



*Consiglio Nazionale delle Ricerche*  
ISTITUTO PER LO STUDIO DEGLI ECOSISTEMI

---

***Valutazione dei valori di fondo naturale nel  
SIN di Massa Carrara***

***Gianniantonio Petruzzelli Giorgio Poggio***



## INTRODUZIONE

La considerazione del fondo naturale è una questione centrale per ogni attività di valutazione ambientale. I livelli di fondo naturale dovrebbero essere considerati dall'inizio della fase di formulazione del problema per stabilire l'importanza e l'estensione spaziale della contaminazione fino alla fase di caratterizzazione del rischio e di pianificazione della bonifica per stabilire obiettivi gestionali appropriati e realistici. Inoltre, il fondo naturale riveste un ruolo importante riguardo alla comunicazione del rischio, in quanto stabilisce uno scenario di riferimento rispetto al quale vengono discusse ed intraprese le iniziative necessarie per la salvaguardia dell'ambiente.

Lo scopo di questo Progetto è stato quello di fornire informazioni utili per la determinazione dei valori di fondo di potenziali contaminanti inorganici nell'area nella quale si colloca anche il SIN di Massa Carrara.

L'opportunità di realizzare questo progetto deriva dalla necessità di valutare se esistono zone del territorio limitrofe all'area del SIN, con concentrazioni in metalli e/o metalloidi derivanti da processi naturali, superiori a quelli previsti dalle CSC del DLgs. 152/06, anche alla luce del fatto che nella fase di caratterizzazione di certe aree del sito sono emerse talora concentrazioni anomale di alcuni metalli.

I criteri operativi generali con i quali è stato condotto il Progetto sono derivati dal documento APAT – ISS “Protocollo operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale” (1).

Assumendo come essenziali alcune definizioni riportate nel documento che definiscono cosa si intende come valore di fondo:

“con il termine valore di fondo si fa riferimento alla distribuzione delle concentrazioni di metalli e metalloidi la cui presenza nei terreni, non è riconducibile ad alcuna sorgente puntuale e/o specifica attiva, nel presente o in passato, sull'area di interesse.”

Questa definizione di APAT - ISS è derivata da quella data del valore di background in ambito ISO (ISO 19258): “concentrazione di una sostanza nel suolo derivante dai processi geologici e pedologici comprendente anche l'apporto di sorgenti diffuse”(2), e ben si accorda con la definizione dell' E.P.A (EPA 540-R-01-003, 2002) “concentrazione di composti inorganici nei suoli o nei sedimenti situati in prossimità di siti inquinati ma che non sono influenzati dalle attività svolte nel sito o ad esse ricollegabili”(3).

Tutte queste definizioni implicano che l'inquinamento antropogenico diffuso, generato indipendentemente dalle attività svolte nel sito in esame, viene assunto come componente di background dei suoli prelevati nelle aree di riferimento che sono state scelte in accordo con ARPAT Massa.

### **ATTIVITA'SVOLTE**

ARPAT Massa ha fornito un'indagine storica dell'area all'esterno del SIN dalla quale è stato possibile individuare le attività che vi si sono svolte nel corso del tempo, per comprendere se possono esserci state fonti di apporto di specifici elementi inorganici.

Sulla base di questa indagine preliminare sono state scelte delle aree, geologicamente compatibili con quelle del SIN, caratterizzate dalla assenza di contributi di contaminanti inorganici derivanti da sorgenti puntiformi presenti e/o passate. Sono state individuate due tipologie primarie di matrici: gli arenili e i suoli. Le sabbie si differenziano dai suoli per la granulometria omogenea che impedisce la formazione di aggregati, la mancanza di sostanza organica e l'assenza di una rilevante fase vivente. Per quanto riguarda i suoli sono stati diversificati in base alla diversa destinazione d'uso: zone residenziali, parchi e giardini pubblici, aree naturali ed anche aree agricole per le quali non esistano o siano noti eventuali apporti antropici finalizzati all'incremento della produzione agraria.

Dal momento che l'area è fortemente antropizzata si è ritenuto opportuno non impiegare un campionamento sistematico a griglia regolare. La strategia di campionamento si è basata sulle conoscenze dell'uso del suolo, attuale e pregresso, e questo ha consentito di procedere mediante uno schema di campionamento per differenti tipologie di suolo individuando quei suoli che con molta probabilità non hanno subito influenze antropiche puntuali. L'area oggetto dei prelievi è situata in posizione limitrofa ai confini del sito di interesse nazionale di Massa Carrara.

Sugli arenili, i campioni sono stati prelevati da Marina di Carrara a Forte dei Marmi, nelle zone di Ronchi, Poveromo, Cinquale. I campioni di suolo sono stati prelevati da Marina di Carrara a Ronchi, nelle località riportate nell'allegato 1.

In accordo con ARPAT Massa sono state scelte due profondità di campionamento. Nei punti di prelievo sono stati effettuati due campionamenti, utilizzando una trivella manuale e raccogliendo i prelievi effettuati alla profondità 0 – 15 cm e a circa 1m (a seconda del tipo di suolo il prelievo è stato effettuato tra 100 e 120 cm). Le schede descrittive dei siti di campionamento, tutti georeferenziati, sono riportate nell'allegato 1.

Per quanto il documento citato APAT – ISS suggerisca di prendere i campioni a tre profondità diverse, per ridurre i tempi ed i costi, si è ritenuto sufficiente effettuare i campionamenti a due profondità per tenere conto dei possibili apporti da fonti diffuse, ad esempio ricadute atmosferiche ,

impiego di fertilizzanti ecc.. , e di quelli derivanti dai processi naturali, riservandosi una ulteriore verifica a profondità più elevata nel caso di valori di concentrazione molto diversi tra lo strato superficiale e quello più profondo. Questa evenienza, come spiegato nella sezione risultati, non si è in realtà mai verificata. Con la scelta di una strategia meno invasiva si è ottenuto anche un maggiore consenso alle attività di prelievo da parte dei proprietari delle aree interessate che non ricadono all'interno del SIN, i quali hanno sempre concesso, con la massima disponibilità, l'ingresso al personale CNR, anche in aree private.

## **Metodiche di analisi**

Il campione secco all'aria è stato macinato in mortaio di agata o mediante speciale mulino al fine di ottenere una maggiore omogeneità. Il campione è stato quindi setacciato, raccogliendo la frazione inferiore a 2mm.

Tutte le analisi sul terreno, effettuate in doppio, sono state condotte in accordo con i Metodi Ufficiali di Analisi del Suolo della Società Italiana di Scienza del Suolo, come riportato sulla Gazzetta Ufficiale : Decreto Ministeriale N 185 del 13/9/99 Approvazione dei "Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo" .

### Determinazione dei metalli pesanti

E' stata seguita la metodica riportata sulla Gazzetta Ufficiale : Decreto Ministeriale N 185 del 13/9/99 Approvazione dei "Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo" Metodi XI.1, che prevede la solubilizzazione dei metalli pesanti mediante attacco acido e lettura all'Assorbimento Atomico. Come materiale di riferimento è stato utilizzato il Suolo certificato del Bureau Community Reference "BCR n°141" .

### Determinazione del pH

E' stato seguito il metodo III.1 del Decreto Ministeriale N 185 del 13/9/99 Approvazione dei "Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo" .

### Determinazione della Capacità di scambio cationica

E' stato seguito il metodo XIII del Decreto Ministeriale N 185 del 13/9/99 Approvazione dei "Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo".

## Determinazione della Tessitura

E' stato seguito il metodo II.6 del Decreto Ministeriale N 185 del 13/9/99 Approvazione dei "Metodi Ufficiali di Analisi Chimica del Suolo"

## **Elaborazione statistica**

L'elaborazione e l'analisi statistica dei dati è stata effettuata in accordo con quanto suggerito nei documenti APAT-ISS , ARPA Veneto, EPA riportati in bibliografia.

