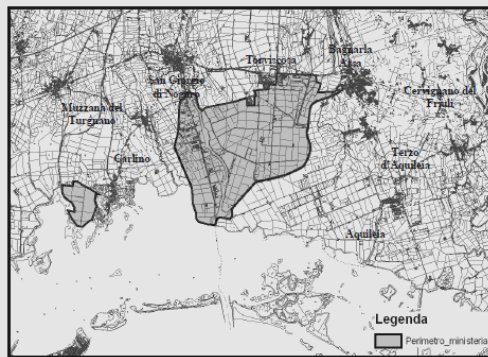


*Sito inquinato di Interesse Nazionale
della
Laguna di Grado e Marano:*

*determinazione dei valori di fondo nei suoli agricoli
prospicienti il S.I.N*



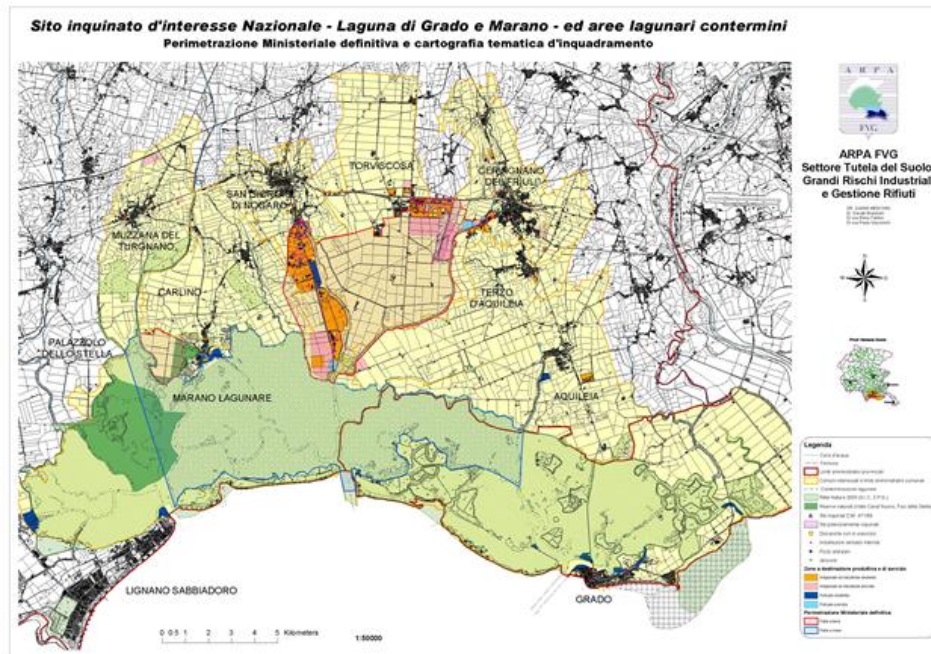
Relatori:

*Elena D'Andrea
Alessandro Felluga*

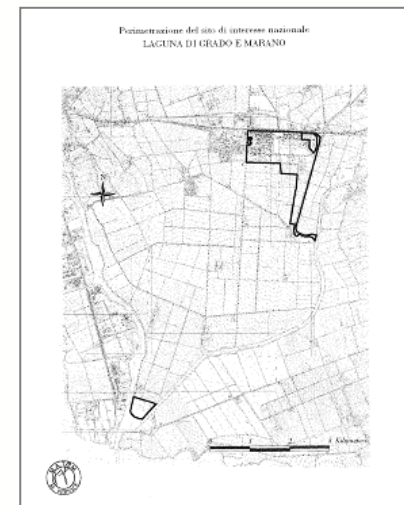


inquadramento dell'area – storico

- Il sito (SIN) si colloca in Friuli Venezia Giulia nella provincia di Udine e, nella sua perimetrazione del 24 febbraio 2003, interessava il territorio di diversi comuni della bassa pianura friulana tra cui quelli che, in vario modo, dagli inizi del '900, avevano conosciuto un significativo sviluppo artigianale, industriale e portuale, in larga parte programmato sulla base delle struttura territoriale e delle risorse esistenti, sviluppo che si è andato ad affiancare ad attività agricole in aree di bonifica.



