

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI NAPOLI "FEDERICO II"



SCUOLA DI DOTTORATO IN INGEGNERIA CIVILE

DOTTORATO DI RICERCA IN INGEGNERIA DEI SISTEMI
IDRAULICI, DI TRASPORTO E TERRITORIALI
XXVI CICLO

Tesi di Dottorato

**METODOLOGIE DI BONIFICA DI SITI CONTAMINATI:
APPLICAZIONI DELLA TECNICA DEL SOIL WASHING
CON EDTA E VFA A CASI DI TERRENI CONTAMINATI
DA METALLI**

Coordinatore:

PROF. ELVIRA PETRONCELLI

Coordinatore di indirizzo:

PROF. ING. MARIO CALABRESE

Tutore:

PROF. ING. FRANCESCO PIROZZI

Candidato:

ROBERTO BARDARI

Napoli, Marzo 2014

INDICE

INTRODUZIONE.....	9
1 IL PROBLEMA DEI SITI CONTAMINATI	12
1.1 I programmi Superfund e Brownfields	12
1.2 I siti contaminati IN Europea	17
1.3 I siti contaminati in Italia	24
1.3.1 I Siti Contaminati in Lombardia.....	32
1.3.2 I Siti Contaminati in Campania.....	32
2.1. Gli standard di qualita' dei suoli	36
1.3.3 Gli Standard in USA	36
1.3.4 Gli Standard in Europa.....	38
1.3.5 Gli Standard in Italia	40
1.3.6 I valori di fondo di un suolo	44
2.2. Gli standard di qualita' dei suoli ad uso agricolo	47
2 I METALLI PESANTI.....	52
2.1 I Parametri che influenzano la mobilità dei metalli pesanti nei suoli	54
2.1.1 PH.....	55
2.2 Potenziale Redox	55
2.2.1 TEMPERATURA	56
2.2.2 PRESENZA DI OSSIGENO.....	56
2.2.3 SOSTANZA ORGANICA.....	57
2.2.4 PARTIZIONE DEI METALLI	57
2.2.5 ALTRI FATTORI	59
2.3 Speciazione dei Metalli pesanti	59
2.3.1 Rame.....	59
2.3.2 Piombo	60
2.3.3 Zinco.....	63
2.3.4 Cobalto	64
3 STATO DELL'ARTE.....	65
3.1 La bonifica dei siti contaminati	65
3.1.1 Soil Flushing	67
3.1.2 Elettrocinesi.....	68
3.1.3 Inertizzazione	68
3.1.4 Vetrificazione	70

3.1.5	Desorbimento Termico.....	72
3.1.6	Fitotrattamento	74
3.1.7	Isolamento	75
3.2	il Soil Washing	77
3.2.1	Le soluzioni diverse soluzioni per il washing dei metalli pesanti.....	80
3.2.1.1	Soluzioni acide	81
3.2.1.2	Agenti complessati	82
3.2.1.3	Acidi organici.....	83
3.2.1.4	Altri agenti estraenti.....	83
3.2.1.5	Il Lavaggio con soluzioni organiche	84
4	LE SOLUZIONI ESTRAENTI SPERIMENTATE.....	88
4.1	L'EDTA	88
4.2	I VFA	91
4.2.1	L'Acido Lattico	92
4.2.2	L'Acido Acetico	94
4.2.3	L'acido Propionico	95
4.2.4	L'Acido Butirrico	97
5	IL CAMPIONAMENTO DEI SUOLI	99
5.1	IL SITO OGGETTO DI PRELIEVO DI CAMPIONI DI SUOLO	99
5.2	Le Operazioni campionamento dei suoli	102
5.2.1	La definizione degli obiettivi di qualità per i suoli campionati.....	103
6	LE ATTIVITÀ SPERIMENTALI.....	104
6.1	La Caratterizzazione dei Campioni di suolo	104
6.1.1	Determinazione del contenuto di umidità	104
6.1.2	Determinazione dei metalli pesanti e degli IPA.....	105
6.1.3	Speciazione dei metalli pesanti contenuti nei campioni di suolo.....	106
6.2	Prove di Washing con EDTA	108
6.3	Prove di Washing con i VFA	110
6.3.1	La produzione del VFA.....	110
6.3.2	Le Prove di estrazione con VFA	113
7	PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI.....	116
7.1	Risultati della Caratterizzazione Del Suolo	116
7.1.1	Contenuto d'umidità.....	116
7.1.2	Contenuto di metalli pesanti e gli IPA	117
7.1.3	Risultati della speciazione dei Metalli Pesanti sopra soglia.....	118

7.1.4	Considerazioni sui risultati della caratterizzazione dei suoli	121
7.2	La rimozione con EDTA	122
7.2.1	Dati relativi al washing con EDTA	123
7.2.2	Principali risultati relativi al washing con EDTA	124
7.3	rimozione con VFA	126
7.3.1	La caratterizzazione dei VFA.....	127
7.3.2	Elaborazione dei relativi al washing con VFA.....	129
7.3.3	I principali risultati relativi al washing con VFA.....	134
7.3.4	Speciazione dei suoli trattati con VFA in reattore chiuso per 48 ore confrontata con i dati del suolo pre lavaggio.....	135
7.3.4.1	I principali risultati del confronto tra la speciazione prima e dopo il trattamento con VFA in reattore chiuso	137
7.4	Confronto e interpretazione dei risultati ottenuti	138
8	CONCLUSIONI.....	143
9	BIBLIOGRAFIA.....	145

INDICE DELLE FIGURE

Figura 1: The National Priorities List (NPL) Site Map aggiornata al 2007, mostra lo stato di attuazione del progetto Superfound al 7 Marzo 2007	14
Figura 2: Mappa dei siti censiti nel programma Brownfields aggiornata a settembre 2012 (mappa elaborata da fonte indipendente)	15
Figura 3: Distribuzione dei principali contaminanti dei Siti Superfound – Immagine tratta da Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils...	16
Figura 4: Lo stato dei progressi di gestione dei siti contaminati in Europa – Dall’alto verso il basso vi è l’indicazione prima dei siti Bonificati, poi dei siti contaminati e potenzialmente contaminati ed in fine dei siti con attività potenzialmente contaminanti - Immagine tratta da Progress in management of contaminated sites.....	17
Figura 5: Le attività che causano contaminazione del suolo in Europa – Immagine tratta da Progress in management of contaminated sites.....	18
Figura 6: Ripartizione delle attività che provocano contaminazione del suolo - Immagine tratta da Progress in management of contaminated sites.....	18
Figura 7: Analisi delle attività industriali e commerciali causando la contaminazione del suolo per Paese - Immagine tratta da Progress in management of contaminated sites.....	19
Figura 8: I principali inquinanti che interessano i suoli contaminati in Europa - Immagine tratta da Progress in management of contaminated sites.....	20
Figura 9: Ripartizione stimata della spesa pubblica e privata per la gestione dei siti contaminati per paese – in alto la cifra in milioni di euro che ogni hanno il singolo paese impegna per la gestione dei siti contaminati.....	20
Figura 10: La spesa annuale per la gestione dei siti contaminati % del PIL.....	21
Figura 11: Diagramma di Flusso relativo alla procedura prevista per la gestione dei siti contaminati nella Proposta di Direttiva Europea “Soil Framework Directive” ..	23
Figura 12: Indicazione dei SIN prima e dopo il loro ridimensionamento a seguito del DM del 11 gennaio 2013	29
Figura 13: Tabella estratta dalla Pubblicazione Annuario sullo stato dell’Ambiente 2005 – APAT, con l’indicazione dei siti contaminati e potenzialmente contaminati divisi per regione.....	30

Figura 14: I siti contaminati in Italia al 2010.....	31
Figura 15: Costi per la caratterizzazione delle aree vaste – Fonte PRB pag 96 Tabella 9.635	
Figura 16: Stima dei Costi per la Bonifica dei siti di Discarica già compresi nell’anagrafe dei siti da bonificare– Fonte PRB pag 98 Tabella 9.9.....	35
Figura 17: Confronto tra le diverse definizioni degli standard di qualità dei suoli in 15 Paesi dell’Unione Europea	38
Figura 18: I bersagli Presi in considerazione per il calcolo degli indici di rischio nei 15 Paesi della Comunità Europea – Fonte JRC 2007 “Derivation Methods of Soil Screening Values in Europe”. In Bianco i fattori non considerati, In Giallo i fattori che saranno considerati.....	39
Figura 19: Ubicazione dei campioni e individuazione delle facies litologiche su carta Geologica d’Italia scala 1:100.00.....	45
Figura 20: Valori CSC colonna A 152/06 “verde/residenziale” e range di valori europei in suoli agricoli – Da Allegato 1 ISS “Criteri generali per l’elaborazione di valori di riferimento per contaminanti in suoli agricoli all’interno di siti contaminati sulla base di valutazioni sanitarie”.....	51
Figura 21: Valori naturali del contenuto di Metalli Pesanti nei Suoli, medi e minimi e massimi – (Joan E. McLean, 1992).....	52
Figura 22: Effetti dei principali metalli sui diversi distretti dell’organismo umano – Fonte Arpa Veneto	53
Figura 23: Formazione dei diversi composti del piombo in funzione del pH	62
Figura 24: I costi unitari dei principali trattamenti di bonifica –Tabella tratta da (C.N. Mulligan, 2001).....	66
Figura 25:Schema di un impianto di soil washing – Immagine tratta da (Mann, 1999)	77
Figura 26: schema del processo di washing.....	78
Figura 27: Le principali soluzioni estraenti utilizzate nel processo di soil washing (R.J. Abumaizar, 1999).....	80
Figura 28: Le capacità estraenti delle principali soluzioni utilizzate nel soil washing per la rimozione di metalli pesanti in relazione alla speciazione della contaminazione nei suoli	81
Figura 29: schema molecolare di Rhamnolipids.....	85
Figura 30: Schema dell’impianto sperimentale usato da suolo (D. Ousmanova, 2007).....	86

Figura 31: Formula strutturale dell'EDTA con indicazione dei 2 legami dativi (in verde) e dei 4 gruppi carbossilici (in rosso)	88
Figura 32: Schema molecolare dell'acido lattico con indicazione del gruppo carbossile ...	92
Figura 33: Schemi molecolari del lattato di Zinco	93
Figura 34: Schema molecolare del lattato di Rame	93
Figura 35: Schema molecolare del lattato di Piombo	93
Figura 36: Schema molecolare del lattato di Cobalto	93
Figura 37: Schema molecolare dell'acido acetico con indicazione del gruppo carbossile..	94
Figura 38: Schema molecolare dell'acetato di zinco	94
Figura 39: Schema molecolare dell'acetato rameico	94
Figura 40: Schema molecolare dell'acetato di Piombo	95
Figura 41: Schema molecolare dell'acetato di Cobalto	95
Figura 42: Schema molecolare dell'acido propionico con indicazione del gruppo carbossile	95
Figura 43: Schema molecolare del propinato di Zinco	96
Figura 44: Schema molecolare del propinato di Rame	96
Figura 45: Schema molecolare del propinato di Piombo	96
Figura 46: Schema molecolare del propinato di Cobalto	96
Figura 47: Schema molecolare dell'acido butirrico con indicazione del gruppo carbossile	97
Figura 48: Schema molecolare del Butirrato di Zinco	97
Figura 49: Schemi molecolari del Butirrato di Rame	97
Figura 50: Schema molecolare del Butirrato di Piombo	98
Figura 51: Schema molecolare del Butirrato di Cobalto	98
Figura 52: Area Vasta Masseria del Pozzo – Schiavi, nel Comune di Giugliano in Campania Con indicazione del Sito ex-Resit- Cava X (nel cerchio verde)– Fonte PRB 2013 – Paragrafo 6.13- Scheda 1	100
Figura 53: Stratigrafia dei rifiuti smaltiti nella discarica Resit – ex cava X - Giugliano in Campania (NA) – Fonte ARPAC “Relazione Conclusiva Progetto CCM 2010:”Salute e rifiuti: ricerca, sanità pubblica, comunicazione”	101
Figura 54: Aerofotogrammetria del sito ex Resit-Cava X, con indicazione dei punti ove è stato effettuato il campionamento dei suoli utilizzati durante l'attività di ricerca	102

Figura 55: Stralcio Planimetrico tavola Carta Geologica d'Italia scala 1:100.000 fogli 183-184 con indicazione delle facies litologiche, del sito "Laghetti di Castel Vortuno" oggetto di Studio ISPRA-ARPAC e del sito Resit da cui sono stati prelevati i campioni di suolo per le prove di rimozione degli MP in laboratorio	103
Figura 56: Bilancia ad alta precisione per la determinazione del peso dei campioni di suolo	104
Figura 57 Forno utilizzato per la disidratazione dei campioni di suolo.....	104
Figura 58: Il mineralizzatore a microonde.....	105
Figura 59: L'assorbimento atomico	105
Figura 60: GC-MS utilizzato per la determinazione degli IPA estratti dopo la mineralizzazione con forno a microonde	105
Figura 61: Jar Test utilizzato per le prove di washing.....	108
Figura 62: L'HPCL utilizzato per caratterizzare i VFA	110
Figura 63: Sequenza di predisposizione del reattore biologico per la produzione di soluzione ricca di VFA: a) bioreattore con inculo e glucosio e Milli-Q; b) cella a temperatura costante; c) collocazione del bioreattore nella cella a temperatura costante; d) oscuramento del bioreattore.....	112
Figura 64 Reattore aperto vessel aperti con jar test per l'agitazione dei campioni	113
Figura 65: Sequenza di Avvio del Reattore Chiuso; a) falcon con soluzione terreno/VFA; b) collocazione falcon in apposito contenitore "porta falcon" diviso in setti; c) collocamento "porta falcon su piastra basculante; d) chiusura del "porta falcon" e avvio dell'agitazione	113
Figura 66: Estrazione Sequenziale dello Zinco per il campione di suolo R1	119
Figura 67: Estrazione Sequenziale dello Zinco per il campione di suolo R2.....	119
Figura 68: Estrazione Sequenziale del Piombo per il campione di suolo R2.....	119
Figura 69: Estrazione Sequenziale dello Zinco per il campione di suolo R3.....	120
Figura 70: Estrazione Sequenziale del Cobalto per il campione di suolo R3.....	120
Figura 71: Estrazione Sequenziale dello Zinco per il campione di suolo R4.....	120
Figura 72: Estrazione Sequenziale del Piombo per il campione di suolo R4.....	120
Figura 73: Estrazione Sequenziale del Rame per il campione di suolo R4.....	120
Figura 74: La caratterizzazione spettrometrica con l'HPLC della soluzione organica ricca di VFA.....	127

INTRODUZIONE

L'alterazione delle caratteristiche qualitative dei terreni e delle acque superficiali e sotterranee derivante da attività umane unitamente ai conseguenti necessari interventi di bonifica rappresentano fra i temi più attuali dell'Ingegneria Sanitaria Ambientale.

L'elevato numero di casi in cui sono state rilevate gravi situazioni di contaminazione delle originarie condizioni naturali, nonché le difficoltà tecniche ed operative connesse alla conduzione delle operazioni di risanamento e l'entità delle risorse economiche necessarie per l'attuazione degli interventi di decontaminazione e/o di messa in sicurezza dei siti costituiscono solo alcune delle problematiche connesse all'argomento.

Numerosi sono i contaminanti dei terreni che possono arrecare danno alla salute dell'uomo e degli ecosistemi; tra i principali vi sono i metalli pesanti, valutati come i più diffusi nei siti inquinati degli Stati Uniti d'America (siti Superfund) e dell'Unione Europea (U.S.EPA, 1997) (U.E.EEA, 2007). Le principali contaminazioni dei terreni da metalli pesanti, sono dovute principalmente a errate condotte nella gestione di alcuni comparti industriali, del ciclo dei rifiuti nonché di attività militari.

Le tecnologie in uso per la bonifica dei terreni contaminati da metalli pesanti sono diverse, ma la più versatile, di semplice esecuzione e adatta anche ad aree di vasta estensione con costi ragionevoli è il lavaggio dei terreni, il "*Soil Washing*", che rientra tra i sistemi cosiddetti on-site, può essere utilizzato con acqua e/o opportune soluzioni chimiche e/o biologiche ed è stato specificatamente oggetto della presente ricerca.

Diverse sono le soluzioni estraenti sperimentate negli anni per il washing dei terreni: acidi inorganici come l'acido cloridrico, acidi organici come l'acetico ed il citrico, agenti chelanti come l'EDTA e l'EDDS (R.J. Abumaizar, 1999), (A. Poletti, 2009).

In genere, si preferisce utilizzare questi ultimi, poiché presentano una minore aggressività nei confronti della matrice solida a fronte di efficienze di rimozione dei metalli confrontabili con quelle degli acidi. Ciò nonostante, il costo degli agenti chelanti, ne limita l'utilizzo per le applicazioni in scala reale, rendendo sempre più necessari studi volti al parziale recupero degli stessi (Maja Pocięcha, 2012) o all'individuazione di nuove sostanze estraenti, a basso costo, derivanti dal riutilizzo di scarti di selezionati rifiuti organici (C.C. Liu, 2013) o dall'uso di specifiche specie batteriche (A. A. Juwarkar, 2007) e fungine (D. Ousmanova, 2007).

Nel presente studio l'attenzione è stata volta alla rimozione dei metalli pesanti Zinco (**Zn**), Rame (**Cu**), Piombo (**Pb**) e Cobalto (**Co**), sia attraverso l'uso dell'agente chelante Acido EtilenDiamminoTetraacetico (EDTA) che di un'innovativa soluzione biologica ricca di Acidi Grassi Volatili (Volatile Fatty Acids, VFA), sottoprodotto della "Dark Fermentation" volta alla produzione di idrogeno da digestione anaerobica di sostanza organica (E. Lucena, 2012).

In entrambi i casi, per i suoli esaminati, in prima istanza, le attività sperimentali sono state volte alla rilevazione delle capacità di estrazione dei metalli, alla messa a punto delle condizioni operative ottimali di rimozione al confronto delle rese dei trattamenti.

In merito al trattamento dei suoli con l'uso della soluzione biologica ricca di VFA, in particolare, si è voluto altresì verificarne le capacità estrattive a diversi rapporti di concentrazione Liquido Solido (L/S) e in due distinte condizioni ambientali (aerobiche ed anaerobiche), valutando, all'occorrenza, la concentrazione dei VFA in soluzione al variare del tempo di lavaggio e la distribuzione nel suolo, al termine del processo, delle diverse componenti dei metalli residui.

Nello studio, dopo aver inquadrato il problema dei siti contaminati nelle società occidentali, con particolar riferimento alla realtà degli Stati Uniti d'America e dell'Unione Europea, sono stati definiti il contesto dei siti contaminati e degli standard di qualità per i terreni in Italia, con specifici focus su realtà regionali quali quella Lombarda e Campana.

Nel secondo capitolo sono state valutate le principali caratteristiche dei metalli pesanti presi in considerazione, sia rispetto ai loro effetti negativi sulla salute umana che ai principali parametri che ne influenzano la possibile estrazione dai suoli.

Definito lo stato dell'arte in cui si contestualizza il lavoro di ricerca, focalizzando l'attenzione sul processo di soil washing oggetto delle attività sperimentali, sono state presentate le soluzioni estraenti sperimentate, evidenziandone le principali caratteristiche.

Il quinto capitolo è dedicato al sito da cui sono stati prelevati i campioni per la conduzione delle attività di laboratorio, oggetto del capitolo successivo.

I principali risultati relativi alle prove sperimentali effettuate sono presentati nel settimo capitolo e sono relativi sia alla caratterizzazione del terreno (cfr. paragrafo 7.1), sia alle prove di estrazione con l'uso dell'EDTA quale sostanza estraente (cfr. paragrafo 7.2), sia all'uso della soluzione biologica con VFA (cfr. paragrafo 7.3) A tal proposito, si evidenzia che nel medesimo paragrafo sono state presentate e commentate le specifiche misure di approfondimento in merito al contenuto di VFA presente in soluzione al variare

del tempo di trattamento in condizioni aerobiche ed anaerobiche di lavaggio del suolo. Quindi, l'attenzione è stata volta alla speciazione dei metalli residui nel suolo al termine del trattamento con VFA, operando il raffronto con quella eseguita sul terreno tal quale (cfr. paragrafo 7.3.4), e sono stati posti a raffronto i risultati delle prove di rimozione eseguite con EDTA e VFA in condizioni anaerobiche (cfr. paragrafo 7.4).

Infine, nell'ultimo capitolo sono riportate le principali risultanze dello studio eseguito, evidenziandone le possibili ricadute ed i futuri possibili sviluppi.

1 IL PROBLEMA DEI SITI CONTAMINATI

Numerosi sono nel mondo i siti contaminati, ma solo le società occidentali, ad oggi, ne hanno preso coscienza, catalogandoli e ponendo in essere le prime azioni atte alla loro bonifica.

1.1 I PROGRAMMI SUPERFUND E BROWNFIELDS

Tra le prime Nazioni a prendere coscienza della problematica, a definirne i contorni e le relative azioni di bonifica, vanno citati stati gli Stati Uniti d'America, che nel 1980, sulla spinta dei disastri ambientali di Love Canal¹ nello stato di New York e della "Valley of the Drums"² in Kentucky, emanarono il "The Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act"(U.S.A., 1980), più conosciuto con l'acronimo **CERCLA** o come Superfund, (super fondo, super stanziamento). Detto atto normativo, successivamente emendato nel 1986 con il "Superfund Amendments and Reauthorization Act" (**SARA**), e' la legge degli Stati Uniti sui siti contaminati ed è famosa per la sua clausola severa e retroattiva che definisce le responsabilità legali ed economiche di colui che inquina. In breve, questa legge:

¹ Il Love Canal, è un "quartiere" della città di Niagara Falls, nello stato di New York -USA, nasce dall'idea di un"utopico" imprenditore William T. Love (da cui il nome del canale) che nel 1890, voleva sviluppare una città modello, deviando il corso del fiume sulle scarpate circostanti, per produrre energia a basso costo. Il progetto non fu mai realizzato, ma il canale di deviazione delle acque del fiume fu scavato, lasciando una immensa voragine. Tale scavo, fu acquistato dalla Hooker Chemicals and Plastics (adesso Occidental Chemical Corporation (OCC) nel 1942 al prezzo simbolico di un dollaro. Venne utilizzato per lo stoccaggio di 21.000 tonnellate di prodotti e rifiuti chimici, compresi clorurati e diossine. Nel 1955 il canale ormai completamente riempito dai rifiuti tossici, fu utilizzato dalla contea per costruire la scuola elementare, poi la scuola superiore, poi le prime casette del quartiere. Nel 1975 dopo una abbondante pioggia, iniziarono ad affiorare residui oleosi ed a diffondersi vapori maleodoranti e nocivi. Vi fu una grande mobilitazione popolare che portò all'attenzione dei media e la proclamazione da parte delle autorità dello "stato di emergenza sanitaria". Nel 1978 il commissario del New York Department of Health, ordinò la recinzione della zona circostante il Love Canal e l'evacuazione delle donne incinte e dei bambini. Il governatore dello Stato Hugh Carey annunciò l'acquisto delle case prossime al sito e successivamente, il presidente Jimmy Carter, dichiarando che "*Love Canal era il primo disastro chimico degli Stati Uniti*", fece stanziare dei fondi federali per l'assistenza umanitaria e per aiutare la città di Niagara Falls. Il Congresso con l'approvazione della legge sui "*Superfound*" ne consentì l'avvio degli interventi di bonifica conclusi nel 1999.

² "The Valley of the Drums", letteralmente "*la valle dei fusti*", è un sito di circa 10 ettari, nel nord della contea di Bullitt, nello stato del Kentucky (USA.), nei pressi della città di Louisville, le fu dato questo nome per l'enorme quantità di fusti colmi di rifiuti tossici sparsi in tutta l'area. Il sito è diventato un punto di raccolta per i rifiuti tossici a partire dal 1960 e divenne per la prima volta famoso quando nel 1966 alcuni fusti presero fuoco e bruciarono per oltre una settimana. Nel 1979 le condizioni al sito divennero così disastrose che l'Environmental Protection Agency avviò una procedura di emergenza per ripulirle dalle sostanze che fuoriuscivano dai fusti danneggiati. Il sito è stato utilizzato dai membri del Congresso come una dei motivi per cui promulgare la legge sui Superfund. Le attività di bonifica iniziarono nel 1983 e si conclusero ufficialmente nel 1990, anche se continuarono ad esser segnalati ulteriori problemi ambientali sul sito. Nel 2003 furono rinvenute alte concentrazioni di PCB in alcuni suoli limitrofi. Nel dicembre 2008, gli ispettori di EPA rilevando la presenza di , iniziò in nuovo intervento di bonifica nello stesso anno.

1. ha dato ampio potere alla Federazione per rispondere al rilascio od al pericolo di rilascio di sostanze pericolose per la salute dell'uomo o per l'ambiente;
2. stabilisce requisiti e divieti sui siti industriali;
3. ha imposto una tassa alle industrie che operano nel settore chimico e del petrolio. I proventi di questa tassa vengono convogliati in un fondo (Super Fund = SF) destinato alla bonifica di siti fortemente inquinati nel caso in cui non si riesca ad identificare il responsabile della contaminazione;
4. stabilisce che la responsabilità³ della copertura dei costi e' di colui che ha inquinato, anche se la contaminazione e' avvenuta molto indietro nel tempo.

La legge "Superfund" prevede inoltre due tipi di risposte alla contaminazione:

1. Immediata, in caso di emergenza;
2. A lungo termine, quando le sostanze inquinanti non costituiscono una minaccia immediata per l'uomo. I siti che rientrano in questa categoria costituiscono la National Priority List⁴ (NPL), lista delle priorità nazionali. L'obiettivo è quello dopo la bonifica di consentire a detti siti di rientrare nei parametri di contaminazione per suoli ad uso residenziale. Nel 2007 negli Stati Uniti vi erano circa 1.600 siti altamente contaminati di cui 317 sono stati bonificati completamente (dato del marzo 2007, vedi Figura 1).

Figura 1 Il complesso processo di bonifica inizia con la scoperta o la notifica all'EPA (anche da privati cittadini ed associazioni) di possibili dispersioni di sostanze pericolose. Tali procedure possono essere intraprese da varie parti, inclusi i cittadini, le agenzie governative o gli uffici regionali dell'*United States Environmental Protection Agency* EPA. Una volta individuati, i siti entrano in un archivio informatico dell'EPA che quindi inizia un processo di valutazione sulle potenzialità di rilascio di sostanze tossiche dal sito attraverso le seguenti azioni:

- A. Ispezione ed accertamento delle condizioni;
- B. Assegnazione di un punteggio (per entrare nella NPL);

³ Le parti responsabili possono essere singoli individui o società: società che producono le sostanze tossiche che sono state depositate nel sito, i proprietari attuali o precedenti del terreno o coloro che operano sul sito e le società di trasporto che hanno scelto quel sito come deposito per le sostanze pericolose. A costoro può essere addebitato tutto o parte del costo di bonifica. Una volta identificati i responsabili, l'Environmental Protection Agency (EPA) supervisiona l'operazione di bonifica effettuata dalla parte responsabile. Quando invece si ritiene necessaria un'azione di bonifica immediata, l'EPA utilizza i fondi del SF ed in seguito ottiene dal responsabile il rimborso dei costi;

⁴ L'inserimento di un sito nella NPL non riflette un giudizio o una condanna sulle attività svolte sul sito ne' assegna una responsabilità. La NPL serve prevalentemente ad informare lo Stato ed il Pubblico sulla presenza di siti passibili di interventi di bonifica.

- C. Studio di fattibilità, che determina la natura e l'estensione della contaminazione;
- D. Proposte di bonifica;
- E. Preparazione ed attuazione dei piani di bonifica con specificazione dei rimedi;
- F. Completamento della bonifica;
- G. Controllo e Mantenimento, per assicurare che le attività siano efficaci ed operative;
- H. Rimozione del sito dalla NPL.

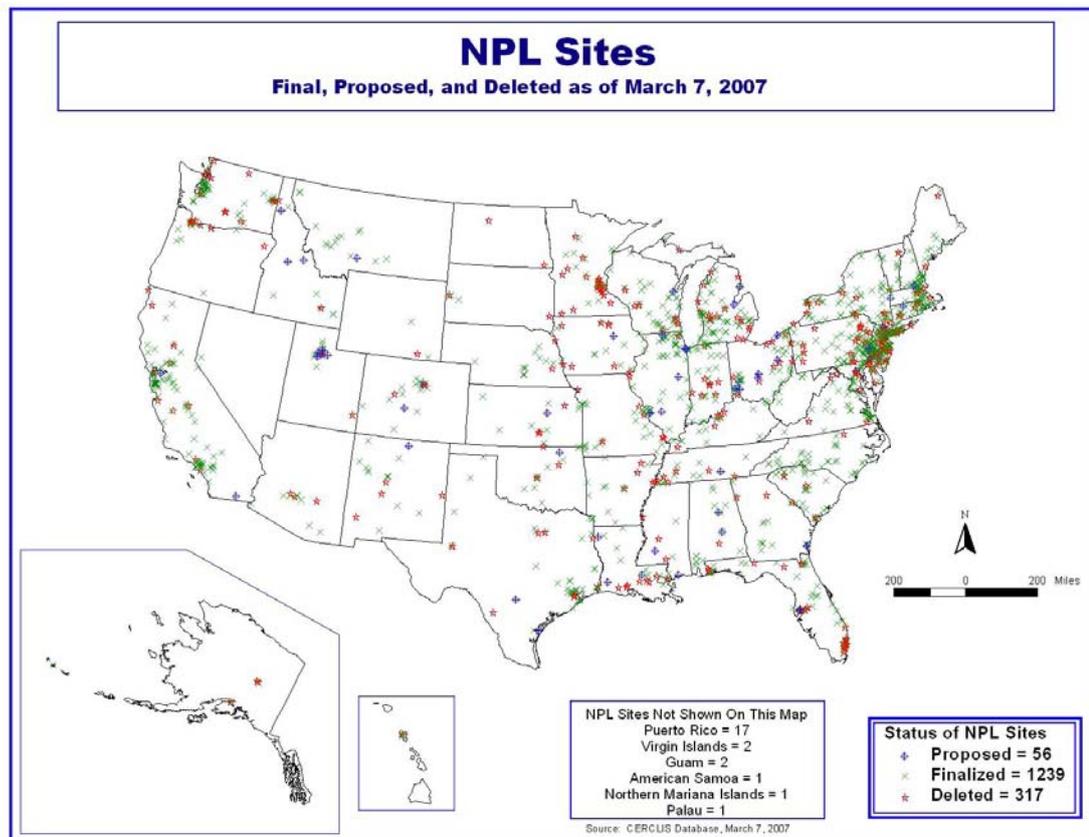


Figura 1: The National Priorities List (NPL) Site Map⁵ aggiornata al 2007, mostra lo stato di attuazione del progetto Superfund al 7 Marzo 2007

Va inoltre segnalato che il governo degli Stati Uniti nel 1995 ha ritenuto necessario affrontare le questioni ambientali anche nelle aree urbane, promuovendo iniziative che integrino tutte le parti coinvolte, per cui e' nata la "Brownfields Initiative" dell'EPA successivamente sancita, nel 2002, un'ulteriore modifica della legge CERCLA "Small Business Liability Relief and Brownfields Revitalization Act" (U.S.A., 2002). I

⁵ Detta mappa è disponibile sul sito istituzionale dell'U.S. EPA al seguente indirizzo web:
<http://www.epa.gov/superfund/sites/phonefax/products.htm>

Brownfields (BF), letteralmente “aree industriali dismesse”, sono siti poco o mediamente inquinati. Generalmente sono vecchie industrie o sedi commerciali abbandonate o sotto-utilizzate situate all'interno delle città, prevalentemente in zone povere, che secondo le stime ammontano a circa 600.000 siti. La "Brownfields Initiative" dell'EPA ha lo scopo di sostenere le agenzie federali, le autorità locali e statali, le organizzazioni non-governative, i cittadini ed il settore privato a intervenire in modo coordinato e fattivo per prevenire, valutare, bonificare e quindi riutilizzare i Brownfields in modo sostenibile. E' un'iniziativa che vuole coniugare la protezione ambientale con il progresso economico ed il miglioramento della qualità di vita degli abitanti. A sostegno del programma Brownfields, nel 1997, con l'approvazione della legge “Taxpayer Relief Act of 1997” (U.S.A., 1997), il Congresso ha istituito la “Brownfields Tax Incentive”, un'agevolazione fiscale che permette la detrazione dalle tasse dei costi di bonifica e sviluppo dei BF. Infine, nei successivi anni e fino ad oggi, l'incentivo fiscale Brownfield è stato confermato nelle diverse leggi finanziarie ed esteso sia per durata e la quantità della detrazione ammessa sia per tipologia di siti che possono esserne ammessi al programma BF (ad esempio, i siti contaminati da prodotti petroliferi e gas naturali, precedentemente esclusi). Nel 2012 è stato stimato⁶ che sono circa 17.000 i siti ricadenti nel programma BF (cfr Figura 2) ma che potenzialmente potrebbero ricadervi sono tra i 450.000 e 1.000.000.

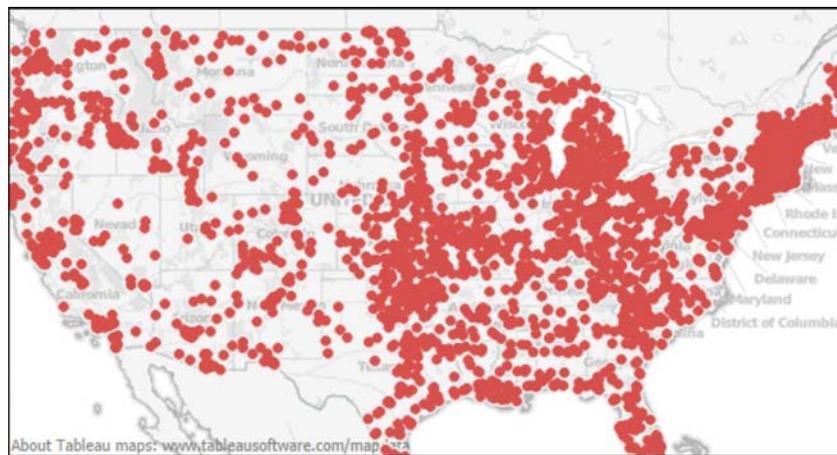


Figura 2: Mappa dei siti censiti nel programma Brownfields aggiornata a settembre 2012 (mappa elaborata da fonte indipendente⁷)

⁶ Dato evinto dall'articolo dal titolo "Iowa Cities, Towns Miss Opportunities when Cleaning Contaminated Land" a firma di Mackenzie Elmer, pubblicato il 16 il Settembre 2012 sulla rivista online "Iowa Watch.org - The Iowa Center for Public Affaries Journalism" all'indirizzo web: <http://iowawatch.org/2012/09/16/iowa-cities-missing-opportunities-when-it-comes-to-cleaning-brownfield-areas/>

⁷ Mappa dal titolo "Map: Brownfields nationwide" elaborata a cura dalla rivista online "Iowa Watch.org - The Iowa Center for Public Affaries Journalism" e disponibile all'indirizzo web: <http://www.wisconsinwatch.org/2012/09/23/map-brownfields-nationwide/>

Uno studio dell'EPA del 2007 (US.EPA, 1997), segnala che circa il 65 % dei siti Superfund hanno suoli e/o acque di falda contaminate da metalli pesanti. Inoltre nello stesso lavoro, con riferimento alla Figura 3, si segnala che i principali metalli presenti negli stessi siti sono il Piombo, l'Arsenico, lo Zinco, il Cadmio, il Rame e il Mercurio.

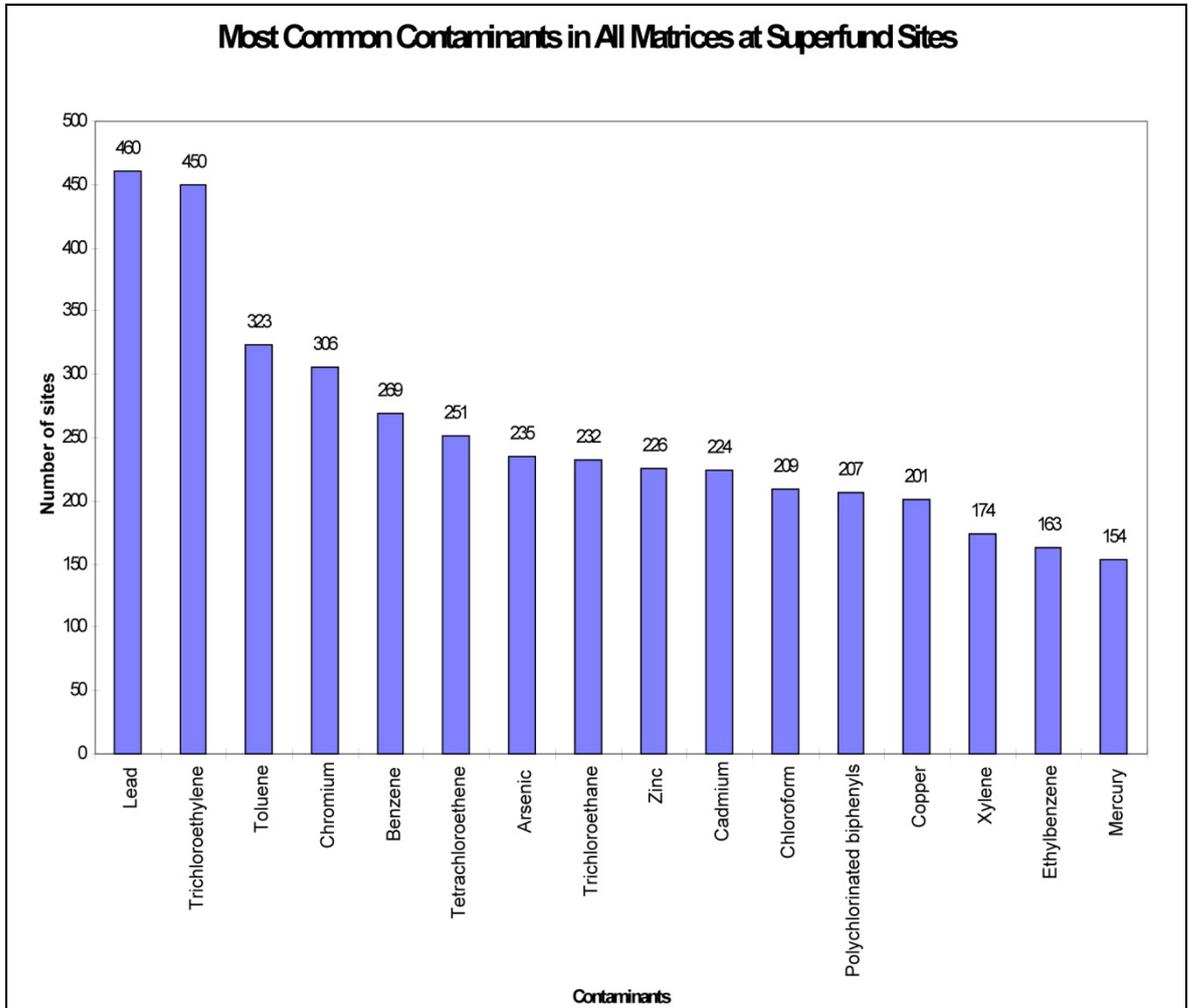


Figura 3: Distribuzione dei principali contaminanti dei Siti Superfund – Immagine tratta da Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils

1.2 I SITI CONTAMINATI IN EUROPEA

L'Agencia Europea per l'Ambiente, European Environment Agency (EEA), nel mese di agosto 2007 ha pubblicato *“Progress in management of contaminated sites”* (U.E.EEA, 2007), in cui descrive lo stato delle conoscenze in merito alla situazione dei siti contaminati all'interno della comunità ed i relativi progressi rilevabili. Si individuavano in circa 250.000 il numero di siti contaminati. Al contempo si stimavano in circa quasi 3milioni (compresi dei 250.000 sopra citati) attività potenzialmente inquinati che potrebbero aver inquinato i siti su cui insistono e che necessiterebbero di essere caratterizzati per stabilirne l'eventuale stato di contaminazione. Fu stimato inoltre, che nel caso in cui fossero state stimate le tendenze dell'epoca, il numero di siti che necessiterebbero di bonifica aumenterebbe del 50% entro il 2025. Evidenziano però che, sulla scorta dei dati disponibili, in 30 anni, nell'intera UE più di 80.000 siti sono stati già bonificati (cfr. Figura 4).

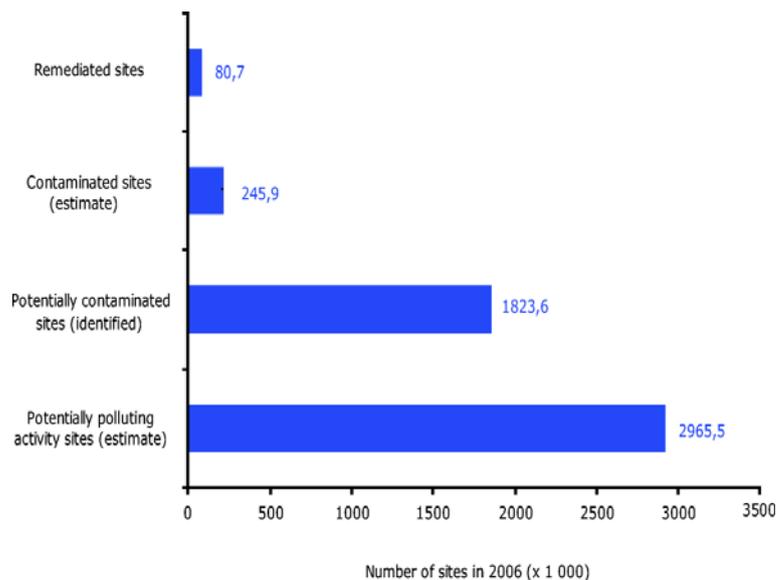


Figura 4: Lo stato dei progressi di gestione dei siti contaminati in Europa – Dall’alto verso il basso vi è l’indicazione prima dei siti Bonificati, poi dei siti contaminati e potenzialmente contaminati ed in fine dei siti con attività potenzialmente contaminanti - Immagine tratta da Progress in management of contaminated sites

La distribuzione delle fonti di inquinamento del suolo in tutti i settori economici evidenziano che variava da paese a paese, riflettendo la loro struttura industriale, il livello di attuazione delle misure di prevenzione dell'inquinamento, i diversi approcci di valutazione e gestione del rischio e le diverse classificazioni delle attività economiche adottate. Tuttavia, le attività industriali e commerciali, nonché il trattamento e lo smaltimento dei rifiuti restano le fonti più importanti d'Europa (cfr Figura 5).

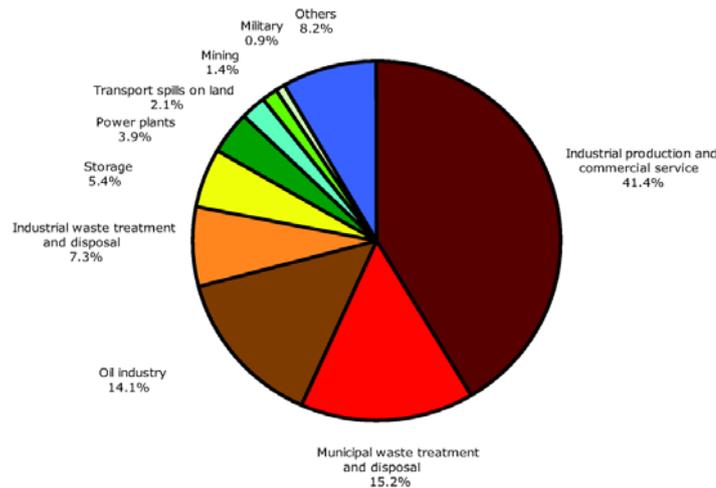


Figura 5: Le attività che causano contaminazione del suolo in Europa – Immagine tratta da Progress in management of contaminated sites

Nello stesso rapporto, con riferimento alla Figura 6, si segnalava che in Italia le principali attività responsabili della contaminazione dei suoli sono quelle connesse alle attività industriali e di gestione dei rifiuti. La contaminazione da stoccaggio di petrolio è relativamente importante in alcuni paesi, come la Lettonia, l'Estonia e Croazia, dove copre rispettivamente 46%, 42% e il 36% di tutte le attività inquinanti individuate. In Bulgaria, lo stoccaggio di sostanze chimiche obsolete copre più del 30% di tutte le attività. Nel medesimo rapporto si segnalava i dati presentati sembravano sopravvalutare l'importanza delle attività minerarie e militari.

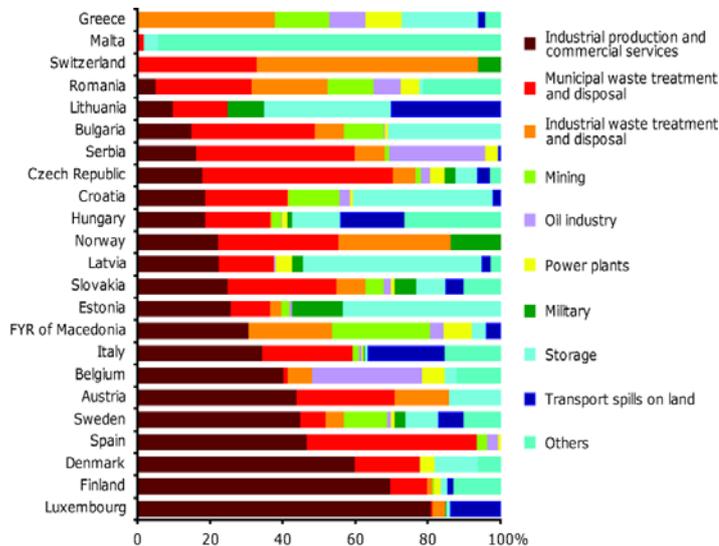


Figura 6: Ripartizione delle attività che provocano contaminazione del suolo - Immagine tratta da Progress in management of contaminated sites

Nei siti industriali e commerciali, le perdite dai serbatoi e condotte e gli incidenti sono le più frequenti fonti di contaminazione del suolo e delle acque sotterranee. A

contaminare principalmente sono le industrie di lavorazione del metallo, l'industria del petrolio (cfr. Figura 7), la chimica e la produzione di energia.

Le stazioni di benzina vengono riportati come fonti più frequenti di contaminazione del suolo in Lussemburgo (84% di tutte le fonti), Lettonia (61%), Italia (52%) e Finlandia (51%). In Austria e in Belgio (regione di Bruxelles), la frequenza di lavaggio a secco come fonte di contaminazione è alta, e rappresentano oltre il 20%. Negli altri paesi, le stazioni di benzina e le industrie conciarie non sono monitorate negli inventari nazionali.

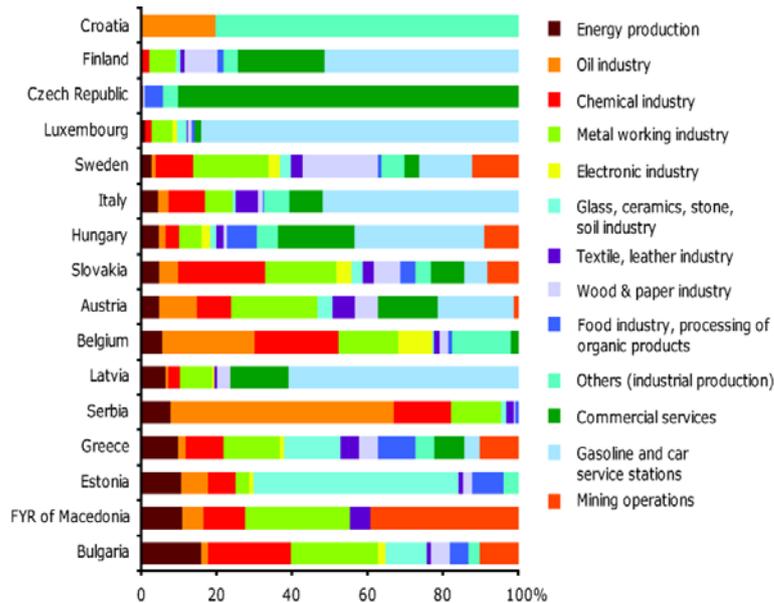


Figura 7: Analisi delle attività industriali e commerciali causando la contaminazione del suolo per Paese - Immagine tratta da Progress in management of contaminated sites

La gamma di contaminanti trovati nei siti indagati varia in ogni Nazione; tuttavia, le stime complessive valutano i metalli pesanti e a seguire gli oli minerali come i principali contaminanti del suolo in Europa rispettivamente con il 37,3 % e il 33,7 %. Altri contaminanti citati nello studio in quanto rinvenuti nei suoli sono gli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), gli idrocarburi aromatici (BTEX), i fenoli e gli idrocarburi clorurati (CHC) (cfr. Figura 8). Tra i principali contaminanti delle acque sotterranee si segnalano gli oli minerali ed i metalli pesanti.

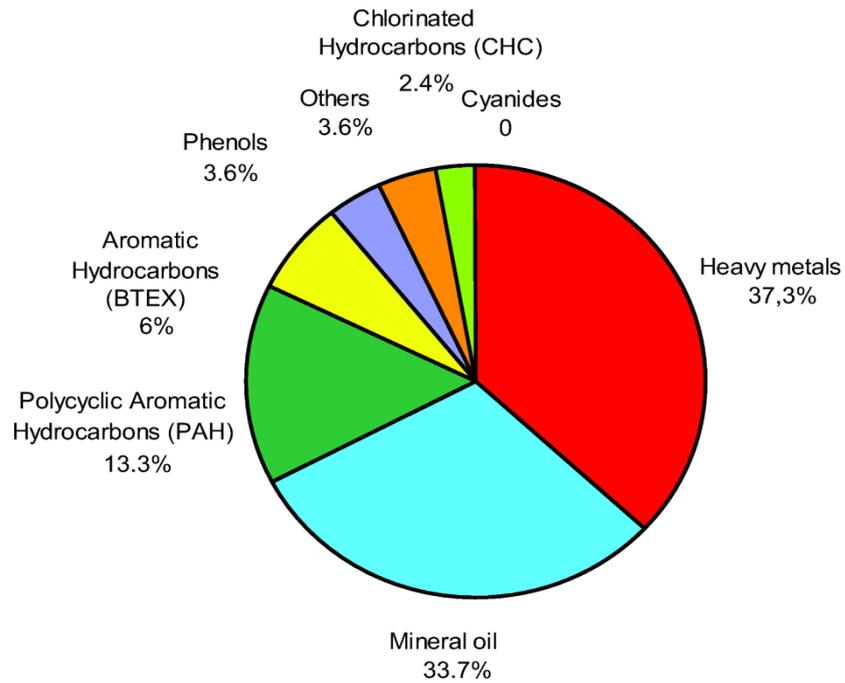


Figura 8: I principali inquinanti che interessano i suoli contaminati in Europa - Immagine tratta da Progress in management of contaminated sites

In merito agli aspetti economici, si segnala che una quota considerevole delle spese di bonifica, circa il 35% in media, proviene dai bilanci pubblici (cfr. Figura 9) e che l'Italia ha tra le più alte spese di gestione degli stessi se rapportati in % rispetto al Prodotto Interno Lordo Nazionale (PIL) (cfr. Figura 10).

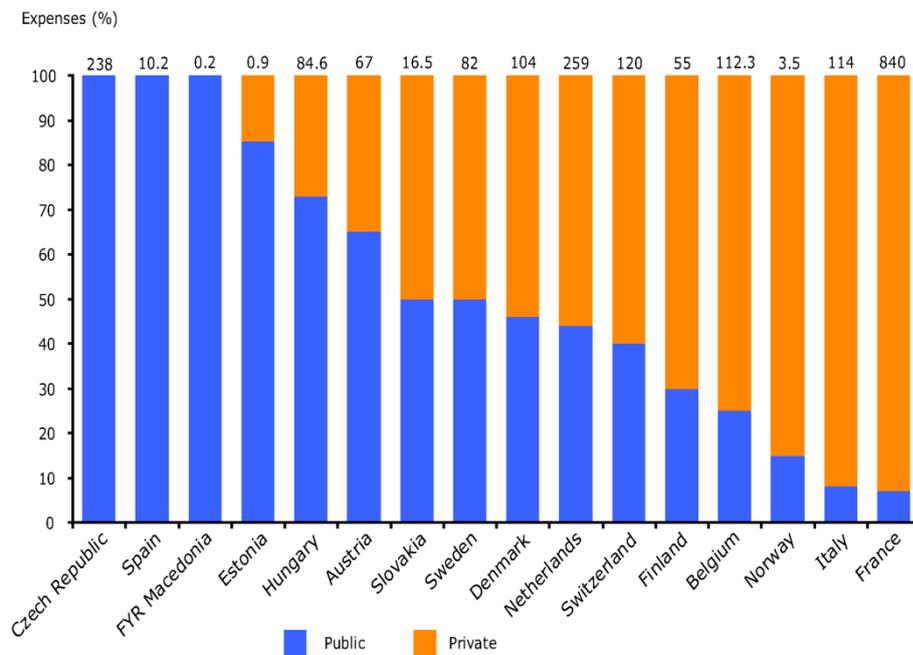


Figura 9: Ripartizione stimata della spesa pubblica e privata per la gestione dei siti contaminati per paese – in alto la cifra in milioni di euro che ogni hanno il singolo paese impegna per la gestione dei siti contaminati

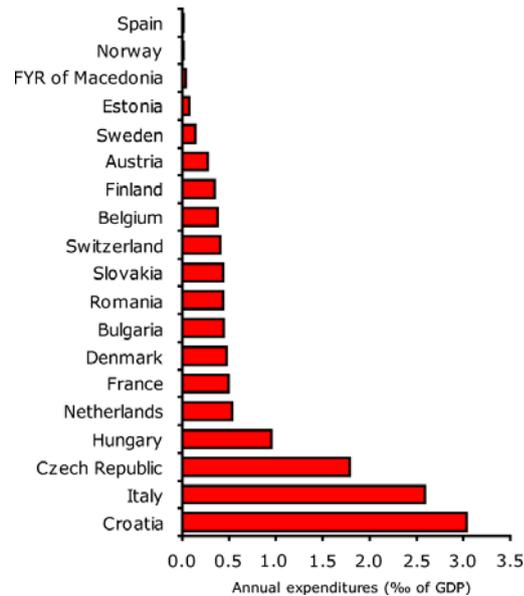


Figura 10: La spesa annuale per la gestione dei siti contaminati % del PIL

A fronte degli studi sull'entità e la tipologia di siti contaminati effettuati dall'AAE, la Comunità Europea ad oggi, diversamente da quanto visto negli U.S.A., non è riuscita ancora a promulgare una specifica normativa, anche se numerosi sono stati negli anni gli sforzi compiuti in tal senso.

Il primo atto che impegnava gli stati a darsi una specifica regolamentazione sul tema risale al 1992 al “*Summit di Rio de Janeiro*” quando nella “*Rio Declaration on Environment and Development*” (ONU, 1992) furono adottate dichiarazioni riguardanti la protezione del suolo. In seguito, nel 1994, con la sottoscrizione della Convenzione delle Nazioni Unite per Combattere la Desertificazione, la “*United Nations Convention to Combat Desertification in those Countries experiencing Serious Drought and/or Dsertification, Particularly in Africa*” (ONU, 1994), aperta alla firma dei Paesi il 17 giugno 1994 a Parigi, stabilì la necessità di prevenire e ridurre il degrado del territorio, riabilitare i terreni degradati e quelli affetti da processi di desertificazione. Inoltre, la stessa, all'articolo 1, diede una prima definizione di “terra” come: “*il sistema bio-produttivo terrestre che comprende il suolo, la vegetazione, gli altri esseri viventi, e la ecologico e idrologico processi che operano all'interno del sistema*”. Nel 2001, la Strategia per lo Sviluppo Sostenibile dell'Unione Europea ed il 6° programma comunitario di azione ambientale hanno sancirono l'obiettivo di proteggere il suolo dall'erosione e dall'inquinamento, evidenziando che il declino della fertilità del suolo è stato causa della riduzione della produttività di molte aree agricole in Europa.

Nel 2002, la Commissione Europea adottò la Comunicazione n. 179 “*Towards a thematic strategy for soil protection*”(U.E., 2002) ovvero “*Verso una strategia tematica per la protezione del suolo*”, che fornisce più definizioni della risorsa suolo, di cui la prima è la seguente: “*Il suolo è una risorsa vitale e in larga misura non rinnovabile, sottoposta a crescenti pressioni*”. Inoltre al punto, 3.3, pone l’attenzione sulla contaminazione dello stesso identificandone due diverse tipologie, individuandone nel contempo possibili sorgenti:

- ✓ la *contaminazione locale o puntiforme* in generale è associata alle miniere, all’industria, alle discariche e ad altre strutture sia durante il funzionamento che dopo la chiusura. Queste attività possono creare rischi per il suolo e l’acqua;
- ✓ la *contaminazione diffusa* è in genere associato alla deposizione atmosferica, a determinate pratiche agricole e ad inadeguate operazioni di riciclo dei rifiuti e trattamento delle acque reflue.

Inoltre, nella medesima comunicazione, viene riconosciuto al suolo lo svolgimento di molte funzioni vitali dal punto di vista ambientale, quali la produzione di biomassa, lo stoccaggio e la trasformazione di elementi minerali, organici e di energia, il filtro per la protezione delle acque sotterranee e lo scambio di gas con l’atmosfera. Infine, il suolo rappresenta il supporto alla vita ed agli ecosistemi, è riserva di patrimonio genetico e di materie prime, custode della memoria storica, nonché elemento essenziale del paesaggio.

Nel 2003 la Commissione ha dato il via allo sviluppo della Strategia Tematica per la Protezione del Suolo (STS - Soil Thematic Strategy), attraverso l’istituzione di Gruppi Tecnici di Lavoro per l’elaborazione di raccomandazioni sulle diverse tematiche/minacce individuate.

Successivamente, sulla scorta di tutti i contributi e approfondimenti fatti nei precedenti anni, viene presentata dalla Commissione nel 2006 una Proposta di Direttiva Quadro per la Protezione del Suolo la “*Soil Framework Directive*” SFD n. 232 (U.E., 2006) dal titolo “*Direttiva del Parlamento Europeo e del Consiglio che Istituisce un Quadro per la Protezione del Suolo e modifica la Direttiva 2004/35/CE*”. In detta proposta si da un’ulteriore definizione di suolo ovvero: “*Il suolo è una risorsa essenzialmente non rinnovabile e un sistema molto dinamico, che svolge numerose funzioni e fornisce servizi essenziali per le attività umane e la sopravvivenza degli ecosistemi*”.

Detta proposta, con particolare riferimento alla contaminazione del suolo (cfr. Figura 11), prevede che gli stati membri:

- ✓ dovranno predisporre un inventario dei siti contaminati da tali sostanze quando la loro concentrazione determina un rischio significativo per la salute umana o l'ambiente, nonché censire i siti in cui in passato si sono svolte attività potenzialmente inquinanti per il suolo (discariche, aeroporti, porti, siti militari, attività disciplinate dalla direttiva IPPC ecc.). La proposta contiene un elenco di queste attività potenzialmente inquinanti. Si chiarisce ancora che qualora si proceda alla vendita di detti siti, il proprietario dello stesso o l'acquirente dovrà fornire all'autorità nazionale competente e alla parte coinvolta nella compravendita, un rapporto sullo stato del suolo. Il rapporto dovrà essere elaborato da un organismo riconosciuto o autorizzato dallo Stato membro;
- ✓ dovranno procedere alla bonifica dei siti inquinati, conformemente ad una strategia nazionale che stabilisce le priorità e che preveda che qualora il responsabile non possa farsi carico del costo degli interventi di bonifica, lo Stato dovrà prevedere un finanziamento congruo per ripristinare il sito.

Si precisa che ad oggi detta proposta di Direttiva Europea, che consentirebbe di uniformare il quadro legislativo dei diversi stati membri imponendo strategie comuni in merito alla tematica dei siti contaminati o potenzialmente tali, risulta non approvata⁸.

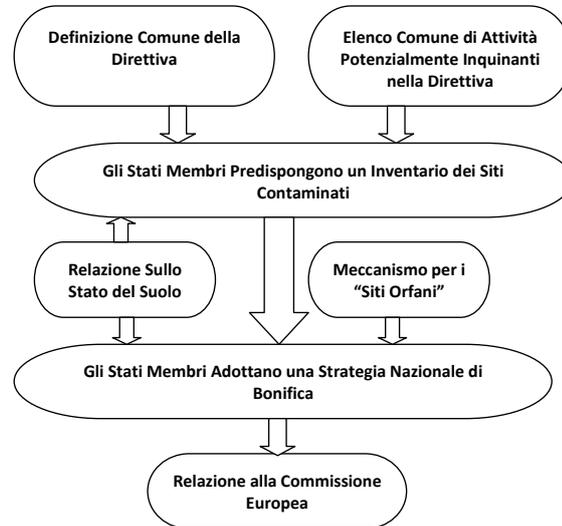


Figura 11: Diagramma di Flusso relativo alla procedura prevista per la gestione dei siti contaminati nella Proposta di Direttiva Europea "Soil Framework Directive"

⁸ La proposta di direttiva è stata presentata dalla Commissione europea nel settembre 2006. Per poter entrare in vigore, essa deve essere approvata dal Parlamento europeo e dal Consiglio, cioè dai ministri dell'ambiente dei ventisette Stati membri. Il Parlamento lo ha fatto in prima lettura nel novembre 2007, mentre al Consiglio, per il momento, non si è ancora raggiunta la maggioranza qualificata necessaria, in quanto un gruppo di Stati membri si oppone alla sua approvazione, per varie ragioni (tra le quali il principio di sussidiarietà e i costi).

1.3 I SITI CONTAMINATI IN ITALIA

Il problema delle bonifiche è stato trattato per la prima volta nel 1987. Con l'articolo 5 del D.L. 31 agosto 1987, n. 361 (Repubblica Italiana DL, 1987), che prevedeva la predisposizione da parte delle regioni dei piani di bonifica e la definizione dei contenuti minimi dei piani medesimi.

La mancata presentazione dei piani, ad un anno dalla scadenza dei termini, da parte della maggioranza delle regioni e l'inadeguatezza dei pochi piani presentati, evidenziò la necessità di un atto normativo che definisse in maniera più dettagliata criteri e linee guida per l'elaborazione dei piani. A tal fine venne emanato il D.M. 16 maggio 1989 (Repubblica Italiana DM, 1989) che, oltre a fornire detti criteri, stanziò risorse per la redazione dei piani.

Richiami alla questione dei siti contaminati sono inoltre, presenti agli artt. 17 e 18 del D.Lgs. n. 22 del 5 febbraio 1997 (Repubblica Italiana DLGS, 1997), noto come decreto Ronchi, relativo ai rifiuti ed alla qualità delle acque, ed alle sue successive modifiche ed integrazioni. Il suddetto decreto fissa, tra l'altro, gli obblighi dei soggetti titolari dei siti, le competenze in materia di approvazione e controllo degli interventi, le responsabilità patrimoniali, penali e amministrative per la bonifica di un sito nonché un compiuto sistema di garanzie di natura reale e patrimoniale che assistono le spese eventualmente sostenute dalla pubblica amministrazione nel caso di esercizio del potere sostitutivo nell'attuazione degli interventi. Nello stesso articolo 17 viene previsto che qualora sussistano preminenti interessi pubblici connessi ad esigenze di tutela igienico-sanitaria ed ambientale ed occupazionali, gli interventi di bonifica possono, sulla base di apposita disposizione legislativa di finanziamento, essere assistiti da contributo pubblico entro il limite massimo del 50% delle relative spese.

Nel 1998, al fine di consentire il concorso pubblico nella realizzazione di interventi di bonifica e ripristino ambientale dei siti, con la Legge 426/98 (Repubblica Italiana L, 1998), all'art. 1 comma 3, viene dichiarata la necessità di istituire un "*Programma Nazionale di Bonifica e Ripristino Ambientale dei Siti Inquinati*", con cui furono individuati gli interventi di interesse nazionale, gli interventi prioritari, i soggetti beneficiari, i criteri di finanziamento dei singoli interventi e le modalità di trasferimento delle relative risorse. Nella medesima Legge, inoltre sempre all'art. 1 ma al comma 4, furono indicati 14 siti dichiarati di "*Interesse Nazionale*" (SIN), per i quali, in base dei criteri di cui all'articolo 18, comma 1, lettera n), D.Lgs. 22/97, risultavano prioritari gli

interventi di bonifica essendo già noti come siti industriali e siti ad alto rischio ambientale.

