

**ISTITUTO DELL'AMBIENTE e**  
**UNITA' DI RADIOPROTEZIONE**

# **Distribuzione spaziale delle concentrazioni di metalli pesanti e radio-elementi nei suoli del Sito di Ispra**

**R.M. Cenci, F. Leva, F. D'Alberti, M. Dapiaggi, A.  
Geronimi e N. Plooy**



**CENTRO COMUNE Di RICERCA**

**COMMISSIONE EUROPEA**

**EUR 19799 IT**

**2001**

**Distribuzione spaziale delle  
concentrazioni di metalli pesanti e radio-  
elementi nei suoli del Sito di Ispra**

**di**

**R.M. Cenci, F. Leva, \*F. D'Alberti, M. Dapiaggi,  
A. Geronimi e N. Plooy**

**Commissione Europea  
Centro Comune di Ricerca di Ispra  
Istituto dell'Ambiente, Unità Suolo e Rifiuti  
21027 Ispra (VA) Italia**

## **CONTENUTO**

<b>PREFAZIONE</b>	<b>3</b>
<b>RIASSUNTO</b>	<b>4</b>
<b>1. INTRODUZIONE</b>	<b>5</b>
<b>2. CAMPIONAMENTO, TRATTAMENTO E ANALISI</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Campionamento</b>	<b>5</b>
<b>2.2 Trattamento dei campioni</b>	<b>5</b>
<b>2.3 Analisi chimica dei metalli</b>	<b>6</b>
<b>2.4 Misure di Spettrometria Gamma</b>	<b>6</b>
<b>2.5 Discussione dei risultati per i metalli</b>	<b>7</b>
<b>3.1 Discussione dei risultati delle misure di Cs-137 e K-40</b>	<b>12</b>
<b>4. CONCLUSIONI</b>	<b>15</b>
<b>5. BIBLIOGRAFIA</b>	<b>15</b>

## **Prefazione**

Un numero importante di elementi chimici è presente negli organismi in differente concentrazione (parti per milione, parti per bilione ecc.). Solo 26 elementi probabilmente sono essenziali per la vita degli organismi vegetali e animali (Markert, 1994). Tali elementi se assunti in elevate concentrazioni possono arrecare disturbi. Le molteplici attività che l'uomo giornalmente svolge, si lasciano alle spalle un numero sempre crescente di "rifiuti" che vanno ad incrementare i livelli di concentrazione dei comparti Aria, Acqua, Suolo e Biota. L'immissione nell'ambiente da parte dell'uomo di elementi inorganici quali cadmio, piombo, vanadio e zinco ha superato i flussi naturali emessi da eruzioni vulcaniche, incendi boschivi, esalazioni crostali ed altre fonti naturali (Nriagu, 1989).

Per la salvaguardia dell'ambiente e per la protezione della salute dell'uomo, sono state introdotte di recente, normative che prendono in considerazione solamente i singoli elementi e/o composti, tuttavia occorre considerare i fattori sinergici che più elementi e composti possono avere sulla salute degli organismi viventi e in particolare per l'uomo. I suoli svolgono un ruolo importante e indispensabile per il mantenimento della vita, inoltre sono il supporto per la produzione di una importante parte di alimenti. La raccolta di campioni di suolo superficiali, permetterà la caratterizzazione ambientale dell'area del sito del Centro Comune di Ricerca di Ispra ed è finalizzata alla definizione del "punto zero". Tutti i parametri, ottenuti durante lo studio per l'ottenimento del "punto zero", potranno essere rapportati con gli esiti dei monitoraggi che potranno essere effettuati negli anni successivi.

## **Riassunto**

La raccolta di 99 campioni di suolo sul Sito di Ispra è stata effettuata per valutare la distribuzione di metalli (Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn) e radioelementi antropogenici (40 K e 137 Cs).

I risultati ottenuti non hanno evidenziato concentrazioni anomale e dannose alla salute di vegetali e animali.

Tutte le attività, svolte dai ricercatori del Centro di Ricerca negli ultimi 40 anni, sono state improntate al rispetto dell'ambiente: una testimonianza è fornita dalla "bontà" dei suoli.