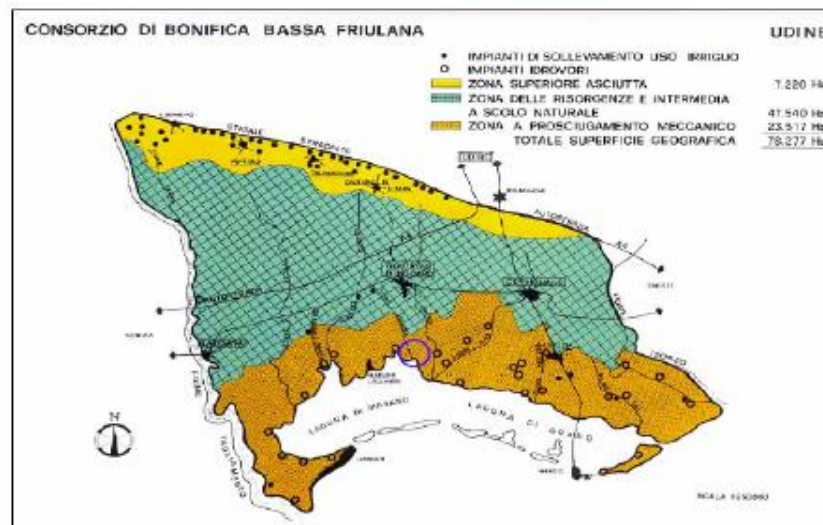
Riperimetrazione del SIN 2013



Perimetrazione del SIN 2003
stato al 2008

inquadramento dell'area – pedologico idrografico

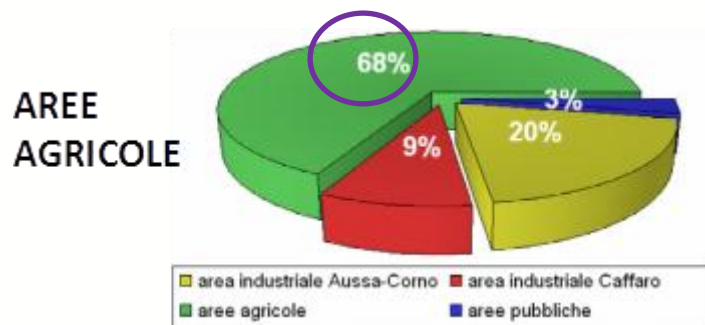
- Il suolo di questo territorio sub-pianeggiante inserito tra i conoidi alluvionali dei due maggiori corsi d'acqua, Tagliamento e Isonzo, è costituito da sedimenti fini superficiali - sabbie, limi ed argille - variamente distribuiti che inglobano strati torbosi derivanti da zone di accumulo di vegetali. Qui le principali aste drenanti sono i fiumi di risorgiva **Corno** ed **Aussa** a cui si affianca una fitta rete idrografica minore di origine antropica conseguente alle ingenti opere di bonifica che hanno lasciato un regime di scolo meccanico con diversi impianti idrovori ad oggi attivi. **Dalla bonifica idraulica il territorio aveva recuperato vaste zone da adibire ad uso agricolo per favorire gli insediamenti.**



ZONIZZAZIONE DELLA BONIFICA

aree agricole

- All'interno dell'area di terraferma del SIN, costituita da **3755 ha**, una vasta porzione pari a **2554 ha**, in larga parte situata tra i due fiumi Aussa e Corno e tra i due poli industriali principali, **Caffaro e Aussa-Corno**, aveva destinazione agricola.
- In mancanza di specifici limiti tabellari previsti dalla normativa per questa tipologia di terreni, era emersa la necessità di individuare un riferimento: come tale, era stata indicata la tabella redatta per la bonifica di siti inquinati nella destinazione d'uso di verde pubblico, privato e residenziale. Intanto la normativa di riferimento diventava il D.Lgs. 152/2006 e venivano introdotti nuovi approcci come l'analisi di rischio ed il concetto di «**VALORE di FONDO**».



obiettivo dello studio

- Mantenendo come riferimento la tabella indicata, con questo studio si è quindi tentato di identificare, in un'area esterna al SIN, i valori caratteristici di concentrazione delle sostanze presenti che potessero rappresentare valori di riferimento o di fondo per i terreni agricoli.

