

SITO DI INTERESSE NAZIONALE DI "BRESCIA – CAFFARO"

Verbale della Conferenza di Servizi decisoria convocata presso il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare in data 29.09.2006, ai sensi dell'art. 14 comma 2 della Legge n. 241/90 e sue successive modificazioni e integrazioni.

Alle ore 16,30 del 29 Settembre 2006, presso la Direzione Generale per la Qualità della Vita del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, in Via Cristoforo Colombo 44 – Roma, si tiene, regolarmente convocata con nota prot. n. 18354/QdV/DI del 19.09.2006, una Conferenza di Servizi ai sensi dell'art. 14, comma 2, L. n. 241/90 e sue successive modificazioni ed integrazioni per deliberare sui seguenti punti all'Ordine del Giorno:

1. Stato di attuazione degli interventi posti in essere e in corso di adozione in tema di messa in sicurezza d'emergenza, caratterizzazione e bonifica all'interno del perimetro del Sito di Interesse Nazionale di "Brescia – Caffaro":
 - A) Interventi di messa in sicurezza di emergenza e caratterizzazione delle *aree agricole*;
 - B) Indagini di caratterizzazione dei *suoli del Sito di Interesse Nazionale* condotte da ARPA Lombardia;
 - C) Attività di caratterizzazione delle *aree pubbliche*;
 - D) Indagini condotte nell'area posta a Sud del Quartiere Chiesanuova, nel territorio dei Comuni di *Brescia, Castelmella e Flero*;
 - E) Interventi di messa in sicurezza di emergenza e caratterizzazione delle *Discariche di Via Caprera*;
 - F) Interventi di messa in sicurezza di emergenza e bonifica della discarica *Discarica Pianera* – Comune di Castegnato;
 - G) Attività di caratterizzazione delle *rogge*.
2. Risultati della caratterizzazione delle Aree Nord ed Ovest dello Stabilimento *Caffaro S.r.l.* di Brescia, acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 1100/QdV/DI del 18.01.06.
3. Documentazione tecnica relativa allo Stabilimento Caffaro S.r.l., trasmessa dalla Caffaro S.r.l. ed acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 10354/QdV/DI del 25.05.06 recante:
 - A) Analisi delle concentrazioni dei contaminanti presenti nel sottosuolo dello Stabilimento Caffaro e modello concettuale definitivo;
 - B) Analisi di Rischio sanitario ambientale;
 - C) Progetto Preliminare di messa in sicurezza operativa della falda.
4. Documentazione relativa alle attività di messa in sicurezza di emergenza e di monitoraggio periodico di piezometri e pozzi dello stabilimento Caffaro S.r.l. di Brescia, trasmessi dalla Caffaro S.r.l.:

- A) Rapporto sulle campagne di monitoraggio delle acque di falda dei mesi di luglio e agosto 2005; Stato di avanzamento delle attività di ottimizzazione del sistema di messa in sicurezza di emergenza della falda e al trattamento delle acque emunte, acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 21008/QdV/DI del 20.10.05;
 - B) Rapporto sulle campagne di monitoraggio delle acque di falda dei mesi di settembre-ottobre e novembre-dicembre 2005, acquisiti dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio rispettivamente ai prot. n. 26510/QdV/DI del 27.12.05 e n. 3573/QdV/DI del 20.02.06.
5. Documentazione relativa al sito *ex CAM Petroli*, trasmesso dalla P.M.B. Costruzioni s.r.l.:
- A) Progetto definitivo di bonifica del sito *ex CAM Petroli*, acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 26417/QdV/DI del 23.12.05;
 - B) Integrazione al Progetto definitivo di Bonifica del sito *ex CAM Petroli*, acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 14354/QdV/DI del 18 luglio 2006;
 - C) Risultati delle campagne di monitoraggio delle acque di falda condotte nei mesi di aprile e luglio 2006, acquisiti rispettivamente dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio ai prot. n. 12324/QdV/DI del 22 giugno 2006 e prot.n. 17005/QdV/DI del 30 agosto 2006.
6. Documentazione recante approfondimenti sanitari sul tema della contaminazione da PCB nel territorio del Comune di Brescia, trasmesso dalla ASL di Brescia ed acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 3381/QdV/DI del 16.02.06.
7. Piano di caratterizzazione dell'area di proprietà di *Pasinelli Vittoria*, trasmesso da *Pasinelli Vittoria* ed acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 8964 del 28 aprile 2006.
8. Integrazione ai Risultati della caratterizzazione e Progetto di Bonifica dell'area di proprietà *Dotti Leandro & C. s.r.l.*, trasmesso da *Dotti Leandro* ed acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. 10022/QdV/DI del 19 maggio 2006.
9. Documentazione integrativa relativa al Progetto Definitivo di Bonifica del sito "Case del Sole", trasmessa dalla *Finsibi S.p.A.* ed acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. 14354/QdV/DI del 19 luglio 2006.
10. Gestione degli interventi urgenti ed attuabili anche in pendenza delle indagini di caratterizzazione all'interno della perimetrazione del Sito di bonifica di Interesse Nazionale di "Brescia – Caffaro".

Il Dott. Gianfranco Mascazzini, Direttore Generale della Direzione Qualità della Vita del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, accerta la presenza della Regione Lombardia, nella persona del Dott. Nicola Di Nuzzo, alla Conferenza di Servizi convocata in data odierna, ai sensi dell'art. 14, comma 2, L. n. 241/90 e sue successive modificazioni ed integrazioni,

in materia d'approvazione dei progetti concernenti il Sito di bonifica di Interesse Nazionale di Brescia - Caffaro.

Il Dott. Mascazzini rileva altresì l'assenza del rappresentante del Ministero dello Sviluppo Economico nonché del rappresentante del Ministero della Salute, regolarmente convocati con nota prot. n.18354/QdV/DI del 19.09.2006 trasmesse a mezzo fax del 20.09.2006 e regolarmente ricevute, come risulta dai messaggi di conferma *allegati al presente verbale rispettivamente sotto le lettera A) e B)* onde costituirne parte integrante e sostanziale.

Il Dott. Mascazzini, visto l'art. 14, comma 3 della Legge 241/90 e sue successive modifiche ed integrazioni, dichiara la Conferenza di Servizi regolarmente costituita per deliberare sui suddetti punti all'Ordine del Giorno.

Il Dott. Mascazzini introduce, dunque, la discussione sul **Punto 1 all'Ordine del Giorno:**
Stato di attuazione degli interventi posti in essere e in corso di adozione in tema di messa in sicurezza d'emergenza, caratterizzazione e bonifica all'interno del perimetro del Sito di Interesse Nazionale di "Brescia - Caffaro":

- A) Interventi di messa in sicurezza di emergenza e caratterizzazione delle aree agricole;**
- B) Indagini di caratterizzazione dei suoli del Sito di Interesse Nazionale condotte da ARPA Lombardia;**
- C) Valutazioni sugli esiti della caratterizzazione dei suoli delle aree pubbliche;**
- D) Indagini condotte nell'area posta a Sud del Quartiere Chiesanuova, nel territorio dei Comuni di Brescia, Castelmella e Flero;**
- E) Interventi di messa in sicurezza di emergenza e caratterizzazione delle Discariche di Via Caprera;**
- F) Interventi di messa in sicurezza di emergenza e bonifica della Discarica Pianera - Comune di Castegnato;**
- G) Attività di caratterizzazione delle rogge.**

Il Dott. Mascazzini, in tema di messa in sicurezza di emergenza e caratterizzazione delle *aree agricole* di cui alla **lettera A) del presente punto all'Ordine del Giorno**, ricorda, in primo luogo, che la Conferenza dei Servizi istruttoria del 27 giugno 2006, nel prendere atto dei chiarimenti forniti dal Comune di Brescia con nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 16559/QdV/DI del 16.08.05 in merito agli interventi di messa in sicurezza di emergenza realizzati al fine di evitare fenomeni di ruscellamento verso le rogge, ha espresso in primo luogo perplessità circa l'utilizzo di materiale proveniente dai campi stessi, ancora non caratterizzati in dettaglio e potenzialmente contaminati, per la realizzazione degli argini perimetrali continui.

Ricorda che la Conferenza di Servizi istruttoria medesima ha fatto presente, a tal proposito, che l'eventuale riutilizzo di materiali *in situ* deve essere vincolato al rispetto delle seguenti condizioni:

- le risultanze analitiche di detti materiali, riferite alla sola frazione granulometrica <2 mm, devono risultare conformi ai limiti indicati dalla vigente normativa in materia di bonifica,

colonna A o B, a seconda della destinazione d'uso delle aree in cui il materiale viene riutilizzato;

- le risultanze analitiche dell'eluato ottenuto nel test di cessione, che utilizzi come eluente acqua deionizzata satura di CO₂ di durata 24 ore, realizzato sulla frazione > 2 mm, devono essere conformi ai limiti della Tabella acque sotterranee allegata alla vigente normativa in materia di bonifiche.

Il Dott. Mascazzini ricorda, poi, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 ha sottolineato, inoltre, che nelle eventuali aree di riutilizzo dei terreni dovrà essere effettuato un monitoraggio delle acque di falda post-intervento, a monte e a valle idrogeologica delle aree, al fine di evidenziare eventuali incrementi di contaminazione a lungo termine. L'utilizzo di terreni provenienti da scavi in aree esterne all'area in esame deve, invece, essere sottoposto a specifica autorizzazione ai sensi della vigente normativa in materia di rifiuti.

Ricorda altresì come le Amministrazioni sopracitate, in merito alle perplessità espresse circa le modalità di realizzazione degli argini, abbiano precisato per le vie brevi come non si possa parlare di un vero e proprio riutilizzo *in situ* di terreni, quanto più di un rimodellamento morfologico dei campi agricoli per la costruzione degli argini, che non ha comportato una effettiva escavazione e trasporto dei terreni medesimi.

Il Dott. Mascazzini fa presente, quindi, che la Conferenza dei Servizi istruttoria del 27 giugno 2006, ha richiesto, in secondo luogo, al Comune di Brescia di esprimersi in merito alla necessità di estendere tali misure anche alle aree agricole esterne all'area oggetto della Ordinanza sindacale, ma interessate dal reticolo di rogge ricomprese nel perimetro del Sito di Interesse Nazionale di *Brescia - Caffaro*, laddove sussista un analogo rischio di ruscellamento.

In merito, poi, alle attività di caratterizzazione sinora condotte nelle *aree agricole* in oggetto, aventi una estensione pari a circa 100 ha ed un perimetro di circa 5000 m, il Dott. Mascazzini ricorda che l'indagine sistematica condotta dagli Enti Locali nel 2002 con maglia 150x150m ha interessato la matrice suolo superficiale (primi 30 cm) ed ha comportato la sola determinazione analitica dei parametri PCB, Hg, PCDD/PCDF. La prima campagna di indagine condotta dai medesimi Enti nell'agosto e settembre 2001 aveva, invece, interessato parzialmente i suoli delle aree agricole anche a profondità maggiori (fino ad un massimo di 1,8 m dal p.c.) prevedendo la ricerca dei medesimi analiti. Ricorda altresì che già con nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. RIBO n. 11545 del 21.11.2003 il Comune di Brescia dichiarava di aver intrapreso uno studio per la definizione delle indagini integrative da condurre su tali aree.

Il Dott. Mascazzini fa presente, inoltre, che le predette campagne di indagine avevano evidenziato la diffusa presenza di *hot spot* di contaminazione per la totalità dei parametri ricercati, con concentrazioni rilevate fino a 2 ordini grandezza superiori al rispettivo limite normativo vigente per la specifica destinazione d'uso.

Il Dott. Mascazzini ricorda pertanto che la Conferenza di Servizi istruttoria medesima ha richiesto al Comune di Brescia, in conformità a quanto già espresso dalla Conferenza di Servizi decisoria del 20.01.2006 di presentare il Piano di caratterizzazione di dettaglio delle *aree agricole* ricomprese

nella perimetrazione del Sito di Interesse Nazionale di "Brescia – Caffaro", richiedendo che tale Piano accludesse anche i seguenti contenuti informativi:

- raccolta organica sintetica degli esiti delle indagini sinora condotte sullo stato di qualità delle matrici ambientali di tali aree (suolo e sottosuolo, acque di falda, sistema delle rogge), con relativa cartografia complessiva recante anche l'ubicazione per ogni matrice ambientale dei punti di indagine delle differenti campagne;
- indicazione degli eventuali soggetti obbligati alla realizzazione degli interventi di caratterizzazione di talune aree agricole, già individuati dal TAR o dal Comune di Brescia medesimo.

