

RELAZIONE TECNICA
N. 07/2013

Analisi chimiche di n. 9 campioni di terreno
prelevati presso il poligono di Cellina Meduna (PN)

Civitavecchia, febbraio 2013

PREMESSA	pag. 3
1. <u>INTRODUZIONE</u>	pag. 3
2. <u>METODICA E STRUMENTAZIONE</u>	pag. 3
3. <u>RISULTATI</u>	pag. 5
4. <u>CONCLUSIONI</u>	pag. 8

PREMESSA

Su richiesta del Servizio controlli e collaudi con Mod. 11. Prot n° 13RA/995/7.3.5 del 12/12/2012 il personale della Sezione di chimica ha condotto analisi chimiche di n. 9 campioni di terreno prelevati presso il poligono di Cellina Meduna (PN).

1. INTRODUZIONE

I campioni sono stati prelevati presso il poligono di Cellina Meduna da personale del Servizio controlli e collaudi e successivamente personale della Sezione di chimica ha condotto le analisi chimiche sui suddetti campioni di terreno.

2. METODICA E STRUMENTAZIONE

a. Campionamento

Data la vastità della superficie del poligono e la conseguente impossibilità di monitorare l'intera area, il personale della Sezione rilievi ambientali ha individuato le aree, i punti e le modalità di campionamento all'interno del sito. Si riportano, in Tabella I l'elenco dei campioni prelevati.

TABELLA 1

NOME CAMPIONE	NUMERO CAMPIONE	PRELEVATO IN DATA
ZONA ARRIVO COLPI CARRI ARMATI 1	1	10/12/2012
ZONA ARRIVO COLPI CARRI ARMATI 2	2	10/12/2012
ZONA ARRIVO COLPI CARRI ARMATI 3	3	10/12/2012
ZONA ARRIVO COLPI SISTEMI D'ARMA C/C 1	4	10/12/2012
ZONA ARRIVO COLPI SISTEMI D'ARMA C/C 2	5	10/12/2012
ZONA ARRIVO COLPI SISTEMI D'ARMA C/C 3	6	10/12/2012
ZONA ARRIVO COLPI SISTEMI D'ARMA C/C 4	7	10/12/2012
ZONA ARRIVO COLPI SISTEMI D'ARMA C/C 5	8	10/12/2012
BIANCO	9	10/12/2012

Come previsto dal D. Lgs. 152/2006 (Titolo V, allegato 2, pag 206, stralcio in allegato A) sono stati prelevati campioni di terreno escludendo il materiale con una dimensione superiore ai 2 cm di diametro; tali campioni prima dell'analisi, devono subire un ulteriore trattamento. Infatti, poiché solo il materiale con granulometria inferiore ai 2 mm deve essere analizzato, i campioni sono stati asciugati e sottoposti ad una fase di setacciatura. I campioni così ottenuti sono stati tritati, omogeneizzati e avviati alle analisi strumentali.

b. Analisi strumentale

In base alle attività condotte all'interno del poligono (esercitazione a fuoco con munizionamento vario) si è deciso di procedere ad analisi strumentali volte ad individuare la presenza di metalli pesanti e residui di esplosivo del tipo TNT (trinitrotoluene).

(1) **Mineralizzazione acida e determinazione dei metalli pesanti**

Aliquote note di campioni di terreno, dopo il trattamento di vagliatura ed omogeneizzazione, sono stati posti in appositi recipienti di teflon con chiusura ermetica, a cui sono stati aggiunti 10 mL di acido nitrico concentrato ultrapuro (HNO_3 - Fluka al 67,9%). I contenitori sono stati inseriti in forno a microonde modello MILESTONE Ethos e mineralizzati con il seguente ciclo operativo: 10 min a 1000W aumentando la temperatura fino a raggiungere i 180°C e 10 min a 1000W mantenendo fissa la temperatura a 180°C. Il prodotto risultante, una volta raffreddato, è stato filtrato e portato a volume noto con acqua ultra pura acidificata con HNO_3 (1% v/v).

Tali campioni sono stati analizzati tramite uno strumento con rivelatore a spettrometria di massa e sorgente al plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS) della Thermo Electron, mod. XSeries II. La gestione dello strumento è stata effettuata mediante software dedicato PlasmaLab. Mediante il confronto con una curva di calibrazione, ottenuta con soluzioni standard dei vari metalli ricercati (concentrazione soluzioni standard: 1000 $\mu\text{g/L}$, 500 $\mu\text{g/L}$, 100 $\mu\text{g/L}$ e 50 $\mu\text{g/L}$ [ppb]) è stato possibile quantificare i metalli target.

(2) **Analisi dei composti organici**

Al fine di rilevare sostanze organiche, quali il TNT, i campioni di terreno sono stati sottoposti ad estrazione con un solvente idoneo (acetonitrile), e la soluzione ottenuta è stata analizzata con un gas-cromatografo con rivelatore a spettrometria di massa (GC-MS), dotato di un sistema d'iniezione a PTV in grado di partire da temperature inferiori a quelle ambientali grazie ad un sistema a celle di peltier. Tale apparato, totalmente automatizzato, è stato ritenuto il più adatto da utilizzare in quanto avrebbe garantito una elevata sensibilità anche per l'analisi di sostanze organiche termolabili. La gestione del complesso strumentale, GC-MS Agilent Mod. 6890/5973 dotato di autocampionatore e iniettore PTV, è stata effettuata mediante software dedicato Chem-Station. Le analisi per ionizzazione elettronica (EI) sono state effettuate iniettando 1 μL utilizzando il seguente metodo strumentale:

Parametri GC

Colonna HP-5MS SemiVOL 30m, 0,25 mm; 0,25 μm ; gas trasporto He 1 mL/min (costante); programma di temperatura 50°C, 2 min; +25 °C/min; 280°C, 2 min; iniettore splitless, 250°C.

