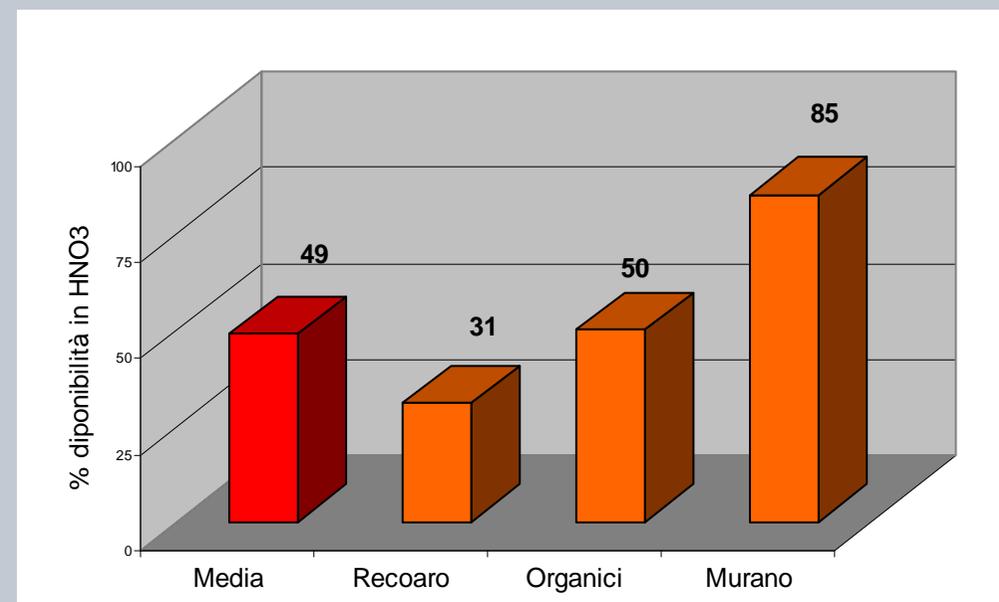


Disponibilità dei metalli - *Piombo*

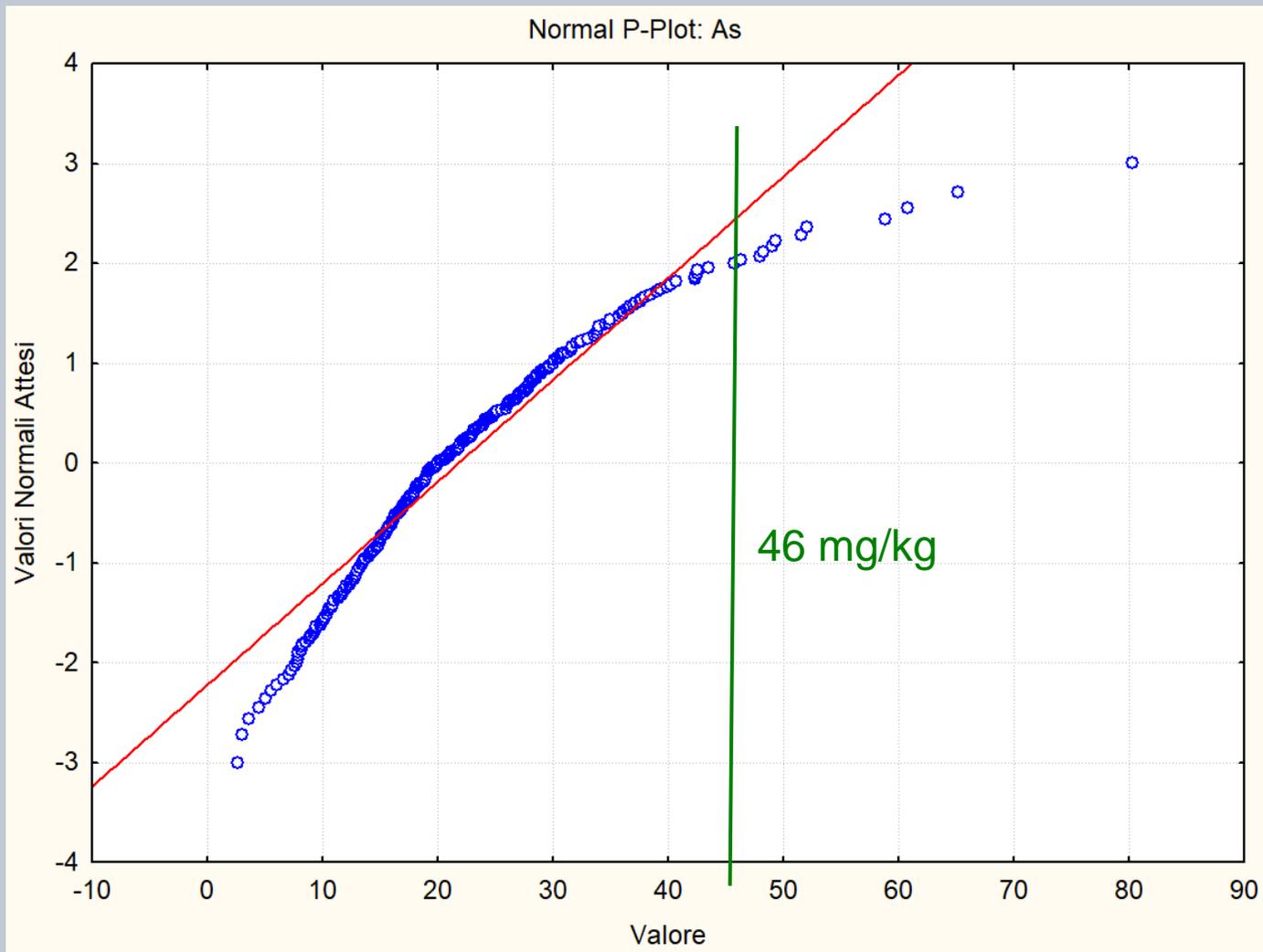
Acqua



HNO3



Concentrazioni in metalli superiori ai valori di fondo - *Arsenico*



Unità deposizionale
del Brenta:

374 osservazioni

95° perc.: 46 mg/kg

99° perc.: 67 mg/kg

Max: 80 mg/kg

Concentrazioni in metalli superiori ai valori di fondo – *Arsenico a Asseggiano*

Principali parametri statistici per l'arsenico nei campioni raccolti ad Asseggiano

N dati	Media	Mediana	Minimo	Massimo	Inferiore Quartile	Superiore Quartile	<u>Dev. Std.</u>
20	53,3	43	14	213	30	54	43,8



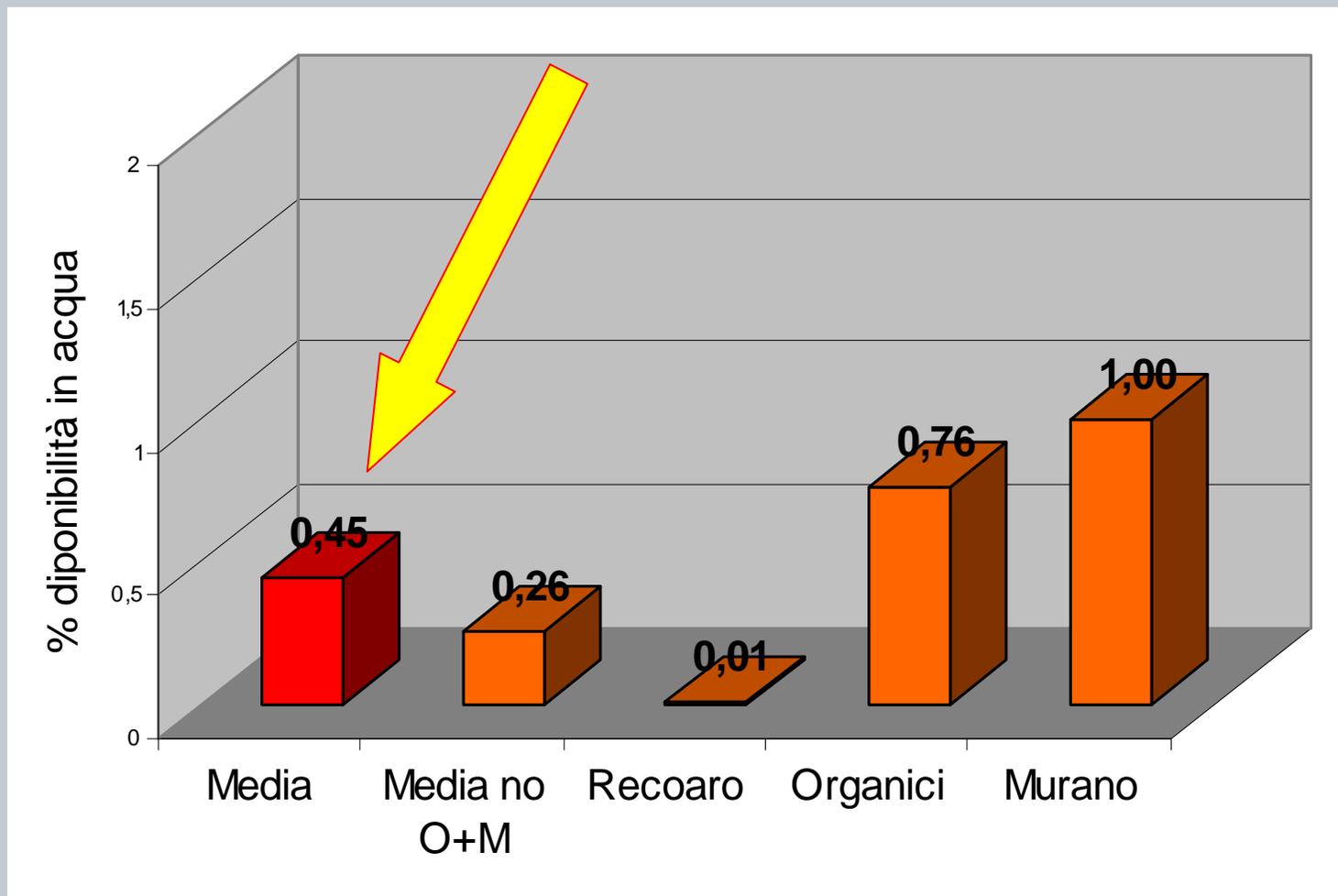
Per la determinazione del valore di fondo dell'arsenico si è utilizzato l'intero dataset e quindi non è stato distinto un valore di fondo naturale-antropico da un fondo naturale o pedo-geochimico.

Come stimatore statistico si è optato per l'UTL (Upper Tolerance Limit) e non il 95° percentile.