Il Dott. Mascazzini ricorda, infine, che con nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare al prot.n. 19105/QdV/DI del 29 settembre 2006, la Regione Lombardia ha trasmesso gli esiti delle valutazioni espresse sul tema di concerto con il Comune di Brescia, la Provincia di Brescia, l'Asl di Brescia e l'ARPA di Brescia. Il Dott. Mascazzini fa presente come da tale nota si evinca la disponibilità ad integrare la caratterizzazione delle aree agricole per la matrice acque sotterranee, nonché l'intenzione di procedere alla predisposizione di un Progetto Preliminare di Bonifica dei suoli basato su tecnologie di agroforestazione.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria delibera di richiedere al Comune di Brescia di valutare l'eventuale necessità di estendere gli interventi di messa in sicurezza di emergenza realizzati al fine di evitare fenomeni di ruscellamento verso le rogge anche alle aree agricole esterne all'area oggetto dell'Ordinanza sindacale, ugualmente interessate dal reticolo di rogge ricomprese nella perimetrazione del Sito di Interesse Nazionale di *Brescia – Caffaro*, laddove sussista un analogo rischio di ruscellamento.

La Conferenza dei Servizi decisoria delibera altresì di richiedere all'ARPA di Brescia la trasmissione entro 40 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale di un documento recante la definizione delle modalità di approfondimento delle indagini di caratterizzazione sinora attuate nelle *aree agricole*. La Conferenza di Servizi decisoria richiede, inoltre, che il Comune di Brescia trasmetta, entro 10 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, la seguente documentazione:

- raccolta organica sintetica (anche in forma tabellare) degli esiti delle indagini sinora condotte sullo stato di qualità delle matrici ambientali di tali aree (suolo e sottosuolo, acque di falda, acque e sedimenti del sistema delle rogge), con relativa cartografia complessiva recante anche l'ubicazione per ogni matrice ambientale dei punti di indagine delle differenti campagne;
- indicazione degli eventuali soggetti obbligati alla realizzazione degli interventi di caratterizzazione di talune aree agricole, già individuati dal TAR o dal Comune di Brescia medesimo.

In merito, poi, alle indagini di caratterizzazione di cui alla **lettera B) del presente punto all'Ordine del Giorno**, il Dott. Mascazzini ricorda che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27

giugno 2006, nel prendere atto dei risultati forniti dall'ARPA Lombardia - Sede di Brescia in merito alle indagini di caratterizzazione dei suoli superficiali delle *Aree pubbliche e residenziali* di competenza del Comune di Brescia, ricomprese nel perimetro del Sito di Interesse Nazionale di *Brescia - Caffaro*, che attestano un grave e diffuso stato di contaminazione, con presenza di *hot spot* di Arsenico, Mercurio, Nichel, Rame, Zinco, PCB e Diossine/Furani, ha richiesto in primo luogo al Comune di Brescia di fornire una relazione tecnica di aggiornamento in merito allo stato di avanzamento degli interventi di messa in sicurezza di emergenza mediante rimozione della fonte inquinante già in corso di adozione nelle *aree residenziali*, comprensiva di un cronoprogramma di massima relativo agli interventi ancora da realizzare. Ricorda, poi, come la Conferenza di Servizi istruttoria medesima abbia ritenuto opportuno a tal proposito che, qualora gli scavi, a fronte delle verifiche previste sul fondo dello scavo medesimo, dovessero approfondirsi sensibilmente, tali verifiche vengano estese anche alle pareti e che comportino la ricerca di tutti gli analiti previsti in fase di indagine.

Il Dott. Mascazzini ricorda, in secondo luogo, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006, per quel che concerne le *aree pubbliche*, ha rilevato altresì come i superamenti dei limiti normativi riscontrati, che si configurano talvolta addirittura come *hot spot* per il relativo limite fissato per aree industriali (specie per composti molto tossici e cancerogeni come PCDD/PCDF e PCB), evidenzino una situazione di notevole rischio sanitario ed ambientale. Ricorda che la Conferenza di Servizi medesima, attesa l'entità e incidenza percentuale dei predetti superamenti e la destinazione d'uso delle aree in cui tali superamenti sono stati rilevati, che comporta un rischio di contatto con inquinanti quali Diossine e PCB, nonché di passaggio dei medesimi nella catena alimentare, ha richiesto al Comune di Brescia di procedere all'adozione di immediati interventi di messa in sicurezza di emergenza delle *aree pubbliche*, volti a garantire il contenimento della diffusione della contaminazione alle matrici ambientali circostanti. In merito, poi, ai criteri in base ai quali individuare le priorità di intervento, il Dott. Mascazzini fa presente che la Conferenza di Servizi istruttoria suddetta ha ritenuto necessario, in prima istanza, che essi privilegino le aree pubbliche ove siano stati riscontrati superamenti dei limiti previsti per le aree a destinazione d'uso industriale e/o *hot-spot* di contaminanti molto tossici e cancerogeni; ricorda come la Conferenza abbia richiesto ad ogni modo alla ASL di Brescia e all'I.S.S. di fornire ogni eventuale ulteriore indicazione in merito. Richiama, inoltre, la richiesta formulata al Comune di Brescia dalla Conferenza di Servizi Istruttoria di fornire un report periodico di aggiornamento sullo stato di avanzamento di detti interventi, nonché di valutare l'opportunità di limitare l'accesso alle aree sino al loro completamento, con particolare riferimento al Campo sportivo Calvesi.

Il Dott. Mascazzini ricorda, in terzo luogo, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 ha evidenziato la necessità di richiedere al Comune di Brescia, in conformità a quanto già espresso dalla Conferenza di Servizi decisoria del 20.01.2006 di presentare, in tempi brevi i Piani di caratterizzazione di dettaglio delle *aree pubbliche e residenziali* ricomprese nella perimetrazione del Sito di Interesse Nazionale di "Brescia - Caffaro", ricordando che le indagini sul suolo superficiale in oggetto costituivano in primo luogo uno strumento atto a valutare, nel breve periodo, quali interventi di messa in sicurezza di emergenza fosse necessario adottare. Fa presente, dunque,

come la Conferenza di Servizi medesima abbia pertanto ritenuto necessario integrare il quadro di indagine estendendolo anche alla matrici ambientali sottosuolo ed acque sotterranee, richiedendo che tali Piani di caratterizzazione accludano altresì i seguenti contenuti informativi:

- breve sintesi degli esiti delle indagini sinora condotte sullo stato di qualità delle matrici ambientali di tali aree (suolo e sottosuolo, acque di falda, acqua e sedimenti del sistema delle rogge);
- indicazione dell'estensione delle singole aree pubbliche e del complesso di quelle residenziali;
- eventuale indicazione di soggetti obbligati alla realizzazione degli interventi di caratterizzazione di talune delle aree in oggetto, già individuati dal TAR o dal Comune di Brescia medesimo.

Il Dott. Mascazzini ricorda, da ultimo, che la Conferenza dei Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 ha suggerito, inoltre, di valutare in tale sede anche l'opportunità di attuare, ove non ancora realizzati, gli approfondimenti di indagine richiesti per definire sia in senso areale che verticale la contaminazione da Diossine e Furani rilevata nei suoli superficiali delle aree in oggetto, prevedendo l'ubicazione dei carotaggi previsti nel Piano di caratterizzazione, in corrispondenza di tali punti. Ricorda come la Direzione per la Qualità della Vita abbia precisato, inoltre, che il superamento di un ordine di grandezza dei valori limite previsti per le aree industriali rilevato in aree con destinazione a verde pubblico seppur ritenuto particolarmente critico potenzialmente anche da un punto di vista sanitario, attesa la natura molto tossica e cancerogena di taluni inquinanti rilevati, non possa essere considerato una soglia (c.d. "valore critico SA") per gli effetti dannosi in ambito sanitario. Precisa, infatti, come la Direzione non abbia escluso che tali effetti possano determinarsi anche per valori di concentrazione inferiori e che comunque questo tipo di valutazioni debbano essere demandate agli Enti ed Istituti competenti in materia sanitaria.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria, nel prendere atto dei risultati forniti dall'ARPA Lombardia - Sede di Brescia relativi alle indagini di caratterizzazione dei suoli superficiali delle Aree pubbliche e residenziali di competenza del Comune di Brescia ricomprese nel perimetro del Sito di Interesse Nazionale di Brescia - Caffaro, attestanti un grave e diffuso stato di contaminazione, con presenza di hot spot di Arsenico, Mercurio, Nichel, Rame, Zinco, PCB e Diossine/Furani delibera di richiedere al medesimo Comune:

- **di procedere all'immediata attivazione di interventi di messa in sicurezza di emergenza delle aree pubbliche "Pista ciclabile" ed "Aiuola di Via Nullo" (per le quali non è stata individuata, così come rappresentato alla lettera C) del presente Punto all'Ordine del Giorno, una specifica responsabilità di un diverso Soggetto) volti a garantire il contenimento della diffusione della contaminazione alle matrici ambientali circostanti, tenendo conto, per quanto attiene la priorità degli interventi medesimi, dei criteri sopra riportati formulati dalla Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006;**

- di fornire un report periodico di aggiornamento sullo stato di avanzamento di detti interventi, nonché di valutare l'opportunità di limitare l'accesso alle aree sino al loro completamento, con particolare riferimento al Campo sportivo Calvesi;
- di fornire una relazione tecnica di aggiornamento in merito allo stato di avanzamento degli interventi di messa in sicurezza di emergenza mediante rimozione della fonte inquinante già in corso di adozione nelle *aree residenziali*, comprensiva di un cronoprogramma di massima relativo agli interventi ancora da realizzare; in particolare, nell'ambito dell'esecuzione di tali attività, qualora gli scavi, a fronte delle verifiche previste sul fondo degli scavi medesimi, dovessero approfondirsi sensibilmente, tali verifiche dovranno essere estese anche alle pareti nonché comportare la ricerca di tutti gli analiti previsti in fase di indagine.

La Conferenza dei Servizi decisoria delibera altresì di richiedere all'ARPA di Brescia la trasmissione entro 40 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale di un documento recante la definizione delle modalità di approfondimento delle indagini di caratterizzazione sinora attuate nelle *aree residenziali* e nelle *aree pubbliche* "Pista ciclabile" ed "Aiuola di Via Nullo", nonché di richiedere al Comune di Brescia di trasmettere, entro 10 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, la seguente documentazione:

- raccolta organica sintetica (anche in forma tabellare) degli esiti delle indagini sinora condotte sullo stato di qualità delle matrici ambientali di tali aree (suolo e sottosuolo, acque di falda, sistema delle rogge), con relativa cartografia complessiva recante anche l'ubicazione per ogni matrice ambientale dei punti di indagine delle differenti campagne;
- indicazione dell'estensione delle singole aree pubbliche e del complesso di quelle residenziali;
- eventuale indicazione di soggetti obbligati alla realizzazione degli interventi di caratterizzazione di talune delle aree in oggetto, già individuati dal TAR o dal Comune di Brescia medesimo.

La Conferenza dei Servizi decisoria delibera, inoltre, di richiedere al Comune di Brescia di procedere alla predisposizione del Progetto di Bonifica dei suoli delle *aree residenziali* e delle *aree pubbliche* "Pista ciclabile" ed "Aiuola di Via Nullo" sulla base delle indagini di caratterizzazione sinora condotte, accludendo altresì una nota di aggiornamento in merito alle attività di sperimentazione della tecnologia di *biobonifica* avviata nel maggio 2003 ed applicata sia alla matrice suolo (Parco Passo Gavia) che alla matrice sedimento delle rogge (via Sora, interna all'area dell'Ordinanza).

Il Dott. Mascazzini procede ad esaminare la documentazione inerente gli esiti delle attività di caratterizzazione delle *aree pubbliche*, di cui alla **lettera C) del presente punto all'Ordine del Giorno**. Ricorda, a tal proposito, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006, preso atto delle valutazioni espresse dal Comune di Brescia, condivise dall'ARPA Lombardia e dalla Provincia di Brescia, in merito allo stato di inquinamento delle aree pubbliche in oggetto, ha

proposto, in primo luogo, ai fini di un approfondimento delle relazioni causa - effetto che intercorrono tra inquinamento rilevato ed attività condotte dalla Caffaro S.r.l. e che paiono essere attestare dall'analisi dei dati e delle informazioni sinora ottenute, di acquisire un parere in merito anche degli Enti ed Istituti scientifici nazionali (APAT, ISS, ICRAM ed ENEA).