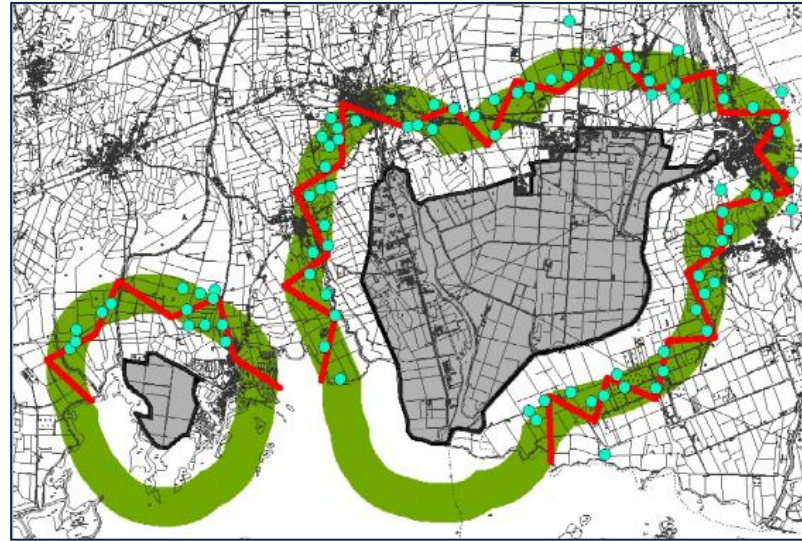
Il concetto di valori di fondo è convenzionalmente il profilo “naturale” eventualmente con un contributo “di origine antropica” o più specificatamente come “concentrazione di una sostanza caratteristica di un tipo di suolo in un’area o in una regione che deriva sia da fattori naturali sia da sorgenti diffuse non naturali come la deposizione atmosferica che può portare alla presenza di sostanze quali cadmio, composti di piombo-arsenico, mercurio e sostanze organiche volatili e persistenti nell’ambiente quali i PCB e le diossine (PCDD/F)”

- A tale scopo sono state ricercate sostanze di particolare interesse ambientale per le quali era ipotizzabile un apporto sia naturale che antropico, purché diffuso o legato all’utilizzo proprio del terreno definito dalla sua destinazione d’uso agricolo. Su **89** campioni di terreno agricolo sono stati quindi determinate le concentrazioni dei **metalli** (18), costituenti naturali della matrice terreno, e tra i contaminanti organici **PCB**, **fitofarmaci** (22) e **IPA** , quest'ultimi solo su una frazione del totale (11 campioni scelti in maniera casuale).



campionamento

Il campionamento è avvenuto nella fascia di terraferma compresa nella distanza da 1 a 2 km dal sito, in terreni agricoli con sistemi colturali analoghi a quelli interni al SIN, lontano da strade di grande comunicazioni ed impianti produttivi significativi, utilizzando un percorso a **W** precedentemente progettato. I punti georeferenziati in cui sono stati prelevate le aliquote per la formazione del campione elementare sono stati scelti secondo i criteri descritti con metodologia non sistematica e il terreno prelevato secondo incrementi su una profondità di 50 cm.



FASCIA - PERCORSO E PUNTI di CAMPIONAMENTO

COMUNE	N° CAMPIONI Fitofarmaci, PCB, Metalli	N° CAMPIONI IPA
Carlino	19	2
Castions delle Mura	7	1
Cervignano del Friuli	14	2
Muzzana del Turignano	6	1
S. Giorgio di Nogaro	13	2
Terzo di Aquileia	21	2
Torviscosa	9	1

analiti ricercati e trattamento dei dati

L'analisi è stata eseguita sul **sottovaglio a 2.0 mm**. I dati commentati sono relativi a questa sola frazione granulometrica.

COMPOSTI ORGANICI

- sono stati quantificati **tutti** i **Fitofarmaci** e gli **IPA previsti dalla normativa** per la matrice suolo ed altri ritenuti significativi con limite di quantificazione pari a 1 ppb e 10 ppb rispettivamente. I **PCB** sono stati quantificati ed espressi come somma totale dei congeneri non essendovi un interesse specifico per i singoli con limite di quantificazione pari a 1 ppb.

COMPOSTI INORGANICI

- sono stati quantificati **tutti** i metalli previsti per i suoli dal D. Lgs. 152/06 e per completare il quadro complessivo **Al, Fe e Mn**, con limite di quantificazione pari a 0.1 mg/Kg.

PARAMETRI AGGIUNTIVI a tabella 1 all.5 alla parte IV titolo V del D. Lgs. 152/2006		
METALLI	FITOFARMACI	IPA
Alluminio	Desetilatrazina	Fenantrene
Ferro	Terbutilazina	Antracene
Manganese	Desetilterbutilazina	Benzo(e)pirene
	Metolaclor	Fluorantene
	Eptacloro – Eptacloro epossido	Perilene

L' **elaborazione statistica** è stata applicata ai metalli ricercati con esclusione di **Cd, Hg, Se e Tl** perché il set di valori calcolati non lo ha permesso. Anche per i composti organici la maggior parte dei valori determinati è risultata non quantificabile e solo per il **DDT**, poiché il numero di valori inferiori al LQ era limitato, si è ottenuta una funzione di frequenza.