I 14 SIN risultavano essere i seguenti:

1. Venezia-Porto Marghera: aziende chimiche, petrolchimiche metallurgiche, meccaniche, cantieristica navale;
2. Napoli orientale: aziende petrolchimiche e manifatturiere;
3. Gela e Priolo: raffinerie, stabilimenti petrolchimici, centri di stoccaggio oli, pipeline, produzione di cemento-amianto;
4. Manfredonia: produzione di fertilizzanti, fibre artificiali e tecnopolimeri;
5. Brindisi: petrolchimico, industrie metallurgiche e farmaceutiche;
6. Taranto: raffineria, industria siderurgica e cementiera;
7. Cengio e Saliceto: stabilimento ACNA C.O. per la produzione di intermedi organici;
8. Piombino: aziende siderurgiche, produzione di laminati e tubazioni zincate;
9. Massa e Carrara: aziende petrolchimiche siderurgiche e farmaceutiche;
10. Casale Monferrato: produzione di manufatti di cemento-amianto, presenza diffusa di edifici in eternit e di "polverino" di amianto;
11. Litorale Domitio-Flegreo e Agro Aversano: presenza diffusa di numerose discariche di rifiuti urbani ed industriali;
12. Pitelli – La Spezia: discariche di rifiuti urbani, industriali e pericolosi, carbonili, produzione di piombo, cantieristica navale;
13. Balangero: area di estrazione, lavorazione e discariche di amianto, vasche di decantazione fanghi;
14. Pieve Vergante: azienda chimica acido solforico, cloridrico, cloroaromatici e DDT;

Oltre ai quattordici interventi già individuati dal Legislatore, la Legge "finanziaria" 388/2000 (Repubblica Italiana L, 2000), all'art. 114, identificò come di "interesse nazionale" gli interventi relativi alle aree di:

15. Napoli Bagnoli – Coroglio: ex stabilimenti siderurgici e di produzione di cemento e cemento-amianto, produzione di fertilizzanti;
16. Sesto San Giovanni: area siderurgica (Falck);
17. Pioltello Rodano – Milano: industrie chimiche per la produzione di solventi e acetati, industrie farmaceutiche;

Un'ulteriore integrazione aggiunta di SIN ci fu nel 2001, quando con il Decreto del Ministero dell'Ambiente n. 468/2001 (Repubblica_Italiana_DM, 2001) di approvazione del “*Programma Nazionale di Bonifica e Ripristino Ambientale dei Siti Inquinati*”, all'art.1 vennero istituiti i seguenti ulteriori siti:

18. Basse di Stura (Torino),
19. Biancavilla,
20. Bolzano,
21. Cerro al Lambro,
22. Cogoleto (Stoppani),
23. Basso bacino del fiume Chienti;
24. Crotone;
25. Emaese (Aosta);
26. Fibronit (Bari);
27. Fidenza;
28. provincia di Frosinone;
29. laguna di Grado e Marano;
30. Campobasso - Guglionesi II;
31. Livorno;
32. Mardimago e Ceregnano (Rovigo);
33. Milano-Bovisa;
34. fiumi Saline e Alento;
35. comprensorio Sassuolo-Scandiano;
36. Sulcis
37. Iglesiente-Guspinese;
38. Terni;
39. Tito;
40. Trento Nord;
41. Trieste.

Nel 2002 con l'approvazione della Legge 179/2002 (Repubblica_Italiana_L, 2002), l'art 14, furono istituiti i seguenti ulteriori SIN:

42. Brescia-Caffaro (aree industriali e relative discariche da bonificare);
43. Broni;
44. Falconara Marittima;

45. Serravalle Scrivia;
46. laghi di Mantova e polo chimico;
47. Orbetello area ex Sitoco;
48. aree del litorale vesuviano;
49. aree industriali di Porto Torres;
50. area industriale della Val Basento".

Successivamente, con l'approvazione della Legge 248/2005(Repubblica_Italiana_L, 2005), l'articolo 11-quaterdecies comma 15, nel confermare quanto previsto nel Decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri 19 maggio 2005 (Repubblica_Italiana_DPCM, 2005), istituì il seguente SIN:

51. territorio del bacino del fiume Sacco.

Nel medesimo anno la Legge 266/2005 (Repubblica_Italiana_L266, 2005), all'art. 1, comma 561, nell'individuare l'area industriale del comune di cui all'articolo 3 del regolamento di cui al decreto del Presidente della Repubblica 5 ottobre 1994, n. 679 e le aree di cui al decreto del Presidente del Consiglio dei ministri 14 aprile 1995, pubblicato nella Gazzetta Ufficiale n. 95 del 24 aprile 1995", istituì i seguenti SIN di:

52. area industriale di Milazzo;
53. bacino idrografico del fiume Sarno.

Nel 2006 con l'approvazione del D.Lgs 152/06(Repubblica_Italiana_DLGS152, 2006), l'articolo 252, fu istituito il SIN:

54. ex discarica delle Strillaie (Grosseto).

Nel 2008 il Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare n. 4458/QdV/M/DI/B dell'11 aprile 2008, individua quale ulteriore SIN:

55. il sito di "Pianura" nel Comune di Napoli.

Nel medesimo anno il successivo Decreto del Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare n. 4674/QdV/M/DI/B del 29 maggio 2008 individuò come l'ulteriore SIN:

56. il sito di "Bussi sul Tirino".

Infine, con l'ordinanza n. 3716 del 19 novembre 2008 del Presidente del Consiglio dei Ministri recante "Disposizioni urgenti di protezione civile" fu individuato quale ultimo SIN:

57. Il sito di "La Maddalena".

Successivamente, la Legge 7 agosto 2012, n. 134 (Repubblica_Italiana_L, 2012), al comma 1 dell'articolo 36-bis ha modificato i commi 2 e 2-bis dell'articolo 252 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152, restringendo i criteri per cui un area può essere definita SIN, ovvero imponendo che gli stessi debbano soddisfare anche almeno uno dei seguenti nuovi requisiti:

- a. l'insistenza, attualmente o in passato, di attività di raffinerie, di impianti chimici integrati o di acciaierie (comma 2 f bis);
- b. sono in ogni caso individuati quali siti di interesse nazionale, ai fini della bonifica, i siti interessati da attività produttive ed estrattive di amianto (comma 2 bis).

Quindi, con Decreto Ministero dell'Ambiente e della tutela del territorio e del mare del 11 gennaio 2013 (Repubblica_Italiana_DM, 2013) sono stati indicati i SIN che non soddisfano più i nuovi requisiti e le cui competenza amministrativa passa dal Ministero alle regioni, ovvero:

- I. Litorale Domizio Flegreo (cfr. 11 precedente lista)
- II. Pitelli L. 426/98 (cfr. 12 precedente lista)
- III. Fiumi Saline e Alento D.M. 468/2001 (cfr. 34 precedente lista)
- IV. Sassuolo D.M. 468/2001 (cfr. 35 precedente lista)
- V. Frosinone D.M. 468/2001 (cfr. 28 precedente lista)
- VI. Cerro al Lambro D.M. 468/2001 (cfr. 21 precedente lista)
- VII. Milano - Bovisa D.M. 468/2001 (cfr. 33 precedente lista)
- VIII. Basso bacino del fiume Chienti D.M. 468/2001 (cfr. 23 precedente lista)
- IX. Campobasso - Guglionesi II D.M. 468/2001 (cfr. 30 precedente lista)
- X. Basse di Stura (Torino) D.M. 468/2001 (cfr. 18 precedente lista)
- XI. Mardimago - Ceregnano D.M. 468/2001 (cfr. 32 precedente lista)
- XII. Bolzano D.M. 468/2001 (cfr. 20 precedente lista)
- XIII. Aree del Litorale Vesuviano L. 179/2002 (cfr. 48 precedente lista)
- XIV. Bacino del fiume Sacco L. 248/05 (cfr. 51 precedente lista)
- XV. Bacino Idrografico del fiume Sarno L. 266/05 (cfr. 53 precedente lista)
- XVI. Strillaie D.Lgs. 152/06 (cfr. 54 precedente lista)
- XVII. Pianura D.M. 11/04/08 (cfr. 55 precedente lista)
- XVIII. La Maddalena (cfr. 57 precedente lista).



Figura 12: Indicazione dei SIN prima e dopo il loro ridimensionamento a seguito del DM del 11 gennaio 2013

Con la nuova modifica legislativa del 2013, i siti di Interesse nazionale passano da 57 siti a 39 (vedi Figura 12), passando dai circa 180.000 ettari di superficie dichiarata SIN ad una superficie di 100.000 ettari circa.

In merito agli altri siti contaminati, non SIN o ex SIN, in base ai dati di Ispra del 2005 (ISPRA, 2007), così come si evince dalla Figura 13, in Italia vi sono 13.230 siti potenzialmente inquinati, di cui 4.973 accertati e quindi inseriti in anagrafe come siti contaminati. I siti bonificati, tra i 4.973 accertati, risultano essere 758, di cui 442 in Lombardia e 149 in Toscana.

Tabella 9.1: Siti potenzialmente contaminati e siti da bonificare per regione (2005)							
Regione/ Provincia autonoma	Siti potenzialmente contaminati	Siti da bonificare inseriti o inseribili in anagrafe					
		Con sola indagine preliminare	Con bonifica in corso			Bonificati	TOTALE
			Con piano di caratteriz. approvato	Con progetto preliminare approvato	Con progetto definitivo approvato		
			n.				
Piemonte	-	389	117	19	102	63	764 ^b
Valle d'Aosta	7	2	4	1	0	1	8
Lombardia	1.237	216	191	80	192	422	1101
Trentino Alto Adige							
<i>Bozano- Bozen^a</i>	220	125	25	17	12	13	192
<i>Trento</i>	362	25	20	5	15	25	90
Veneto ^a	125	164	48	53	61	15	341
Friuli Venezia Giulia ^a	144	26	10	1	2	0	39
Liguria	945	60	33	18	58	13	182
Emilia Romagna ^a	-	260	73	5	52	24	414
Toscana	1.392	247	146	41	318	149	901
Umbria ^a	725	6	4	13	0	1	24
Marche	1.574	59	49	9	12	10	139
Lazio ^a	329	110	62	19	27	0	218
Abruzzo ^a	-	-	-	-	-	-	-
Molise	3	10	7	5	3	0	25
Campania	2.551	23	20	3	2	0	48
Puglia ^c	566	-	71	1	20	-	92
Basilicata ^a	890	-	-	-	-	-	-
Calabria ^a	696	-	-	-	-	-	-
Sicilia	721	34	30	4	2	1	71
Sardegna	743	262	52	24	25	1	364

Fonte: Regioni, ARPA/APPA

LEGENDA:

a - Dati non modificati rispetto a quelli pubblicati nell'Annuario dei dati ambientali edizione 2004

b - Il totale indicato è superiore alla somma delle singole voci perché non sono stati conteggiati i progetti presentati e non approvati

c - I dati si riferiscono ai soli progetti in possesso dell'ARPA Puglia

Figura 13: Tabella estratta dalla Pubblicazione Annuario sullo stato dell'Ambiente 2005 – APAT, con l'indicazione dei siti contaminati e potenzialmente contaminati divisi per regione

Elaborazioni più recenti del 2009 (D'Aprile, 2010) così come si evince dalla Figura 14, mostrano che in Italia vi sono 15.035 i siti potenzialmente inquinati, di cui 4.871⁹ accertati e quindi inseriti in anagrafe come siti contaminati. I siti bonificati, tra i 4.871 accertati, risultano essere 1.304, di cui 730 in Lombardia e 320 in Toscana.

⁹ Si precisa che detto numero risulta di 102 unità inferiore a quello pubblicato nel 2007 da ISPRA con dati riferiti al 2005

Regione/ Provincia autonoma	Siti potenzialmente contaminati	Siti inseriti o inseribili in anagrafe				
		Con sola indagine preliminare	Con piano di caratterizzazione approvato	Con progetto approvato	Bonificati	Totale
Piemonte	196	286	168	248	102	804
Valle d'Aosta	12	1	0	7	18	26
Lombardia	1.719	-	-	-	730	-
Bolzano-Bozen	220	125	25	29	13	192
Trento	362	25	20	20	25	90
Veneto	125	164	48	114	15	341
Friuli Venezia- Giulia	144	26	10	3	0	39
Liguria	911	34	60	62	44	200
Emilia-Romagna	-	260	73	57	24	414
Toscana	1.675	440	194	429	320	1.383
Umbria	725	6	4	13	1	24
Marche	1.574	59	49	21	10	139
Lazio	329	110	62	46	0	218
Abruzzo	873	371	20	8	2	401
Molise	3	10	7	8	0	25
Campania	2.551	23	20	5	0	48
Puglia	566	-	71	21	-	92
Basilicata	890	-	-	-	-	-
Calabria	696	-	-	-	-	-
Sicilia	721	34	30	6	1	71
Sardegna	743	262	52	49	1	364

Figura 14: I siti contaminati in Italia al 2010¹⁰

Dati più recenti possono essere reperiti per alcune regioni, come quella lombarda e campana, così come di seguito illustrato nei successivi paragrafi.

¹⁰ Tabella estratta dalla Pubblicazione “Bonifiche e normativa, lo stato dell’arte” ECOSCIENZA
Numero 3 • Anno 2010

1.3.1 I Siti Contaminati in Lombardia

La Regione Lombardia, segnala sul proprio sito istituzionale che nell'intero territorio Regionale di competenza "sono quasi **900 i siti contaminati**, dove sono in corso le attività di bonifica per il risanamento ambientale, e **1473 i siti bonificati** (dati aggiornati al 31 dicembre 2013)"¹¹. Inoltre rende disponibile l'elenco dettagliato dei siti bonificati e dei siti contaminati ma nel contempo non si fa cenno ad un elenco di siti potenzialmente contaminati.

Si segnala che la Regione Lombardia è dotata di un Piano Regionale di Bonifica delle aree contaminate del 1995(Regione_Lombardia, 1995), successivamente aggiornato con l'indicazione, tra l'altro, degli interventi prioritari, nel 2004 (Regione_Lombardia, 2004)e nel 2008(Regione_Lombardia, 2008).

1.3.2 I Siti Contaminati in Campania

La Regione Campania, dopo l'adozione di un primo Piano Regionale di Bonifica dei siti inquinati del 2005 (PRB) (Regione_Campania, 2005), in cui si individuavano n. 2.507 siti potenzialmente contaminati e 48, nel 2013 ha approvato un nuovo PRB (Regione_Campania, 2013).

Nel nuovo PRB i siti individuati sono stati raggruppati in n. 3 diversi elenchi, in base alla tipologia di interventi da adottare ed in coerenza con le definizioni della normativa vigente:

- 1.L'Anagrafe dei Siti da Bonificare (ASB);
- 2.Censimento dei Siti Potenzialmente Contaminati (CSPC) locali;
- 3.Censimento dei Siti Potenzialmente Contaminati-Siti di Interesse Nazionale (CSPC SIN);

L'**Anagrafe dei Siti da Bonificare** contiene tutti i siti, compresi quelli ricadenti nel perimetro dei siti di interesse nazionale, che dal punto di vista dell'iter procedurale ricadono nei seguenti casi:

- ✓ interventi di bonifica conclusi;
- ✓ interventi di bonifica in corso;

¹¹ Testo tratto dalla pagina web istituzionale della Regione Lombardia all'indirizzo web: http://www.reti.regione.lombardia.it/cs/Satellite?c=Page&childpagename=DG_Reti%2FDGLayout&cid=1213494490073&p=1213494490073&pagenam=DG_RSSWrapper

- ✓ interventi di bonifica da avviare, per accertato stato di contaminazione ai sensi del D.Lgs. 152/2006.

Complessivamente, in anagrafe sono presenti n. 183 siti, di cui 30 sono attività produttive, 103 le Discariche, 22 i punti vendita carburante e 28 altre attività.

Nel Censimento dei Siti **Potenzialmente Contaminati Locali** sono stati inclusi i 128 siti non di interesse nazionale per i quali sia stato già accertato il superamento delle CSC.

Nel censimento **CSPC SIN** il numero totale dei siti presenti è al momento pari a 2.823.

Oltre ai tre elenchi succitati, sono state individuate n. 7 “**Aree Vaste**”, costituite, nella maggior parte dei casi, da siti inclusi nel CSPC SIN e dalle relative aree di interconnessione. Trattasi di “*aree nelle quali i dati esistenti inducono a ritenere che la situazione ambientale sia particolarmente compromessa*”¹², “*porzioni di territorio limitate, sulle quali si ritiene sia assolutamente prioritario procedere ad avviare interventi di MISE, caratterizzazione e bonifica, in quanto le matrici ambientali (suolo, sottosuolo ed acque sotterranee) sono particolarmente compromesse vista la presenza contemporanea di siti potenzialmente contaminati*”¹³.

Nel PRB si individuano quindi le seguenti, 7 Aree Vaste:

- a) Area Vasta Masseria del Pozzo – Schiavi, interna all'ex-SIN “*Litorale Domitio Flegreo ed Agro Aversano*”¹⁴, nel Comune di Giugliano (discarica Masseria del Pozzo-Schiavi, discarica privata “Novambiente S.r.l., discarica “ex Resit”, discarica FIBE S.p.A, sito di stoccaggio FIBE S.p.A. località Ponte Riccio, sito di stoccaggio FIBE S.p.A. cava Giuliani, Sito Tecnozem -area oggetto di spandimento fanghi non autorizzato-, aree di collegamento tra i siti).
- b) Area Vasta Lo Uttaro, interna all'ex-SIN “*Litorale Domitio Flegreo ed Agro Aversano*”¹⁵, nel Comune di Caserta (discarica ‘Lo Uttaro’, Cava Mastroianni, discarica “Ecologica Meridionale”, Discarica ACSA/CE, Sito di trasferimento ACSA/CE3, Ex sito di stoccaggio provvisorio, attività produttive, sia attive che dismesse, appartenenti all’area ASI di Caserta, cave dimesse, suoli di interconnessione tra le singole aree componenti).

¹² Periodo tratto dal Paragrafo 6.13, a pag 68, del PRB 2013

¹³ Periodo tratto dal Capitolo 9 - Sintesi non tecnica – 19, a pag 1222 del PRB 2013

¹⁴ Aree divenute Sito di Interesse Regionale ai sensi del DM del 11 gennaio 2013

¹⁵ Aree divenute Sito di Interesse Regionale ai sensi del DM del 11 gennaio 2013

- c) Area Vasta Maruzzella, interna all'ex-SIN "*Litorale Domitio Flegreo ed Agro Aversano*"¹⁶, nei Comuni di San Tammaro e Santa Maria La Fossa (discarica consortile "Maruzzella 1 e 2", sito di stoccaggio provvisorio loc. "Ferrandelle", discariche "Parco Saurino 1 e 2", sito di trasferimento gestito SA/2, sito di stoccaggio provvisorio loc. Pozzo Bianco, suoli di interconnessione tra le singole aree componenti, "Marco Polo Engineering srl", Opificio "CO.BIT Sud").
- d) Area Vasta Bortolotto, interna all'ex-SIN "*Litorale Domitio Flegreo ed Agro Aversano*"¹⁷, nel Comune di Castel Volturno (Discarica So.Ge.Ri, discarica Bortolotto).
- e) Area Vasta Pianura, coincidente con l'ex SIN "*Pianura*"¹⁸, nei Comuni di Napoli e Pozzuoli (discarica abusiva Caselle Pisani, discarica "ex DI.FRA.BI.", discarica comunale ante D.P.R. 915/82 loc. Senga, discarica "ex CITET", Loc. Spadari, aree di connessione tra i siti componenti di natura residenziale, agricola e boschiva nonché piccole attività produttive).
- f) Area Vasta Regi Lagni, interna all'ex-SIN "*Litorale Domitio Flegreo ed Agro Aversano*"¹⁹, asta principale e aste secondarie dei Regi Lagni, relative aree demaniali.
- g) Area Vasta Fiume Sarno, interna all'ex SIN "*Bacino Idrografico del Fiume Sarno*"²⁰, comprendente il fiume Sarno, i torrenti Cavaiola e Solofrana, e tutti gli affluenti interni al ex SIN "Bacino Idrografico del Fiume Sarno.

Si precisa che sulla base di quanto previsto dal DM del 11 gennaio 2013, i SIN in Campania attualmente da 6 sono diventati due ovvero:

- ✓ Napoli orientale: aziende petrolchimiche e manifatturiere - Legge 426/98 (al Punto n.2 della Precedente lista);
- ✓ Napoli Bagnoli – Coroglio – Legge 388/200 (al Punto n.15 della Precedente lista).

Nel già Citato PRB 2013, si fa inoltre riferimento ai costi per la caratterizzazione delle Aree Vaste, pari a € 64.370.000 (vedi Figura 15), nonché ai costi stimati per la sola

¹⁶ Aree divenute Sito di Interesse Regionale ai sensi del DM del 11 gennaio 2013

¹⁷ Aree divenute Sito di Interesse Regionale ai sensi del DM del 11 gennaio 2013

¹⁸ Aree divenute Sito di Interesse Regionale ai sensi del DM del 11 gennaio 2013

¹⁹ Aree divenute Sito di Interesse Regionale ai sensi del DM del 11 gennaio 2013

²⁰ Aree divenute Sito di Interesse Regionale ai sensi del DM del 11 gennaio 2013

bonifica dei siti di discarica già nell'anagrafe dei siti da bonificare (vedi Figura 16), compresi tra € 73.946.990 e € 119.249.390.

SITO	Importo oneri caratterizzazione
AREE PUBBLICHE "NAPOLI ORIENTALE"	circa € 660.000,00
AREE PUBBLICHE "LITORALE VESUVIANO"	circa € 1.400.000,00
AREE PUBBLICHE "LITORALE DOMITIO FLEGREO ED AGRO AVERSANO " (a Terra)	circa € 22.300.000,00
AREE PUBBLICHE "LITORALE DOMITIO FLEGREO ED AGRO AVERSANO " (Fondali e Arenili)	circa € 18.800.000,00
AREE PUBBLICHE ESTERNE A SITI DI INTERESSE NAZIONALE	circa € 710.000,00
AREE VASTE	circa € 20.500.000,00
TOTALE	circa € 64.370.000,00

Figura 15: Costi per la caratterizzazione delle aree vaste – Fonte PRB pag 96 Tabella 9.6

Somma perimetri aree di discarica (m)	Somma superfici aree di discarica (mq)	Stima costo minimo interventi (€)	Stima costo massimo interventi (€)
28314	568820	73.946.990	119.249.390

Figura 16: Stima dei Costi per la Bonifica dei siti di Discarica già compresi nell'anagrafe dei siti da bonificare– Fonte PRB pag 98 Tabella 9.9

Si segnala infine che ai sensi di una recente Legge Regionale la n.20 del 2013 (Regione_Campania, 2013), dovrà esser istituito, da *“ciascun Comune della Regione Campania, il registro delle aree interessate da abbandono e rogo di rifiuti”*²¹. Detti registri comunali potranno individuare ulteriori siti potenzialmente contaminati non precedentemente contenuti nel PRB e che potrebbero quindi farne crescere il numero.

²¹ Periodo tratto dall'Art. 3, comma 1 della Legge Regionale 20/2013

2.1. GLI STANDARD DI QUALITÀ DEI SUOLI

L'inquinamento del suolo è associato alla presenza di sostanze in grado di indurre una tossicità potenziale nei confronti degli esseri viventi quali uomini, animali e piante. Tuttavia, a dispetto dell'apparente semplicità nella definizione di suolo contaminato si pongono delle serie difficoltà nella definizione sia delle specie chimiche da poter definire inquinanti sia in merito alla loro concentrazione limite o soglia, al di sotto del quale non si osservano effetti tossicologicamente rilevanti.

Nei successivi paragrafi si illustrerà quanto sul tema è stato definito negli U.S.A., in Europa ed in Italia.

1.3.3 Gli Standard in USA

L'EPA nella pubblicazione dal titolo "*Ecological Ecological Risk Assessment Guidance for Superfund*" (U.S.EPA, 1997), definisce le modalità di definizione degli standard di qualità di un suolo. Fissa quindi, dei valori di riferimento standard i Soil Screening Levels (SSL) per diversi contaminanti, all'eventuale superamento dei quali andrà effettuata una successiva analisi di rischio sito-specifica per la definizione delle concentrazioni che rendono statisticamente "*accettabile*" il rischio per la vita dell'uomo in quel dato contesto ambientale.

I SSL vengono quindi definiti nella pubblicazione "*Supplemental Guidance for developing Soil Screening Levels for Superfund Sites*" (U.S.EPA, 2002), in cui vengono preventivamente individuate 109 sostanze chimiche oltre al Piombo, i PCB e le Diossine come le principali, capaci, in funzione della loro concentrazione, e dal tipo di esposizione e dal tempo della stessa di recare danno alla salute umana se contenute in un suolo. e per le ne definisce la concentrazione massima. Nell'appendice A del medesimo documento, vengono quindi indicati i limiti di concentrazione in suolo per ogni sostanza, non sito specifici, di primo screening, i Soil Screening Levels (SSL) da poter utilizzare come base per la successiva analisi di rischio e comunque come primo riferimento per valutare la possibile contaminazione di un sito. Di dette sostanze se ne è valutata la pericolosità per l'uomo, per aree con destinazione d'uso di tipo residenziale, assumendo tre potenziali percorsi di esposizione:

- ✓ ingestione del suolo;
- ✓ inalazione di sostanze volatili e polveri;
- ✓ ingestione di acque di falda contaminate.

I SSLs sono calcolati assumendo un rischio “*accettabile*” (TR, target risk) pari a 10^{-6} per le specie chimiche cancerogene, un quoziente di rischio (HQ, hazard quotient) pari a 1 per le specie chimiche non cancerogene e un livello di concentrazione massima ammissibile (MCL, maximum contaminat level), o un livello di concentrazione calcolato con una procedura di valutazione del rischio, per ciascuna sostanza, nelle acque di falda.

Per ciascun contaminante il SSL di riferimento è il più basso tra i relativi valori calcolati per i vari percorsi di esposizione.

Inoltre dal 2003 (U.S.EPA, 2003), sono stati sviluppati per 24 contaminanti, 17 Metalli e 7 Organici, gli Ecological Soil Screening Levels (Eco-SSLs), ovvero le soglie di concentrazione degli stessi al fine di salvaguardare non più la salute dell’uomo ma dell’ecosistema, dell’ambiente: garantiscono la protezione dei recettori ecologici che comunemente vengono a contatto con il suolo o vi vivono all’interno.

Sono stati quindi valutati studiando il “benessere” dei seguenti quattro gruppi di ricettori ecologici:

- ✓ le piante;
- ✓ gli invertebrati del suolo;
- ✓ gli uccelli;
- ✓ i mammiferi.

1.3.4 Gli Standard in Europa

Come già ricordato, l'Europa non ha ancora una Direttiva quadro per la Protezione del Suolo approvata e di conseguenza non ha neanche standard di qualità dei suoli e procedure omogenee e condivise. A fronte di ciò, uno studio del 2007 promosso dal Joint Research Centre (JRC, 2007) ha consentito di valutare nel merito i diversi standard e le diverse procedure di valutazione della contaminazione di un suolo in 15 stati membri della Comunità Europea.

Confrontando le diverse procedure applicate nei paesi osservati (vedi Figura 17), si rileva che in molti stati europei per la bonifica dei siti contaminati, è abituale il ricorso all'analisi di rischio per la definizione degli obiettivi di bonifica sito-specifici. Tale fase è eventualmente preceduta dall'applicazione di valori di screening "sito-generici" che consentono di stabilire le priorità di intervento.

Stato	Modalità di applicazione dell'analisi di rischio	Valutazione del rischio per l'uomo	Valutazione del rischio ecologico	Altre valutazioni rilevanti
Austria	Al superamento dei valori di screening per il suolo per le aree residenziali, immediatamente per aree industriali.	Si (bersagli sensibili, bambini)	No	Uptake da parte delle piante
Belgio	Derivazione di obiettivi di bonifica per 5 classi di uso del suolo: naturale, agricolo, residenziale, ricreativo e industriale sulla base di uno scenario tipico di esposizione.	Si	No	Fitotossicità Fondo naturale
Danimarca	Prima valutazione del rischio basata sulle concentrazioni dei contaminanti, comparandole con i livelli stabiliti per le sostanze mobili (livelli di prevenzione) o con i valori limite (per le sostanze poco-mobili). Se le concentrazioni misurate eccedono questi valori, viene condotta un'analisi di rischio approfondita oppure si procede alla bonifica.	Si	No	Mobilità degli inquinanti
Francia	Due livelli di applicazione: 1. analisi di rischio semplificata (attraverso un sistema a punteggi consente di inserire il sito in una delle seguenti categorie: "banalisable", "a surveiller", "necessitant des investigation approfondies") 2. analisi di rischio dettagliata (a partire da una conoscenza approfondita del sito e dello stato di contaminazione).	Si	No	Rischio ecologico
Germania	Analisi di rischio generica per la derivazione dei livelli di intervento e dei livelli di attenzione. Analisi di rischio sito-specifica al superamento dei livelli di attenzione.	Si	Si	Fondo naturale
Italia	Analisi di rischio sito-specifica al superamento delle CSC (valori di screening).	Si	No	Rischio ecologico Fondo naturale
Olanda	Analisi di rischio "generica" per la determinazione dei valori obiettivo (target values) e valori di intervento (intervention values). Il livello di urgenza degli interventi viene stabilito sulla base del rischio reale (sito-specifico) per l'uomo e per l'ecosistema.	Si	Si (TRIAD)	Fondo naturale
Regno Unito	Analisi di rischio "generica" per l'identificazione dei collegamenti tra contaminanti, recettori e percorsi in un modello concettuale (Livello 1). Una volta definito il modello concettuale vengono calcolati dei valori guida per il suolo (analisi sito-specifica)	Si	Si (TRIAD, solo in caso di destinazioni d'uso particolarmente sensibili)	
Spagna	Determinazione dei Valori generici di riferimento (VGR) dei contaminanti mediante applicazione analisi di rischio generica, successivamente analisi di rischio sito-specifica.	Si	Si	Fondo naturale
Svezia	Valori guida generici per il suolo basati sull'analisi di rischio (non sono applicabili in alcuni siti). Applicazione dell'analisi di rischio sito-specifica.	Si	No	Rischio associato a sedimenti contaminati Fondo naturale Uso del suolo

Figura 17: Confronto tra le diverse definizioni degli standard di qualità dei suoli in 15 Paesi dell'Unione Europea²²

²² Tabella estratta dalla Pubblicazione "Bonifiche e normativa, lo stato dell'arte" ECOSCIENZA Numero 3 • Anno 2010

Inoltre emerge che tutte le procedure convergono nell'individuazione di due step successivi di approfondimento dell'analisi di rischio:

- a. screening sulla base di valori di riferimento “*sito-generici*” (fissati della normativa)
- b. approfondimento dell'analisi di rischio e definizione degli obiettivi di bonifica “*sito specifici*”.

Non risultano invece omogenee le procedure applicate nel calcolo dei valori di riferimento “*sito-generici*” e degli obiettivi di bonifica sito-specifici, in quanto nei diversi paesi vengono utilizzati differenti valori di riferimento per il rischio tollerabile, diverse modalità di esposizione, diversi valori per le caratteristiche tossicologiche delle sostanze.

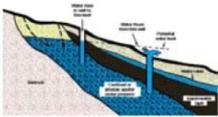
	 Human health	 Terrestrial Ecosystem	 Groundwater drinking	 Surface Water
Austria	Orange	Green	White	Blue
Walloon (BE)	Orange	Yellow	White	White
Flanders (BE)	Orange	Yellow	White	White
Czech Rep.	Orange	White	White	White
Denmark	Orange	Yellow	Blue	White
Germany	Orange	Green	Blue	White
Finland	Orange	Green	White	White
Italy	Orange	White	Blue	White
Lithuania	Orange	White	White	White
Netherlands	Orange	Green	White	White
Poland	Orange	White	Blue	White
Spain	Orange	Green	White	Blue
Sweden	Orange	Yellow	Blue	Blue
UK	Orange	Yellow	White	White

Figura 18: I bersagli Presi in considerazione per il calcolo degli indici di rischio nei 15 Paesi della Comunità Europea – Fonte JRC 2007 “Derivation Methods of Soil Screening Values in Europe”. In Bianco i fattori non considerati, In Giallo i fattori che saranno considerati.

In alcuni Paesi (Olanda, Regno Unito, Spagna) la valutazione del rischio riguarda, oltre ai bersagli umani anche quelli ecologici (vedi Figura 18). In altri casi vengono valutati scenari di esposizione specifici, quale l'ingresso nella catena alimentare dei contaminanti attraverso l'assunzione di vegetali (Austria, Belgio). Particolarmente rilevante è anche la valutazione dei valori di fondo naturale che vanno di fatto a “correggere” le stime di rischio.

1.3.5 Gli Standard in Italia

Fino alla fine degli anni 80, in Italia si è parlato di inquinamento facendo riferimento a singoli comparti ambientali (aria, acque sotterranee e superficiali, sedimenti, suolo). La prima definizione di sito contaminato compare, infatti, solo nel 1986, quando all'art. 7 della Legge 349/86 (Repubblica_Italiana, 1986) vengono definite le “*Aree ad elevato rischio di crisi ambientale*” ovvero: “*gli ambiti territoriali e gli eventuali tratti marittimi prospicienti caratterizzati da gravi alterazioni degli equilibri ambientali nei corpi idrici, nell'atmosfera o nel suolo, e che comportano rischio per l'ambiente e la popolazione*”. Va però precisato che pur avendo fornito una prima definizione di sito contaminato che contemplasse l'alterazione di più matrici ambientali, non furono definite nello specifico le sostanze inquinanti delle diverse matrici ambientali né i relativi valori limite che rendessero un sito inquinato: si rinviava di fatto, per i comparti ambientali già normati, alle relative disposizioni legislative.

Nel 1997, il D.Lgs 22 (Repubblica_Italiana_DLGS, 1997), sulla gestione dei rifiuti, con uno specifico articolo (art. 17), riguardante la bonifica dei siti inquinati, ampliò il concetto di sito inquinato, ricomprendendo non più solo vaste aree industriali in attività, bensì anche aree industriali dismesse o da dismettere, e aree di smaltimento rifiuti. Il suddetto decreto fissava, tra l'altro, gli obblighi dei soggetti titolari dei siti, le competenze in materia di approvazione e controllo degli interventi, le responsabilità patrimoniali, penali e amministrative per la bonifica di un sito nonché un compiuto sistema di garanzie di natura reale e patrimoniale che assistono le spese eventualmente sostenute dalla pubblica amministrazione nel caso di esercizio del potere sostitutivo nell'attuazione degli interventi. Fu previsto che qualora sussistevano preminenti interessi pubblici connessi ad esigenze di tutela igienico-sanitaria ed ambientale ed occupazionali, gli interventi di bonifica potessero, sulla base di apposita disposizione legislativa di finanziamento, essere assistiti da contributo pubblico entro il limite massimo del 50% delle relative spese. Al contempo però non furono forniti limiti per la concentrazione degli inquinanti nei suoli e nei sottosuoli, rinviando la definizione degli stessi, nonché delle procedure di bonifica, a successivi decreti ministeriali.

Solo nel 1999 con l'emanazione del Decreto Ministeriale 471/99 (Repubblica_Italiana, 1999), all' art. 2, fu data una nuova definizione di sito contaminato, ovvero: “*Sito che presenta livelli di contaminazione o alterazioni chimiche, fisiche o biologiche del suolo o del sottosuolo o delle acque superficiali o delle acque sotterranee*”.

tali da determinare un pericolo per la salute pubblica o per l'ambiente naturale o costruito". E' inquinato il sito nel quale anche uno solo dei valori di concentrazione delle sostanze inquinanti nel suolo o nel sottosuolo o nelle acque sotterranee o nelle acque superficiali risulta superiore ai valori di concentrazione limite accettabili stabiliti dal presente regolamento".

Tale decreto per la prima volta affrontò in modo strutturato la tematica dei siti contaminati, riportando i criteri generali per gli interventi di messa in sicurezza d'emergenza, bonifica e ripristino ambientale, l'elenco dei possibili inquinanti e le relative concentrazioni limite accettabili nel suolo, nel sottosuolo e nelle acque sotterranee in relazione alla specifica destinazione d'uso dei siti, e criteri di accettabilità per le acque superficiali. In particolare, nell'Allegato I furono, per la prima volta, indicati i valori di concentrazione limite accettabili nel suolo nel sottosuolo. Gli stessi furono riferiti alla specifica destinazione d'uso del sito:

- ✓ nella colonna A, i limiti dei siti con destinazione d'uso il verde pubblico, il verde privato e residenziale;
- ✓ nella colonna B, i limiti per i siti a destinazione d'uso industriale e commerciale.

Il DLgs 152/2006 e smi(Repubblica_Italiana_DLGS152, 2006), normativa vigente, che ha sostituito con la Parte IV – Titolo V, il DM 471 del 1999, riporta, all'art. 240, una nuova definizione di sito inquinato, e precisamente: *“Un sito nel quale i valori delle concentrazioni soglia di rischio (CSR) determinati con l'applicazione della procedura di analisi di rischio di cui all'allegato 1 alla parte quarta del presente decreto sulla base dei risultati del piano di caratterizzazione, risultano superati”*. Riporta inoltre, nel medesimo articolo, la definizione di sito potenzialmente contaminato, ovvero: *“un sito nel quale uno o più valori di concentrazione delle sostanze inquinanti rilevati nelle matrici ambientali risultino superiori ai valori di concentrazione soglia di contaminazione (CSC), in attesa di espletare le operazioni di caratterizzazione e di analisi di rischio sanitario e ambientale sito specifica, che ne permettano di determinare lo stato o meno di contaminazione sulla base delle concentrazioni soglia di rischio (CSR)”*. Viene pertanto introdotto per la prima volta un importante concetto: un sito è definito contaminato quando esibisce un rischio igienico sanitario per l'uomo, cioè quando supera le soglie di accettabilità del rischio stesso, valutate attraverso una specifica procedura di analisi di rischio. Sempre nel medesimo articolo si dà la definizione delle CSC e delle CSR, ovvero:

- ✓ le **Concentrazioni Soglia di Contaminazione (CSC)** sono i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali e' necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito specifica, come individuati nell'Allegato 5 alla parte quarta del decreto. Nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati;
- ✓ le **Concentrazioni Soglia di Rischio (CSR)** sono i livelli di contaminazione delle matrici ambientali, da determinare caso per caso con l'applicazione della procedura di analisi di rischio sito specifica secondo i principi illustrati nell'Allegato 1 alla parte quarta del decreto e sulla base dei risultati del piano di caratterizzazione, il cui superamento richiede la messa in sicurezza e la bonifica. I livelli di concentrazione così definiti costituiscono i livelli di accettabilità per il sito.

Per quanto detto, un sito si definisce contaminato o potenzialmente contaminato nel caso in cui le concentrazioni del contaminante in esame siano superiori rispettivamente alle CSR e alle CSC. Un sito non è contaminato in uno dei seguenti casi:

- ✓ le concentrazioni dei contaminanti risultino minori delle CSC;
- ✓ le concentrazioni dei contaminanti siano maggiori delle CSC, ma inferiori alle CSR.

Nell'allegato 5 della parte IV di detto Decreto Legislativo, nella tabella 1 sono riportati i valori delle CSC per i suoli, divisi in due colonne in funzione della destinazione d'uso dello stesso:

- ✓ la prima, la A, per suoli ad uso verde pubblico privato e residenziale;
- ✓ la seconda, la B, per suoli ad uso industriale e commerciale.

Nella successiva tabella vengono riportati i valori delle CSC per i Composti Inorganici, tra cui ritroviamo i Metalli Pesanti.

Tabella 1: Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare			
		A	B
		Siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale [mg/kg s.s.]²³	Siti ad uso Commerciale e Industriale [mg/kg s.s.]
	Composti Inorganici		
1	Antimonio	10	30
2	Arsenico	20	50
3	Berillio	2	10
4	Cadmio	2	15
5	Cobalto	20	250
6	Cromo Totale	150	800
7	Cromo VI	2	15
8	Mercurio	1	5
9	Nichel	120	500
10	Piombo	100	1000
11	Rame	120	600
12	Selenio	3	15
13	Stagno	1	350
14	Tallio	1	10
15	Vanadio	90	250
16	Zinco	150	1500
17			

²³ L'unità di misura della concentrazioni di inquinanti nel suolo è milligrammi di contaminante su chilogrammo di sostanza secca da cui è stato estratto, ovvero **mg/kg s.s.**

1.3.6 I valori di fondo di un suolo

La valutazione dello stato di contaminazione dei suoli può richiedere la conoscenza delle concentrazioni naturali presenti per effetto della composizione dei minerali costituenti del suolo. Tali concentrazioni infatti, soprattutto per alcuni metalli, possono variare notevolmente a seconda della specifica litologia della roccia madre da cui il suolo si è sviluppato. A tal fine, il D.Lgs 152/06, all'art. 240, comma 1, lettera b), prevede, laddove viene definita la CSC, che: *“nel caso in cui il sito potenzialmente contaminato sia ubicato in un'area interessata da fenomeni antropici o naturali che abbiano determinato il superamento di una o più concentrazioni soglia di contaminazione, queste ultime si assumono pari al valore di fondo esistente per tutti i parametri superati”*.

Detta necessità si manifesta, ad esempio, per la valutazione della possibile contaminazione di suoli di origine vulcanica, che per loro natura possono avere concentrazioni naturali di alcuni metalli o metalloidi, superiori alle relative CSC e che altrimenti risulterebbero *“per loro natura contaminate”*.

Una valutazione dei valori di fondo, in Campania è stata effettuata nell'ottobre 2010, sulla scorta della necessità manifestata al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) dal Commissario di Governo per l'emergenza bonifiche e la tutela delle acque nella regione Campania di determinare i valori di fondo nei terreni dei cosiddetti *“Lagheti di Castel Volturno”²⁴*. A seguito di detta richiesta ISPRA e ARPA Campania, sulla scorta di quanto indicato nel manuale/linee guida ISRPA 52/2009 (ISPRA, 2009), hanno determinato i valori di fondo con i seguenti passaggi:

1. Ricostruzione dell'assetto geologico e geochimico dell'area;
2. Costituzione del set di dati;
3. Analisi statistica dei dati;
4. Determinazione dei valori di fondo.

Per la determinazione dei valori di fondo venne investigata un'area di circa 2,5 km lungo una fascia di territorio lunga circa 16 km che corre parallela alla costa campana per una superficie complessiva di circa 25 kmq nei territori comunali di Castel Volturno (CE),

²⁴ A seguito dell'attività estrattiva di sabbia condotta diffusamente ed abusivamente nel passato, in una fascia di suolo che corre parallela alla costa campana principalmente nel territorio del comune di Castel Volturno (CE), sono presenti numerosi fossi, di diversa superficie e profondità, in cui è affiorata l'acqua di falda; gli specchi d'acqua così originatisi sono comunemente indicati come *“lagheti”*. La problematica relativa a tali *“lagheti”* artificiali è stata più volte oggetto di interesse ambientale, visto che si presuppone siano state scaricati negli anni, rifiuti pericolosi di varia natura.

Villa Literno (CE) e Giugliano in Campania (NA) di cui in Figura 19, in cui furono eseguiti circa 600 sondaggi a diverse profondità, per un totale di oltre 1.500 campioni di terreno analizzati.

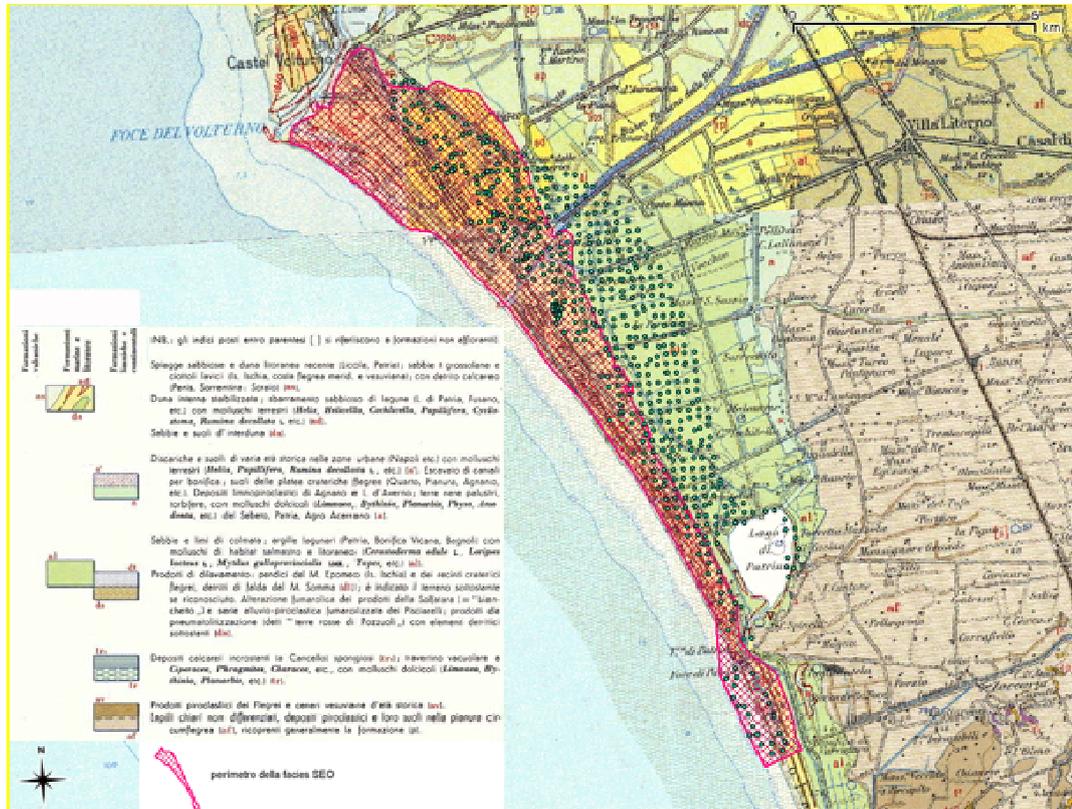


Figura 19: Ubicazione dei campioni e individuazione delle facies litologiche su carta Geologica d'Italia scala 1:100.00

Lo studio venne condotto utilizzando come supporto cartografico la Carta Geologica d'Italia scala 1:100.000 (CGI), per la determinazione dei valori di fondo delle seguenti facies litologiche così denominate:

- ✓ ALL - Sabbie, argille e limi alluvionali - corrispondente alla formazione “*al - sabbie e limi di colmata; argille lagunari (..)*” riportate nella CGI;
- ✓ SEO Sabbie di duna, spiagge attuali, depositi di interduna - corrispondente alle formazioni “*as-ad-da - Spiagge sabbiose e duna litoranea recente; duna interna stabilizzata (...)*” riportate nella CGI;
- ✓ PIR: terreni piroclastici, corrispondenti alla formazione “*av - af prodotti piroclastici (...)* lapilli e loro suoli (...)” riportate nella CGI.

Nel medesimo studio, si precisa che indicatori calcolati per la definizione del valore di fondo sono il 95° percentile e che i valori decimali del contenuto di Berillio Be e Stagno Sn e Vanadio V , sono stati approssimati a due cifre decimali similmente ai valori delle CSC di cui alla 152/06.

Nella successiva Tabella 2, si riportano i valori di fondo riscontrati nelle determinazioni ISPRA-ARPAC del 2010.

Tabella 2: Valori di fondo determinanti secondo le diverse facies di cui allo studio ISPRA-ARPAC 2010			
Elemento	Facies ALL [mg/kg s.s.]	Facies SEO [mg/kg s.s.]	Facies PIR²⁵ [mg/kg s.s.]
Berillio (Be)	6	3	7
Stagno (Sn)	4	3	6
Vanadio (V)	150	Inferiore alla CSC	n.d.

²⁵ In merito ai valori di fondo riscontrati per la facies denominata PIR nello studio si precisa che: “*affiorando esclusivamente nella porzione sud-orientale dell’area indagata; in accordo a quanto riportato nel Protocollo, la numerosità campionaria non è sufficiente ai fini di una determinazione rigorosa del valore di fondo; tuttavia i dati a disposizione evidenziano tenori in Be di 7 mg/kg e Sn 6 mg/kg, superiori a quelli riscontrati in ALL*”;

2.2. GLI STANDARD DI QUALITÀ DEI SUOLI AD USO AGRICOLO

Il problema dell'inquinamento dei suoli agricoli ad oggi non è stato disciplinato in Italia da normative specifiche.

L'art.241 del D.Lgs. n.152/06 demanda, infatti, ad un apposito Decreto del Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio di concerto con i Ministri delle Attività Produttive, della Salute e delle Politiche Agricole e Forestali, l'adozione di un Regolamento relativo agli interventi di bonifica, ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento. Il medesimo obbligo, ancora allo stato inevaso, è attualmente ribadito dall'art. 4 ter della recente Legge 6 febbraio 2014(Repubblica_Italiana_L6/14, 2014) di conversione del D.L. 136/2013²⁶(Repubblica_Italiana_DL136, 2013), che prevede che:”*il Ministro dell'ambiente e della tutela del territorio e del mare (...) adotta il regolamento relativo agli interventi di bonifica, ripristino ambientale e di messa in sicurezza, d'emergenza, operativa e permanente, delle aree destinate alla produzione agricola e all'allevamento, di cui all'articolo 241 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152.*

In conseguenza di tale vuoto normativo, ad oggi, anche sulla base di un parere a suo tempo espresso dall'Istituto Superiore di Sanità (prot. n. 51899 del 06/11/2003), per la valutazione dello stato di contaminazione dei suoli agricoli, si è fatto generalmente riferimento alle Concentrazioni limite accettabili previste dal D.M. 471/99 prima e, successivamente, alle concentrazioni soglia di contaminazione dei cui al D. Lgs. 152/06 per i siti ad uso verde pubblico e residenziale. Tale parere, non costituendo un atto normativo, è stato oggetto di interpretazioni dei Tribunali Amministrativi Regionali tra loro contrastanti (ad es. Lombardia 2003²⁷ e dal TAR dell'Umbria 2004²⁸), che di fatto hanno annullato la “potenza normativa” del citato parere.

²⁶ Detto decreto nasce come risposta ad un'emergenza connessa allo smaltimento illegale di rifiuti su suoli agricoli ed a fenomeni di combustione degli stessi, situazione definita dal legislatore nella premessa del medesimo atto di “*estrema gravità sanitaria, ambientale, economica e della legalità in cui versano alcune aree della regione Campania*” e ha reso nuovamente attuale la tematica in quanto al comma 6 prevede che “*con distinti decreti interministeriali dei Ministri delle politiche agricole, alimentari e forestali, dell'ambiente, della tutela del territorio e del mare e della salute sono indicati (...) i terreni della regione Campania che non possono essere destinati alla produzione agroalimentare ma esclusivamente a colture diverse*” (...) o “*possono essere indicati anche i terreni da destinare solo a determinate produzioni agroalimentari*”.

²⁷ Nella Sentenza n. 4982 del TAR Lombardia del 11 novembre 2003, Milano, sez. I, si legge che:”*In difetto di normativa specifica, ai terreni agricoli non possono applicarsi automaticamente, cioè senza una specifica motivazione che dia conto della necessità di bonifica in rapporto a particolari livelli di concentrazione, i valori dettati per terreni a destinazione diversa*”

L'argomento è complesso, in quanto l'applicazione ai suoli agricoli delle concentrazioni soglia di contaminazione previste per le aree ad uso verde pubblico e residenziale rischia di essere non sufficientemente cautelativo per alcuni contaminanti ed invece eccessivamente restrittivo per altri.

In particolare, nella valutazione dello stato di contaminazione di aree ad uso agricolo, l'attenzione dovrebbe essere incentrata principalmente sulla possibilità del passaggio degli inquinanti dal suolo alla pianta, con il conseguente ingresso di sostanze contaminanti nella catena alimentare.

La bioaccessibilità dei contaminanti è infatti influenzata da numerose variabili quali soprattutto le proprietà chimico-fisiche e microbiologiche del suolo nonché le proprietà chimico-fisiche del contaminante e la forma in cui esso è presente.

Va evidenziato infatti che sia le soglie limite di screening (CSC), che le CSR, conseguenti ad un'analisi sito specifica, in Italia sono determinate ponendo quale "bersaglio" del possibile inquinamento diretto, per la data sostanza, l'uomo (cfr. paragrafo "Gli Standard in Europa" Figura 18). Nel caso in cui si volesse considerare l'uomo come bersaglio di un rischio generato dalla coltivazione di un sito inquinato (escludendo l'agricoltore) il rischio di contaminazione risulterebbe indiretto, in quanto veicolato attraverso la pianta e il frutto, diversamente da quanto considerato per la determinazione delle CSC e delle CSR: l'uomo rischierebbe in quanto consumatore di "prodotti" coltivati su terreni contaminati e non come residente o lavoratore su un terreno contaminato.

A conferma di tale diverso possibile approccio, il legislatore D.Lgs. n. 75/2010 (Repubblica Italiana DLGS75/10, 2010) in merito ai contenuti massimi di alcuni contaminanti che possono essere contenuti nei fertilizzanti pone come limite i valori di cui alla successiva Tabella 3.

²⁸ Nella Sentenza n. 168 del TAR Umbria del 8 aprile 2004, sez. I, si legge che: "Per i suoli agricoli i valori di riferimento sono quelli di cui alla Tabella 1, allegato 1, D.M. n. 471/1999, previsti per il verde urbano"

Tabella 3: Concentrazione massima ammissibile nei fertilizzanti ai sensi del D.Lgs 75/2010 – Allegato 2		
n.	Metalli	Valore Massimo Consentito [mg/kg s.s.]²⁹
1	Piombo Totale	140
2	Cadmio Totale	1,5
3	Nichel Totale	100
4	Zinco Totale	500
5	Rame Totale	230
6	Mercurio Totale	1,5
7	Cromo VI	0,5

Inoltre, il D.Lgs. n. 99/1992 definisce differenti valori massimi di concentrazione di metalli pesanti che possono esser contenuti nei fanghi di depurazione destinati allo spandimento sui suoli agricoli (vedi Tabella 4)

Tabella 4: Concentrazione massima ammissibile nei fanghi di depurazione destinati allo spandimento su suoli ad uso agricolo D.Lgs 99/1992 – Allegato I B		
n.	Metalli	Valore Massimo Consentito [mg/kg s.s.]³⁰
1	Cadmio	20
2	Mercurio	10
3	Nichel	300
4	Piombo	750
5	Rame	1000
6	Zinco	2500

Un recente studio dell'ISS pubblicato sul portale istituzionale nel 2013 (ISS, 2013), sviluppa la materia individuando (1) come la relazione che lega la Concentrazione limite nel suolo C_{suolo} (CSC o CSR) con la concentrazione limite nel vegetale C_{veg} , ovvero:

$$FT = C_{\text{veg}}/C_{\text{suolo}} \quad (1)$$

dove:

²⁹ L'unità di misura della concentrazioni di inquinanti nel suolo è milligrammi di contaminante su chilogrammo di sostanza secca da cui è stato estratto, ovvero **mg/kg s.s.**

³⁰ L'unità di misura della concentrazioni di inquinanti nel suolo è milligrammi di contaminante su chilogrammo di sostanza secca da cui è stato estratto, ovvero **mg/kg s.s.**

- ✓ FT è il fattore di trasferimento, adimensionale;
- ✓ C_{veg}^{31} è il generico valore di concentrazione di un contaminante nei prodotti di origine vegetale. Per gli scopi del presente documento, esso rappresenta il valore di concentrazione, cautelativo per la salute umana, stimato con uno degli approcci valutativi precedentemente descritti; è espresso in mg/Kg sostanza umida;
- ✓ C_{suolo} è la concentrazione del contaminante al suolo. Per gli scopi del presente documento, rappresenta il valore di riferimento da stimare; è espressa in mg/Kg sostanza secca.

Nel medesimo studio, nell'Allegato 1, viene riportata una tabella riassuntiva, che confronta i limiti da 152/06 colonna A per uso residenziale/verde pubblico con quelli minimi e massimi per suoli agricoli presenti nelle normative dei Paesi Europei che hanno limiti specifici per detti suoli (vedi Figura 20).

Infine, detto studio, similmente a quanto previsto in altre normative di paesi europei, propone di definire due livelli limite per la destinazione d'uso agricolo, connessi a diverse situazioni di potenziale contaminazione e, conseguentemente, di diverso intervento:

- ✓ Valore inferiore: Reference Value, RV (valore di riferimento)
- ✓ Valore superiore: Trigger Value, TV (valore di attenzione)

In relazione alle concentrazioni di riferimento individuate, si suggeriscono le seguenti modalità di gestione:

- ✓ **$conc. \leq RV$** Non si interviene;
- ✓ **$RV < conc. \leq TV$** Si adottano misure di prevenzione, si effettuano ulteriori accertamenti analitici sul suolo (es. test di cessione, test di bioaccessibilità, test di estrazione con chelanti); si effettua il monitoraggio di prodotti vegetali; si effettua il monitoraggio dell'acqua irrigua;
- ✓ **$conc. > TV$** Si eseguono controlli monitorando l'acqua irrigua, si effettua un'opportuna valutazione del rischio connesso al consumo, da parte della popolazione, di alimenti di origine vegetale e, nelle more del monitoraggio di prodotti alimentari e della successiva valutazione del rischio tossicologico, dovrà essere vietata la commercializzazione dei prodotti ivi coltivati ad uso alimentare valutando la possibilità di utilizzarle per produzioni "no food" (es. per biomasse o la floricoltura).

³¹ Nel citato studio ISS 2013 vengono proposti tre diversi approcci per la stima di C_{veg} ovvero:

- ✓ C_{veg} mediante ADI, TDI, TWI ecc. – approccio EU;
- ✓ C_{veg} mediante uso della Reference Dose – approccio USEPA;
- ✓ C_{veg} mediante uso dello Slope Factor – approccio USEPA

Classe di composti	Analiti	D.Lgs.152/06 - Parte Quarta - Titolo V - Allegato 5 - Tabella 1 - Colonna A "Verde pubblico, privato e residenziale" mg/Kg s.s.	min-max in Europa per suoli agricoli mg/Kg s.s.
Composti inorganici	Antimonio	10	2 - 10
	Arsenico	20	0,4* - 200
	Berillio	2	2 - 10
	Cadmio	2	0,04* - 10
	Cobalto	20	10 - 50
	Cromo (include le voci Cromo e Cromo totale)	150	30-200
	Cromo VI	2	2,5 - 42
	Rame	120	1* - 200
	Mercurio	1	0,05 - 10
	Piombo	100	0,1* - 400
	Nichel	120	1,5* - 200
	Selenio	3	0,25 - 5
	Stagno	1	10 - 20
	Tallio	1	0,1* - 1
	Vanadio	90	20 - 220
	Zinco	150	2* - 600
Cianuri liberi	1	1 - 5	
Fluoruri	100	5* - 600	
Idrocarburi Policiclici Aromatici	Benzo(a)pirene	0,1	0,01 - 1
	Benzo(a)antracene	0,5	0,01 - 5
	Crisene	5	0,01 - 10
	Benzo(b)fluorantene	0,5	0,01 - 2
	Benzo(k)fluorantene	0,5	0,01 - 4,7
	Benzo(g,h,i)perilene	0,1	0,01 - 160
	Indenopirene	0,1	0,1 - 1
	Dibenzo(a,h)antracene	0,1	0,5
	Pirene	5	0,2 - 125
	IPA (assimilabile a <i>Sommatoria policiclici aromatici da 25 a 34</i>)	10	1-10
Fitofarmaci	Aldrin	0,01	0,025 - 0,1
	Atrazina	0,01	0,05
	Ciordano	0,01	0,1
	DDD, DDT, DDE	0,01	-
	DDD, DDE, DDT totali	-	0,025
	DDT	-	0,015 - 0,1
	DDD, DDE	-	0,01
	Dieldrin	0,01	0,005 - 0,05
	Endrin	0,01	0,01 - 0,1
	Esaclorocicloesano alfa	0,01	0,025
	Esaclorocicloesano beta	0,01	0,01
	Esaclorocicloesano gamma (Lindano)	0,01	0,0005
Diossine e Furani, PCB	PCDD/PCDF (assimilabile a <i>Sommatoria PCDD,PCDF - conversione T.E.</i>)	1×10^{-5}	1×10^{-5}
	PCB	0,06	0,01 - 0,3
Idrocarburi	Idrocarburi leggeri C ≤ 12 (include la voce <i>Petrolio leggero C6-C12</i>)	10	1
	Idrocarburi pesanti C >12 (include le voci <i>Mineral oil C10-C40, Idrocarburi-mineral oil, Idrocarburi non polari- totali, Mineral oil C12-C35</i>)	50	50 - 2000

Figura 20: Valori CSC colonna A 152/06 “verde/residenziale” e range di valori europei in suoli agricoli – Da Allegato 1 ISS “Criteri generali per l’elaborazione di valori di riferimento per contaminanti in suoli agricoli all’interno di siti contaminati sulla base di valutazioni sanitarie”

2 I METALLI PESANTI

L'EPA definisce come metalli pesanti: “*gli elementi metallici con alti pesi atomici che anche a basse concentrazioni possono danneggiare, il mondo animale e vegetale, il biota. Gli stessi non si degradano e tendono ad accumularsi nelle piante, negli animali e nelle persone causandone problemi di salute*” (U.S.EPA_Def, 2012). In generale, entrando nel dettaglio delle caratteristiche degli elementi della tavola periodica, si definiscono Metalli Pesanti tutti gli elementi appartenenti ai diversi gruppi dei metalli che hanno un numero atomico superiore a 20 e una densità superiore ai 5 mg/cm³. Gli stessi hanno la comune proprietà di comportarsi come cationi ed hanno una spiccata attitudine a formare complessi molecolari nel citoplasma cellulare. Per la definizione sopra esposta appartengono alla categoria dei Metalli Pesanti, i seguenti contaminanti inorganici: l'Antimonio (Sb), l'Arsenico (As), il Cadmio (Cd), il Cobalto (Co), il Cromo (Cr), il Mercurio (Hg), il Nichel (Ni), il Piombo (Pb), il Rame (Cu), lo Stagno (Sn), il Tallio (Tl), il Vanadio (V) e lo Zinco (Zn). Va precisato, però, che generalmente anche il berillio (Be), l'Arsenico (As) e il Selenio (Se) sono inclusi nell'elenco dei metalli pesanti in quanto, pur se non dotati in maniera stringente di tutte le proprietà sopra descritte, hanno proprietà fisiche e chimiche simili a quelle dei metalli pesanti propriamente definiti.

I metalli Pesanti, in diverse proporzioni, sono tra gli elementi costituenti della crosta terrestre (soprattutto in forma cristallina), e quindi sono naturalmente presenti nell'aria, nell'acqua, nel suolo e di conseguenza anche negli alimenti (vedi Figura 21).

<i>Metal</i>	<i>Selected Average for Soils mg/kg</i>	<i>Common Range for Soils mg/kg</i>
Al	71,000	10,000-300,000
Fe	38,000	7,000-550,000
Mn	600	20-3,000
Cu	30	2-100
Cr	100	1-1000
Cd	0.06	0.01-0.70
Zn	50	10-300
As	5	1.0-50
Se	0.3	0.1-2
Ni	40	5-500
Ag	0.05	0.01-5
Pb	10	2-200
Hg	0.03	0.01-0.3

Figura 21: Valori naturali del contenuto di Metalli Pesanti nei Suoli, medi e minimi e massimi –(Joan E. McLean, 1992)

Tuttavia, le attività umane hanno portato ad una progressiva dispersione nell'ambiente dei metalli stessi. L'uomo ha cominciato ad estrarli e a lavorarli da almeno 4000 anni, ma con l'avvento dell'era industriale, l'industria mineraria e metallurgica si sono sviluppate in maniera esponenziale fino al 1980. Le attività estrattive, metallurgiche e di lavorazione dei metalli e loro successiva capillare diffusione in gran parte degli oggetti e delle sostanze proprie della società moderna, hanno determinato con il tempo una loro significativa dispersione nell'ambiente e costituiscono un fattore di rischio anche sia per la popolazione, che più ampio sistema biotico.

Come accennato in precedenza la proprietà comune a tutti i metalli pesanti, indipendentemente dall'aver o meno un ruolo fisiologico per gli esseri viventi, è quella di essere presente nei tessuti a concentrazioni molto basse e di diventare tossici quando la loro concentrazione supera un certo limite.

L'estrema pericolosità dei metalli pesanti risiede, oltre che nella loro non biodegradabilità, nel bioaccumulo da parte di organismi viventi. I metalli, infatti, sono anche liposolubili, per cui tendono ad accumularsi nei tessuti adiposi concentrandosi, attraverso la catena trofica, negli organismi superiori fino ad arrivare all'uomo (Huarong Zhao, 2012). Inoltre possono entrare in contatto diretto con l'uomo se rilasciati in fiumi, laghi o acque profonde. A titolo esemplificativo, nella successiva Figura 22, vengono schematizzati i diversi distretti dell'organismo umano che possono essere danneggiati da esposizioni oltre soglia ai principali metalli pesanti.