Ricorda che la Conferenza di Servizi istruttoria medesima ha ritenuto necessario richiedere, inoltre, alla Caffaro S.r.l. di predisporre entro breve i Piani di caratterizzazione delle aree pubbliche Campo Calvesi e Parco Passo Gavia nonché di dare immediata attuazione agli interventi di messa in sicurezza di emergenza delle aree medesime, in conformità a quanto prescritto alla *lettera B) del presente Punto all'Ordine del Giorno*. Il Dott. Mascazzini ricorda altresì come la Conferenza istruttoria abbia fatto presente all'Azienda che, in caso di inadempienza sarebbero state attivate le procedure di sostituzione in danno della società medesima.

Fa presente, poi, come la Conferenza dei Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 abbia richiesto, altresì, alla Caffaro S.r.l. di fornire maggiori informazioni in merito alla anomalia termica rilevata nelle acque di falda dello stabilimento, cui si fa cenno nel Progetto Preliminare di bonifica con misure di sicurezza delle acque di falda presentato dall'Azienda in sede locale ed allegato alla documentazione in esame.

Il Dott. Mascazzini ricorda quindi che il Comune di Brescia, con nota del 14 giugno 2006 acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n.11932/QdV/DI del 16 giugno 2006, ha trasmesso le proprie valutazioni anche in merito agli esiti della caratterizzazione dei suoli delle restanti aree pubbliche *Aiuola di via Nullo* e *Pista ciclabile di via Milano*.

In particolare fa presente che per l'*Aiuola di via Nullo*, il Comune di Brescia ha espresso l'impossibilità di individuare i soggetti responsabili della situazione di inquinamento diffuso da As, Hg, PCB, PCDD/PCDF evidenziata dalle indagini effettuate sui primi 30 centimetri di suolo; analogamente il Dott. Mascazzini fa presente come il Comune di Brescia, in merito alla *Pista ciclabile di via Milano*, ha manifestato la medesima impossibilità di individuazione di un soggetto responsabile dell'inquinamento da As, Hg, PCB, PCDD/PCDF, pur adducendolo alla presenza di terreni di riporto.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria, nel prendere atto delle valutazioni espresse dal Comune di Brescia, di concerto con ARPA Lombardia e Provincia di Brescia, in merito agli esiti delle indagini di caratterizzazione dei suoli superficiali delle Aree pubbliche *Campo Calvesi* e *Parco Passo Gavia*, attestanti un elevato e diffuso stato di contaminazione dei suoli medesimi da Arsenico, Mercurio, PCB e Diossine/Furani, attribuibile alle attività svolte dalla Caffaro S.r.l., delibera di richiedere alla società medesima di predisporre, entro 30 giorni dalla data di notifica del presente verbale, i Piani di caratterizzazione delle aree pubbliche *Campo Calvesi* e *Parco Passo Gavia* nonché di dare attuazione agli interventi di messa in sicurezza di emergenza delle aree medesime, in conformità a quanto prescritto alla *lettera B) del presente Punto all'Ordine del Giorno*. Delibera altresì che in caso di inadempienza della Caffaro S.r.l. siano attivati i poteri sostitutivi in danno della società medesima inadempiente, costituendo il presente verbale formale messa in mora.

Il Dott. Mascazzini passa, poi, ad illustrare gli esiti delle indagini di caratterizzazione dell'area posta a Sud del Quartiere Chiesanuova, ricompresa nel territorio dei Comuni di Brescia, Castelmella e Flero, di cui alla **lettera D) del presente Punto all'Ordine del Giorno**. Ricorda, a tal proposito, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 ha preso atto delle risultanze analitiche trasmesse da ARPA Lombardia, attestanti una diffusa contaminazione dei suoli da metalli pesanti, PCB, PCDD/PCDF dei suoli delle aree in oggetto, ubicate a sud della perimetrazione del Sito di Interesse Nazionale di *Brescia - Caffaro* (matrice suolo). Attesa altresì la presenza di numerosi *hot spot* anche per sostanze cancerogene e molto tossiche, la Conferenza di Servizi istruttoria medesima ha ritenuto necessario che siano adottati immediati interventi di messa in sicurezza di emergenza delle aree indagate, in analogia a quanto già richiesto per le aree ricomprese nel S.I.N. Ricorda altresì che, considerato il rischio concreto di contatto con detti inquinanti, nonché di passaggio dei medesimi nella catena alimentare, la Conferenza di Servizi medesima ha ritenuto necessario che i Comuni interessati, qualora non abbiano già provveduto in tal senso, impongano le necessarie restrizioni d'uso e divieti a fini della tutela sanitaria e ambientale.

Il Dott. Mascazzini ricorda, poi, che la Conferenza di Servizi istruttoria ha ritenuto, inoltre, opportuna l'esecuzione di ulteriori sondaggi atti a definire in maggior dettaglio l'estensione della zona interessata alla contaminazione, nonché l'elaborazione di una relazione descrittiva dei risultati ottenuti che rechi almeno i seguenti contenuti informativi:

- cartografia con l'ubicazione dei prelievi, nonché la profondità a cui si sono spinti i sondaggi;
- destinazione d'uso delle aree da cui viene prelevato il campione, onde consentire un idoneo confronto con le relative concentrazioni limite;
- analisi del quadro di contaminazione emerso, con sintesi in forma tabellare dei risultati ottenuti ed evidenziazione dei superamenti rilevati;
- indicazione dei limiti di rilevabilità adottati;
- breve inquadramento del contesto amministrativo in cui le indagini vengono condotte;
- proposte di eventuali azioni.

Il Dott. Mascazzini fa presente, inoltre, che il Comune di Brescia, con nota del 20 giugno 2006, acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. 14739/QdV/DI il 21 luglio 2006, ha trasmesso copia delle Ordinanze con le quali sono stati reiterati i divieti di utilizzo del territorio già imposti in precedenza per la zona del Quartiere Chiesanuova e a Sud di esso fino al confine con il Comune di Castelmella. Fa presente altresì che il Comune di Castelmella ha informato per le vie brevi della presenza di limitazioni d'uso anche su parte del proprio territorio comunale, come da Ordinanza sindacale n.38 del 04.11.2005, nella quale viene disposto per tale area il "*...divieto di consumo di prodotti orticoli, carni avicole e uova prodotte da soggetti allevati liberi...*".

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria, preso atto delle risultanze analitiche delle indagini condotte sui suoli delle aree poste a Sud del Quartiere Chiesanuova, esterne alla perimetrazione del Sito di Interesse Nazionale per la matrice *terreno* e ricomprese nel territorio dei Comuni di Brescia, Castelmella e Flero, che attestano la presenza di

una diffusa contaminazione (anche in forma di *hot spot*) da metalli pesanti, PCB e PCDD/PCDF, delibera di segnalare all'Amministrazione procedente la necessità che siano attivati dai predetti Comuni idonei interventi di messa in sicurezza di emergenza delle aree indagate.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera altresì di segnalare la necessità che i Comuni medesimi valutino l'opportunità di imporre, integrare e/o reiterare le necessarie restrizioni d'uso e divieti a fini della tutela ambientale e sanitaria.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera, infine, di segnalare la necessità che siano eseguite ulteriori indagini atte a definire in maggior dettaglio l'estensione della zona interessata alla contaminazione, nonché l'elaborazione di una relazione descrittiva dei risultati ottenuti che rechi anche i seguenti contenuti informativi:

- cartografia con l'ubicazione dei prelievi, nonché la profondità a cui si sono spinti i sondaggi;
- destinazione d'uso delle aree da cui viene prelevato il campione, onde consentire un idoneo confronto con le relative concentrazioni limite;
- analisi del quadro di contaminazione emerso, con sintesi in forma tabellare dei risultati ottenuti ed evidenziazione dei superamenti rilevati;
- indicazione dei limiti di rilevabilità adottati;
- breve inquadramento del contesto amministrativo in cui le indagini vengono condotte;
- proposte di eventuali azioni.

Il Dott. Mascazzini, in merito agli interventi di messa in sicurezza di emergenza e caratterizzazione delle Discariche di Via Caprera, di cui alla lettera **E) del presente Punto all'Ordine del Giorno**, ricorda che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006, nel prendere atto delle risultanze analitiche delle attività di monitoraggio periodico delle acque di falda sottostanti le aree in oggetto, ha rilevato in primo luogo il permanere di un evidente stato di compromissione delle acque di falda che sembra confermare, in linea generale, gli esiti dei precedenti accertamenti, attestando peraltro un chiaro apporto di contaminazione da parte delle discariche di via Caprera, specie per parametri quali *Tetracloruro di Carbonio e cis 1,2 dicloroetilene* (non riscontrati nel precedente monitoraggio), *Triclorometano*, *1,2 Dicloropropano e Tetracloroetilene* per i quali si rilevano a valle idrogeologico della discarica, concentrazioni di un ordine di grandezza superiori ai rispettivi limiti normativi.

Ricorda, poi, che la Conferenza di Servizi istruttoria medesima ha richiesto quindi ai soggetti obbligati e/o al Comune di Brescia in via sostitutiva dei soggetti medesimi inadempienti, l'adozione di idonee misure di messa in sicurezza d'emergenza delle acque di falda al fine di evitare la diffusione della contaminazione rilevata.

Il Dott. Mascazzini evidenzia come la suddetta Conferenza di Servizi istruttoria abbia, inoltre, richiesto ad ARPA Brescia, in merito alle prossime campagne di monitoraggio delle acque di falda, di inviare le risultanze analitiche corredate da tabelle di sintesi con l'indicazione dei superamenti e dei trend sinora osservati per i diversi contaminanti.

Nel merito specifico delle risultanze analitiche presentate ricorda, poi, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 ha osservato, inoltre, la necessità di chiarire quali limiti di rilevabilità siano stati adottati, specie ove non vengono riportati i dati di concentrazione effettivamente rilevati, ricordando ad ogni modo che essi devono essere tendenzialmente pari a 1/10 dei limiti normativi vigenti. Il Dott. Mascazzini, in particolare, fa presente come la Conferenza di Servizi istruttoria medesima abbia rilevato che:

- alcuni analiti presentano un limite di rilevabilità anche 30 volte superiore al limite dell'ex D.M. 471/99 (per cui potrebbero configurarsi come ulteriori *hot spot*):
 - 1,2,3 Tricloropropano : "< 0,03 µg/l" a fronte del limite pari a 0,001 µg/l;
 - 1,2 Dibromoetano : "< 0,03 µg/l" a fronte del limite pari a 0,001 µg/l;
- alcuni analiti presentano un limite di rilevabilità superiore o uguale al valore limite dell'ex D.M. 471/99: *metalli* (Sb, As, Be, Cd, Pb e Se), *IPA* (benzo(a)antracene, benzo(b)fluorantene), *Xilene*, *Esaclorobenzene*, *PCB*, *MTBE*;
- la maggior parte degli altri analiti presenta un limite di rilevabilità superiore a 1/10 della C.L.A., ma comunque inferiore ad essa.

Atteso altresì che le Discariche abusive di Via Caprera costituiscono una sorgente di inquinamento, non solo delle acque sotterranee, ma anche delle acque superficiali delle rogge poste a valle delle discariche medesime, il Dott. Mascazzini ricorda che la Conferenza di Servizi del 27 giugno 2006 ha richiesto che:

1. vengano completate, in via prioritaria, dal Comune di Brescia e/o da altro soggetto obbligato individuato dal Tribunale Amministrativo Regionale, le attività di caratterizzazione dei tratti di rogge che interessano le Discariche di via Caprera;
2. siano adottati tutti i necessari interventi di messa in sicurezza di emergenza delle predette rogge (asportazione della parte superficiale del sedime, delle sponde e dell'argine);
3. contestualmente alla realizzazione di tali interventi sia attivato, dai medesimi soggetti, un monitoraggio periodico delle acque delle rogge;
4. siano individuati ed adottati i necessari interventi di messa in sicurezza dei corpi di discarica, atti ad impedire l'ulteriore diffusione della contaminazione alle matrici ambientali circostanti;
5. siano forniti dai soggetti obbligati e/o dal Comune di Brescia, in qualità di soggetto attuatore degli interventi in via sostitutiva previa diffida e messa in mora dei soggetti inadempienti, i risultati delle attività di caratterizzazione delle Discariche di via Caprera poste a nord e a sud dell'autostrada A4, in conformità ai Piani approvati con prescrizioni.