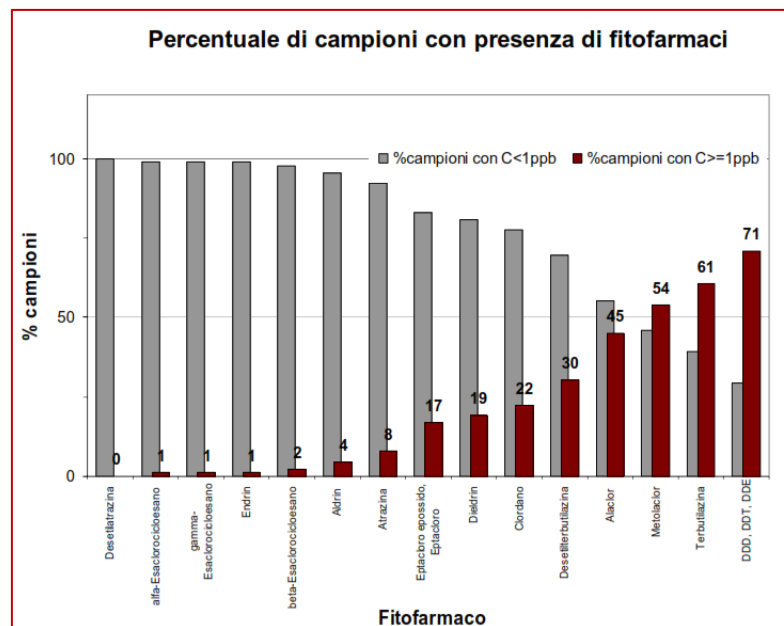


risultati fitofarmaci IPA e PCB

L'indagine relativa ai fitofarmaci ha evidenziato la presenza di quasi tutti i principi attivi ricercati; il **92%** dei campioni risulta positivo per almeno uno di essi.

La percentuale di campioni con riscontro positivo è particolarmente alta per il DDT con i suoi isomeri e metaboliti (**71%**) e per Terbutilazina e Metolaclor (**oltre 50%**). Presenti in diversi campioni anche Alaclor, Clordano, Dieldrin ed Eptacloro epossido (**tra 50% e 15%**).

Nel **22.5%** dei campioni si osserva il superamento del valore limite tabellato per almeno una sostanza. IPA e PCB, pur essendo gli ultimi frequentemente presenti, risultano sempre ben **inferiori** ai limiti di colonna A.

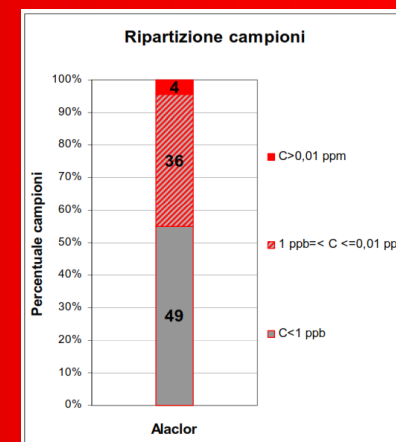
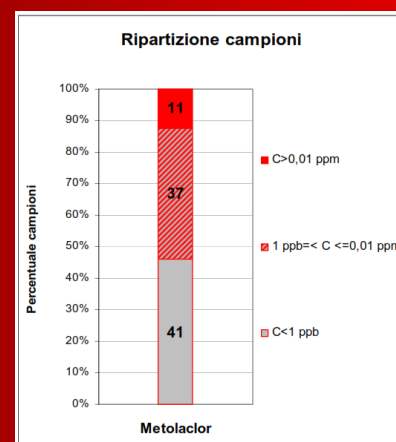
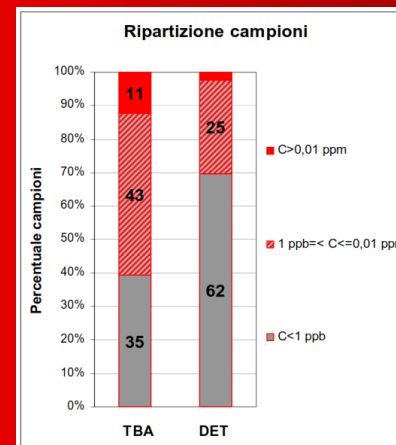
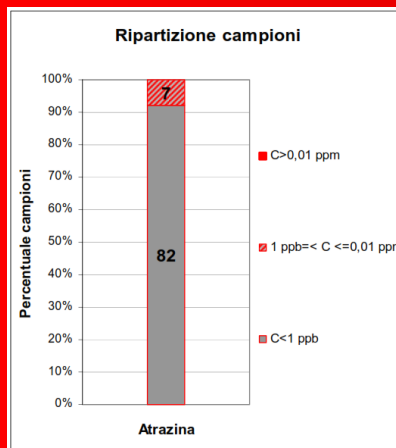


Diserbanti

Nel complesso le indagini condotte ne evidenziano una certa diffusione con esclusione dell'**Atrazina** e della **Desetilatrazina**.