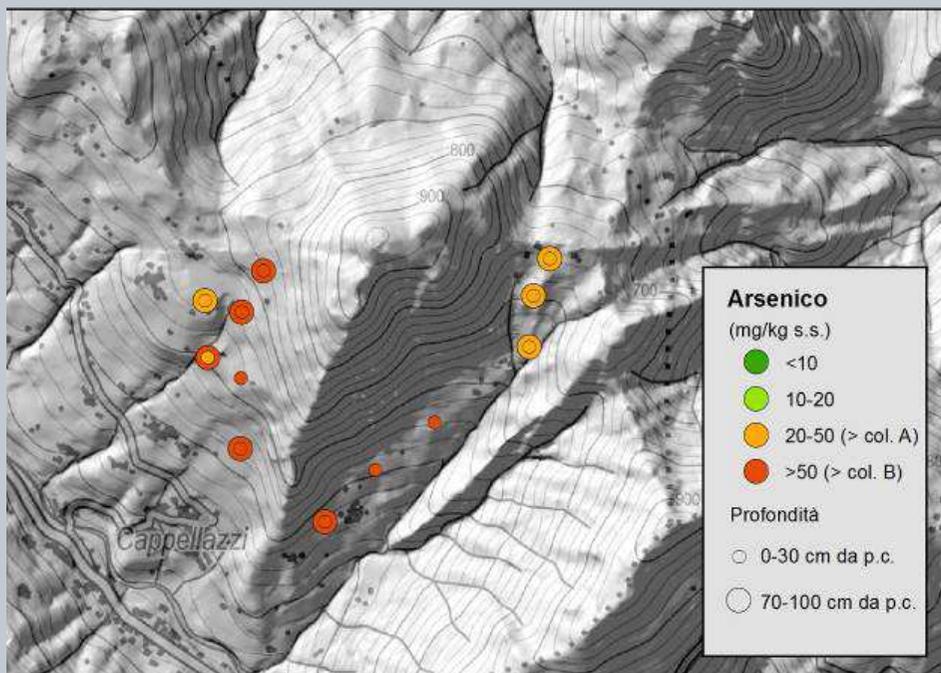
Valore di fondo pari a **104 mg/kg**.

Il valore di fondo è applicabile esclusivamente all'area indagata

Concentrazioni in metalli superiori ai valori di fondo - *Arsenico*



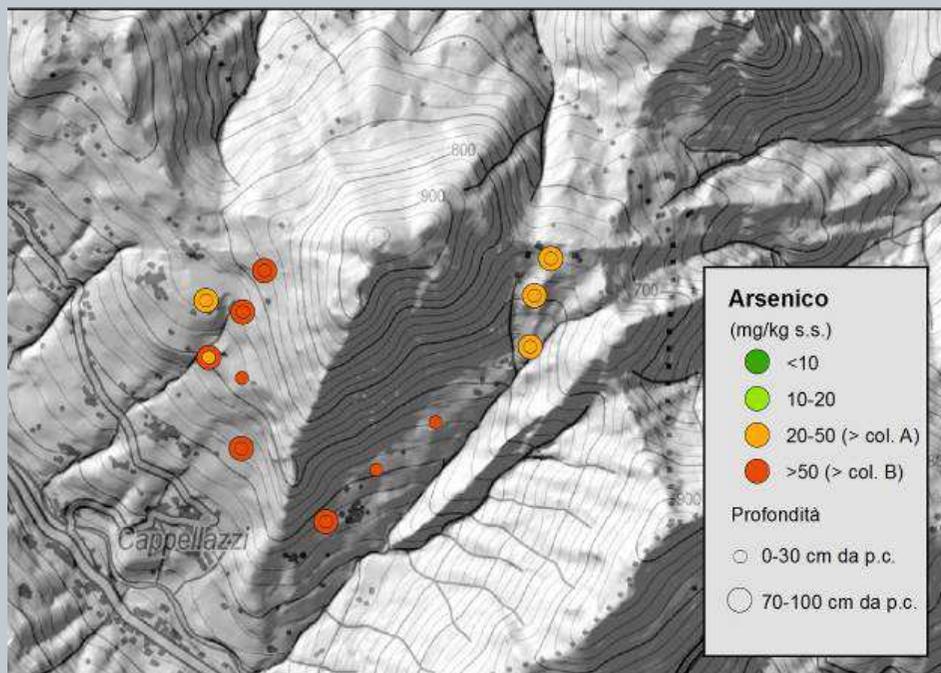
Concentrazioni in metalli superiori ai valori di fondo - *Recoaro*



ARPAV, su incarico del comune di Recoaro, ha indagato i suoli in prossimità della frazione Fracassi, dove erano stati riscontrati dei valori anomali nella concentrazione di diversi metalli.

L'area indagata è nota per la presenza di numerose mineralizzazioni a solfuri di zinco, piombo, ferro, rame e argento sfruttate dall'attività mineraria a partire dall'epoca romana, proseguite, quindi, durante il governo della Repubblica di Venezia e poi fino all'inizio del secolo scorso.

Concentrazioni in metalli superiori ai valori di fondo - Recoaro



Gli esiti analitici hanno evidenziato numerosi superamenti dei limiti: **arsenico** con 16 superamenti del limite di colonna B (50 mg/kg) e un unico valore inferiore al limite per le aree residenziali (20 mg/kg);

antimonio con 5 superamenti del limite di colonna B (30 mg/kg); **zinco** con 2 superamenti di colonna B (1500 mg/kg) e solo 4 campioni con concentrazione inferiore al limite di colonna A (150 mg/kg).

Vanadio, piombo, cadmio, e mercurio presentano numerosi superamenti di colonna A,

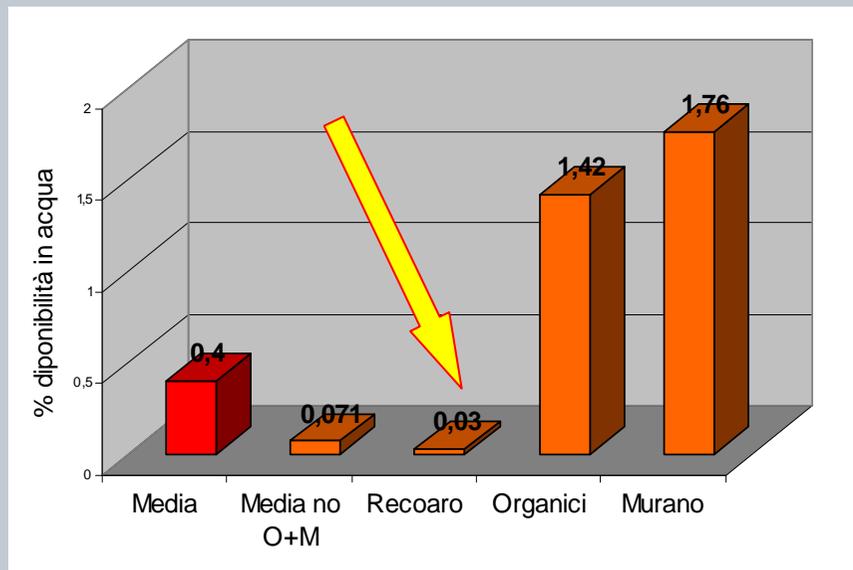
	Antimonio	Arsenico	Cadmio	Mercurio	Piombo	Zinco
Orizzonte superficiale	93	673	5,7	2,4	1718	1666
Orizzonte profondo	151	910	8,5	3,3	371	2663

Massimo contenuto in metalli (mg/kg), suddiviso tra orizzonti superficiali e profondi, nei pressi della frazione Fracassi, in comune di Recoaro.