## **RISULTATI OTTENUTI**

### **Caratteristiche chimico fisiche dei suoli**

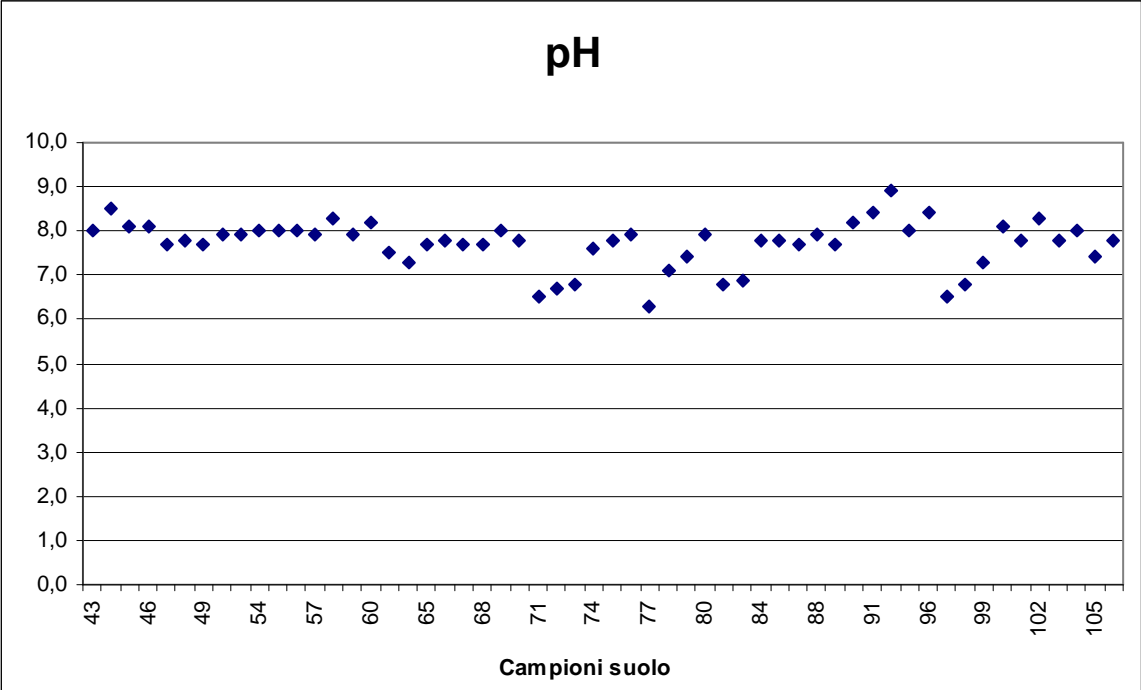
Considerando tutti i suoli prelevati, indipendentemente dalla profondità, i dati di caratterizzazione, riportati nell'allegato 1, individuano la prevalenza di terreni con caratteristiche basiche e tessitura sabbiosa. I risultati riassuntivi delle caratteristiche dei suoli sono riportati nella tabella 1.

Tabella 1. Caratteristiche dei suoli

	<b>pH</b>	<b>CSC</b>	<b>Argilla</b>	<b>Limo</b>	<b>Sabbia</b>	<b>Scheletro</b>
<b>Min</b>	6,30	2,49	0,65	0,30	53,2	0,21
<b>Max</b>	8,90	29,3	13,7	41,0	99,0	45,1
<b>Media</b>	7,71	16,0	4,64	16,0	79,3	14,4
<b>dev.st.</b>	0,53	5,68	3,40	8,81	10,9	13,4
<b>Mediana</b>	7,80	15,6	4,01	15,6	79,9	11,5
<b>10° percentile</b>	6,80	9,36	1,03	3,09	65,5	0,93
<b>25° percentile</b>	7,58	13,6	1,81	10,5	71,8	2,36
<b>50° percentile</b>	7,80	15,6	4,01	15,6	79,9	11,5
<b>75° percentile</b>	8,00	20,1	6,18	20,9	86,2	22,2
<b>90° percentile</b>	8,25	23,1	8,92	27,3	95,9	36,5

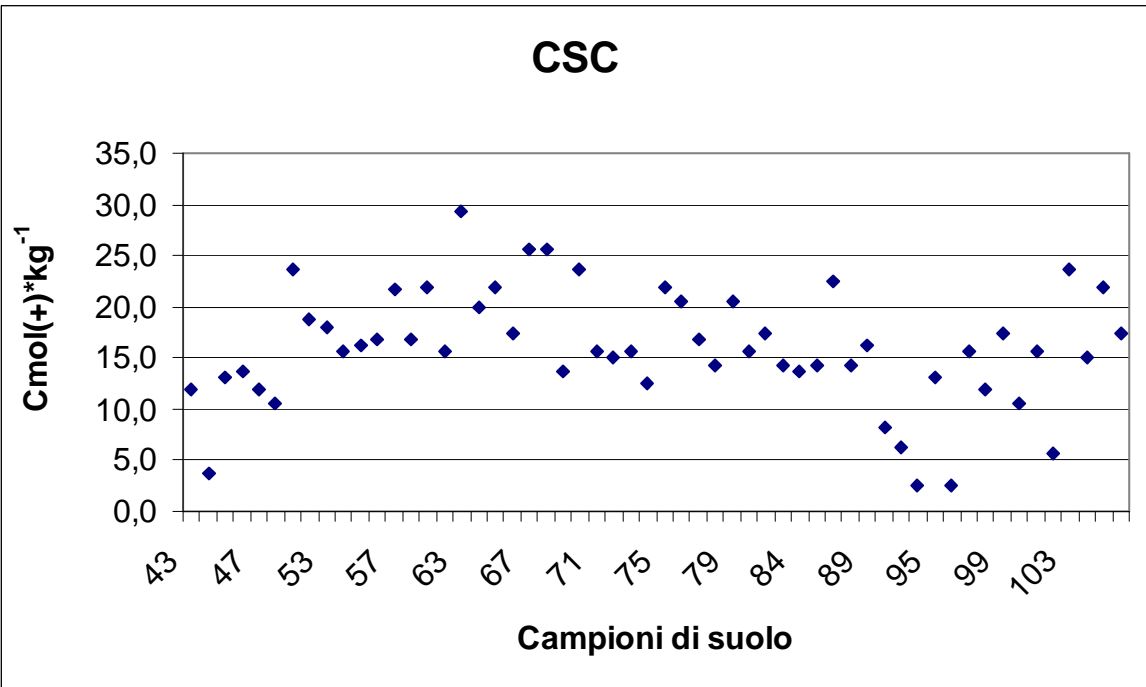
Il pH dei terreni risulta abbastanza omogeneo, variando da 6.30 fino ad 8.90 con un valore medio intorno a 7.7 Le caratteristiche prevalentemente basiche individuano condizioni di bassa mobilità per la maggior parte dei metalli pesanti; che dovrebbero risultare poco trasferibili ai vegetali e poco lisciviabili verso la falda. L'andamento grafico del pH nei terreni è riportato nella figura 1.

Figura 1 Variabilità del pH nei terreni di background



La capacità di scambio cationico è invece molto variabile , da 2 a 29 meq/100g con un valore medio intorno a 16 che è tipico di molti suoli della regione. I valori ottenuti sono riportati nella figura 2

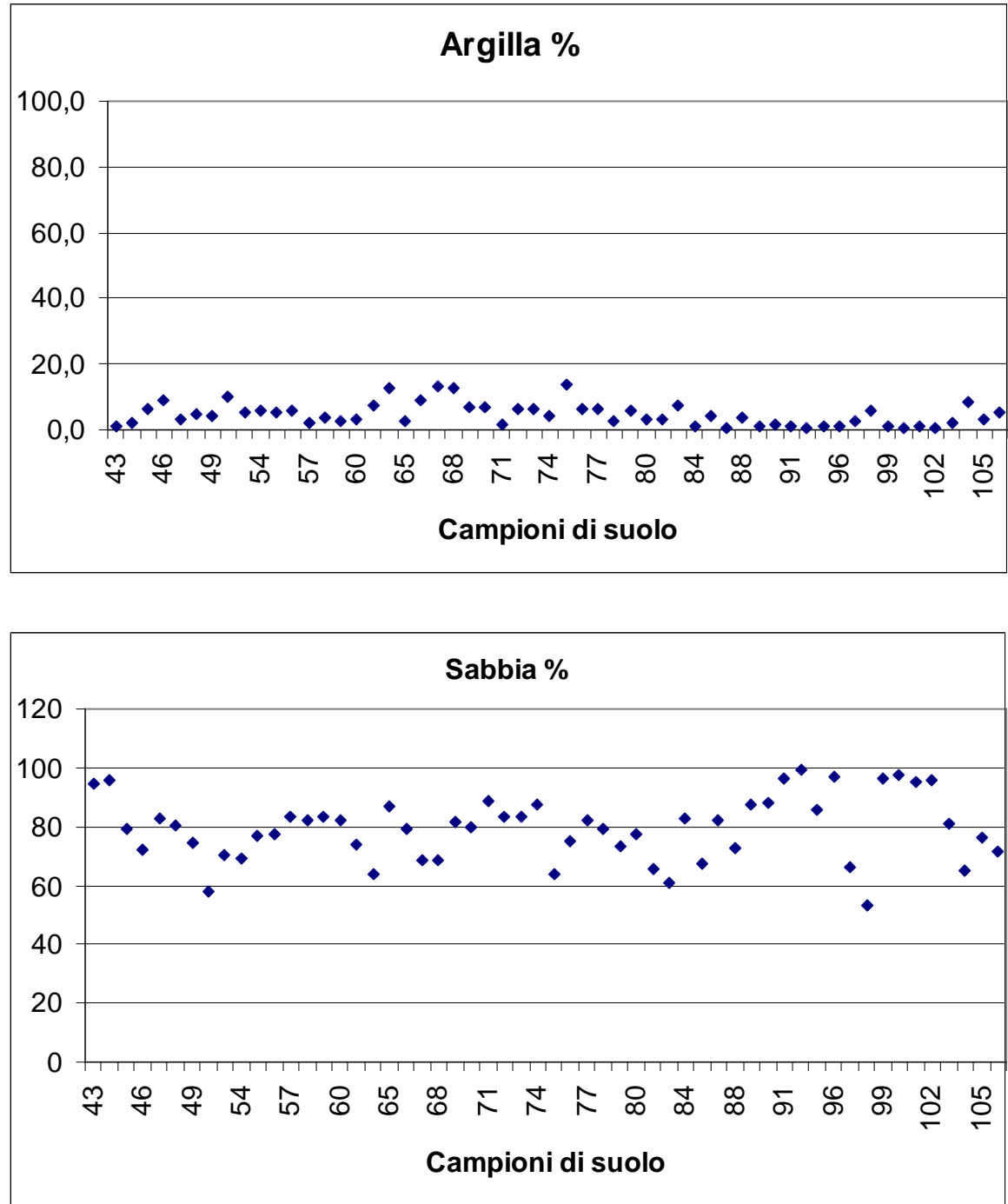
Figura 2 Andamento della CSC nei suoli di background



L'analisi della tessitura individua una prevalenza di suoli con caratteristiche sabbiose, con una tendenza quindi ad una ridotta capacità di trattenimento dei metalli pesanti e in generale dei contaminanti.