Presente in diversi punti la **Terbutilazina** che nelle concentrazioni maggiori appare sempre in associazione con il suo metabolita.

Riscontati in circa la metà dei campioni sia **Alaclor** che **Metolaclor** con alcuni punti a concentrazioni oltre 0.01 ppm.

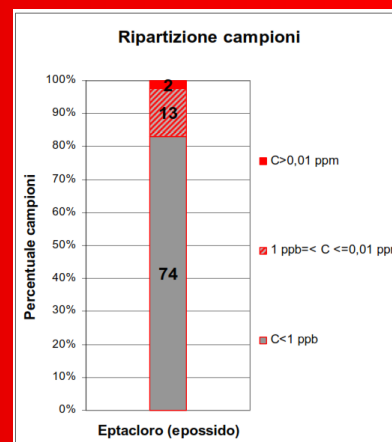
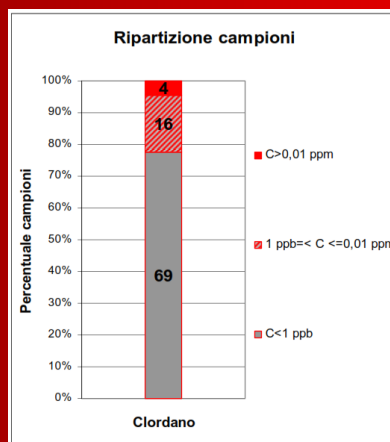
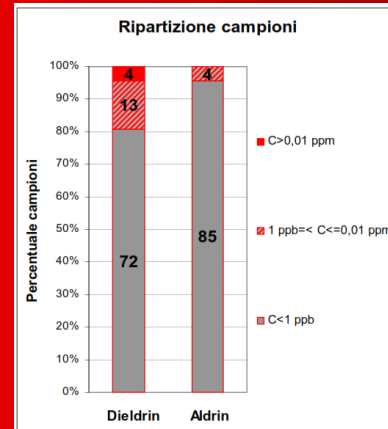
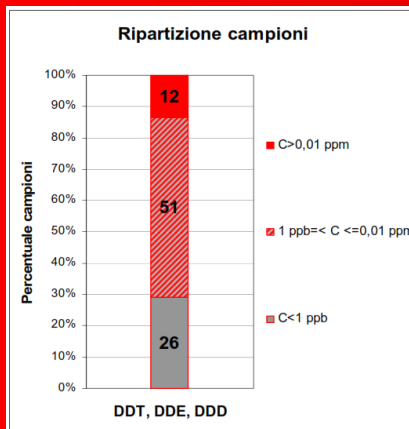


Insetticidi

Gli insetticidi organoclorurati evidenziano un'ampia diffusione del **DDT (DDE DDD)** per quanto un'alta percentuale di campioni rimanga entro i limite tabellato

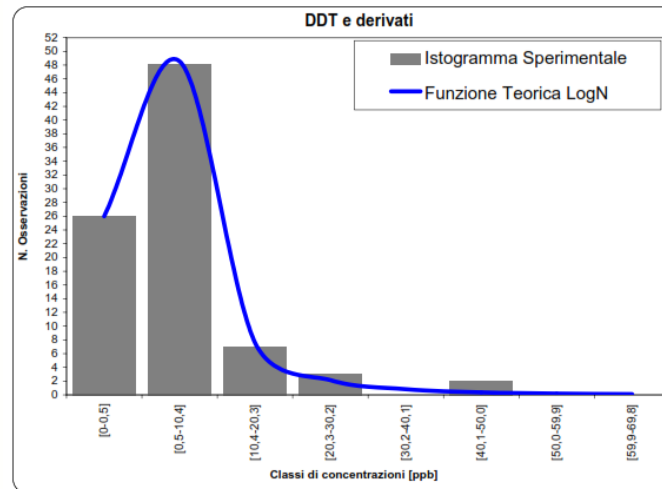
Qualche presenza per il **Dieldrin** fino a conc. di 36 ppb, mentre **Aldrin** ed **Endrin** appaiono trascurabili

Clordano, Eptacloro ed Eptacloro epossido compaiono principalmente in zone agricole prossime alla laguna



DDT, DDE, DDD

Gli insetticidi organoclorurati evidenziano un'ampia diffusione del **DDT**, **DDE**, **DDD** per quanto un'alta percentuale di campioni rimanga entro valori contenuti.



Metalli

ANALISI PRELIMINARE

Nel caso dei i dati sono stati trattati mediante analisi statistica **univariata**. Le funzioni di frequenza sono state ricavate per **Sb, As, Be, Co, Cr, Ni, Pb, Cu, Sn, V e Zn**.