Metallo	Rene	Sistema nervoso	Fegato	Apparato gastro intestinale	Apparato respiratorio	Sangue	Osso	Sistema endocrino	Cute	Apparato Cardio vascolare	Sistema Immunitario
Alluminio		+			+		+				
Arsenico		+	+	+	+	+		+	+		
Berillio					+				+		+
Cadmio	+	+		+	+		+			+	
Cromo	+			+	+				+		+
Cobalto		+		+	+			+	+	+	+
Mercurio	+	+		+	+						
Nichel					+				+		+
Piombo	+	+		+		+		+	+	+	+
Rame		+		+		+					
Stagno		+		+							
Zinco				+		+	+				

Figura 22: Effetti dei principali metalli sui diversi distretti dell'organismo umano – Fonte Arpa Veneto³²

³² Tabella estratta dal sito web istituzionale dell'Arpa Veneto alla pagina: http://www.arpa.veneto.it/glossario_amb/htm/metalli_pesanti.asp

Nei paragrafi seguenti, si evidenzieranno i principali parametri che ne influenzano la mobilità nei suoli al fine di poterne valutare la relativa disponibilità all'estrazione, nonché, con riferimento ai metalli pesanti trattati nel presente studio, se ne evidenzieranno i principali caratteristiche specifiche anche con riferimento agli effetti negativi sulla salute.

2.1 I PARAMETRI CHE INFLUENZANO LA MOBILITÀ DEI METALLI PESANTI NEI SUOLI

Numerosi sono i parametri che, nell'interazione, metallo suolo che ne possono influenzare la mobilità, ovvero la disponibilità ad entrare nella fase acquosa in una soluzione solido-liquido, infatti gli stessi possono essere contenuti in diverse forme (Shuman, 1991), ovvero:

- 1) ioni semplici nella soluzione circolante;
- 2) ioni scambiabili;
- 3) adsorbiti alla frazione inorganica;
- 4) associati alla sostanza organica;
- 5) precipitati come solidi puri o misti
- 6) occlusi o coprecipitati con ossidi, carbonati, fosfati;
- 7) presenti nella struttura di minerali primari o secondari;

I metalli provenienti da una genesi naturale sono reperibili in ciascuna delle sette forme, in base a quella che è la storia geologica dell'area in esame; invece, i metalli introdotti dalle attività antropiche sono reperibili nelle prime cinque forme.

Quando si definisce il comportamento dei metalli nei suoli bisogna sempre far riferimento ad equilibri che si instaurano tra la frazione liquida e la frazione solida del terreno: ad esempio, in una soluzione acqua-terreno, i metalli possono essere soggetti a trasferimenti di massa dovuti al movimento delle acque sotterranee.

In generale, possiamo dire che sono molteplici i processi che governano la ripartizione dei metalli in un sistema multifase, ed in particolare:

- ✓ processi di complessazione organica ed inorganica;
- ✓ reazioni di precipitazione e dissoluzione;
- ✓ reazioni di ossidoriduzione;
- ✓ reazioni di adsorbimento e desorbimento;

Per poter valutare i rischi che i metalli pesanti possono comportare è fondamentale conoscere, oltre alla loro concentrazione ed alla loro forma, anche la mobilità che li caratterizza.

La mobilità dei metalli pesanti dipende da diversi fattori, nei successivi paragrafi si riportano i principali.

2.1.1 PH

Il PH influisce, direttamente o indirettamente, sulla ritenzione dei metalli da parte dei suoli; esso è tra i fattori che ha l'effetto maggiore sulla mobilità dei metalli (C.E. Martinez, 2000).

Molti studi a riguardo hanno permesso di riscontrare che, passando da condizioni riducenti ad ossidanti (implicanti una diminuzione dei valori assunti dal pH) si riscontra un incremento della mobilità di metalli quali Hg, Zn, Pb, Cu e Cd dovuta al processo di desorbimento sulla superficie dei granelli della matrice solida; contemporaneamente, invece, per quanto riguarda Mn e Fe si riscontra, una diminuzione di tale fattore (W. Salomons, 1995).

Per tutti i metalli cationici si riscontra che l'adsorbimento aumenta con l'aumentare del pH, mentre per gli ossianioni come l'arsenico, il selenio ed il cromo esavalente, l'adsorbimento diminuisce con il pH.

2.2 POTENZIALE REDOX

Il potenziale redox è la misura del potenziale elettrochimico o la disponibilità di elettroni all'interno del sistema.

Una reazione chimica nella quale si ha un trasferimento di elettroni è chiamata reazione di ossido riduzione. I metalli e, più in generale, gli elementi che guadagnano elettroni e perdono in valenza sono sottoposti a riduzione, mentre quelli che perdono elettroni e guadagnano la valenza sono posti ad ossidazione. La misura del potenziale redox indica se i metalli sono in uno stato ossidato o ridotto.

Le condizioni riducenti del suolo sono causate dall'assenza di ossigeno (condizioni anaerobiche); queste sono presenti quando si ha consumo di ossigeno maggiori di quello che può essere trasportato nel soil system. Il consumo di ossigeno può essere sia chimico che biologico. Le condizioni ossidanti (condizioni aerobiche) sono normalmente ritrovate

in suoli ben drenati. Per i terreni, fissato un valore di pH pari a 7, esistono quattro condizioni generali di redox, così come suggerito da Patricvk e Mahapatra (Patrick, 1968):

- ✓ > +400 millivolts (mv) suoli ossidati;
- ✓ da +400 a +100 (mv) suoli moderatamente ridotti;
- ✓ da +100 a -100 (mv) suoli ridotti;
- ✓ da -100 a -300 (mv) suoli altamente ridotti.

Il potenziale redox del suolo è, in generale, fortemente legato all'attività microbica ed al tipo di substrato disponibile per i microrganismi.

Le reazioni redox possono fortemente incidere sul trasporto dei contaminanti in ambienti leggermente acidi o alcalini. Il Fe (III) precipita come fase solida (idrossido ferrino) mentre il Fe (II) è molto solubile. Il Cromo esavalente, Cr (VI), è un anione tossico e relativamente mobile, mentre il Cromo trivalente, Cr (III), è molto meno tossico, relativamente insolubile e fortemente adsorbito alla superficie del suolo. Il Selenio esavalente, Se (VI), è mobile ma meno tossico del Selenio tetravalente, Se (IV), che è, tra l'altro, anche meno mobile.

In generale, le condizioni ossidanti favoriscono la ritenzione dei metalli nei suoli, mentre le condizioni di riduzione contribuiscono ad un'accelerazione della migrazione.

2.2.1 TEMPERATURA

L'incremento o la diminuzione della temperatura può velocizzare o rallentare la cinetica di degradazione della frazione organica della matrice solida da parte delle diverse specie batteriche presenti nel suolo. La conseguenza immediata di tale situazione favorirebbe un rilascio consistente di metalli in soluzione, ma la trasformazione di parte dell'organico in sostanze umiche e fulviche ad alto peso molecolare mitiga questo meccanismo. Viceversa, una diminuzione della temperatura favorisce l'accumulo di biomassa e la presenza di un numero maggiore di siti di legame disponibili per l'immobilizzazione degli elementi metallici.

2.2.2 PRESENZA DI OSSIGENO

In presenza di ossigeno i metalli pesanti si adsorbono facilmente agli ossidi ed idrossidi di Fe e di Mn legati alla frazione organica, la cui degradazione è causa della dissoluzione degli ossidi ed idrossidi stessi, e quindi favorisce il rilascio dei metalli pesanti all'acqua.

2.2.3 SOSTANZA ORGANICA

La sostanza organica disciolta (DOM), può giocare un ruolo importante nella dissoluzione e mobilizzazione dei metalli pesanti nella matrice solida. La capacità della DOM di attuare questi processi è influenzata dalle sue stesse caratteristiche, come dimensione e polarità. In genere, la DOM ad alto peso molecolare ha una maggiore capacità di complessare il metallo, ma allo stesso tempo è più facilmente assorbita dalla fase solida, così da ridurre la mobilità. Inoltre, la complessazione del metallo da parte della DOM è influenzata da fattori propri della composizione della matrice solida (pH, concentrazione e composizione elettrolitica, concentrazione del metallo).

2.2.4 PARTIZIONE DEI METALLI

La partizione può essere definita come il processo di identificazione delle differenti forme o fasi presenti in un materiale, oppure la descrizione delle quantità e dei tipi delle specie, forme o fasi presenti, cercando di caratterizzare la forma più importante di un elemento, allo scopo di capire le trasformazioni tra le forme in cui gli elementi possono trovarsi, e di dedurre altre informazioni circa le conseguenze ambientali.

La partizione è legata allo stato di distribuzione di un elemento nelle differenti specie chimiche presenti in un sistema complesso che possono essere di tipo:

- ✓ scambiabile;
- ✓ solubile;
- ✓ organico;
- ✓ ossidabile;
- ✓ residuale.

Le procedure di estrazione sequenziale sono comunemente usate per isolare, separare, i metalli solubili in acqua/acido, presenti in forma di scambio, ridotta, ossidata e residuale; le estrazioni chimiche hanno mostrato di essere un metodo conveniente sia per determinare i metalli associati con le principali fasi accumulatrici nei depositi di suolo, che per chiarire i meccanismi della loro trasformazione diagenetica. Tra questi si ricorda l'estrazione sequenziale a tre stadi (M. Pueyo, 2008) utilizzata negli studi sperimentali.

Molti altri studi sono stati condotti per la determinazione delle correlazioni fra le forme chimiche in cui possono trovarsi i metalli e le interferenze ambientali. Kabata e

Pendias (A. Kabata, 1992) dimostrarono che la partizione metallica e la mobilità sono influenzate dal pH, dall'ossido-riduzione, dal contenuto organico, dalla frazione di argilla e dal contenuto di ossigeno. Inoltre, studiarono la partizione dello zinco, del rame, del cadmio e del piombo. I risultati hanno dimostrato che lo zinco ed il cadmio sono legati organicamente, scambievoli e solubili in acqua, il rame è legato organicamente ed è scambievole, mentre il piombo è lievemente mobile e legato alla frazione residua.

Patrik e Verloo (W.H. Patrick, 1998) dimostrarono, invece, che il mercurio ed il piombo non erano influenzati dal pH e dall'ossido-riduzione perché sono associati a frazioni organiche di forza molecolare più alta. Il ferro, invece, essendo legato a frazioni organiche di bassa forza molecolare e queste, a loro volta, essendo legate a frazioni più piccole, è influenzato dal pH. I cationi semplici e complessi sono i più mobili, mentre i cationi di scambio, nei complessi organici ed inorganici, sono di media mobilità, ed infine i cationi chelanti sono lievemente mobili.

I metalli nelle particelle organiche o nei minerali sono mobili solo dopo la decomposizione o l'erosione; invece, i metalli precipitati sono mobili sotto condizioni di dissoluzione (variazione del pH). La presenza nell'acqua di anioni inorganici (come carbonati, fosfati o solfuri) può influenzare la capacità del suolo di fissare chimicamente i metalli. Questi anioni possono formare composti relativamente insolubili con anioni metallici e, inoltre, possono indurre i metalli ad essere assorbiti o a precipitare con la loro presenza. I cationi del metallo sono i più mobili in condizioni acide, mentre gli anioni tendono ad assorbire i minerali ossidi in questo intervallo di pH. A valori alti del pH, i cationi precipitano o si assorbono ai minerali superficiali e gli anioni diventano mobili. La presenza di ossidi di metallo (come ossidi di ferro, di alluminio e di manganese) può avere un'influenza notevole sulle concentrazioni dei metalli presenti nei suoli; infatti, questi minerali possono rimuovere cationi ed anioni dalla soluzione con lo scambio ionico, con l'assorbimento specifico e la precipitazione superficiale.

L'assorbimento di cationi del metallo in idrossidi aumenta improvvisamente con il pH, ed è molto efficace a valori del pH leggermente alcalino, mentre l'assorbimento di anioni è il fenomeno più rilevante a valori del pH acido e diminuisce con l'aumentare di esso. La capacità di scambio del catione (CEC) si affida alla concentrazione di cationi immediatamente scambiabili sulla superficie dei metalli, ed è spesso usata per indicare l'affinità dei suoli alla comprensione dei cationi dei metalli. Le argille possono essere materiale di scambio ionico per i metalli. La presenza di sostanza organica naturale

influenza l'assorbimento di ioni metallici ai minerali superficiali. La sostanza organica, infatti, in particolari materiali umici, può formare complessi con i metalli ed influenzare la successiva rimozione dalla soluzione. I materiali umici contengono gruppi carbossilici e fenolici che possono formare complessi con ioni metallici.

2.2.5 ALTRI FATTORI

Oltre a questi fattori, altri parametri che influenzano la ritenzione dei metalli pesanti da parte del suolo sono: la tipologia di suolo (dimensioni delle particelle), il numero di anni di contaminazione e la partizione dei metalli presenti nella matrice solida.

Come visto, dunque, la mobilità dei metalli in un suolo dipende da molteplici parametri e, in genere, diventa quindi impossibile usare dati dalla letteratura che risultino adeguati per descrivere o prevedere il comportamento dei metalli in un determinato tipo di suolo; i dati devono essere specifici del sito.

2.3 SPECIAZIONE DEI METALLI PESANTI

Di seguito si riportano i principali caratteristiche dei metalli pesanti trattati nei campioni di suolo di cui ai successivi capitoli

2.3.1 Rame

Il rame è un elemento del blocco D dei metalli di transizione appartenente al gruppo IB della tavola periodica. Il rame è presente in natura con i numeri di ossidazione +1 e +2 ed in entrambi i casi come catione. La forma con cui si presenta comunemente in natura è come ione Cu^{2+} .

Il rame è conservato nel sottosuolo attraverso meccanismi di adsorbimento specifico e di scambio. Alle concentrazioni tipicamente rinvenute nel suolo, i precipitati del Cu sono instabili. Secondo Cavallaio e McBride (Cavallaro, 1978) nei suoli non calcarei, una fase di scambio con minerali argillosi, può servire da degradazione per il Cu; mentre, nei suoli calcarei uno specifico adsorbimento del Cu al carbonato di calcio (CaCO_3) può controllare la concentrazione di Cu nel suolo.

Il Cu è fortemente adsorbito al suolo, ma comunque un'alta affinità per la frazione organica e la formazione di questi complessi, può aumentare di molto la mobilità del Cu nel suolo.

In sistemi aerobici sufficientemente alcalini, il CuCO_3 rappresenta la specie dominante solubile del rame, anche se sono comunemente presenti ioni di rame, Cu^{+2} , composti idrossidi, $[\text{CuOH}^+$ e $\text{Cu}(\text{OH})_2]$.

La mobilità del rame diminuisce con l'assorbimento ai minerali superficiali.

Lo ione cuprico è la specie più tossica del rame, anche se è stata dimostrata la tossicità anche per CuOH^+ e $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Principali danni all'uomo

Numerosi sono gli studi che associano l'eccesso o il difetto di rame a patologie per l'uomo, tra questi si ricorda lo studio compiuto nel 2005 da J Y. U. Adams e C. L. Keen (J. Y. U. Adams, 2005). L'intossicazione acuta avviene di solito per ingestione di cibi o bevande contaminati, in genere a causa della loro conservazione in recipienti costruiti con tale metallo, e provoca sintomi gravi. La tossicità cronica di rame produce, almeno all'inizio, sintomi meno evidenti ma il suo perdurare può provocare lesioni epatiche, in quanto si deposita preferenzialmente nel fegato, ma anche nei reni, nel cuore e nel cervello, in una quantità complessiva di 100-150 mg. La essenzialità del Cu deriva dalla sua presenza in complessi organo-metallici responsabili di processi biochimici vitali. La carenza di Cu può provocare anemia, demineralizzazione delle ossa, danneggiamento dei tessuti connettivi ed altro. Il Cu è diffusamente presente in alimenti ed acque, così che i problemi sanitari connessi con la deficienza di Cu risultano molto rari. Ne consegue che i fattori geochimici giocano un ruolo marginale nelle patologie da insufficienza di Cu. I problemi di tossicità per eccesso di Cu sono limitati a situazioni ambientali particolari (estrazione mineraria, metallurgia, uso di fungicidi); disturbi gastrointestinali ed in misura minore fenomeni di anemia emolitica e complicazioni epato-renali costituiscono le patologie più comuni.

2.3.2 Piombo

Il Piombo appartiene agli elementi del sottogruppo B del IV gruppo del sistema periodico: nei suoi composti presenta numeri di ossidazione 2+ e 4+, quindi origina due serie di composti, piombosi (2+) e piombici (4+). Lo stato di ossidazione più comune in cui è possibile trovare il Pb è 2+.

Il piombo è raramente presente in natura allo stato elementare. Il minerale più comune è il solfuro di piombo. Altri minerali utilizzati per la sua estrazione sono il carbonato di piombo (PbCO_3) e il solfato di piombo (PbSO_4). I minerali di piombo sono spesso associati con minerali di argento e zinco. Il piombo forma tre ossidi: PbO , PbO_2 , Pb_3O_4 .

Pb (II) è la forma più reattiva, capace di formare ossidi o idrossidi mono e poli nucleari. Nella maggior parte delle condizioni naturali, il Pb^{2+} e i complessi idrossidi del Pb sono le sue forme più stabili.

I composti a bassa solubilità sono formati da reazioni con leganti inorganici (Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) e organici (acidi umici, EDTA, aminoacidi).

Con pH superiore a 6, si formano carbonati solidi di piombo.

I processi che influenzano il comportamento del piombo nella matrice solida comprendono assorbimento, scambio ionico, precipitazione e formazione di complessi con la sostanza organica.

La forma solida più stabile è il PbS , quando le alte concentrazioni di solfuri sono presenti in condizioni riducenti.

I solfuri di Pb presenti nella matrice solida tendono o ad ossidarsi, sebbene lentamente, formando carbonati, o a legarsi alla frazione argillosa, agli ossidi di Fe e Mn, o alla frazione organica.

Inoltre, alti valori di pH della matrice solida fanno precipitare il Pb come idrossido, fosfato e carbonato, promuovendo anche la formazione di complessi organici del Pb piuttosto stabili.

Tuttavia, la solubilizzazione del Pb è regolata dalla frazione organica della matrice solida: infatti, all'aumentare di tale frazione decresce la solubilità.

I composti del Pb presentano in generale una scarsa solubilità in acqua. La frazione di Pb non chimicamente legato in soluzione diminuisce con l'aumentare del pH. Infatti, in queste condizioni il Pb si trova con prevalenza in uno stato non ionico sottoforma di carbonati, ossidi o idrossidi; d'altronde, se nell'acqua è presente materia organica, in eleconcentrazioni, essa mostra tendenza a chelare il Pb.

A 25°C e ad 1 atm, il Pb in soluzione acquosa, in assenza di sali e composti organici, ha il comportamento mostrato in Figura 23, in funzione del pH:

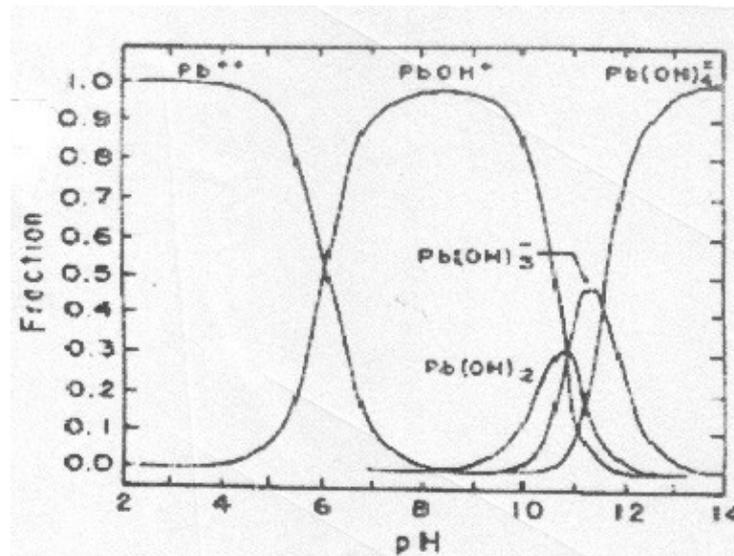


Figura 23: Formazione dei diversi composti del piombo in funzione del pH

Il grafico mostra come, aumentando il pH, il Pb tende a formare degli idrossidi, mentre una acidificazione della soluzione comporta un forte aumento della concentrazione di Pb^{2+} , ovvero della forma più biodisponibile.

Inoltre, anche in presenza di carbonati e fosfati, un basso pH porta alla presenza di piombo bivalente, quindi solubile.

Alti valori di pH favoriscono, invece, la precipitazione sotto forma di sale.

Principali danni all'uomo

Il piombo è tra i metalli pesanti la cui tossicità sulla salute dell'uomo è investigata in molti studi tra cui si ricorda (W.H.O., 2004). Viene ingerito prevalentemente con gli alimenti e l'acqua; per questa via l'elemento risulta meno assimilabile che non nel caso in cui esso venga introdotto nell'organismo attraverso la respirazione. Le patologie più frequenti nel caso di avvelenamento da Pb (saturnismo) sono rappresentate da disordini neurologici anche gravi, oltre a tutta una serie di sintomi. Fra questi l'encefalopatia è particolarmente pericolosa nei bambini e può portare a danneggiamenti irreversibili del cervello. Il saturnismo fu molto diffuso nell'antica Roma, soprattutto fra i ricchi, a causa del Pb nelle stoviglie, nelle coppe per bere e nelle condutture degli acquedotti.

Il piombo può colpire due punti: il sistema ematico e il sistema nervoso centrale. Gli effetti ematici del piombo sono reversibili. Di particolare interesse sono gli studi effettuati sugli effetti neurocomportamentali e l'esposizione al piombo in bambini che vivono in città. Si sono trovate diminuzioni del quoziente di intelligenza e difetti

comportamentali nei bambini di popolazioni soggette a comuni livelli di esposizione al piombo; si crede che questi effetti riflettano ampiamente la maggiore suscettibilità del feto del bambino verso il piombo derivante da una maggiore sensibilità del sistema nervoso centrale in fase di sviluppo e dalla maggiore assunzione di questo metallo in confronto agli adulti.

2.3.3 Zinco

Lo Zinco è uno degli elementi appartenenti al II gruppo B della tavola degli elementi, caratterizzato da elettropositività e temperature di fusione e ebollizione piuttosto basse. Lo Zinco è presente di solito nello stato di ossidazione +2 e forma numerosi complessi con anioni, aminoacidi e acidi organici; inoltre, può precipitare come $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ (nelle zone ossiche del corpo idrico), ZnS o $Zn(CN)_2$ (nelle zone anossiche del corpo idrico), tutti allo stato solido. Lo Zinco si trova in natura in molti minerali, i più importanti dei quali sono la blenda, ZnS , la calamina, $ZnCO_3$, e la zinchite, ZnO .

Le argille e la sostanza organica presente nella matrice solida sono capaci di trattenere fortemente lo Zinco. Esistono due differenti meccanismi per l'assorbimento dello Zinco: uno in ambiente acido relativo ai siti di scambio cationico, e l'altro in ambiente alcalino, noto come assorbimento chimico, altamente influenzato dalla presenza di leganti organici. La solubilizzazione di minerali di Zinco produce ioni mobili Zn^{2+} , in particolar modo in ambiente acido e ossidante. Lo Zinco è comunque facilmente adsorbito dai componenti minerali e organici. I minerali argillosi, gli idrati e il pH sono i fattori che controllano la solubilità dello Zinco nella matrice solida. È noto che la sostanza organica lega lo Zinco in composti stabili che rendono immobili queste nuove forme. Lo Zinco è uno dei metalli più nobili in acque superficiali e in quelle sotterranee, poiché è presente in forma di composti solubili, in condizioni di pH neutro e acido. Ad alti valori di pH, lo Zinco può formare carbonati e idrossidi che ne diminuiscono la solubilità.

Principali danni all'uomo

Il corpo umano contiene Zinco principalmente nel fegato e nelle ossa. La sua carenza può provocare disturbi comportamentali, gastrointestinali, perdita di capelli, anemia, disappetenza. Inoltre la sua carenza nel fegato provoca la formazione delle aflotossine, le quali sono ritenute possibili cause del cancro al fegato. L'assunzione di Zinco avviene per via alimentare: attraverso la catena alimentare si può risalire

all'assunzione dello Zinco da parte degli animali acquatici (tale assunzione non avviene solo per via gastrointestinale ma anche attraverso le branchie); tale assunzione può essere trasferito fino all'uomo, attraverso la catena alimentare, e provocare fenomeni di nanismo (infatti è stato dimostrato la correlazione tra i tenori di zinco nelle trote e la loro crescita) e malformazioni congenite, nonché malattie vascolari e deficienze immunitarie (C. T. Walsh, 1994).

2.3.4 Cobalto

Il Cobalto è uno degli elementi appartenenti al VIII gruppo B della tavola degli elementi .

I più importanti composti del cobalto, si riferiscono al numero di ossidazione +2; in soluzione acquosa si presenta di colore rosa a causa della presenza dell'acquione $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ e per questa ragione sono rosa o rossi i suoi sali idrati: il cloruro di cobalto, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oppure il solfato di cobalto $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. I suoi sali anidri risultano invece azzurri. I sali di cobalto bivalenti vengono utilizzati come indicatori per rivelare la presenza di acqua e inoltre vengono utilizzati per fabbricare i cosiddetti inchiostri invisibili (costituiti da una soluzione acquosa molto diluita, e perciò pressoché incolore; quando per effetto dell'evaporazione naturale l'inchiostro si disidrata, appare la colorazione azzurra del sale anidro). Tra i composti bivalenti ricordiamo anche l'ossido di cobalto, CoO , polvere grigio-verdastra, utilizzato per colorare le ceramiche.

Al numero di ossidazione +3 si riferiscono l'ossido cobaltico Co_2O_3 , alcuni sali, come il fluoruro cobaltico CoF_3 e soprattutto sali complessi più stabili come per esempio l'esanitrocobaltato di potassio di formula $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ che presenta cristalli gialli.

Principali danni all'uomo

Numerosi sono le interazioni negative del Cobalto sulla salute umana. Alte concentrazioni di cobalto possono provocare danni al sistema nervoso, al sistema endocrino, digerente e cardiaco (IARC, 1991).

Esiste anche un isotopo radioattivo del Cobalto il ^{60}Co , sorgente di raggi gamma con energia di 1,17 MeV e 1,33 MeV. L'esposizione alle sue radiazioni può provocare effetti molto seri cronici ed acuti sulla salute dell'uomo, tra cui: la sterilità, perdita di capelli, vomito, perdite di sangue, diarrea, coma e perfino morte.

3 STATO DELL'ARTE

3.1 LA BONIFICA DEI SITI CONTAMINATI

Negli ultimi anni si sono sviluppate molte tecniche di disinquinamento delle matrici solide contaminate da metalli pesanti. I vari trattamenti possono essere svolti in-situ (U.S.EPA, 1997) o ex-situ (C.N. Mulligan, 2001).

Nei trattamenti in-situ le difficoltà maggiori sono quelle di garantire un contatto intimo tra inquinante ed agente decontaminante, soprattutto in terreni a bassa permeabilità; inoltre, a seconda delle caratteristiche della matrice si possono sviluppare delle reazioni non prevedibili a priori; a questi due aspetti maggiormente presenti si aggiunge l'impedimento di operare a profondità elevate e l'esigenza di trattare le acque di falda in caso di fenomeni di inquinamento indotto. Per tali motivi, tali tecniche vengono applicate solo quando le zone contaminate si trovano in prossimità della superficie e solo dopo un'attenta indagine sulle caratteristiche meccaniche dei terreni e sull'idrologia.

I trattamenti in-situ, invece, sono quelli più sperimentati, in quanto c'è la possibilità di trasportare il materiale contaminato in laboratorio, ed analizzarlo.

Questi trattamenti prevedono l'escavazione del materiale e la decontaminazione dello stesso in un luogo adibito accanto il luogo di scavo (trattamenti on-site), oppure il trasporto in un altro luogo (trattamenti off-site). Una volta depurata, la matrice trattata può essere trasportata nel sito originario, oppure in un sito diverso. In alcuni casi la matrice trattata può essere utilizzata come materiale da costruzione.

Per quanto riguarda le modalità di svolgimento ed a seconda della natura dell'agente decontaminante utilizzato, i diversi trattamenti si dividono in tre grandi categorie:

- ✓ Trattamenti Chimico-Fisici;
- ✓ Trattamenti Termici;
- ✓ Trattamenti Biologici.

Nei trattamenti chimico-fisici i contaminanti vengono estratti principalmente per dissoluzione di un fluido acquoso; invece, nei trattamenti termici si utilizza il vapore come agente decontaminante; infine in quelli biologici i contaminanti vengono biodegradati per mezzo delle attività di funghi e batteri.

I principali metodi sviluppati o in via di sperimentazione sono:

- Trattamenti Chimico-Fisici:
 - ✓ In-Situ:
 - Soil Flushing;
 - Elettrocinesi;
 - ✓ Ex-Situ:
 - Lavaggio dei suoli;
 - Inertizzazione (Solidificazione/Stabilizzazione);
- Trattamenti Termici:
 - ✓ In-situ:
 - Vetrificazione;
 - ✓ Ex-situ:
 - Desorbimento Termico;
- Trattamenti Biologici:
 - ✓ Sia in-situ che ex-situ
 - Fitotrattamento;

In merito ai costi C.N. Mulligan, ha stima il range di variazione degli stessi in funzione del tipo di intervento (vedi Figura 24).

Technology	Description	Applicability	Costs (\$US/ton)
<i>Containment</i>			
Physical	Prevent movement by preventing fluid flow	Landfill covers and slurry walls	10–90
Encapsulation	Creation of an inert waste	Injection of solidifying chemicals	60–290
Vitrification	Application of electrical energy to vitrify contaminant	Shallow metal-contaminated soil, low volatility metals	400–870
<i>Ex situ treatment</i>			
Physical separation	Includes, froth flotation, gravity separation, screening, etc.	For high metal concentrations	60–245
Soil washing	Addition of surfactants and other additives to solubilize	For water soluble contaminants	25–300
Pyrometallurgical	Elevated temperature extraction and processing for metal removal	Highly-contaminated soils (5–20%)	200–1000
<i>In situ</i>			
Reactive barriers	Creation of a permeable barrier	Sorption or degradation of contaminants in barrier	60–245
Soil flushing	Water flushing to leach contaminants	For soluble contaminants	100–200
Electrokinetic	Application of electrical current	Applicable for saturated soils with low groundwater flow	Little info
Phytoremediation	Use of plants for metal extraction	Shallow soils and water	Good (50,000–200,000/acre)

Figura 24: I costi unitari dei principali trattamenti di bonifica –Tabella tratta da (C.N. Mulligan, 2001)

Oltre alle tecnologie menzionate né esistono altre che non mirano alla rimozione dei metalli pesanti dalle matrici contaminate, ma al contenimento degli stessi in un'area designata, al fine di evitare ulteriori contaminazioni per effetto del trascinarsi da parte delle acque sotterranee. Queste tecnologie, in genere sono utilizzate quando le altre scelte di trattamento non sono fisicamente o economicamente fattibili per il luogo in esame. Le tecniche di **isolamento** possono essere utilizzate, anche temporaneamente per limitare la dispersione dei contaminanti durante le indagini preliminari in luogo o durante lo svolgimento di un processo di rimozione in luogo.

Di seguito si espone nel dettaglio ciascuna delle tecnologie individuate, puntando tuttavia l'attenzione su quella sperimentata nel presente lavoro di tesi, e cioè *le tecniche di lavaggio dei suoli e dei sedimenti*.

3.1.1 Soil Flushing

Questo processo che avviene in-situ si basa sull'immissione nella matrice solida contaminata di una soluzione acquosa estraente, iniettata o semplicemente spruzzata sopra l'area contaminata, per mobilitare i contaminanti, consentendo un loro trasferimento alla soluzione acquosa.

In tal modo, il processo di estrazione non necessita di operazioni di scavo, infatti dopo essere stata a contatto con la matrice solida, la soluzione viene raccolta attraverso sistemi di pompaggio, e può essere anche riutilizzata, dopo un opportuno trattamento.

La soluzione estraente può essere iniettata nella matrice o attraverso semplici spruzzatori superficiali, oppure possono essere sfruttati sistemi di iniezione verticali e/o orizzontali, e sistemi di infiltrazione a bacino o a trincea, applicati direttamente nella matrice da decontaminare.

Le soluzioni estraenti utilizzate sono, soluzioni acquose cui vengono addizionati:

- ✓ agenti acido/basici;
- ✓ agenti chelanti;
- ✓ agenti surfactanti;
- ✓ agenti ossidanti/riducenti.

In alcuni casi può essere utilizzata solo l'acqua come soluzione estraente, principalmente per la rimozione di contaminanti idrosolubili, come il cromo esavalente.

L'applicabilità di questo processo dipende fortemente dalle caratteristiche idrauliche del terreno, che influenzano non solo il contatto tra contaminante e agente estraente, ma anche la fase successiva di recupero della soluzione utilizzata.

3.1.2 Elettrocinesi

Questo processo, che avviene principalmente in-situ, si basa sulla circolazione di corrente a bassa intensità tra due elettrodi, sfruttando la naturale conducibilità del suolo dovuta alla presenza di ioni in soluzioni acquose, al fine di provocare una migrazione degli inquinanti contenuti nel terreno verso gli elettrodi stessi in dipendenza della loro carica. Le particelle o gli ioni carichi positivamente si spostano verso il catodo mentre quelli negativi migrano verso l'anodo.

In genere tale tecnologia si applica a suoli resi saturi immettendo getti di acqua per migliorarne la permeabilità.

Tale processo consente di concentrare i contaminanti in una soluzione acquosa in prossimità degli elettrodi. I contaminanti possono essere rimossi da questa soluzione attraverso una serie di processi: per precipitazione/coprecipitazione in prossimità degli elettrodi usando resine di scambio cationico, attraverso procedure galvanoplastiche, oppure si può pompare la soluzione contenente il contaminante in superficie ed implementare un trattamento in-situ.

Per facilitare la rimozione degli inquinanti si inverte regolarmente la polarità.

Il sistema risulta essere poco efficiente per inquinanti in concentrazione troppo bassa; inoltre, le reazioni di ossidoriduzione che si possono sviluppare potrebbero determinare la comparsa di prodotti indesiderati (es. cloro gassoso).

3.1.3 Inertizzazione

Tale metodologia consiste nel rendere inerti i composti inquinanti intrappolandoli fisicamente all'interno di una matrice solida (solidificazione) e generando delle reazioni chimiche che riducono la tendenza a spostarsi dei contaminati presenti nel composto da bonificare, diminuendone quindi la solubilità, la mobilità e la tossicità (stabilizzazione).

La fase di solidificazione trasforma la matrice contaminata in un materiale solido ad alta integrità strutturale, riducendo la mobilità degli inquinanti e quindi la loro possibile dispersione nell'ambiente. La destinazione del materiale risultato dal processo di solidificazione può essere la discarica o il riutilizzo come riempimento per pavimentazioni stradali o per l'edilizia. La stabilizzazione invece permette di rendere mobile l'inquinante.

La tecnica di Solidificazione/Stabilizzazione non è quindi una vera e propria tecnica di bonifica perché ci si limita a fissare gli inquinanti e non a rimuoverli.

Il processo è di tipo in-situ.

La tipologia dei reagenti utilizzati caratterizza i processi di Solidificazione/Stabilizzazione e determina le proprietà dei composti risultanti dal processo di bonifica.

Come reagenti possono essere utilizzati:

- ✓ reagenti inorganici, come cemento/silicati (su base neutra o acida), calce e argilla. Questa è l'applicazione più diffusa su scala industriale, grazie al basso costo dei reagenti impiegati, ai bassi costi di investimento e alla bassa tecnologia necessaria per la realizzazione e gestione degli impianti. Gli svantaggi di questa tipologia di trattamento sono dati dal possibile attacco acido del composto inertizzato che comporta il rilascio di inquinanti e dalla necessità di impiegare cementi speciali o additivi costosi in presenza di inquinanti che interferiscono con la presa e la resistenza del cemento;
- ✓ reagenti organici (a base di sostanze termoplastiche o polimeri). I vantaggi di questa applicazione sono dati da un elevato rendimento di fissazione, dalla ridotta necessità di reagenti e dall'elevata densità del prodotto ottenuto. Gli svantaggi sono dovuti alla complessità degli impianti, alla elevata richiesta energetica per il funzionamento delle attrezzature e per finire a costi elevati sia per la strumentazione che per la necessità di manodopera specializzata.

La Solidificazione/Stabilizzazione con cemento/silicati si basa sul processo di idratazione del cemento. Quando l'idratazione del cemento avviene in miscela con il rifiuto, il composto inquinante viene inglobato nella matrice cementizia.

Si ottiene così un prodotto monolitico, caratterizzato da un basso rapporto superficie/volume e da bassa permeabilità.

Nei processi con calce il rifiuto è integrato in una matrice cementizia costituita da calce e materiali pozzolanici naturali, quali tufi vulcanici, o artificiali, come argille cotte, scorie metallurgiche, ceneri volanti da combustibili vari.

Il processo con argilla basa il suo funzionamento su alcune caratteristiche fisiche dei minerali argillosi, come l'attitudine allo scambio di cationi e l'elevata superficie specifica. L'aggiunta di un legante idraulico alla massa gelatinosa che si forma durante il processo di solidificazione migliora la capacità di fissare gli ioni inquinanti del contaminante.

Il materiale inertizzato, risultato del processo, è allo stato solido, chimicamente e fisicamente stabile e in grado di riassorbire acqua senza apprezzabile rilascio.

Il processo di Solidificazione/Stabilizzazione è caratterizzato da tempi di miscelazione di alcuni minuti e tempi di indurimento da istantaneo (nel caso di metalli pesanti) ad alcuni giorni.

Le tecniche di Solidificazione/Stabilizzazione sono adatte per inquinanti inorganici e sono processi di bonifica adottati anche a conclusione di altre tipologie di trattamento come il Soil Washing.

L'applicazione dei processi di Solidificazione/Stabilizzazione, pur essendo piuttosto diffusa, risulta limitata dall'incertezza sull'efficacia, soprattutto a lungo termine, del trattamento applicato all'inquinante. Attualmente, esistono ancora notevoli incertezze circa i meccanismi di fissazione dei contaminanti all'interno della matrice solidificata. Questo comporta la necessità di mantenere il rapporto rifiuto/cemento a valori largamente cautelativi per evitare una possibile perdita dell'integrità fisica o di possibili riduzioni della capacità di immobilizzazione dei contaminanti da parte dei prodotti solidificati.

3.1.4 Vetrificazione

La Vetrificazione è una tecnologia che permette di trasformare il contaminante tossico-nocivo in una massa solida vetrosa e inerte. Il prodotto ottenuto può trovare molteplici applicazioni e non deve necessariamente essere smaltito in discarica. Attraverso ulteriori trattamenti, dalla vetrificazione delle matrici contaminate si possono ricavare materiali di basso costo utilizzabili per sottofondi stradali, aggregati di drenaggio, come riempimento per costruzioni, pavimentazioni industriali, opere di contenimento, ecc.

Il processo di vetrificazione può essere scomposto in due fasi principali:

- ✓ una prima fase di riscaldamento del terreno fino a temperature di 1600-2000°C, che causa l'iniziale fusione del suolo;
- ✓ una seconda fase di rapido raffreddamento, che porta alla formazione di una massa amorfa e non cristallina.

Nel caso in cui il trattamento sia applicato in-situ (il che può avvenire solo per i suoli) come fonte di calore si utilizza corrente elettrica fornita da quattro elettrodi di lunghezza massima di circa 6 m disposti a quadrato (con lato di 6 m max. in dipendenza dalla resistività del terreno).

I contaminanti inorganici rimangono intrappolati nella massa vetrificata ad esclusione di Hg che si ritrova completamente nella fase gassosa e di altre frazioni che volatilizzano alle temperature di processo (Cd, Pb, As).

La vetrificazione può essere condotta anche ex-situ in appositi impianti (es. torcia al plasma), previo sbancamento e pretrattamento del materiale contaminato.

I principali vantaggi della vetrificazione si possono così riassumere:

- ✓ distruzione delle sostanze organiche presenti (compresi diossine, furani, benzeni...) con un'efficienza superiore al 99.99%;
- ✓ immobilizzazione totale dei metalli pesanti e di eventuali elementi radioattivi nel reticolo vetroso cosicché gli inquinanti non risultano più liberi di interagire con l'ambiente. Relativamente ai metalli pesanti, da esperienze su test in impianti pilota è risultato che Hg viene totalmente volatilizzato e abbattuto nei fumi con rese del 97-99%, As passa per il 15-30% nei fumi e poi è abbattuto con rese >del 99,9% e Cd passa nei fumi per il 25-33% e viene poi abbattuto con rese >del 99,9%. Gli altri metalli pesanti sono quasi totalmente trattenuti nella massa vetrificata (90-99%);
- ✓ costo del trattamento relativamente contenuto e talvolta meno oneroso del conferimento in discarica, grazie anche alla possibilità di riutilizzare per scopi commerciali il materiale ottenuto;
- ✓ riduzioni di volume dei rifiuti trattati fino al 90% e minimizzazione dei residui di processo.

Tale sistema non è molto adatto per terreni con permeabilità $>10^{-4}$ cm/s; inoltre il suolo deve avere un contenuto sufficiente di ossidi di Si e Al per garantire la vetrificazione e deve essere esente da rottami metallici vari che possono costituire vie preferenziali per la corrente elettrica, qualora il trattamento avvenga in-situ.

3.1.5 Desorbimento Termico

I processi di **desorbimento termico** hanno lo scopo di vaporizzare i contaminanti contenuti nel terreno da bonificare.

Tale tecnica risulta essere specifica per inquinanti organici volatili e semivolatili, IPA e PCB. Tuttavia, limitatamente a Hg, As e Pb, si osserva un parziale allontanamento dalla matrice solida.

La tecnica consiste nella vaporizzazione dei composti senza ossidazione né distruzione degli stessi, che vengono allontanati dal sedimento tramite un fluido di trasporto come aria, gas di combustione o gas inerte, oppure tramite il contatto con superfici metalliche riscaldate.

A seconda che i trattamenti siano effettuati *in situ* oppure *on site*, possono essere individuate due categorie di processi:

- ✓ processi in situ: *estrazione con vapore e riscaldamento a radiofrequenze*;
- ✓ processi on site: *desorbimento mediante riscaldamento diretto e desorbimento mediante riscaldamento indiretto*.

Desorbimento Termico in situ

Estrazione con vapore

L'Estrazione con vapore anche definita anche "strippaggio con vapore" consente la rimozione dal suolo dei contaminanti volatili e semivolatili, presenti sia al di sotto sia al di sopra del livello della falda. Il sistema prevede la presenza di alcuni pozzetti di immissione posti lungo il perimetro della zona contaminata, che permettono l'iniezione di vapore nel suolo a temperature che variano dai 150 ai 230°C. Il vapore iniettato a contatto con il terreno si condensa e genera il cosiddetto "fronte di vapore"; quest'ultimo, avanzando nel sottosuolo, volatilizza i contaminanti che incontra lungo il suo percorso e li incanala verso un pozzo di estrazione.

La velocità di spostamento della miscela di vapore e contaminanti gassosi dipende da diversi fattori, fra cui la porosità del suolo, la permeabilità all'aria e la quantità d'acqua presente e per finire dalla distanza fra punto di iniezione e di assorbimento.

I vantaggi di questa metodologia sono i seguenti:

- ✓ permette di rimuovere i contaminanti volatili e semivolatili presenti sia sopra che sotto il livello di falda;
- ✓ le quantità di fluido captate dai pozzi di estrazione e successivamente trattate sono molto ridotte rispetto ai sistemi convenzionali;
- ✓ permette di trattare la frazione oleosa dei contaminanti;
- ✓ al termine dell'iniezione del vapore, il terreno risulta completamente sterilizzato e, dopo il raffreddamento, possono essere inseriti nel sottosuolo particolari microorganismi che riducono ulteriormente il livello residuo dei contaminanti;
- ✓ opera a temperature più basse rispetto alle tecniche di termodistruzione.

Riscaldamento a Radiofrequenze

Il processo di bonifica consiste nel riscaldare il suolo mediante l'emissione di onde elettromagnetiche nel campo delle radio frequenze. L'energia è trasmessa al terreno mediante una serie di elettrodi inseriti per mezzo di pozzi e connessi ad un trasmettitore di onde radio. In seguito, attraverso gli stessi pozzi, vengono aspirati i vapori contaminati per il successivo trattamento.

Le temperature raggiunte nel suolo variano dai 100 ai 300°C.

Il processo consiste nella vaporizzazione dei contaminanti organici inquinanti presenti nel terreno da bonificare attraverso un fluido di trasporto che può essere alternativamente costituito da aria, gas di combustione o gas inerte. I contaminanti trasportati dai gas, possono essere trattati attraverso un'unità di post combustione, separati tramite un sistema a carboni attivi, o recuperati attraverso un processo di condensazione.

I costi del trattamento di bonifica *on site* dipendono dal contenuto iniziale di umidità, dalla tipologia e quantità dei contaminanti presenti e dal risultato che si vuole ottenere.

I vantaggi del processo di desorbimento termico *on site* sono i seguenti:

- ✓ il terreno bonificato mantiene intatte le proprietà organiche e chimiche, consentendone il riutilizzo agronomico;
- ✓ il sistema di depurazione dei fumi ha dimensioni ridotte;
- ✓ i costi per l'implementazione del sistema sono bassi;
- ✓ non ci sono problematiche dovute alla combustione incompleta degli inquinanti.

I diversi tipi di trattamento si differenziano sul tipo di unità di desorbimento adottata.

Desorbimento Termico on-site

Desorbimento a riscaldamento diretto

Il terreno viene riscaldato attraverso il contatto diretto con un vettore di calore. Questo può essere costituito da un tamburo rotante al cui interno viene bruciato un combustibile ausiliario. La temperatura del processo è generalmente inferiore a 420°C e i gas in uscita dalla camera di desorbimento, che verranno captati per essere inviati al sistema di depurazione, sono costituiti non soltanto da vapore e prodotti volatili rilasciati dal terreno, ma anche dai fumi generati dalla combustione del combustibile.

Desorbimento a riscaldamento indiretto

Il processo avviene per scambio termico tra il terreno da bonificare e le superfici metalliche che vengono riscaldate. Diversamente dalla tecnica precedente, i gas in uscita dall'unità di desorbimento sono presenti in minor quantità, e sono costituiti quasi esclusivamente dal vapore e dagli inquinanti rilasciati, poiché non sono presenti i gas generati della combustione. In questo caso il sistema di depurazione ha quindi dimensioni più contenute. La temperatura di processo varia da 300 a 500°C.

Per terreni uniformi e permeabili il procedimento presenta efficienze di rimozione superiori al 99%.

L'efficienza è di molto inferiore nel caso di trattamento di suoli eterogenei, argillosi, limosi e a bassa concentrazione di partenza del contaminante (ordine di grandezza 10 mg/kg o inferiore).

3.1.6 Fitotrattamento

Questa tecnica si basa sull'utilizzo di piante capaci di immobilizzare i metalli nella zona radicale o di accumularli nella porzione aerea.

I due principi sui quali si basano queste tipologie di bonifica sono la fitoestrazione e la fitostabilizzazione.

Attraverso la fitoestrazione, i metalli vengono rimossi per assorbimento dalle radici e traslocazione nelle parti aeree della pianta (fusto e foglie). Una volta accumulati gli inquinanti, le piante possono essere rimosse e smaltite, mentre il sito è sottoposto a cicli successivi di crescita fino ad abbassare la concentrazione dei metalli a livelli accettabili.

La fitostabilizzazione prevede, invece, l'assorbimento o la precipitazione dei metalli e/o delle sostanze idrofobiche nell'interfaccia suolo/radici, riducendone sensibilmente la mobilità.

Esempi di iperaccumulatori di metalli sono i fiori di girasole e la senape indiana.

3.1.7 Isolamento

Le tecnologie di isolamento vengono utilizzate al fine di prevenire il trasporto di contaminanti, contenendoli all'interno di un'area designata. Queste tecnologie, vengono adoperate per prevenire ulteriore contaminazione delle acque sotterranee, e si adottano prevalentemente quando le altre scelte di trattamento non sono fisicamente o economicamente possibili. Le aree contaminate, possono essere isolate anche temporaneamente per limitare il trasporto durante un processo di trattamento in-situ.

Le tecniche di isolamento, si dividono in due categorie:

- ✓ capping;
- ✓ contenimento in-situ.

Capping

I sistemi di capping sono utilizzati per garantire una barriera impermeabile all'infiltrazione delle acque soprastanti l'area contaminata, impedendo eventuali trascinalamenti delle sostanze contaminanti verso le aree circostanti.

Questa tecnica di trattamento consiste nel collocare uno strato di materiale pulito e isolante al di sopra della superficie dei sedimenti contaminati senza che questi siano spostati.

La copertura, formata da uno o più strati di silt, sabbia, ghiaia e tessuto geotessile, trattiene i sedimenti fisicamente e chimicamente, impedendo agli inquinanti di disperdersi nell'ambiente acquatico circostante.

Prima di procedere al progetto di un capping in situ, dovendo valutarne l'applicabilità, risulta indispensabile un'analisi sullo stato del sito:

- ✓ ambiente fisico (batimetria, direzione delle correnti, vegetazione acquatica, presenza di strutture quali porti, moli, frangiflutti);
- ✓ condizioni idrodinamiche (soprattutto velocità delle correnti);
- ✓ tipo e grado di contaminazione dei sedimenti.

Nei progetti dei capping i risultati migliori si ottengono utilizzando da strati multipli di materiale granulare, altri materiali come la pietra indurita e i geotessili.

Contenimento in-situ

Il contenimento in situ consente l'isolamento completo di un determinato volume di sedimenti contaminati, a differenza del capping in situ, che si limita ad isolarli dall'acqua sovrastante.

Il contenimento avviene attraverso la creazione di barriere fisiche, quali palancole, cassoni (compartimenti stagno) e dighe in terra o in pietra, che circondano la zona contaminata.

Le tecniche impiegate per il contenimento di un sito sono di due tipi:

- ✓ sistemi di smaltimento confinati o CDF (Confined Disposal Facility), in ambiente costiero e terrestre;
- ✓ sistema di smaltimento acquatico controllato o CAD (Container Aquatic Disposal), di cui si è già precedentemente parlato.

Un CDF è una struttura progettata per il contenimento dei materiali dragati. Il materiale dragato viene circondato da dighe o da strutture di confinamento. Tali barriere perimetrali possono essere costruite in un sito posizionato al di sopra del pelo libero dell'acqua o parzialmente al di sotto, sia nelle vicinanze della costa sia in aree situate più a largo. Quelle più efficaci sono costituite da diaframmi plastici continui realizzati con materiali argillosi o con miscele cemento-bentonite: in tal modo, infatti, viene minimizzato il rilascio dei contaminanti per lisciviazione attraverso le pareti di contenimento per l'alta capacità di assorbimento e adsorbimento esercitata da questi materiali.

3.2 IL SOIL WASHING

Il lavaggio dei suoli è una tecnologia di risanamento ex-situ di terreni contaminati basato su meccanismi fisici e/o chimici, in cui gli agenti inquinanti sono rimossi dal suolo mediante il loro trasferimento ad una fase liquida acquosa (Mann, 1999).

Relativamente alla rimozione dei metalli pesanti, il lavaggio avviene essenzialmente per effetto della dissoluzione di questi nel liquido di estrazione.

I principali stadi del trattamento sono:

- ✓ pretrattamento del suolo contaminato, con separazione dei componenti grossolani;
- ✓ lavaggio ed estrazione dei contaminanti con il suolo pretrattato che viene miscelato intensamente con l'agente estraente, trasferire appunto, i contaminanti dalla fase solida a quella liquida;
- ✓ separazione delle fasi (soluzione estraente/sedimento);
- ✓ I solidi sono eventualmente ritrattati con agente estraente per incrementare l'efficienza di estrazione;
- ✓ eventuale nuovo trattamento dei suoli con agente estraente per incrementare l'efficienza della rimozione.

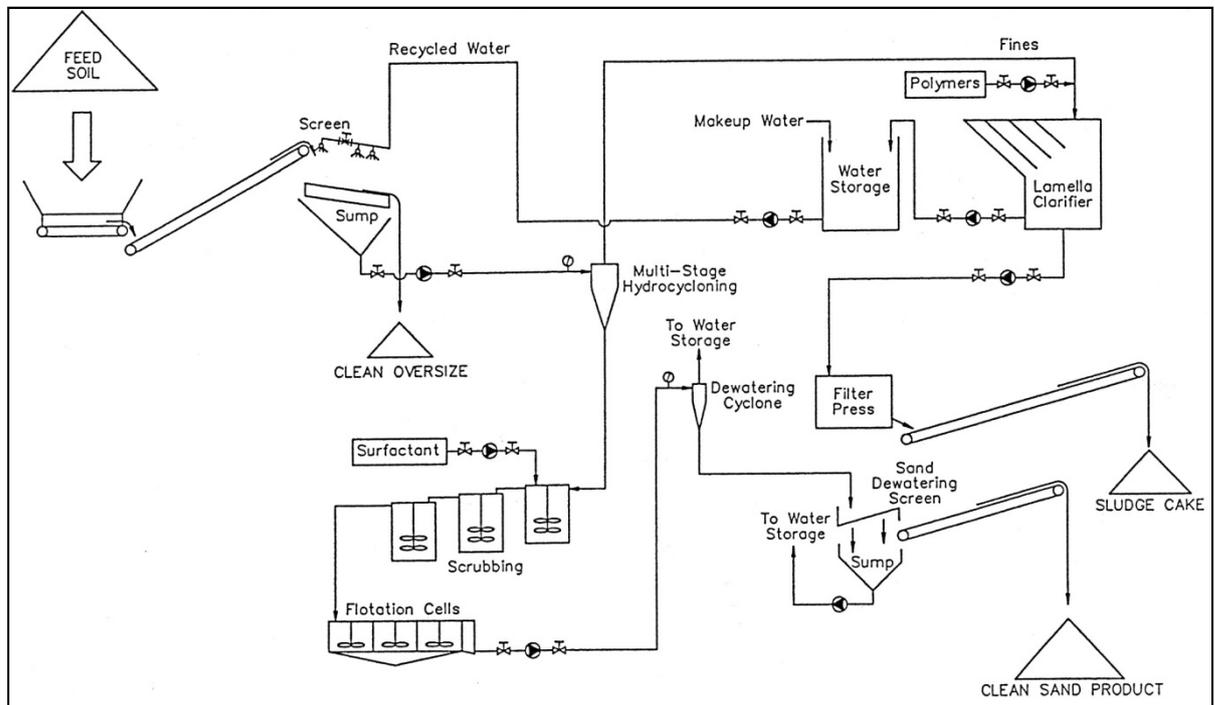


Figura 25: Schema di un impianto di soil washing – Immagine tratta da (Mann, 1999)

Il pretrattamento consiste, in primo luogo, nella separazione meccanica o manuale delle parti più ingombranti presenti, che sono quindi sottoposte a operazioni di riduzione delle dimensioni. Grazie a questa fase si ottiene la frazione più fine, che contiene la maggior parte degli inquinanti, per il relativo adsorbimento. Tale separazione consente di ridurre il volume di materiale inquinato da sottoporre ad ulteriori trattamenti o da smaltire in discarica e consente altresì di recuperare la ghiaia e la sabbia.

Il lavaggio e l'estrazione dei contaminanti, il washing vero e proprio, il cuore del processo, è un trattamento fisico-chimico che viene condotto, in ambiente controllato (e.g. pH, velocità di miscelazione, etc.), miscelando la matrice solida con un agente estraente. Il suo ciclo di trattamento può essere schematizzato in quattro fasi (carico, reazione, sedimentazione, scarico), così come riportato in Figura 26.

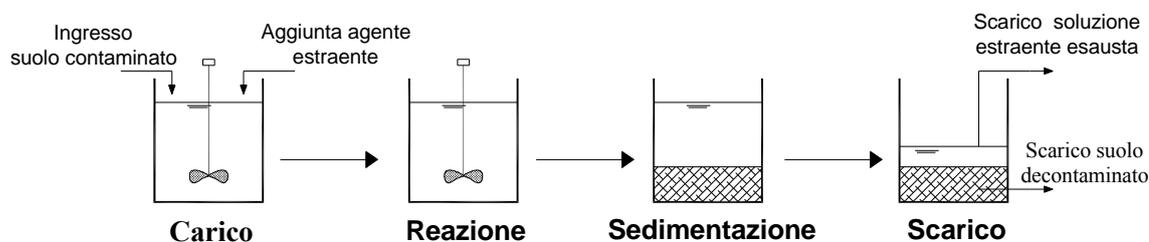


Figura 26: schema del processo di washing

L'estrazione avviene per effetto di meccanismi fisici, fisico-chimici e chimici che possono aver luogo simultaneamente nello stesso stadio del trattamento o distintamente in stadi successivi. I meccanismi di tipo fisico (taglio, impatto, sfregamento) svolgono la funzione di disgregare gli agglomerati eventualmente presenti nel terreno e di liberare in sospensione nel liquido estraente le particelle di contaminante. I meccanismi di tipo fisico-chimico e chimico (desorbimento e dissoluzione) determinano invece il distacco dei contaminanti dalle particelle di terreno, mediante l'alterazione delle forze locali di adsorbimento (per esempio variando il pH della soluzione acqua-terreno) o mediante la risolubilizzazione di precipitati.

La tecnica del soil washing è applicabile con successo per la rimozione dalle matrici solide di composti organici semivolatili e volatili, e di metalli pesanti. Relativamente a questi ultimi, esso è il più appropriato per quelli debolmente legati nella forma di idrossidi, ossidi e carbonati.

L'applicabilità del processo di lavaggio dipende da diversi fattori:

- ✓ caratteristiche del suolo;
- ✓ natura dei contaminanti;
- ✓ natura dei legami tra terreno e contaminanti.

I fattori che possono influenzare la buona riuscita del processo sono:

- ✓ alta percentuale di argilla e silt;
- ✓ presenza di contaminanti idrofobici, che richiedono emulsionanti o solventi organici per la rimozione;
- ✓ miscele complesse di contaminanti, che richiedono stati sequenziali di soil washing;
- ✓ necessità di operare frequenti cambi del rapporto sedimenti/fluido di lavaggio.

I processi di estrazione dei contaminanti dipendono strettamente dal tipo di liquido utilizzato: quello più comunemente usato è l'acqua; per aumentare l'efficienza del processo ad essa possono essere addizionati diversi reagenti chimici.

Un reagente deve avere le seguenti caratteristiche generali:

- ✓ elevata selettività nei confronti dei contaminanti da rimuovere;
- ✓ basso livello di interazione con la matrice solida, poiché la soluzione estraente ne deve essere poi separata, sia in vista di un recupero e riutilizzo, sia per evitare ulteriori problemi ambientali;
- ✓ atossicità;
- ✓ economicità.

La velocità e l'efficienza del trattamento sono in linea generale influenzate da molteplici fattori:

- ✓ caratteristiche specifiche della matrice solida;
- ✓ proprietà fisico-chimiche e concentrazione dei metalli pesanti investigati;
- ✓ età della contaminazione;
- ✓ parametri di processo, quali agenti estraenti utilizzati (tipo e concentrazione), tempo di contatto con la soluzione di lavaggio, concentrazione di secco trattata, intensità della miscelazione, temperatura e altri ancora in dipendenza della tipologia di contaminanti.

In generale, oltre ai parametri di processo richiamati, sull'efficienza di lisciviazione dei metalli pesanti intervengono anche:

- ✓ pH della sospensione;

- ✓ potenziale redox;
- ✓ forza ionica del sistema;
- ✓ presenza di eventuali agenti complessati, quali Cl^- , NH_4^+ , CN^- .

In particolare, pH e potenziale redox influiscono sulla forma chimica che assumono gli elementi da estrarre, pH e forza ionica sull'intensità delle interazioni tra inquinanti e matrice solida, pH e agenti complessati determinano la concentrazione degli inquinanti nelle fasi solida e liquida all'equilibrio.

3.2.1 Le soluzioni diverse soluzioni per il washing dei metalli pesanti

Numerose sono le soluzioni estraenti utilizzate per la rimozione dei metalli pesanti dai suoli, funzionali dei tipo di metallo, della consistenza della contaminazione e del tipo di suolo a cui sono adesi (vedi Figura 27 e Figura 28). Nei successivi paragrafi si ricordano le principali.

Soil washing investigations for heavy metals						
Soil	Washing method	Agents	Metal	Concentration (mg/kg)	Removal (%)	Reference
Artificially contaminated	Column	$Na_2S_2O_5$	Pb	204	61	Abumaizar and Khan [4]
			Zn	79	94	
Artificially contaminated	Column	HCl	Pb	500-600	85	Reed et al. [5]
		EDTA			100	
		$CaCl_2$			78	
Contaminated soil	Batch	EDTA, NTA and citric acid plus reducing reagents: sodium borohydride, $Na_2S_2O_5$ and thiourea dioxide	Pb	21 560	99	Peters et al. [8]
			Cu	1241	99	
			Zn	3729	97	
Artificially contaminated	Batch	HCl	Pb	10-1000	65-100	Cline and Reed [19]
					60-100	
Artificially contaminated	Column	EDTA	Zn	4450	0-85	Davis and Singh [20]
		CH_3COOH			38-81	
		$CaCl_2$			0-85	
Artificially contaminated	Column	NaOCl	Zn	4450	38-81	Davis and Singh [20]
Contaminated soil	Batch	Diethylenetriamine pentaacetic acid (ADTPA) Tetrasodium EDTA	Cd	2	80-100	Chen et al. [12]
		S-carboxymethyl-cysteine (SCMC)	Cu	5	(for all metals)	
		N-2-acetamidomindiacetic acid (ADA)	Pb	100		
		Pyridine-2,6-dicarboxylic acid (PDA)	Ni	6		
			Zn	290		
Bank sediment	Batch	Na_2EDTA	Cu	970	55	Jianzhen and Klarup [21]
			Zn	2500	32	
Contaminated soil	Batch	EDTA	Pb	350	95	Allen and Chen [3]
Contaminated soil	Batch	HCl	Pb	1000	90	Cline et al. [22]
Contaminated soil	Batch	EDTA	Pb	1509-51 100	85-97	Evangelista and Zownir [17]

Figura 27: Le principali soluzioni estraenti utilizzate nel processo di soil washing (R.J. Abumaizar, 1999)

Reagent	FRACTION				
	Soluble	Exchangeable	Organic	Oxide	Residual
Distilled water	■				
0.1M NaNO ₃	■	■			
0.05 M CaCl ₂	■	■			
0.01 M HNO ₃	■	■			
1 M NH ₄ OAc	■	■			
0.1 M Ca(NO ₃) ₂	■	■			
0.5M HOAc	■	■	■		
1 M HNO ₃	■	■	■	■	
0.05 M EDTA	■	■	■	■	
HNO ₃ /HF	■	■	■	■	■

■ Denotes partially extracted
 ■ Denotes extraction

Figura 28: Le capacità estraenti delle principali soluzioni utilizzate nel soil washing per la rimozione di metalli pesanti in relazione alla speciazione della contaminazione nei suoli

3.2.1.1 Soluzioni acide

trovano applicazione in presenza di contaminazioni da metalli pesanti, per l'intensa solubilizzazione attuata dal fluido estraente su sali ed ossidi metallici. Tra i principali si ricordano HCl, H₂SO₄ ed HNO₃).

L'effetto principale ottenuto con l'aggiunta di acidi è la creazione di un ambiente con elevato contenuto di ioni H⁺. Questi ultimi sono consumati in una moltitudine di reazioni pH-dipendenti che favoriscono il desorbimento degli inquinanti dal terreno e la loro solubilizzazione. In particolare, gli idrogenioni agiscono sugli scambiatori del suolo cui è legata la contaminazione, entrando in competizione con essa per l'occupazione dei siti di scambio.

A questo si aggiunge, al diminuire del pH, l'incremento della solubilità di alcune forme di precipitati metallici, quali carbonati ed idrossidi, e la dissoluzione di taluni componenti del suolo cui si legano comunemente i contaminanti metallici (ossidi di ferro e manganese, sostanza organica).

Nei lavaggi con l'acido cloridrico, ai meccanismi di rimozione basati sulla riduzione del pH, si aggiunge quello della complessazione degli ioni metallici ad opera degli anioni (Cl⁻) prodotti dalla dissociazione dell'acido: la formazione di complessi solubili sufficientemente stabili incrementa, a parità di pH, la concentrazione massima di ioni metallici nel liquido estraente.

Gli acidi più utilizzati, sebbene scarsamente selettivi, e molto aggressivi, sono l'acido cloridrico e l'acido nitrico per via della loro efficacia abbinata al basso costo. Un aspetto negativo che accomuna sia gli acidi inorganici che gli agenti complessati e gli acidi organici, è quello di non essere selettivi nei confronti dei metalli e ciò comporta che, nel trattamento del soil-washing, oltre ad essere estratti i metalli pesanti, sono interessati dalla complessazione anche altri metalli presenti nella soluzione.