Le caratteristiche tessiturali dei terreni sono riportate nella figura 3 relativamente al contenuto in argilla e sabbia

Figura 3. Contenuto di argilla e sabbia nei terreni di background





## I metalli pesanti

I valori di concentrazione dei metalli sono descritti separatamente per le due diverse matrici campionate: sabbie e suoli.

### Sabbie

I risultati analitici relativi alle concentrazioni dei metalli nei prelievi effettuati sugli arenili nello strato superficiale 0 – 15 cm sono riportati nella tabella 2

Tabella 2. Concentrazione dei metalli nei prelievi superficiali sugli arenili. I dati sono espressi in mg/kg sul secco a 105° C.

Campione	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)
1	410	13,6	0,01	89,5	2,72	51,4	0,06	3,12
3	289	10,6	0,01	102	5,70	42,3	0,05	1,93
5	124	10,6	0,01	75,5	11,5	44,1	0,06	1,49
7	117	8,76	0,02	42,2	6,35	34,7	0,09	1,21
9	254	7,26	0,01	84,1	3,86	33,1	0,09	0,86
11	138	6,56	0,01	89,5	3,99	33,3	0,05	0,27
13	452	12,9	0,01	74,1	8,01	52,1	0,05	4,11
15	168	6,15	0,01	68,2	4,60	33,7	0,09	1,63
17	243	8,44	0,01	93,5	5,00	32,1	0,05	0,99
19	188	10,9	0,01	84,7	4,05	35,8	0,17	2,10
21	523	14,6	0,01	104	7,85	54,5	0,09	1,94
23	166	9,62	0,01	83,2	3,99	34,0	0,09	1,37
25	209	11,1	0,01	101	6,89	40,8	0,18	2,30
27	244	5,67	0,01	96,7	6,51	38,0	0,14	2,27
29	187	8,78	0,01	96,9	5,38	36,1	0,09	1,07
31	210	10,6	0,01	93,5	6,52	45,2	0,16	1,74
33	210	10,6	0,01	93,5	6,52	45,2	0,09	0,94
35	149	10,5	0,01	80,1	7,06	46,9	0,06	3,25
37	184	9,89	0,01	73,5	6,53	45,6	0,11	2,77
39	122	4,34	0,01	61,0	7,24	40,6	0,13	3,49
41	165	5,47	0,01	70,5	7,11	44,5	0,15	3,37

I valori di concentrazione dei metalli nei campioni di sabbie prelevati intorno ad 1 m di profondità sono riportati nella tabella 3.

Tabella 3. Concentrazione dei metalli nei prelievi intorno ad 1m di profondità sugli arenili. I dati sono espressi in mg/kg sul secco a 105° C.

Campione	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)
2	149	12,8	0,01	88,7	7,43	40,1	0,05	3,22
4	142	12,1	0,01	80,6	7,65	40,8	0,05	1,65
6	140	12,3	0,01	77,2	7,86	47,2	0,08	3,36
8	320	5,91	0,01	80,0	4,70	38,9	0,09	0,96
10	167	8,76	0,01	88,2	2,20	34,5	0,07	1,69
12	129	6,47	0,01	85,6	4,24	32,4	0,11	2,01
14	359	8,15	0,01	76,9	11,3	41,7	0,12	1,81
16	140	5,55	0,01	82,0	4,32	33,9	0,11	1,51
18	281	9,20	0,01	110	6,69	48,1	0,09	3,35
20	176	6,83	0,01	96,6	3,13	33,3	0,08	3,00
22	204	10,1	0,01	109	1,76	38,4	0,16	1,66
24	222	11,0	0,01	81,2	4,23	37,1	0,09	3,06
26	213	4,99	0,01	94,3	4,70	31,5	0,13	1,81
28	266	14,1	0,01	93,0	4,39	45,2	0,08	1,34
30	140	4,20	0,01	74,7	5,16	32,4	0,11	3,21
32	109	3,79	0,01	76,8	4,82	30,8	0,14	2,97
34	192	4,91	0,01	81,3	6,76	40,3	0,05	3,35
36	228	5,36	0,01	70,5	8,16	43,6	0,09	2,95
38	199	10,5	0,01	63,1	6,80	46,4	0,07	2,70
40	132	4,36	0,01	74,2	5,93	39,4	0,18	3,09
42	201	10,5	0,01	73,4	8,03	46,1	0,11	3,04

### Suoli

I risultati analitici relativi alla concentrazione dei metalli nei prelievi dei terreni nello strato superficiale 0 – 15 cm sono riportati nella tabella 4.

Tabella 4. Concentrazione dei metalli nei prelievi superficiali dei terreni. I dati sono espressi in mg/kg sul secco a 105° C.

Campione	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)
43	170	24,3	0,08	73,0	30,6	70,3	0,2	5,90
45	105	26,2	0,09	27,7	22,9	71,2	0,1	3,61
47	13,8	36,0	0,08	20,0	14,9	58,4	0,2	3,72
49	59,9	47,9	0,19	28,2	55,0	105	0,8	5,32
53	64,3	65,7	0,26	42,30	66,6	102	0,5	3,99
55	41,5	195	0,17	13,6	30,5	71,4	0,6	2,60
57	92,3	30,1	0,09	63,3	27,9	76,1	0,3	1,39
59	97,1	29,8	0,07	65,4	25,8	75,4	0,9	1,13
63	156	146	0,15	41,7	53,6	129	0,5	5,56
65	94,5	181	0,15	76,9	39,9	201	0,11	6,10
67	115	125	0,07	82,4	20,6	119	0,1	3,12
69	81,8	35,9	0,05	83	45,5	170	0,3	2,28
71	56,9	128	0,06	39,5	24,6	56,6	0,4	1,67
73	69,4	41,4	0,04	42,3	18,3	56,8	0,11	2,12
75	84,8	75,4	0,09	49,0	23,8	91,6	0,7	2,52
77	77,0	79,7	0,08	56,6	17,6	73,9	0,4	1,69
79	51,0	61,1	0,27	25,6	50,7	130	0,3	3,99
81	34,4	98,5	0,36	25,8	61,5	96,1	0,8	5,10
83	67,5	59,1	0,58	34,0	31,6	74,0	0,23	4,14
85	36,6	38,4	0,30	23,2	78,7	115	0,7	9,10
89	102	33,4	0,13	37,7	15,4	67,1	0,8	3,01
91	201	28,9	0,03	61,9	22,5	58,5	0,5	2,18
95	333	26,2	0,16	83,9	24,2	68,9	0,6	2,81
97	30,0	32,3	0,23	21,5	47,5	64,6	0,11	2,99
99	238	38,1	0,10	102	40,5	81,3	0,8	6,16
101	150	20,4	0,05	63,2	20,4	86,6	0,4	3,10
103	75,7	347	0,03	37,3	39,5	99,4	0,6	3,86
105	50,4	418	0,32	18,6	54,7	154	0,7	2,76

I valori di concentrazione dei metalli nei campioni di suolo prelevati intorno ad 1 m di profondità sono riportati nella tabella 5.

Tabella 5 Concentrazione dei metalli nei prelievi intorno ad 1m di profondità dei terreni. I dati sono espressi in mg/kg sul secco a 105° C.