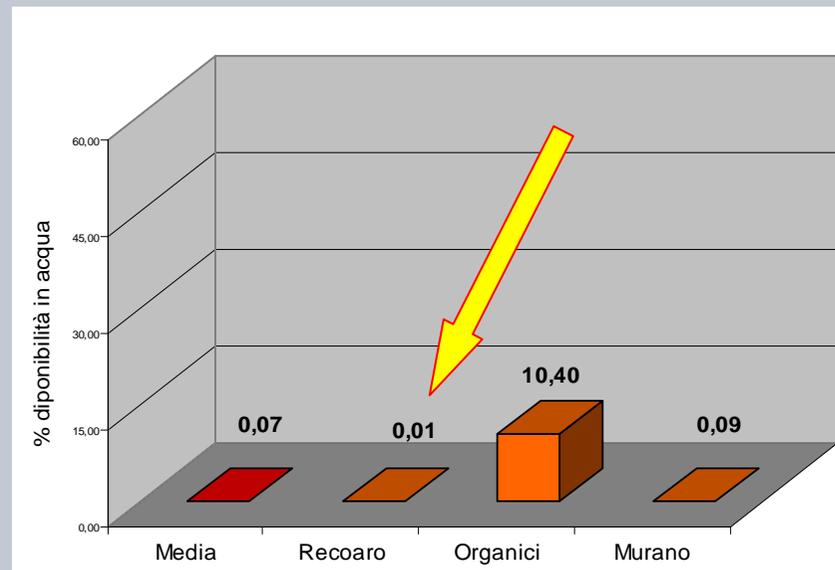
Concentrazioni in metalli superiori ai valori di fondo - Recoaro