I campioni venivano essiccati in stufa a 40°C per 72 ore e successivamente setacciati, con setaccio con corpo in legno e maglie in nylon di 2 mm.

La frazione di suolo ottenuta era macinata e micronizzata con mulino e sfere di agata, per una migliore omogeneizzazione.

La dissoluzione acida è stata effettuata pesando circa 300 mg di campione micronizzato con aggiunta di 6 ml di HNO<sub>3</sub> e 3 ml di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, utilizzando un forno a microonde Milestone 1200 Mega, adottando un programma specifico per suoli:

5 minuti alla potenza di 250 watt

5 minuti alla potenza di 400 watt

15 minuti alla potenza di 500 watt

2 minuti di ventilazione.

Terminato il programma di mineralizzazione i contenitori erano lasciati raffreddare. La soluzione di ciascun contenitore veniva quantitativamente trasferita con acqua Millipore in matracci tarati da 50 ml.

#### *Analisi chimica dei metalli*

Mediante Spettrometria di Assorbimento Atomico alla fiamma (modello SpectrAA, Varian) sono stati analizzati i seguenti elementi: Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn.

L'elemento Hg è stato analizzato su campione solido mediante Spettrometria di Assorbimento Atomico utilizzando uno strumento modello AMA 254 (Automatic solid/liquid Hg Analyzer).

#### *Misure di Spettrometria Gamma*

I novantanove campioni di terreno, prelevati all'interno del CCR di Ispra, sono stati sottoposti a Spettrometria Gamma presso i laboratori di radiometria dell'Unità Radioprotezione, per verificare l'eventuale presenza di radionuclidi antropogenici.

I campioni di suolo trattati sono posti in contenitori cilindrici di plastica, con diametro di 5 cm e altezza di 3 cm, per una quantità media di ca. 10-15 g.

L'analisi Spettrometrica Gamma è stata condotta con due rivelatori al germanio rispettivamente con le seguenti caratteristiche:

tipo GEM-P; risoluzione a 1,33 MeV di 1,84 keV; risoluzione a 122 keV di 767 eV; rapporto picco/Compton per il Co-60 di 56,4; efficienza relativa a 1,33 MeV di 28,1 %; costante di tempo dell'amplificatore di 6 s;

tipo GMX-N; risoluzione a 1,33 MeV di 1,84 keV; risoluzione a 5,9 keV di 610 eV; rapporto picco/Compton per il Co-60 di 57,2; efficienza relativa a 1,33 MeV di 24,3 %; costante di tempo dell'amplificatore di 6 s.

La calibrazione in geometria dei rivelatori è stata eseguita con un contenitore cilindrico in plexiglass, sigillato, identico a quello utilizzato per i campioni, contenente una sorgente calibrata e certificata di emettitori gamma. La calibrazione in energia, invece, è stata eseguita con tre sorgenti puntiformi da laboratorio di Am-241, Cs-137 e Co-60.

Il tempo di misura è stato per tutti i campioni di 60000 s. Il valore della Minima Attività Rivelabile è stato calcolato sulla base di una misura di fondo da 60000 s, e risulta pari a circa  $9,0 \cdot 10^{-2}$  Bq totali per il Cs-137 e circa  $9,0 \cdot 10^{-1}$  Bq totali per il K-40.

#### *Discussione dei risultati per i metalli*

I valori medi di concentrazione degli elementi Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn, ottenuti analizzando i 99 campioni di suolo prelevati nel Sito di Ispra, sono riportati in tabella 1, essi sono raffrontati con le concentrazioni medie dei suoli europei, canadesi, americani (U.S.A.), mondiali e con i livelli ritenuti eccessivi dal Ministero dell'Ambiente italiano (1997).

Tabella 1. Valori medi di concentrazione espressi in  $\text{mg kg}^{-1}$  massa secca.