In una fase preliminare i dati sperimentali sono stati rappresentati graficamente con degli **istogrammi**. Dal loro profilo si è dedotto che i modelli matematici atti a riprodurre tali dati sono due:

la funzione **log-normale e normale**.

Sulla base del criterio della minima somma degli scarti quadratici tra modello teorico e istogramma sperimentale e sulla valutazione dei grafici denominati **carte di probabilità** a ciascun analita è stato quindi assegnato un profilo: **log-normale** per **Be, Cr, Ni, Cu, Sn, V, e Zn** e **normale** per **As, Co, Pb**.

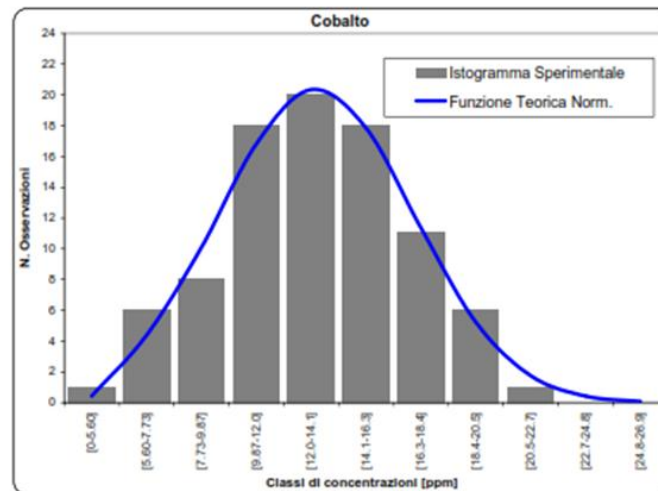
ELABORAZIONE STATISTICA COBALTO

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica Norm. [N. Osservazioni]
[0-5.60]	1	0,43
[5.60-7.73]	6	4,39
[7.73-9.87]	8	10,09
[9.87-12.0]	18	16,82
[12.0-14.1]	20	20,34
[14.1-16.3]	18	17,84
[16.3-18.4]	11	11,35
[18.4-20.5]	6	5,24
[20.5-22.7]	1	1,75
[22.7-24.8]	0	0,43
[24.8-26.9]	0	0,08

DM 152/06 Col A [ppm] 20	
Sperimentale	
media =	13,26
dev std =	3,55

Teorico	
$\mu =$	13,26
$\sigma =$	3,76
$Q_{25\%} =$	10,7
$Q_{50\%} =$	13,2
$Q_{75\%} =$	15,8
$Q_{90\%} =$	18,1
$Q_{95\%} =$	19,4
$Q_{99\%} =$	22,0