In acqua

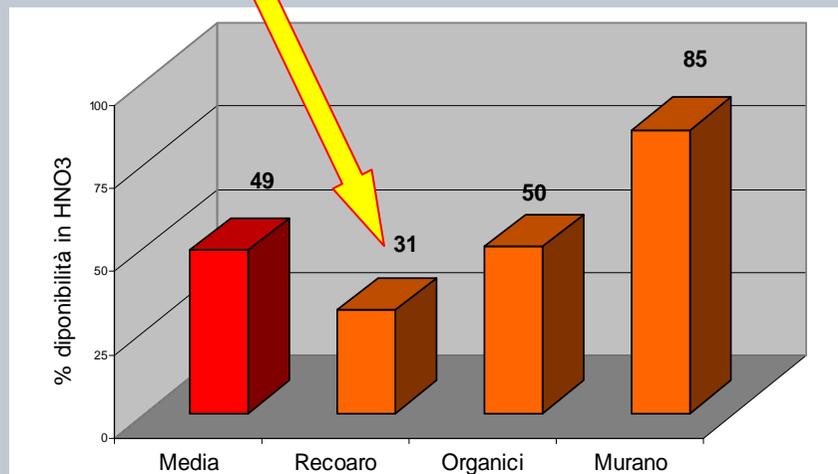
Antimonio



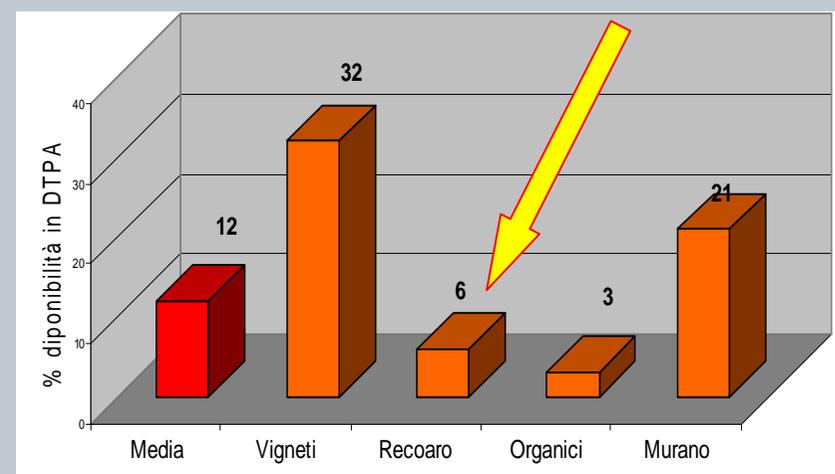
Nichel



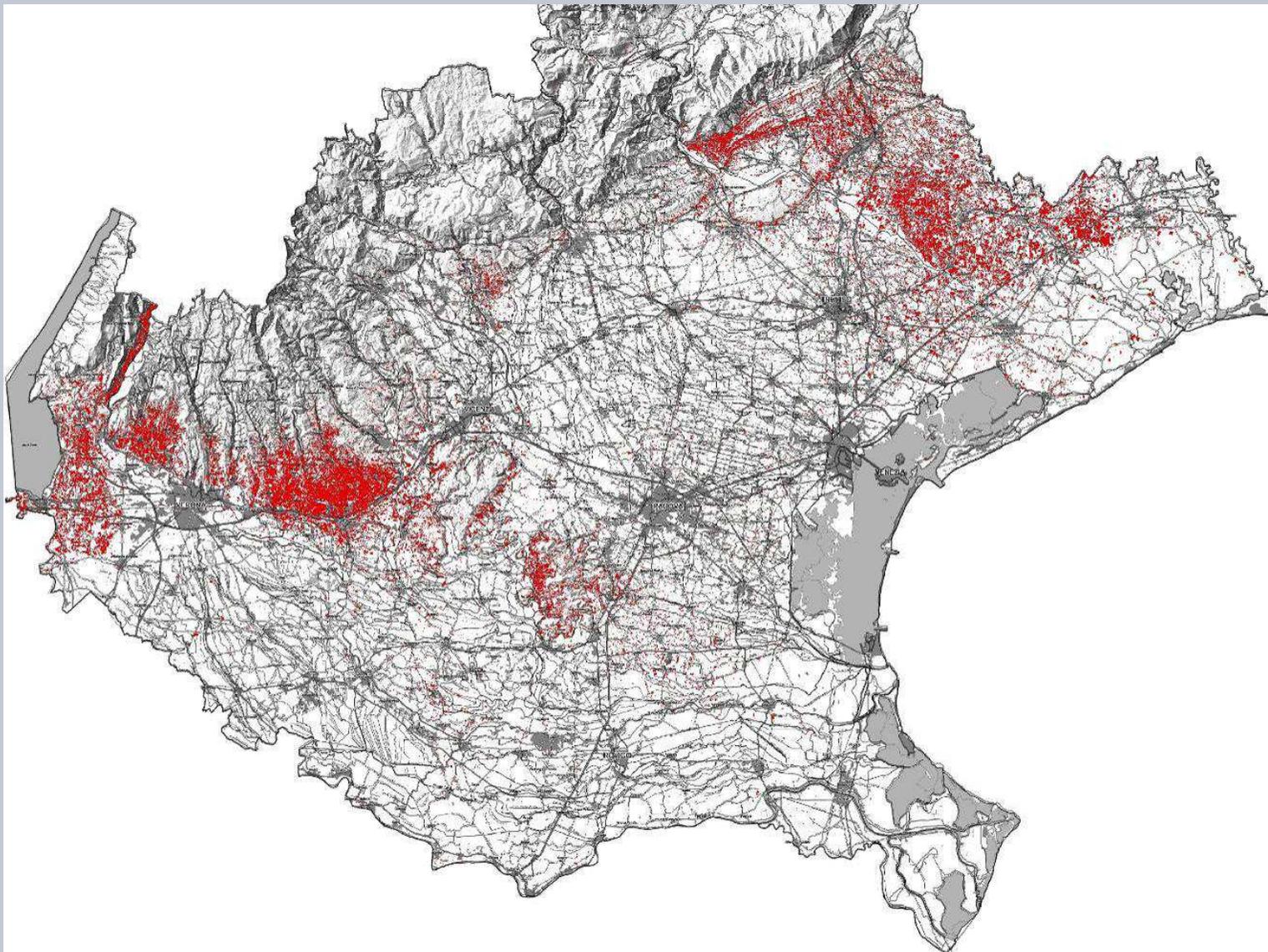
HNO3 Piombo



DTPA Rame



Valore di fondo per il Rame nei suoli coltivati a vigneto



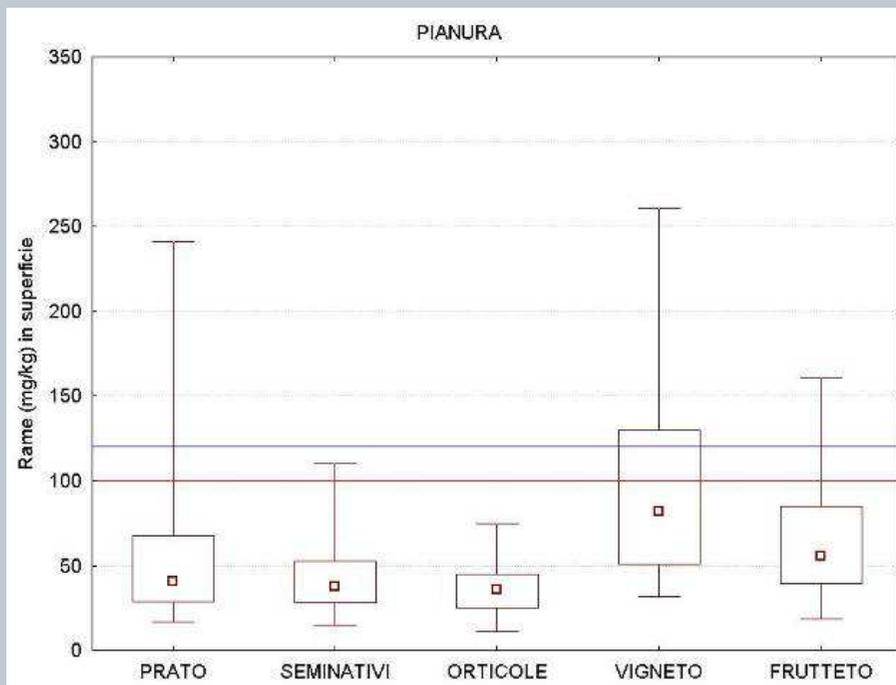
Localizzazione dei vigneti nel Veneto. Fonte: Regione Veneto, 2009.



arpav

Valore di fondo per il Rame nei suoli coltivati a vigneto

Come nel precedente volume (ARPAV, 2011) per il rame si è scelto di separare tutti i campioni prelevati nei vigneti perché questi, ad una prima elaborazione, presentavano valori nettamente superiori rispetto agli altri usi, indipendentemente dall'unità fisiografica/deposizionale di origine. Il fenomeno è dovuto ai numerosi trattamenti a base di rame che fin dalla seconda metà dell'800 vengono fatti per la lotta alla peronospora della vite e ad altri parassiti fungini, che ha determinato l'accumulo dell'elemento nel suolo.