	<b>Cr</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Mn</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
<b>Media CCR</b>	<b>126.3</b>	<b>23.8</b>	<b>0.053</b>	<b>291.7</b>	<b>86.4</b>	<b>52.5</b>	<b>78.2</b>
<b>Dev. standard</b>	49.9	20.0	0.051	110.2	29.4	26.3	51.9
Austria	20	17		310	20	150	65
Belgio	90	17		335	33	38	57
Danimarca	21	11		315	7	16	7
Francia	29	13		538	35	30	16
Germania	55	22		806	15	56	83
Grecia [1]	94	1588		1815	101	398	1038
Inghilterra e Galles	44	15		1405	22	49	78
Italia	100	51		900	46	21	89
Olanda	25	19			16	60	72
Norvegia	110	19			61	61	60
Portogallo		24					58
Scozia	150	23		830	38	19	58
Spagna	38	14			28	35	59
Svezia	2	8		770	4	69	182
Media Europea [2]	53	20		633	27	39	68
Media Mondiale	200	20		850	40	10	50
USA	53	25		560	20	20	54
Canada	43	22		520	20	20	74
<b>Livelli eccessivi</b>	<b>100</b>	<b>100</b>		<b>1500</b>	<b>100</b>	<b>200</b>	<b>250</b>

[1] I valori riportati contengono anche i dati dei suoli ofiolitici e delle aree mineralizzate

[2] Le medie europee non tengono conto dei valori anomali riportati per la Grecia

Per tutti gli elementi si osserva una costanza nella concentrazione in buona parte dell'area indagata (figure 2-8). La distribuzione dell'elemento Pb (figura 7) sul Sito di Ispra, risulta la più uniforme, ciò è dovuto principalmente all'apporto antropico a seguito di un marcato traffico veicolare che ha visto un massivo impiego dell'elemento quale additivo nelle benzine.

Le aree con presenze più marcate degli elementi sono ridotte in numero e con superficie limitata, esse sono imputabili a fonti puntiformi che hanno agito per numerosi anni. Due sono le zone che presentano valori più elevati: la prima è compresa tra le mense, l'edificio 29 e lo stabile per la clorazione delle acque, la seconda è rappresentata dalla collinetta di Monteggia con gli edifici del Reattore Essor, il bacino dell'acqua e l'edificio dell'ENEA. In quest'ultima area sono state osservate le concentrazioni più elevate; una motivazione plausibile, che potrebbe aiutare la comprensione di valori di concentrazione più elevati, è fornita dalla presenza, a partire dalla fine degli anni sessanta, di un inceneritore che ha bruciato, per un periodo di 15-18 anni, rifiuti solidi prodotti all'interno del CCR. Per quanto riguarda la prima area, essa riceve le acque di dilavamento di una parte rilevante del territorio del Centro di Ricerca, venendosi a trovare in una delle zone con maggior depressione.

Per gli elementi Cr e, in parte, Ni occorrono alcune precisazioni, essendo i risultati del primo elemento di poco superiori ai valori guida ritenuti eccessivi dal Ministero dell'Ambiente Italiano. La Concentrazione Massima (CM) per l'elemento Cr, secondo il criterio della Regione Lombardia, è pari a  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  per suoli non contaminati (Pitea *et al.*, 1998) (Deliberazione del 10 Agosto 1996, n. 17.252). Tale valore è superiore alla concentrazione media riscontrata nei campioni del Sito di Ispra che è risultata pari a  $126 \text{ mg kg}^{-1}$ . Un numero, peraltro limitato, di valori di concentrazione superiori a  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  si trovano sparsi su tutta l'area indagata e in aree prive di edifici: questo lascia anche supporre ad un contributo crostale e quindi naturale del cromo. Il 24% delle concentrazioni di Ni superano il valore soglia di  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ ; i valori di concentrazione più elevati si trovano nelle medesime aree in cui sono stati trovati i valori massimi di cromo, come ad esempio l'area di ESSOR.

Le concentrazioni degli altri elementi sono significativamente inferiori ai livelli ritenuti eccessivi.

Concludendo si può affermare che il suolo del Sito di Ispra non presenta valori anomali di concentrazione e che, per gli elementi presi in considerazione, non sussiste alcun pericolo per la vita vegetale e animale.



Figura 2. Distribuzione della concentrazione di Cr ( $\text{mg kg}^{-1}$  massa secca) nei suoli superficiali del Sito di Ispra.