3.2.1.2 Agenti complessati

Gli agenti chelanti (si ricordano NTA, ed EDTA, EDDS), costituiscono una valida alternativa all'uso di soluzioni acide, convertono i metalli pesanti e i loro composti insolubili in composti solubili in acqua.

La differenza principale che vi intercorre tra i vari agenti chelanti consiste nell'efficienza di lavaggio che è, naturalmente, direttamente correlata all'abilità della soluzione estraente nell'estrarre gli inquinanti dal suolo e dalla tipologia di inquinante.

Circa l'efficacia degli agenti chelanti nella rimozione dei metalli pesanti, numerosi studi (Peters, 1999) (B. Sun, 2001) (A. Poletini, 2009) riconoscono nell'EDTA uno dei migliori reagenti in questo ambito. Infatti l'EDTA forma con i metalli pesanti complessi particolarmente stabili in rapporto molare 1:1 in un intervallo di pH 5-8 (J. Qi, 2011).

Numerosi sono anche gli studi sulla rimozione del cobalto con EDTA che hanno consentito di individuare i meccanismi e le capacità di estrazione dello stesso (S. C. Brooks, 1996) (M.P. Faucon, 2007).

Si precisa che all'EDTA verrà dedicato uno specifico paragrafo essendo una degli estraenti utilizzati nei test di laboratorio.

Un altro agente chelante utilizzato è l'EDDS, i cui residui risultano maggiormente biodegradabili nei suoli e risulta comunque efficace per la rimozione dei metalli pesanti anche se con rese più basse e costi della soluzione estraente e quindi del processo più elevati (Renxiu Yang, 2012).

3.2.1.3 *Acidi organici*

Il principale tra questa categoria oltre all'acido acetico è l'acido citrico. Quest'ultimo ha le seguenti caratteristiche fondamentali sono: elevata capacità di estrazione dei metalli pesanti dovuta al carattere acido del composto nonché a proprietà complessanti dell'anione citrato (valori di pH 3 – 5); un minor impatto ambientale, in quanto l'acido citrico è facilmente degradabile sia in condizioni aerobiche che in condizioni anaerobiche; minori costi delle operazioni di bonifica poiché i metalli pesanti, in tal caso, sono rimossi dalla soluzione di acido citrico che è facilmente riciclabile (R. Bassi, 2000) (L. Di Palma, 2007).

3.2.1.4 *Altri agenti estraenti*

E' stato in più casi di studio dimostrato che alcuni agenti surfactanti o altrimenti detti tensioattivi posso estrarre in determinate condizioni operative e di contaminazione alcuni metalli pesanti similmente a quanto già in uso per i contaminanti organici (M. Shin, 2005);

3.2.1.5 Il Lavaggio con soluzioni organiche

Parallelamente all'uso di sostanze chelanti, negli ultimi anni si è aperto un ulteriore filone di ricerca, che prevede l'uso di soluzioni "bio", a più basso costo e biodegradabili, ricche di acidi già diffusi in natura.

I primi studi in tal senso nascevano dalla necessità di valutare i possibili effetti della presenza di vegetazione su siti contaminati da metalli pesanti. In particolare, si voleva valutare se la presenza della stessa potesse, e in che percentuale, aumentare la mobilità dei metalli nel suolo. Infatti, gli essudati radicali e di microrganismi arricchiscono il suolo di acidi organici, tra cui ad esempio: il piruvico, il citrico, il succinico, il fumarico, il malico, l'ossalacetico, i VFA (formico, acetico, propionico e butirrico), l'ossalico, il glicolico, il lattico, il tartarico, il cinnamico, il caffeico, il ferulico, il protocatecuico e gallico (Stevenson, 1967). Alcuni di questi acidi, e dei loro prodotti di degradazione, in studi condotti su suoli caratterizzati dalla presenza di foreste (J.G. McColl, 1996), possono avere azioni anche tipo chelanti per alcuni metalli quali Al, Mn, Fe delle quali cui sono state proposte anche alcune possibili cinetiche (McColl, 1986). Quindi, al fine di comprendere l'effetto unicamente della componente acida, Burckhard nel 1995 (S.R. Burckhard, 1995) avviò studi di laboratorio, in colonna e in batch su suolo sterile, per valutare, separatamente, a diverse concentrazioni molari, la capacità di rimozione dello Zinco di alcuni acidi organici: il citrico, il formico, il succinico e l'ossalico. Detto studio evidenziò che effettivamente anche solo il fattore acido valutato, poteva generare la lisciviazione dello Zinco contenuto nel suolo ed in particolare per l'azione dell'acido citrico.

Nei successivi anni, l'attenzione si iniziò a soffermare sulla concreta possibilità che alcuni degli acidi organici potessero, separatamente, essere utilizzati come soluzione estraente per pratiche di "soil washing". Tra le prime sostanze studiate appartenenti a questa nuova categoria di agenti estraenti vi è l'Acido Citrico, molto diffuso tra gli organismi vegetali, il cui uso è risultato efficace nella rimozione dei principali metalli pesanti contenuti in un suolo contaminato (Raman Bassi, 2000) alla stregua dell'uso del EDTA, con efficacia estrattiva comparabile (A. Poletini, 2009). Si è inoltre verificato che i residui di Acido Citrico nel terreno dopo le operazioni di lavaggio, diversamente dall'EDTA, risultano biodegradabili (P. Romkens, 2002), il che non rende necessario un'ulteriore step di "risciacquo" con acqua per la loro rimozione (come avviene, peraltro,

per l'EDDS) ponendo, però, problemi per il possibile successivo rilascio dei Metalli Pesanti nel suolo per effetto della degradazione dei residui.

Altri studi hanno invece proposto, per la rimozione di metalli pesanti nei suoli, l'uso di specie batteriche o fungine ovvero dei loro prodotti.

In uno studio condotto in colonna su suoli artificialmente contaminati (A. A. Juwarkar, 2007), è stata verificata, la possibilità che il biosurfattante Rhamnolipids, (sostanza dotata di proprietà tensioattive, prodotta dal batterio "Pseudomonas aeruginosa"³³) fosse adatto alla rimozione di Cadmio e Piombo dai suoli esaminati. Detto biosurfattante, così come descritto nel rapporto dell'U.S.EPA del 2004, è costituito dall'unione di due molecole di Rhamnolipids, a loro volte costituite da glicolipidi semplici con una coda di acidi grassi con uno o due anelli ramificati con al termine il gruppo carbossilico dell'acido grasso (vedi Figura 29). Dei Rhamnolipids, nel 2002 (P. Romkens, 2002), è stata valutata la biodegradabilità nel suolo, ovvero la capacità di poter rilasciare nello stesso metalli una volta degradati i residui della stessa molecola ancora presenti nel terreno, in rapporto a quella dell'acido citrico e dell'EDTA. E' risultato che i Rhamnolipids, risultano avere una biodegradabilità maggiore dell'EDTA ma minore dell'acido citrico.

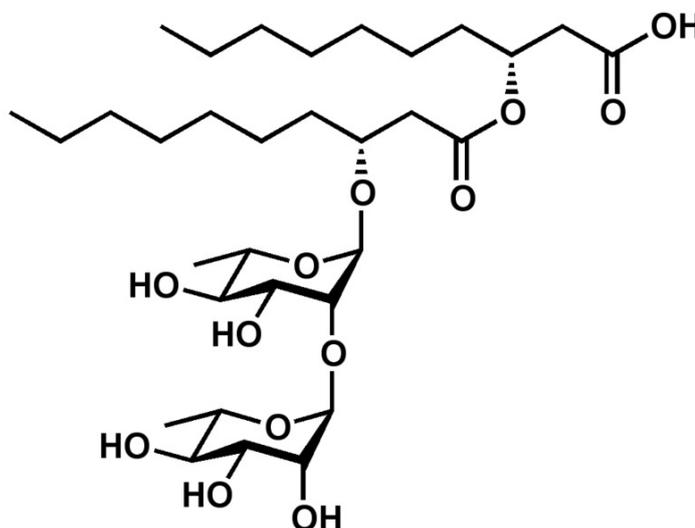


Figura 29: schema molecolare di Rhamnolipids

³³ La *Pseudomonas aeruginosa* è un comune batterio che può causare patologie sia negli animali che negli esseri umani. Si può trovare nel suolo, nell'acqua, nella flora cutanea, e la maggior parte degli ambienti sia antropici che naturali in quanto si sviluppa sia in condizioni aerobiche che anaerobiche, quindi, presente in molti ambienti sia naturali che antropici e si nutre di una vasta gamma di materiale organico.

Infine, restando sul tema, uno studio nel 2006, ha evidenziato che oltre alla *Pseudomonas aeruginosa* anche ceppi di *Escherichia coli* opportunamente ricombinati hanno portato alla produzione dei Rhamnolipids (Natividad Cabrera-Valladares, 2006).

In altri studi sperimentali, eseguiti in una colonna di suolo (Figura 30), è stata utilizzata come sostanza estraente, biodegradabile, un acido organico, ricco di acido citrico, derivante dalla fermentazione diretta di un mix di frutta ortaggi e cereali su un substrato di comuni specie fungine quali le *Aspergillus niger*³⁴, riscontrando significativi valori di estrazione del piombo (D. Ousmanova, 2007).

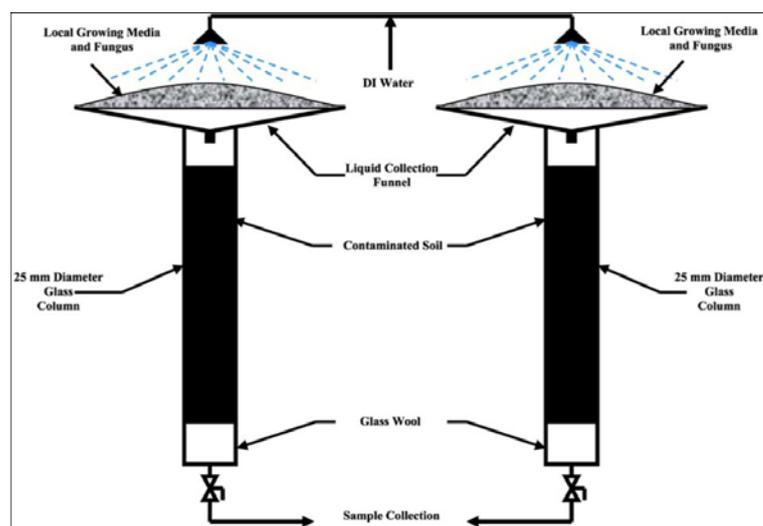


Figura 30: Schema dell'impianto sperimentale usato da suolo (D. Ousmanova, 2007)

Infine, è stato, di recente dimostrata l'efficacia, per la rimozione del Cadmio, attraverso il soil washing, di una soluzione organica generata a partire dalle vinacce di scarto di distilleria (C.C. Liu, 2013).

Si vuole inoltre segnalare che sono numerosi gli sforzi del mondo scientifico e quindi i relativi studi per individuare e mettere a punto soluzioni biologiche per il lavaggio di terreni interessati da altre tipologie di contaminazione. Solo a titolo esemplificativo, si citano i seguenti:

³⁴ L' *Aspergillus* è un genere che comprende circa 200 muffe, fortemente aerobiche e crescono di solito sulla superficie di un ricco di amido, come i cereali e le patate. Possono produrre infezioni negli animali e nell'uomo.

- ✓ rimozione di metalli pesanti (Zn, Cu, Pb) e idrocarburi utilizzando lavaggi multi step (5 lavaggi) con biosurfattante (un mix di rhamnolipid e sophorolipid), ottenendo risultati positivi per la rimozione di rame e zinco oltre che per gli idrocarburi (C.N. Mulligan, 1999);
- ✓ rimozione di contaminanti organici (idrocarburi policiclici aromatici IPA e tiofeni) utilizzando acidi umici, ottenendo positivi risultati in tal senso (P.Conte, 2005);
- ✓ rimozione di pentaclorofenolo (PCP) utilizzando soluzioni a diverse concentrazioni di acido lattico, ottenendo positivi risultati in tal senso (B. Subramanian, 2010);
- ✓ rimozione di IPA da sedimenti contaminati attraverso la messa a punto di un reattore biologico a funzionamento aerobico, il sediment slurry sequencing batch reactors (SBR) opportunamente alimentato e gestito, ottenendo positivi risultati in tal senso (A. Giordano, 2005).

4 LE SOLUZIONI ESTRAENTI SPERIMENTATE

Di seguito si illustrano le principali caratteristiche delle due soluzioni estraenti utilizzate durante le attività sperimentali. La prima con l'EDTA, l'agente chelante dall'uso più consolidato e dalle efficienze, allo stato, più elevate; la seconda con una soluzione biologica ricca di VFA, per la prima volta testata per quest'uso, costituita prodotto di scarto, della digestione anaerobica di sostanza organica finalizzata alla produzione di idrogeno.

4.1 L'EDTA

L'Acido Etilendiammino-tetraacetico è un acido tetraprotico EDTA (Figura 31), è poco solubile, e viene utilizzato come sale bisodico. Il sale è indicato brevemente come $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PM = 372,25 g/mol) e le sue soluzioni acquose sono leggermente acide per idrolisi.

I due atomi di N presenti nella molecola, avendo un doppietto elettronico disponibile (i due puntini segnati in verde nella seguente figura), formano legami dativi di coordinazione, mentre i quattro gruppi carbossilici formano legami ionici; si hanno così sei punti di attacco e quindi EDTA è un legante esadentato.

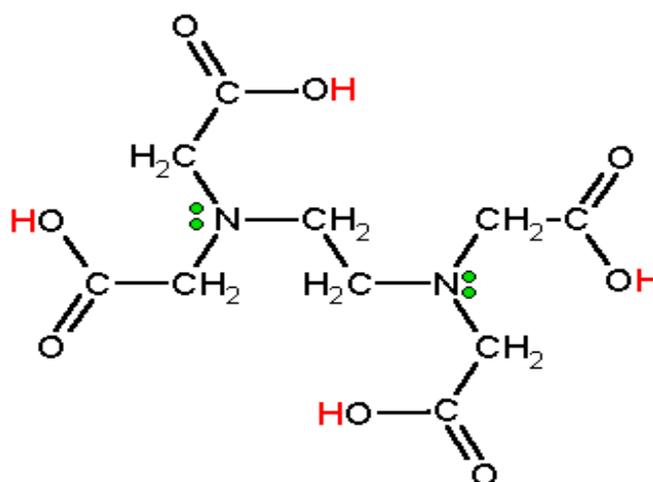
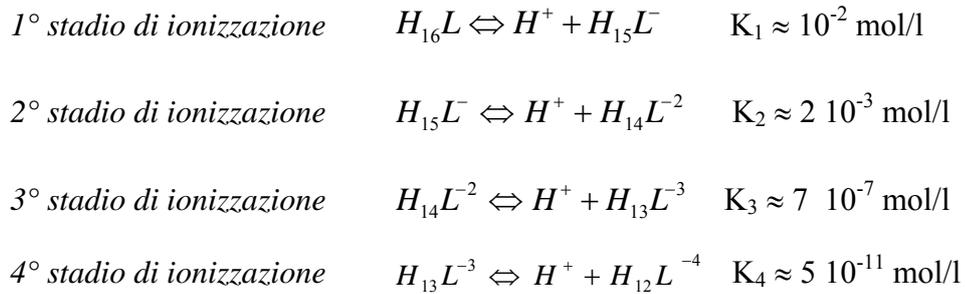


Figura 31: Formula strutturale dell'EDTA con indicazione dei 2 legami dativi (in verde) e dei 4 gruppi carbossilici (in rosso)

In quanto acido debole multiprotico, esso si ionizza in più stadi successivi nella soluzione di lavaggio, precisamente quattro, secondo le seguenti reazioni di equilibrio acido-base:

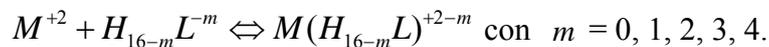


in cui L rappresenta la parte rimanente della molecola di EDTA ($C_{10}N_2O_8$).

Come indicano i valori delle costanti, l'EDTA è un acido abbastanza forte nelle prime due dissociazioni, mentre gli altri due idrogeni vengono ceduti rispettivamente a pH 6 e 10 circa.

L'EDTA è uno dei migliori agenti complessanti utilizzati per l'estrazione dei metalli pesanti da terreni contaminati, dal momento che forma complessi particolarmente stabili e solubili con molti cationi metallici, tra cui quelli dei metalli pesanti, mediante processi di desorbimento e dissoluzione, nel rapporto molare 1:1 e in un ampio intervallo di valori di pH.

L'estrazione dei contaminanti dalla matrice solida avviene mediante reazioni di complessazione tra ciascun acido/base coniugati dell'agente chelante e i cationi metallici, secondo reazioni del tipo:



In ogni istante, dunque, nella soluzione di lavaggio sussiste una certa concentrazione di metalli in forma cationica in equilibrio con la corrispondente concentrazione dei complessi EDTA-Me.

La massima concentrazione di metalli in forma cationica, cioè $[M^{+2}]_{\max}$, è quella corrispondente al limite di solubilità del metallo, ovvero alla condizione di saturazione, allorquando sussiste un equilibrio tra il metallo in fase acquosa e i corrispondenti precipitati in fase solida (idrossidi, carbonati e/o idrossi-carbonati).

Superata tale concentrazione, si può assistere a fenomeni di riassorbimento e riprecipitazione dei cationi metallici nella fase minerale solida (idrossidi, carbonati e/o idrossi-carbonati).

Il limite di saturazione dipende anche dal pH della soluzione, il quale influenza fortemente la solubilità dei precipitati metallici: generalmente, minore è il valore del pH e maggiore è il limite di saturazione.

Riassumendo, la massima quantità dei metalli che è possibile trasferire dalla matrice solida alla soluzione estraente dipende da $[M^{+2}]_{\max}$, per un certo valore di pH.

Nelle reazioni che avvengono durante il lavaggio del sedimento con agenti complessanti, valori più o meno alti di $[M^{+2}]$ dipendono dalla stabilità dei complessi che si formano tra il reagente e i metalli al variare del pH, il che dipende dalla natura chimica del reagente; infatti, quanto più stabili tali complessi, tanto maggiori le loro concentrazioni all'equilibrio, riducendo, quindi le concentrazioni dei cationi metallici liberi.

Come detto precedentemente, l'EDTA è un agente complessante molto stabile, per cui utilizzandolo nel trattamento di lavaggio dei sedimenti, sono minimizzati i fenomeni di riassorbimento o riprecipitazione in un ampio range di valori di pH.

Dai dati di letteratura (Peters, 1999) (C.N. Mulligan, 2001) risulta che le specie metalliche più prontamente disponibili all'estrazione con EDTA sono quelle presenti: in forma adsorbita alla superficie delle particelle solide costituenti il sedimento; in forma di precipitati metallici; legate alla sostanza organica.

Durante il trattamento, la sequenza con cui, in linea generale, avvengono le reazioni di complessazione è quella che prevede il rilascio dapprima delle specie chimiche più facilmente mobilizzabili, perché debolmente legate, quindi prontamente disponibili al trasferimento in soluzione poi, progressivamente, di quelle più fortemente legate.

In ordine temporale, dunque, si può ammettere che avvenga prima il rilascio di tutta la frazione adsorbita e legata ai carbonati, poi di quella riducibile (legata agli ossidi e idrossidi di Fe, Al e Mn) e infine di quella ossidabile (legata alla sostanza organica e ai solfuri). Così come elencate, infatti, tali specie metalliche sono caratterizzate da una forza di legame crescente, richiedendo pertanto una energia di attivazione crescente per rompere il legame, ovvero un tempo maggiore: si spiega così il processo di rilascio più lento delle frazioni più fortemente legate.

4.2 I VFA

I VFA, sono similmente all'EDTA, sono acidi organici, sono a catena corta, fino a 6 atomi di carbonio, prodotti dalle fermentazioni anaerobiche della sostanza organica. I principali VFA, in senso stretto, sono i seguenti acidi: acetico, propionico, butirrico, valerico. Tra questi, in senso lato, per semplicità esplicativa, inseriamo anche il più pesante acido lattico, anche esso acido carbossilico a catena corta. Gli stessi possono essere un sottoprodotto della digestione anaerobica dei rifiuti organici volta alla produzione di idrogeno “*dark fermentation*” (E. Lucena, 2012).

La digestione anaerobica al buio infatti risulta essere uno dei nuovi metodi per la produzione di idrogeno, a cura principalmente dell'attività metabolica dell'*Escherichia coli* e del *Pyrococcus furiosus* che, in assenza di luce, ed temperature di circa 30 C°, trasformano zuccheri, amidi e altri carboidrati e substrati organici facilmente fermentabili in H₂, unitamente ai VFA e altri sottoprodotti.

Nel lavoro di ricerca, sulla scorta anche di quanto riportato nel paragrafo “*Il Lavaggio con soluzioni organiche*”, si è testato l'uso di una soluzione organica ricca di VFA per la decontaminazione dei terreni da metalli pesanti.

Numerose sono le considerazioni che hanno portato ad effettuare i test di rimozione, utilizzando i VFA:

- ✓ sono acidi con conseguente possibilità di avere capacità corrosive sui metalli;
- ✓ sono acidi carbossilici similmente all'EDTA, anche se con un unico gruppo funzionale;
- ✓ possono reagire con metalli e i sali risultanti possono avere un carattere ionico o covalente ed essere solubili in soluzione;
- ✓ sono acidi deboli (similmente all'EDTA), quindi, nei confronti della matrice del terreno, poco aggressivi;
- ✓ risultano presenti in elevate concentrazioni nella soluzione biologica di risulta della *dark fermentation*;
- ✓ sono per loro natura biodegradabili e quindi gli eventuali residui nel terreno sul lungo periodo, non arrecano danno allo stesso;
- ✓ sono potenziali soluzioni di lavaggio a basso costo, essendo il sottoprodotto della fermentazione di sostanza organica (anche rifiuti organici) volta alla produzione di idrogeno, uno dei più probabili scenari futuri di produzione dello stesso.

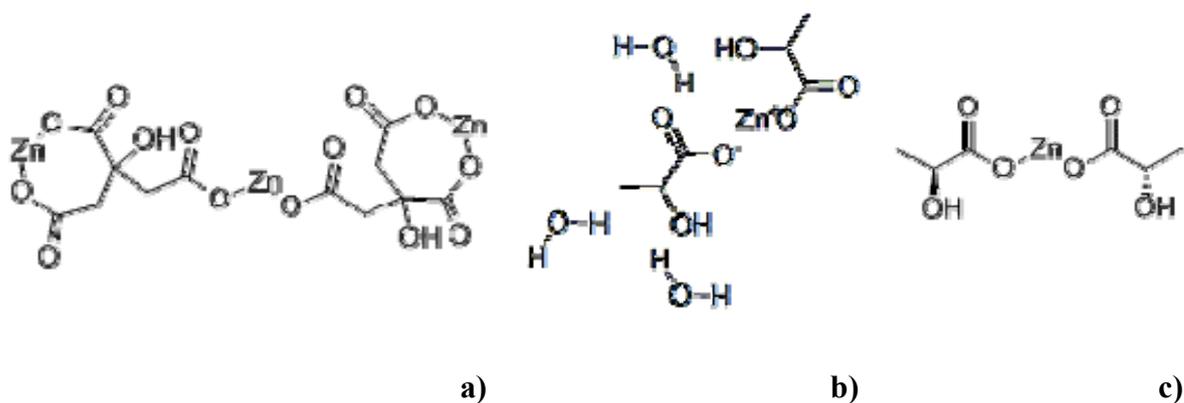


Figura 33: Schemi molecolari del lattato di Zinco

✓ Lattato di rame $C_6H_{10}CuO_6$ (Figura 34);

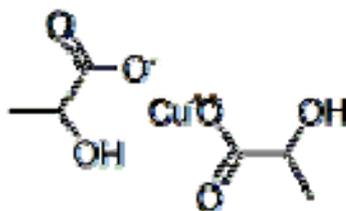


Figura 34: Schema molecolare del lattato di Rame

✓ Lattato di Piombo $C_6H_{10}O_6Pb$ (Figura 35);

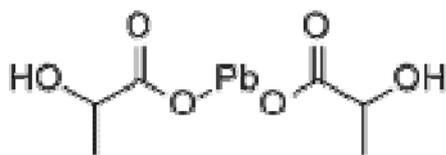


Figura 35: Schema molecolare del lattato di Piombo

✓ Lattato di Cobalto $C_6H_{10}CoO_6$ (Figura 36);

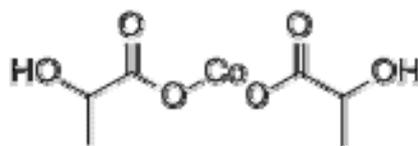


Figura 36: Schema molecolare del lattato di Cobalto

4.2.2 L'Acido Acetico

L'acido acetico (noto anche come acido etanoico) è un composto chimico organico la cui formula chimica è CH_3COOH (Figura 37), meglio conosciuto per conferire all'aceto il suo caratteristico sapore acre e il suo odore pungente. L'acido acetico è corrosivo, anche se chimicamente, per via della sua limitata capacità di dissociarsi in soluzioni acquose, è definito un acido debole.

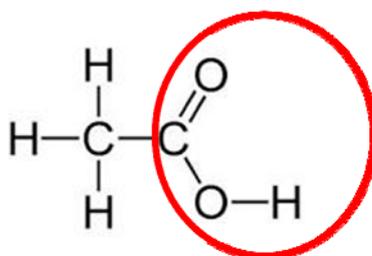


Figura 37: Schema molecolare dell'acido acetico con indicazione del gruppo carbossile

Tutte queste forme possono formare sali con numerosi metalli, tra cui oltre che con il ferro, si ricorda:

- ✓ L'acetato di zinco $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn}$ (Figura 38);

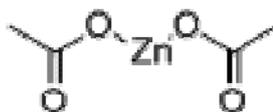
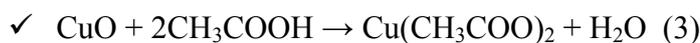


Figura 38: Schema molecolare dell'acetato di zinco

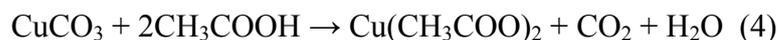
- ✓ L'Acetato Rameico $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4$, (Figura 39), che si ottiene secondo le seguenti reazioni (4) e (5):

- dall'ossido di rame



(ac. acetico) (acetato rameico)

- dal carbonato di rame



(ac. acetico) (acetato rameico)

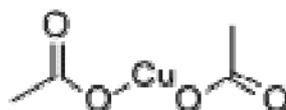


Figura 39: Schema molecolare dell'acetato rameico

- ✓ L'acetato di piombo $C_4H_6O_4Pb$ (Figura 40);

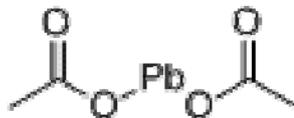


Figura 40: Schema molecolare dell'acetato di Piombo

- ✓ L'acetato di cobalto $C_4H_6CoO_4$ (Figura 41).

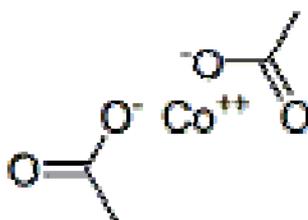


Figura 41: Schema molecolare dell'acetato di Cobalto

4.2.3 L'acido Propionico

L'acido propionico, acido carbossilico monovalente saturo, di formula CH_3CH_2COOH e di cui in Figura 42, è ampiamente diffuso in natura, è un liquido corrosivo, incolore e dall'odore pungente, è generalmente prodotto dal metabolismo dei batteri del genere *Propionibacterium*, che vivono nelle ghiandole sudoripare umane e nello stomaco dei ruminanti; è infatti l'acido propionico che conferisce il caratteristico odore al sudore e ad alcuni formaggi.

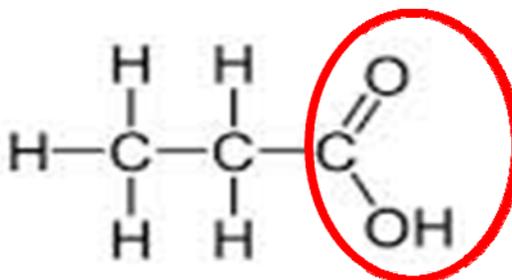


Figura 42: Schema molecolare dell'acido propionico con indicazione del gruppo carbossile

L'acido propionico e alcuni suoi sali (propionati) hanno proprietà fungicide e sono utilizzati come conservanti alimentari. Tra i sali che può formare con i metalli, si ricordano oltre che il propionato di calcio, anche i seguenti:

- ✓ Propinato di Zinco $C_6H_{10}O_4Zn$ (Figura 43);

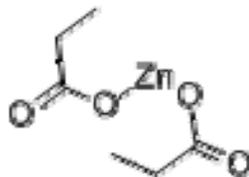


Figura 43: Schema molecolare del propinato di Zinco

- ✓ Propinato di Rame $C_6H_{10}CuO_4$, (Figura 44);

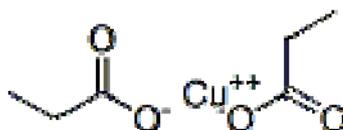


Figura 44: Schema molecolare del propinato di Rame

- ✓ Propinato di Piombo $C_{12}H_{20}O_8Pb$ (Figura 45)

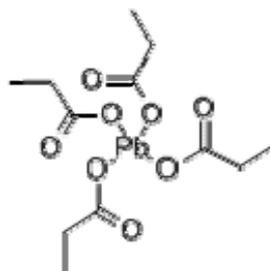


Figura 45: Schema molecolare del propinato di Piombo

- ✓ Propinato di Cobalto $C_6H_{10}CoO_4$ (Figura 46).

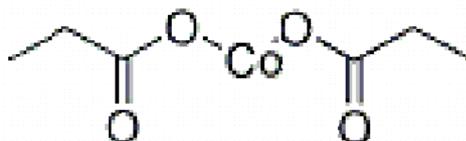


Figura 46: Schema molecolare del propinato di Cobalto

4.2.4 L'Acido Butirrico

L'acido butirrico, anche denominato acido *n*-butanoico, è un acido carbossilico di formula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ (Figura 47), che si trova soprattutto nel burro rancido, nei formaggi stagionati e nel rigurgito dei mammiferi.

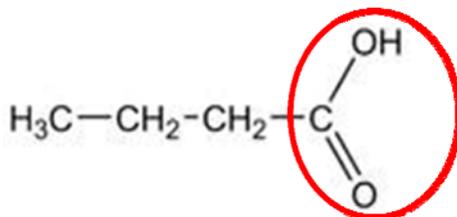


Figura 47: Schema molecolare dell'acido butirrico con indicazione del gruppo carbossile

L'acido butirrico è caratterizzato dall'odore nauseabondo e dal sapore acre, con un retrogusto dolciastro (simile all'etere dietilico). L'acido butirrico è riconosciuto dai mammiferi dalle buone capacità olfattive (come i cani) in 10 ppb, e gli umani ne riconoscono concentrazioni in 10 ppm. Tra i sali che può formare con i metalli, si ricordano oltre che il propinato di calcio, anche i seguenti:

- ✓ Butirrato di Zinco $\text{C}_20\text{H}_{38}\text{O}_6\text{Zn}$ (Figura 48);

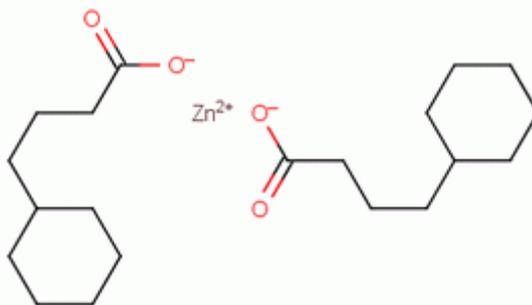


Figura 48: Schema molecolare del Butirrato di Zinco

- ✓ Butirrato di Rame $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{CuO}_4$ (Figura 49);

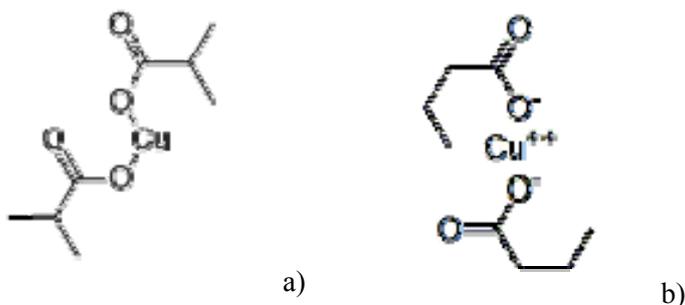


Figura 49: Schemi molecolari del Butirrato di Rame

- ✓ Butirrato di Piombo $C_8H_{14}O_4Pb$ (Figura 49);

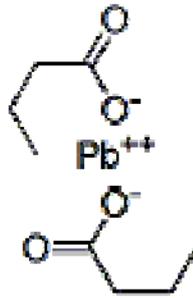


Figura 50: Schema molecolare del Butirrato di Piombo

- ✓ Butirrato di Cobalto $C_8H_{14}CoO_4$, (Figura 51).

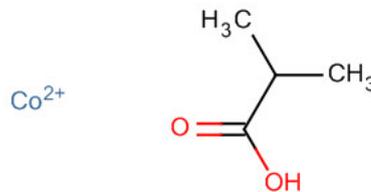


Figura 51: Schema molecolare del Butirrato di Cobalto

5 IL CAMPIONAMENTO DEI SUOLI

Nel presente capitolo si illustreranno prima le principali caratteristiche del sito ove sono stati prelevati i campioni di suolo, inquadrandone le criticità e le peculiarità. Successivamente si illustreranno le operazioni di campionamento dei suoli.

5.1 IL SITO OGGETTO DI PRELIEVO DI CAMPIONI DI SUOLO

Il sito scelto per il prelievo dei campioni è la discarica ex-Resit ubicato in Giugliano in Campania (NA) in Località Scafarea. Detto sito è stato individuato sulla scorta delle informazioni desumibili dal vigente piano di bonifica dei Siti contaminati PRB(Regione_Campania, 2013) già pubblicato in una prima forma nel 2011 (Regione_Campania, 2011) nonché dal precedente PRB del 2005 (Regione_Campania, 2005). Lo stesso, ricadente nell'ex-SIN denominato “*Litorale Domitio Flegreo ed Agro Aversano*”, è inserito in un'area di più grandi dimensioni appunto definita come “*Area Vasta Masseria del Pozzo – Schiavi, nel Comune di Giugliano in Campania*” (vedi Figura 52), comprendente anche i seguenti ulteriori siti:

- ✓ discarica Masseria del Pozzo-Schiavi;
- ✓ discarica privata “Novambiente S.r.l.”;
- ✓ discarica FIBE S.p.A;
- ✓ sito di stoccaggio FIBE S.p.A. località Ponte Riccio;
- ✓ sito di stoccaggio FIBE S.p.A. cava Giuliani.

La discarica denominata RESIT, attiva già prima degli anni '80 e fino al 2004, con una superficie occupata di circa 59.000 metri quadrati ed una volumetria dei rifiuti sversati pari a circa 1.000.000 di metri cubi, costituisce un esempio di gestione illegale dei rifiuti in Campania, dove negli anni, sono stati smaltiti illecitamente tipologie di rifiuti per la quale non era autorizzata e in cui non sono stati posti gli idonei accorgimenti tecnici di impermeabilizzazione e capping che potessero evitare la contaminazione dei suoli limitrofi e della sottostante falda.

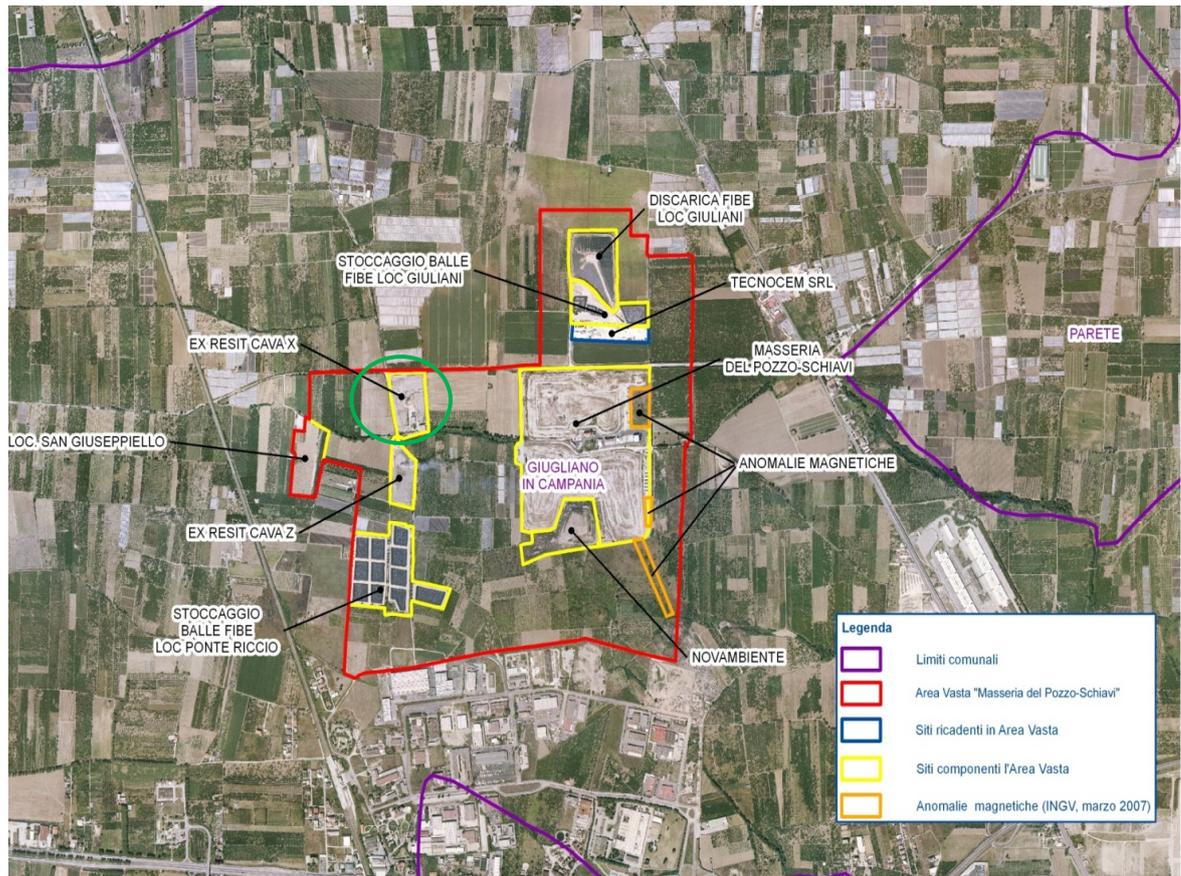


Figura 52: Area Vasta Masseria del Pozzo – Schiavi, nel Comune di Giugliano in Campania Con indicazione del Sito ex-Resit- Cava X (nel cerchio verde)– Fonte PRB 2013 – Paragrafo 6.13- Scheda 1.

La complessa storia della gestione di detto sito, ricca di dovizie di particolari, è desumibile da quanto riportato nella cronaca giudiziaria, con particolar riferimento alla Consulenza Tecnica definita “*Rapporto Balestri*”(Balestrieri, 2010), nonché dalla “*Relazione Commissione Parlamentare*” del 5 Febbraio 2013(Repubblica Italiana CPI, 2013). Solo a titolo esemplificativo nella successiva Figura 53, si riporta una ricostruzione dei rifiuti interrati nel sito in esame.

Infine, nel già citato documento della Commissione Parlamentare si precisa che “*la quantificazione del danno ambientale è stata effettuata solo parzialmente dall’Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA) e risulta pari a euro 111.161.000,00 (euro 3.960.000,00 danno alla falda euro 13.300.000,00 danno al suolo euro 93.901.080,00 per la minaccia di danno dovuta alle fonti di inquinamento presenti nel sito in questione)*”.

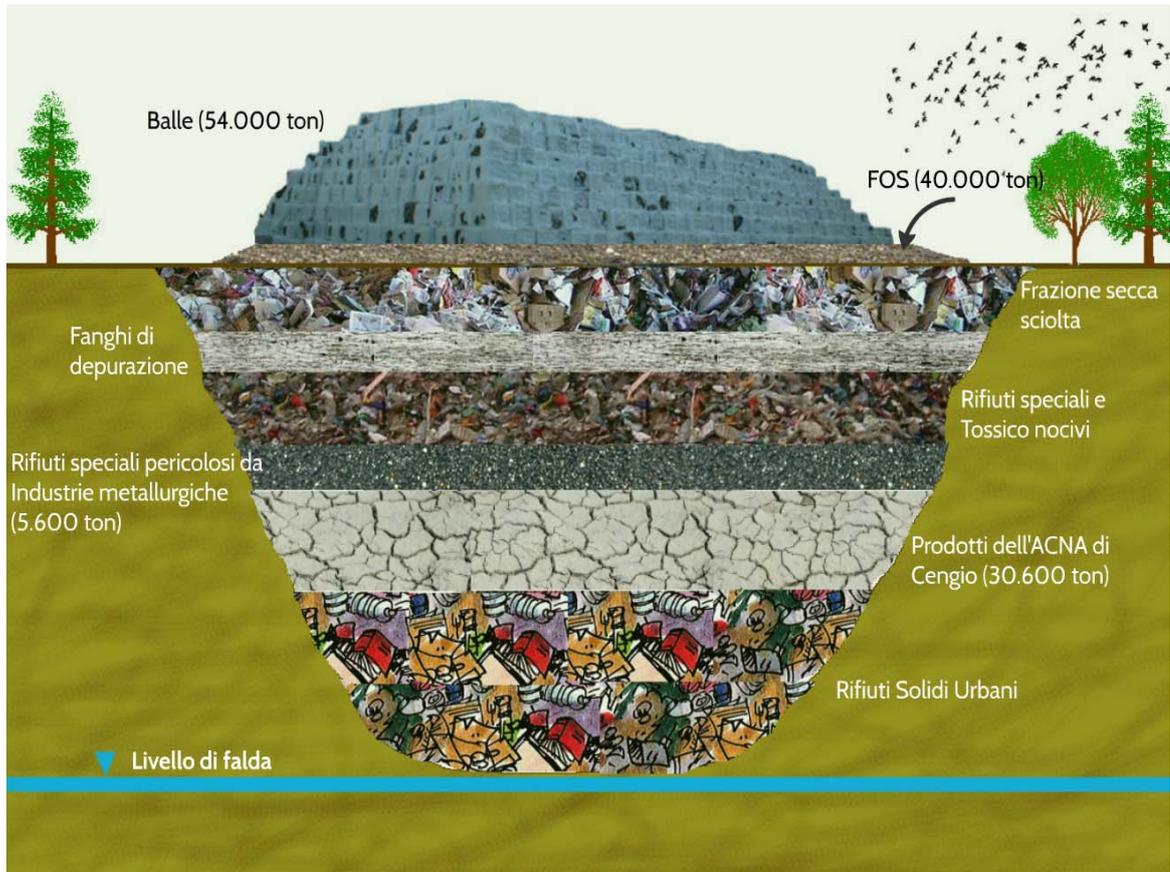


Figura 53: Stratigrafia dei rifiuti smaltiti nella discarica Resit – ex cava X - Giugliano in Campania (NA) – Fonte ARPAC “Relazione Conclusiva Progetto CCM 2010:”Salute e rifiuti: ricerca, sanità pubblica, comunicazione”

Va precisato che detto sito, ancora sotto sequestro giudiziale, è stato affidato al Commissario di Governo, OPCM n. 3849 del 2010, con la “mission”, tra l’altro, di curarne la caratterizzazione la successiva bonifica. Le attività di caratterizzazione, allo stato si sono concluse e per le attività di bonifica si sono attivate le procedure di gara.

Dall’analisi della documentazione disponibile, si rileva la presenza di metalli pesanti, nei primi strati di suolo prospiciente l’invaso di discarica, in talune aree la contaminazione da metalli pesanti. Su dette aree si è quindi proceduto a campionare i suoli di cui al successivo paragrafo.

5.2 LE OPERAZIONI CAMPIONAMENTO DEI SUOLI

Ottenute le relative autorizzazioni, si è proceduto ad effettuare il campionamento, a mano, per una profondità di 0-1m dei suoli prospicienti l'invaso di discarica ex Resit.

I quattro campioni denominati R1, R2, R3 e R4, sono stati quindi riposti in opportuni contenitori, etichettati e trasportati presso la sede del Laboratorio di Analisi e Ricerche Ambientali (LARA), dell'Università di Napoli "FedericoII", per la conservazione e per l'esecuzione delle successive indagini.



Figura 54: Aerofotogrammetria del sito ex Resit-Cava X, con indicazione dei punti ove è stato effettuato il campionamento dei suoli utilizzati durante l'attività di ricerca

5.2.1 La definizione degli obiettivi di qualità per i suoli campionati

E' definita come soglia minima di qualità dei suoli in esame la concentrazione la soglia CSC del 152/06, in quanto allo non è nota la futura destinazione del sito di discarica da cui sono stati prelevati i limitrofi suoli. Si è quindi ipotizzando un uso futuro di tipo residenziale e/o verde pubblico al pari degli obiettivi di qualità posti dall'U.S. EPA per i siti Superfound.

Inoltre in merito ai valori di Berillio e Stagno si farà riferimento ai valori di fondo naturale di cui al paragrafo 1.3.6 "I valori di fondo di un suolo" per litologia definita PIR. Infatti così come si evince dallo stralcio planimetrico, in Figura 55, della Carta Geologica d'Italia scala 1:100.000 (CGI), fogli 183-184, il sito Resit è prossimo circa 5 km dal sito valutato nello studio ISPRA-ARPAC del 2010, ricadendo nella medesima tavola dell'CGI 1:100.000, e su suolo con facies **af** inclusa nella litologia definita PIR.

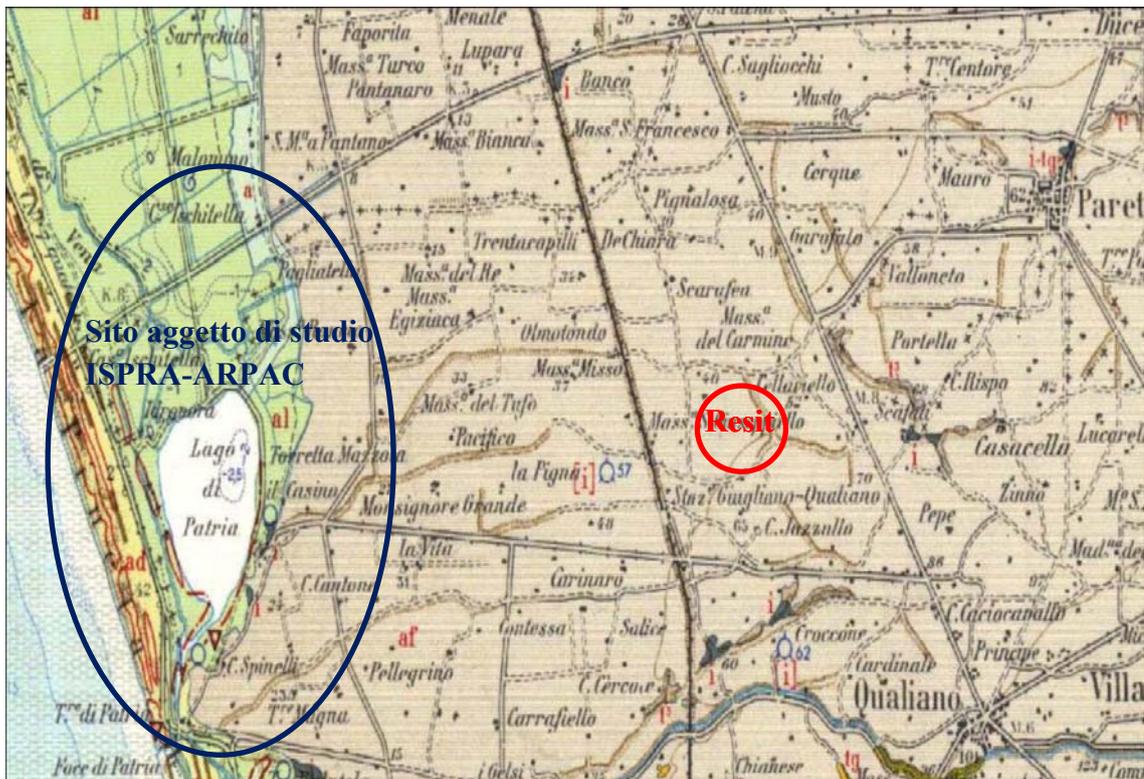


Figura 55: Stralcio Planimetrico tavola Carta Geologica d'Italia scala 1:100.000³⁵ fogli 183-184 con indicazione delle facies litologiche, del sito "Laghetti di Castel Vortuno" oggetto di Studio ISPRA-ARPAC e del sito Resit da cui sono stati prelevati i campioni di suolo per le prove di rimozione degli MP in laboratorio

³⁵ Disponibile sul sito istituzione ISPRA, alla pagina: http://193.206.192.231/carta_geologica_italia/default.htm

6 LE ATTIVITÀ SPERIMENTALI

Le attività sperimentali, tutte eseguite presso LARA, sono state suddivise in tre diverse fasi:

- ✓ Caratterizzazione del Suolo;
- ✓ Prove di Washing con EDTA;
- ✓ Prove di Washing con i VFA.

Nei successivi si descriveranno le singole fasi, e si evidenzieranno le relative risultanze analitiche.

6.1 LA CARATTERIZZAZIONE DEI CAMPIONI DI SUOLO

6.1.1 Determinazione del contenuto di umidità

Il Primo parametro determinato è stato il contenuto di umidità presente nei campioni di suolo campionati. A tal fine si è provveduto prelevare un'aliquota di circa 5 g da ogni campione di suolo, ad etichettarla, a pesarla con una bilancia di precisione (Figura 56) e successivamente porla in forno (cfr. Figura 57), ad una temperatura di 105°C per circa quattro ore, per l'essiccazione.



Figura 56: Bilancia ad alta precisione per la determinazione del peso dei campioni di suolo



Figura 57 Forno utilizzato per la disidratazione dei campioni di suolo

All'uscita dal forno, sono stati posti in un essiccatore per circa 30 minuti, in modo da evitare che raffreddandosi potessero assorbire l'umidità atmosferica. Successivamente sono stati nuovamente pesati e per differenza tra le due pesate, prima e dopo l'essiccamento, è stata determinata l'umidità presente nei diversi campioni.

6.1.2 Determinazione dei metalli pesanti e degli IPA

Si è poi proceduto ad effettuare la caratterizzazione analitica dei campioni di suolo prelevati. In particolare la contrazione e la tipologia dei metalli pesanti presenti nei campioni è stata determinata con l'uso spettrofotometro ad assorbimento atomico (Figura 59) dalla soluzione ottenuta attraverso la preventiva mineralizzazione dei campioni con l'uso di un forno a microonde (Figura 58) e Acido Nitrico (U.S.EPA_3051A, 2007). Similmente ma secondo la procedura (U.S.EPA_3546, 2007) e con l'uso del GC-MS (Figura 60) sono stati ricercati gli IPA. Tutte le misure sono state eseguite in triplo.



Figura 58: Il mineralizzatore a microonde



Figura 59: L'assorbimento atomico



Figura 60: GC-MS utilizzato per la determinazione degli IPA estratti dopo la mineralizzazione con forno a microonde

6.1.3 Speciazione dei metalli pesanti contenuti nei campioni di suolo

Per valutare non solo la concentrazione totale dei metalli nel suolo, ma anche la loro mobilità e disponibilità, funzionale alle successive prove di “washing” e utile per comprenderne la loro reale pericolosità per le diverse componenti dell’ecosistema, acqua, si è provveduto ad effettuare un’estrazione sequenziale dei metalli pesanti presenti nei campioni di suolo. Le estrazioni chimiche sequenziali rappresentano infatti, il metodo analitico indiretto più comunemente impiegato nelle indagini finalizzate a definire la speciazione dei MP nel suolo. Esse si basano sull’impiego in successione di reagenti diversi, ciascuno dei quali, a contatto con il campione di suolo, porta in soluzione una frazione dei MP, ed è poi allontanato per essere sostituito dall’estraente successivo, con maggior forza estraente o a diversa azione chimica. In particolare, il metodo utilizzato (M. Pueyo, 2008), rappresenta una variante del metodo della Bureau Comunitarie de Reference BCR (U.E._BCR, 1997) più sensibile per il rilievo anche dei metalli in tracce, articolato in tre stadi più uno, che consente di distinguere i legami che i Metalli Pesanti formano con la matrice del suolo nelle seguenti 4 componenti:

- ✓ Scambiabile e Acido Labile;
- ✓ Riducibile;
- ✓ Ossidabile;
- ✓ Residua.

La procedura di estrazione sequenziale è la seguente:

- ✓ **STADIO 1** - “*Determinazione della Frazione Scambiabile e Solubile in Acido Debole*”: un grammo di terreno è stato riposto in un vessel, ermeticamente chiudibile, con 40 ml di una soluzione 0,11 mol/L di Acido Acetico CH_3COOH . E’ stato quindi tenuto in continua agitazione a 30 rpm, a 22 C° per 16 ore. Successivamente, l’estratto è stato separato dal suolo utilizzando la centrifuga per 20 minuti alla velocità 3000 giri/min, e conservato in contenitori sterili in polietilene alla temperatura di 4 C°, fino alla sua successiva analisi con l’Assorbimento Atomico. Il Suolo residuo è stato quindi lavato per 15 minuti con 20 ml di acqua Milli-Q, successivamente rimossa, similmente a quanto sopra riportato, attraverso l’uso della centrifuga.
- ✓ **STADIO 2** –“*Determinazione della frazione riducibile*”: il terreno lavato residuo del precedente stadio è stato riposto in un vessel, ermeticamente chiudibile, con 40 ml di una soluzione costituita da 0,5 mol/L di Cloruro di

Idrossilammonio NH_2OHHCl con il 2,5 % in volume 2 mol/L di Acido Nitrico HNO_3 . Il tutto è stato quindi tenuto in continua agitazione a 30 rpm, a 22 C° per 16 ore e l'estratto è stato recuperato e conservato per le successive analisi con l'Assorbimento Atomico e il suolo lavato, similmente a quanto descritto nel 1 Stadio con un risciacquo con acqua Milli-Q e successiva separazione della frazione liquida e solida con l'ausilio della centrifuga .

- ✓ **STADIO 3** – “*Determinazione della Frazione Ossidabile*”: al suolo residuo del precedente stadio sono stati aggiunti 10 ml 8,8 mol/L di Perossido di Idrogeno H_2O_2 , digerito per una prima ora a 22 C° e per una successiva ora a 85 C°, con una riduzione del volume di circa 3 ml. Successivamente è stata aggiunta una seconda aliquota di 10 ml 8,8 mol/L di Perossido di Idrogeno H_2O_2 digerito per un'altra ora a 85 C°, con una riduzione del volume di circa 1 ml. Infine, sono stati aggiunti 50 ml di una soluzione 1 mol/L di Acetato di Ammonio $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ portata a PH 2. Il tutto è stato tenuto in continua agitazione a 30 rpm, a 22 C° per 16 ore e l'estratto è stato recuperato e conservato per la successiva analisi con l'Assorbimento Atomico e il suolo lavato, similmente a quanto descritto nei precedenti stadi.
- ✓ **Stadio 4** – “*Determinazione della frazione Residua*”: il suolo residuo dal terzo stadio è stato digerito similmente a quanto già illustrato nel paragrafo “*Determinazione dei metalli pesanti e degli IPA*” utilizzando il metodo EPA 3051A (U.S.EPA_3051A, 2007).

6.2 PROVE DI WASHING CON EDTA

Sono stati condotti test di washing in modalità batch, utilizzando come agente estraente l'EDTA, molecola chelante, ed impiegando reattori in scala laboratorio del volume di 0,3 l. La miscelazione è stata assicurata da un'apparecchiatura di Jar Test (Figura 61), dotata di sei postazioni, impostando la velocità di miscelazione al valore costante di 150 rpm.



Figura 61: Jar Test utilizzato per le prove di washing

La soluzione estraente è stata preparata aggiungendo EDTA in polvere ad acqua Milli-Q, fino a raggiungere la concentrazione desiderata. Tale soluzione è stata successivamente miscelata con 30 g (peso secco) di suolo contaminato, al fine di garantire nei reattori una concentrazione di solidi del 10 %.

L'effetto del pH e della concentrazione di EDTA sull'estrazione dei metalli è stata investigata preliminarmente, misurando lo stesso al variare del tempo di contatto della soluzione estraente con il suolo contaminato. Le concentrazioni di EDTA sono state variate da 0.005 a 0.01 Mol/l.

I test di estrazione hanno avuto una durata di 48 h, prelevando 30 ml di campione a 1 h, 3 h, 6 h, 18 h, 24 h e 48 h e provvedendo a misurare il pH all'interno dei reattori con una sonda (WTW, Inolab 2).

Le due frazioni contenute nei campioni sono state separate per filtrazione con filtri Millipore da 0,45 μm , e dopo la prova la soluzione di lavaggio è stata analizzata con

l'ausilio di uno spettrofotometro ad assorbimento atomico, determinando le concentrazioni dei metalli estratti dalle matrici solide e quindi la percentuale di rimozione raggiunta.

In sintesi, per ogni singola prova, fissati i parametri di processo, la sequenza delle operazioni effettuate è stata la seguente:

- ✓ preparazione della soluzione di EDTA ad una certa concentrazione;
- ✓ pesatura di un'opportuna quantità di suolo umido in modo da ottenere la prefissata concentrazione di secco, nella soluzione;
- ✓ misura del pH della soluzione di lavaggio;
- ✓ aggiunta della soluzione di lavaggio al suolo e agitazione della sospensione per tutta la durata della prova mediante Jar Test;
- ✓ copertura, con strati di parafilm opportunamente tesi, della parte superiore del beaker a contatto con l'aria;
- ✓ prelievi ad intervalli prefissati (più ravvicinati all'inizio della prova -1,3,6 ore e via via più radi - 24 ore - per tempi maggiori) di circa 10 ml di slurry.
- ✓ filtrazione a 0,45 μm , mediante l'utilizzo di filtri Millipore HA476;
- ✓ misura del pH della sospensione mediante pHmetro costituito da una sonda ad immersione Inolab 2 Level WTW;
- ✓ conservazione dei campioni in frigorifero alla temperatura di 4°C per mantenerne inalterate le caratteristiche;
- ✓ analisi dei campioni mediante spettrofotometro ad assorbimento atomico e valutazione della quantità estratta di ogni metallo, espressa in mg/kgsecco, in corrispondenza di un certo tempo di contatto sedimento/soluzione.

All'occorrenza, e comunque sempre per il campione di suolo residuo dopo 48 ore di lavaggio, come controprova a validazione delle misure effettuate sulla soluzione estraente, sono state eseguite anche misure delle concentrazioni degli MP residui presenti direttamente nel terreno (similmente a quanto nel paragrafo "*Determinazione dei metalli pesanti contenuti nei campioni di suolo*" utilizzando il metodo EPA 3051A (U.S.EPA_3051A, 2007)), previo lavaggio dello stesso per 15 minuti con 20 ml di acqua Milli-Q, successivamente rimossa attraverso l'uso della centrifuga,

Sono stati quindi elaborati ed archiviati i parametri caratterizzanti le esperienze eseguite e sono state tracciate curve di estrazione in funzione della concentrazione di EDTA in soluzione e del tempo dall'inizio del lavaggio.

6.3 PROVE DI WASHING CON I VFA

Nella terza ed ultima fase del lavoro di ricerca, sono state svolte attività atte a verificare se un'opportuna soluzione biologica "ricca" di VFA, potesse essere utilizzata come agente estraente di metalli pesanti.

Si è quindi in prima istanza proceduto ad ottimizzarne la produzione e successivamente ad effettuare le prove di washing, così come meglio descritto nei successivi paragrafi.

6.3.1 La produzione del VFA

Per la produzione dei VFA è stato utilizzato un inoculo proveniente dall'impianto di compostaggio di Salerno, che è stato preventivamente caratterizzato sia da un punto di vista di presenza del contenuto di metalli pesanti (U.S.EPA_3051A, 2007), sia attraverso il Cromatografo Liquido ad Alta Prestazione l'HPCL (High Performance Liquid Chromatography) (Figura 62), in relazione al contenuto di acidi grassi volatili in esso presenti, riscontrando la totale assenza di metalli pesanti ed il quasi trascurabile contenuto di VFA.

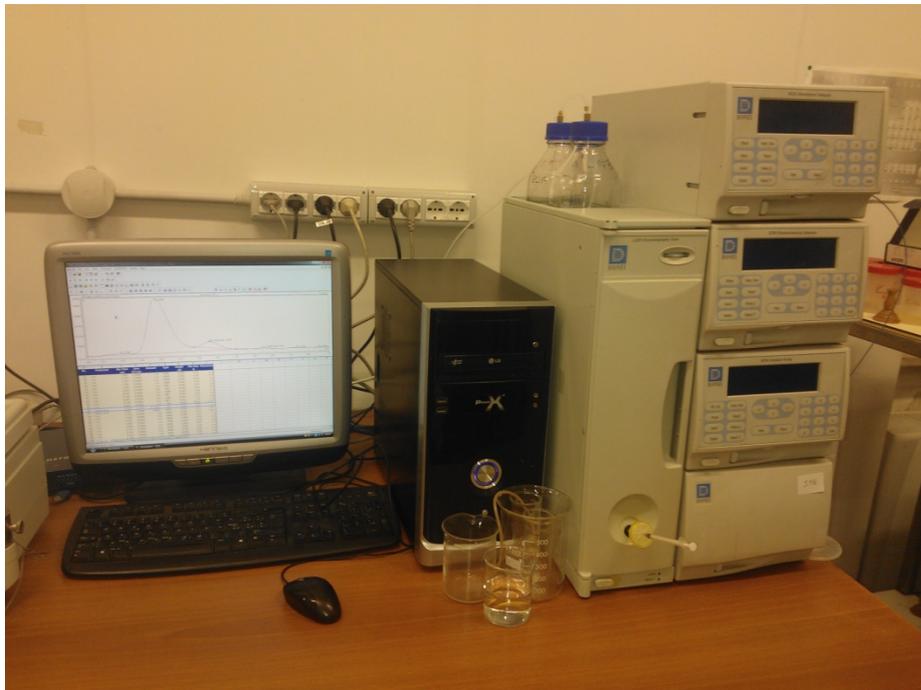
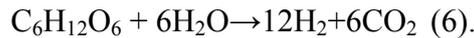
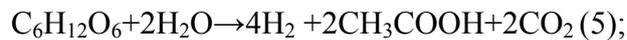


Figura 62: L'HPCL utilizzato per caratterizzare i VFA

Successivamente, in un reattore in assenza di luce, a temperatura controllata, favorendo lo sviluppo di batteri eterotrofi, sono state avviate prove di digestione anaerobica dello stesso tramite fermentazione in assenza di luce. Detti batteri, che effettuano fermentazione in assenza di luce, trasformano zuccheri, amidi e altri carboidrati e substrati organici facilmente fermentabili in H₂ e CO₂, unitamente ad acidi organici, alcoli e altri sottoprodotti secondo le seguenti reazioni:



Detto processo, già in studio per massimizzare la produzione di idrogeno, è stato nel caso in questione ottimizzato, attraverso numerose sperimentazioni effettuate al variare delle condizioni al contorno (quantitativo di inoculo, quantitativo di acqua Milli-Q, quantitativo di glucosio in soluzione, temperatura e durata della preventiva pastorizzazione dell'inoculo, tempo di digestione e temperatura di esercizio del reattore), con la finalità di massificare la produzione di VFA presenti al termine del processo di digestione nella soluzione biologica residuale attraverso la lettura degli stessi con l'uso dell'HPLC.

Le condizioni ottimali di produzione della soluzione organica che massimizzasse la concentrazione di VFA, sulla scorta delle indicazioni di alcuni lavori sul tema presenti in bibliografia (E. Lucena, 2012) (C.Y. Lin, 2003) (D. Bolzonella, 2005), dopo diversi cicli di sperimentazione, con riferimento alla Figura 63, è risultata essere la seguente:

- ✓ 750 ml di inoculo preventivamente pastorizzato in forno a 105 C° per 3 ore (in tal modo si è ridotta la quantità di batteri metanogeni competitori dei batteri produttori di idrogeno);
- ✓ 90 gr di glucosio C₆H₁₂O₆;
- ✓ acqua Milli-Q per portare al volume pari a 1,5 l;
- ✓ agitazione energica della soluzione al fine di garantire che tutto il glucosio si sia disciolto in soluzione,
- ✓ chiusura ermetica del bioreattore con tappo che garantisce unicamente la fuoriuscita dei gas prodotti durante il processo, senza consentire l'ingresso di aria, garantendo così che il processo avvenga in condizioni anaerobiche;
- ✓ collocazione del Bioreattore in vasca con Acqua Milli-Q a temperatura controllata, 35 C° e oscurato (al fine di garantire che il processo fermentativo avvenga al buio), per 3 giorni;

- ✓ energetica agitazione manuale della soluzione presente nel bioreattore, almeno una volta ogni 8 ore;
- ✓ Al termine dei tre giorni si separa il surnatante dalla residuale parte limacciosa utilizzando la centrifuga per 20 minuti e 3000 giri/min, ottenendo così la soluzione ricca di VFA utilizzata nelle prove di washing.