Il Dott. Mascazzini fa presente quindi che il Comune di Brescia, con nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare al prot. 11932/QdV/DI del 16.06.2006, ha trasmesso una proposta di indagini propedeutiche alla progettazione degli interventi di messa in sicurezza d'emergenza delle acque di falda. Ricorda come il Comune di Brescia, nella medesima nota, abbia espresso la necessità di una verifica della profondità esatta del piano di posa dei rifiuti, che dai dati ad oggi in possesso pare comunque attestarsi circa 4 metri al di sopra della soggiacenza della falda. Il Dott. Mascazzini fa presente che da tale documentazione si evince pertanto la volontà

del Comune medesimo, condivisa da ASL di Brescia, ARPA di Brescia e Provincia di Brescia, di procedere all'esecuzione delle seguenti attività:

- prospezione geofisica finalizzata all'individuazione del punto più idoneo per la realizzazione dell'indagine diretta, nonché alla ricostruzione della geometria dei depositi abusivi, alla localizzazione di eventuali corpi metallici e alla rilevazione dell'eventuale presenza di acqua di falda;
- a seguito delle informazioni ottenute dall'indagine geofisica, realizzazione di un sondaggio finalizzato alla verifica della profondità del corpo discarica, spinto fino al raggiungimento del terreno naturale.

Il Dott. Mascazzini riferisce poi che, sulla base di un primo esame effettuato dagli Uffici della Direzione per la Qualità della Vita sulla predetta nota, ferma restando la necessità che tutti i soggetti obbligati adottino immediati interventi di messa in sicurezza d'emergenza delle acque di falda contaminate, nel merito tecnico della nota presentata, sono state formulate le seguenti prescrizioni:

1. il sondaggio previsto, finalizzato alla verifica della profondità del corpo rifiuti, intercetti una porzione di terreno naturale pari ad almeno 1 metro al di sotto del piano di posa dei rifiuti medesimi;
2. si dovrà procedere alla messa in opera di idonei interventi di impermeabilizzazione delle discariche, atti ad impedire l'infiltrazione delle acque nel corpo rifiuti e l'eluizione di contaminati verso la falda sottostante.
3. nelle more dell'acquisizione degli esiti delle indagini in oggetto, deve essere garantito il monitoraggio periodico *almeno bimestrale* delle acque di falda delle aree su cui insistono le discariche;
4. i materiali di risulta delle operazioni di perforazione siano gestiti in conformità alla normativa vigente in materia di rifiuti.

Il Dott. Mascazzini ricorda, poi, che il Comune di Brescia nella predetta nota ha dichiarato altresì che, in adempimento a quanto prescritto nei verbali delle Conferenze di Servizi decisorie del 14.06.05 e del 20.01.06, sono stati adottati dal Comune medesimo i provvedimenti nei confronti dei soggetti a vario titolo coinvolti nella situazione di inquinamento riscontrata nelle discariche di via Caprera.

Il Dott. Mascazzini osserva quindi che ARPA, con nota del 27 giugno 2006 acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. 12628/QdV/DI il 27 giugno 2006, ha trasmesso, in conformità alle richieste formulate dalla Conferenza di Servizi decisoria del 20 gennaio 2006, le tabelle di sintesi e le elaborazioni grafiche dei trend di contaminazione relativi alle campagne di monitoraggio delle acque di falda sottostanti le discariche di via Caprera, comprensive anche delle risultanze analitiche relative ai campionamenti effettuati in data 23 gennaio 2006 e 28 febbraio 2006, da cui emerge tra l'altro una contaminazione da *Cromo VI* (valore massimo rilevato di 10,78 µg/l a fronte di un limite di 5µg/l) non rilevata nelle precedenti campagne.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria prende atto, in primo luogo, delle risultanze analitiche delle campagne di monitoraggio sinora condotte da ARPA Brescia sulle acque di falda sottostanti le aree di discarica in esame, attestanti il

permanere di un evidente stato di compromissione delle acque di falda che pertanto richiede l'adozione di idonei interventi di messa in sicurezza di emergenza, già richiesti nel corso della Conferenza di Servizi decisoria del 20.01.2006.

La Conferenza di Servizi decisoria, inoltre, preso atto dell'attivazione da parte del Comune di Brescia delle procedure atte a procedere in via sostitutiva alla realizzazione dei predetti interventi di messa in sicurezza d'emergenza nonché all'esecuzione della caratterizzazione, delibera di ribadire la necessità dell'immediata attuazione degli interventi di messa in sicurezza d'emergenza da parte di tutti i soggetti obbligati. Nel merito tecnico poi della proposta avanzata dal Comune di Brescia di esecuzione di ulteriori indagini finalizzate ad una verifica della profondità del corpo rifiuti delle discariche e alla ricostruzione della loro geometria mediante indagini dirette e indirette formula le seguenti prescrizioni:

1. il sondaggio previsto intercetti una porzione di terreno naturale pari ad almeno 1 metro al di sotto del corpo rifiuti;
2. i materiali di risulta delle operazioni di perforazione siano gestiti in conformità alla normativa vigente in materia di rifiuti.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera altresì di richiedere al Comune di Brescia di garantire il monitoraggio periodico almeno bimestrale delle acque di falda sottostanti le aree in oggetto e di dare contestualmente immediata attuazione alle attività di caratterizzazione secondo i Piani approvati, onde consentire di acquisire anche elementi di maggiore dettaglio relativi alla profondità e geometria del corpo rifiuti nonché di procedere alla impermeabilizzazione delle superfici c/o ad ogni altro intervento ritenuto necessario al fine di impedire l'infiltrazione delle acque meteoriche nel corpo rifiuti e la conseguente eluizione di contaminanti verso la falda sottostante.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera altresì di chiedere ad ARPA Brescia, in merito alle predette campagne di monitoraggio periodico delle acque di falda, di adottare in fase analitica limiti di rilevabilità tendenzialmente pari a 1/10 dei limiti normativi vigenti.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera infine di chiedere al Comune di Brescia c/o ad altro soggetto obbligato individuato dal Tribunale Amministrativo Regionale:

1. di completare, in via prioritaria, le attività di caratterizzazione dei tratti di rogge che interessano le Discariche di via Caprera;
2. di adottare tutti i necessari interventi di messa in sicurezza di emergenza delle predette rogge finalizzati ad impedire la diffusione della contaminazione;
3. di attivare, contestualmente alla realizzazione di tali interventi, un monitoraggio periodico della qualità delle acque e dei sedimenti di tali rogge.

Il Dott. Mascazzini, in merito agli interventi di messa in sicurezza di emergenza e bonifica della Discarica Pianera, ubicata nel Comune di Castegnato, di cui alla **lettera F) del presente punto all'Ordine del Giorno**, ricorda che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006, atteso che nessuna delle richieste formulate dalla Conferenza di Servizi decisoria del 14.06.2005 risultava essere stata recepita dal Comune di Castegnato, ha sollecitato il Comune medesimo ad adottare

immediate ed idonee misure di messa in sicurezza d'emergenza della falda nonché dell'intera area su cui insiste la discarica medesima.

Ricorda altresì che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 ha richiesto ~~altresì~~ al Comune di Castegnato di trasmettere in tempi brevi la versione aggiornata del Progetto di messa in sicurezza permanente della discarica, che recepisca tutte le prescrizioni formulate dalla predetta Conferenza di Servizi decisoria.

La Conferenza di Servizi istruttoria ha fatto altresì presente che, in caso di ulteriore inadempienza del Comune sarebbero state attivate le procedure di sostituzione in danno del Comune medesimo.

Il Dott. Mascazzini ricorda poi che il Comune di Castegnato nel corso della Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 ha consegnato a mano una nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot.n. 13149/QdV/DI del 5 luglio 2006, recante le valutazioni espresse congiuntamente alla Regione Lombardia, all'ARPA Lombardia - Dipartimento di Brescia, alla Provincia di Brescia e all'ASL di Brescia in merito alle richieste formulate dalla sopracitata Conferenza di Servizi del 14.06.2005. Fa presente, a tal proposito, come da tale nota emerga in sintesi quanto segue:

- il ferro e il manganese rilevati nelle acque di falda sottostanti la discarica di Pianera, come già affermato dalla ASL di Brescia nella Conferenza di Servizi tenutasi in sede locale il 10.01.2003, *"non rivestono un problema di carattere sanitario, in quanto tali elementi non sono da ritenersi tossici per la salute umana, ma modificano solamente la qualità organolettica dell'acqua e quindi indesiderabili"*; peraltro ARPA Brescia ha ritenuto, come risulta dal verbale dell'incontro tecnico del 15.12.03, che la presenza di tali sostanze possa essere *"dovuta alla particolare situazione idrogeochimica locale, similmente ad altre situazioni frequentemente riscontrate nelle zone pianeggianti della provincia di Brescia"*;
- il progetto di messa in sicurezza permanente della discarica di Pianera non pare tenere conto delle potenziali aree di discarica poste all'esterno del corpo principale;
- in corrispondenza dell'area *"...ove fu rinvenuta la presenza di PCB in una cipolla, le ulteriori analisi effettuate dall'ARPA e dall'ASL sui terreni e sul talassico non evidenziano rischi per la salute umana e affermano il rispetto dei limiti tabellari per quanto riguarda l'uso industriale..."*.

Il Dott. Mascazzini osserva, inoltre, che Legambiente, nel corso della Conferenza di Servizi istruttoria medesima, ha consegnato a mano una nota, acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. 13150/QdV/DI il 5 luglio 2006, descrittiva dello stato attuale della discarica in oggetto. Fa presente quindi come dalla documentazione fotografica allegata si evinca la mancanza di idonea segnaletica nonché di limitazioni efficaci all'accesso all'area, condizioni queste che hanno peraltro consentito il pascolo di ovini sull'area medesima.

Dopo ampia ed articolata discussione, la Conferenza di Servizi decisoria, in tema di messa in sicurezza di emergenza delle acque di falda, preso atto di quanto dichiarato congiuntamente dalla Regione Lombardia, dall'ARPA Lombardia - Dipartimento di Brescia, dalla Provincia di Brescia e dall'ASL di Brescia che la presenza di ferro e manganese, *"non rivestono un*

problema di carattere sanitario, in quanto tali elementi non sono da ritenersi tossici per la salute umana, ma modificano solamente la qualità organolettica dell'acqua e quindi indesiderabili", delibera di chiedere al Comune di Castegnato di proseguire le attività di monitoraggio periodico delle acque di falda con cadenza almeno trimestrale e di trasmettere altresì, entro 20 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, una relazione tecnica aggiornata recante gli esiti delle campagne sinora condotte corredate da una analisi degli eventuali trend rilevati.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera, inoltre, di richiedere al Comune di Castegnato di trasmettere, entro 40 giorni dalla data di notifica del presente verbale, la rielaborazione del Progetto di Messa in sicurezza Permanente della discarica di Pianera, già richiesta dalla Conferenza di Servizi decisoria del 14.06.2005, da effettuarsi sulla base delle prescrizioni formulate in merito dalla suddetta Conferenza di Servizi decisoria.

La Conferenza dei Servizi decisoria delibera, infine, di richiedere al Comune di Castegnato di trasmettere, entro 40 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, una relazione descrittiva delle risultanze analitiche integrative effettuate in corrispondenza dell'area ove fu rinvenuta la presenza di PCB in una cipolla, effettuate dall'ARPA Brescia e dall'ASL di Brescia sui terreni e sul talassico.