**Figura 3. Distribuzione della concentrazione di Cu ( $\text{mg kg}^{-1}$  massa secca) nei suoli superficiali del Sito di Ispra**



**Figura 4. Distribuzione della concentrazione di Hg ( $\text{mg kg}^{-1}$  massa secca) nei suoli superficiali del Sito di Ispra**



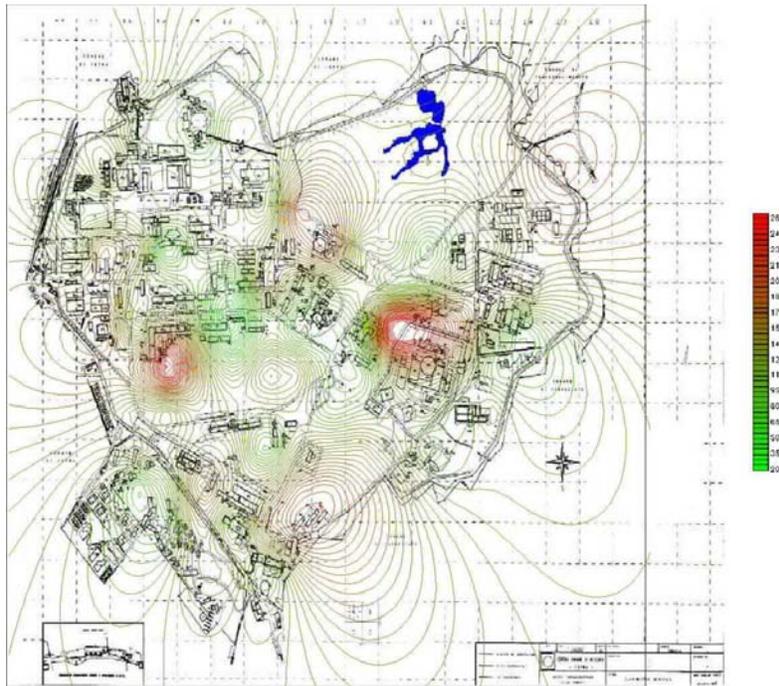
**Figura 5. Distribuzione della concentrazione di Mn ( $\text{mg kg}^{-1}$  massa secca) nei suoli superficiali del Sito di Ispra**



Figura 6. Distribuzione della concentrazione di Ni ( $\text{mg kg}^{-1}$  massa secca) nei suoli superficiali del Sito di Ispra



Figura 7. Distribuzione della concentrazione di Pb ( $\text{mg kg}^{-1}$  massa secca) nei suoli superficiali del Sito di Ispra



**Figura 8. Distribuzione della concentrazione di Zn ( $\text{mg kg}^{-1}$  massa secca) nei suoli superficiali del Sito di Ispra.**

*Discussione dei risultati delle misure di Cs-137 e K-40*

Le misure di Spettrometria Gamma hanno evidenziato la presenza di solo Cs-137 tra i radionuclidi antropogenici (figura 9). I valori di concentrazione di tale radionuclide sono stati messi a confronto (tabella 2) con le concentrazioni del radionuclide naturale K-40 (figura 10). Cesio e potassio sono infatti chimicamente affini e il primo sostituisce il secondo in numerosi processi relativi alla chimica dei suoli.

Tabella 2. Valori di concentrazione di Cs-137 e K-40

	<b>Cs-137</b> <b>Bq kg<sup>-1</sup></b>	<b>punto</b> <b>prelievo</b>	<b>K-40</b> <b>Bq kg<sup>-1</sup></b>	<b>punto</b> <b>prelievo</b>
<b>valore massimo</b>	329,35	99	844,50	19
<b>valore minimo</b>	1,77	3	416,97	22

<b>valore medio</b>	59,41	//	619,01	//
<b>incertezza media (%)</b>	19,23	//	15,20	//



Figura 9. Distribuzione della concentrazione di  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$  massa secca) nei suoli superficiali del Sito di Ispra.