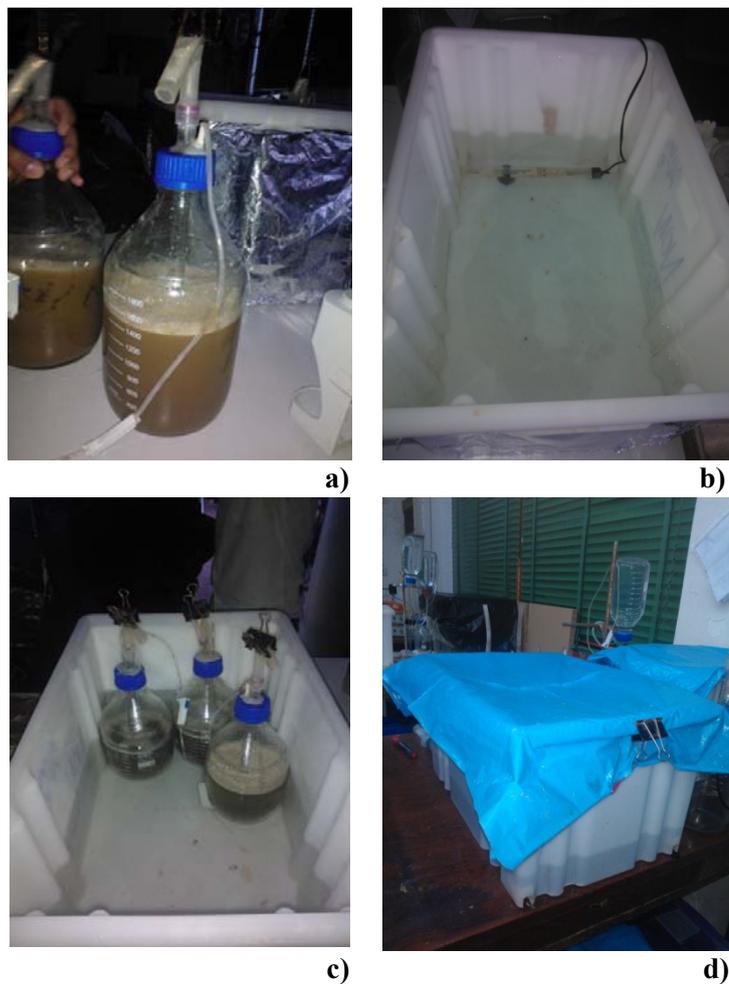


Figura 63: Sequenza di predisposizione del reattore biologico per la produzione di soluzione ricca di VFA: a) bioreattore con inculo e glucosio e Milli-Q; b) cella a temperatura costante; c) collocazione del bioreattore nella cella a temperatura costante; d) oscuramento del

Ottenute così le ottimali condizioni che consentono la massima produzione di VFA nel soluzione biologica residuale si è provveduto a caratterizzarne i principali acidi in essa contenuti.

6.3.2 Le Prove di estrazione con VFA

Le prove di washing con VFA sono state eseguite cambiando sia il rapporto liquido suolo (L/S) che le modalità di agitazione dei campioni.

In particolare è stato sperimentato il lavaggio dei campioni di suolo utilizzando due diverse modalità di mescolamento della soluzione liquido suolo:

- ✓ in reattori aperti, in modalità batch, utilizzando il jar test per tenere in agitazione i campioni, avendo quindi sempre la superficie della miscela in agitazione e a diretto contatto con l'atmosfera, quindi in condizioni aerobiche (Figura 64);
- ✓ in reattori chiusi, costituiti da provette falcon colme di soluzione liquido/soilo, ermeticamente chiuse e agitate orizzontalmente su una piastra basculante che ne ha consentito la continua miscelazione, quindi in condizioni anaerobiche (Figura 65).

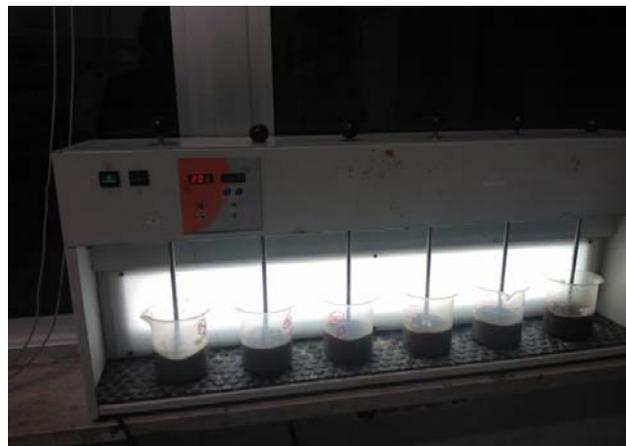


Figura 64 Reattore aperto vessel aperti con jar test per l'agitazione dei campioni

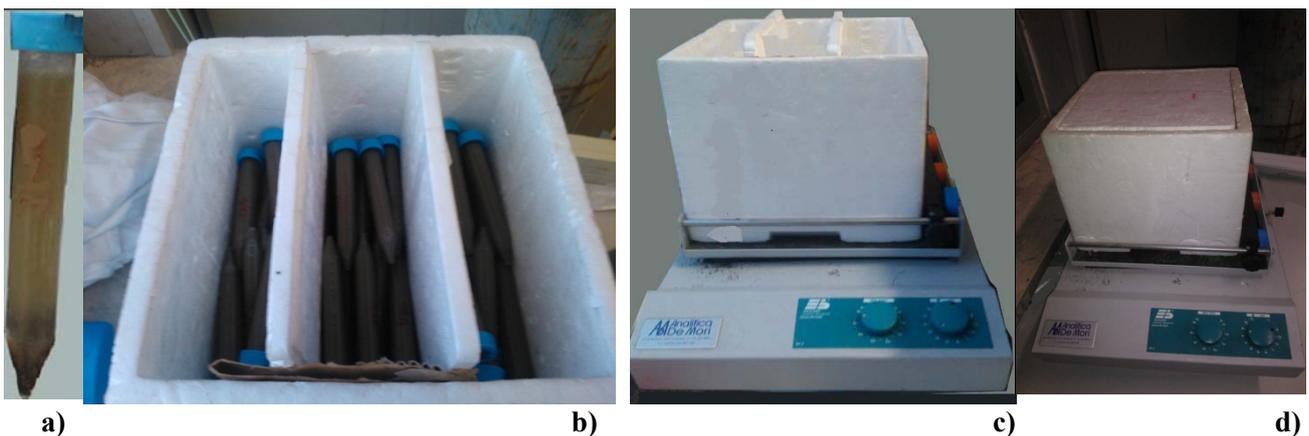


Figura 65: Sequenza di Avvio del Reattore Chiuso; a) falcon con soluzione terreno/VFA; b) collocazione falcon in apposito contenitore "porta falcon" diviso in setti; c) collocamento "porta falcon" su piastra basculante; d) chiusura del "porta falcon" e avvio dell'agitazione

In sintesi per ogni singola prova, fissati i parametri di processo, la sequenza delle operazioni effettuate è stata la seguente:

- ✓ preparazione della soluzione organica ricca di VFA (vedi paragrafo “*La produzione del VFA*”);
- ✓ pesatura di un’opportuna quantità di suolo umido in modo da ottenere la prefissata concentrazione di secco, nella soluzione organica;
- ✓ misura del pH della soluzione di lavaggio;
- ✓ aggiunta della soluzione di lavaggio al suolo e agitazione della sospensione per tutta la durata della prova mediante Jar Test o falcon chiusa su piastra basculante;
- ✓ prelievi ad intervalli prefissati (più ravvicinati all’inizio della prova -1,3,6 ore e via via più radi – 24 ore - per tempi maggiori) di circa 10 ml di slurry.
- ✓ filtrazione a 0,45 μm , del surnatante, mediante l’utilizzo di filtri Millipore HA476;
- ✓ misura del pH della sospensione mediante pHmetro costituito da una sonda ad immersione Inolab 2 Level WTW;
- ✓ mineralizzazione di 5 ml di campione di surnatante utilizzando il metodo (U.S.EPA_3051A, 2007) al fine di evitare interferenze della frazione organica contenuta nello stesso con le letture dei metalli eseguite con l’Assorbimento Atomico;
- ✓ conservazione dei campioni di surnatante mineralizzati in frigorifero alla temperatura di 4°C per mantenerne inalterate le caratteristiche;
- ✓ conservazione dei campioni di surnatante non mineralizzati in cella frigo a – 20 C°, per la successiva determinazione del contenuto di acidi organici utilizzando l’HPLC;
- ✓ analisi dei campioni mineralizzati, per l’individuazione dei metalli, mediante spettrofotometro ad assorbimento atomico e valutazione della quantità estratta di ogni metallo, espressa in mg/kgsecco, in corrispondenza di un certo tempo di contatto sedimento/soluzione;
- ✓ analisi dei campioni in cella frigo a – 20 C°, per l’individuazione con l’HPLC del contenuto di VFA presenti nella soluzione surnatante (analisi eseguita per i campioni a 12, 24 e 48 ore con L/S = 40).

- ✓ Estrazione sequenziale dei metalli pesanti residui, secondo la metodologia indicata nel paragrafo 6.1.3 “*Speciazione dei metalli pesanti contenuti nei campioni di suolo*”, dai campioni di suolo sottoposti a 48 ore di lavaggio con VFA, nel reattore chiuso.

All’occorrenza, e comunque sempre per il campione di suolo residuo dopo 48 ore di lavaggio, come controprova delle misure effettuate sulla soluzione estraente, sono state effettuate anche misure delle concentrazioni degli MP residui presenti direttamente nel terreno (similmente a quanto definito nel paragrafo 6.1.2 “*Determinazione dei metalli pesanti e degli IPA*” utilizzando il metodo EPA 3051A (U.S.EPA_3051A, 2007)), previo lavaggio dello stesso per 15 minuti con 20 ml di acqua Milli-Q, successivamente rimossa attraverso l’uso della centrifuga,

Sono stati quindi elaborati ed archiviati i parametri caratterizzanti le esperienze eseguite e sono state tracciate curve di estrazione in funzione del rapporto Suolo Liquido S/L e della tipologia di reattore utilizzato.

7 PRESENTAZIONE E DISCUSSIONE DEI RISULTATI

Nel presente capitolo sono presentati i principali risultati della sperimentazione eseguita, relativi ai dati sperimentali delle fasi di caratterizzazione dei suoli campionati, e di washing con EDTA e VFA. Sono riportate, inoltre, attente valutazioni sugli stessi, confrontando anche i risultati ottenuti con le due soluzioni di lavaggio investigate. Si rappresenta infine che sebbene tutte le prove sperimentali, nonché le relative misurazioni, siano state effettuate in triplo, nei successivi paragrafi sono riporteranno, per semplicità espositiva i soli valori medi.

7.1 RISULTATI DELLA CARATTERIZZAZIONE DEL SUOLO

Richiamando quanto già definito al precedente paragrafo 6.1 *”La Caratterizzazione dei Campioni di suolo”*, si espongono di seguito i risultati delle misure eseguite sul suolo, riguardanti il contenuto di umidità, la concentrazione degli inquinanti e la relativa speciazione.

7.1.1 Contenuto d’umidità

Così come già riportato nel paragrafo 6.1.1 *”Determinazione del contenuto di umidità”*, al fine di poter determinare il peso del suolo secco da sottoporre a successive prove di washing, sono stati preventivamente determinati i contenuti di umidità nei diversi campioni di suolo prelevati, i cui valori sono sintetizzati nella successiva Tabella 5.

Tabella 5:Contenuto di umidità presente nei campioni di suolo	
Denominazione Campione	Contenuto di umidità [%]
R1	9,05
R2	4,34
R3	3,24
R4	6,38

7.1.2 Contenuto di metalli pesanti e gli IPA

Con riferimento a quanto indicato nel paragrafo 6.1.2 “*Determinazione dei metalli pesanti e degli IPA*”, nella successiva Tabella 6, vengono riportate le concentrazioni di Metalli Pesanti rinvenute nei campioni di suolo prelevati, in rosso sono segnalati quelli oltre soglia. In particolare, sono indicati i soli valori superiori ai limiti nazionali.

Tabella 6: Le concentrazioni di Metalli Pesanti nei campioni oltre soglia							
Prog.	Denominazione Campione	Metalli Pesanti					
		Berillio (Be)	Cobalto (Co)	Piombo (Pb)	Rame (Cu)	Stagno (Sn)	Zinco (Zn)
		mg/Kg s.s.	mg/Kg s.s.	mg/Kg s.s.	mg/Kg s.s.	mg/Kg s.s.	mg/Kg s.s.
1	R1	2,99*	-	-	-	4,10*	198,87
2	R2	3,54*	-	214,71	-	5,79*	254,55
3	R3	4,94*	37,59	-	-	3,03*	384,90
4	R4	2,98*	-	206,75	396,04	5,24*	325,44
LIMITI	Verde Pubblico, Privato e Residenziale (Tab 1 All 5 Titolo V parte iV del D.Lgs 152/06 col A)	2	20	100	120	1	150
Note:							
* I valori di Berillio e Stagno riscontrati nei suoli, esaminati pur superando i limiti in tabella A non sono da imputarsi a fenomeni di inquinamento ma al fondo naturale dei suoli (cfr 1.3.6 “ <i>I valori di fondo di un suolo</i> ” essendo detti terreni delle facies denominata PIR “ <i>prodotti piroclastici, lapilli e loro suoli - af</i> ” così come da Geologica Italiana 1:100.000 dell’aria foglio n. 183-184 disponibile sul sito dell’ISPRA)							

Sono stati inoltre ricercati, gli Idrocarburi Policiclici Aromatici (IPA) secondo il metodo EPA 3546(U.S.EPA_3546, 2007) e l’uso della Gascromatografia-Spettrometria di Massa (GC-MS), ma non sono stati rilevati, per i suoli in esame, valori sopra soglia.

7.1.3 Risultati della speciazione dei Metalli Pesanti sopra soglia

Facendo seguito a quanto riportato nel paragrafo 6.1.3 “*Speciazione dei metalli pesanti contenuti nei campioni di suolo*” nella Tabella 7 sono riportati i valori, per i campioni suolo esaminati relativi alle singole frazioni della contaminazione.

Tabella 7: I risultati della speciazione					
	Frazioni	Metalli Pesanti			
		Zn [mg/kg _{s.s.}]	Pb [mg/kg _{s.s.}]	Cu [mg/kg _{s.s.}]	Co [mg/kg _{s.s.}]
Campione R1	Acido Labile	0,0850	-	-	-
	Riducibile	0,0617	-	-	-
	Ossidabile	0,0145	-	-	-
	Residua	0,0362	-	-	-
Campione R2	Acido Labile	0,1080	0,0335	-	-
	Riducibile	0,0768	0,0985	-	-
	Ossidabile	0,0293	0,0310	-	-
	Residua	0,0415	0,0520	-	-
Campione R3	Acido Labile	0,1349	-	-	0,0074
	Riducibile	0,1357	-	-	0,0105
	Ossidabile	0,0238	-	-	0,0007
	Residua	0,0564	-	-	0,0183
Campione R4	Acido Labile	0,1110	0,0233	0,1154	-
	Riducibile	0,1105	0,0956	0,1738	-
	Ossidabile	0,0206	0,0426	0,0740	-
	Residua	0,0758	0,0458	0,0277	-

Onde poterne agevolare la comprensione, si riportano per campione, suddivisi per campione, le relative elaborazioni grafiche e a seguire, in apposito paragrafo, le relative considerazioni complessive.

Campione R1

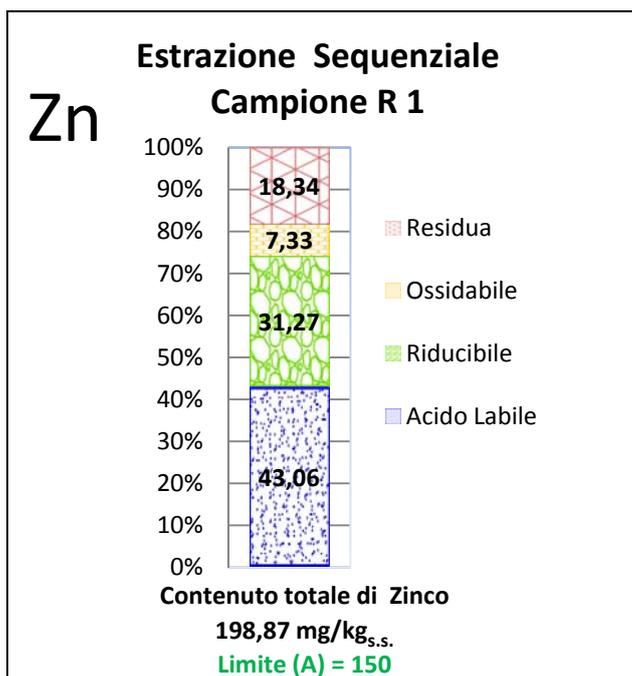


Figura 66: Estrazione Sequenziale dello Zinco per il campione di suolo R1

Campione R2

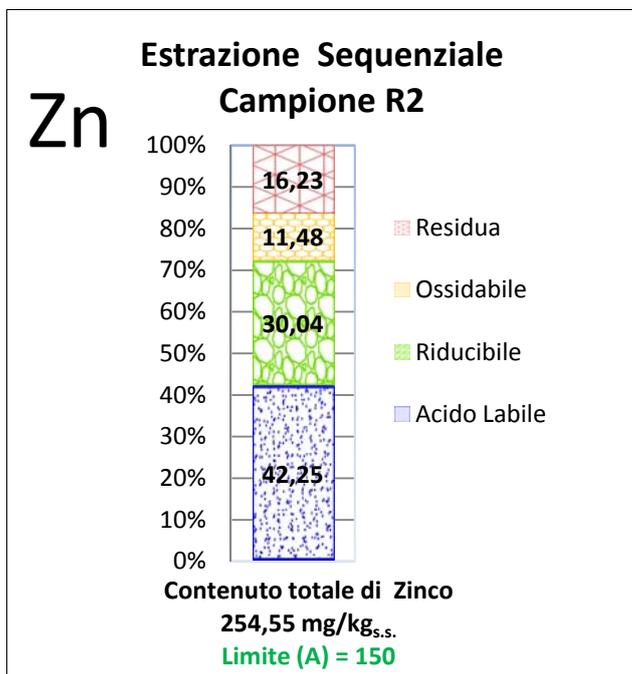


Figura 67: Estrazione Sequenziale dello Zinco per il campione di suolo R2

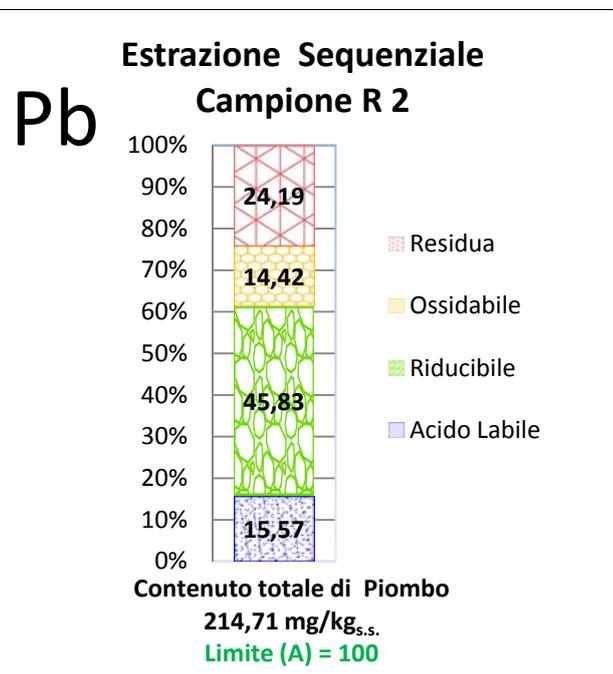


Figura 68: Estrazione Sequenziale del Piombo per il campione di suolo R2

Campione R3

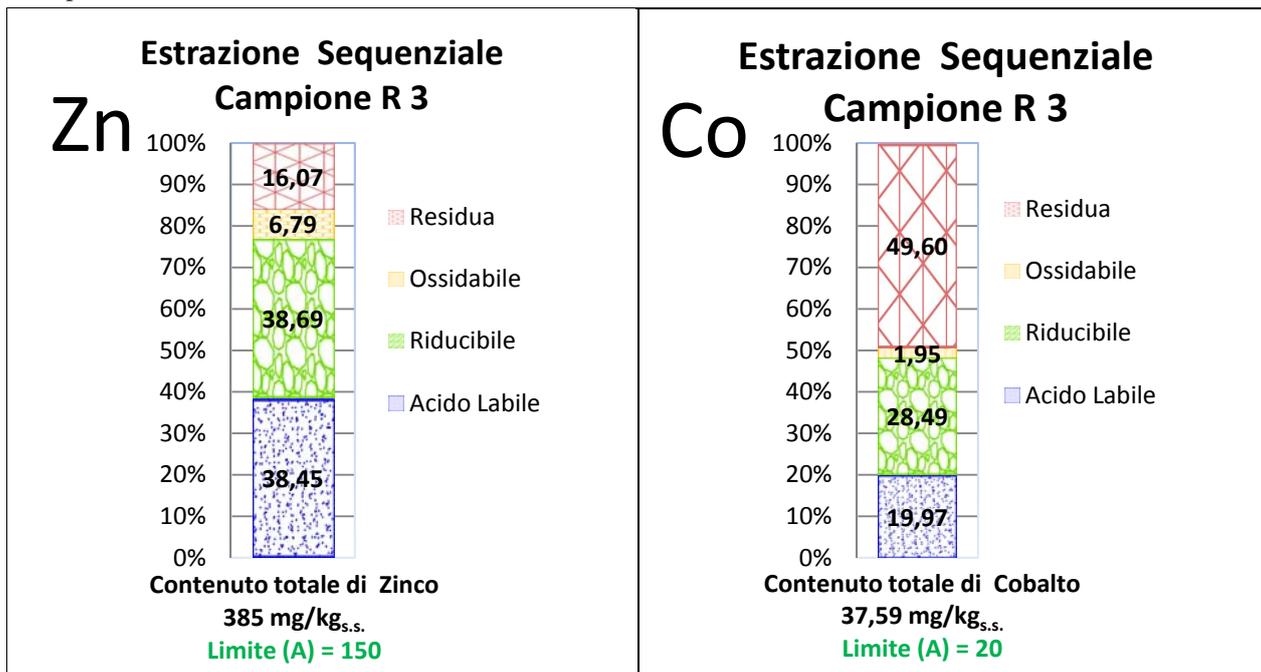


Figura 69: Estrazione Sequenziale dello Zinco per il campione di suolo R3

Figura 70: Estrazione Sequenziale del Cobalto per il campione di suolo R3

Campione R4

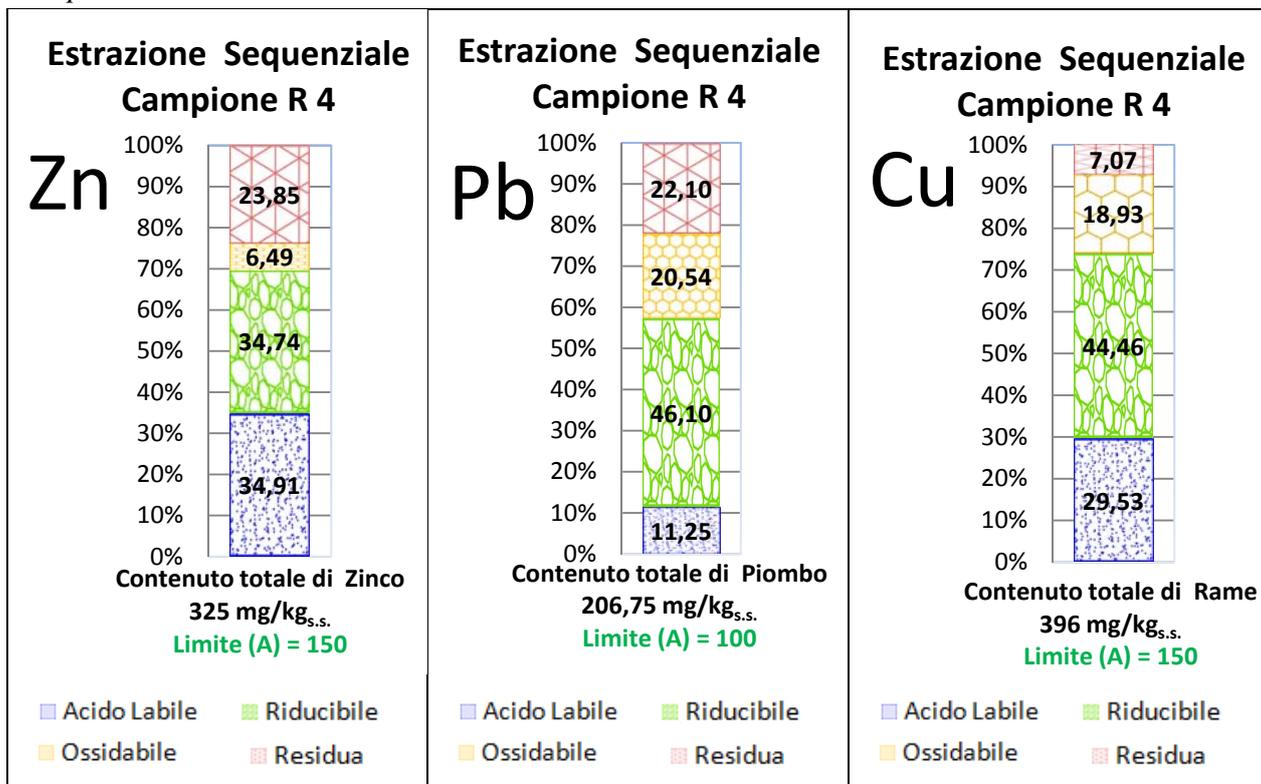


Figura 71: Estrazione Sequenziale dello Zinco per il campione di suolo R4

Figura 72: Estrazione Sequenziale del Piombo per il campione di suolo R4

Figura 73: Estrazione Sequenziale del Rame per il campione di suolo R4

7.1.4 Considerazioni sui risultati della caratterizzazione dei suoli

Con riferimento ai dati appena presentati, si possono effettuare le seguenti considerazioni:

- ✓ tutti i campioni hanno un contenuto di umidità che non supera il 10% con un minimo nel 3,24% di R3 ad un massimo del 9,05% di R1, secondo il seguente ordine crescente $R3 < R2 < R4 < R1$;
- ✓ tutti i campioni risultano avere concentrazioni di Berillio e Stagno tra loro prossime (il Berillio da 2,98 mg/Kg s.s. in R4 a 4,94 mg/Kg s.s. in R3 e lo Stagno 3,03 mg/Kg in R3 a 5,79 mg/Kg in R2); tali valori pur se superiori alle CSC, risultano inferiori ai valori di fondo naturale indicati nel lavoro ISPRA-ARPAC pari a 7 mg/Kg per il Be e a 6 mg/Kg per lo Sn, avvalorando la tesi che non si tratti di una contaminazione;
- ✓ tutti i campioni mostrano livelli di Zn superiori alla CSC, in particolare secondo il seguente ordine di concentrazione crescente $R1 < R2 < R4 < R3$;
- ✓ la contaminazione di zinco ha in tutti i campioni la sua maggior consistenza nelle frazioni acido labile (dal 34,91 % in R4 al 43,01 in R1) e riducibile (dal 38,69% in R3 al 30,04 in R2), per un totale delle due componenti che va dal 69,65% in R4 al 77,14% in R3 secondo il seguente ordine $R4 < R1 < R2 < R3$;
- ✓ solo il campione R1 è contaminato esclusivamente dallo Zinco, mentre R2 e R3 sono contaminati da un solo altro metallo pesante, ed R4 da tre;
- ✓ solo due sono i campioni contaminati anche da Piombo, ovvero l'R2 e l'R4, con concentrazione dello stesso molto simili, pari rispettivamente di 214,71 mg/kg_{s.s.} e 206,75 mg/kg_{s.s.};
- ✓ entrambi i campioni contaminati da Piombo hanno la maggior parte della contaminazione nella fase riducibile, rispettivamente al 46,10 % in R4 e al 45,83% in R2 mentre la restante parte presenta valori sostanzialmente comparabili delle altre tre componenti;
- ✓ solo il campione R3 è risultato contaminato da Cobalto, presente soprattutto nella frazione residua, in concentrazione pari a 49,60%;
- ✓ il campione R4, oltre che da Zinco e Piombo è anche contaminato da Rame che si sviluppa principalmente nella frazione riducibile (circa il 44,46%) e a seguire 29,53% nella frazione acido labile, con il 18,93 % nella frazione ossidabile ed infine con il 7,07% nella frazione residua.

7.2 LA RIMOZIONE CON EDTA

Per la rimozione dei metalli pesanti nei suoli campionati, è stato testato, come detto, l'EDTA, a diverse concentrazioni molari, con un rapporto Liquido/Suolo (L/S) pari a 1/10, e a mezzo di prove in modalità batch. I prelievi, dei campioni suolo e di soluzione sono stati effettuati dopo 1, 3, 6, 12, 24 e 48 ore dall'avvio delle prove, analizzandone la concentrazione dei contaminanti secondo le modalità riportate nel paragrafo 6.2 "*Prove di Washing con EDTA*". Si precisa che per tutti i campioni ne è stato sperimentato il comportamento da 0,0005 Mol/L a 0,1 Mol/L, anche per concentrazioni superiori a quelle necessarie al raggiungimento delle CSC per il singolo metallo, visto che, nel caso di contaminazione multipla, la di estrazione concentrazione ottimale, potrebbe essere superiore a quella individuata per il singolo metallo. Infine, a tal proposito, va evidenziato, che essendo i campioni di suolo tra loro prossimi, le sperimentazioni si sono spinte a concentrazioni Molari di EDTA tali che potessero garantire l'estrazione degli MP anche da un campione misto di tali suoli.

Nel seguente paragrafo si riportano i principali risultati, rinviando, per semplicità di lettura, all'Appendice A per la rappresentazione dei dati relativi alla sperimentazione, sintetizzati sia in tabelle che in grafici.

7.2.1 Dati relativi al washing con EDTA

I dati relativi all'estrazione con EDTA, espressi come milligrammi di milligrammi di metallo per kilogrammo di suolo secco (mg/Kg_{ss}), sono sintetizzati nelle tabelle dell'Appendice A (di cui, appena sotto, è riportato un esempio relativo al campione R2) in funzione della concentrazione della soluzione estraente e del tempo di lavaggio.

Tabella 8: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R2 con L/S 1/10 a diverse concentrazioni di EDTA e di versi tempi di lavaggio						
Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Concentrazione EDTA in soluzione	Zn Rimosso [mg/kg_{ss}]					
0,0005 EDTA Mol/L	11,62	14,35	16,92	25,61	29,08	38,84
0,001 EDTA Mol/L	12,63	14,0125	18,99	25,45	28,96	54,44
0,0013 EDTA Mol/L	16,88	19,39	21,16	28,48	31,68	53,27
0,003 EDTA Mol/L	24,18	28,16	31,15	35,45	69,25	74,53
0,006 EDTA Mol/L	65,38	67,05	86,16	99,97	112,19	118,92
0,01 EDTA Mol/L	77,26	86,83	88,75	101,50	126,4	139,30
0,03 EDTA Mol/L	84,65	103,87	122,91	146,77	160,47	198,99
0,06 EDTA Mol/L	137,93	156,01	180,92	187,36	194,88	201,26
0,1 EDTA Mol/L	168,60	175,64	193,59	191,39	201,76	201,91

Inoltre gli stessi dati espressi come percentuale di rimozione sul contenuto totale del metallo, sono rappresentati graficamente nelle figure della stessa Appendice A, una delle quali è riportata nella pagina successiva.

A tal proposito, si evidenzia che nei grafici, per migliorarne la lettura, è stato evidenziato il primo punto della curva in cui è stata raggiunta un'efficienza di rimozione tale da ridurre la contaminazione al di sotto della relativa CSC, tratteggiando in rosso la curva su cui lo stesso si colloca. I dati riportati sono i dati medi su tre campioni e tre misurazioni.

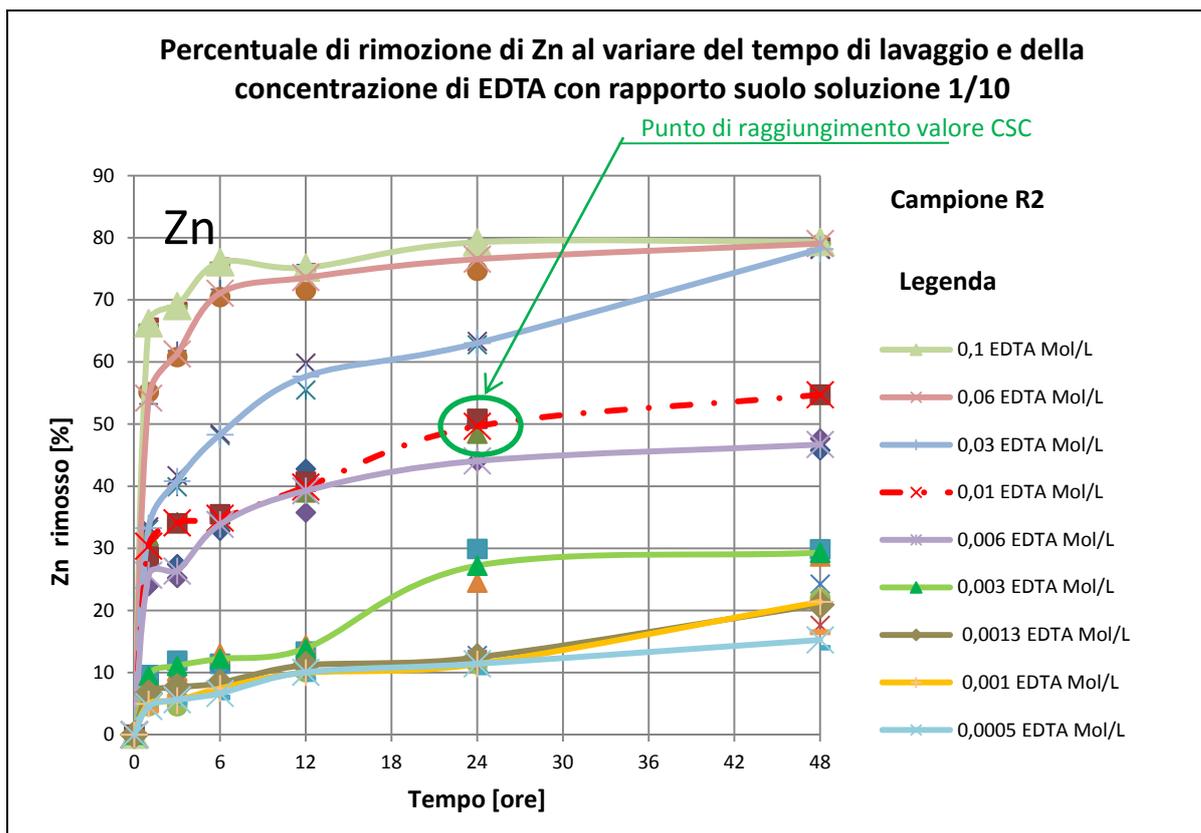


Figura 74: Risultati delle Prove di rimozione con EDTA di Zn per il Campione R1, con in rosso tratteggiata la prima curva che consente di portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

7.2.2 Principali risultati relativi al washing con EDTA

I rilievi eseguiti consentono le seguenti considerazioni:

- ✓ per tutti i campioni, è stata riscontrata la possibilità di rimozione dei MP con un trattamento di soil washing utilizzando come soluzione estraente l'EDTA;
- ✓ per riportare il campione R1, debolmente contaminato unicamente da Zinco, entro le soglie della relativa CSC, occorre almeno un trattamento di washing di 24 ore con una soluzione 0,003 Molare di EDTA o in tempi via via minori al crescere della concentrazione di EDTA in soluzione;
- ✓ con riferimento al campione R1, si evidenzia che le curve di estrazione da 0,03 Molare a 0,1 Molare raggiungono entro 6 ore dall'avvio del processo la concentrazione massima di Zn estraibile;
- ✓ per consentire al campione R2, contaminato da Zinco e Piombo, di avere concentrazioni dei MP al di sotto delle relative CSC, occorre almeno un trattamento di washing di 24 ore con una soluzione 0,03 Molare di EDTA, pur se per il solo Zinco basterebbe un trattamento di 24 ore con una soluzione 0,01

Molare di ETA; da cui si deduce che il Piombo in R2 è il contaminante più difficilmente rimovibile;

- ✓ occorre almeno un trattamento di washing di 48 ore con una soluzione 0,03 Molare di EDTA, per riportare il campione R3, contaminato da Zinco e Cobalto, entro le soglie delle relative CSC, pur se per il solo Cobalto basterebbe un trattamento di 24 ore con una soluzione 0,003 Molare di ETA. In R3 il contaminante più difficilmente rimovibile, per qualità e quantità, è lo Zinco;
- ✓ per riportare il campione R4, contaminato da Zinco e Piombo e Rame, risulta, entro le soglia della relativa CSC, occorre almeno un trattamento di washing di 24 ore con una soluzione 0,1 Molare di EDTA, pur se per il solo Zinco basterebbe un trattamento di 24 ore con una soluzione 0,03 Molare di ETA e per il Piombo di 24 ore con soluzione 0,06 Molare. Quindi tra Zn, Pb e Cu, in R4, il contaminante più difficilmente rimovibile, è il Cu che quindi costituisce il contaminante a governare il processo di estrazione;
- ✓ con riferimento ai campioni R2 e R4, entrambi contaminati da quantità confrontabili di Piombo sia per quantità che per distribuzione dei contaminanti, si nota che per la rimozione in R2 occorrono almeno 24 ore di washing con una soluzione 0,03 Molare mentre in R4 per un processo di egual durata occorre una soluzione più concentrata di 0,06 Molare. Ciò può essere determinato dalla circostanza che in R4 oltre al Piombo e lo Zinco vi è una contaminazione dovuta anche al Rame che quindi impegna anche esso l'EDTA nella chelazione, riducendone così l'efficacia per il Piombo e rendendo quindi necessario un maggiore concentrazione di EDTA;
- ✓ in tutti i campioni con più MP oltre soglia, ad eccezione di R2, lo Zinco è l'elemento che si rimuove con soluzioni meno concentrate di EDTA.
- ✓ per un ipotetico suolo composto da un mix dei quattro campioni esaminati, la concentrazione di EDTA che garantirebbe l'estrazione dei MP fino a concentrazioni inferiori alle CSC sarebbe quella di 0,1 Moli/Litro, da utilizzare per un trattamento con durata di almeno 24 ore.

7.3 RIMOZIONE CON VFA

I test di rimozione con i VFA così come definiti nel paragrafo 4.2 "I VFA", sono stati condotti a diversi rapporti Liquido/Suolo (L/S) pari a 1/10, 1/20 e 1/40, sia con prove in modalità batch "a reattore aperto", in condizioni aerobiche, che in falcon "a reattore chiuso", in condizioni anaerobiche, con campionamenti a 1, 3, 6, 12, 24 e 48 ore i dall'inizio della prova e successiva determinazione degli MP presenti in soluzione, quindi estratti dalla stessa e dei residui degli stessi ancora presenti nel suolo con le modalità le modalità indicate nel paragrafo 6.3 "Prove di Washing con i VFA".

Nel seguente paragrafo, si rappresenteranno, i dati relativi alla caratterizzazione della soluzione organica ricca di VFA prodotta in laboratorio così come da paragrafo 6.3.1 "La produzione del VFA", sia in termini di eventuale contenuto di MP, che in termini di concentrazione dei principali acidi organici in essa contenuti. Successivamente, si mostreranno le modalità di sviluppo dei dati relativi alle prove sperimentali di washing eseguite con i VFA, similmente a quanto indicato nel paragrafo 6.3.2 "Le Prove di estrazione con VFA", rinviando, per semplicità di lettura all'Appendice B per i dettagli sperimentali relativi ad ogni campione. Nella medesima appendice vengono riportati sia i dati relativi alle prove di estrazione eseguite utilizzando sia il processo di washing aerobico che anaerobico.

Inoltre, per i suoli lavati con VFA in condizioni anaerobiche verranno rappresentati anche i dati relativi all'estrazione sequenziale effettuata sui campioni di suolo a fine processo, ovvero dopo 48 ore di washing rapportati a quelli pre lavaggio di cui al paragrafo 7.1.3 "Risultati della speciazione dei Metalli Pesanti sopra soglia". Al termine dell'esposizione dei dati verranno commentati, in un apposito paragrafo, nel loro insieme.

7.3.1 La caratterizzazione dei VFA

Attraverso l'uso dell'HPLC, sono stati caratterizzati e quantificati i principali VFA presenti nella soluzione organica utilizzata nelle prove di lavaggio dei suoli, così come si evince dalla successiva Figura 75.

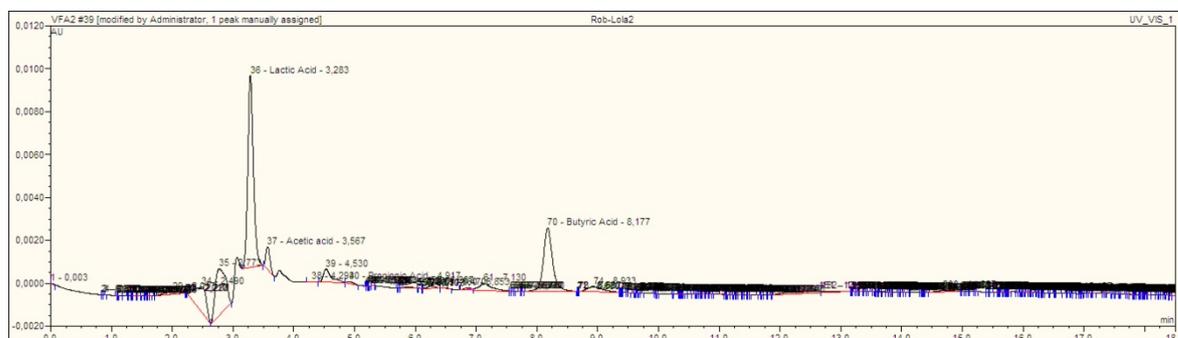


Figura 75: La caratterizzazione spettrometrica con l'HPLC della soluzione organica ricca di VFA

Nella successiva Tabella 9 si riportano le concentrazioni dei principali VFA presenti nella soluzione organica utilizzata nelle prove di lavaggio dei suoli mentre nella successiva Figura 76 se ne riporta la distribuzione percentuale.

Tabella 9: Tipologia e quantitativi di VFA presenti nella soluzione biologica a valle del processo di digestione anaerobica esaminato		
Acidi Organici	mg/l	mMol/L
Lattico	3.408,23	37,82
Acetico	400,12	6,66
Propionico	43,11	0,58
Burrítico	2.449,81	27,81
Totale	6.301,26	72,87

E' stato determinato il PH della soluzione che è risultato pari a 4.20.

E' stata inoltre riscontrata la totale assenza di Metalli Pesanti nella soluzione organica ricca di VFA a mezzo di misurazione con assordimento atomico, previa mineralizzazione in forno a microonde.

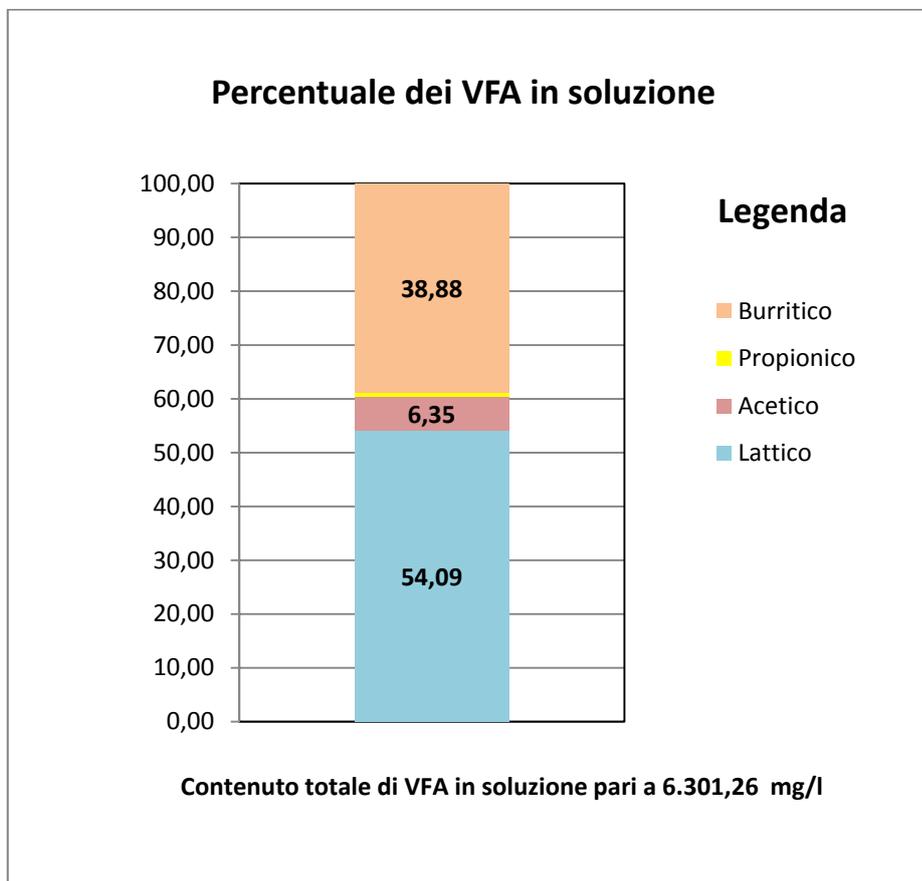


Figura 76: Percentuale VFA nella Soluzione organica

7.3.2 Elaborazione dei relativi al washing con VFA

I dati relativi ad ogni prova di estrazione con VFA, sia con reattore aperto che chiuso sono stati espressi, similmente a quanto già fatto per le prove con EDTA, come milligrammi di metallo estratto per kilogrammo di suolo secco (mg/Kg_{ss}), e riportati in funzione della concentrazione della soluzione estraente e del tempo di lavaggio, in un'apposita tabella (ad esempio in Tabella 10 per il campione R2 in modalità reattore aperto e Tabella 11 per il campione R2 in modalità reattore chiuso).

Tabella 10: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R2 con lavaggio con VFA in reattore aperto, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio						
Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Zn Rimosso [mg/kg _{ss}]					
L/S 1/10	30,94	70,06	89,49	80,25	74,06	70,94
L/S 1/20	57,22	121,07	147,87	126,28	106,94	111,16
L/S 1/40	91,68	119,57	167,10	128,98	111,13	114,65

Tabella 11: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R2 con lavaggio con VFA in reattore chiuso, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio						
Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Zn Rimosso [mg/kg _{ss}]					
L/S 1/10	34,17	49,48	88,84	89,78	88,81	91,73
L/S 1/20	74,11	132,56	145,07	146,47	144,10	145,61
L/S 1/40	115,73	145,87	168,90	166,77	160,18	161,80

Inoltre gli stessi sono stati espressi anche come percentuale di rimozione sul contenuto totale del metallo e visualizzati in appositi grafici (ad esempio vedi Figura 77 per il campione R2, in modalità reattore aperto e Figura 78 per il campione R2 in modalità reattore chiuso).

A tal proposito si evidenzia che nei grafici, per migliorarne la lettura, è stato indicato il primo punto della curva in cui si è eventualmente raggiunta un'efficienza di rimozione tale da portare il valore dello stesso nel suolo a concentrazioni inferiori alle CSC. Nell'appendice B, per semplificare la lettura dei dati, sono quindi riportati tutti i grafici e le tabelle di cui sopra.

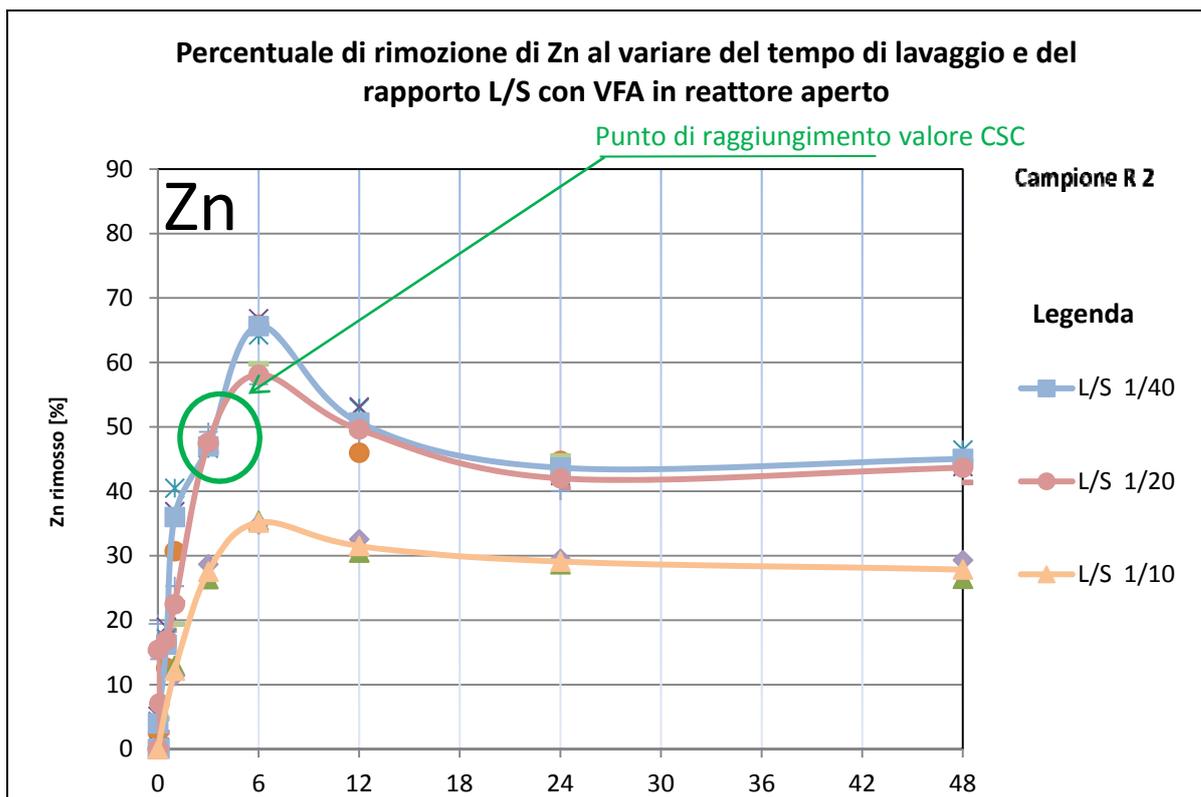


Figura 77: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Zn per il Campione R2 in reattore aperto, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

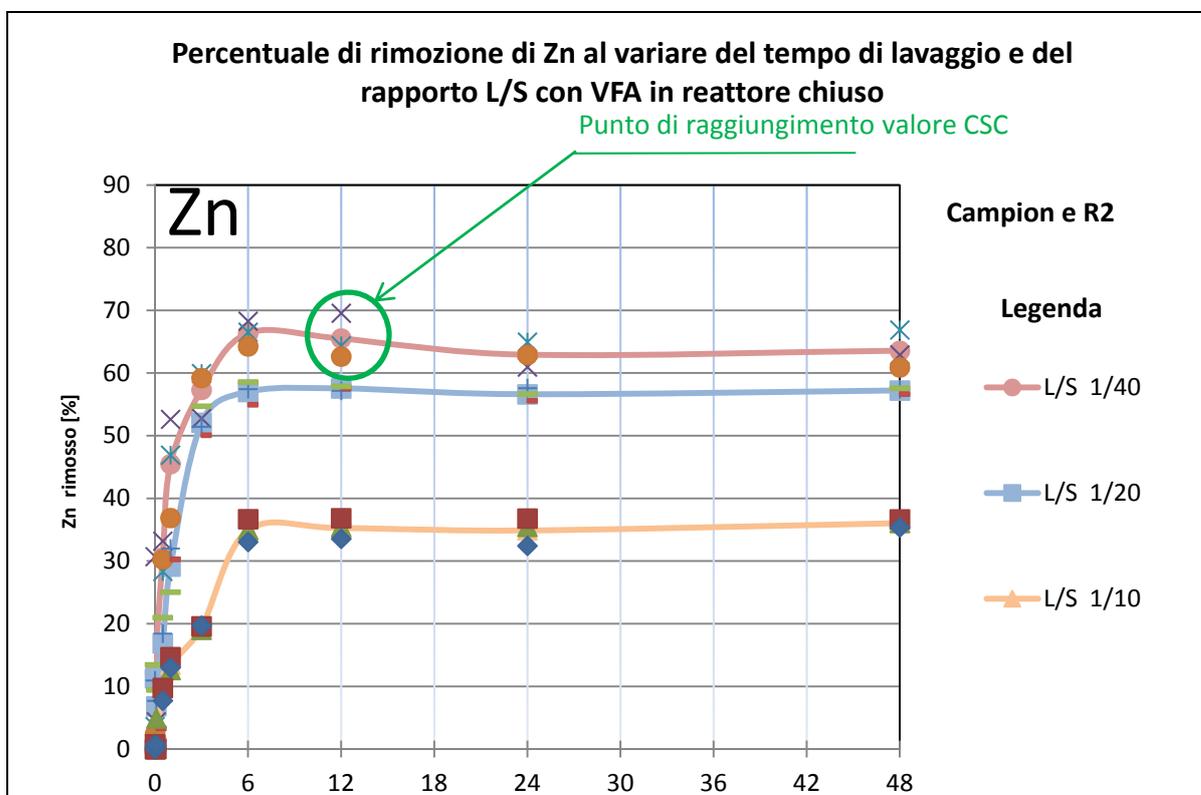


Figura 78: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Zn per il Campione R1 in reattore chiuso, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di

estrazione, tale da portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Va segnalato che al termine del processo di lavaggio nell'aprire il campione ermeticamente chiuso di soluzione organica e terreno, si è verificato un'istantanea effervescenza della soluzione, con evidenza di bolle e la formazione di una schiuma di volume via via crescente e conseguente liberazione di gas contenuti in soluzione. Detto fenomeno è stato riscontrato, anche se in forma più debole anche per i campioni rimossi dopo 12 e 24 ore di trattamento in modalità chiusa mentre non è mai stato osservato nel trattamento in modalità aperta. Di seguito si riporta una sequenza fotografica del fenomeno osservato (vedi sequenza, Figura 79 e Figura 80).

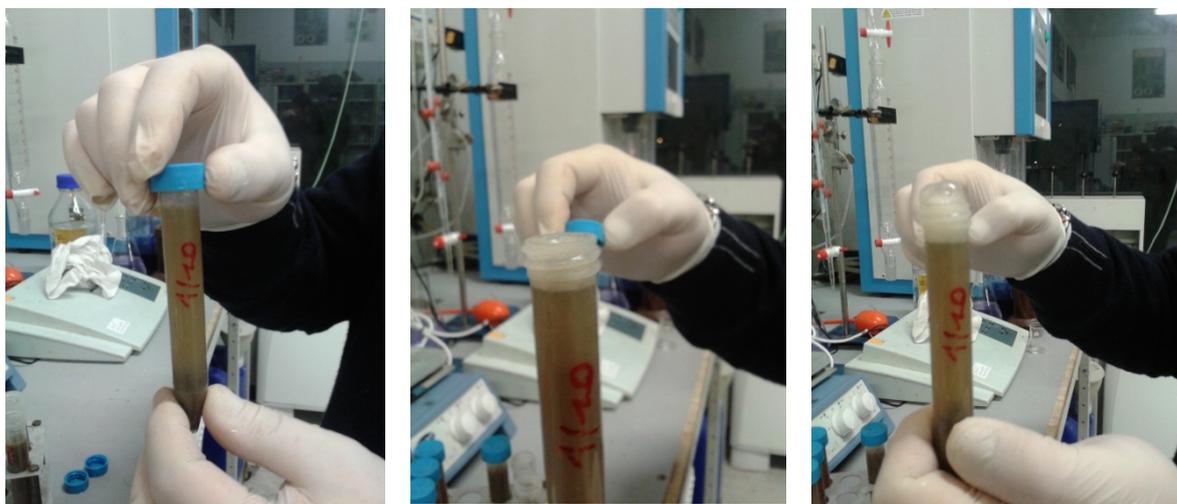


Figura 79: Sequenza foto effervescenza apertura campioni lavati con soluzione organica con VFA in reattore chiuso dopo 48 ore di processo

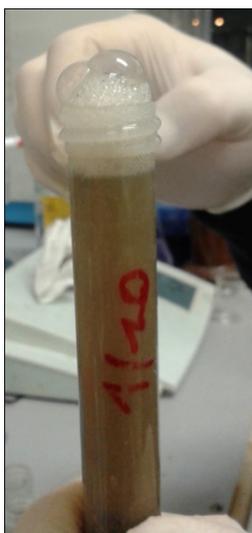


Figura 80: ingrandimento fenomeno di effervescenza riscontrato ad apertura delle falcon dopo 48 ore di lavaggio

Per le considerazioni appena espresse, in merito al differente di comportamento tra i reattori aperti e chiusi, si è proceduto con l'HPLC alla caratterizzazione dei VFA presenti nelle soluzioni di lavaggio con rapporto L/S pari a 40, sia per la modalità reattore aperto che chiuso. Di seguito se ne illustrano i principali risultati, rinviando all'appendice C per il dettaglio dei risultati relativi ai quattro campioni di suolo.

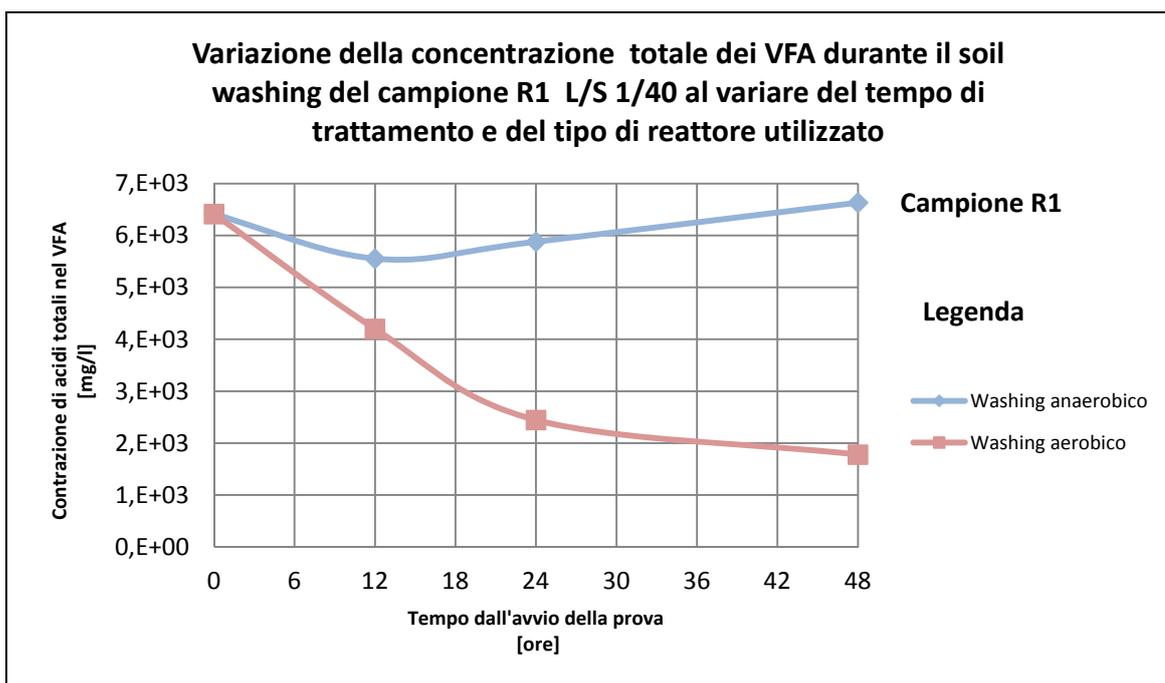


Figura 81: Variazione del contenuto totale di VFA in reattore aperto e chiuso per L/S 40 al variare del tempo di trattamento del suolo per il campione R1

Tabella 12: Concentrazione VFA al variare del tempo di trattamento del suolo nel reattore chiuso con rapporto L/S 40 per campione R1

Acidi Organici	Tempo di Lavaggio			
	0	12	24	48
Lattico [mg/l]	3.408,23	2.482,50	2.688,50	3.327,00
Acetico [mg/l]	400,12	355,85	407,15	499,65
Propionico [mg/l]	154,77	141,51	136,57	92,47
Burritico [mg/l]	2.449,81	2.572,15	2.647,05	2.713,05
Totale [mg/l]	6.412,92	5.552,01	5.879,27	6.632,17

Tabella 13: Concentrazione VFA al variare del tempo di trattamento del suolo nel reattore aperto con rapporto L/S 40 per campione R1

Acidi Organici	Tempo di Lavaggio			
	0	12	24	48
Lattico [mg/l]	3.408,23	1.601,75	1.071,60	680,19
Acetico [mg/l]	400,12	281,85	174,90	114,38
Propionico [mg/l]	154,77	609,69	137,55	281,81
Burritico [mg/l]	2.449,81	1.707,54	1.060,65	703,23
Totale [mg/l]	6.412,92	4.200,83	2.444,70	1.779,60

I dati riportati nelle figure e nelle tabelle dell'appendice C relativi ai reattori chiusi mostrano l'aumento crescente del contenuto totale dei VFA, dopo un primo decremento rilevato a 12 ore dall'inizio del trattamento. Diverso è il comportamento rilevato nei reattori aerobici, nei quali la concentrazione di VFA nel tempo è risultata costantemente decrescente.

I risultati appena descritti sembrano poter giustificare l'ipotizzata attività biologica a cui è stato in precedenza fatto riferimento per giustificare la formazione di schiuma.

Alla luce di quanto detto sembrano giustificate le migliori prestazioni delle condizioni anaerobiche, nonché la relativa maggior stabilità.

A conferma di quanto detto può ritenersi ammissibile in quanto le concentrazioni dei metalli nella soluzione estraente risulta più bassa di quella tipica indicata in bibliografia inibente lo sviluppo dell'attività biologica in situazioni di "dark fermentation" (Chiu-Yue Lin, 2008).

7.3.3 I principali risultati relativi al washing con VFA

Con riferimento a quanto riportato nei precedenti paragrafi e nell'Appendice B, di seguito si evidenziano le principali risultanze che emergono dall'analisi critica degli stessi, in particolare:

- ✓ con i VFA è stata rimossa per tutti i campioni, utilizzando il metodo di lavaggio a reattore chiuso, la contaminazione da Zinco;
- ✓ per il campione R1, contaminato unicamente da Zinco, sono state raggiunte concentrazioni di Metalli Pesanti inferiori alle CSC;
- ✓ con il metodo di rimozione in reattore aperto, sono stati osservati rilasci di Zinco e degli altri Metalli Pesanti dopo 6 ore di trattamento;
- ✓ con il sistema in reattore chiuso le efficienze sono state più elevate, con incrementi per lo Zinco dell'ordine del 15-20 %, senza che si siano verificati rilasci significativi di Metalli Pesanti al variare del tempo di lavaggio del suolo;
- ✓ con il sistema a reattore chiuso è stato osservato un effetto di effervescenza, già descritto, che fa ritenere che la rimozione sia influenzata dall'azione microbica;
- ✓ a riguardosi quanto appena detto, è plausibile che durante il processo di lavaggio si siano riattivati i microorganismi responsabili nella fermentazione biologica della produzione di VFA, sostenuti grazie all'utilizzo di residui di glucosio ancora in soluzione e/o di componenti dei suoli trattati;
- ✓ La soluzione biologica a base di VFA non ha fornito estrazioni significative per il Piombo e per il Cobalto.

7.3.4 Speciazione dei suoli trattati con VFA in reattore chiuso per 48 ore confrontata con i dati del suolo pre lavaggio

Al fine di poter meglio comprendere l'esito dell'estrazione con VFA, facendo seguito a quanto riportato nel paragrafo 6.1.3 "Speciazione dei metalli pesanti contenuti nei campioni di suolo", al termine delle prove di washing eseguite nel reattore chiuso, si è provveduto ad effettuare la speciazione dei metalli pesanti residui contenuti nel suolo lavato per 48 ore con VFA, i cui risultati sono riportati nell'Appendice D.

Si è inoltre provveduto a confrontare i dati di detta speciazione sui Metalli Pesanti residuali, con quelli relativi alla speciazione eseguita sui campioni prima dell'effettuazione delle prove di rimozione e di cui al paragrafo 7.1.3 "Risultati della speciazione dei Metalli Pesanti sopra soglia", al fine di determinare, per ogni campione e metallo, le componenti della contaminazione effettivamente rimosse.