Il Dott. Mascazzini passa, infine, ad esaminare gli esiti delle attività di caratterizzazione delle rogge, di cui alla **lettera G) del presente punto all'Ordine del Giorno.**

Ricorda, a tal proposito, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006, a seguito di una prima analisi condotta sui risultati della caratterizzazione dei sedimenti e delle acque delle rogge – Fase I trasmessa dalla Caffaro S.r.l., ha formulato le seguenti osservazioni e prescrizioni:

1. in considerazione dell'evidente stato di contaminazione dei sedimenti, sottolineato dal confronto con il massimo valore di benchmark, devono essere adottati, entro breve, gli interventi di messa in sicurezza d'emergenza già prescritti all'Azienda in sede di Conferenza di Servizi decisoria del novembre 2003 e ad oggi non ancora attuati; in particolare le predette misure di messa in sicurezza d'emergenza dovranno prevedere:
 - l'asportazione di sedimenti contaminati dei tratti di rogge indagate e dello strato superficiale delle loro sponde, prioritariamente nei punti ove siano stati rilevati *hot spot* di contaminazione, senza compromettere la qualità delle vicine matrici ambientali non contaminate;
 - la realizzazione di vasche di decantazione che intercettino alcune rogge, da ubicare opportunamente lungo il percorso delle medesime, per la sedimentazione delle particelle sospese sedimentabili;
 - la predisposizione, ove tale intervento non sia stato ancora realizzato, di canalette impermeabilizzate prefabbricate da collocare sul fondo delle rogge;
 - la verifica della tenuta idraulica dei tratti di rogge intubati.
2. in relazione all'utilizzo dei principali benchmark internazionali per la valutazione dei dati sui campioni di sedimento in acqua dolce, si richiede che venga chiaramente esplicitato tale

valore medio limite di concentrazione utilizzato per ogni contaminante ricercato; al fine di poter valutare opportunamente i risultati ottenuti in tale fase di indagine e lo stato qualitativo delle rogge, si ritiene necessario acquisire un parere di ICRAM – APAT – ISS sui valori limite a cui fare riferimento per i sedimenti e le acque superficiali delle rogge medesime;

3. si rileva che non tutti i campioni prelevati sono stati sottoposti ad indagine; si richiede di chiarirne i motivi e si richiede, nelle prossime fasi di indagine, di analizzare tutti i campioni prelevati;
4. si ritiene necessario che nelle prossime fasi di indagine siano inclusi tra gli analiti da ricercare anche i parametri per i quali si sono riscontrati superamenti nei suoli e nelle acque delle aree interessate dal reticolo delle rogge in esame.
5. in relazione ai test di lisciviazione si evidenzia che i risultati ottenuti, confrontati con la Tab. "Acque sotterranee" dell'ex D.M. 471/99, mostrano elevate concentrazioni delle sostanze ricercate;
6. è necessario conoscere lo stato qualitativo delle acque superficiali e dei sedimenti provenienti dalla roggia in prossimità della prospezione CR1bis, che durante il campionamento della Fase I non è stato possibile campionare, al fine di meglio definire la contaminazione del transetto più prossimo al confine Caffaro.

Il Dott. Mascazzini ricorda poi che la Conferenza di Servizi istruttoria medesima, attesa la complessità della tematica in oggetto, ha ritenuto inoltre necessario condurre opportuni approfondimenti tecnici nell'ambito di riunioni dedicate con il coinvolgimento degli Enti di controllo, degli Enti Locali e degli Istituti Scientifici Nazionali (ICRAM, ISS ed APAT), al fine di:

- valutare approfonditamente gli esiti delle indagini sinora condotte dall'Azienda;
- esprimersi in merito alla esaustività della *"Proposta di identificazione prospezioni fase 2 – Piano operativo per la caratterizzazione delle rogge"*, presentata dalla Caffaro S.r.l.;
- attuare in tempi brevi anche la Fase II della caratterizzazione delle rogge, al fine di meglio interpretare i risultati della prima fase.

Il Dott. Mascazzini ricorda, inoltre, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006, relativamente ai punti di campionamento scelti per la fase II nella *"Proposta di identificazione prospezioni fase 2 – Piano operativo per la caratterizzazione delle rogge"*, ha ritenuto necessario includere un altro punto di indagine a monte, in prossimità del precedente transetto CR10, al fine di verificare anche lo stato di contaminazione dell'altro tratto di roggia. Ricorda, inoltre, che la Conferenza di Servizi istruttoria medesima ha richiesto all'Azienda di fornire maggiori dettagli relativi alla Fase II di caratterizzazione, quali:

- analiti ricercati,
- metodiche utilizzate,
- modalità di campionamento,
- tempistiche previste.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria prende atto dei risultati della caratterizzazione – Fase I dei sedimenti e delle acque delle rogge di competenza

Caffaro S.r.l. sulla base dell'Accordo con il Comune di Brescia del 10.02.2004, a condizione che la società Caffaro ottemperi alle prescrizioni sopra riportate alla pagina 17 di cui ai punti da 2 a 6.

Delibera altresì di richiedere alla Caffaro S.r.l. di attivare, entro 10 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, l'esecuzione dei seguenti interventi di messa in sicurezza di emergenza, già prescritti dalla Conferenza di Servizi decisoria del novembre 2003 e ad oggi non ancora attuati, la cui necessità risulta ancor più evidente dagli esiti degli risultanze analitiche in esame:

- asportazione dei sedimenti contaminati dei tratti di rogge indagate e dello strato superficiale delle loro sponde, prioritariamente nei punti ove siano stati rilevati *hot spot* di contaminazione, senza compromettere la qualità delle vicine matrici ambientali non contaminate;
- realizzazione di vasche di decantazione che intercettino alcune rogge, da ubicare opportunamente lungo il percorso delle medesime, per la sedimentazione delle particelle sospese sedimentabili;
- predisposizione, ove tale intervento non sia stato ancora realizzato, di canalette impermeabilizzate prefabbricate da collocare sul fondo delle rogge;
- verifica della tenuta idraulica dei tratti di rogge intubati.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera, inoltre, che in caso di inadempienza dell'Azienda saranno attivati, costituendo il presente verbale formale messa in mora, i poteri sostitutivi in danno della medesima Azienda inadempiente.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera, inoltre, di chiedere all'Azienda di includere un altro punto di indagine a monte, in prossimità del precedente transetto CR10, così come richiesto nella Conferenza dei Servizi istruttoria, e di fornire maggiori dettagli relativi alla Fase II di caratterizzazione, quali:

- analiti indagati,
- metodiche utilizzate,
- modalità di campionamento,
- tempistiche previste.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera di richiedere al Comune di Brescia di convocare, entro 20 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, una riunione tecnica che preveda il coinvolgimento del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare, degli Enti di controllo competenti, degli Enti Locali e degli Istituti Scientifici Nazionali (ICRAM, ISS ed APAT), finalizzata alla conduzione dei necessari approfondimenti tecnici in materia di:

- valutazione approfondita degli esiti delle indagini sinora condotte dall'Azienda Caffaro sulla matrice rogge e delle concentrazioni limite da adottare per i sedimenti delle medesime;
- esaustività della *"Proposta di identificazione prospezioni fase 2 – Piano operativo per la caratterizzazione delle rogge"*, presentata dalla Caffaro S.r.l.;

- **attuazione della Fase II della caratterizzazione delle rogge, anche al fine di meglio interpretare i risultati della prima fase di indagine.**

Il Dott. Mascazzini, ritenendo conclusa la discussione sul primo punto all'Ordine del Giorno, introduce l'esame del **Punto 2 all'Ordine del Giorno**:

Risultati della caratterizzazione delle Aree Nord ed Ovest dello Stabilimento Caffaro S.r.l. di Brescia, acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 1100/QdV/DI del 18.01.06.

Il Dott. Mascazzini ricorda che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006, alla luce dell'elevato stato di contaminazione principalmente da metalli (mercurio, Arsenico e Piombo), IPA, PCB, PCT-PCN, Fitofarmaci, idrocarburi totali, e PCDD-PCDF attestato dai risultati delle attività di caratterizzazione condotte dalla Caffaro S.r.l. sull'area di proprietà, aveva ritenuto necessario che fossero integrati gli interventi di messa in sicurezza di emergenza delle acque di falda, atteso quanto evidenziato altresì dalle campagne di monitoraggio di cui al successivo *Punto 4 del presente Ordine del Giorno*, nonché che fossero adottati immediati interventi di messa in sicurezza di emergenza dei suoli, al fine di limitare la dispersione di sostanze contaminanti, sia per effetto di evaporazione che per effetto di percolazione ad opera delle acque di infiltrazione.

In particolare, in relazione all'area adibita a parcheggio, solo parzialmente asfaltata, attesa l'entità della contaminazione rinvenuta nelle precedenti fasi di indagine nei primi metri di suolo, il Dott. Mascazzini ricorda che la Conferenza di Servizi istruttoria medesima aveva ribadito la necessità di provvedere ad attuare idonei interventi di messa in sicurezza d'emergenza, al fine di evitare il trasporto di materiale contaminato verso le rogge adiacenti ed in falda.

Fa presente altresì che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 aveva ritenuto che la priorità degli interventi predetti dovesse essere assegnata ai punti con presenza di *hot spot* di sostanze molto tossiche, cancerogene e persistenti così come definiti dall'ISS, ovvero individuando almeno in fase di prima approssimazione, i casi di inquinamento che superino di oltre 10 volte i limiti definiti per i suoli e per le acque sotterranee. Ricorda come, a parere della Conferenza di Servizi istruttoria medesima, con riferimento alle sostanze volatili, l'adozione di misure di messa in sicurezza d'emergenza dovesse essere effettuata qualora, a seguito di indagine sito-spécifica, svolta sulla base di analisi di campo e riferita agli standard normativi e contrattuali vigenti – fosse verificato, di concerto con gli Enti di Controllo, il superamento dei limiti normativi vigenti di esposizione professionale, ovvero dei TLV/TWA. Con riferimento, invece, alle sostanze non volatili, ricorda come, a parere della predetta Conferenza di Servizi istruttoria, l'adozione di interventi di messa in sicurezza d'emergenza, mediante mitigazione e/o chiusura dei percorsi di esposizione, dovesse essere effettuata dopo una verifica, condotta congiuntamente agli Enti di Controllo, della reale possibilità di esposizione per contatto dermico e da ingestione di contaminanti presenti sul suolo superficiale.

Il Dott. Mascazzini ricorda, poi, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 ha formulato, inoltre, sul documento in esame le seguenti osservazioni/prescrizioni:

1. si richiede all'Azienda di approfondire le indagini in corrispondenza dei sondaggi e delle trincee che hanno mostrato contaminazione a fondo foro/scavo onde definire con maggiore dettaglio la stima dei volumi di suolo contaminato.
2. si ricorda che tutto il materiale escavato in fase di indagine è da considerarsi rifiuto e va pertanto gestito in conformità alla normativa vigente in materia di rifiuti.
3. per quanto concerne la ricerca delle diossine e dei furani, poiché alcuni campioni prelevati alla profondità massima dello scavo sono risultati contaminati, si richiede che tale analisi venga effettuata a profondità superiori e che sia estesa anche laddove si rilevi la presenza di materiali di riporto;
4. si richiede di fornire gli esiti delle più recenti verifiche delle prove di tenuta dei serbatoi e reti interrate; qualora alcune di queste strutture fossero dismesse o in fase di dismissione, si richiede altresì di fornirne il Piano di decommissioning e demolizione.

Ricorda, inoltre, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 ha preso atto altresì della validazione, da parte di ARPA Lombardia delle risultanze analitiche in esame, ricordando a tal proposito che sono attualmente disponibili le "Linee guida per la validazione dei dati analitici da parte degli enti di controllo" dell'ISS del 14 Maggio 2004, acquisite dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al protocollo 8793/QdV/DI il 24 maggio 2004.

Il Dott. Mascazzini fa presente quindi che l'Azienda, con nota del 25 luglio 2006 acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n.16471 del 22 agosto 2006, ha trasmesso alcuni chiarimenti in merito alle suddette osservazioni espresse dalla Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006. Il Dott. Mascazzini ricorda in particolare che l'Azienda ha dichiarato tra l'altro che:

- a) la messa in sicurezza di emergenza delle acque di falda è già garantita dagli interventi già in atto e il risultato di tali interventi è evidenziato dalle analisi effettuate sul piezometro esterno Pz3EST;
- b) per quanto riguarda i suoli, ad esclusione dell'area a parcheggio, la messa in sicurezza di emergenza è garantita dalla presenza della pavimentazione;
- c) per l'area adibita a parcheggio l'Azienda procederà quanto prima a programmare interventi di miglioramento ed eventuali misure di prevenzione;
- d) il controllo della contaminazione ambientale nei luoghi di lavoro è effettuato con regolarità, verificando sempre il rispetto dei limiti di esposizione professionale previsti dalla legge e del contratto collettivo nazionale di lavoro per l'industria chimica.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria delibera di chiedere all'Azienda di attivare l'integrazione, entro 10 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, degli interventi di messa in sicurezza di emergenza delle acque di falda, nonché di attivare entro la medesima data idonei interventi di messa in sicurezza di emergenza dei suoli, al fine di limitare la diffusione delle sostanze contaminanti, secondo i criteri sopra riportati a pagina 20, formulati dalla Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006.