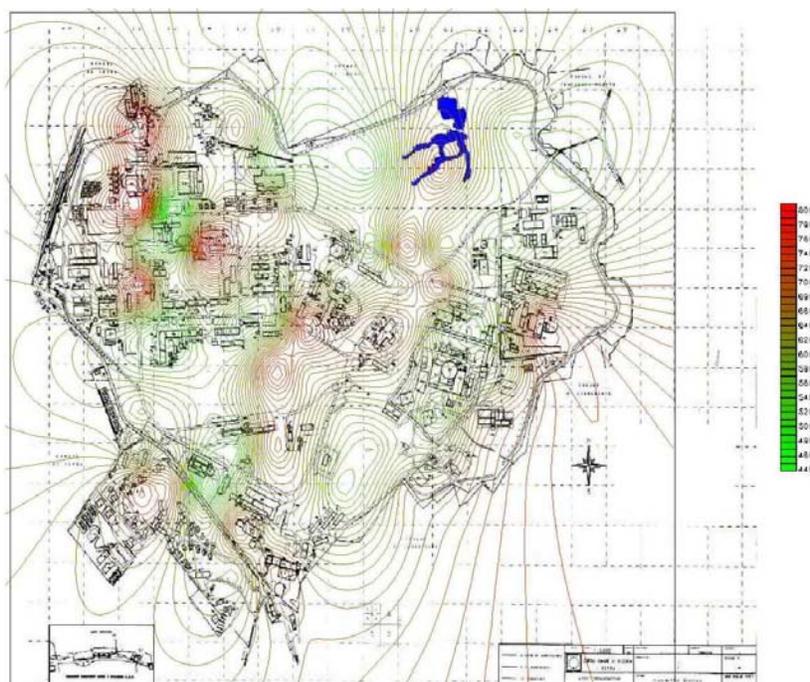


Figura 10. Distribuzione della concentrazione di  $^{40}\text{K}$  ( $\text{Bq kg}^{-1}$  massa secca) nei suoli superficiali del Sito di Ispra

Le incertezze medie sul conteggio possono essere ridotte avendo a disposizione un maggior quantitativo di campione da misurare. Tuttavia il lungo tempo di misura, unitamente alle ottime caratteristiche di affidabilità del sistema di Spettrometria Gamma, è stato sufficiente per discriminare con accuratezza il contributo della radiazione di fondo da quello del Cs-137.

A parte alcuni casi particolari, di cui si dirà in seguito, la modestissima contaminazione del terreno da Cs-137 risulta essere legata all'incidente di Chernobyl di fine aprile 1986, con il conseguente e noto rilascio di isotopi radioattivi sui suoli del nord Italia.

Occorre sottolineare che, in generale, la concentrazione di Cs-137 nei suoli viene valutata per unità di superficie, pertanto questo è il valore che in letteratura si incontra con maggior frequenza. Infatti, il valore di concentrazione per unità di peso dipende notevolmente da alcuni fattori, tra i quali i principali sono le caratteristiche chimico-fisiche del terreno, la collocazione del sito di campionamento e la profondità alla quale si esegue il carotaggio. Questi parametri permettono spesso di spiegare i valori anomali di concentrazione, causati essenzialmente da fenomeni locali di accumulo del radionuclide in interesse nel corso degli anni.

Da un confronto con i dati presenti in letteratura (riportati in seguito) si evince che i valori di concentrazione di Cs-137 misurati ad Ispra sono mediamente uguali a quelli misurati in altre località d'Italia e d'Europa. I valori che si discostano dalla media si riferiscono a campioni di suolo prelevati all'interno della Zona Controllata che ospita gli impianti nucleari del complesso ESSOR.

1) La concentrazione media di Cs-137 depositata al suolo in Pianura Padana a seguito dell'incidente di Chernobyl è pari a circa  $10 \text{ kBq m}^{-2}$ .

2) La concentrazione media di Cs-137 depositata al suolo nella zona di Ispra e dintorni a seguito dell'incidente di Chernobyl è pari a circa  $12 \text{ kBq m}^{-2}$ .

3) La concentrazione media di Cs-137 in peso nello strato superficiale (0-5 cm) di terreno prelevato in 23 punti di 12 località d'Italia, nei tre mesi successivi l'incidente di Chernobyl, è di  $33 \text{ Bq kg}^{-1}$  con un minimo di 3 ed un massimo di  $139 \text{ Bq kg}^{-1}$ . La corrispondente concentrazione di Cs-137 depositata al suolo è stata mediamente di circa  $5000 \text{ Bq m}^{-2}$ .