Indice di accostamento relativo	9%
Kolmogorov-Smirnov	P > 99%



Metalli

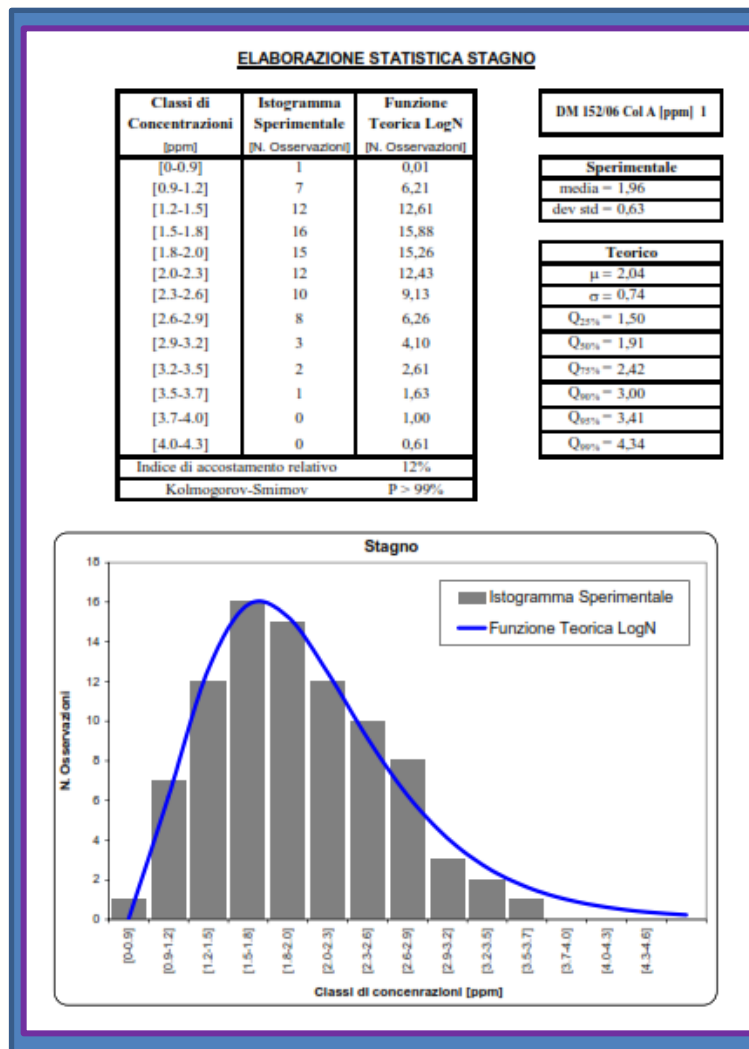
ANALISI PRELIMINARE

Nel caso dei i dati sono stati trattati mediante analisi statistica **univariata**. Le funzioni di frequenza sono state ricavate per **Sb, As, Be, Co, Cr, Ni, Pb, Cu, Sn, V e Zn**.

In una fase preliminare i dati sperimentali sono stati rappresentati graficamente con degli **istogrammi**. Dal loro profilo si è dedotto che i modelli matematici atti a riprodurre tali dati sono due:

la funzione **log-normale e normale**.

Sulla base del criterio della minima somma degli scarti quadratici tra modello teorico e istogramma sperimentale e sulla valutazione dei grafici denominati **carte di probabilità** a ciascun analita è stato quindi assegnato un profilo: **log-normale** per **Be, Cr, Ni, Cu, Sn, V, e Zn** e **normale** per **As, Co, Pb**.



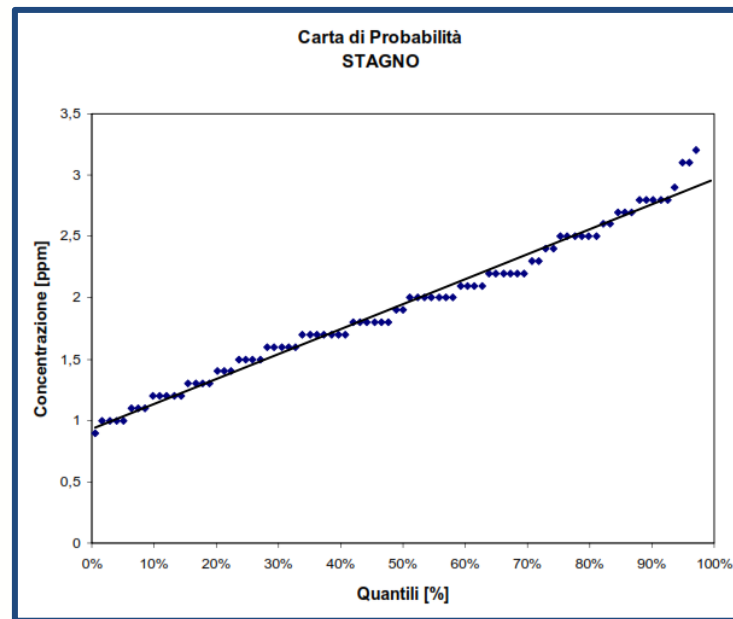
Metalli

ELIMINAZIONE DEGLI OUTLIERS e VALUTAZIONE DELLE CARTE DI PROBABILITA'

Sono stati quindi **eliminati** gli **eventuali outliers** applicando il **test di Rosner** al set dei dati o ai set dei logaritmi dei dati: gli outliers rilevati sono stati: uno per il piombo, due per lo stagno e tre per il DDT.

Infine sono state valutate le **carte di probabilità** che **non** hanno evidenziato significativi cambi di pendenza dell'allineamento, indicativi di popolazioni differenti.