In particolare, attesa l'entità della contaminazione rinvenuta nelle precedenti fasi di indagine nei primi metri di suolo dell'area adibita a parcheggio, solo parzialmente asfaltata, delibera di chiedere all'Azienda di attivare, entro 10 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, idonei interventi di messa in sicurezza d'emergenza, finalizzati ad impedire la diffusione della contaminazione alle matrici ambientali circostanti.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera, inoltre, che in caso di inadempienza dell'Azienda saranno attivati, costituendo il presente verbale formale messa in mora, i poteri sostitutivi in danno della medesima Azienda inadempiente.

La Conferenza di Servizi decisoria prende atto altresì dei Risultati della caratterizzazione delle Aree Nord ed Ovest dello Stabilimento *Caffaro S.r.l.* di Brescia, acquisiti dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 1100/QdV/DI del 18.01.06, nonché della validazione dei risultati medesimi da parte di ARPA Brescia a condizione che la Caffaro S.r.l. ottemperi le prescrizioni sopra riportate, formulate dalla Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006.

Il Dott. Mascazzini, ritenendo conclusa la discussione sul secondo punto all'Ordine del Giorno, introduce l'esame del **Punto 3 all'Ordine del Giorno**:

Documentazione tecnica relativa allo Stabilimento Caffaro S.r.l., trasmessa dalla Caffaro S.r.l. ed acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 10354/QdV/DI del 25.05.06 recante:

- A) Analisi delle concentrazioni dei contaminanti presenti nel sottosuolo dello Stabilimento Caffaro e modello concettuale definitivo;**
- B) Analisi di Rischio sanitario ambientale;**
- C) Progetto Preliminare di messa in sicurezza operativa della falda.**

Il Dott. Mascazzini ricorda, in primo luogo, che, per quanto concerne l'*Analisi di Rischio* di cui alla **lettera B) del presente punto all'Ordine del Giorno**, la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 non ne ha ritenuto condivisibile l'impostazione metodologica e non ha pertanto espresso parere positivo sulle conclusioni che ne derivano. Nel merito specifico ricorda, poi, che la Conferenza di Servizi istruttoria medesima ha fatto presenti le seguenti osservazioni e prescrizioni, di cui aveva richiesto alla Caffaro S.r.l. di tener conto nella fase di rielaborazione dell'Analisi di Rischio stessa:

1. si evidenzia, in primo luogo, che l'ente di controllo deve poter riprodurre le simulazioni effettuate dall'Azienda, pertanto non si ritiene condivisibile l'utilizzo di un foglio Excel non sottoposto ad idonea procedura di validazione per l'esecuzione dei calcoli in quanto non risultano verificabili eventuali errori nell'implementazione delle formule;
2. l'elaborato presentato non consente di valutare in modo chiaro la dimensione delle sorgenti considerate; a tale proposito si osserva comunque che non è condivisibile l'applicazione dell'analisi di rischio sito-specifica per singolo sondaggio;
3. la geometria assunta dal progettista, ancorché impiegata nella revisione per comprendere il procedimento di calcolo adottato, non appare rispondente al caso reale per quanto concerne

le situazioni riportate nella figura e nelle tabelle seguenti. Esiste un corridoio, come ricavabile dalla figura 6 di pag. 35 e dalle piante tematiche associate all'allegato 12 per il quale si può ipotizzare una lunghezza di circa 450 m di condizioni di esposizione outdoor contro i 30 m standard adottati dal progettista.

4. in merito al calcolo della concentrazione rappresentativa della sorgente, si ricorda che devono essere seguiti i criteri riportati nella nota APAT 11160 del 13/04/06, assumendo come spessore rappresentativo per i percorsi diretti (da suolo superficiale), lo strato 0-1 m;
5. in merito al valore di rischio tollerabile da adottare come riferimento per le sostanze cancerogene, si ribadisce quanto comunicato al Ministero dell'Ambiente e Tutela del Territorio con nota APAT del 29/12/05 (Prot. APAT 47009), ISS del 11/01/06 (Prot. ISS 0000181 AMPP/IA), ISPESL del 30/01/06 (Prot. ISPESL DIPIA/00000236), ovvero che il valore di riferimento da adottare è 10⁻⁶ per il rischio individuale e 10⁻⁵ per il rischio cumulato. Per gli effetti tossici, il valore di riferimento per Hazard Quozient (HQ) e Hazard Index (HI) è 1;
6. tra i percorsi di esposizione, occorre inserire anche l'ingestione accidentale di polveri da suolo superficiale contaminato;
7. in merito all'interruzione dei percorsi diretti a causa della presenza di una pavimentazione completa, si richiede una verifica da parte degli Enti di controllo locali preposti;
8. non si ritiene condivisibile l'ipotesi di escludere completamente dalla valutazione il percorso inalazione di vapori da falda, in quanto la motivazione addotta non giustifica tale assunzione;
9. si osserva che la valutazione del rischio sanitario per gli operatori della bonifica non rientra nel campo di applicazione della procedura standardizzata nei "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati", pubblicata sul sito dell'APAT (www.apat.it);
10. l'elaborato inviato non riporta in maniera chiara i valori assunti per alcuni parametri fondamentali quali la frequenza di esposizione (EF), il tasso di inalazione d'aria (IR), il fattore di emissione di particolato atmosferico (PEF), pertanto non è stato possibile accertare la correttezza/attendibilità degli stessi;
11. i tempi di esposizione assunti per i 5 scenari (Tab. 4) non sono stati giustificati con opportuna documentazione tecnica;
12. si richiede di presentare idonea documentazione fotografica che attesti l'inaccessibilità delle aree dismesse; si sottolinea che tali aree devono essere comunque sottoposte ad interventi di bonifica e che per le medesime aree andranno definite le CSR relative allo scenario di utilizzo futuro;
13. si richiede di considerare tra gli scenari anche quello relativo al magazzino TNMA28/TNMA29;
14. si ricorda che l'utilizzo dei TLV/TWA per gli ambienti di lavoro è consentito nelle sole aree industriali attive;

15. in merito ai valori di Kd utilizzati, si ribadisce la necessità di utilizzare i dati della banca dati ISS-ISPEL;
16. in merito al valore di default adottato per la frazione areale di fratture si richiede di utilizzare il valore inserito nel manuale "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati", a meno che non sia disponibile un numero sufficiente di misure sito-specifiche attendibili;
17. per la scelta dei contaminanti indice si richiede di seguire la procedura indicata nel manuale "Criteri metodologici per l'applicazione dell'analisi assoluta di rischio ai siti contaminati", derivata dagli standard dell'US EPA;
18. si ritiene necessario che, qualora la CSR risulti superiore alla concentrazione di saturazione (C_{sat}), la verifica dell'accettabilità della C_{sat} venga effettuata mediante l'applicazione dell'analisi di rischio in modalità diretta (forward), in quanto questo valore di concentrazione potrebbe causare il superamento dei livelli di rischio tollerabile per i percorsi di esposizione diretti;
19. si osserva che la procedura per il calcolo delle CSR (applicazione dell'analisi di rischio in modalità inversa) non è chiara, con particolare riferimento ai criteri di cumulation dei percorsi per il recettore uomo;
20. non si concorda con la scelta di escludere dall'ambito di tale Analisi di rischio l'area di parcheggio esterna allo Stabilimento;
21. si ritiene necessario che il set sia integrato ai fini dell'analisi di rischio sito-specifica, in particolare con l'esecuzione di una campagna di soil gas survey per i composti clorurati volatili;
22. l'analisi di rischio è stata effettuata con riferimento ad uno specifico scenario riferito allo stato presente dei luoghi e delle attività. Ove, a seguito di modifica delle attività o dello stato dei luoghi, gli scenari di esposizione venissero modificati occorrerà effettuare nuovamente l'analisi di rischio. Pertanto occorre prevedere una opportuna documentazione, anche cartografica, che conservi la memoria della presenza di contaminanti nelle diverse aree e delle condizioni sito-specifiche di esposizione, che sono state assunte a base dell'analisi di rischio. Tale situazione di contaminazione dovrà essere trascritta nei certificati di destinazione urbanistica.

Il Dott. Mascazzini ricorda, in secondo luogo, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006, per quanto attiene al *Progetto Preliminare di messa in sicurezza operativa delle acque di falda* di cui alla **lettera C) del presente punto all'Ordine del Giorno**, ha ritenuto necessario che l'Azienda fornisca, innanzitutto, più precise informazioni in merito alle tipologie di utilizzo, nell'ambito delle attività di stabilimento, delle acque di falda emunte, sia dal punto di vista quantitativo che qualitativo, anche in ragione delle elevatissime portate in gioco (all'incirca 1500 m³/h complessivi) e tenendo conto delle attività produttive effettivamente in essere allo stato attuale. In particolare, nella documentazione presentata non è parso chiaro se le portate da destinare ai fini produttivi siano o meno superiori alle portate da emungere ai fini del contenimento idraulico

della contaminazione. In altri termini la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 ha ritenuto necessario che l'Azienda chiarisca se tutta la portata emunta dalla barriera idraulica trovi effettiva destinazione in utilizzi di stabilimento e come, su questo tema, abbia invitato la Regione Lombardia ad esprimersi in merito alla concessione relativa a tale prelievo, onde valutare se, attesa la dismissione di parte delle attività produttive dell'Azienda, esso corrisponda ancora al suo reale fabbisogno idrico.

Il Dott. Mascazzini ritiene opportuno, a questo punto, richiamare brevemente i contenuti del Progetto medesimo ricordando che l'Azienda propone sostanzialmente la realizzazione di una barriera idraulica nella porzione sud dello stabilimento, costituita da n.4 pozzi di emungimento, per una portata complessiva di circa 850 m³/h, a fronte dei già citati 1500 m³/h richiesti dall'attuale assetto della messa in sicurezza di emergenza delle acque di falda.

Il Dott. Mascazzini ricorda, inoltre, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 ha espresso altresì perplessità circa la possibilità di riutilizzare le acque di falda emunte come acque di raffreddamento, guardie idrauliche e sistemi antincendio, in ragione della presenza di sostanze volatili ed attese peraltro le incertezze avanzate dalla stessa Azienda in ragione della temperatura elevata delle acque prelevate. Ricorda, a tal proposito, come la Conferenza di Servizi istruttoria medesima abbia ribadito la richiesta, già formulata al *Punto 1 - lettera C) del presente Ordine del Giorno*, di fornire informazioni di dettaglio in merito alla anomalia termica rilevata nelle acque di falda dello stabilimento, cui si fa cenno nel Progetto Preliminare di bonifica con misure di sicurezza delle acque di falda presentato dall'Azienda in sede locale. Il Dott. Mascazzini fa presente come la predetta Conferenza di Servizi istruttoria abbia pertanto richiesto alla Caffaro S.r.l. di fornire, entro breve, il suddetto quadro di dettaglio relativo agli emungimenti, riutilizzi e trattamenti delle acque nel sito in oggetto.

Il Dott. Mascazzini fa presente altresì che la Conferenza di Servizi istruttoria ha evidenziato come dal Progetto presentato sembri, inoltre, evincersi la possibilità che l'acqua di falda contaminata emunta sia *scaricata direttamente* in corpo idrico superficiale, senza trattamento preventivo, indipendentemente dal suo riutilizzo. Ciò in quanto, a detta della Società, le acque risultano compatibili con i limiti previsti alla Tabella 3 dell'Allegato 5 alla parte III del D. Lgs. 152/2006 (art. 243).

Ricorda, poi, che nello specifico caso in esame, la Conferenza di Servizi istruttoria medesima ha rilevato che:

- i contaminanti oggetto dell'intervento sono sostanze pericolose comprese nella citata Tabella 5 e presentano caratteristiche di tossicità elevata e di bioaccumulabilità;
- il corpo recettore (sistema delle rogge), oltre a presumersi particolarmente sensibile allo sversamento dei contaminanti, risulta già ampiamente compromesso, come si evince peraltro dalle prime risultanze acquisite sul tema e già illustrate al *Punto 1 - lettera G)*;
- esistono tecnologie di trattamento consolidate ed efficaci per i contaminanti presenti;
- un primo trattamento delle acque emunte è stato peraltro già attivato nell'ambito degli interventi di messa in sicurezza di emergenza messi in opera dall'Azienda.