4) La concentrazione media di Cs-137 in peso nello strato superficiale (0-2 cm) di terreno prelevato in 23 punti nelle regioni della Basilicata, Calabria (provincia di Cosenza) e Puglia (provincia di Taranto), nel mese successivo l'incidente di Chernobyl, è di  $35 \text{ Bq kg}^{-1}$  con un minimo di 0 ed un massimo di  $103 \text{ Bq kg}^{-1}$ . La corrispondente concentrazione di Cs-137 depositata al suolo è stata mediamente di circa  $900 \text{ Bq m}^{-2}$

5) La concentrazione media di Cs-137 depositata al suolo in Slovenia a seguito dell'incidente di Chernobyl è pari a circa  $26 \text{ kBq m}^{-2}$ ; la concentrazione media di Cs-137 in peso nello strato superficiale (0-2 cm) di terreno prelevato nel 1988 in 3 località della regione nella quale sorge l'impianto nucleare di Krsko, è di  $460 \text{ Bq kg}^{-1}$  con un minimo di 126 ed un massimo di  $852 \text{ Bq kg}^{-1}$ ; la concentrazione media di Cs-137 in peso nello strato superficiale (2-5 cm) misurata sui medesimi campioni è di  $89 \text{ Bq kg}^{-1}$  con un minimo di 39 ed un massimo di  $127 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

## **Conclusioni**

L'analisi dei suoli superficiali raccolti nel Sito di Ispra non ha evidenziato valori anomali di concentrazione sia per i metalli indagati, sia per i radioelementi.

Quanto detto, può servire come testimonianza di una corretta gestione e di un rispetto per l'ambiente avvenuto dalla fine degli anni cinquanta ad oggi.

I risultati preliminari raccolti in questa ricerca condotta sui suoli superficiali, indicano che sarebbe opportuno considerare i seguenti fattori:

1. approfondimento per valutare l'origine degli elementi Cr e Ni
2. raccolta di carote profonde di suolo nelle aree dove era ubicato l'inceneritore e in aree a ridotta concentrazione.

Le future ricerche dovrebbero essere rivolte alla comprensione di quegli aspetti che non sono stati puntigliosamente chiariti, permettendo una valutazione più precisa circa le origini e l'entità di alcuni contaminanti ambientali persistenti.

## **Bibliografia**

AA.VV, Misure effettuate nell'anno 1986 dai laboratori dell'ENEA su campioni ambientali e della catena alimentare in seguito all'incidente di Chernobyl, ENEA, vol. nr. 5.

AA.VV, Misure effettuate nell'anno 1986 dai laboratori dell'ENEA su campioni ambientali e della catena alimentare in seguito all'incidente di Chernobyl, ENEA, vol. nr. 9.

F. D'Alberti et al., Misure di radioattività ambientale –sito di Ispra 1998, EUR 18989 IT.

K. Juznic, M. Korun, U. Miklavzic “Radioactivities of Cs-137, Cs-134 and Sr-90 in the environment of the Krsko power plant, Transfer of radionuclides in natural and semi-natural environments, G. Desmet, P. Nassimbeni, M. Belli editors, Commission of the European Communities, Elsevier Applied Science, 1990.

B. Markert, The Biological System of the Elements (BSE) for terrestrial Plants (Glycophytes), The Science of the Total Environment, 155, 221-228, 1994.

Ministero dell'Ambiente, Relazione sullo Stato dell'Ambiente, 446 pp., 1997.

J. O. Nriagu, A global assessment of natural sources of atmospheric trace elements, Nature 338: 47-49 pp., 1989.

G. Queirazza, A. Bozzani “Stima dell'entità della decontaminazione del sistema Padano”, Radioecologia e Chernobyl: analisi dei processi di trasferimento e distribuzione dei radionuclidi nell'ecosistema padano; ENEL, relazione nr. 409, marzo 1988).

D. Pitea, A.L. De Cesaris e G. Marchetti, Criteri per la valutazione della qualità dei suoli. Fondazione Lombardia per l'Ambiente. 198 pp., 1998.