Contenuto totale di rame (mg/kg) in superficie nei suoli collinari suddiviso in base all'uso del suolo. Box plot con mediana e percentile (5°, 25°, 75° e 95°); in blu il limite di colonna A del D.Lgs 152/2006; in rosso il limite del D.Lgs 99/1992.

Valore di fondo per il Rame nei suoli coltivati a vigneto

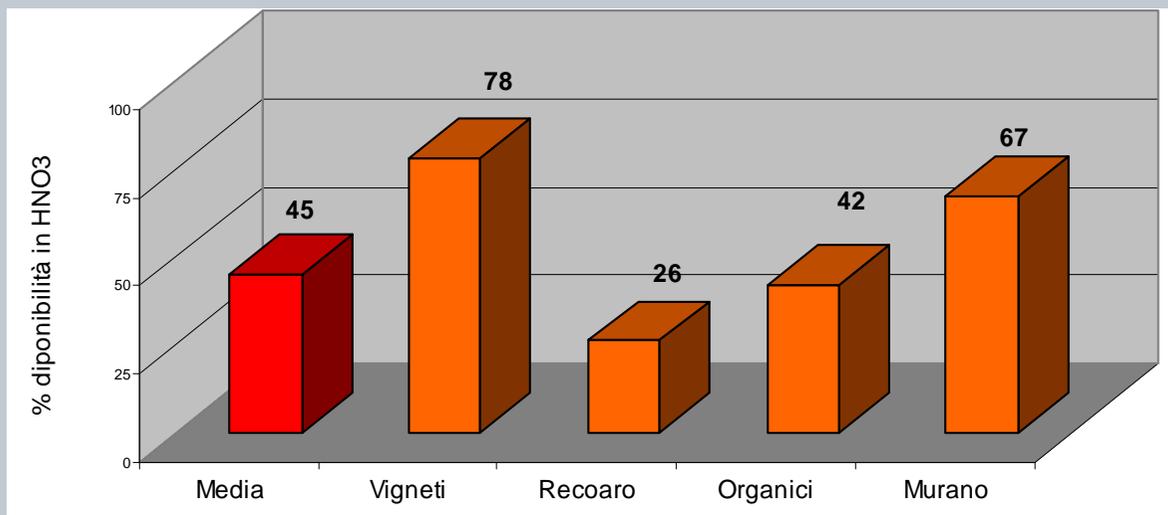
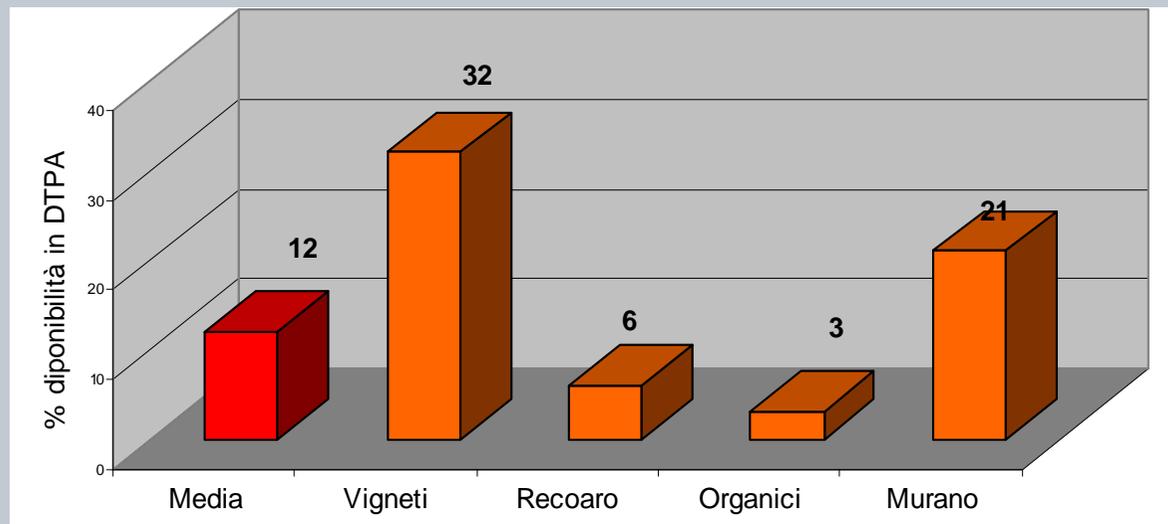
L'apporto annuo di rame con i trattamenti antiperonosporici è stato stimato intorno ai 15-30 kg/ha con i più comuni a base di rame. Parte dell'elemento distribuito viene asportato dalle colture e si ritrova nel prodotto raccolto, ma si tratta di una piccola quantità, stimata nell'ordine delle decine di g/ha: la maggior parte viene perciò accumulata nel terreno. Gli altri possibili apporti da fonti agricole sono minori.

	N dati	Media	Dev.Std.	Mediana	Quartile Inferiore	Quartile Superiore	95° Percentile	99° Percentile
Rame	233	112,3	96,0	83	53	148	284	561

Pur avendo fatto questa distinzione in base all'uso del suolo, in diverse unità (per esempio nel Piave) dove il vigneto è molto diffuso, il valore di fondo usuale è comunque influenzato da quello di suoli che hanno ospitato un vigneto nel passato e mantengono tuttora valori molto elevati. E' il caso delle unità del Piave (P; valore di fondo 192 mg/kg in superficie e 31 mg/kg in profondità), dei depositi fluviali dell'Agno-Guà (CG), dei conoidi calcarei (CC e CA) e delle colline (RR).