Il Dott. Mascazzini fa presente che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 ha pertanto richiesto che il trattamento delle acque di falda emunte venga proseguito migliorando altresì il

livello di efficacia sinora raggiunto e che gli attuali limiti tecnologici dell'impianto esistente siano verificati nelle effettive condizioni di esercizio. Fa presente altresì come la predetta Conferenza di Servizi istruttoria abbia ritenuto che una eventuale revisione di tale approccio possa essere condotta solo a valle della definizione degli obiettivi di qualità specifici, previa accurata valutazione degli impatti potenziali di uno scarico a concentrazioni superiori, nell'ambito delle competenze fissate dal D. Lgs. 152/2006.

Il Dott. Mascazzini ricorda poi che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 ha espresso, inoltre, sul Progetto in esame le seguenti ulteriori osservazioni e prescrizioni:

1. si ritiene che il campionamento di un solo piezometro di monitoraggio a valle della barriera sia insufficiente a garantire l'effettivo controllo dell'efficienza di funzionamento della stessa;
2. si ritiene necessario che le misure periodiche di monitoraggio chimico della falda siano incrementate almeno come segue:
 - piezometri a valle della barriera (Pz3EST80 e Pz7): cadenza mensile per almeno 1 anno dall'entrata in funzione a regime della barriera idraulica;
 - piezometri e pozzi a monte della barriera: cadenza mensile per 6 mesi dall'entrata in funzione a regime della barriera idraulica, poi trimestrale;
 - pozzi barriera: cadenza mensile per almeno 1 anno dall'entrata in funzione a regime della barriera idraulica;
3. per quanto riguarda la lista degli analiti da ricercare nei monitoraggi periodici, si ritiene necessario che, oltre a quelli proposti dall'Azienda, siano reinseriti i parametri *Cromo totale*, *1,2-Dicloropropano*, *1,2,3-Tricloropropano*, *1,1,2,2-Tetracloroetano*, *Aldrin*, *Dieldrin*, per i quali sono stati misurati valori uguali o superiori ai limiti di legge nel periodo dicembre 2004 – dicembre 2005, nonché *Piombo*, *PCDD/PCDF*, *IPA* e *Clorobenzeni* come richiesto dalla Conferenza di Servizi decisoria del 20.01.2006.

Il Dott. Mascazzini ricorda ancora che l'Azienda, con nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare al prot.n. 16471/QdV/DI del 22 agosto 2006, ha trasmesso alcuni chiarimenti in merito alle suddette prescrizioni formulate dalla Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006.

Il Dott. Mascazzini per quanto riguarda, poi, il documento "*Analisi delle concentrazioni dei contaminanti presenti nel sottosuolo*", di cui alla **lettera A) del presente punto all'Ordine del Giorno**, ricorda che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 ha evidenziato quanto segue:

1. il documento non risponde in maniera esaustiva alla richiesta formulata dalla Conferenza di Servizi decisoria del 20.01.06 di "*ricostruire la contaminazione delle acque di falda in relazione ai diversi acquiferi indagati, anche mediante una rielaborazione dei dati sinora ottenuti dal campionamento delle terne di piezometri*". Il documento, infatti, pur presentando un'accurata analisi statistica dei dati di contaminazione inerenti il primo acquifero non fornisce mappe di distribuzione dei contaminanti, né fornisce informazioni in

merito a fenomeni di stratificazione verticale della contaminazione, anche mediante l'utilizzo dei piezometri cluster;

2. il modello concettuale proposto, pur riportando numerose mappe di concentrazione dei contaminanti nei vari strati di terreno individuati, non presenta una stima del volume complessivo di terreno contaminato;
3. si ritiene necessario che l'azienda fornisca una tavola con una rappresentazione più dettagliata della piezometria a livello locale ed utilizzando i più recenti dati disponibili, anche al fine di consentire di verificare quali piezometri esterni siano effettivamente ubicati al di fuori del cono di emungimento indotto dai prelievi delle acque di falda effettuati dall'Azienda.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria, in relazione alla "Analisi di Rischio" di cui alla lettera B) del presente Punto all'Ordine del Giorno, delibera di richiedere all'Azienda di trasmettere, entro 30 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, la rielaborazione dell'Analisi di rischio medesima sulla base delle prescrizioni sopra riportate alle pagine da 21 a 23 formulate dalla Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006.

La Conferenza dei Servizi decisoria, in merito poi al "Progetto Preliminare di messa in sicurezza operativa delle acque di falda" di cui alla lettera C) del presente punto all'Ordine del Giorno, delibera in primo luogo di non ritenere condivisibile l'approccio seguito dall'Azienda di non trattare le acque di falda contaminate prelevate e non destinate a riutilizzi veri e propri (escludendo quindi l'uso come acque di raffreddamento, per guardie idrauliche e per sistemi antincendio) e di scaricarle ai limiti fissati dalla tabella 3 dell'allegato 5 alla parte terza del D.Lgs. 152/2006, in quanto:

- a) **la normativa vigente in materia di bonifiche, rifiuti ed acque non ha modificato in nessun modo la natura di rifiuto delle acque di falda emunte a seguito di attività di messa in sicurezza d'emergenza e/o di bonifica;**
- b) **tali acque rappresentano infatti un ineludibile esito dell'obbligo di emungimento competente al soggetto "inquinatore" o, comunque, al titolare dell'area oggetto di messa in sicurezza di emergenza o di bonifica;**
- c) **di tale rifiuto il soggetto obbligato ha l'obbligo di disfarsi avviandolo a smaltimento o a un idoneo processo di recupero;**
- d) **si trova ulteriore conferma del fatto che le "acque" in questione costituiscano palesemente un "rifiuto" di un'attività di bonifica, in quanto esse corrispondono alle voci individuate dai codici C.E.R. 19.13.07 (rifiuti liquidi acquosi e concentrati acquosi prodotti dalle operazioni di risanamento delle acque di falda, contenenti sostanze pericolose) e 19.13.08 (rifiuti liquidi acquosi e concentrati acquosi prodotti dalle operazioni di risanamento delle acque di falda, diversi da quelli di cui alla voce 19.13.07) e, come tali, sono disciplinati dalla vigente normativa comunitaria in materia di rifiuti e pertanto non derogabile;**

- e) le acque emunte sono da considerarsi rifiuto liquido sia nel caso in cui siano convogliate verso un corpo idrico recettore con interruzione di continuità, sia nel caso in cui lo siano senza soluzione di continuità;
- f) in entrambi i casi dette acque dovranno essere conferite in impianti autorizzati ai sensi della normativa vigente in materia di rifiuti.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera, inoltre, di richiedere all'Azienda di trasmettere, entro 30 giorni dalla data di notifica del presente verbale, la revisione del Progetto medesimo sulla base delle prescrizioni sopra riportate.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera poi, in particolare, di richiedere che l'Azienda fornisca, entro 20 giorni dalla data di notifica del presente verbale, più precise informazioni in merito alle tipologie di riutilizzo, nell'ambito delle attività di stabilimento, delle acque di falda emunte, sia dal punto di vista quantitativo che qualitativo nonché un quadro di dettaglio relativo agli emungimenti, riutilizzi e trattamenti delle acque di falda nel sito in oggetto.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera, inoltre, di chiedere all'Azienda che il trattamento delle acque di falda emunte venga proseguito migliorandone altresì il livello di efficacia sinora raggiunto fino ai valori fissati dalla Tabella Acque sotterranee allegata alla vigente normativa in materia di bonifiche e che gli attuali limiti tecnologici dell'impianto esistente siano verificati nelle effettive condizioni di esercizio.

La Conferenza di Servizi decisoria prende, inoltre, atto del documento "Analisi delle concentrazioni dei contaminanti presenti nel sottosuolo", di cui alla *lettera A) del presente punto all'Ordine del Giorno*, a condizione che l'Azienda ottemperi alle prescrizioni sopra riportate alla pagina 26 formulate dalla Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera, inoltre, che in caso di inadempienza dell'Azienda saranno attivati, costituendo il presente verbale formale messa in mora, i poteri sostitutivi in danno della medesima Azienda inadempiente.

Il Dott. Mascazzini, ritenendo conclusa la discussione sul terzo punto all'Ordine del Giorno, passa quindi ad esaminare il **Punto 4 all'Ordine del Giorno**:

Esame della documentazione relativa alle attività di messa in sicurezza di emergenza e di monitoraggio periodico di piezometri e pozzi dello stabilimento Caffaro S.r.l. di Brescia, trasmessi dalla Caffaro S.r.l.:

- A) Documentazione inerente il "Rapporto sulle campagne di monitoraggio delle acque di falda dei mesi di luglio e agosto 2005" nonché lo "Stato di avanzamento relativo alle attività di ottimizzazione del sistema di messa in sicurezza di emergenza della falda e al trattamento delle acque emunte", acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 21008/QdV/DI del 20.10.05;
- B) Rapporto sulle campagne di monitoraggio delle acque di falda dei mesi di settembre-ottobre e novembre-dicembre 2005, acquisiti dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio rispettivamente ai prot. n. 26510/QdV/DI del 27.12.05 e n. 3573/QdV/DI del 20.02.06.

Il Dott. Mascazzini ricorda, in primo luogo, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 ha rilevato, in linea generale, come già evidenziato dalle precedenti Conferenze di Servizi istruttorie e decisorie, la scarsa efficacia degli interventi di messa in sicurezza d'emergenza finora adottati dall'Azienda, atteso che i dati delle campagne di monitoraggio in esame risultano in linea con le risultanze pregresse e che i dati relativi ai piezometri esterni mostrano superamenti per molteplici parametri.

In particolare ricorda che la Conferenza di Servizi medesima ha evidenziato il permanere di una contaminazione, anche in forma di *hot spot*, da sostanze quali **Cromo esavalente, triclorometano, 1,1 dicloroetilene, tricloroetilene, 1,2,3 tricloropropano, tetracloroetilene**.

A tale proposito, ricorda che la Conferenza di Servizi istruttoria ha evidenziato l'urgenza di integrare il sistema di messa in sicurezza d'emergenza della falda ad oggi implementato.

Il Dott. Mascazzini fa presente, poi, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 ha evidenziato, inoltre, la necessità di fornire prove attestanti l'efficienza idraulica e l'efficacia idrochimica dei sistemi di messa in sicurezza di emergenza implementati e in corso di adozione, richiedendo, in particolare, che la prossima campagna di monitoraggio delle terne di piezometri esterne fosse effettuata in contraddittorio con l'Ente di controllo.

Ricorda poi che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 ha formulato, inoltre, per quanto riguarda i rapporti di monitoraggio delle acque di falda nel periodo luglio-dicembre 2005, di cui alle **lettere A) e B) del presente punto all'Ordine del Giorno** le seguenti osservazioni e prescrizioni:

1. non sono state recepite le prescrizioni già formulate nelle Conferenze di Servizi del 20.12.04 e 14.06.05 e ribadite in Conferenza decisoria del 20.01.06 (Punto 6 dell'O.d.G.) relativamente all'indicazione dei metodi analitici impiegati e dei corrispondenti limiti di rilevabilità, al numero di cifre decimali significative con cui esprimere i risultati analitici, e alla richiesta di estendere il monitoraggio anche agli analiti PCDD/PCDF, Clorobenzeni, Pb, IPA;
2. si ribadisce la necessità di mantenere una frequenza di monitoraggio almeno mensile delle acque di falda;
3. si evidenzia la necessità che nelle tabelle riassuntive dei risultati delle indagini condotte sulle acque sotterranee, siano evidenziati i superamenti dei valori di concentrazione limite imposti dall'ex DM 471/99 ora D.Lgs 152/2006 e/o proposti da ISS;
4. relativamente alla proposta dell'Azienda di portare la frequenza dei monitoraggi idrochimico a uno ogni due mesi, si ritiene che questa non possa essere accettata anche alla luce della di quanto previsto nel Progetto di messa in sicurezza operativa e nel relativo piano di monitoraggio integrato dalle precedenti osservazioni;
5. si evidenzia la mancanza di dati analitici riguardanti il piezometro esterno Pz2est, facente parte delle cinque terne di pozzi esterni allo stabilimento per i quali è stato richiesto il campionamento con frequenza mensile.