Carta di probabilità



Metalli

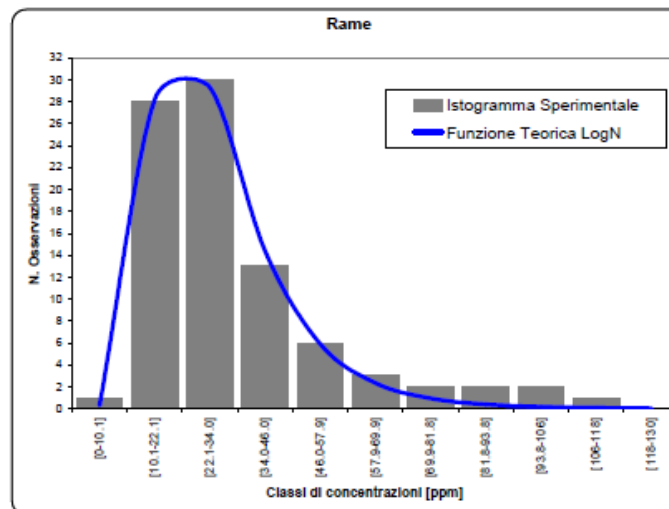
ELABORAZIONE STATISTICA

Per ottenere la **funzione di frequenza** teorica del set di dati sperimentali è stata messa a punto ed implementata una procedura di **best-fit** e per valutare la probabilità della conformità al modello applicato sono stati applicati alcuni **test** classici quali quello di Kolmogorov-Smirnov e **l'indice di accostamento relativo**. I valori di μ e σ stimati con il best-fit hanno dimostrato un ottimo accordo con la media e la deviazione standard del campione di dati, evidenziando la consistenza della stima stessa e validando la riproduzione analitica dei dati.

ELABORAZIONE STATISTICA RAME

Classi di Concentrazioni [ppm]	Istogramma Sperimentale [N. Osservazioni]	Funzione Teorica LogN [N. Osservazioni]
[0-10.1]	1	0,29
[10.1-22.1]	28	28,21
[22.1-34.0]	30	29,28
[34.0-46.0]	13	14,35
[46.0-57.9]	6	5,88
[57.9-69.9]	3	2,33
[69.9-81.8]	2	0,93
[81.8-93.8]	2	0,38
[93.8-106]	2	0,16
[106-118]	1	0,07
[118-130]	0	0,03
[130-142]	0	0,02
Indice di accostamento relativo		11%
Kolmogorov-Smirnov		P > 99%

DM 152/06 Col A [ppm] 120
Sperimentale
media = 33,15
dev std = 20,77
Teorico
$\mu = 29,96$
$\sigma = 14,85$
Q _{25%} = 19,5
Q _{50%} = 26,8
Q _{75%} = 36,8
Q _{90%} = 48,9
Q _{95%} = 58,0
Q _{99%} = 79,8



Metalli

ELABORAZIONE STATISTICA

I percentili sono riassunti in tabella. Per i metalli evidenziati, **Be, Sn e V** è stato osservato che il **90° percentile** supera significativamente il limite di legge di colonna A. Il Cadmio, il Selenio, il Mercurio ed il Tallio invece risultano in concentrazione al di sotto del minimo rilevabile.

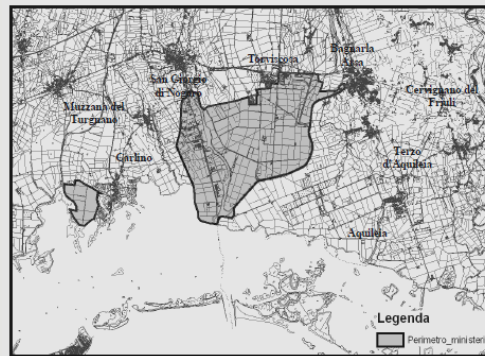
Metallo	minimo [ppm]	media [ppm]	dev. std. [ppm]	massimo [ppm]	Q _{90%} [ppm]	Q _{95%} [ppm]	Limiti di Colonna A* (mg/Kg di ss)
Antimonio	0,2	0,52	0,24	1,5	0,86	1,03	10
Arsenico	0,2	9,52	3,77	20,6	15,2	16,5	20
Berillio	0,4	1,29	0,57	3,1	2,39	2,91	2
Cadmio	0,2	0,33	0,21	0,6			2
Cobalto	5,6	13,26	3,55	20,8	18,1	19,4	20
Cromo	30	66,87	24,31	151	95,0	107,4	150
Mercurio	0,1	0,17	0,09	0,4			1
Nichel	23,4	46,73	15,39	92	66,9	75,4	120
Piombo	12,8	24,22	7,09	45,6	32,5	35,3	100
Rame	10,1	33,15	20,77	108,2	48,9	58,0	120
Selenio	0,1	0,71	0,64	2,8			3
Stagno	0,9	1,96	0,63	3,7	3,00	3,41	1
Tallio	0,2	0,49	0,18	1			1
Vanadio	32,9	85,30	33,09	191	132,3	152,6	90
Zinco	30,2	79,59	28,15	184	106,8	117,8	150

Tabella 5. Riassunto dei dati sui metalli. * da tabella 1 Allegato 5 al Titolo V parte quarta del D.Lgs. 152/06.

GRAZIE

Tecnici ARPA FVG:

**Avoscan W.
D'Andrea E.
Felluga A.
Fogal E.
Mazzilis D.
Piccoli E.**



Relatori:

**Elena D'Andrea
Alessandro Felluga**