Campione	Cr (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Zn (mg/kg)	Cd (mg/kg)	As (mg/kg)
44	113	27,5	0,03	71,7	10,7	40,2	0,1	2,54
46	61,5	38,5	0,09	23,0	27,5	72,4	0,1	2,46
48	12,2	36,4	0,10	20,0	15,9	54,4	0,2	3,19
50	65,8	63,4	0,18	12,0	44,3	97,8	0,8	4,86
54	63,3	97,9	0,25	21,2	76,4	120	0,4	2,89
56	40,5	129	0,25	12,0	39,8	64,9	0,3	2,40
58	83,0	30,0	0,05	69,7	14,3	64,3	0,5	1,43
60	75,8	33,2	0,04	69,9	15,5	67,5	0,7	1,16
64	49,8	124	0,11	12,6	32,8	78,9	0,6	2,21
66	109	88,4	0,07	77,9	27,5	162	0,7	2,71
68	119	118	0,06	77,9	21,6	121	0,11	3,46
70	69,9	75,5	0,17	46,3	99,4	164	0,2	3,38
72	62,5	64,4	0,04	35,9	14,6	47,1	0,3	1,07
74	83,4	84,6	0,04	51,2	21,4	60,7	0,9	1,99
76	51,4	199	0,38	19,7	44,3	125	0,7	4,11
78	39,0	222	0,22	16,7	35,1	106	0,2	4,81
80	32,3	52,6	0,34	31,2	74,5	154	0,3	4,02
84	29,7	80,8	0,13	24,0	45,3	121	0,11	7,08
86	31,0	29,0	0,45	23,2	42,4	91,0	0,9	7,16
88	31,3	56,0	0,25	30,2	45,3	103	0,8	8,15
90	119	29,4	0,07	68,5	19,2	88,7	0,6	1,74
92	170	14,5	0,01	65,3	8,55	41,4	0,5	1,20
96	363	30,7	0,02	141,5	11,7	54,4	0,7	1,75
98	14,8	24,0	0,14	25,0	14,9	49,1	0,8	2,92
100	466	25,1	0,05	90,4	8,63	64,5	0,4	4,31
102	120	13,1	0,02	64,5	2,26	39,3	0,5	2,55
104	52,9	85,2	0,23	16,9	22,5	60,8	0,6	1,94
106	38,0	171	0,32	12,2	50,6	112	0,8	3,74

Da tutti i dati ottenuti emerge una situazione che pur nella sua specificità si rivela simile ad altre aree della Toscana con dei valori di Cromo e Nichel piuttosto elevati molto probabilmente di origine naturale attribuibili alla presenza di substrati geologici ricchi di questi elementi, in particolare di rocce ofiolitiche. Di seguito è riportata una breve sintesi dei risultati ottenuti.

#### *Cromo*

La concentrazione di cromo nei suoli prelevati varia in un intervallo che va da un minimo intorno a 12 mg kg<sup>-1</sup> fino ad un massimo di poco superiore a 460 mg kg<sup>-1</sup>, con un valore medio di circa 95 mg kg<sup>-1</sup>. Esiste quindi una notevole variabilità, che può essere attribuita alla presenza di suoli di diversa

origine. Nelle sabbie i valori di concentrazione sono sempre più elevati e variano da 109 a 523 mg kg<sup>-1</sup> con un valore medio intorno a 210 mg kg<sup>-1</sup>.

#### *Rame*

Per quanto riguarda il rame, nei campioni di suolo è stato riscontrato un valore medio di concentrazione intorno a 80 mg kg<sup>-1</sup> con valori che vanno da 13 mg kg<sup>-1</sup> fino a circa 420 mg kg<sup>-1</sup>. I valori di concentrazione nelle sabbie sono molto inferiori, variando da circa 4 mg kg<sup>-1</sup> a circa 15 mg kg<sup>-1</sup> con un valore medio di poco inferiore a 9 mg kg<sup>-1</sup>.

#### *Nichel*

Nel caso del nichel, i valori di concentrazione nei suoli prelevati variano da circa 12 fino a poco più di 140 mg kg<sup>-1</sup>, con un valore medio di circa 45 mg kg<sup>-1</sup>. Nelle sabbie i valori di concentrazione riscontrati sono abbastanza simili con un intervallo che va da circa 40 a circa 110 mg kg<sup>-1</sup>. Il valore medio è però più elevato, intorno a 80 mg kg<sup>-1</sup>.

#### *Piombo*

La variazione della concentrazione di piombo nei campioni di suolo avviene in un intervallo abbastanza ampio, da circa 3 fino a quasi 100 mg kg<sup>-1</sup>. La media di tutti i dati ottenuti è risultata intorno a 33 mg kg<sup>-1</sup>. Nel caso del piombo la concentrazione nelle sabbie è inferiore e più omogenea con un valore massimo intorno a 11 mg kg<sup>-1</sup> ed un valore medio intorno a 6 mg kg<sup>-1</sup>.

#### *Zinco*

Lo zinco è presente nei terreni analizzati in concentrazioni che vanno da circa 40 fino a poco più di 200 mg kg<sup>-1</sup> con un valore medio che è di poco superiore a 90 mg kg<sup>-1</sup>. Nelle sabbie i valori di concentrazione sono molto più omogenei variando da circa 30 a circa 55 mg kg<sup>-1</sup> con un valore medio di 40 mg kg<sup>-1</sup>.

#### *Mercurio*

I valori di concentrazione di questo elemento sono molto bassi e molto omogenei sia nei suoli con un massimo di 0.58 mg kg<sup>-1</sup> sia nelle sabbie con massimo di 0.017 mg kg<sup>-1</sup>.

#### *Cadmio*

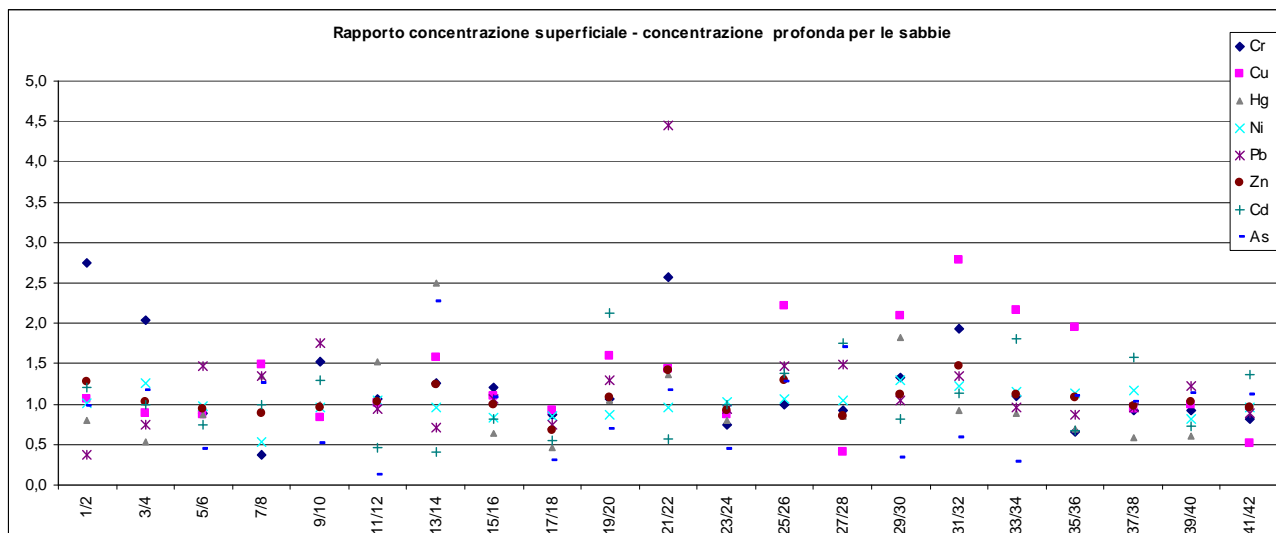
Anche per questo elemento valgono le stesse considerazioni fatte per il mercurio con valori massimi di concentrazione sempre inferiori a 1 mg kg<sup>-1</sup> sia per i suoli che per le sabbie.

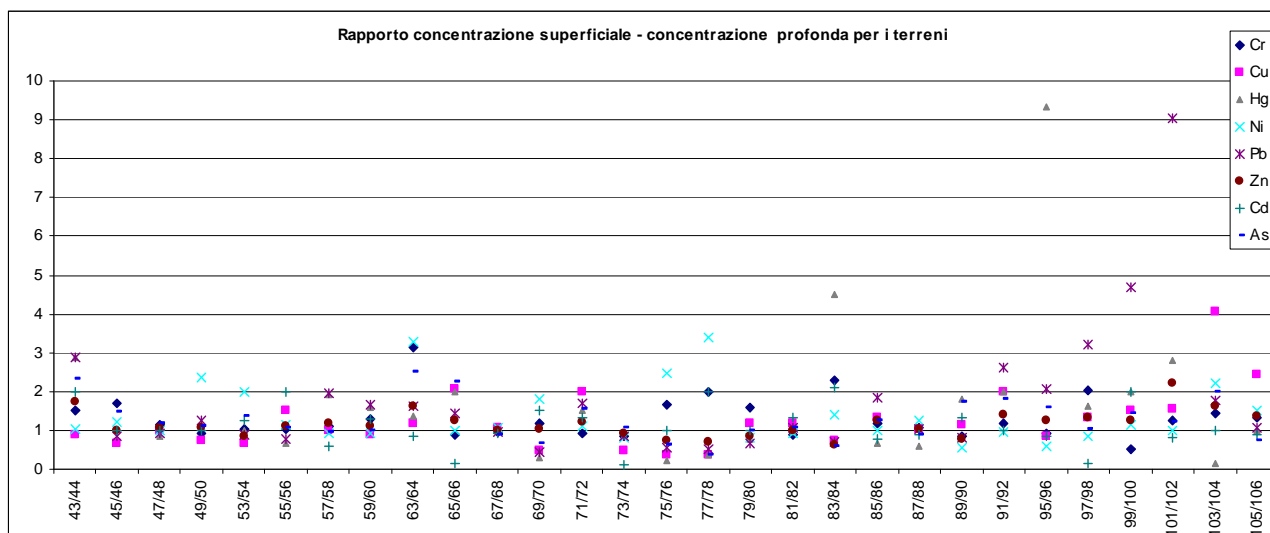
## Arsenico

L'arsenico, nei terreni analizzati, mostra delle concentrazioni che vanno da circa .1 fino a circa 9  $\text{mg kg}^{-1}$  con un valore medio di poco superiore a 3  $\text{mg kg}^{-1}$ . Nelle sabbie i valori di concentrazione sono più bassi variando da circa 0.3 a circa 4  $\text{mg kg}^{-1}$  con un valore medio intorno a 2  $\text{mg kg}^{-1}$

## Variabilità in relazione alla profondità

Se i valori di concentrazione dei metalli vengono confrontati per ogni punto di campionamento in relazione alla profondità si ottengono dei rapporti che in generale mostrano un modesto apporto antropico nei terreni individuati come rappresentativi del fondo naturale; infatti il rapporto Concentrazione (0 – 15 cm) / Concentrazione (100 – 120 cm) è nella maggior parte dei casi intorno a 1 come riportato nel grafico seguente. Solo in alcuni casi la concentrazione dello strato superficiale è molto superiore a quella dello strato inferiore e questo è riscontrabile essenzialmente per Hg e Pb per i quali si potrebbe ipotizzare nei casi specifici, anche un apporto derivante dalle deposizioni atmosferiche.