Si riportano di seguito i diagrammi comparativi, nonché alcune considerazioni che emergono dalla loro lettura.

Campione R1

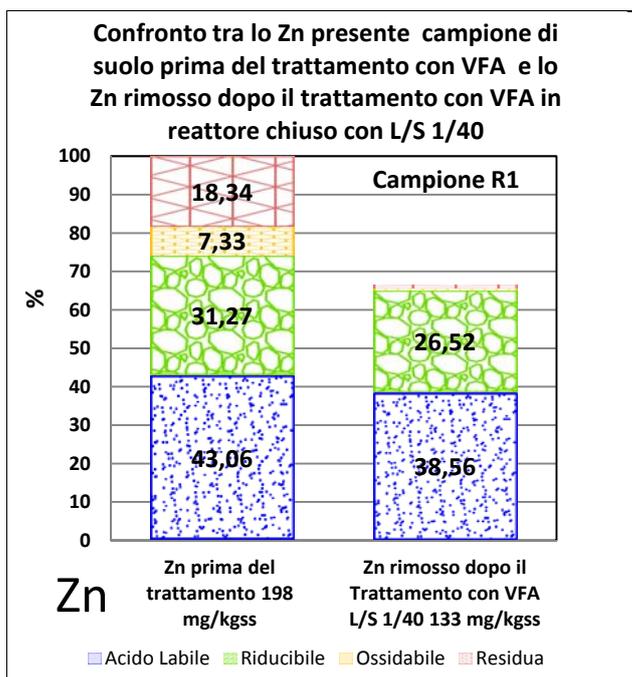


Figura 82: Confronto Estrazione Sequenziale dello Zinco, per il campione R1 prima e dopo il trattamento VFA

Campione R2

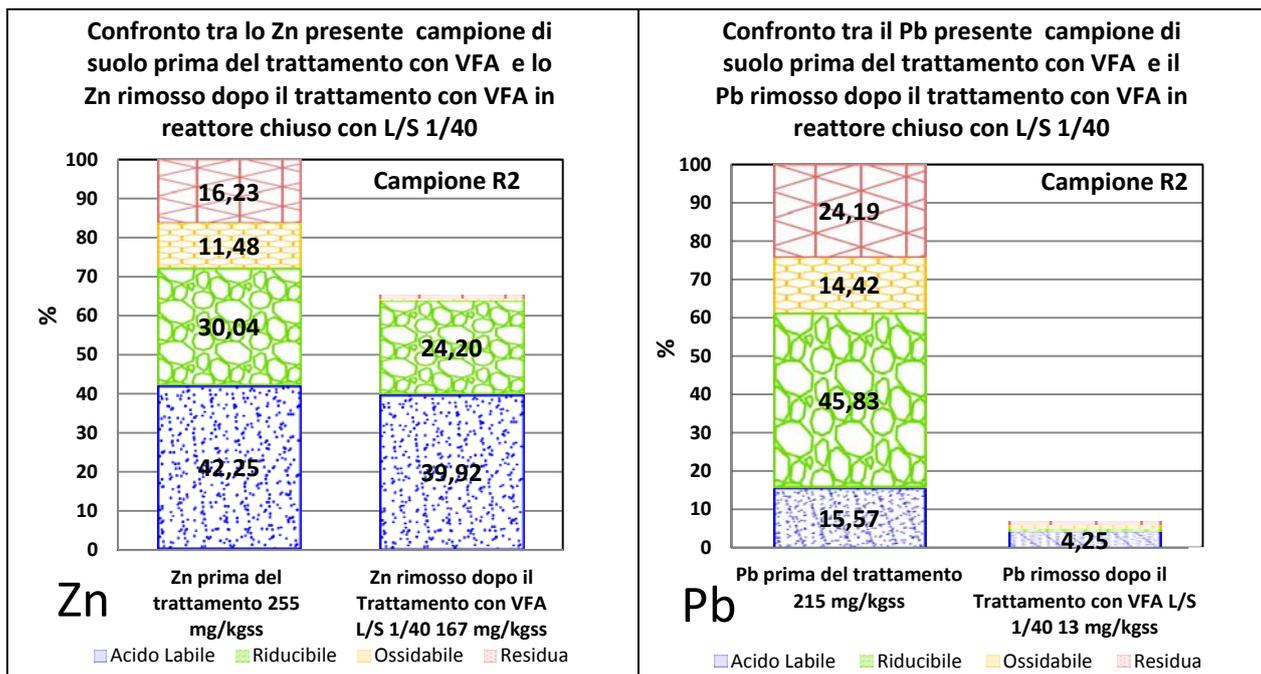


Figura 83: Confronto Estrazione Sequenziale dello Zinco, per il campione R2 prima e dopo il trattamento VFA

Figura 84: Confronto Estrazione Sequenziale dello Piombo, per il campione R2 prima e dopo il trattamento VFA

Campione R3

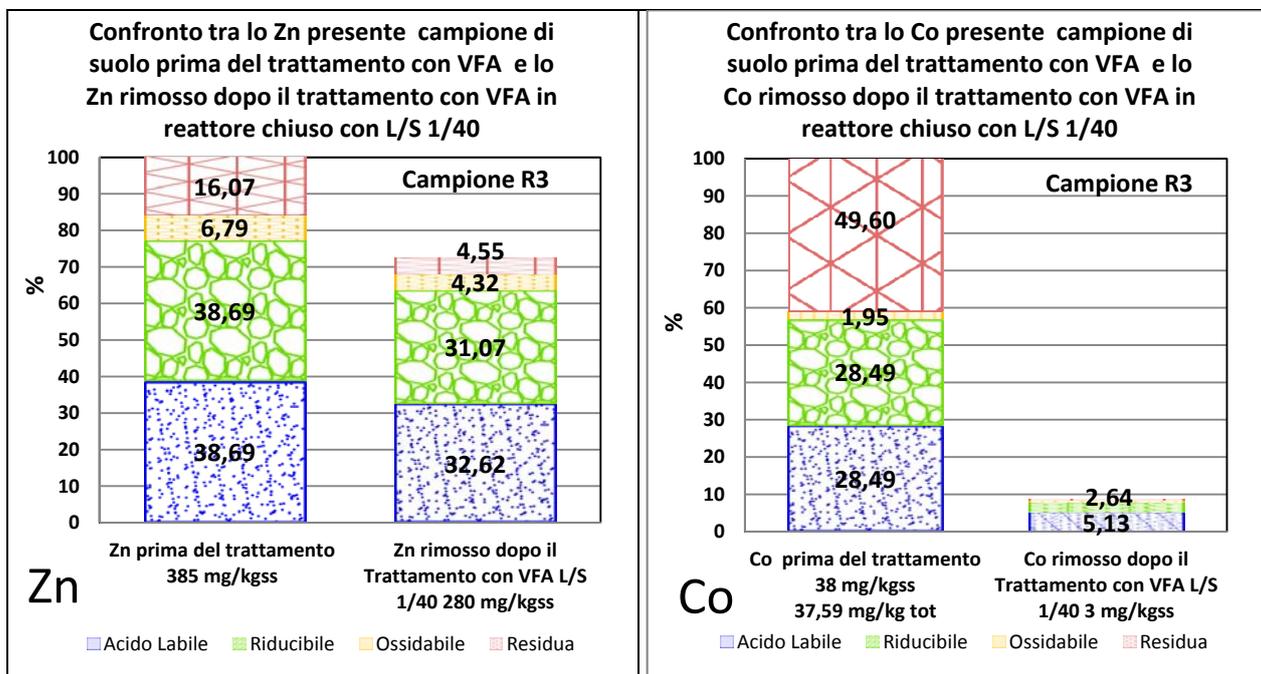


Figura 85: Confronto Estrazione Sequenziale dello Zinco, per il campione R3 prima e dopo il trattamento VFA

Figura 86: Confronto Estrazione Sequenziale dello Cobalto, per il campione R3 prima e dopo il trattamento VFA

Campione R4

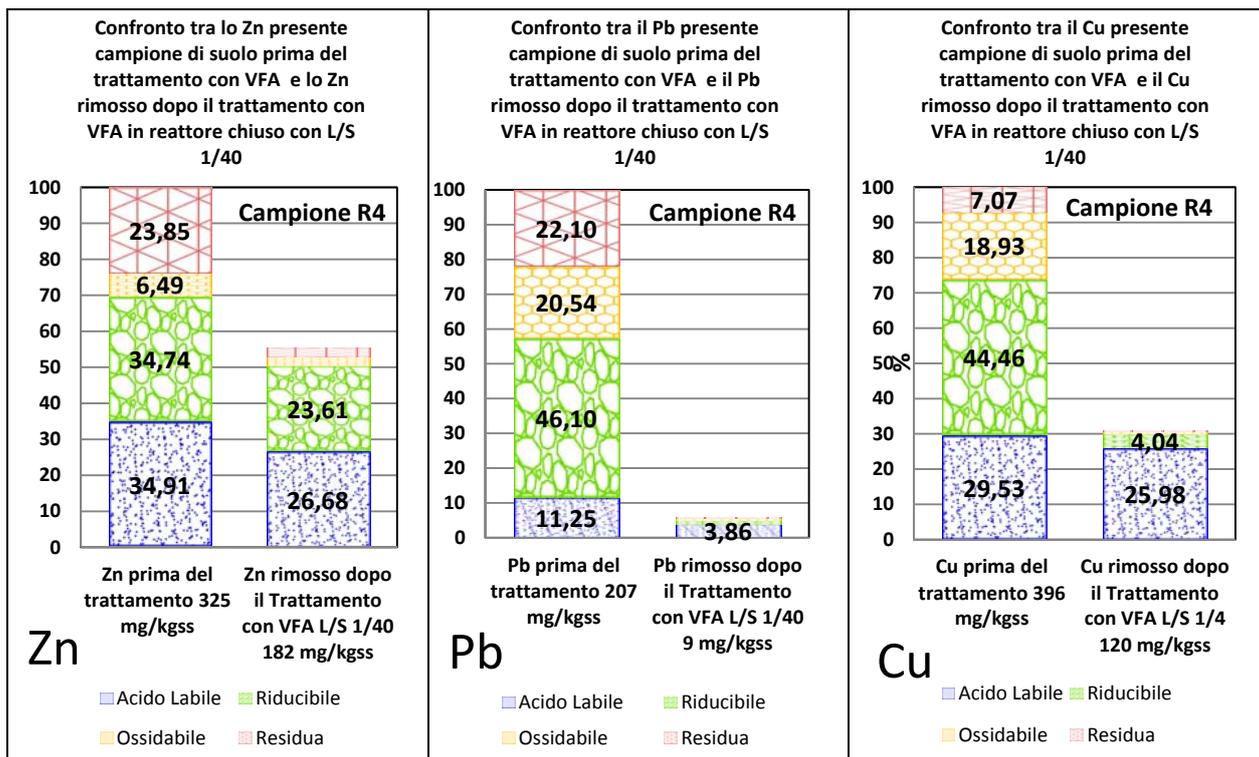


Figura 87: Confronto Estrazione Sequenziale dello Zinco, per il campione R4 prima e dopo il trattamento VFA

Figura 88: Confronto Estrazione Sequenziale del Piombo, per il campione R4 prima e dopo il trattamento VFA

Figura 89: Confronto Estrazione Sequenziale dello Rame, per il campione R4 prima e dopo il trattamento VFA

7.3.4.1 I principali risultati del confronto tra la speciazione prima e dopo il trattamento con VFA in reattore chiuso

Le figure mostrano che:

- ✓ i VFA hanno rimosso gran parte della componente acido labile e riducibile presente nei campioni di suolo contaminati da Zinco, aggredendo poco le altre due componenti;
- ✓ i VFA hanno rimosso la componente acido labile e parzialmente quella riducibile del campione contaminato da Rame;
- ✓ i VFA fanno rimosso solo parzialmente la componente acido labile nella contaminazione da Piombo e da Cobalto.

7.4 CONFRONTO E INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI OTTENUTI

Nelle figure successive figure sono riportati i confronti tra i risultati ottenuti per diversi metalli e tipi suolo, ricorrendo al washing con EDTA e con i VFA in reattori chiusi.

Campione R1

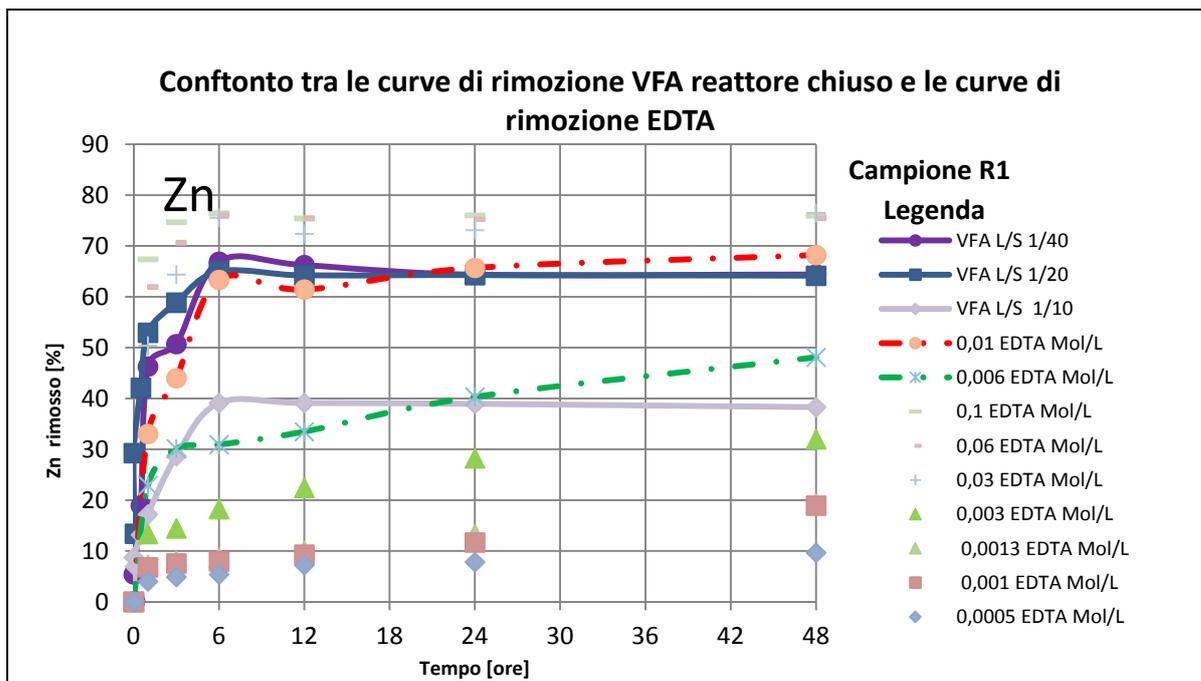


Figura 90: Confronto tra le curve di rimozione VFA in reattore chiuso e le curve di rimozione EDTA, per Zn relative al campione R1

Campione R2

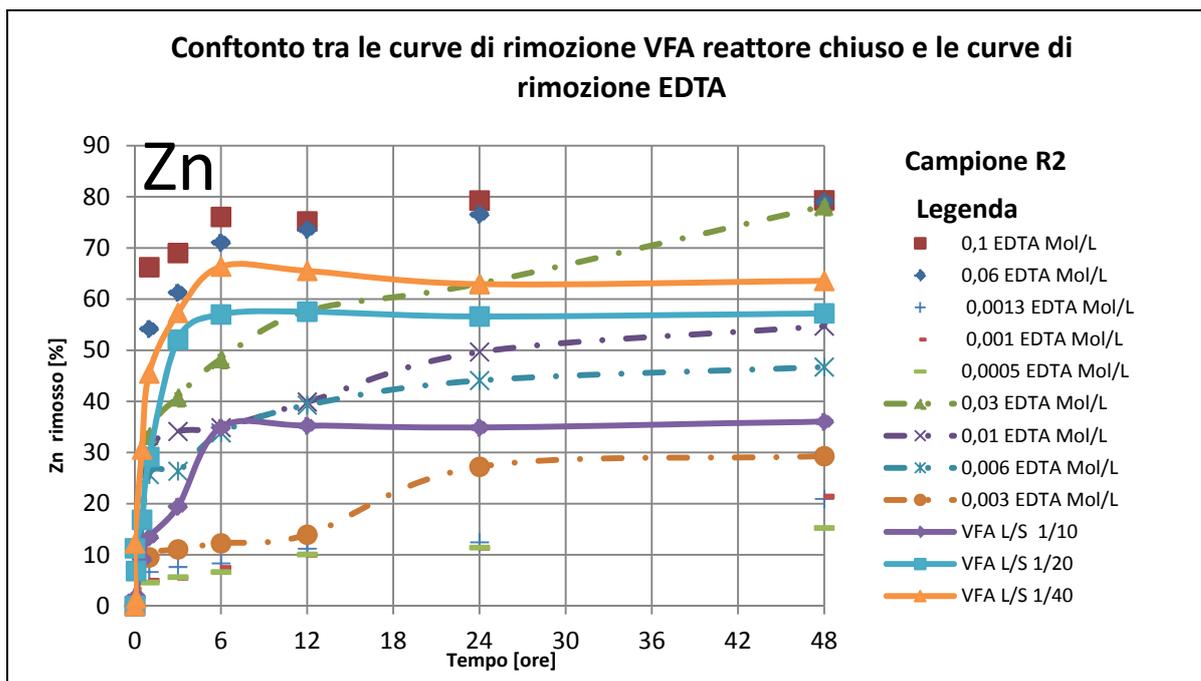


Figura 91: Confronto tra le curve di rimozione VFA in reattore chiuso e le curve di rimozione EDTA, per Zn relative al campione R2

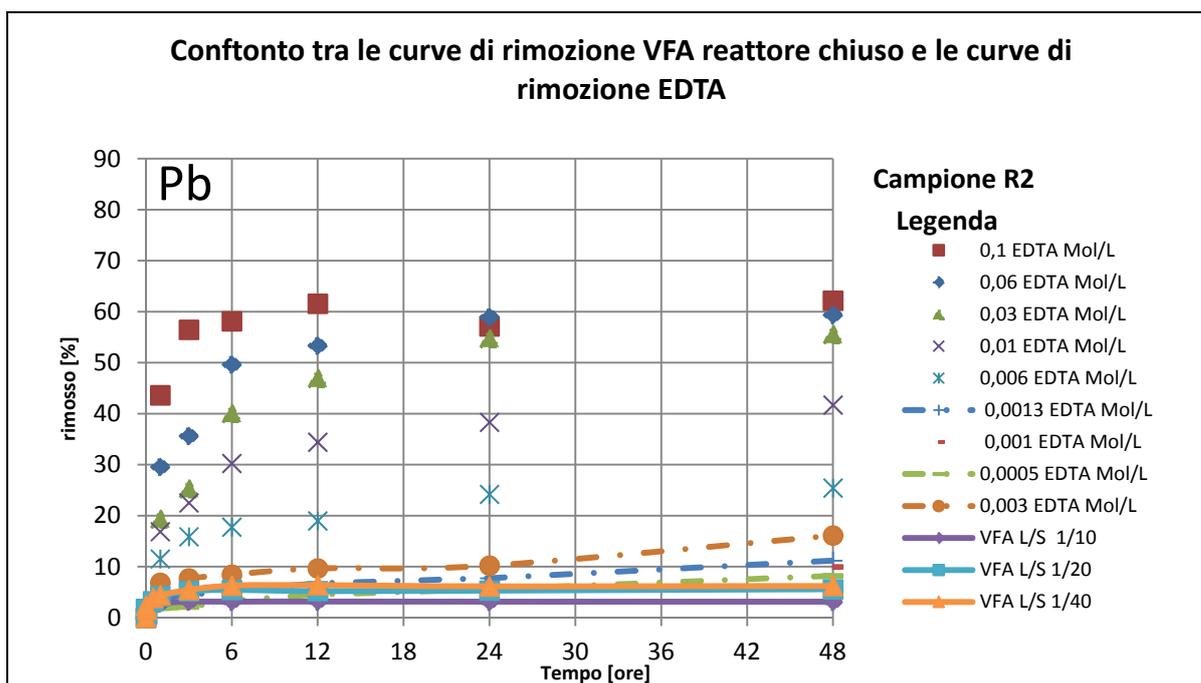


Figura 92: Confronto tra le curve di rimozione VFA in reattore chiuso e le curve di rimozione EDTA, per Pb relative al campione R2

Campione R3

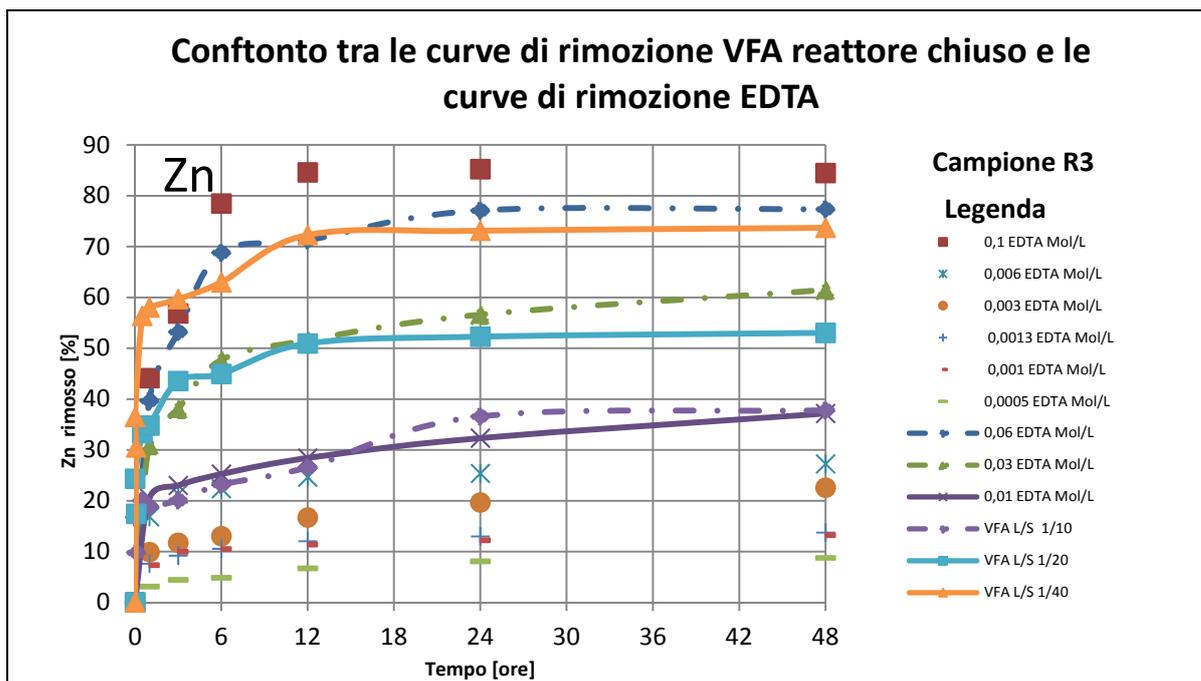


Figura 93: Confronto tra le curve di rimozione VFA in reattore chiuso e le curve di rimozione EDTA, per Zn relative al campione R3

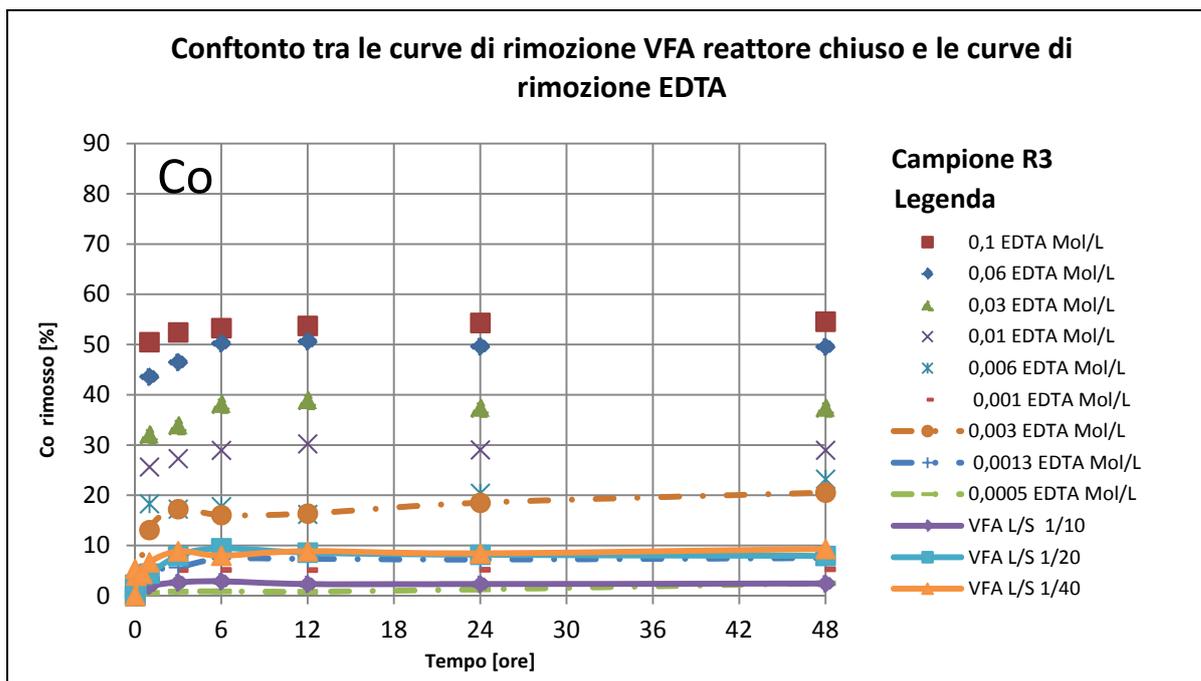


Figura 94: Confronto tra le curve di rimozione VFA in reattore chiuso e le curve di rimozione EDTA, per Co relative al campione R3

Campione R4

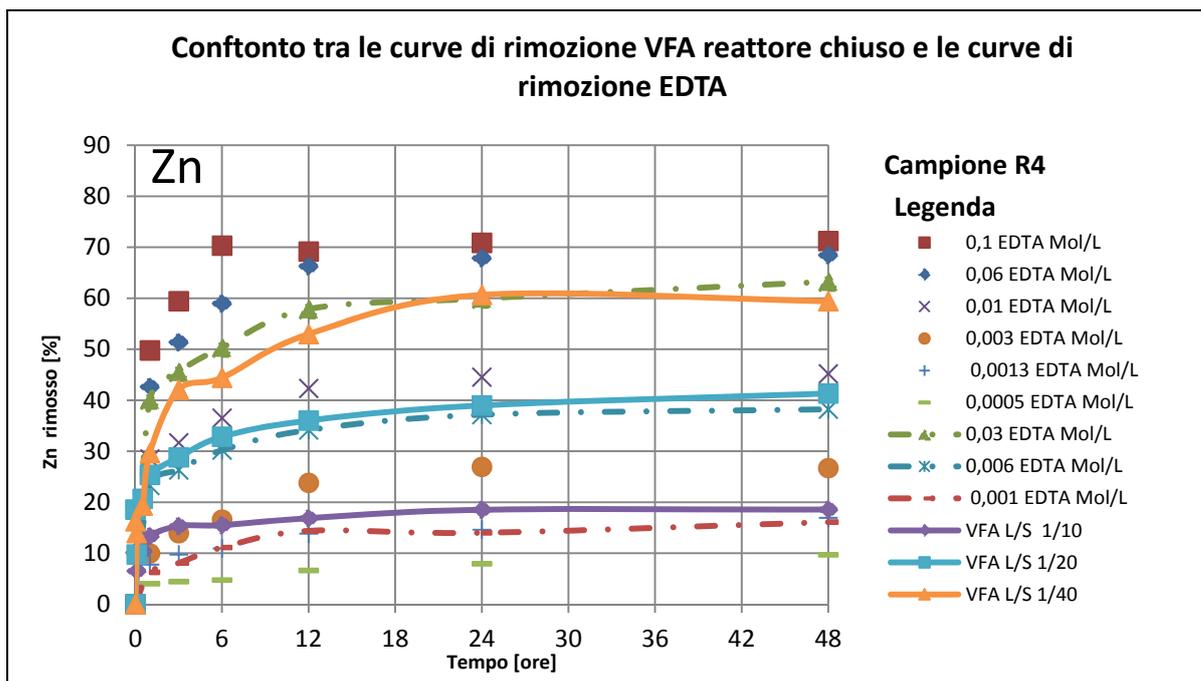


Figura 95: Confronto tra le curve di rimozione VFA in reattore chiuso e le curve di rimozione EDTA, per Zn relative al campione R4

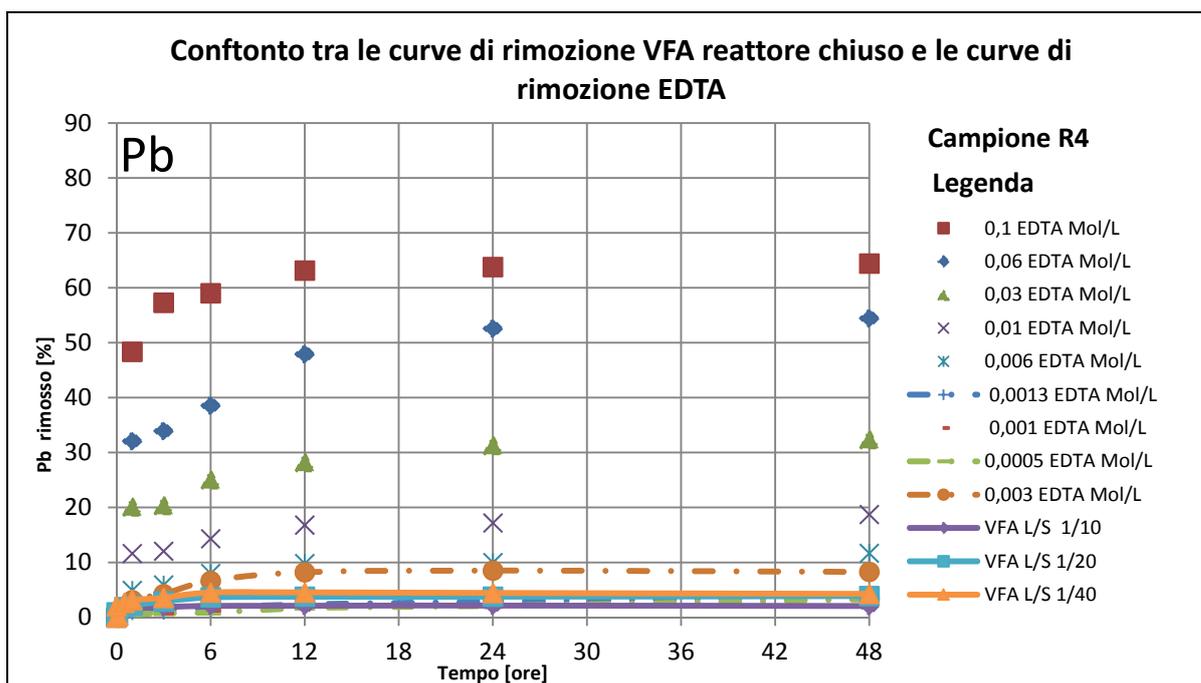


Figura 96: Confronto tra le curve di rimozione VFA in reattore chiuso e le curve di rimozione EDTA, per Pb relative al campione R4

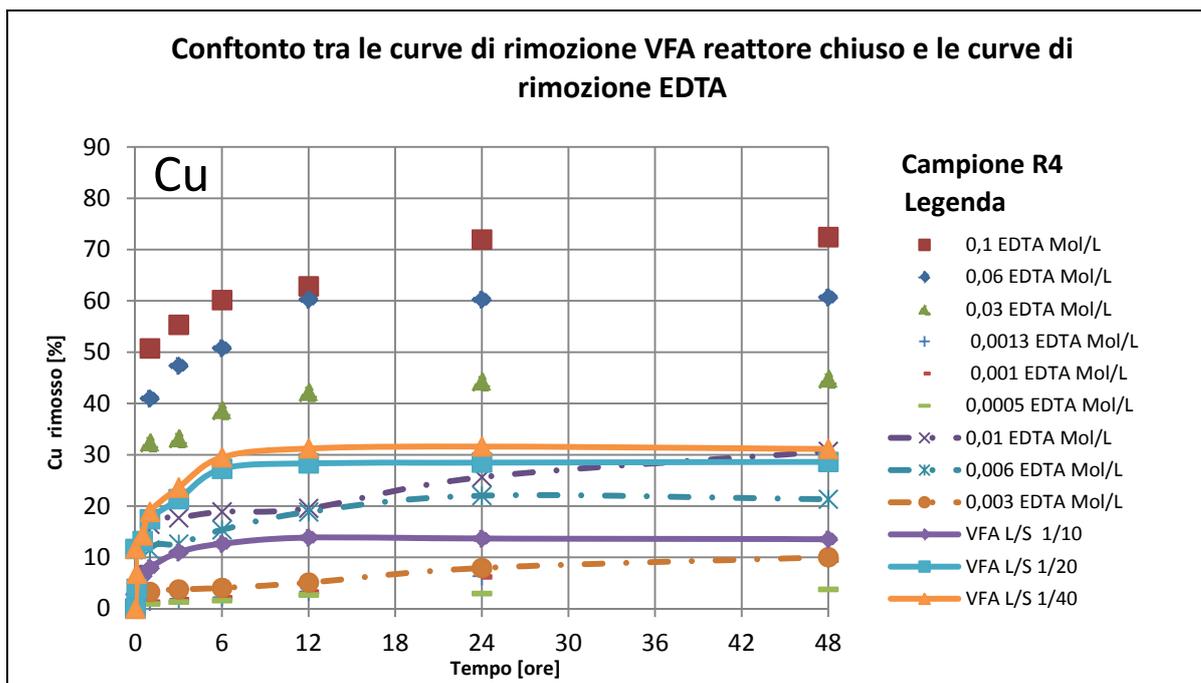


Figura 97: Confronto tra le curve di rimozione VFA in reattore chiuso e le curve di rimozione EDTA, per Cu relative al campione R4

Dal confronto tra i grafici si rileva che:

- ✓ Per il campione R1, il trattamento con VFA L/S 10 equivale ad un trattamento 0,006 Molare di EDTA L/S 10;
- ✓ Per il campione R1, il trattamento con VFA L/S 20 e 40 equivale ad un trattamento 0,01 Molare di EDTA L/S 10;
- ✓ Per il campione R2, per Zn, il trattamento con VFA L/S 10 equivale ad un trattamento 0,001 Molare di EDTA L/S 10, il VFA 1/20-40 equivale ad un trattamento 0,03 Molare di EDTA L/S 10.

8 CONCLUSIONI

Negli ultimi anni, le questioni inerenti alla bonifica dei siti contaminati hanno assunto una rilevanza sempre crescente, per effetto dell'elevato numero di situazioni in cui sono state accertate gravi alterazioni delle condizioni naturali, per le difficoltà tecniche connesse agli interventi di bonifica nonché per i costi delle stesse.

Nel presente lavoro, sono state eseguite numerose prove sperimentali di soil washing su campioni di terreno prelevati da un sito realmente contaminato da Zinco (**Zn**), Rame (**Cu**), Piombo (**Pb**) e Cobalto (**Co**), utilizzando soluzioni estrattive contenenti EDTA o VFA. In particolare, l'uso di quest'ultima soluzione "*biologica*" è risultato di particolare interesse, attesi i bassi costi connessi alla sua applicazione, dal momento che i VFA costituiscono un prodotto di processi biologici (nel caso in esame, di produzione di idrogeno attraverso la "*Dark Fermentation*").

I risultati ottenuti sono di estremo interesse in merito al trattamento sia con EDTA che con VFA.

In particolare, per quanto riguarda le prove con EDTA, è stata riscontrata la sua concreta utilizzabilità per l'estrazione dei metalli pesanti dai suoli in esame, definendo le condizioni ottimali delle modalità di lavaggio, vale a dire: tempo minimo di trattamento e concentrazione molare dell'estraente.

Per quanto riguarda l'estrazione con i VFA, è stata valutata la possibilità di provvedere alle operazioni di estrazione sia in condizioni aerobiche che in quelle anaerobiche, ottenendo in quest'ultimo caso i risultati migliori. Gli approfondimenti analitici effettuati sia sui campioni di suolo che sulla soluzione estraente hanno permesso di attribuire tale esito all'azione della carica microbica che si accompagna alla soluzione contenente i VFA. In condizioni anaerobiche, infatti, la rimozione dei metalli è risultata più stabile, senza fluttuazioni negli andamenti delle curve di rimozione. In particolare, utilizzando i VFA con un rapporto Liquido Suolo L/S pari a 40 in condizioni anaerobiche, sono stati ottenuti rendimenti di estrazione dello Zinco sufficienti a ridurre la concentrazione al di sotto della CSC di normativa. Altrettanto interessanti si sono rivelate le capacità estrattive del VFA, valutate nelle medesime condizioni, per il Rame mentre risultati meno positivi hanno riguardato il Piombo e il Cobalto. Dalla speciazione dei metalli residui nei campioni trattati, è emerso che, in rapporto alla speciazione

operata sul terreno tal quale, le componenti della contaminazione maggiormente interessate dalla rimozione con VFA sono quelle acido labili e riducibili.

In definitiva, con il presente studio si è cercato di contribuire alla ricerca di tecnologie innovative ed eco-compatibili per la bonifica dei terreni contaminati da metalli pesanti. A riguardo, sono numerosi i possibili approfondimenti che potranno essere sviluppati per valutare le capacità estrattive dei VFA e per comprenderne nello specifico i meccanismi di rimozione. In particolare, risulterebbe interessante comprenderne il comportamento con suoli di differente natura e comportamento (anche in relazione alla speciazione dei metalli) e di contaminanti metallici e non metallici, nonché approfondire nel dettaglio le possibili interazioni dei microorganismi residui presenti nei VFA con i diversi contaminanti presenti prima nel suolo e poi in soluzione.

9 BIBLIOGRAFIA

A. A. Juwarkar Anupa Nair, Kirti V. Dubey, S.K. Singh, Sukumar Devotta Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils [Rivista]. - [s.l.] : Chemosphere 68 (2007) 1996–2002, 2007.

A. Poletti R. Pomi, G. Calcagnoli Assisted Washing for Heavy Metal and Metalloid Removal from Contaminated Dredged Materials [Rivista] // Water Air Soil Pollut 196. - 2009. - p. 183–198.

A. S. Ramamurthy D. Vo, X. J. Li, J. Qu Surfactant-Enhanced Removal of Cu (II) and Zn (II) from a Contaminated Sandy Soil [Rivista] // Water Air Soil Pollut 190. - 2008. - p. 197–207.

Annette Gatchett Pinaki Banerjee Evaluation of BioGenesis soil washing technology [Rivista] // Journal of Hazardous Materials 40. - 1995. - p. 165-173.

Asha A. Juwarkar Anupa Nair, Kirti V. Dubey, S.K. Singh, Sukumar Devotta Biosurfactant technology for remediation of cadmium and lead contaminated soils [Rivista]. - [s.l.] : Chemosphere 68 (2007) 1996–2002, 2007.

Balestrieri Consulente Tecnico Dott. Geologo Giovanni Consulenza tecnica nei luoghi di cui al decreto di sequestro probatorio del 17/07/2008 e segg. nelle Località: Masseria del Pozzo, Schiavi e San Giuseppiello in Giugliano in Campania (...) - Consulente Tecnico Dott. Geologo Giovanni Balestrieri 01/06/2010 [Rivista]. - [s.l.] : Pubblicato dal Corriere del Mezzo Giorno il 30 settembre 2013 reperibile all'indirizzo, <http://corrieredelmezzogiorno.corriere.it/napoli/notizie/cronaca/2013/30-settembre-2013/>, 2010.

Bhargavi Subramanian Vasudevan Namboodiri, Amid P. Khodadoust, Dionysios D. Dionysiou Extraction of pentachlorophenol from soils using environmentally benign lactic acid solutions [Rivista]. - [s.l.] : Journal of Hazardous Materials 174 (2010) 263–269, 2010.

C.C. Liu Guan-Bu Chen Reclamation of cadmium-contaminated soil using dissolved organic matter solution originating from wine-processing waste sludge [Rivista]. - [s.l.] : Journal of Hazardous Materials 244– 245 (2013) 645– 653, 2013.

C.E. Martinez H.L. Motto, Solubility of lead, zinc and copper added to mineral soils [Rivista]. - [s.l.] : Environmental Pollution 107 , 2000. - Vol. 107 (2000) 153-158.

C.N. Mulligan R.N. Yong, G.F.Gibbs Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation [Rivista]. - [s.l.] : Engineering Geology - Volume 60, Issues 1–4, June 2001, Pages 193–207, 2001.

- Catherine N. Mulligan Raymond N. Yong, Bernard F. Gibbs On the Use of Biosurfactants for the Removal of Heavy Metals from Oil-Contaminated Soil [Rivista]. - [s.l.] : Process Safety Progress (1999) - Vol. 18 n.1 - Spring 1999 - 50-54, 1999.
- Cheng-Chung Liu Guan-Bu Chen Reclamation of cadmium-contaminated soil using dissolved organic matter solution originating from wine-processing waste sludge [Rivista]. - [s.l.] : Journal of Hazardous Materials 244– 245 (2013) 645–653, 2013.
- Chiu-Yue Lin Shi-Heu Shei Heavy metal effects on fermentative hydrogen production using natural mixed microflora [Rivista]. - [s.l.] : I N T E R N A T I O N A L J O U R N A L O F H Y D R O G E N E N E R G Y 33 (2008) 587 – 593, 2008.
- D. Ousmanova W. Parker Fungal Generation of Organic Acids for Removal of Lead from Contaminated Soil [Rapporto]. - [s.l.] : Water Air Soil Pollut (2007) 179:365–380, 2007.
- D'Aprile Laura BONIFICHE E NORMATIVA, LO STATO DELL'ARTE [Rivista]. - [s.l.] : ECOSCIENZA - ISSN 2039-0432 - Numero 3 - Anno 2010, 2010.
- David Voglar Domen Lestan Pilot-scale washing of metal contaminated garden soil using EDTA [Rivista] // Journal of Hazardous Materials 215-216. - 2012. - p. 32-39.
- Deok Hyun Moon Ju-Ry Lee, Mahmoud Wazne, Jeong-Hun Park Assessment of soil washing for Zn contaminated soils using various washing solutions [Rivista] // Journal of Industrial and Engineering Chemistry 18. - 2012. - p. 822-825.
- E. Lucena Cavalcante de Amorim, Leandro Takano Sader, Edson Luiz Silva Effect of Substrate Concentration on Dark Fermentation Hydrogen Production Using an Anaerobic Fluidized Bed Reactor [Rivista]. - [s.l.] : Appl Biochem Biotechnol - Springer, 2012.
- Eduardo Lucena Cavalcante de Amorim Leandro Takano Sader, Edson Luiz Silva Effect of Substrate Concentration on Dark Fermentation Hydrogen Production Using an Anaerobic Fluidized Bed Reactor [Rivista]. - [s.l.] : Appl Biochem Biotechnol - Springer, 2012.
- Andrea Giordano Francesco Pirozzi, Loredana Stante, Raffaele Cesaro, Giuseppe Bortone Sequencing batch reactor performance treating PAH contaminated lagoon sediments [Rivista]. - [s.l.] : Journal of Hazardous Materials B119 (2005) 159–166, 2005.
- Huarong Zhao Beicheng Xia, Chen Fan, Peng Zhao, Shili Shen Human health risk from soil heavy metal contamination under different land uses near Dabaoshan Mine, Southern China [Rivista]. - [s.l.] : Science of the Total Environment 417–418 (2012) 45–54, 2012. - Vol. 417–418 (2012) 45–54.

IARC W.H.O.- IARC MONOGRAPHS ON THE EVALUATION OF CARCINOGENIC RISKS TO HUMANS - n. 51 - Chlorinated Drinking- water; Chlorination By- products; Some Other Halogenated Compounds; Cobalt and Cobalt Compounds [Articolo]. - [s.l.] : IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, which met in Lyon - 12-19 June 1990, 1991. - Vol. 51.

Ilwon Ko Cheol-Hyo Lee, Kwang-Pyo Lee, Sang-Woo Lee, and Kyoung-Woong Kim Remediation of Soil Contaminated with Arsenic, Zinc, and Nickel by Pilot-Scale Soil Washing [Rivista] // Environmental Progress (Vol.25, No.1). - 2006. - p. 39-48.

ISPRA Annuario sullo stato dell'Ambiente 2005 - APAT - Sezione Geosfera [Rivista]. - [s.l.] : ISBN: 978-88-448-0334-8, 2007.

ISPRA L'analisi di conformità con i valori di legge: il ruolo dell'incertezza associata a risultati di misura [Articolo]. - [s.l.] : Manuali e linee guida 52/2009 , 2009.

ISS Criteri generali per l'elaborazione di valori di riferimento per contaminanti in suoli agricoli all'interno di siti contaminati sulla base di valutazioni sanitarie [Rapporto]. - [s.l.] : <http://www.iss.it/iasa/?lang=1&tipo=41>, 2013.

J.G. McColl A.A.Pohlman Soluble organic acids and their chelating influence on Al and other metal dissolution from forest soils [Rivista]. - [s.l.] : Water Air Soil Pollution, 31 (1986) 917-927, 1996. - Vol. 31, 917-927.

Jia Wen Samuel P. Stacey, Mike J. McLaughlin, Jason K. Kirby Biodegradation of rhamnolipid, EDTA and citric acid in cadmium and zinc contaminated soils [Rivista] // Soil Biology & Biochemistry 41. - 2009. - p. 2214–2221.

Jinzhong Wan Lina Chai, Xiaohua Lu, Yusuo Lin, Shengtian Zhang Remediation of hexachlorobenzene contaminated soils by rhamnolipid enhanced soil washing coupled with activated carbon selective adsorption [Rivista] // Journal of Hazardous Materials 189. - 2011. - p. 458-464.

Joan E. McLean Bert E. Bledsoe Behavior of Metals in Soils [Rivista]. - [s.l.] : U.S.EPA - Ground Water Issue, 1992.

JRC Claudio Carlon, Marco D'Alessandro, Frank Swartjes DERIVATION METHODS OF SOIL SCREENING VALUES IN EUROPE - A REVIEW AND EVALUATION OF NATIONAL PROCEDURES TOWARDS HARMONISATION [Rivista]. - [s.l.] : European Communities - JRC PUBSY 7123 - ISBN: 978-92-79-05238-5, 2007.

Kymäläinen Hanna-Riitta Comparison of the washing efficiencies of a laboratory washing device (Launder-Ometer) and of automatic household washing machines with horizontal drums [Rivista] // International Journal of Consumer Studies 31. - 2007. - p. 565–570.

- L. Di Palma R. Mecozzi Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents [Rivista] // Journal of Hazardous Materials 147. - 2007. - p. 768–775.
- M. Pueyo J. Mateu, A. Rigol, M. Vidal, J.F. Lòpez-Sánchez, G. Rauret Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils [Rivista]. - [s.l.] : Environmental Pollution 152, 2008. - 152 (2008) 330 -341.
- M.I. Kuhlman T.M. Greenfield Simplified soil washing processes for a variety of soils [Rivista] // Journal of Hazardous Materials 66. - 1999. - p. 31-45.
- Maja Pocięcha Domen Lestan Novel EDTA and process water recycling method after soil washing of multi-metal contaminated soil [Rivista] // Journal of Hazardous Materials 201-202. - 2012. - p. 273-279.
- Maja Pocięcha Domen Lestan Recycling of EDTA solution after soil washing of Pb, Zn, Cd and As contaminated soil [Rivista] // Chemosphere 86. - 2012. - p. 843-846.
- Mann Michael J. Full-scale and pilot-scale soil washing [Rivista] // Journal of Hazardous Materials 66. - 1999. - p. 119-136.
- Mari Shin Suzelle Barrington Effectiveness of the iodide ligand along with two surfactants on desorbing heavy metals from soils [Rivista] // Water, Air, and Soil Pollution 161. - 2005. - p. 193–208.
- Mario Rivero-Huguet William D. Marshall Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils [Rivista] // Chemosphere 83. - 2011. - p. 668-673.
- McColl A.A. Pohlman and J.G. Kinetics of metal dissolution from forest soils by soluble organic [Rivista]. - [s.l.] : Quality 15 (1986) -J. Environ, 1986. - Vol. 15 - 86-92 .
- Metka Udovic Domen Lestan EDTA Leaching of Cu Contaminated Soils Using Ozone/UV for Treatment and Reuse of Washing Solution in a Closed Loop [Rivista] // Water Air Soil Pollut 181. - 2007. - p. 319–327.
- Min Jang Jung Sung Hwang, Sang Il Choi Sequential soil washing techniques using hydrochloric acid and sodium hydroxide for remediating arsenic-contaminated soils in abandoned iron-ore mines [Rivista] // Chemosphere 66. - 2007. - p. 8-17.
- Minhee Lee In Sung Paik Wonhong Do, Insu Kim, Yesun Lee, Sanghoon Lee Soil washing of As-contaminated stream sediments in the vicinity of an abandoned mine in Korea [Rivista] // Environ Geochem Health 29. - 2007. - p. 319–329.
- Minhee Lee In Sung Paik, Wonhong Do, Insu Kim, Yesun Lee, Sanghoon Lee Soil washing of As-contaminated stream sediments in the vicinity of an abandoned mine in Korea [Rivista] // Environ Geochem Health. - 2007. - p. 319-329.

N. Finzgar B. Kos, D. Lestan Washing of Pb contaminated soil using [S,S] ethylenediamine disuccinate and horizontal permeable barriers [Rivista]// *Chemosphere* 57. - 2004. - p. 655-661.

Natividad Cabrera-Valladares Anne-Pascale Richardson, Clarita Olvera, Luis Gerardo Treviño, Eric Déziel, François Lépine, Gloria Soberón-Chávez Monorhamnolipids and 3-(3-hydroxyalkanoyloxy) alkanolic acids (HAAs) production using *Escherichia coli* as a heterologous host [Rivista]. - [s.l.] : *Appl Microbiol Biotechnol* (2006) 73:187–194, 2006.

ONU REPORT OF THE UNITED NATIONS CONFERENCE ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT - Annex I - RIO DECLARATION ON ENVIRONMENT AND DEVELOPMENT - Rio de Janeiro, 3-14 June 1992 [Rivista]. - [s.l.] : United Nations General Assembly - Distr. GENERAL12 August 1992, 1992. - 151/26 : Vol. A/CONF.151/26 (Vol. I).

ONU UNITED NATIONS CONVENTION TO COMBAT DESERTIFICATION IN THOSE COUNTRIES EXPERIENCING SERIOUS DROUGHT AND/OR DESERTIFICATION, PARTICULARLY IN AFRICA - 12 September 1994 [Rivista]. - [s.l.] : ONU General Assembly - Distr. GENERAL - A/AC.241/27 - 12 September 1994, 1994.

Patrick W.H., and Mahapatra, I.C Transformation and availability to rice of nitrogen and phosphorus in waterlogged soils [Rivista]. - [s.l.] : *Adv. Agron.* 20:323-359, 1968.

Paul Romkens Lucas Bouwman, Jan Japenga, Cathrina Draaisma Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils [Rivista]// *Environmental Pollution* 116. - 2002. - p. 109–121.

Paul Romkens Lucas Bouwman, Jan Japenga, Cathrina Draaisma Potentials and drawbacks of chelate-enhanced phytoremediation of soils [Rivista]. - [s.l.] : *Environmental Pollution* 116 (2002) 109–121, 2002.

Pellegrino Conte Anna Agretto, Riccardo Spaccinia, Alessandro Piccolo Soil remediation: humic acids as natural surfactants in the washings of highly contaminated soils [Rivista]. - [s.l.] : *Environmental Pollution* 135 (2005) 515–522, 2005.

Peters Robert W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [Rivista]// *Journal of Hazardous Materials* 66. - 1999. - p. 151–210.

Peters Robert W. Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils [Rivista]// *Journal of Hazardous Materials* 66. - 1999. - p. 151–210.

R.J. Abumaizar Edward H. Smith Heavy metal contaminants removal by soil washing [Rivista]. - 1999.

Raffaele Cesaro Giovanni Esposito Optimal operational conditions for the electrochemical regeneration of a soil washing EDTA solution [Rivista]. - [s.l.] : J. Environ. Monit., 2009, 11, 307–313 307, 2009.

Raman Bassi Shiv 0. Prosher, B.K. Simpson Extradon of Metab from a Contaminated Sandy Soil Using Citric Acid [Rivista] // Environmental Progress (Vol.19, No.4). - 2000. - p. 275-282.

Regione_Campania [Rivista]. - 2011.

Regione_Campania Delibera della Giunta Regionale n. 403 del 04/08/2011 - PRESA D'ATTO DELLA PROPOSTA DI "ADEGUAMENTO ED AGGIORNAMENTO DEL PIANO REGIONALE PER LE BONIFICHE" [Rivista]. - [s.l.] : BURC n. 62 del 3 Ottobre 2011, 2011.

Regione_Campania Delibera n. 711 del 13.06.2005 la Giunta Regionale della Campania- " Approvazione del Piano Regionale di Bonifica (PRB) dei Siti Inquinati della Regione Campania" [Rivista]. - [s.l.] : BURC numero speciale del 9 settembre 2005, 2005.

Regione_Campania LEGGE REGIONALE N. 20 DEL 9 DICEMBRE 2013- "MISURE STRAORDINARIE PER LA PREVENZIONE E LA LOTTA AL FENOMENO DELL'ABBANDONO E DEI ROGHI DI RIFIUTI" [Rivista]. - [s.l.] : BURC n. 70 del 9 Dicembre 2013, 2013.

Regione_Campania Piano Regionale di Bonifica adottato definitivamente con Delibera di G.R. n. 129 del 27/05/2013 [Rivista]. - [s.l.] : BURC n. 30 del 05/06/2013, 2013.

Regione_Campania PIANO REGIONALE di BONIFICA della Regione Campania -Approvato con Ordinanza Commissariale n. 49 del 01/04/2005 e con Deliberazione G.R. 771 del 15/06/2005 [Rivista]. - [s.l.] : BURC Serie Speciale del 9 settembre 2005, 2005.

Regione_Lombardia D.C.R. 17 febbraio 2004 n. VII/958 - Piano Regionale Stralcio di Bonifica delle are Inquinata, ai sensi dell'art. 22 comma 5, del D.Lgs 5/02/97 n.22, indicante le priorità di intervento sui siti inquinati presenti sul territorio Nazionale [Rivista]. - [s.l.] : BURL - Serie Ordinaria - n. 12 del 14 marzo 2004, 2004.

Regione_Lombardia D.C.R. 30 settembre 2008 n. VIII/701 - Piano Regionale Stralcio delle Aree Contaminate indicante le priorità d'intervento, a seguito di Valutazione Ambientale, sui siti contaminati presenti sul territorio regionale (art. 245, c.3 del D.Lgs 152/06) [Rivista]. - [s.l.] : BURL- supplemento ordinario - n. 44 del 28 ottobre 2008, 2008.

Regione_Lombardia DGR n. 66818 dell'11 aprile 1995 - "Approvazione del Piano Regionale di Bonifica delle Aree Contaminate" [Rivista]. - [s.l.] : BURL, 1995.

Repubblica_Italiana Decreto Ministeriale n° 471 del 25/10/1999 - "Regolamento recante criteri, procedure e modalità per la messa in sicurezza, la bonifica e il ripristino" [Rivista] // Gazz. Uff. Suppl. Ordin. n° 293 del 15/12/1999. - 1999.

Repubblica_Italiana Legge 8 luglio 1986, n. 349 - "Istituzione del Ministero dell'ambiente e norme in materia di danno ambientale" [Rivista]// SUPPLEMENTO ORDINARIO n. 59 G.U.R.I. 15 luglio 1986, n. 162. - 1986.

Repubblica_Italiana_CPI XVI Legislatura - Doc. XXIII, n. 19 - Commissione parlamentare di inchiesta sulle attività illecite connesse al ciclo dei rifiuti - Relazione territoriale sulle attività illecite connesse al ciclo dei rifiuti nella Regione Campania [Rivista]. - [s.l.] : <http://leg16.camera.it/494?categoria=023>, 2013.

Repubblica_Italiana_DL DECRETO-LEGGE 31 agosto 1987, n. 361 - Disposizioni urgenti in materia di smaltimento dei rifiuti - Decreto-Legge convertito con modificazioni dalla L. 29 ottobre 1987, n. 441 [Rivista]. - [s.l.] : G.U. 31/10/1987, n.255, 1987.

Repubblica_Italiana_DL136 DECRETO-LEGGE 10 dicembre 2013, n. 136 - Disposizioni urgenti dirette a fronteggiare emergenze ambientali e industriali ed a favorire lo sviluppo delle aree interessate [Rivista]. - [s.l.] : GU n.289 del 10-12-2013, 2013.

Repubblica_Italiana_DLGS Decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22 - "Decreto Ronchi" - "Attuazione delle direttive 91/156/CEE sui rifiuti,91/689/CEE sui rifiuti pericolosi e 94/62/CE sugli imballaggi e rifiuti di imballaggio [Rivista]// Supplemento ordinario n. 33 alla Gazzetta ufficiale 15 febbraio 1997 n. 38. - 1997.

Repubblica_Italiana_DLGS152 Decreto Legislativo 3 aprile 2006, n. 152 - "Norme in materia ambientale" [Rivista]// Gazzetta Ufficiale n. 88 del 14 aprile 2006 - Supplemento Ordinario n. 96. - 2006.

Repubblica_Italiana_DLGS75/10 Decreto Legislativo 29 aprile 2010, n. 75 - Riordino e revisione della disciplina in materia di fertilizzanti, a norma dell'articolo 13 della legge 7 luglio 2009, n. 88 [Rivista]. - [s.l.] : G.U. 121 del 26 maggio 2010, 2010.

Repubblica_Italiana_DLGS99/92 DECRETO LEGISLATIVO 27 gennaio 1992, n. 99 - Attuazione della direttiva n. 86/278/CEE concernente la protezione dell'ambiente, in particolare del suolo, nell'utilizzazione dei fanghi di depurazione in agricoltura [Rivista]. - [s.l.] : GU n.38 del 15-2-1992 - Suppl. Ordinario n. 28, 1992.

Repubblica_Italiana_DM Decreto del Ministero dell'Ambiente del 16 maggio 1989 - Criteri e linee guida per l'elaborazione e la predisposizione, con modalità uniformi da parte di tutte le regioni e province autonome, dei piani di bonifica, (...) [Rivista]. - [s.l.] : GU n.121 del 26-5-1989, 1989.

Repubblica_Italiana_DM DECRETO del Ministero Dell'Ambiente n. 468 del 18 settembre 2001 - ""Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale" [Rivista]. - [s.l.] : GU n.13 del 16-1-2002 - Suppl. Ordinario n. 10, 2001.

Repubblica_Italiana_DM Decreto 11 gennaio 2013 - Approvazione dell'elenco dei siti che non soddisfano i requisiti di cui ai commi 2 e 2-bis dell'articolo 252 del decreto legislativo 3 aprile 2006, n. 152 e che non sono più ricompresi tra i siti di bonifica di interesse nazionale [Rivista]. - [s.l.] : Gu 12 marzo 2013 n. 60, 2013.

Repubblica_Italiana_DPCM DECRETO DEL PRESIDENTE DEL CONSIGLIO DEI MINISTRI 19 maggio 2005 - Dichiarazione dello stato di emergenza nel territorio tra le province di Roma e Frosinone, in ordine alla situazione di crisi socio-economico-ambientale. [Rivista]. - [s.l.] : Gazzetta Ufficiale italiana n. 122 del 27 maggio 2005, 2005.

Repubblica_Italiana_L Conversione in legge, con modificazioni, del decreto-legge 22 giugno 2012, n. 83, recante misure urgenti per la crescita del Paese. [Rivista]. - [s.l.] : GU n.187 del 11-8-2012 - Suppl. Ordinario n. 171, 2012.

Repubblica_Italiana_L LEGGE 2 dicembre 2005, n. 248 - "Conversione in legge, con modificazioni, del decreto-legge 30 settembre 2005, n. 203, recante misure di contrasto all'evasione fiscale e disposizioni urgenti in materia tributaria e finanziaria" [Rivista]. - [s.l.] : GU n.281 del 2-12-2005 - Suppl. Ordinario n. 195, 2005.

Repubblica_Italiana_L Legge 23 dicembre 2000, n. 388 - "Disposizioni per la formazione del bilancio annuale e pluriennale dello Stato (legge finanziaria 2001)" [Rivista]. - [s.l.] : Gazzetta Ufficiale n. 302 del 29 dicembre 2000 - Supplemento Ordinario n. 219, 2000.

Repubblica_Italiana_L LEGGE 31 luglio 2002, n. 179 - "Disposizioni in materia ambientale" [Rivista]. - [s.l.] : GU n.189 del 13-8-2002, 2002.

Repubblica_Italiana_L Legge 9 dicembre 1998, n. 426 - Nuovi interventi in campo ambientale [Rivista]. - [s.l.] : G.U. n. 291 del 14 dicembre 1998, 1998.

Repubblica_Italiana_L266 LEGGE 23 dicembre 2005, n. 266 - Disposizioni per la formazione del bilancio annuale e pluriennale dello Stato (legge finanziaria 2006). [Rivista]. - [s.l.] : GU n.302 del 29-12-2005 - Suppl. Ordinario n. 211, 2005.

Repubblica_Italiana_L6/14 LEGGE 6 febbraio 2014, n. 6 - Conversione in legge, con modificazioni, del decreto-legge 10 dicembre 2013, n. 136, recante disposizioni urgenti dirette a fronteggiare emergenze ambientali e industriali ed a favorire lo sviluppo delle aree interessate [Rivista]. - [s.l.] : G.U. 8/2/2014, n. 32, 2014.

Richard G. Sheets Berit A. Bergquist Laboratory treatability testing of soils contaminated with lead and PCBs using particle-size separation and soil washing [Rivista] // Journal of Hazardous Materials 66. - Soil Technology, 7865 NE Day Road W., Bainbridge Island, WA 98110, USA : [s.n.], 1999. - p. 137-150.

Robin Semer Krishna R. Reddy Evaluation of soil washing process to remove mixed contaminants from a sandy loam [Rivista] // Journal of Hazardous Materials 45. - 1996. - p. 45-57.

S.R. Burckhard A.P. Schwab, M.K. Banks The effects of organic acids on the leaching of heavy metals from mine tailings [Rivista]. - [s.l.] : Journal of Hazardous Materials 41 (1995) 135 145, 1995.

Shuman L. M. Chemical forms of micronutrients in soil [Rivista]. - [s.l.] : Luxmoore, R. J. , 1991. - Vol. Micronutrients in agriculture. 1991 pp. 113-144 .

Songhu Yuan Xiaofeng Wu, Jinzhong Wan, Huayun Long, Xiaohua Lu, Xiaohui Wu, Jing Chen Enhanced washing of HCB and Zn from aged sediments by TX-100 and EDTA mixed solutions [Rivista] // Geoderma 156. - 2010. - p. 119–125.

Stevenson F.J. Organic acids in soil [Rivista]. - [s.l.] : Soil Biochemistry 1967 - A.D. McLaren and G.H. Peterson, 1967. - Vol. 1967, pp. 119 146..

U.E. COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE COUNCIL, THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS n. 179 - Towards a Thematic Strategy for Soil Protection [Rivista]. - [s.l.] : COM(2002) 179 final, 2002.

U.E. DIRECTIVE OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL establishing a framework for the protection of soil and amending Directive 2004/35/EC - presented by the Commission [Rivista]. - [s.l.] : Brussels, 22.9.2006 - COM(2006) 232 final - 2006/0086 (COD), 2006.

U.E. BCR CRM 601 - THE CERTIFICATION OF THE EDTA-EXTRACTABLE CONTENTS (MASS FRACTIONS) OF Cd, Cr, Ni, Pb and Zn IN SEDIMENT FOLLOWING A THREE-STEP SEQUENTIAL EXTRACTION PROCEDURE -- European Commission - BCR information REFERENCE MATERIALS [Rivista]. - [s.l.] : Report EUR 17554 EN - ISSN 1018-5593, 1997.

U.E.EEA l'European Environment Agency (EEA) - "Progress in management of contaminated sites" - Assessment published Aug 2007 [Rivista]. - [s.l.] : CSI 015/LSI 003, 2007.

U.S.A. SMALL BUSINESS LIABILITY RELIEF AND BROWNFIELDS REVITALIZATION ACT - Public Law 107-118 - 107th Congress [Rivista]. - [s.l.] : Page 115 STAT. 2356, 2002.

U.S.A. Superfund Amendments and Reauthorization Act of 1986 - SARA- Public Law 99–499 [Rivista]. - [s.l.] : Oct. 17, 1986; 100 Stat. 1613, 1986.

U.S.A. Taxpayer Relief Act of 1997 - 105th Congress Public Law 34 [Rivista]. - [s.l.] : Page 111 STAT. 787, 1997.