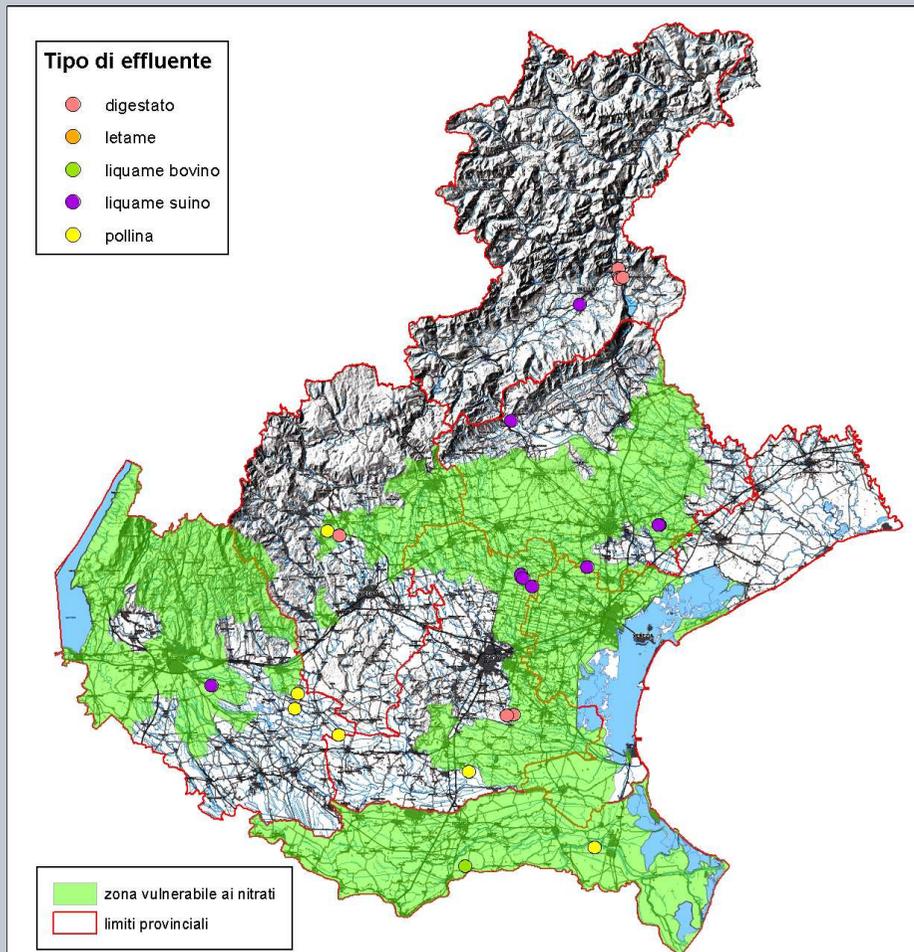


Valore di fondo per il Rame nei suoli coltivati a vigneto



*Disponibilità media, espressa in percentuale sul totale, del rame in **DTPA e HNO3** in campioni di suolo di diversa origine.*

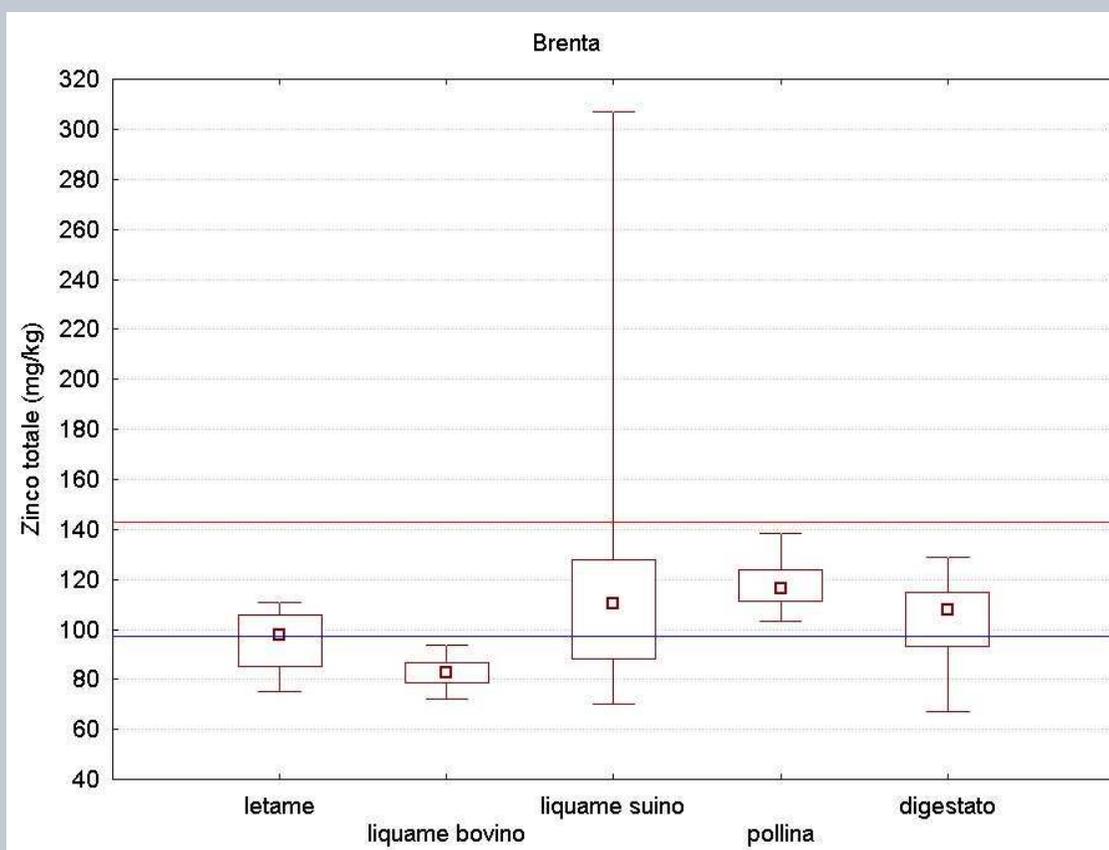
Contenuto in Zinco nei suoli agricoli



Dal 2017 il Servizio Centro Veneto Suolo e Bonifiche effettua un'attività di sopralluogo congiunto con i tecnici dei Servizi Controlli Ambientali dei DAP nell'ambito dei controlli programmati negli allevamenti per la verifica del rispetto della normativa nazionale e regionale di applicazione della Direttiva Nitrati. Tra i parametri analizzati ci sono anche rame e zinco.