L'andamento di questo rapporto indica da un lato che la scelta dei terreni considerati di background risponde alle caratteristiche richieste per questa tipologia di suoli e dall'altro che non è necessario spingersi a profondità ulteriori data il buon accordo tra i valori di concentrazione nei prelievi superficiali e quelli nei prelievi in profondità.

In particolare l'andamento delle concentrazioni di Cromo e di Nichel nei campioni di suolo prelevati alle due diverse profondità è riportato nelle figure 4 e 5.

Figura 4. Andamento del cromo nei terreni superficiali e profondi

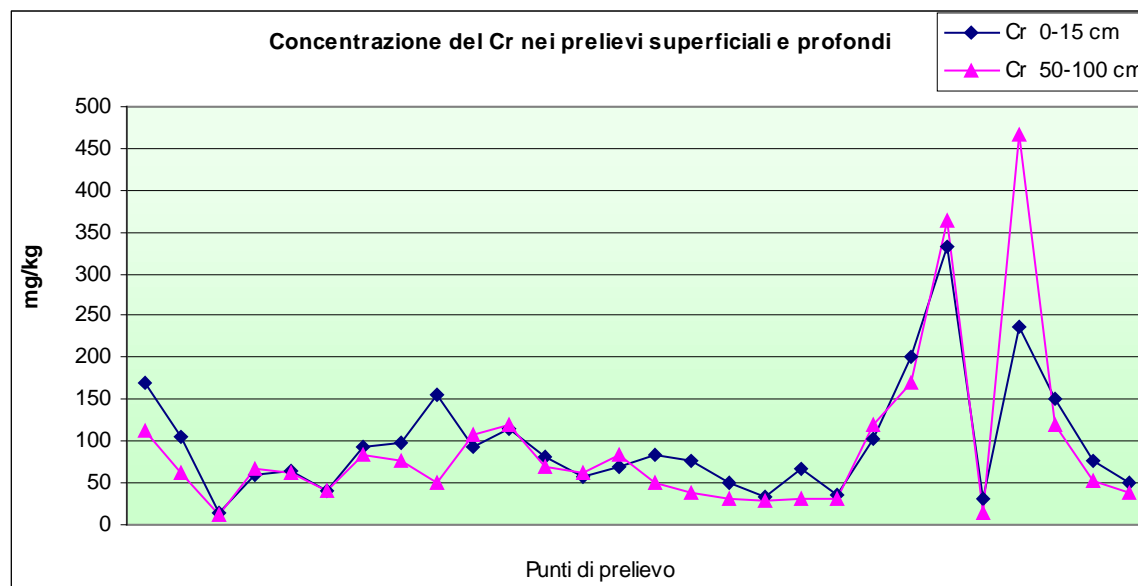
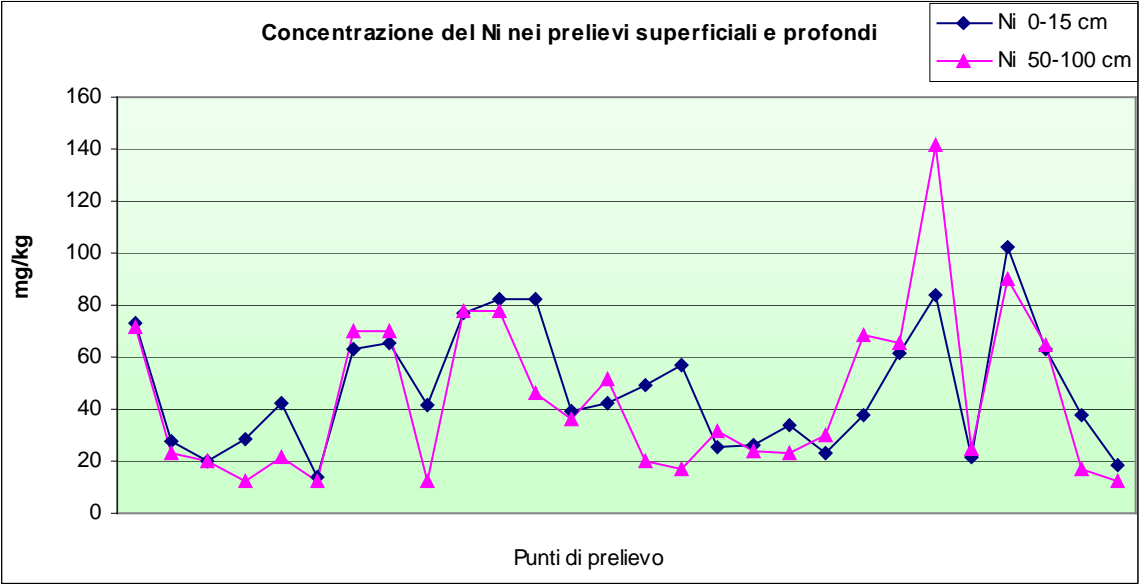


Figura 5. Andamento del nichel nei terreni superficiali e profondi





## VALUTAZIONI STATISTICHE

Scopo dell'elaborazione statistica è la determinazione di valori di fondo per i metalli indicati presi in esame, per due diverse matrici indicate come “Sabbie” e “Terreni”. Il primo dataset è costituito da 42 campioni, (matrice dati 42x6), il secondo da 56 (matrice dati 56x6).

Per ciascuno dei due dataset sono state elaborate le statistiche descrittive comprendenti valore minimo, valore massimo, media, mediana 10°, 25°, 50°, 75° e 90° percentile e sono stati ricercati eventuali dati anomali (outliers). I dati sono stati esaminati per singola matrice, differenziati per prelievo superficiale o profondo ed anche nella loro totalità per matrice.

In accordo con i suggerimenti del documento APAT ISS si è verificato l'adeguatezza del numero di dati utili disponibili ed il tipo di distribuzione. Nelle tabelle seguenti sono stati quindi indicati, come suggerito, i descrittori statistici, e sono presentate alcune possibili scelte per la valutazione dei valori di fondo, tenendo comunque conto che il documento APAT ISS consiglia di selezionare il valore di fondo corrispondente al 95° percentile

I risultati sono esposti nelle tabelle seguenti.

Tabella 6 valutazioni statistiche relative ai prelievi nello strato superficiale degli arenili

	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>
Min	117	4,34	0,01	42,2	2,72	32,1	0,05	0,27
Max	523	14,6	0,02	104	11,5	54,5	0,18	4,11
Media	226	9,38	0,01	83,7	6,07	41,1	0,10	2,01
dev.st.	110	2,74	0,00	15,3	1,93	6,82	0,04	1,02
Mediana	188	9,89	0,01	84,7	6,51	40,8	0,09	1,93
10°percentile	124	5,67	0,01	68,2	3,99	33,3	0,05	0,94
25°percentile	165	7,26	0,01	74,1	4,60	34,7	0,06	1,21
50°percentile	188	9,89	0,01	84,7	6,51	40,8	0,09	1,93
75°percentile	244	10,6	0,01	93,5	7,06	45,2	0,13	2,77
90°percentile	410	12,9	0,01	101	7,85	51,4	0,16	3,37

Tabella 7 valutazioni statistiche relative ai prelievi nello strato alla profondità di 1m degli arenili

	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>
Min	109	3,79	0,01	63,1	1,76	30,8	0,05	0,96
Max	359	14,1	0,01	110	11,3	48,1	0,18	3,36
Media	196	8,18	0,01	83,7	5,73	39,2	0,10	2,46
dev.st.	99,7	72,0	0,11	28,8	18,4	35,1	0,24	1,50
Mediana	192	8,15	0,01	81,2	5,16	39,4	0,09	2,95
10°percentile	132	4,36	0,01	73,4	3,13	32,4	0,05	1,51
25°percentile	140	5,36	0,01	76,8	4,32	33,9	0,08	1,69
50°percentile	192	8,15	0,01	81,2	5,16	39,4	0,09	2,95
75°percentile	222	10,5	0,01	88,7	7,43	43,6	0,11	3,09
90°percentile	281	12,3	0,01	96,6	8,03	46,4	0,14	3,35

Quando tutti i campioni sono esaminati statisticamente indipendentemente dalla profondità, si ottengono per la matrice “sabbie” i risultati riportati nella tabella 8