U.S.A. The Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability Act of 1980 - 1980 , commonly known as “Superfund, consists of Public Law 96–

- 510 (Dec. 11, 1980) and the amendments made by subsequent enactments. [Rivista]. - [s.l.] : 42 U.S.C. 9601–9675, 1980.
- U.S.EPA Ecological Risk Assessment Guidance for Superfund [Rivista]. - [s.l.] : USEPA, 1997.
- U.S.EPA Guidance for Developing Ecological Soil Screening Levels (Eco-SSLs) [Rivista]. - [s.l.] : OSWER Directive 92857-55 - November 2003, 2003.
- U.S.EPA Recent Developments for In Situ Treatment of Metal Contaminated Soils [Articolo]. - 1997.
- U.S.EPA SUPPLEMENTAL GUIDANCE FOR DEVELOPING SOIL SCREENING LEVELS FOR SUPERFUND SITES [Rivista]. - [s.l.] : OSWER 9355.4-24, 2002.
- U.S.EPA_3051A METHOD 3051A -- Revision 1 February 2007- MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS [Rivista]. - [s.l.] : SW-846 -Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, 2007.
- U.S.EPA_3546 METHOD 3546 - Revision 0 February 2007 - MICROWAVE EXTRACTION [Rivista]. - [s.l.] : SW-846 -Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, 2007.
- U.S.EPA_Def Private Drinking Water Wells - Glossary [Online] // <http://water.epa.gov/drink/info/well/glossary.cfm>. - US EPA, 06 03 2012. - 05 01 2014.
- U.S.EPA_Rapp Rhamnolipid biosurfactant (110029) Fact Sheet [Rapporto]. - [s.l.] : U.S.EPA - http://www.epa.gov/opp00001/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-110029_01-May-04.pdf, 2004.
- U.S.NOAA <http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/8456> [Online] // U.S.NOAA- National Oceanic and Atmospheric Administration. - 2012.
- W. Salomons W.M. Stigliani (Eds.) Long-term strategies for handling contaminated sites and large-scale areas [Rivista]. - [s.l.] : Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-linear Responses, Springer, Berlin (1995), pp. 1–30, 1995.
- Weihua Zhang Daniel C.W. Tsang, Irene M.C. Lo Removal of Pb and MDF from contaminated soils by EDTA- and SDS-enhanced washing [Rivista] // *Chemosphere* 66. - 2007. - p. 2025–2034.
- Weihua Zhang Daniel C.W. Tsang, Irene M.C. Lo Removal of Pb by EDTA-washing in the presence of hydrophobic organic contaminants or anionic surfactant [Rivista] // *Journal of Hazardous Materials* 155 . - 2008. - p. 433–439.

Weihua Zhang Hao Huang, Fenfang Tan, Hong Wang, Rongliang Qiu Influence of EDTA washing on the species and mobility of heavy metals residual in soils [Rivista] // *Journal of Hazardous Materials* 173. - 2010. - p. 369-376.

Wojciech Kujawski Izabela Koter, Stanisław Koter Membrane-assisted removal of hydrocarbons from contaminated soils laboratory test results [Rivista]// *ScienceDirect - Desalination* 241. - 2009. - p. 218-226.

Xuejun Cao Ho-Joon Lee, Hyun Shik Yun and Yoon-Mo Koo Solubilities of Calcium and Zinc Lactate in Water and Water-Ethanol Mixture [Rivista]. - [s.l.] : Korean J. Chem. Eng., 18(1), 133-135 (2001), 2001.

Z. M. Li M. M. Peterson, S.D. Confort, G.L. Horst, P.J. Shea, B.T. Oh Remediating TNT-contaminated soil by soil washing and Fenton oxidation [Rivista]// *The Science of the Total Environment* 204. - 1997. - p. 107-115.

APPENDICE A

“DATI ED ELABORAZIONI GRAFICHE DELLE PROVE DI WASHING ESEGUITE CON EDTA”

TESI DI DOTTORATO

“METODOLOGIE DI BONIFICA DI SITI CONTAMINATI: APPLICAZIONI DELLA TECNICA DEL SOIL WASHING CON EDTA E VFA A CASI DI TERRENI CONTAMINATI DA METALLI”

Contenuti:

1.1 Campione R1	2
1.2 Campione R2	3
1.3 Campione R3	5
1.4 Campione R4	7

1.1 CAMPIONE R1

Nella successiva Tabella 1 si riportano i dati relativi alla prova di estrazione dello Zn sul campione R1, nonché la relativa rappresentazione grafica (vedi Grafico 1.)

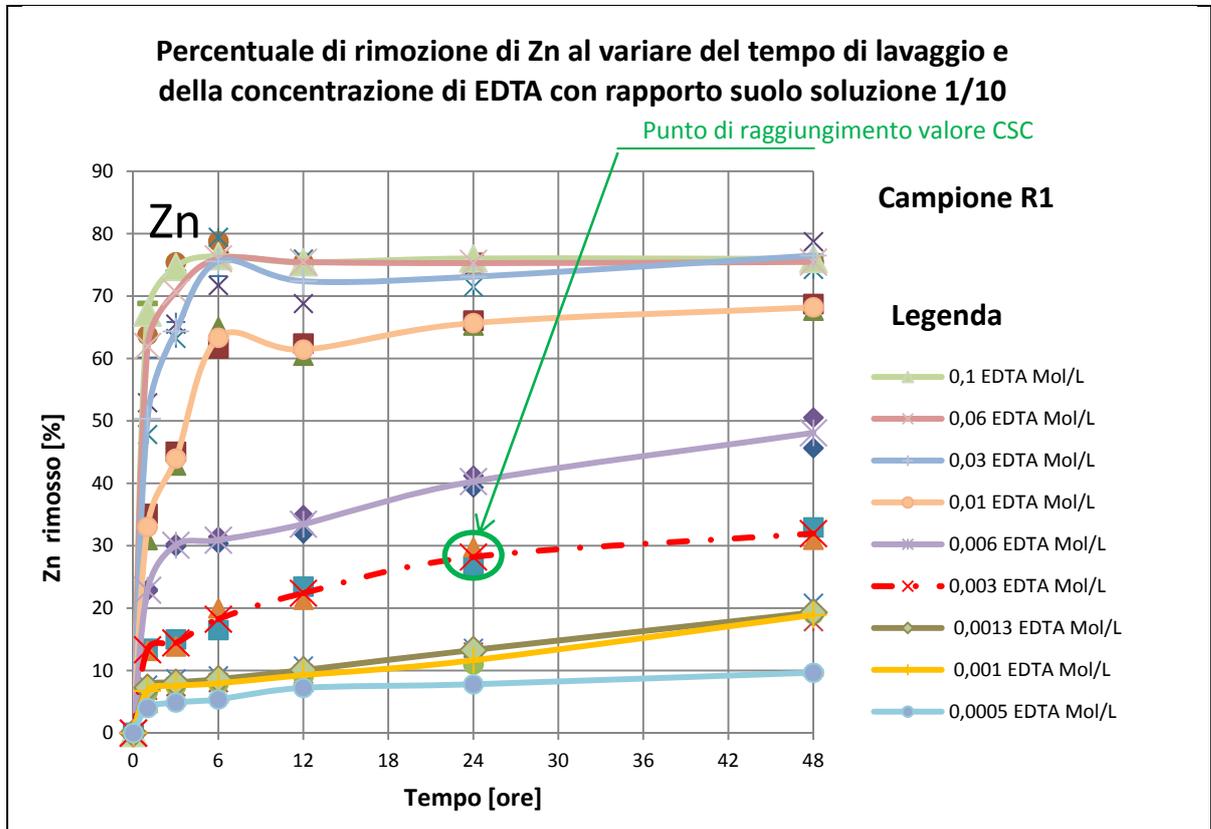


Grafico 1: Risultati delle Prove di rimozione con EDTA di Zn per il Campione R1, con in rosso tratteggiata la prima curva che consente di portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 1: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R1 con L/S 1/10 a diverse concentrazioni di EDTA e di versi tempi di lavaggio						
Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Concentrazione EDTA in soluzione	Zn Rimosso [mg/kg.s.s.]					
0,0005 EDTA Mol/L	7,97	9,73	10,69	14,37	15,53	19,19
0,001 EDTA Mol/L	13,45	15,01	15,835	18,44	23,185	37,61
0,0013 EDTA Mol/L	14,45	16,03	17,16	20,06	26,43	38,42
0,003 EDTA Mol/L	26,54	28,71	36,28	44,56	56,08	63,54
0,006 EDTA Mol/L	45,50	59,86	61,475	66,54	80,13	95,64
0,01 EDTA Mol/L	65,66	87,445	125,93	122,16	130,61	135,63
0,03 EDTA Mol/L	100,17	127,99	150,26	143,94	145,37	152,13
0,06 EDTA Mol/L	123,21	140,47	151,10	150,03	149,68	150,06
0,1 EDTA Mol/L	133,98	148,50	151,95	149,96	151,18	151,05

1.2 CAMPIONE R2

Nelle successive Tabella 2 e Tabella 2 si riportano i dati relativi alla prova di estrazione rispettivamente di Zn e Pb sul campione R2, nonché le relative rappresentazioni grafiche (vedi rispettivamente Grafico 2 e Grafico 3).

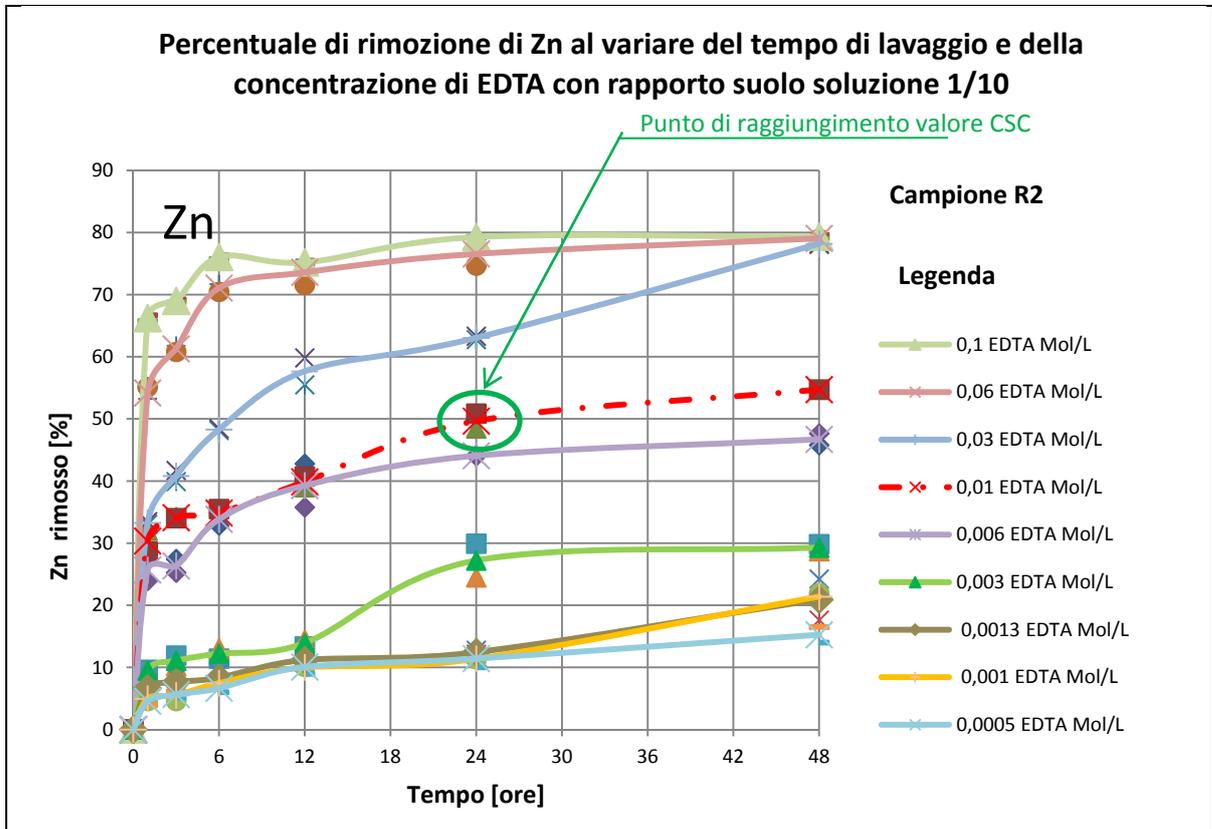


Grafico 2: Risultati delle Prove di rimozione con EDTA di Zn per il Campione R1, con in rosso tratteggiata la prima curva che consente di portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 2: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R2 con L/S 1/10 a diverse concentrazioni di EDTA e di versi tempi di lavaggio						
Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Concentrazione EDTA in soluzione	Zn Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
0,0005 EDTA Mol/L	11,62	14,35	16,92	25,61	29,08	38,84
0,001 EDTA Mol/L	12,63	14,0125	18,99	25,45	28,96	54,44
0,0013 EDTA Mol/L	16,88	19,39	21,16	28,48	31,68	53,27
0,003 EDTA Mol/L	24,18	28,16	31,15	35,45	69,25	74,53
0,006 EDTA Mol/L	65,38	67,05	86,16	99,97	112,19	118,92
0,01 EDTA Mol/L	77,26	86,83	88,75	101,50	126,4	139,30
0,03 EDTA Mol/L	84,65	103,87	122,91	146,77	160,47	198,99
0,06 EDTA Mol/L	137,93	156,01	180,92	187,36	194,88	201,26
0,1 EDTA Mol/L	168,60	175,64	193,59	191,39	201,76	201,91

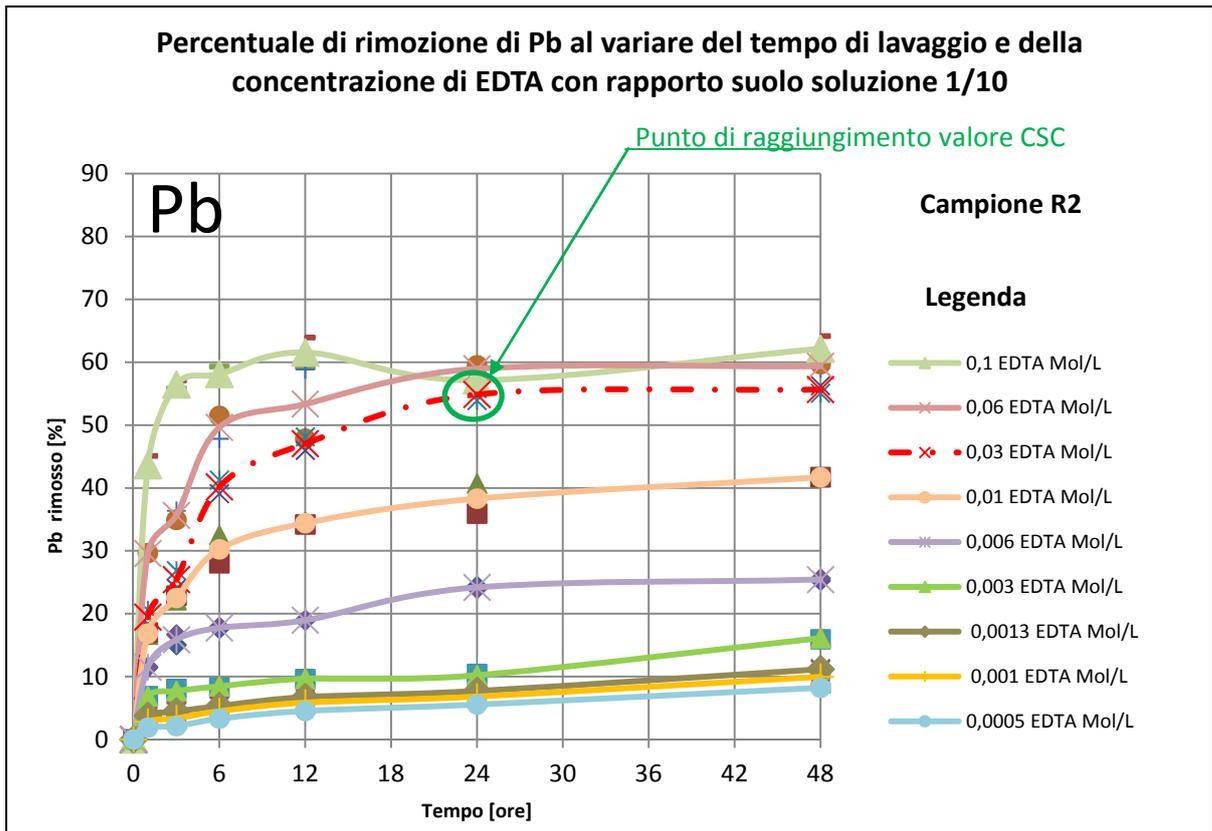


Grafico 3: Risultati delle Prove di rimozione con EDTA di Zn per il Campione R1, con in rosso tratteggiata la prima curva che consente di portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 3: Concentrazioni di Piombo Rimosso nel Campione R2 con L/S 1/10 a diverse concentrazioni di EDTA e di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Concentrazione EDTA in soluzione	Pb Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
0,0005 EDTA Mol/L	4,05	4,54	7,10	9,72	11,93	17,64
0,001 EDTA Mol/L	6,06	7,22	9,65	12,58	14,66	21,40
0,0013 EDTA Mol/L	8,11	9,58	11,41	14,49	16,59	23,99
0,003 EDTA Mol/L	14,69	16,56	18,13	20,73	21,93	34,58
0,006 EDTA Mol/L	24,69	34,06	38,13	40,73	51,93	54,58
0,01 EDTA Mol/L	36,19	48,32	64,93	73,87	82,24	89,54
0,03 EDTA Mol/L	41,80	54,58	86,25	101,02	117,82	119,50
0,06 EDTA Mol/L	63,50	76,52	106,60	114,57	126,60	127,48
0,1 EDTA Mol/L	93,64	121,20	124,81	132,19	122,67	133,44

1.3 CAMPIONE R3

Nelle successive Tabella 4 e Tabella 5 si riportano i dati relativi alla prova di estrazione rispettivamente di Zn e Pb sul campione R3, nonché le relative rappresentazioni grafiche (vedi rispettivamente Grafico 4 e Grafico 5).

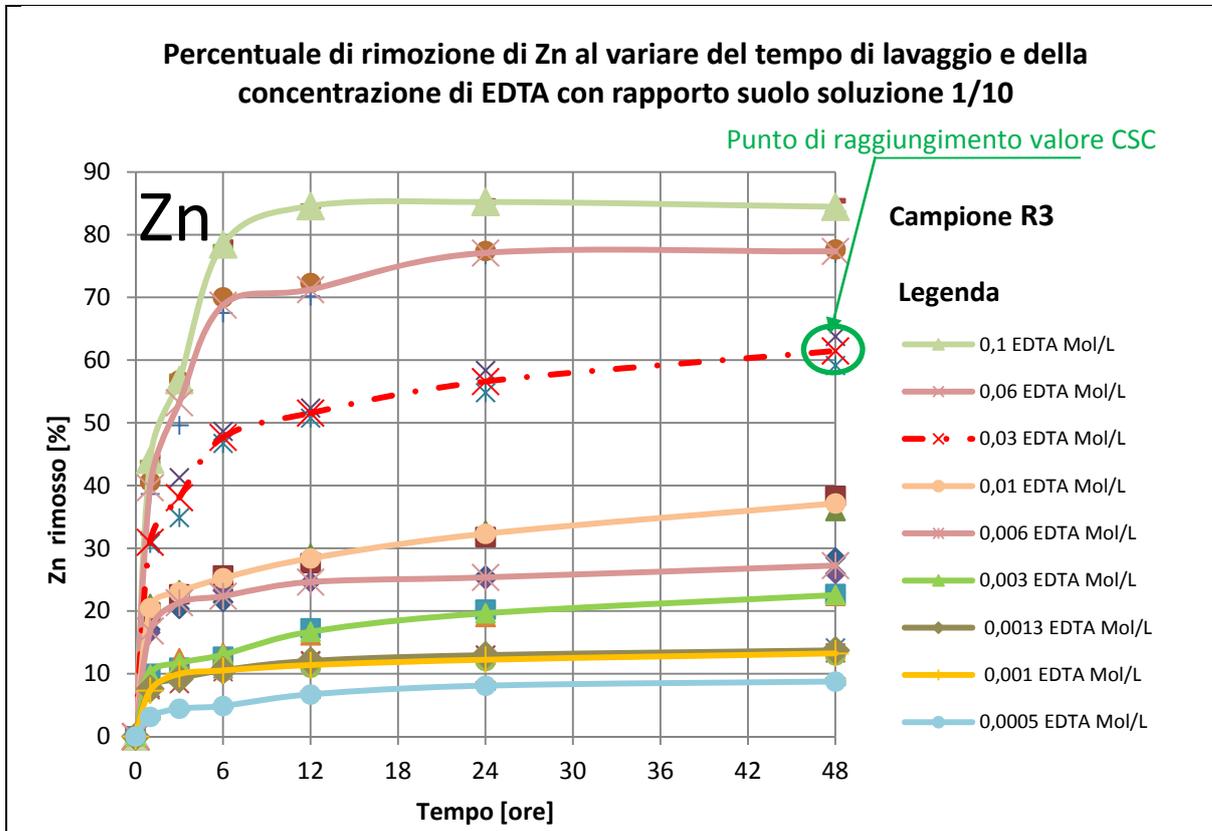


Grafico 4: Risultati delle Prove di rimozione con EDTA di Zn per il Campione R3, con in rosso tratteggiata la prima curva che consente di portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 4: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R3 con L/S 1/10 a diverse concentrazioni di EDTA e di versi tempi di lavaggio						
Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Concentrazione EDTA in soluzione	Zn Rimosso [mg/kg_{s.s.}]					
0,0005 EDTA Mol/L	12,09	17,09	18,72	25,80	31,19	33,74
0,001 EDTA Mol/L	28,20	38,36	40,51	43,84	47,11	51,00
0,0013 EDTA Mol/L	29,33	35,46	40,66	46,39	49,99	52,89
0,003 EDTA Mol/L	38,13	45,19	50,19	64,30	75,66	86,89
0,006 EDTA Mol/L	64,83	82,12	86,13	94,83	97,67	104,91
0,01 EDTA Mol/L	78,89	88,59	97,15	109,31	124,41	143,05
0,03 EDTA Mol/L	119,24	146,59	183,60	198,50	217,85	236,60
0,06 EDTA Mol/L	152,64	204,83	264,76	274,26	296,74	297,71
0,1 EDTA Mol/L	169,84	218,79	302,04	325,56	328,05	325,10

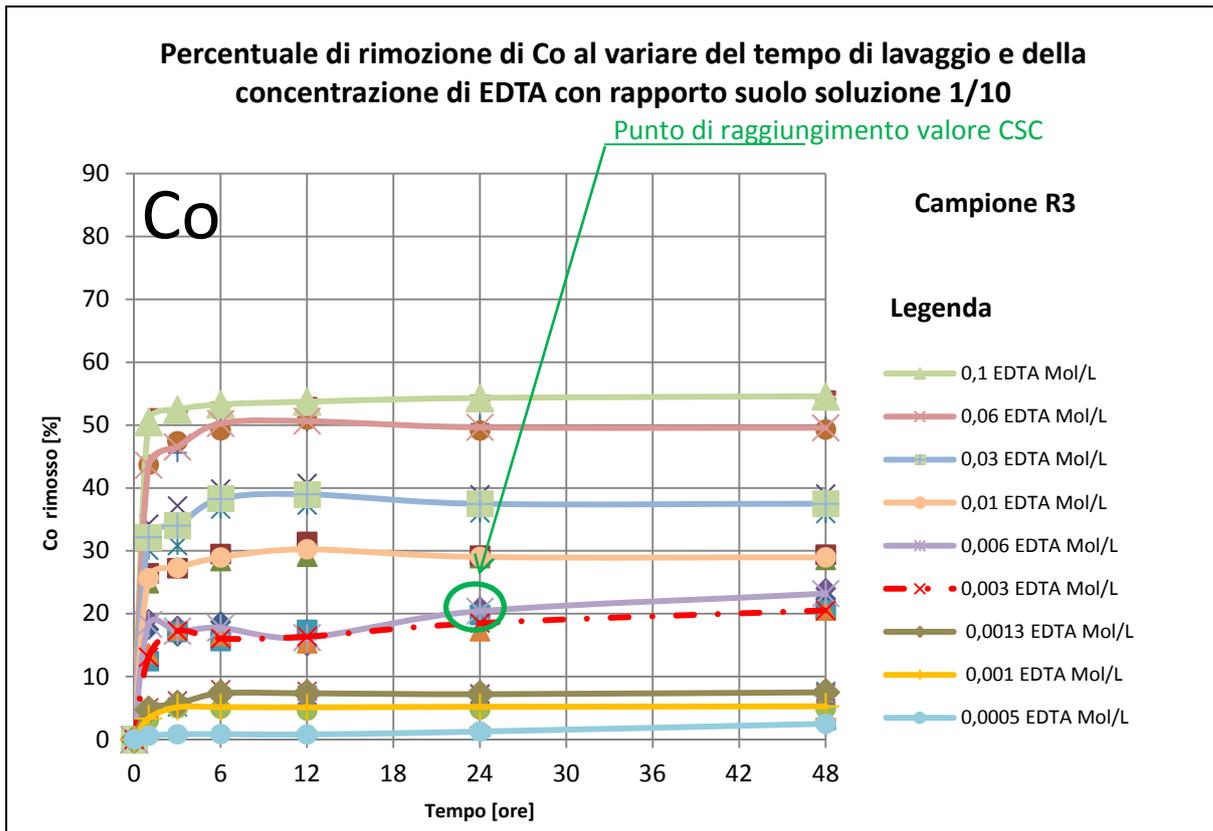


Grafico 5: Risultati delle Prove di rimozione con EDTA di Co per il Campione R3, con in rosso tratteggiata la prima curva che consente di portare il valore di Co al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 5: Concentrazioni di Cobalto Rimosso nel Campione R3 con L/S 1/10 a diverse concentrazioni di EDTA e di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Concentrazione EDTA in soluzione	Co Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
0,0005 EDTA Mol/L	0,23	0,31	0,33	0,30	0,48	0,94
0,001 EDTA Mol/L	1,26	1,93	1,94	1,93	1,95	1,99
0,0013 EDTA Mol/L	1,78	2,13	2,76	2,77	2,71	2,82
0,003 EDTA Mol/L	4,92	6,48	6,04	6,15	6,96	7,72
0,006 EDTA Mol/L	6,89	6,48	6,68	6,09	7,67	8,72
0,01 EDTA Mol/L	9,64	10,26	10,88	11,37	10,92	10,89
0,03 EDTA Mol/L	12,10	12,78	14,38	14,66	14,09	14,09
0,06 EDTA Mol/L	16,40	17,49	18,90	19,04	18,67	18,64
0,1 EDTA Mol/L	18,98	19,71	20,03	20,19	20,42	20,51

1.4 CAMPIONE R4

Nelle successive Tabella 6, Tabella 7 e Tabella 8 si riportano i dati relativi alla prova di estrazione rispettivamente di Zn, Pb e Cu sul campione R4, nonché le relative rappresentazioni grafiche (vedi rispettivamente Grafico 6, Grafico 7 e Grafico 8).

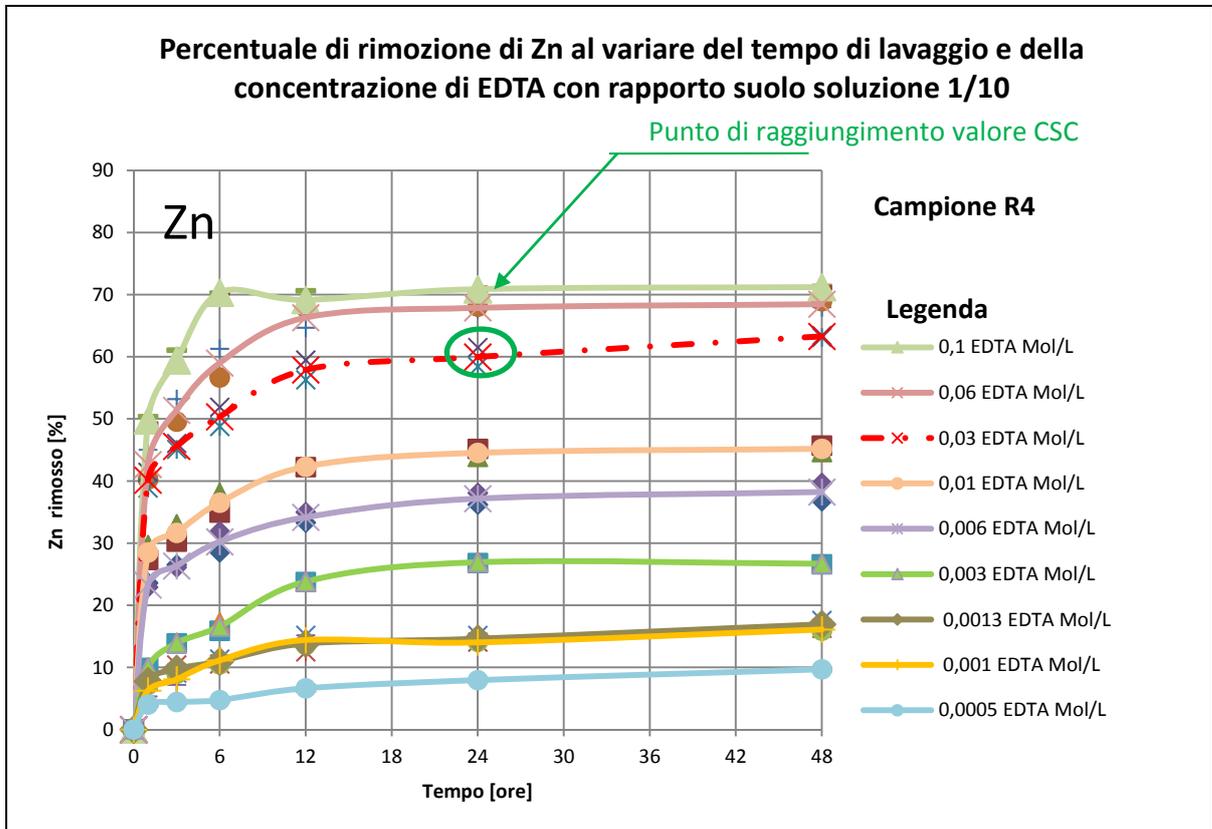


Grafico 6: Risultati delle Prove di rimozione con EDTA di Zn per il Campione R4, con in rosso tratteggiata la prima curva che consente di portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 6: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R4 con L/S 1/10 a diverse concentrazioni di EDTA e di diversi tempi di lavaggio						
Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Concentrazione EDTA in soluzione	Zn Rimosso [mg/kg_{s.s.}]					
0,0005 EDTA Mol/L	13,10	14,43	15,41	21,59	25,88	31,54
0,001 EDTA Mol/L	20,34	26,30	36,19	46,84	45,61	52,40
0,0013 EDTA Mol/L	25,28	31,72	35,65	45,05	47,57	55,12
0,003 EDTA Mol/L	32,42	45,30	53,97	77,44	87,63	86,86
0,006 EDTA Mol/L	75,70	85,65	98,33	111,15	120,93	124,40
0,01 EDTA Mol/L	92,76	103,04	118,82	137,69	144,94	147,05
0,03 EDTA Mol/L	130,63	148,33	163,83	188,38	195,15	205,91
0,06 EDTA Mol/L	138,80	167,20	191,95	215,76	220,88	222,81
0,1 EDTA Mol/L	161,94	193,35	228,81	225,02	230,61	231,74

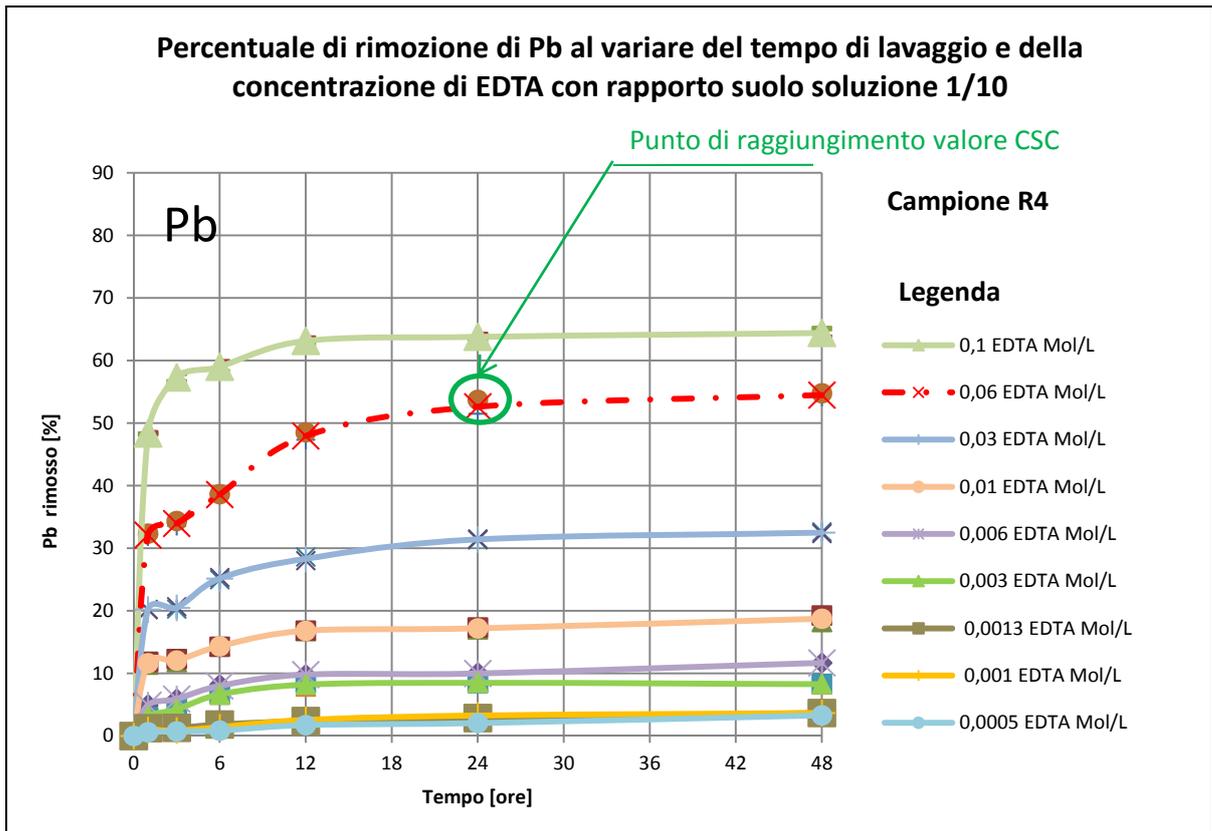


Grafico 7: Risultati delle Prove di rimozione con EDTA di Pb per il Campione R4, con in rosso tratteggiata la prima curva che consente di portare il valore di Pb al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 7: Concentrazioni di Piombo Rimosso nel Campione R4 con L/S 1/10 a diverse concentrazioni di EDTA e di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Concentrazione EDTA in soluzione	Pb Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
0,0005 EDTA Mol/L	1,24	1,50	1,76	3,59	4,26	6,79
0,001 EDTA Mol/L	1,98	1,81	2,90	5,32	6,76	7,59
0,0013 EDTA Mol/L	2,57	2,70	3,79	4,96	5,93	7,60
0,003 EDTA Mol/L	6,47	8,76	13,71	16,98	17,60	17,14
0,006 EDTA Mol/L	10,19	12,20	16,52	20,28	20,65	24,14
0,01 EDTA Mol/L	24,03	24,92	29,61	34,73	35,55	38,73
0,03 EDTA Mol/L	41,79	42,32	52,00	58,54	64,94	67,17
0,06 EDTA Mol/L	66,37	70,19	79,76	99,12	108,77	112,63
0,1 EDTA Mol/L	99,96	118,45	122,01	130,55	131,90	133,18

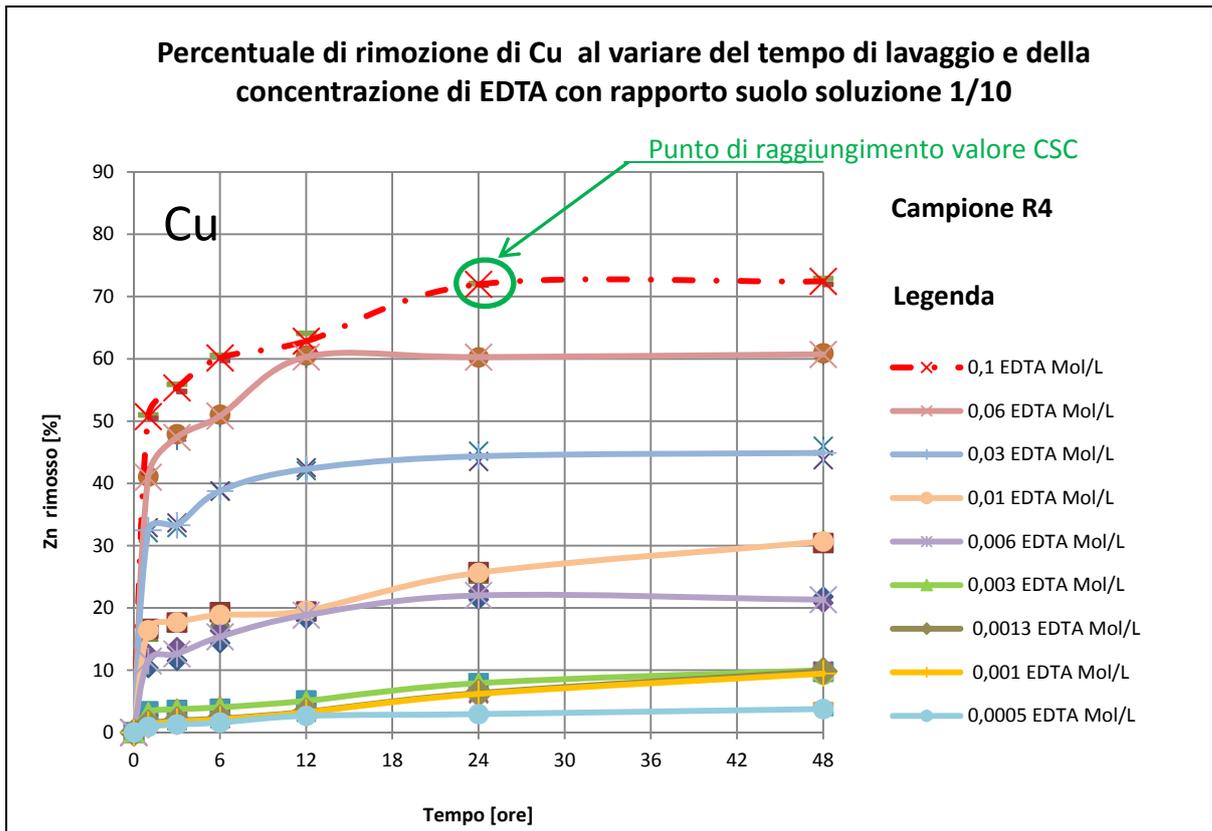


Grafico 8: Risultati delle Prove di rimozione con EDTA di Cu per il Campione R4, con in rosso tratteggiata la prima curva che consente di portare il valore di Cu al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 8: Concentrazioni di Rame Rimosso nel Campione R4 con L/S 1/10 a diverse concentrazioni di EDTA e di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Concentrazione EDTA in soluzione	Cu Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
0,0005 EDTA Mol/L	3,60	5,09	6,28	10,55	11,69	14,89
0,001 EDTA Mol/L	5,01	6,97	8,35	12,83	24,55	37,49
0,0013 EDTA Mol/L	5,53	7,59	8,82	13,20	25,09	38,98
0,003 EDTA Mol/L	12,86	14,78	16,00	20,13	31,36	39,69
0,006 EDTA Mol/L	45,48	49,96	60,82	74,63	87,20	84,45
0,01 EDTA Mol/L	65,04	70,02	74,75	77,44	101,52	121,45
0,03 EDTA Mol/L	128,63	131,79	153,51	167,45	175,64	177,79
0,06 EDTA Mol/L	162,33	187,64	201,23	238,75	238,69	240,44
0,1 EDTA Mol/L	200,87	219,14	238,21	248,87	285,01	286,88

APPENDICE B

“DATI ED ELABORAZIONI GRAFICHE DELLE PROVE DI WASHING ESEGUITE CON VFA”

TESI DI DOTTORATO

METODOLOGIE DI BONIFICA DI SITI CONTAMINATI: APPLICAZIONI DELLA TECNICA DEL SOIL WASHING CON EDTA E VFA A CASI DI TERRENI CONTAMINATI DA METALLI

Contenuti:

RISULTATI DEL LAVAGGIO CON VFA IN MODALITÀ APERTA	2
Campione R1	2
1.1 Campione R2	3
Campione R3	5
Campione R4	7
RISULTATI DEL LAVAGGIO CON VFA IN MODALITÀ CHIUSA	10
Campione R1	10
1.2 Campione R2	11
1.3 Campione R3	13
1.4 Campione R4	15

Napoli, Marzo 2014

RISULTATI DEL LAVAGGIO CON VFA IN MODALITÀ APERTA

CAMPIONE R1

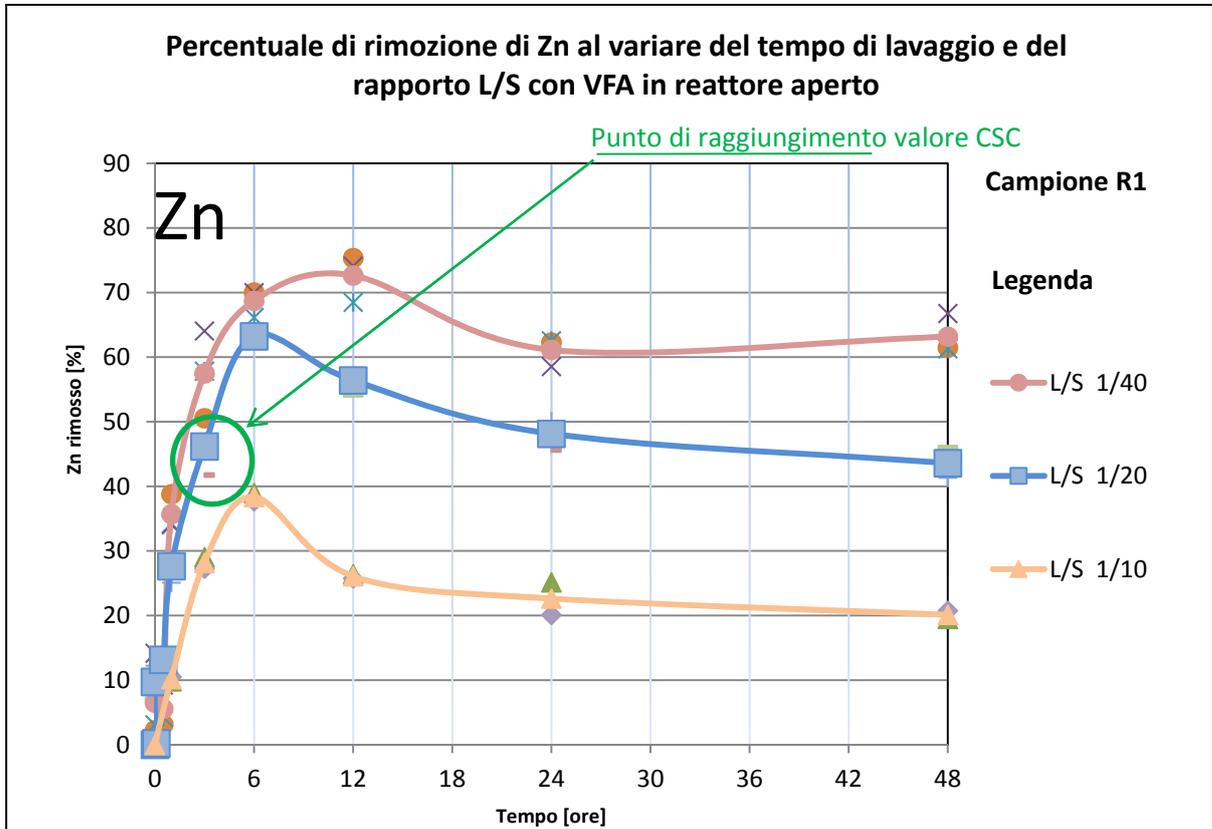


Grafico 1: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Zn per il Campione R1 in reattore aperto, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 1: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R1 con lavaggio con VFA in reattore aperto, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Zn Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	20,23	56,00	76,25	51,88	45,00	40,00
L/S 1/20	54,97	91,85	125,76	112,19	95,73	86,70
L/S 1/40	71,00	114,33	136,67	144,48	121,57	125,65

1.1 CAMPIONE R2

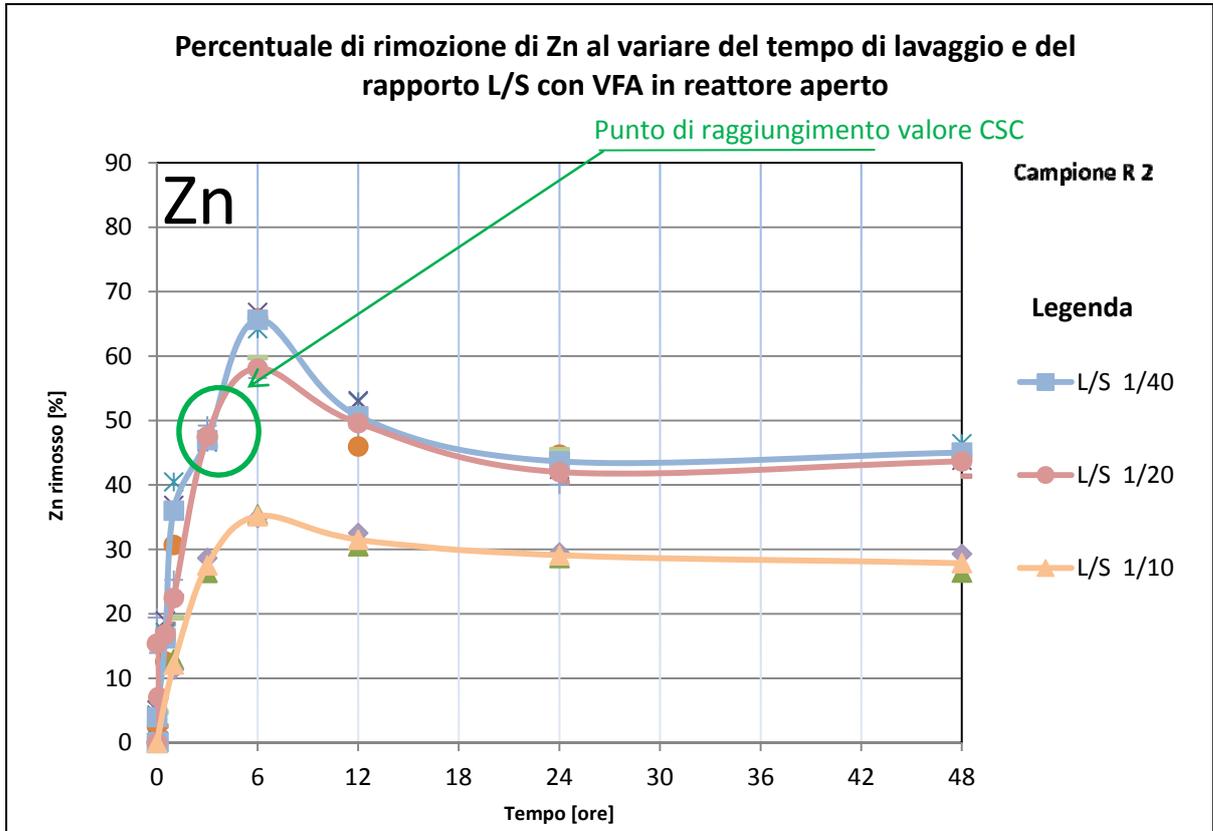


Grafico 2: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Zn per il Campione R2 in reattore aperto, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 2: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R2 con lavaggio con VFA in reattore aperto, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Zn Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	30,94	70,06	89,49	80,25	74,06	70,94
L/S 1/20	57,22	121,07	147,87	126,28	106,94	111,16
L/S 1/40	91,68	119,57	167,10	128,98	111,13	114,65

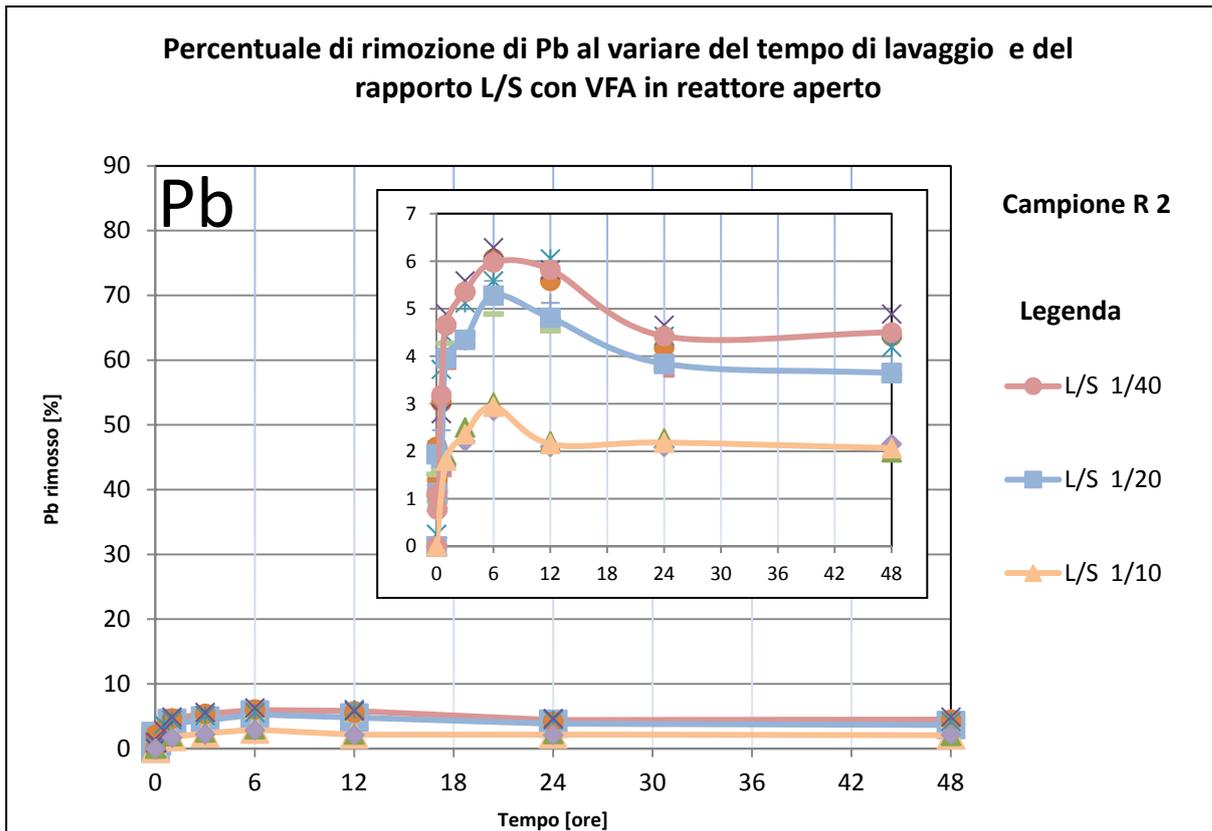


Grafico 3: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Pb per il Campione R2 in reattore aperto, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Pb al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 3: Concentrazioni di Piombo Rimosso nel Campione R2 con lavaggio con VFA in reattore aperto, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Pb Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	3,88	5,06	6,31	4,63	4,69	4,44
L/S 1/20	8,52	9,33	11,33	10,33	8,25	7,83
L/S 1/40	10,00	11,50	12,83	12,50	9,50	9,67

CAMPIONE R3

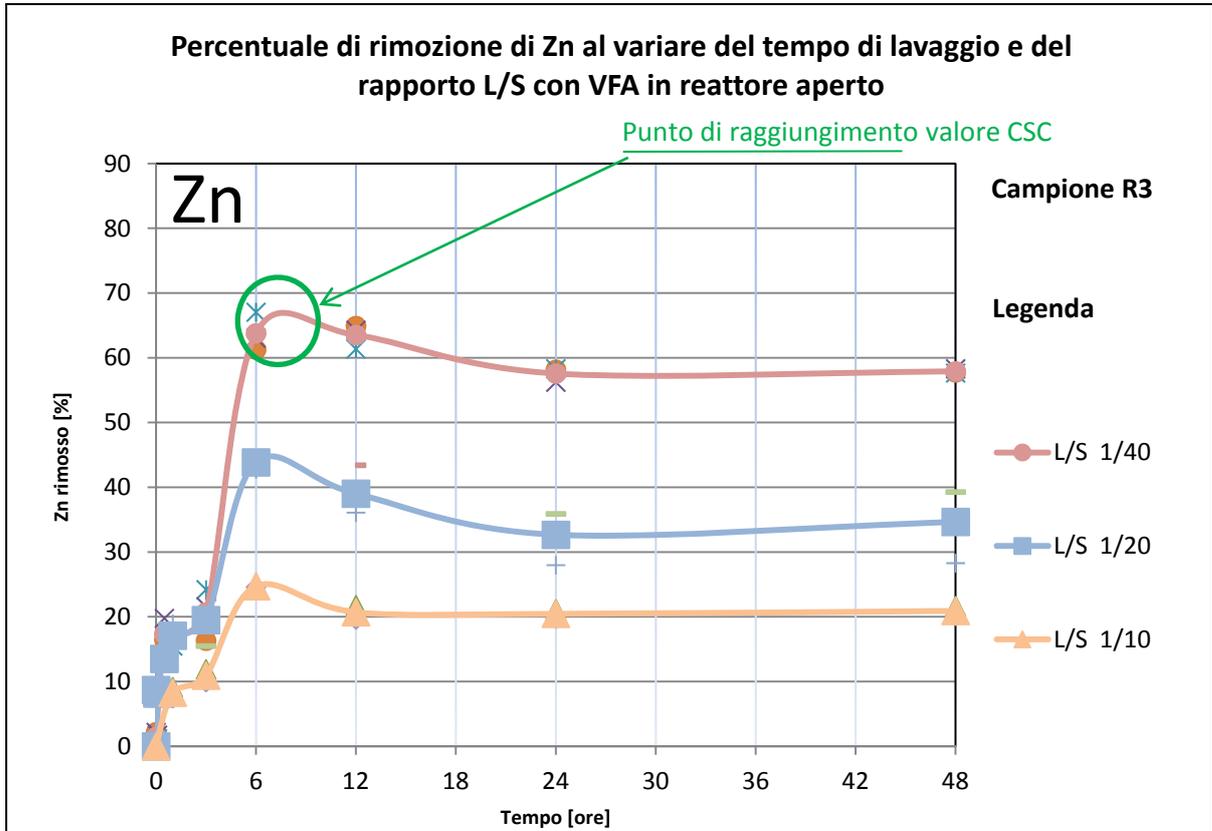


Grafico 4: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Zn per il Campione R3 in reattore aperto, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 4: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R3 con lavaggio con VFA in reattore aperto, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Zn Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	31,88	42,00	95,19	79,69	78,75	80,48
L/S 1/20	65,76	74,99	168,77	150,17	125,72	133,36
L/S 1/40	63,88	79,63	245,50	244,48	221,57	222,85

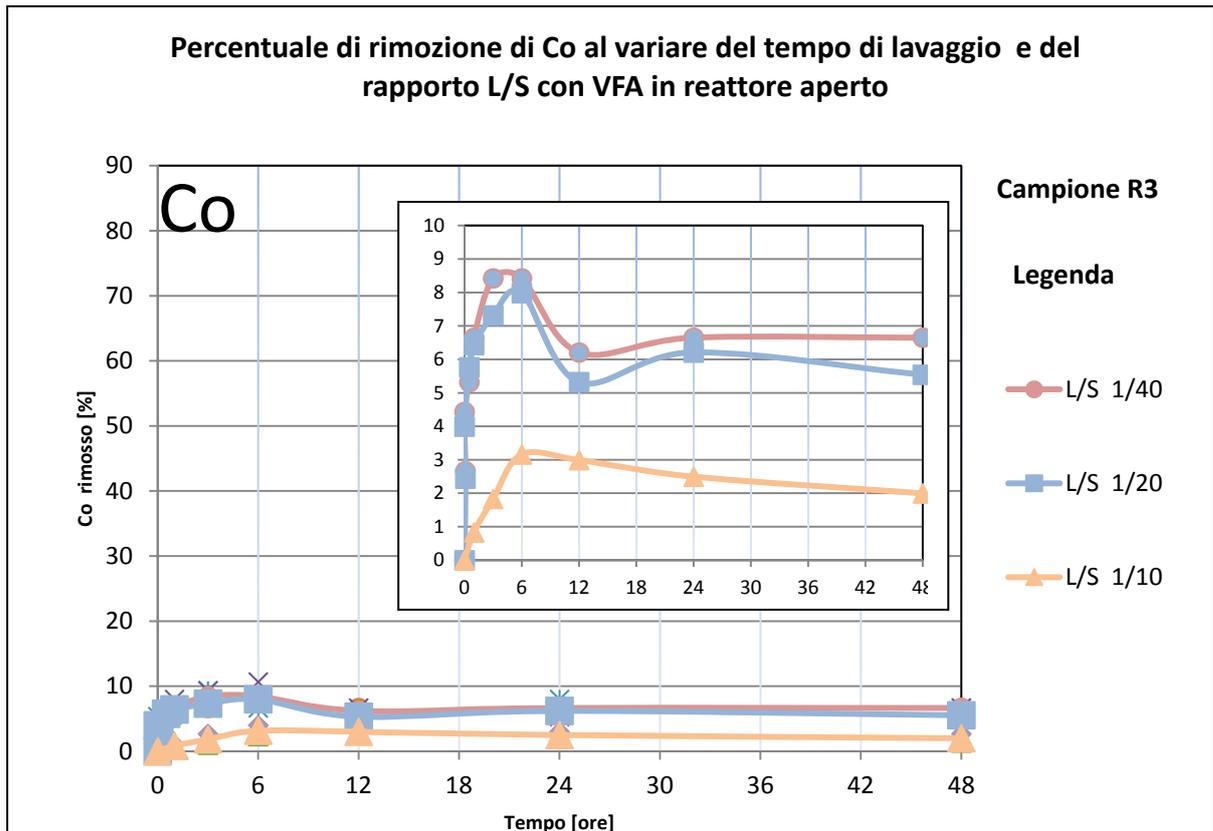


Grafico 5: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Co per il Campione R3 in reattore aperto, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Co al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 5: Concentrazioni di Cobalto Rimosso nel Campione R3 con lavaggio con VFA in reattore aperto, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Co Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	0,31	0,69	1,19	1,13	0,94	0,75
L/S 1/20	2,42	2,75	3,00	2,00	2,33	2,08
L/S 1/40	2,50	3,17	3,17	2,33	2,50	2,50

CAMPIONE R4

Nella successive Tabella 6, Tabella 7 e Tabella 8 si riportano rispettivamente i dati relativi alla prova di estrazione dello Zn, Pb e del Cu per il campione R4, nonché le relative rappresentazioni grafiche (vedi Grafico 6, Grafico 7 e Grafico 8).