Parametri MS

Temperatura sorgente 230°C; Temperatura interfaccia 300°C; Emission current 150 mA; Tensione elettromoltiplicatore 1529 V; scan rate 3.59 scan/s; solvent delay 5 min; intervallo masse acquisite da 45 a 450 dalton.

3. RISULTATI

a. Risultati campioni di terreno

I risultati ottenuti dai campioni di terreno sono riportati nelle Tabelle 2 e 3, dove vengono messi a confronto con i valori di legge relativi a "Concentrazione di soglia nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare" (Tabella 1 dell'Allegato 5 al Titolo V della Parte Quarta del D. Lgs. 152/2006) per quanto riguarda "Siti ad uso verde pubblico, privato o residenziale" e "Siti ad uso commerciale e industriale". Come si può osservare, i valori sono espressi in mg/kg di suolo; per calcolarli è stata utilizzata l'equazione:

$$C = \frac{(A-B) \times D \times V}{M}$$

Dove:

C = contenuto del metallo nel suolo, espresso in mg/kg

A = concentrazione del metallo nella soluzione del campione, espressa in mg/L

B = concentrazione del metallo nella soluzione priva di campione, espressa in mg/L

D = fattore di diluizione

V = volume finale, espresso in litri

M = massa del campione, espressa in Kg.

TABELLA 2

Analita	Valori limite accettabili secondo il D.Lgs. 152/2006 - All. 5 Titolo V Parte IV (mg/kg)		Valori riscontrati nei campioni di terreno (mg/kg)				
	Siti uso verde pubblico, privato o residenziale	Siti uso commerciale e industriale	1	2	3	4	5
antimonio	10	30	0.9	0.7	0.8	50.1	23.7
arsenico	20	50	0.9	0.4	1.3	3.9	2.8
berillio	2	10	0.1	0.1	0.2	0.9	0.2
cadmio	2	15	0.4	1.0	0.6	13.4	101.1
cobalto	20	250	2.8	1.8	4.2	9.7	17.8
cromo totale	150	800	14.8	11.7	26.7	151.6	315.5
mercurio	1	5	0.5	0.3	0.3	1.1	0.4
nichel	120	500	50.9	24.1	72.8	174.4	587.4
piombo	100	1000	17.3	13.6	22.3	275.3	581.4
rame	120	600	7.5	8.3	13.4	225.4	114.7
selenio	3	15	2.4	3.8	5.5	6.5	5.9
stagno	1	350	92.8	1.1	1.0	37.3	22.9
tallio	1	10	0.5	0.6	1.0	2.0	1.0
vanadio	90	250	21.1	44.0	42.0	162.9	126.4
zinco	150	1500	203.0	208.9	369.4	798.4	1919.3
torio	//	//	0.6	0.7	1.1	0.6	0.6
uranio	//	//	3.1	6.8	6.4	5.8	7.0
TNT	//	//	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

TABELLA 3

Analita	Valori limite accettabili secondo il D.Lgs. 152/2006 All. 5 Titolo V Parte IV (mg/kg)		Valori riscontrati nei campioni di terreno (µg/kg)				
	Siti uso verde pubblico, privato o residenziale	Siti uso commerciale e industriale	6	7	8	9	
antimonio	10	30	88.9	4.1	0.8	3.8	
arsenico	20	50	6.7	1.6	0.3	8.5	
berillio	2	10	0.2	0.2	0.1	0.3	
cadmio	2	15	305.0	6.8	0.9	0.8	
cobalto	20	250	58.3	4.2	2.4	8.7	
cromo totale	150	800	281.3	33.0	13.0	36.0	
mercurio	1	5	1.3	0.3	0.1	1.5	
nichel	120	500	546.2	168.0	35.2	186.8	
piombo	100	1000	1360.8	93.5	65.0	57.0	
rame	120	600	645.9	31.6	13.7	19.0	
selenio	3	15	5.5	5.9	4.9	4.4	
stagno	1	350	52.9	3.3	5.0	3.0	
tallio	1	10	1.2	1.0	0.7	1.3	
vanadio	90	250	260.0	88.9	29.8	60.1	
zinco	150	1500	1368.1	1152.2	160.4	123.0	
torio	//	//	1.0	1.0	0.7	1.4	
uranio	//	//	5.5	6.5	4.3	6.4	
TNT	//	//	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	

4. CONCLUSIONI

Come si può evincere dai risultati sopra riportati, non tutti i campioni di terreno rientrano nei limiti di concentrazione stabiliti dal D.Lgs. 152/2006 per quanto riguarda le aree destinate ad uso industriale e commerciale - All. 5 Titolo V Parte IV. Tali campioni sono quelli prelevati nella zona arrivo colpi sistemi d'arma c/c e precisamente i campioni ai quali è stato assegnato il numero 4, 5 e 6.