Tabella 8 valutazioni statistiche relative a tutti i campioni della matrice “sabbie”

	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>
Min	109	3,8	0,006	42,2	1,8	30,8	0,1	0,3
Max	523	14,6	0,017	110	11,5	54,5	0,2	4,1
Media	211	8,8	0,009	83,7	5,9	40,1	0,1	2,2
dev.st.	91,0	3,0	0,003	13,5	2,1	6,2	0,0	0,9
Mediana	190	9,0	0,008	82,6	6,1	40,2	0,1	2,1
10°percentile	130	4,9	0,007	70,5	3,9	32,5	0,1	1,0
25°percentile	144	6,0	0,007	74,9	4,3	34,1	0,1	1,5
50°percentile	190	9,0	0,008	82,6	6,1	40,2	0,1	2,1
75°percentile	239	10,6	0,012	93,5	7,1	45,2	0,1	3,1
90°percentile	316	12,8	0,013	101	8,0	47,2	0,2	3,4

Tabella 9 valutazioni statistiche relative ai prelievi nello strato superficiale dei terreni

	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>
Min	13,8	20,4	0,03	13,6	14,9	56,6	0,10	1,13
Max	333	418	0,58	102	78,7	201	0,90	9,10
Media	98,2	88,2	0,15	47,8	35,9	93,7	0,46	3,64
dev.st.	69,9	96,6	0,12	24,1	17,2	36,2	0,26	1,80
Mediana	79,4	44,7	0,10	42,0	30,6	78,7	0,45	3,11
10°percentile	35,9	26,2	0,05	21,1	18,1	58,4	0,11	1,68
25°percentile	55,4	31,7	0,07	27,2	22,8	70,0	0,22	2,46
50°percentile	79,4	44,7	0,10	42,0	30,6	78,7	0,45	3,11
75°percentile	107	105	0,20	63,8	48,3	108	0,70	4,38
90°percentile	179	185	0,30	82,6	57,0	137	0,80	5,96

Tabella 10 valutazioni statistiche relative ai prelievi nello strato alla profondità di 1m dei terreni

	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>
Min	12,2	13,1	0,01	12,0	2,3	39,3	0,10	1,07
Max	466	222	0,45	141	99,4	164	0,90	8,15
Media	91,7	72,9	0,15	43,9	31,7	86,6	0,49	3,26
dev.st.	99,5	55,4	0,12	31,5	23,0	37,2	0,27	1,83
Mediana	62,9	59,7	0,11	30,7	25,0	75,7	0,50	2,80
10°percentile	30,6	24,8	0,02	12,5	10,1	45,4	0,11	1,36
25°percentile	38,8	29,9	0,05	19,9	14,8	59,1	0,28	1,98
50°percentile	62,9	59,7	0,11	30,7	25,0	75,7	0,50	2,80
75°percentile	110	90,8	0,24	68,8	44,3	114	0,70	4,05
90°percentile	135	141	0,32	77,9	57,8	133	0,80	5,52

Quando tutti i campioni sono esaminati statisticamente indipendentemente dalla profondità, si ottengono per la matrice “terreno” i risultati riportati nella tabella 11.

Tabella 11 valutazioni statistiche relative a tutti i campioni della matrice “terreno”

	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>
Min	12,2	13,1	0,01	12,0	2,3	39,3	0,1	1,1
Max	466	418	0,58	141	99,4	201	0,9	9,1
Media	94,9	80,6	0,15	45,9	33,8	90,1	0,5	3,4
dev.st.	85,2	78,4	0,12	27,9	20,2	36,6	0,3	1,8
Mediana	69,7	54,3	0,10	38,6	27,7	77,5	0,5	3,0
10°percentile	31,2	25,7	0,04	16,8	14,5	54,4	0,1	1,5
25°percentile	47,8	30,1	0,06	23,1	19,0	64,4	0,2	2,2
50°percentile	69,7	54,3	0,10	38,6	27,7	77,5	0,5	3,0
75°percentile	110	98,0	0,23	66,2	45,3	113	0,7	4,1
90°percentile	170	176	0,32	80,1	58,3	142	0,8	6,0

Come descritto in dettaglio nel documento APAT ISS, le metodologie proposte a livello internazionale, non indicano nelle norme ISO (2005) e USEPA (2002) un unico descrittore per determinare il valore di fondo, ma raccomandano l'utilizzo dei percentili per rappresentare la distribuzione delle concentrazioni (10°, 25°, 50°, 75° e 90° percentile).

In aggiunta a quanto riportato nei documenti citati, per la definizione dei valori di fondo sono stati utilizzati anche i calcoli riportati nel documento dell'ARPA Veneto (4)

“Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano. ARPAV, Comune di Venezia, Provinciale di Venezia.”

In questo documento, tra i metodi e le possibilità suggerite, c'è anche quello che considera come valore di fondo il punto di inflessione della distribuzione cumulativa di frequenza (quantili su

concentrazione), “in quanto rappresenterebbe il limite superiore alle condizioni naturali”.

Per calcolare i valori di fondo dei metalli, nei due tipi di matrici, sono stati determinati i valori dei percentili per le rispettive distribuzioni di frequenza. In questo modo è possibile calcolare la concentrazione dei metalli relativamente ad una determinata percentuale di frequenza. La mediana, ad esempio, che corrisponde al 50° percentile, infatti corrisponde al valore di concentrazione sotto e sopra al quale si trovano la metà dei campioni.

Una volta determinata la distribuzione dei percentili rispetto alla concentrazione e fatto l'apposito grafico, quantili vs concentrazione, è possibile andare a valutare, visivamente il punto in cui avviene la variazione di pendenza. Per determinare in modo più accurato il valore di fondo, per ciascuna distribuzione vengono calcolate le due rette passanti dai due gruppi di punti e la relativa intercetta. L'intercetta dovrebbe corrispondere al valore di fondo. In figura 6 si riporta schematicamente lo sviluppo del calcolo. I due gruppi corrispondono ai valori precedenti e successivi alla variazione di pendenza. E' importante considerare che, comunque, tale calcolo è soggetto ad una certa arbitrarietà, in quanto non solo non è definito a priori il numero di percentili da calcolare, ma si calcolano le due rette basandosi su di una serie di punti la cui densità è definita unicamente dall'operatore del calcolo.