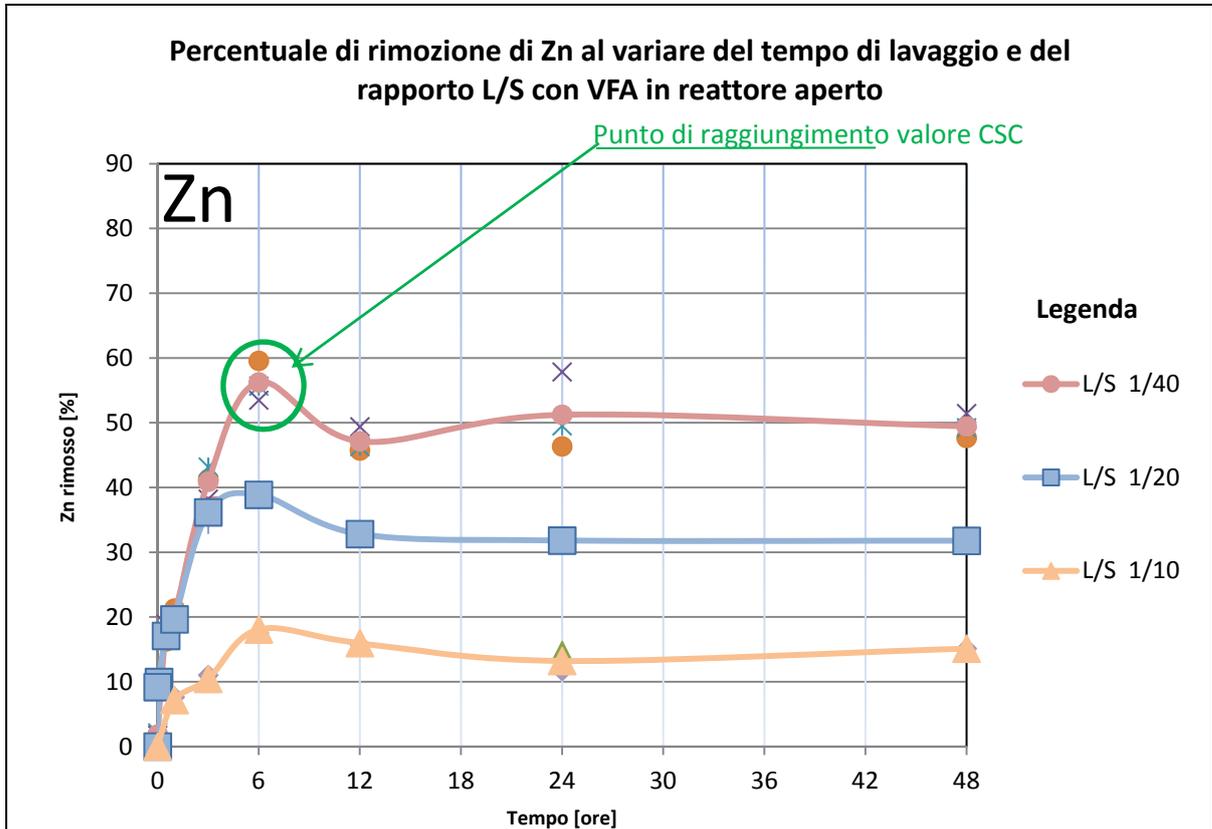


Grafico 6: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Zn per il Campione R4 in reattore aperto, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 6: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R4 con lavaggio con VFA in reattore aperto, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio						
Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Zn Rimosso [mg/kg_{s.s.}]					
L/S 1/10	23,31	34,00	58,81	51,95	43,00	49,19
L/S 1/20	63,88	117,69	126,52	106,78	103,50	103,38
L/S 1/40	65,90	133,07	183,02	153,40	166,75	160,90

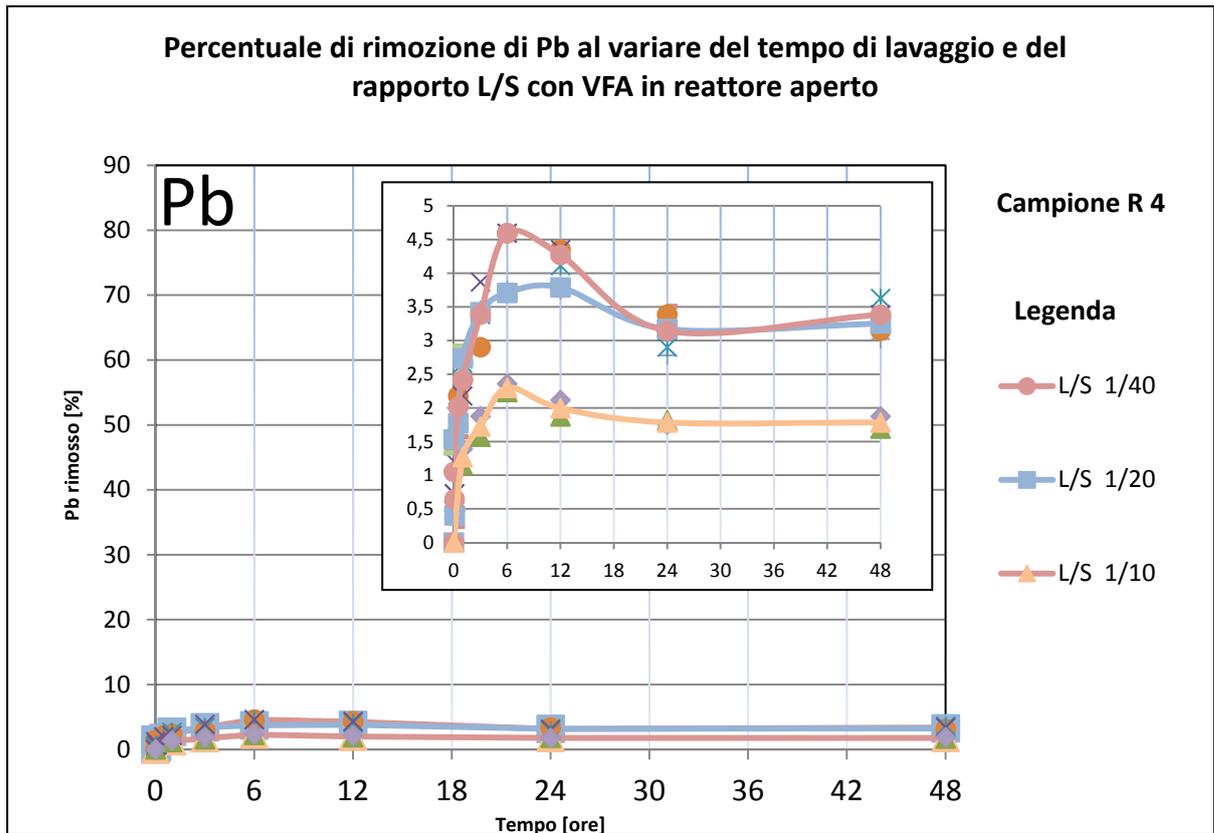


Grafico 7: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Pb per il Campione R4 in reattore aperto, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Pb al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 7: Concentrazioni di Piombo Rimosso nel Campione R4 con lavaggio con VFA in reattore aperto, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Pb Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	2,63	3,56	4,75	4,13	3,69	3,69
L/S 1/20	5,66	7,08	7,67	7,83	6,56	6,73
L/S 1/40	5,00	7,00	9,50	8,83	6,50	7,00

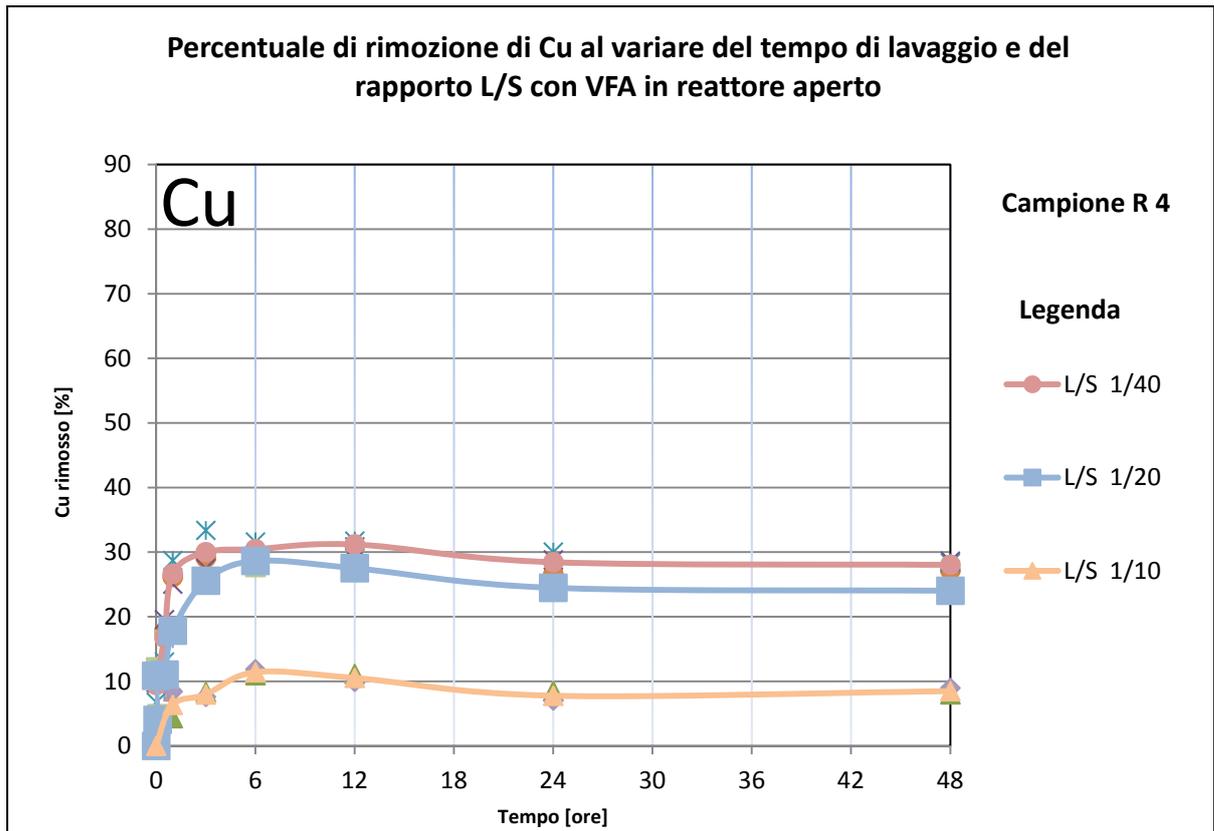


Grafico 8: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Cu per il Campione R4 in reattore aperto, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Cu al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 8: Concentrazioni di Rame Rimosso nel Campione R4 con lavaggio con VFA in reattore aperto, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Cu Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	25,19	31,56	45,19	41,69	30,75	33,56
L/S 1/20	70,63	101,33	113,42	108,98	96,93	95,14
L/S 1/40	105,48	118,78	120,65	123,58	112,65	111,07

RISULTATI DEL LAVAGGIO CON VFA IN MODALITÀ CHIUSA

CAMPIONE R1

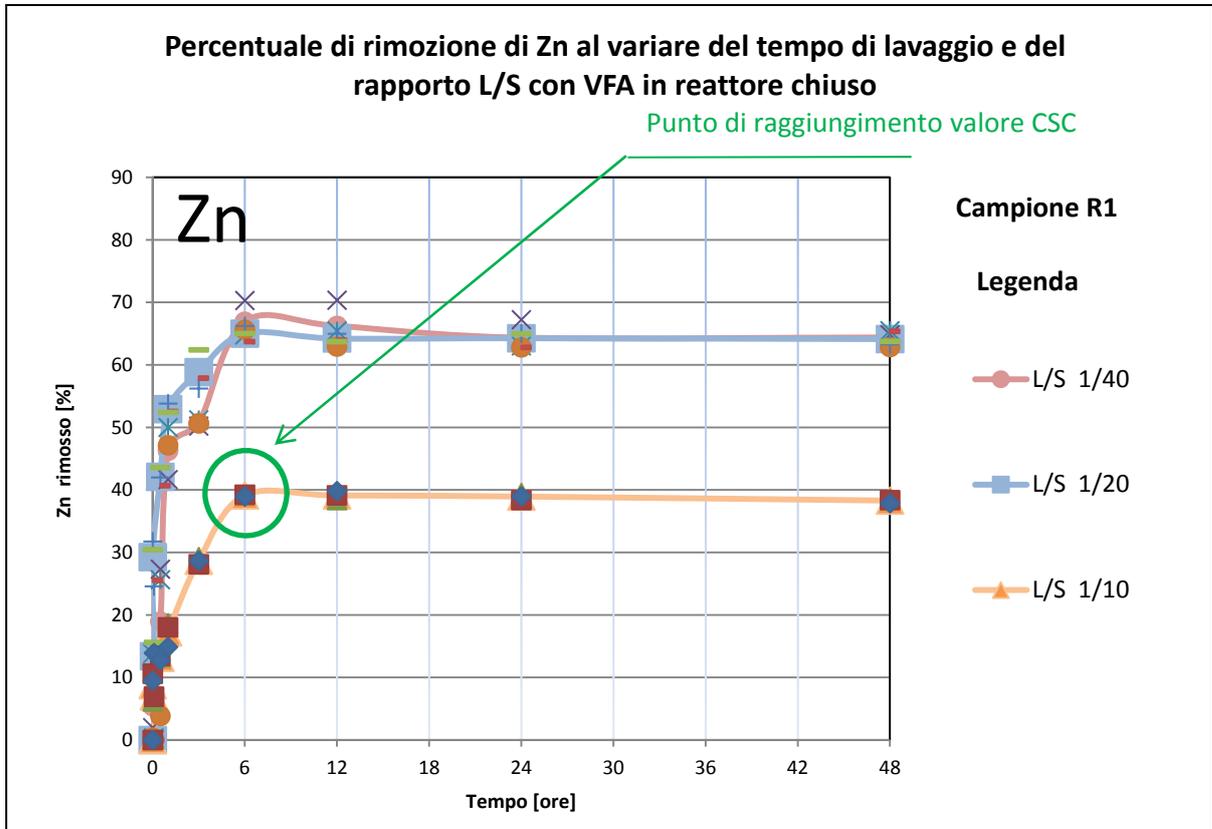


Grafico 9: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Zn per il Campione R1 in reattore chiuso, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 9:: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R1 con lavaggio con VFA in reattore chiuso, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Zn Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	34,20	57,00	77,80	77,78	77,45	76,13
L/S 1/20	105,25	117,02	129,26	127,72	127,80	127,54
L/S 1/40	92,00	100,80	133,05	131,73	127,98	128,05

1.2 CAMPIONE R2

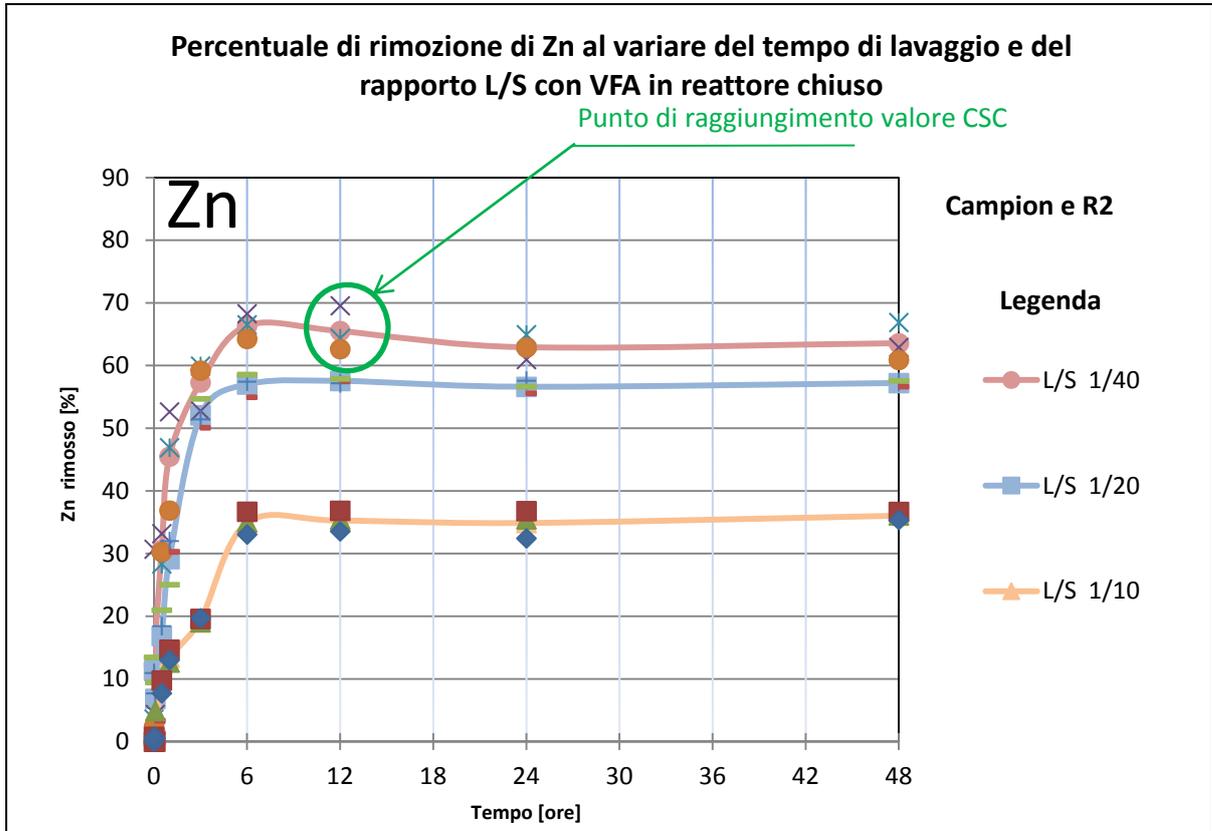


Grafico 10: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Zn per il Campione R1 in reattore chiuso, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 10: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R2 con lavaggio con VFA in reattore chiuso, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Zn Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	34,17	49,48	88,84	89,78	88,81	91,73
L/S 1/20	74,11	132,56	145,07	146,47	144,10	145,61
L/S 1/40	115,73	145,87	168,90	166,77	160,18	161,80

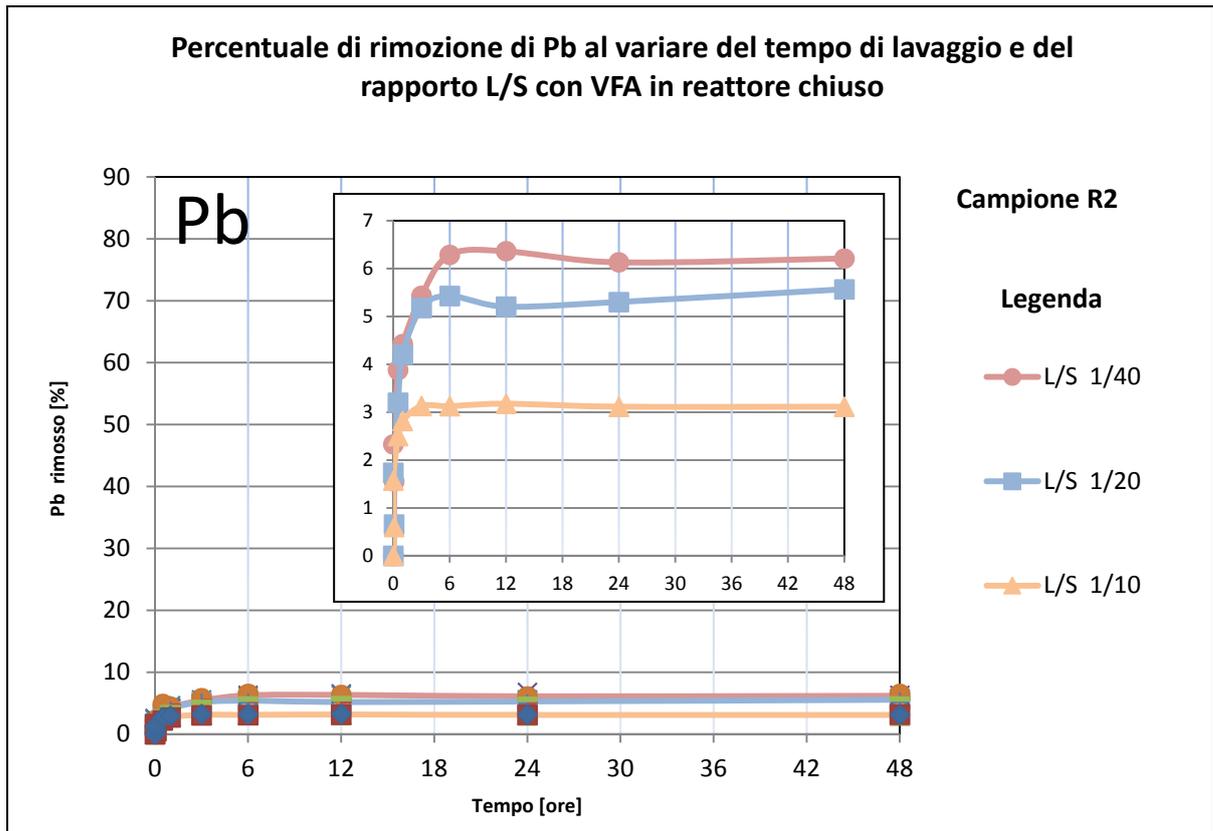


Grafico 11: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Pb per il Campione R2 in reattore chiuso, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Pb al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 11: Concentrazioni di Piombo Rimosso nel Campione R2 con lavaggio con VFA in reattore chiuso, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Pb Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	6,05	6,72	6,71	6,82	6,69	6,69
L/S 1/20	9,02	11,12	11,66	11,18	11,38	11,95
L/S 1/40	9,50	11,67	13,50	13,67	13,17	13,33

1.3 CAMPIONE R3

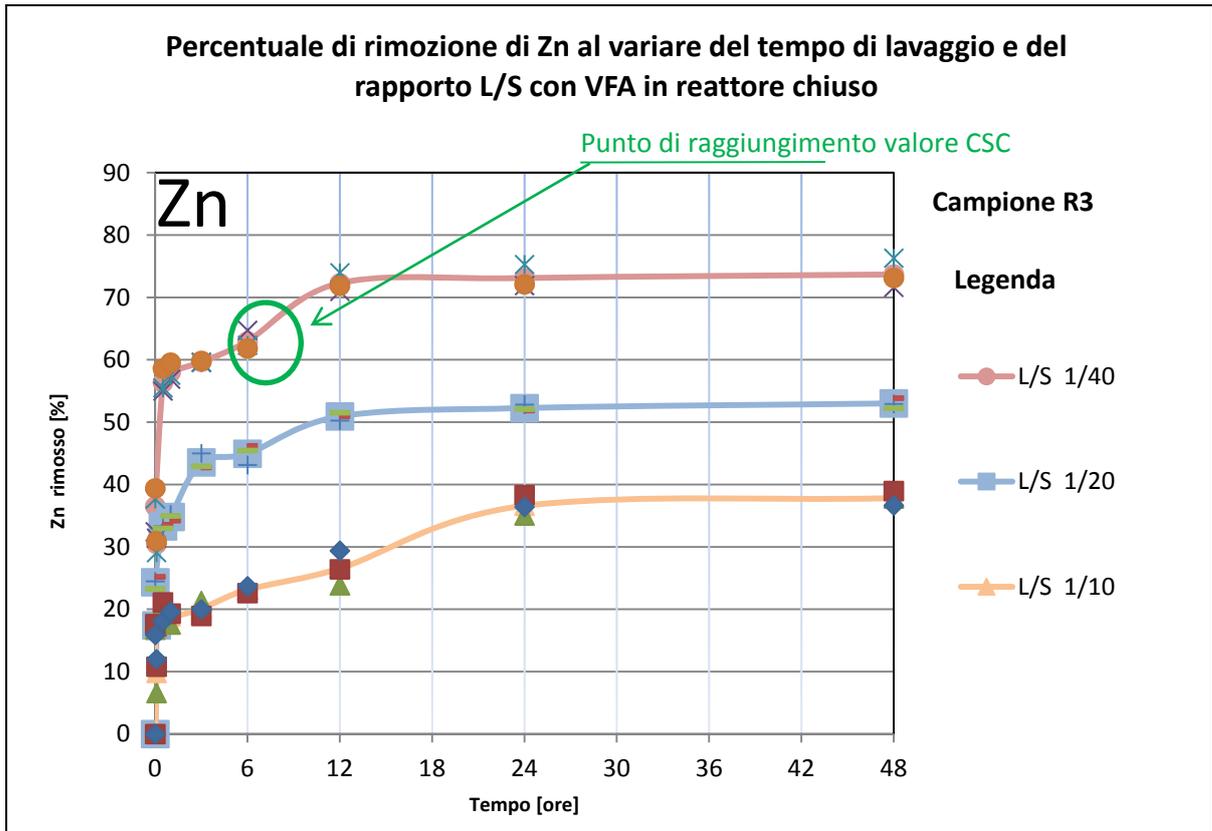


Grafico 12: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Zn per il Campione R3 in reattore chiuso, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 12: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R3 con lavaggio con VFA in reattore chiuso, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio						
Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Zn Rimosso [mg/kg_{s.s.}]					
L/S 1/10	72,48	77,34	89,09	102,20	140,84	145,50
L/S 1/20	133,96	167,67	173,00	196,01	201,18	204,06
L/S 1/40	223,25	229,68	242,35	278,18	281,37	283,62

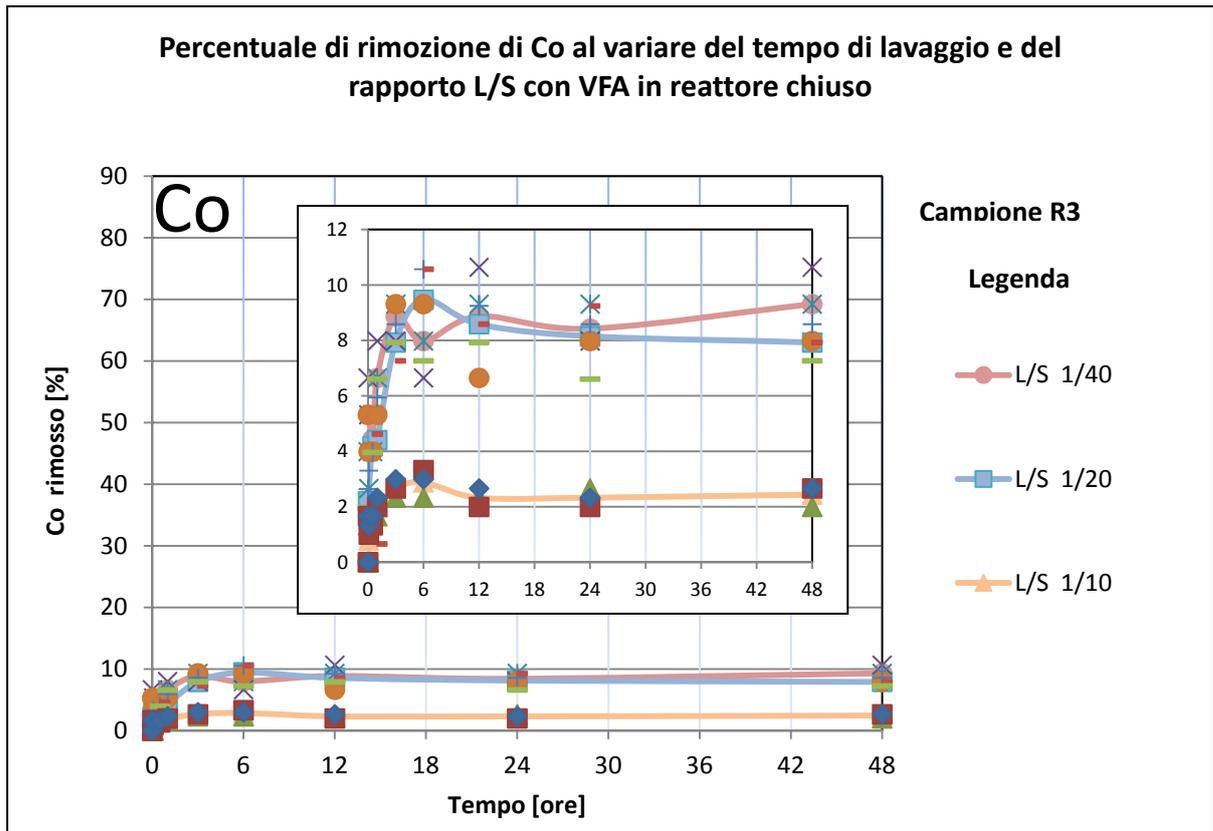


Grafico 13: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Co per il Campione R3 in reattore chiuso, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Co al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 13: Concentrazioni di Cobalto Rimosso nel Campione R3 con lavaggio con VFA in reattore chiuso, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Co Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	0,75	1,00	1,08	0,88	0,88	0,92
L/S 1/20	1,66	2,98	3,56	3,23	3,06	2,98
L/S 1/40	2,50	3,33	3,00	3,33	3,17	3,50

1.4 CAMPIONE R4

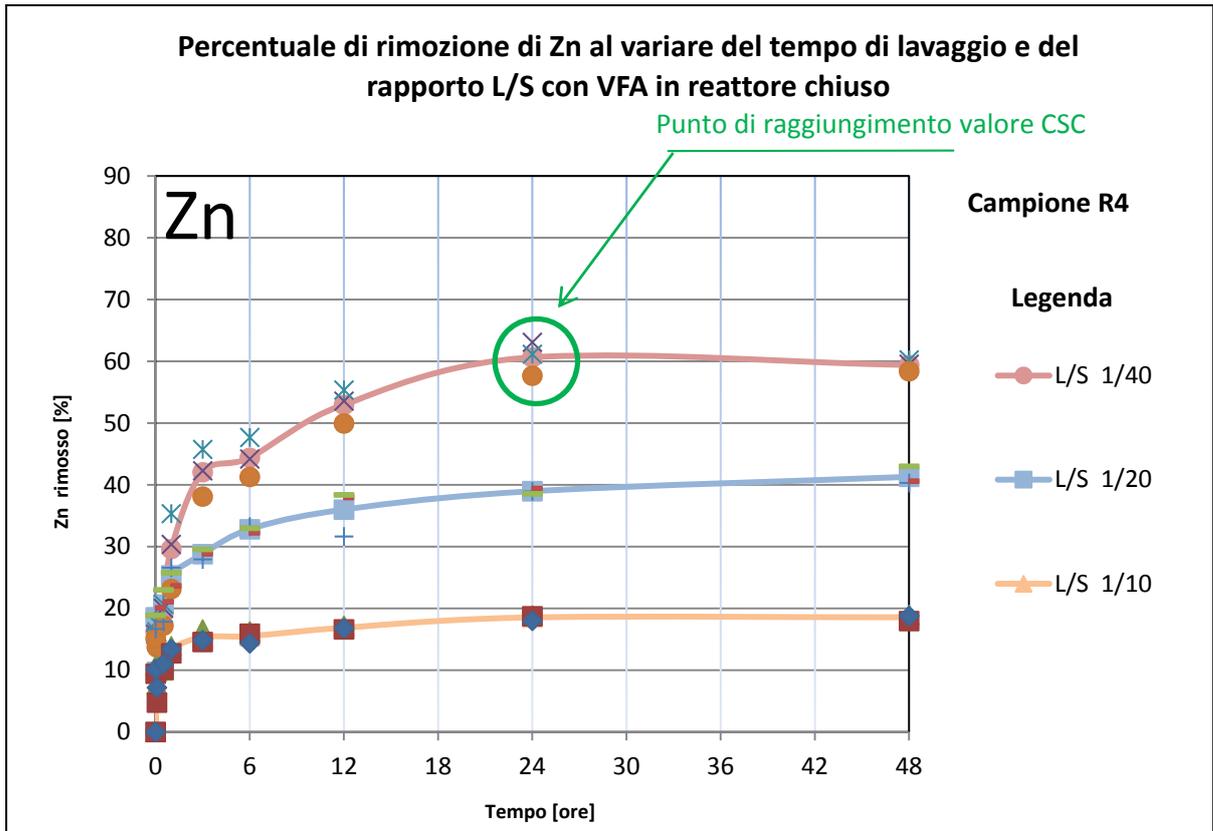


Grafico 1413: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Zn per il Campione R4 in reattore chiuso, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Zn al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 1413: Concentrazioni di Zinco Rimosso nel Campione R4 con lavaggio con VFA in reattore chiuso, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Zn Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	43,45	49,95	50,48	54,89	60,33	60,42
L/S 1/20	82,51	93,71	106,85	117,19	126,88	134,47
L/S 1/40	96,42	136,87	144,48	172,37	197,37	193,33

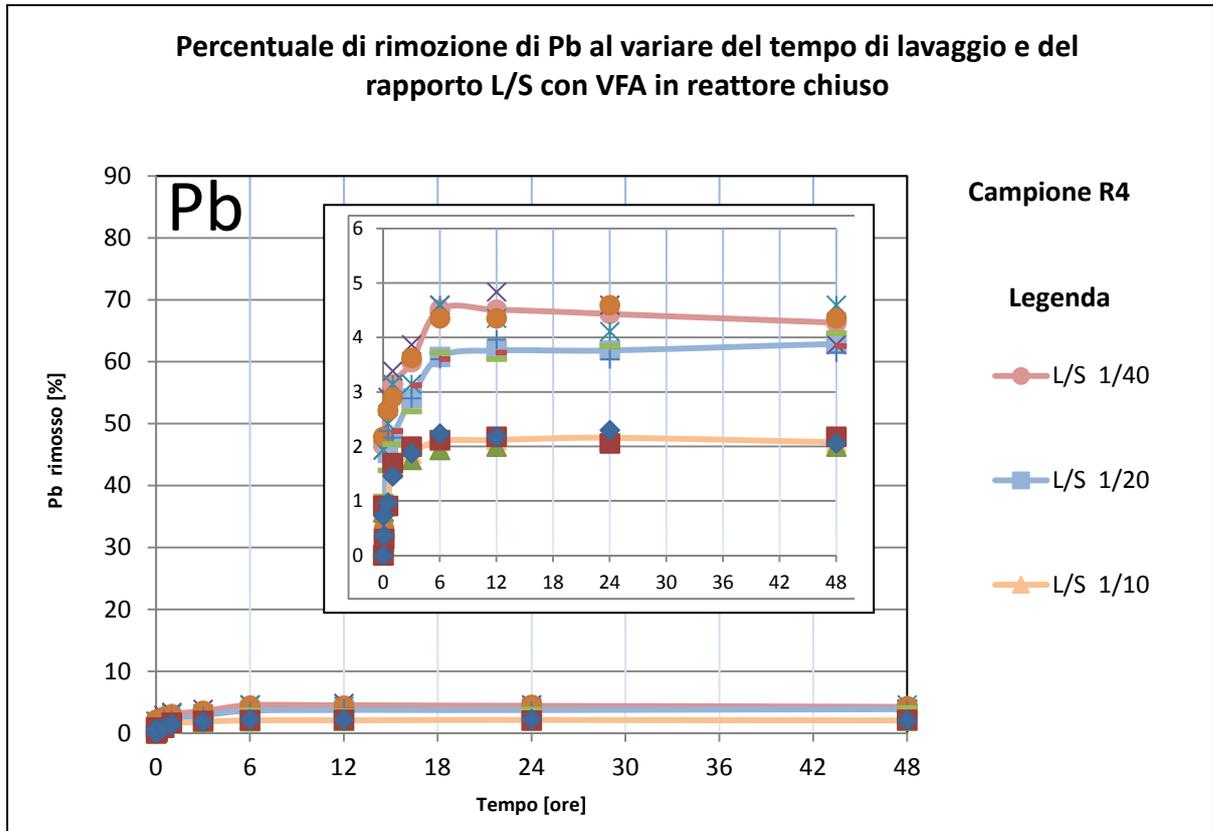


Grafico 15: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Pb per il Campione R4 in reattore chiuso, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Pb al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 15: Concentrazioni di Piombo Rimosso nel Campione R4 con lavaggio con VFA in reattore chiuso, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Pb Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	3,29	3,88	4,33	4,38	4,46	4,29
L/S 1/20	4,47	5,96	7,53	7,78	7,78	8,03
L/S 1/40	6,50	7,33	9,33	9,33	9,17	8,83

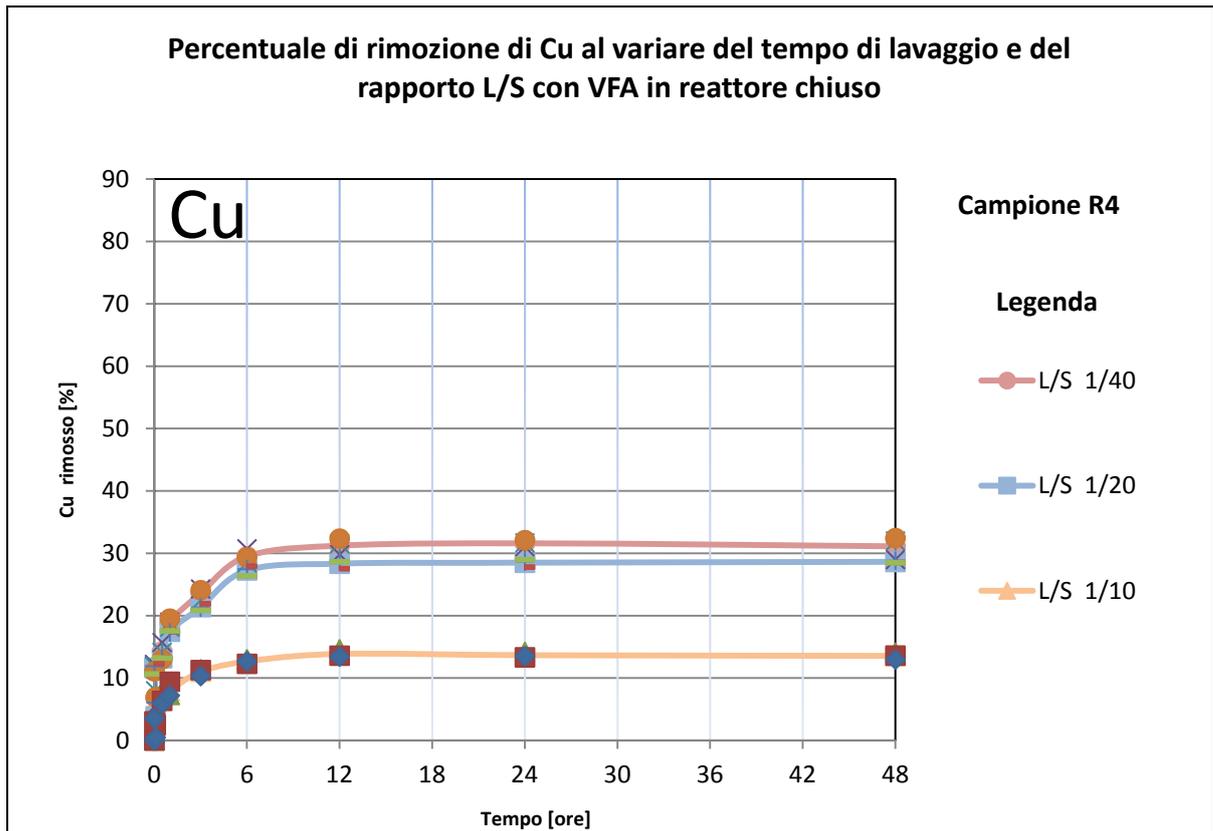


Grafico 16: Risultati delle Prove di rimozione con VFA di Cu per il Campione R3 in reattore chiuso, con indicazione, qualora riscontrato, del primo punto sulle curve di estrazione, tale da portare il valore di Cu al di sotto delle CSC colonna A

Tabella 16: Concentrazioni di Rame Rimosso nel Campione R3 con lavaggio con VFA in reattore chiuso, a diversi rapporti Liquido/Suolo L/S e a di versi tempi di lavaggio

Ore dall'inizio della prova	1	3	6	12	24	48
Rapporto Liquido/Suolo	Cu Rimosso [mg/kg _{s.s.}]					
L/S 1/10	31,54	43,54	50,13	54,94	54,15	53,64
L/S 1/20	69,02	84,60	107,94	112,23	112,81	113,33
L/S 1/40	74,75	93,50	116,88	123,72	125,22	123,33

APPENDICE C

“L'ANDAMENTO DEI VFA DURANTE LE PROVE DI WASHING IN CONDIZIONI AEROBICHE ED ANAEROBICHE PER I CAMPIONI CON RAPPORTO L/S 40”

TESI DI DOTTORATO

“METODOLOGIE DI BONIFICA DI SITI CONTAMINATI: APPLICAZIONI DELLA TECNICA DEL SOIL WASHING CON EDTA E VFA A CASI DI TERRENI CONTAMINATI DA METALLI”

Contenuti:

CAMPIONE R1	2
CAMPIONE R2	3
CAMPIONE R3	4
CAMPIONE R4	5

CAMPIONE R1

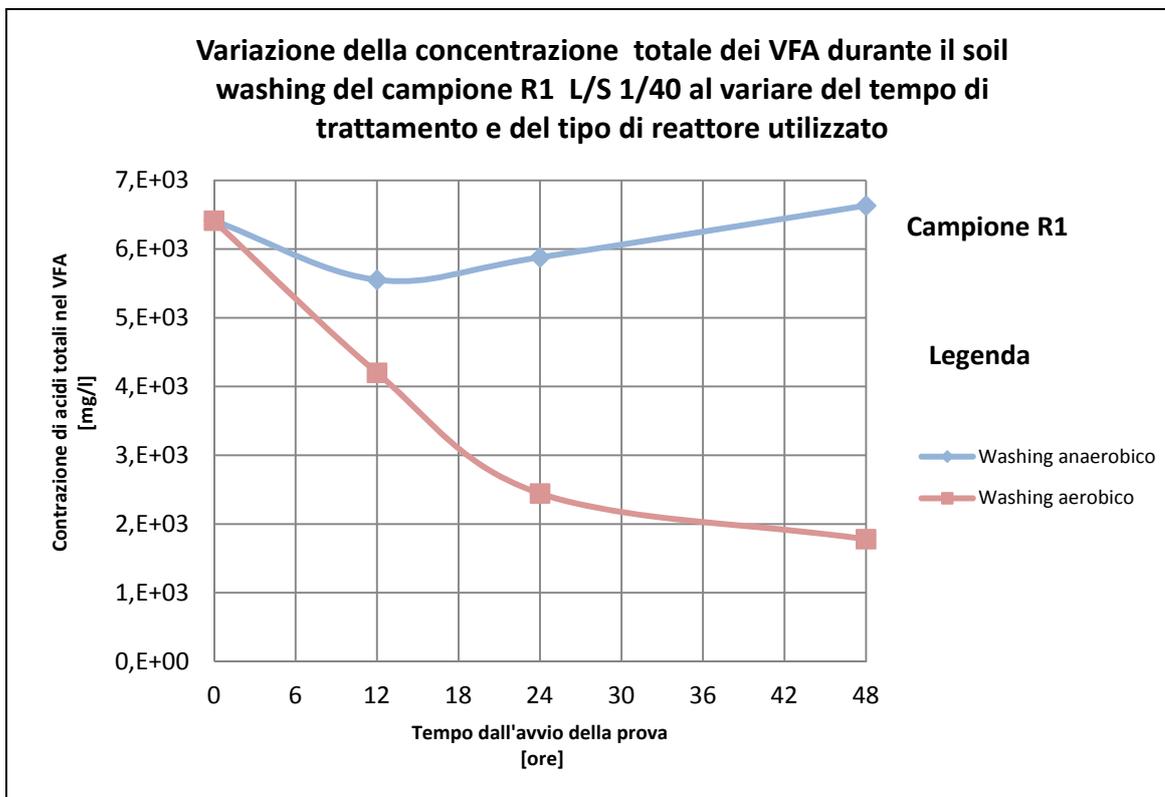


Grafico 1: Variazione del contenuto totale di VFA in reattore aerobico e anaerobico per L/S 40 al variare del tempo di trattamento del suolo per il campione R1

Tabella 1: Concentrazione VFA al variare del tempo di trattamento del suolo nel reattore anaerobico con rapporto L/S 40 per campione R1

Acidi Organici	Tempo di Lavaggio			
	0	12	24	48
Lattico [mg/l]	3.408,23	2.482,50	2.688,50	3.327,00
Acetico [mg/l]	400,12	355,85	407,15	499,65
Propionico [mg/l]	154,77	141,51	136,57	92,47
Burritico [mg/l]	2.449,81	2.572,15	2.647,05	2.713,05
Totale [mg/l]	6.412,92	5.552,01	5.879,27	6.632,17

Tabella 2: Concentrazione VFA al variare del tempo di trattamento del suolo nel reattore aerobico con rapporto L/S 40 per campione R1

Acidi Organici	Tempo di Lavaggio			
	0	12	24	48
Lattico [mg/l]	3.408,23	1.601,75	1.071,60	680,19
Acetico [mg/l]	400,12	281,85	174,90	114,38
Propionico [mg/l]	154,77	609,69	137,55	281,81
Burritico [mg/l]	2.449,81	1.707,54	1.060,65	703,23
Totale [mg/l]	6.412,92	4.200,83	2.444,70	1.779,60

CAMPIONE R2

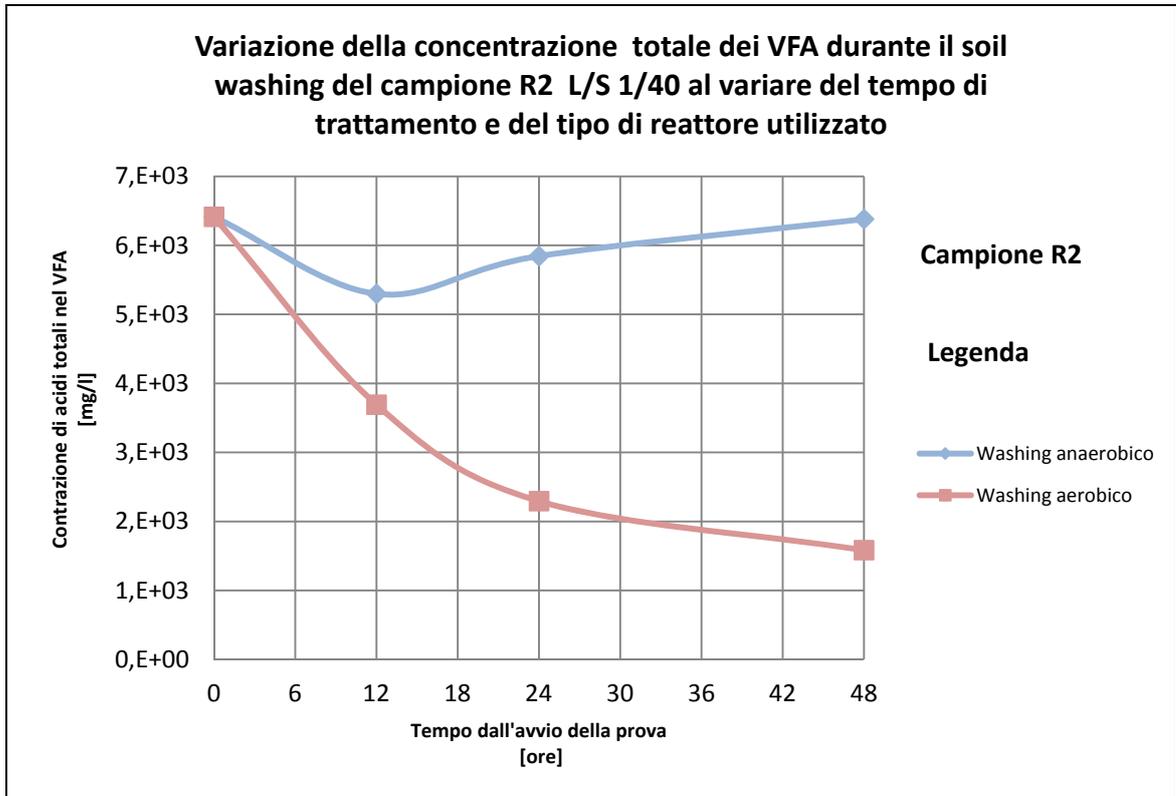


Grafico 2: Variazione del contenuto totale di VFA in reattore aerobico e anaerobico per L/S 40 al variare del tempo di trattamento del suolo per il campione R2

Tabella 3: Concentrazione VFA al variare del tempo di trattamento del suolo nel reattore anaerobico con rapporto L/S 40 per campione R2

Acidi Organici	Tempo di Lavaggio			
	0	12	24	48
Lattico [mg/l]	3.408,23	2.382,50	2.446,50	2.980,50
Acetico [mg/l]	400,12	281,50	396,70	461,50
Propionico [mg/l]	154,77	142,00	134,50	96,55
Burritico [mg/l]	2.449,81	2.492,00	2.867,00	2.842,00
Totale [mg/l]	6.412,92	5.298,00	5.844,70	6.380,55

Tabella 4: Concentrazione VFA al variare del tempo di trattamento del suolo nel reattore aerobico con rapporto L/S 40 per campione R2

Acidi Organici	Tempo di Lavaggio			
	0	12	24	48
Lattico [mg/l]	3.408,23	1.669,00	1.022,00	734,50
Acetico [mg/l]	400,12	162,00	145,50	93,00
Propionico [mg/l]	154,77	230,50	134,00	133,80
Burritico [mg/l]	2.449,81	1.630,50	993,50	623,50
Totale [mg/l]	6.412,92	3.692,00	2.295,00	1.584,80

CAMPIONE R3

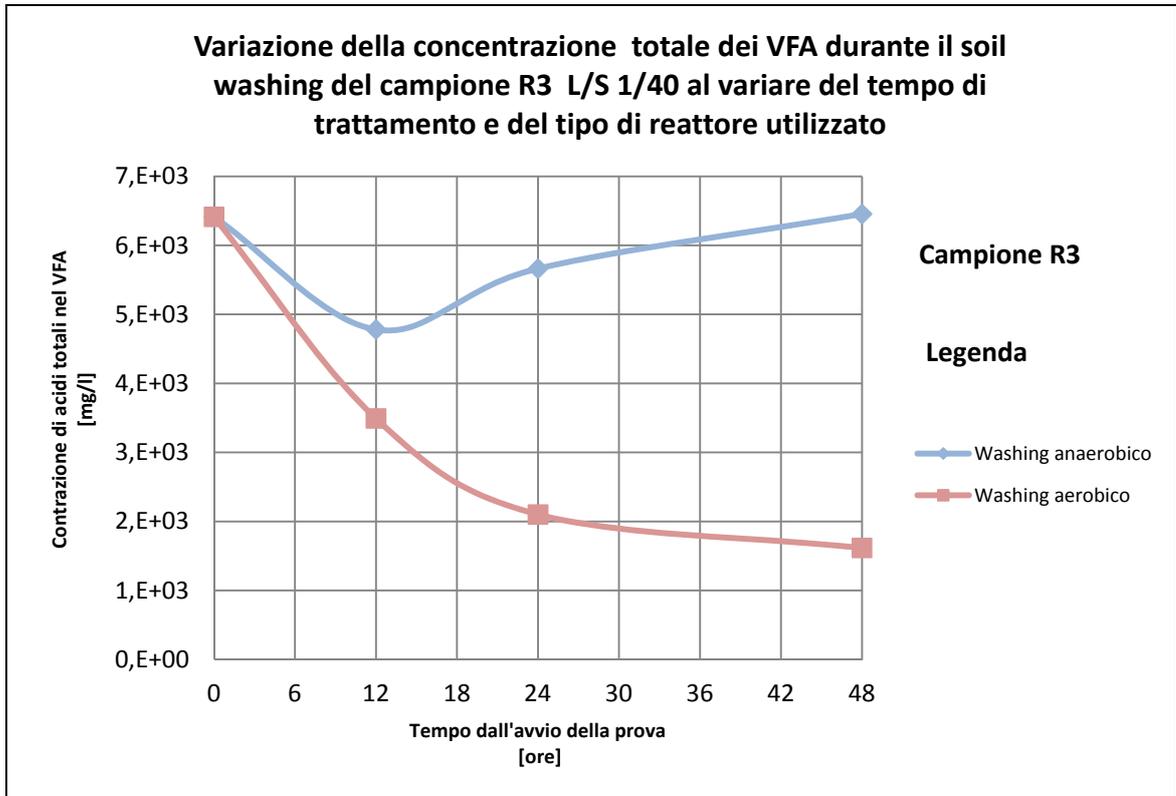


Grafico 3: Variazione del contenuto totale di VFA in reattore aerobico e anaerobico per L/S 40 al variare del tempo di trattamento del suolo per il campione R3

Tabella 5: Concentrazione VFA al variare del tempo di trattamento del suolo nel reattore anaerobico con rapporto L/S 40 per campione R3

Acidi Organici	Tempo di Lavaggio			
	0	12	24	48
Lattico [mg/l]	3.408,23	2.126,50	2.418,50	2.830,50
Acetico [mg/l]	400,12	212,00	315,50	466,00
Propionico [mg/l]	154,77	160,50	117,00	105,50
Burritico [mg/l]	2.449,81	2.282,00	2.811,50	3.052,00
Totale [mg/l]	6.412,92	4.781,00	5.662,50	6.454,00

Tabella 6: Concentrazione VFA al variare del tempo di trattamento del suolo nel reattore aerobico con rapporto L/S 40 per campione R3

Acidi Organici	Tempo di Lavaggio			
	0	12	24	48
Lattico [mg/l]	3.408,23	1.669,00	1.022,00	734,50
Acetico [mg/l]	400,12	186,50	90,50	81,50
Propionico [mg/l]	154,77	147,00	81,00	91,50
Burritico [mg/l]	2.449,81	1.489,00	907,50	708,50
Totale [mg/l]	6.412,92	3.491,50	2.101,00	1.616,00

CAMPIONE R4

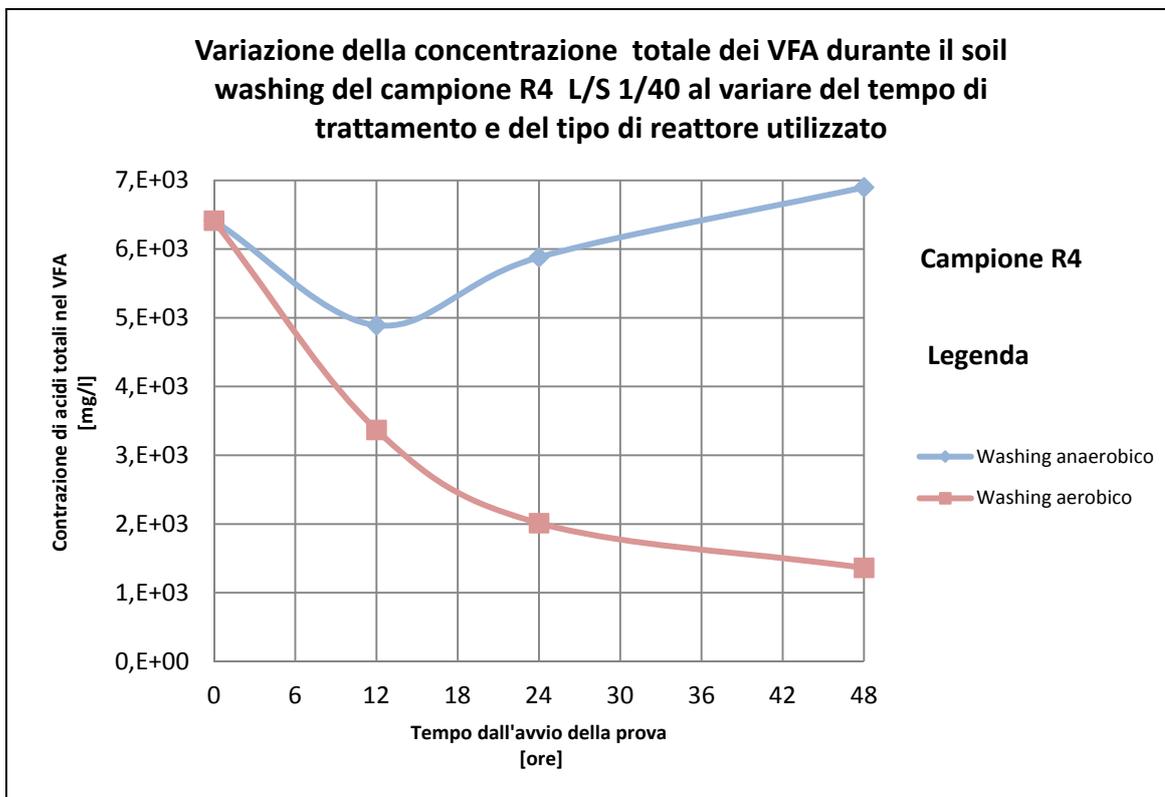


Grafico 4: Variazione del contenuto totale di VFA in reattore anaerobico e aerobico per L/S 40 al variare del tempo di trattamento del suolo per il campione R4

Tabella 7: Concentrazione VFA al variare del tempo di trattamento del suolo nel reattore anaerobico con rapporto L/S 40 per campione R3

Acidi Organici	Tempo di Lavaggio			
	0	12	24	48
Lattico [mg/l]	3.408,23	2.142,00	2.551,50	3.117,00
Acetico [mg/l]	400,12	211,00	491,70	469,50
Propionico [mg/l]	154,77	177,00	170,50	77,00
Burritico [mg/l]	2.449,81	2.361,00	2.667,50	3.235,50
Totale [mg/l]	6.412,92	4.891,00	5.881,20	6.899,00

Tabella 8: Concentrazione VFA al variare del tempo di trattamento del suolo nel reattore aerobico con rapporto L/S 40 per campione R3

Acidi Organici	Tempo di Lavaggio			
	0	12	24	48
Lattico [mg/l]	3.408,23	1.470,50	816,50	587,00
Acetico [mg/l]	400,12	186,50	133,00	61,00
Propionico [mg/l]	154,77	138,50	143,00	117,00
Burritico [mg/l]	2.449,81	1.573,50	920,50	598,00
Totale [mg/l]	6.412,92	3.369,00	2.013,00	1.363,00

APPENDICE D

“SPECIAZIONE DEI SUOLI DOPO IL LAVAGGIO CON VFA IN REATTORE CHIUSO PER 48 ORE”

TESI DI DOTTORATO

“METODOLOGIE DI BONIFICA DI SITI CONTAMINATI: APPLICAZIONI DELLA TECNICA DEL SOIL WASHING CON EDTA E VFA A CASI DI TERRENI CONTAMINATI DA METALLI”

Contenuti:

CAMPIONE R1	
CAMPIONE R2	
CAMPIONE R3	
CAMPIONE R4	

Napoli, Marzo 2014

CAMPIONE R1

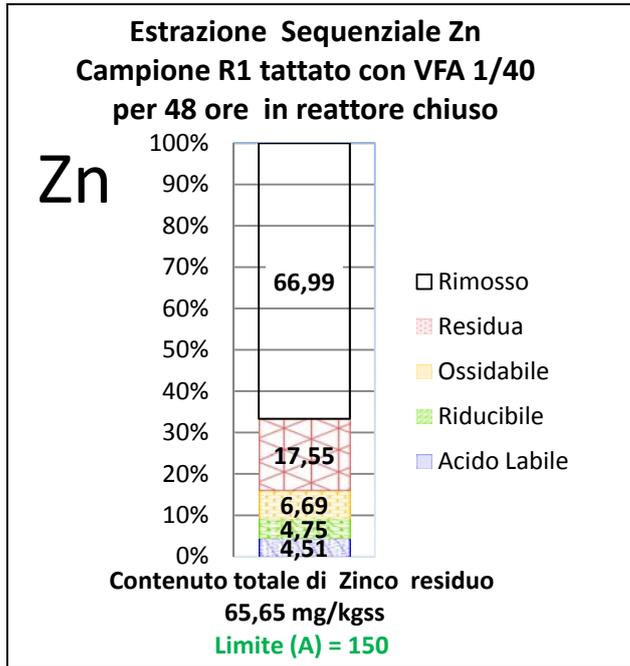


Grafico 1: Estrazione Sequenziale R1-Zn Residuo

CAMPIONE R2

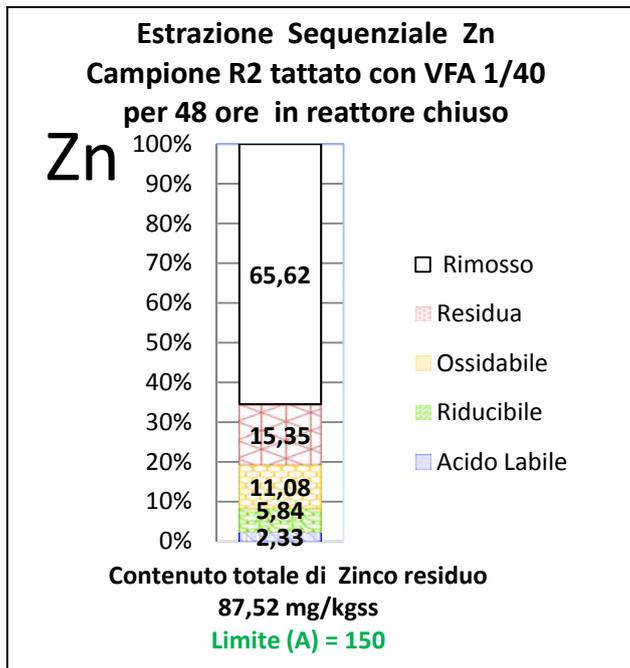


Grafico 2: Estrazione Sequenziale R2-Zn Residuo

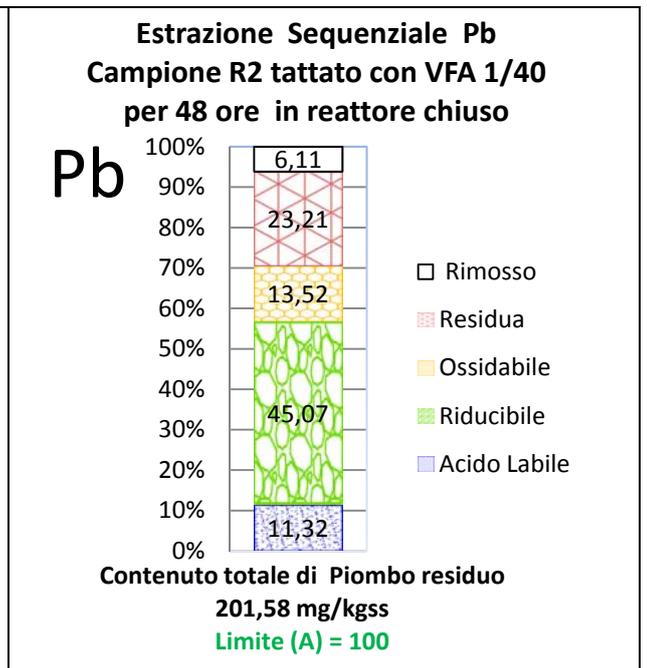


Grafico 3: Estrazione Sequenziale R2-Pb Residuo

CAMPIONE R3

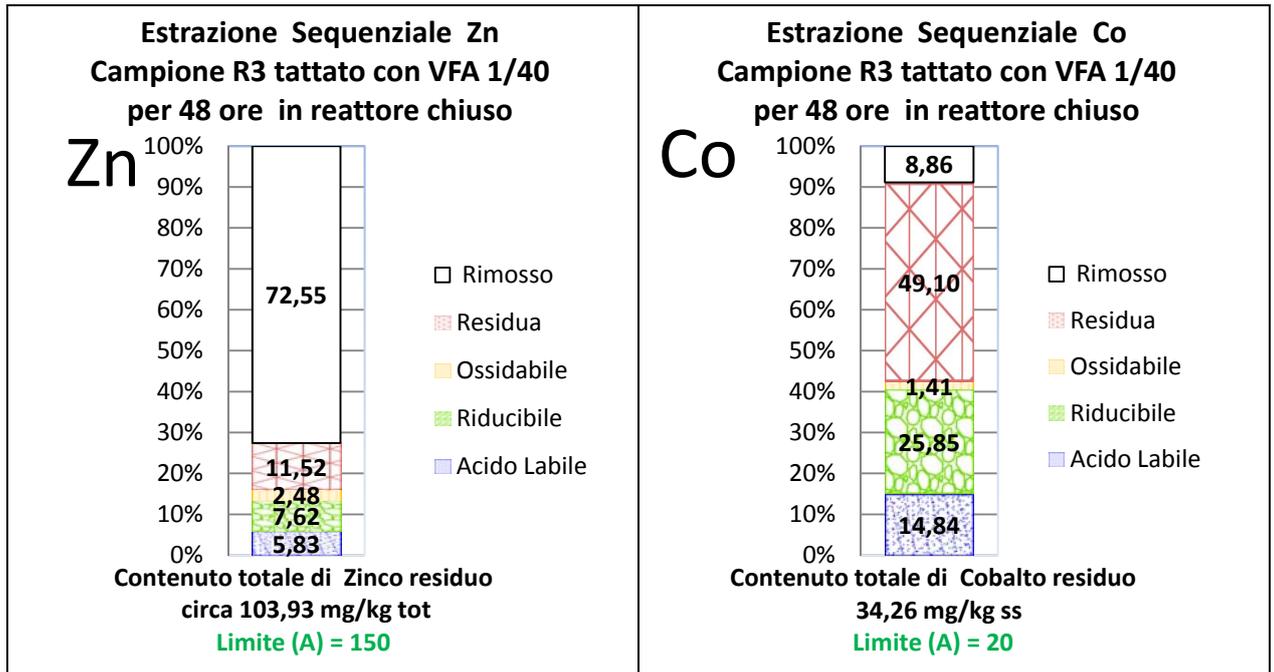


Grafico 4: Estrazione Sequenziale R3-Zn Residuo Grafico 5: Estrazione Sequenziale R3-Co Residuo

CAMPIONE R4

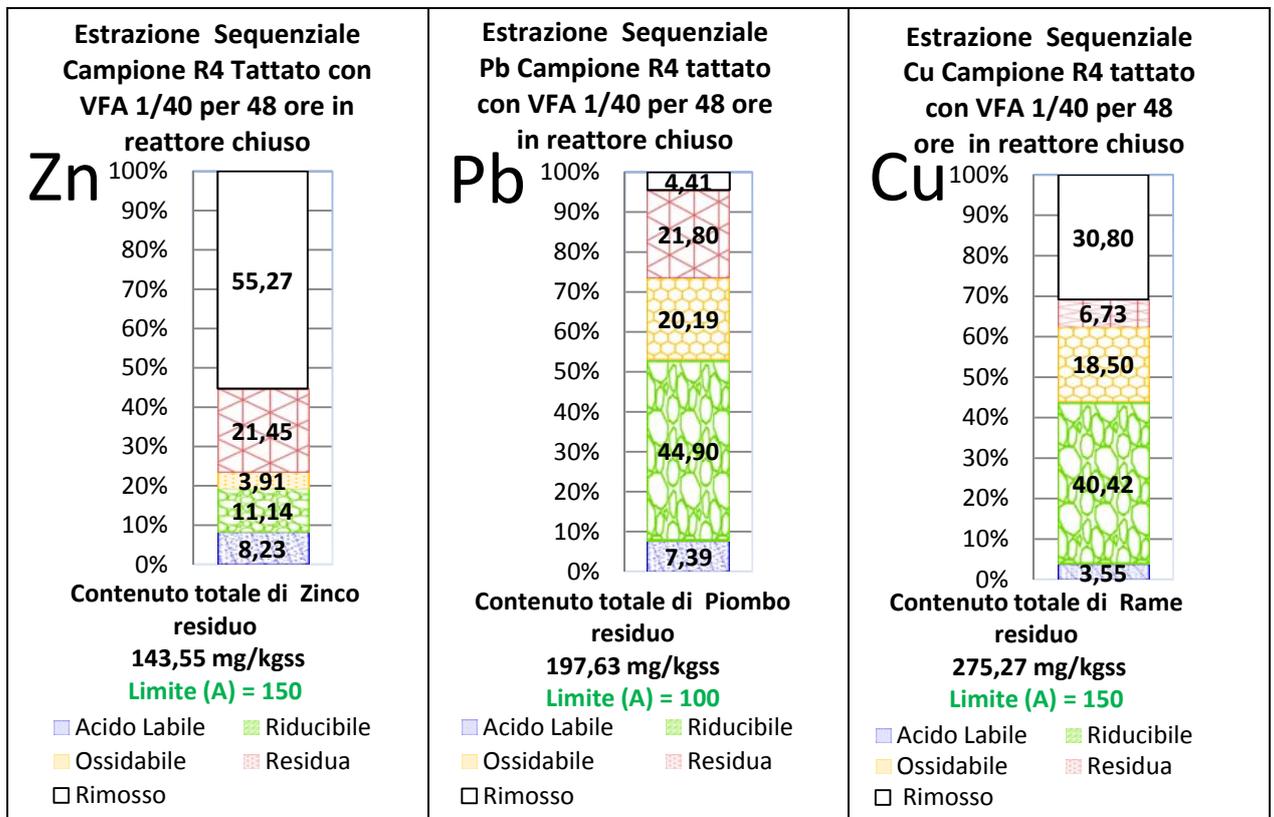


Grafico 6: Estrazione Sequenziale R4-Zn Residuo Grafico 7: Estrazione Sequenziale R4-Pb Residuo Grafico 8: Estrazione Sequenziale R4-Cu Residuo

Tabella 1: I risultati della speciazione campione residuo dopo 48 ore di trattamento con VFA in reattore chiuso					
	Frazioni	Metalli Pesanti			
		Zn [mg/kg _{s.s.}]	Pb [mg/kg _{s.s.}]	Cu [mg/kg _{s.s.}]	Co [mg/kg _{s.s.}]
Campione R1	Acido Labile	0,0089	-	-	-
	Riducibile	0,0094	-	-	-
	Ossidabile	0,0132	-	-	-
	Residua	0,0346	-	-	-
Campione R2	Acido Labile	0,0060	0,0243	-	-
	Riducibile	0,0149	0,0969	-	-
	Ossidabile	0,0283	0,0291	-	-
	Residua	0,0392	0,0499	-	-
Campione R3	Acido Labile	0,0205	-	-	0,0055
	Riducibile	0,0267	-	-	0,0095
	Ossidabile	0,0087	-	-	0,0005
	Residua	0,0404	-	-	0,0181
Campione R4	Acido Labile	0,0262	0,0153	0,0139	-
	Riducibile	0,0354	0,0931	0,1580	-
	Ossidabile	0,0124	0,0419	0,0723	-
	Residua	0,0682	0,0452	0,0263	-