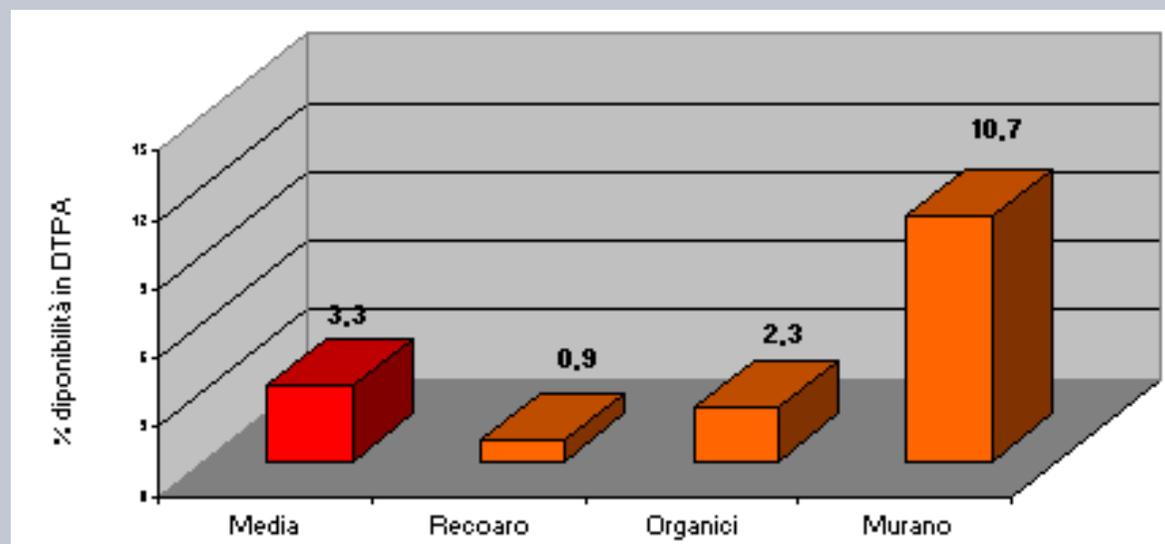
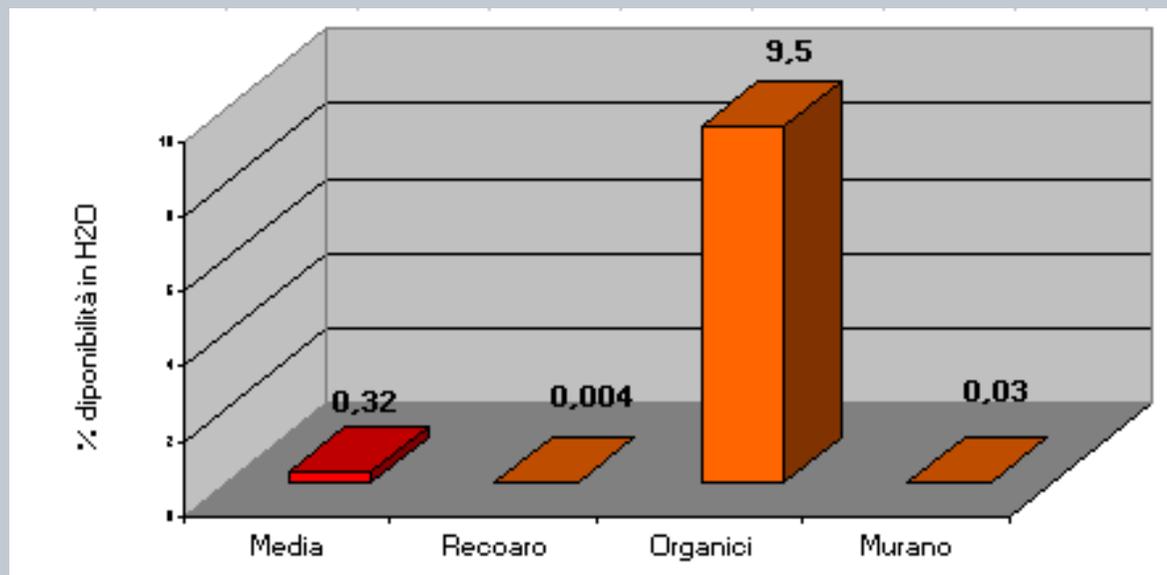
Contenuto in Zinco nei suoli agricoli

Parametro	Concimazione	N dati	Media	Dev.Std.	Mediana	Quartile Inferiore	Quartile Superiore	5° Percentile	95° Percentile
Zinco totale (mg/kg)	letame	1	76						
	liquame bovino	1	79						
	liquame suino	10	119	54	100	83	148	64	207
	pollina	6	108	72	81	77	88	68	213
	digestato	7	103	36	120	74	130	56	137



Per lo zinco si sono osservati **alcuni superamenti del valore di fondo** e il superamento del valore mediano dell'unità nel 36% dei casi. I valori più elevati di questi metalli si riscontrano nei suoli concimati con liquame suino. Lo zinco (e il rame) è contenuto negli integratori utilizzati per l'alimentazione negli allevamenti suini.

Contenuto in Zinco nei suoli agricoli

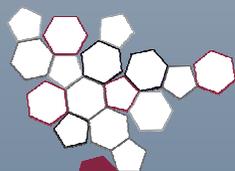




Agenzia Regionale per la Prevenzione
e Protezione Ambientale del Veneto

Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto

18 ottobre 2019
Provincia di Treviso



Sistema Nazionale
per la Protezione
dell'Ambiente



GRAZIE