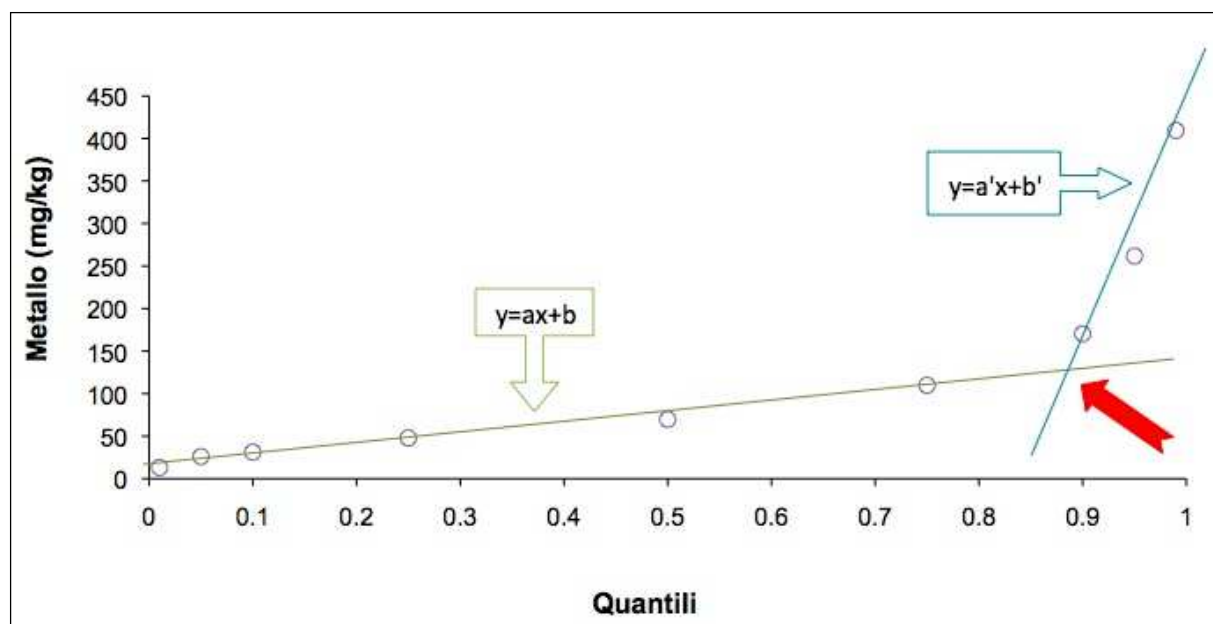
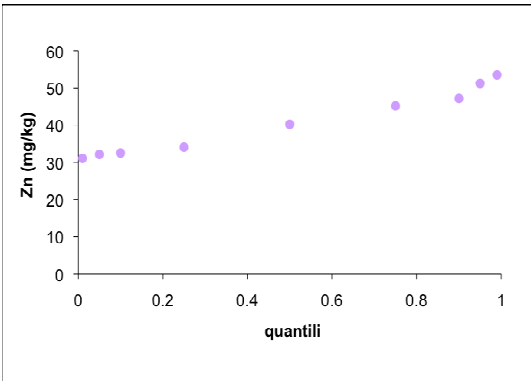
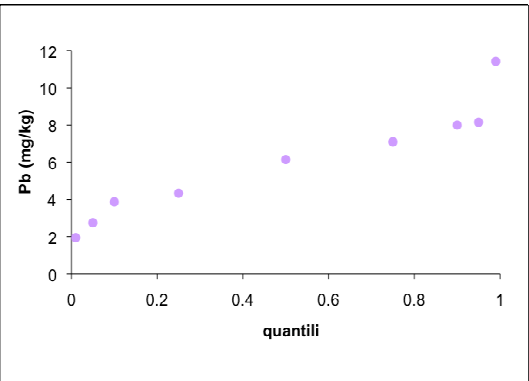
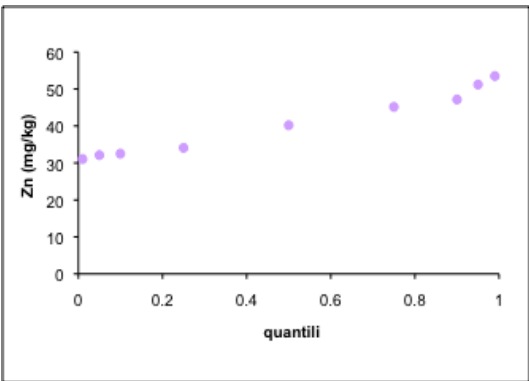
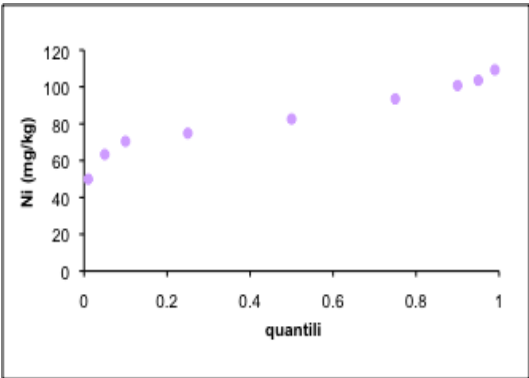
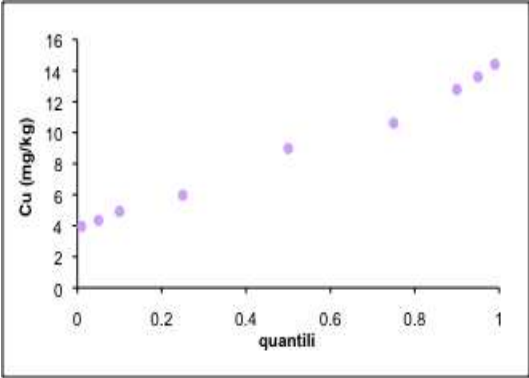
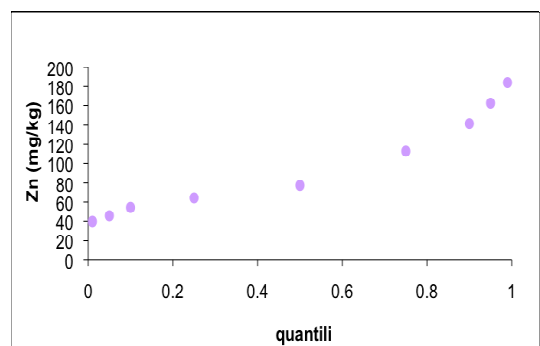
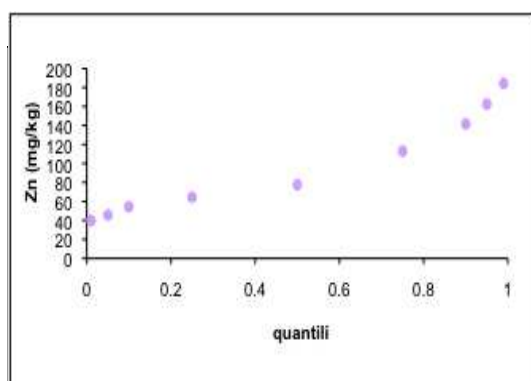
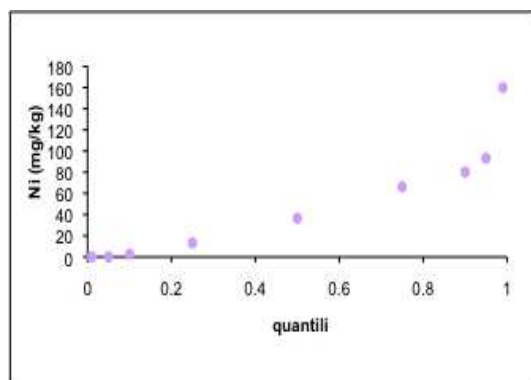
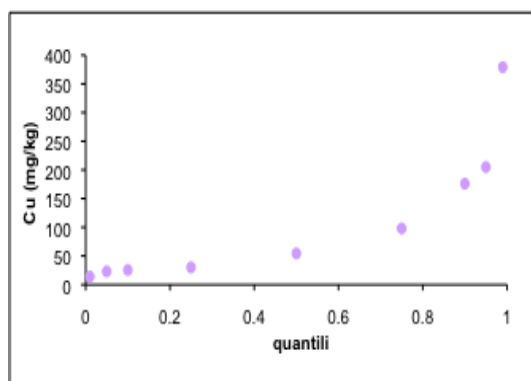


Figura 6. Calcolo dell'intercetta mediante uso della curva di distribuzione cumulativa di frequenza

Di seguito si riportano alcuni grafici utilizzati per calcolare i valori di fondo





I valori di fondo ottenibili per interpolazione grafica sono riportati nella tabella 12 seguente con la sigla (G). Alla definizione di un valore numerico di fondo, si può giungere attraverso questo tipo di interpolazione grafica, valutando il punto di flesso nel grafico della distribuzione cumulativa di frequenza dei quantili/concentrazione; tuttavia, come detto in precedenza questo approccio comporta un certo grado di approssimazione. La valutazione del valore di fondo è affetta dall'incertezza intrinseca al calcolo dei quantili di ordine superiore che sono molto più incerti di quelli attorno al 50esimo. Inoltre la presenza di un punto d'inflessione non indica necessariamente una separazione di due gruppi di dati, ma può essere dovuta ad artefatti statistici in grado di creare un punto di flesso, ad esempio i dati non seguono la distribuzione probabilistica ipotizzata.

Un'ulteriore possibilità di calcolo statistico dei valori di fondo può essere ricavato da un recente documento adottato in Canada dal Ministère du développement durable de l'Environnement e des parcs del Québec, che nel 2007 ha predisposto le linee direttive per il calcolo dei valori di fondo (5).

Secondo queste linee direttive, il livello di concentrazione di fondo nei suoli può essere approssimato dall'equazione

$$L = M + KS$$

Dove M è la media aritmetica, S la deviazione standard. I valori del coefficiente K, che dipendono dal numero di campioni considerati sono riportati in una specifica tabella nel documento canadese citato. Il documento individua il valore di L come tenore di fondo e attribuisce ad una probabile contaminazione antropica valori superiori. Applicando questa formula, con i valori di K tabulati nel citato documento si ottengono i valori riportati nella tabella 12 col simbolo(Q)

Un'ulteriore valutazione statistica può essere fatta in accordo con precedenti indagini, ed in particolare con un accurato studio dell'ARPA veneto relativo alla problematica dell'arsenico nei suoli dell'entroterra veneziano. In questo studio, dopo avere esaminato i valori del dato ottenibile mediante interpolazione grafica, come descritta in precedenza, alla luce delle caratteristiche dei suoli ci si indirizza come scelta definitiva verso la scelta di considerare come valore di fondo la concentrazione corrispondente al 90° - 95° percentile, definita come quel valore per il quale un campione estratto dalla popolazione totale presenta il 90% (95%) di probabilità di avere concentrazione inferiore. Il documento dell'ARPA Veneto conclude infatti relativamente alla specifica problematica di alcuni valori elevati di metalli nei suoli della regione: “ L'analisi statistica, integrata con l'analisi pedologica, ha quindi consentito di proporre un innalzamento della soglia massima di background per le anomalie evidenziate, riferendosi al 90° percentile per Sn, Be,

Zn e V e al 95° percentile per As”. In accordo con la procedura riportata nel citato documento, e con i riscontri della letteratura internazionale la concentrazione del 90° percentile può essere dunque assunta con buona approssimazione come il valore del background. In questo caso i valori numerici ottenuti sono riportati nella tabella con la sigla (P).



Tabella 12 Valori di fondo ottenuti con diverse procedure

	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	Cd	As
	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
Sabbie (G)	255	11.7	0.012	94.9	8.5	43.7	0.15	3.2
Sabbie (P)	316	12,8	0,013	101	8,0	47,2	0,22	3,4
Sabbie Q	302	11.8	0.012	97.2	8.0	46.3	0.15	3.1
Terreni (G)	122	103	0.29	82.2	49.2	117	0.85	5.8
Terreni (P)	170	176	0,32	80,1	58,3	142	0,80	6,0
Terreni (Q)	188	176	0.28	76.6	56.0	131	0.83	5.38

L'esame comparato dei valori di concentrazione assumibili come valore di fondo, mostra che esiste un sostanziale accordo tra i diversi approcci statistici. I valori numerici della concentrazione sono molto simili e spesso coincidenti nel caso delle sabbie, probabilmente a causa della minore complessità della matrice, ma anche nel caso dei suoli non si riscontrano, in generale differenze significative. Si deve comunque nuovamente evidenziare l'esistenza una certa arbitrarietà nella definizione di un numero unico di concentrazione come valore di fondo, anche se nella maggior parte dei casi i valori non sono molto distanti tra di loro. Inoltre al fine di definire una stima realistica dello stato di inquinamento di un suolo rispetto ai valori di *background* si dovrebbero anche poter valutare delle deviazioni significative del contenuto in metalli rispetto al valore prescelto, che potrebbe essere pertanto definito più correttamente con un intervallo di concentrazioni più che da un valore singolo, tenendo conto del fatto che per la sua peculiarità, per il suolo non è possibile, come nel caso dell'acqua potabile stabilire dei valori di concentrazione che ne individuino la qualità. La definizione di un unico valore è dal punto di vista della scienza del suolo è indubbiamente criticabile

Tuttavia dovendo questo studio rispondere all'esigenza di definire operativamente un valore di fondo per i metalli pesanti nel sito di interesse nazionale di Massa e Carrara si ritiene opportuno

indicare, il valore di concentrazione del 90° percentile ovvero, in accordo con le conclusioni dell'Arpa Veneto e le raccomandazioni del documento APAT ISS, del 95° percentile (tabella 13), come rappresentativo del richiesto valore di fondo.

Tabella 13. 95° percentile di sabbie e terreni.

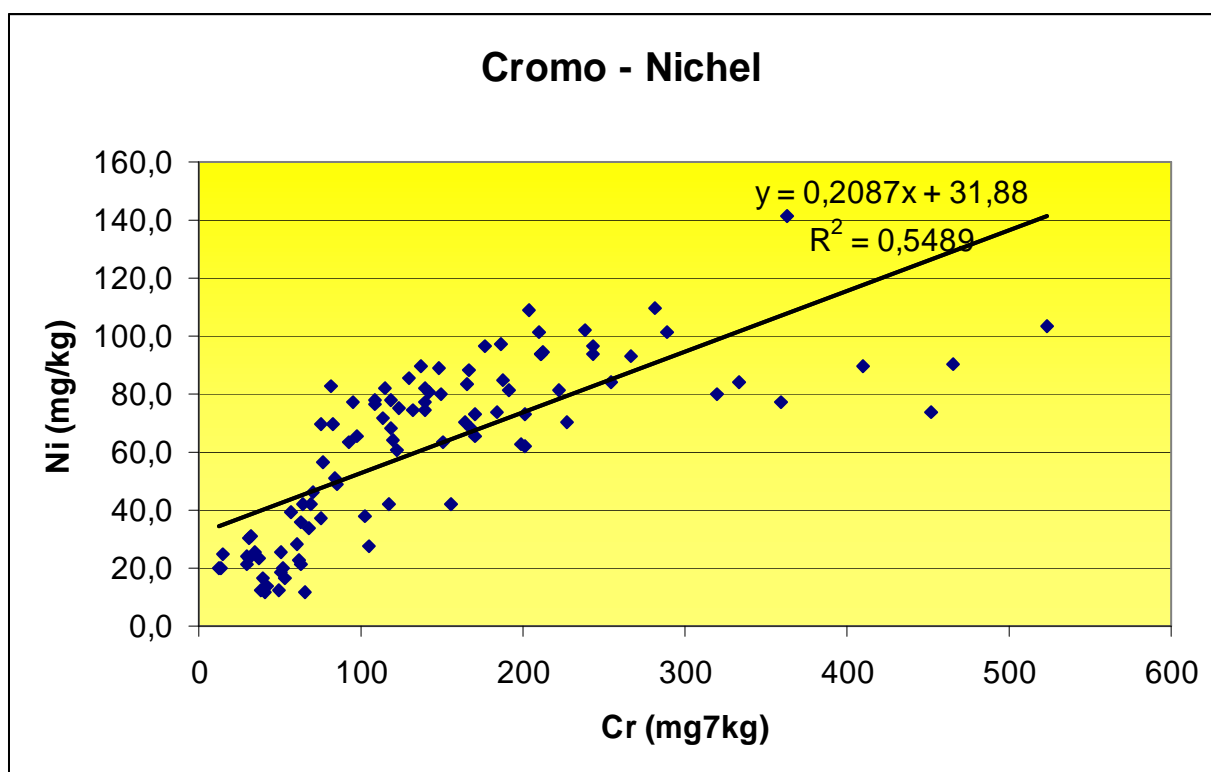
	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>	<b>Cd</b>	<b>As</b>
Sabbie	407	13,6	0,014	104	8,2	51,2	0,17	3,4
Terreni	262	205	0,36	85,5	75,0	163	0,83	7,1

#### *La problematica del Cromo e del Nichel*

I dati ottenuti indicano che i valori del fondo naturale sono particolarmente elevati per il Cromo e spesso anche per il Nichel. Si tratta di un aspetto caratteristico dei suoli della Toscana che in molte aree mostrano valori di concentrazione di Cromo assai superiori a quelli riscontrabili in altre regioni italiane. Ad esempio un recente studio della Regione Toscana condotto in collaborazione da ARPAT e CNR ha individuato valori di questo elemento nell'area della valle del Cecina spesso superiori a 250 mg/kg. Spesso l'elevata concentrazione di questo elemento deriva dalla presena di rocce ofiolitiche, riscontrabili anche nella zona di Massa Carrara su cui si originano suoli con elevati valori di concentrazione di Cromo e di Nichel. Anche per quest'ultimo elemento è ben nota la presenza di tenori molto elevati , di origine naturale, nei suoli della Toscana. Le origini della tecnologia di phytoremediation possono farsi risalire proprio alla scoperta di piante iperaccumulatrici di nichel (*Alyssum Bertoloni*) sulle colline in prossimità di Firenze

Una buona correlazione tra il contenuto di cromo e quello di Nichel indica che i due metalli sono di origine naturale.

Nel grafico sotto riportato che confronta le concentrazioni dei due metalli considerando tutti i dati di concentrazione nelle sabbie e nei terreni si evince la buona correlazione che indirizza verso l'ipotesi di un origine naturale dei due elementi nei suoli dell'area di Massa e Carrara.



#### Riferimenti bibliografici

1. APAT ISS (2006) Protocollo Operativo per la determinazione dei valori di fondo di metalli/metalloidi nei suoli dei siti d'interesse nazionale. Agenzia per la Protezione dell'Ambiente e per i Servizi Tecnici, Istituto Superiore di Sanità
2. ARPAV, Comune di Venezia, Provincia di Venezia (2002): Determinazione del livello di fondo di metalli pesanti nei suoli dell'entroterra veneziano".
3. International Organization for Standardization (2005): Soil quality – Guidance on the determination of background values. ISO19258 - ISO TC 190/SC 7.
4. U.S. Environmental Protection Agency (2002): Guidance for Comparing Background and Chemical Concentrations in Soil for CERCLA Sites. Office of Emergency and Remedial Response U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460.
5. Ministère du développement durable de l'Environnement e des parcs Québec (2007) : Lignes directrices sur l'évaluation des teneurs de fond naturelles dans les sols

## APPENDICE 1

*I valori dei metalli pesanti all'interno del SIN di Massa Carrara derivanti dalle caratterizzazioni effettuate da ARPAT Massa dal 2003 al 2007*

Se si considerano i dati di concentrazione rilevati all'interno del SIN per un certo numero di siti industriali e di aree residenziali da ARPAT Massa nella fase di caratterizzazione del sito si ottiene una distribuzione statistica delle concentrazioni non molto differente da quella dei suoli all'esterno del SIN, come riportato nella tabella seguente

	<b>Cr (mg/Kg)</b>	<b>Ni (mg/Kg)</b>	<b>Cu (mg/Kg)</b>	<b>Zn tot (mg/Kg)</b>	<b>As (mg/Kg)</b>	<b>Cd (mg/Kg)</b>	<b>Pb (mg/Kg)</b>
Min	5,9	4,3	3,3	12,6	1,2	0,16	2,4
Max	428	178	208	171	162,5	1,7	186
Media	73	43	31	54	9	0	27
dev.st.	59,2	31,1	31,0	30,3	15,3	0,3	29,6
Mediana	61,6	37,7	22,7	48,85	6,5	0,4	20,05
Moda	42	37	15	59	4,3	0,4	12,1
10°percentile	18,4	9,7	7,1	17,3	1,9	0,2	5,0
25°percentile	34,0	16,3	13,8	29,9	4,1	0,2	11,0
50°percentile	61,6	37,7	22,7	48,9	6,5	0,4	20,1
75°percentile	96,4	61,8	40,6	72,7	10,1	0,6	30,7
90°percentile	133	82,1	58,0	93,0	13,1	0,7	55,1

Dai risultati ottenuti si può trarre l'indicazione che anche in questo caso ci si trova in generale, in presenza di valori di concentrazione di origine naturale.