6. si ritiene necessario che l'azienda fornisca, con cadenza almeno semestrale, una relazione tecnica illustrativa contenente le interpretazioni e spiegazioni circa i dati rilevati durante le campagne periodiche di monitoraggio

Il Dott. Mascazzini fa presente, poi, che per quanto attiene allo stato di avanzamento delle attività relative all'ottimizzazione del sistema di messa in sicurezza di emergenza della falda e al trattamento delle acque emunte dalla barriera idraulica, incluso nella documentazione di cui alla **lettera A) del presente punto all'Ordine del Giorno** la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 ha formulato le seguenti osservazioni/prescrizioni:

1. in merito all'aggiornamento fornito circa lo stato di avanzamento del modulo di trattamento delle acque emunte dal pozzo 7 e dal pozzo 2, si sottolinea che l'Azienda non fa ancora alcun riferimento ai criteri di dimensionamento dell'impianto in relazione a tutti gli altri contaminanti presenti nelle acque di falda emunte da tali pozzi. Si ribadisce pertanto all'Azienda la richiesta di fornire dettagliate informazioni in merito ai criteri di dimensionamento dell'impianto di trattamento delle acque emunte dalla barriera idraulica, relativamente a tutti i contaminanti presenti in falda con concentrazione oltre i limiti;
2. attesa la finalità urgente dell'intervento di ristrutturazione dei pozzi volto ad evitare la diffusione della contaminazione verso la falda profonda, si richiede all'Azienda, qualora non avesse già provveduto, di completare tale attività entro 30 giorni ricordando che i materiali utilizzati nelle operazioni di riempimento devono essere materiali di cava certificati.
3. si ritiene necessario che la chiusura dei pozzi avvenga in corrispondenza del primo livello impermeabile significativo e che la fenestrazione adottata si spinga fino a tale profondità onde consentire di caratterizzare ed emungere anche la potenziale fase sottonatante (attualmente, infatti, pozzi come il P2 sono stati chiusi ad una quota di 86m dal p.c. e la fenestrazione arriva solo fino a 73 m dal p.c.);
4. si ribadisce che l'intera portata complessivamente intercettata dallo sbarramento idraulico deve essere inviata ad idoneo trattamento al fine di impedire l'ulteriore emissione di contaminanti in un ambiente già ampiamente compromesso dalla presenza dei medesimi;
5. non è accettabile che l'assenza di idonei impianti di trattamento in loco giustifichi il mancato trattamento delle acque emunte dai sistemi di messa in sicurezza di emergenza, atteso che le medesime acque eventualmente eccedenti la capacità di trattamento attualmente disponibile in loco possono essere conferite ad impianti esterni all'uopo autorizzati ai sensi della vigente normativa in materia di rifiuti.
6. l'affermazione secondo cui la depressione indotta dal sistema di messa in sicurezza di emergenza genera un cono di depressione racchiuso attorno allo stabilimento è in contrasto con i risultati dello studio condotto da ARPA sulla falda;
7. devono essere fornite spiegazioni circa l'aumento di concentrazione per alcuni composti alifatici clorurati durante il funzionamento dell'impianto di trattamento a servizio del pozzo P7. Inoltre, relativamente al parametro tetraclorometano, si evidenzia un aumento della

concentrazione da monte a valle dell'impianto di trattamento nella campagna del 25.08.06, probabilmente imputabile ad un progressivo esaurimento dei carboni attivi.

Il Dott. Mascazzini ricorda, inoltre, che per quanto riguarda le osservazioni espresse dalla Caffaro S.r.l. in merito alla relazione prodotta da ARPA Brescia dal titolo "*Prima indagine conoscitiva sullo stato della falda nel sito nazionale Brescia - Caffaro*" nel mese di settembre 2005, incluse nella documentazione di cui alla **lettera A) del presente punto all'Ordine del Giorno**, la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 ha formulato le seguenti osservazioni/prescrizioni:

1. si rileva che l'interpretazione dei dati piezometrici fornita dall'Azienda differisce da quella dell'ARPA; il punto di maggior divergenza tra le due interpretazioni è la presenza di uno spartiacque piezometrico posto fra i coni di depressione generati dallo stabilimento Caffaro a sud e dallo stabilimento Iveco a nord;
2. la carta della piezometria fornita dall'Azienda si riferisce ad un periodo diverso (giugno-luglio 2004) da quello relativo allo studio realizzato da ARPA (aprile 2005): tale differenza non rende possibile un confronto diretto fra le mappe poiché non consente di tener conto delle differenti condizioni al contorno esistenti al momento delle misure (pompaggio dai pozzi industriali e privati, fluttuazioni stagionali della falda, ecc.);
3. appare sostanzialmente verosimile che la contaminazione da tricloroetilene e triclorometano sia presente a nord dello Stabilimento Caffaro non per effetto di un flusso di falda in uscita dallo stabilimento, quanto piuttosto per effetto di una presenza in falda diffusa e dovuta a varie attività industriali ancora in essere; in quest'ottica, trova giustificazione l'assenza di contaminazione da tetraclorometano (preponderante nello stabilimento Caffaro) nelle aree a nord;
4. solo una più precisa ricostruzione della piezometria nell'area a nord dello stabilimento Caffaro può risolvere i dubbi sopra accennati circa l'effettiva direzione di deflusso della falda e dei contaminanti da essa trasportati, soprattutto quando verrà posta in funzione la barriera idraulica prevista dal progetto di messa in sicurezza operativa, che prevede la costruzione di nuovi pozzi e l'esclusione di altri attualmente attivi come misura di messa in sicurezza d'emergenza;
5. si prende atto della disponibilità manifestata dall'azienda nel progetto di messa in sicurezza operativa ad attivare i pozzi più a nord dello stabilimento qualora fosse appurato che la contaminazione della falda fosse esportata verso aree esterne.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria, attesa la scarsa efficacia degli interventi di messa in sicurezza d'emergenza della falda sinora adottati dall'Azienda attestata dalle risultanze delle più recenti campagne di monitoraggio che hanno evidenziato:

- **il permanere nelle acque di falda di una contaminazione, anche in forma di *hot spot*, da sostanze quali Cromo esavalente, triclorometano, 1,1 dicloroetilene, tricloroetilene, 1,2,3 tricloropropan e tetracloroetilene,**

- la presenza di superamenti, per molteplici parametri, in corrispondenza dei piezometri esterni,

delibera di richiedere all'Azienda di attivare, entro 10 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, interventi integrativi del sistema di messa in sicurezza d'emergenza della falda ad oggi implementato.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera altresì di chiedere all'Azienda che la prossima campagna di monitoraggio delle terne di piezometri esterne sia effettuata in contraddittorio con l'Ente pubblico di controllo.

La Conferenza di Servizi decisoria prende, inoltre, atto della documentazione di cui ai punti *A) e B) del presente punto all'Ordine del Giorno* a condizione che l'Azienda ottemperi alle prescrizioni sopra riportate formulate dalla Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006.

Il Dott. Mascazzini introduce quindi la discussione sul **Punto 5 all'Ordine del Giorno** inerente la **Documentazione relativa al sito ex CAM Petroli**, trasmesso dalla P.M.B. Costruzioni s.r.l.:

- A) Progetto definitivo di bonifica del sito ex CAM Petroli**, acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 26417/QdV/DI del 23.12.05;
- B) Integrazione al Progetto definitivo di Bonifica del sito ex CAM Petroli**, acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 14354/QdV/DI del 18 luglio 2006;
- C) Risultati delle campagne di monitoraggio delle acque di falda condotte nei mesi di aprile e luglio 2006**, acquisiti rispettivamente dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio ai prot. n. 12324/QdV/DI del 22 giugno 2006 e prot.n. 17005/QdV/DI del 30 agosto 2006.

Il Dott. Mascazzini ricorda, in primo luogo, che la Conferenza dei Servizi istruttoria del 27 giugno 2006, in merito al Progetto di cui alla **lettera A) del presente Punto all'Ordine del Giorno** ha ritenuto innanzitutto necessario che, qualora allo scadere del tempo prefissato di applicazione della tecnologia di *bioventing* vi fosse evidenza che la degradazione dei contaminanti è ancora in atto, il trattamento debba essere comunque proseguito fino al raggiungimento di un asintoto della prestazione della tecnologia stessa. Ricorda altresì come la Conferenza di Servizi istruttoria medesima abbia ritenuto che in ogni caso, al termine dell'applicazione, la verifica finale debba essere effettuata sulla concentrazione residua nel suolo ed ove detta concentrazione residua risulti ancora al di sopra dei limiti vigenti in materia di bonifica, debba essere presentata dall'Azienda una Variante progettuale.

Il Dott. Mascazzini ricorda, poi, come la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 abbia ritenuto necessario altresì che in corso d'opera sia anche effettuato un test indipendente di laboratorio che consenta di valutare il limite intrinseco di biodegradabilità della componente idrocarburica, onde anticipare eventuali interventi correttivi.

Il Dott. Mascazzini evidenzia, inoltre, che la Conferenza di Servizi istruttoria medesima ha rilevato, in secondo luogo, come nell'area MSE la contaminazione sia presente fino a 20 metri, in corrispondenza della massima profondità raggiunta nei sondaggi e sia pertanto necessario verificare

la presenza di contaminazione a profondità superiore, fino a raggiungere la falda (anche tenendo conto dell'oscillazione stagionale della stessa). Ricorda come la Conferenza di Servizi istruttoria sopracitata abbia ritenuto che tale integrazione possa anche essere realizzata in corso d'opera contestualmente alla realizzazione dei pozzi di ventilazione, eventualmente adeguando la profondità degli stessi sulla base dei risultati della predetta integrazione di caratterizzazione. Ricorda ancora come la Conferenza dei Servizi istruttoria abbia richiesto, inoltre, all'Azienda di proseguire il monitoraggio periodico delle acque di falda dei nuovi piezometri posti a valle.

Il Dott. Mascazzini sottolinea, in terzo luogo, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 ha formulato altresì le seguenti osservazioni e prescrizioni:

1. per la gestione *in operam* dell'intervento di *Bioventing* (BV) si ritiene necessario che il campionamento dei gas interstiziali per la determinazione dei composti organici volatili (VOC) sia effettuato in tutti i punti fissi di monitoraggio disponibili;
2. al predetto campionamento con cadenza trimestrale come proposto dall'azienda, deve essere aggiunto un campionamento al termine del 1° mese di attività del sistema di BV con lo scopo di infittire le osservazioni sull'andamento della bonifica nelle prime fasi della sua evoluzione;
3. per quanto riguarda le note tecniche riportanti l'andamento dell'intervento di bonifica che l'Azienda deve trasmettere, si concorda sulla cadenza semestrale dall'avvio dell'intervento come proposto dall'azienda medesima, ma si chiede di aggiungere una nota tecnica da redigere dopo il 3° mese di funzionamento del sistema;
4. per quanto riguarda i sondaggi di collaudo nella subarea 2 successivi al trattamento di BV si giudica insufficiente la proposta di un sondaggio in area MSE (290 mq) e di due sondaggi nella restante porzione della subarea, per un totale di 7 campioni prelevati a varie profondità; si ritiene necessaria l'esecuzione di 2 sondaggi con campionamento a tre profondità in area MSE e di 3 sondaggi con campionamento a due profondità nella restante porzione di subarea, per un totale di 12 campioni di suolo. Ad ogni modo le modalità di collaudo dovranno essere concordate con l'Ente di controllo. Il collaudo delle aree soggette ad escavazione dovrà seguire, in linea generale i seguenti criteri:
 - per il fondo scavo si ritiene necessario realizzare un campione rappresentativo per ogni area di dimensione non superiore ai 100 m² (in tale caso il campione sarà ottenuto dalla miscelazione di 10 aliquote prelevate sulla base di una griglia regolare sull'area); è fatta salva la possibilità di prelevare campioni puntuali, laddove evidenze stratigrafiche lo consiglino, o di definire delle sottoaree;
 - per le pareti di scavo si ritiene necessario eseguire un campione composito (parete/settori di parete) ottenuto dalla miscelazione di più aliquote prelevate su superfici non superiori ai 50 m² (in tale caso il campione sarà ottenuto dalla miscelazione di 5 aliquote prelevate sulla base di una griglia regolare dell'area); è fatta salva la possibilità di prelevare campioni puntuali, laddove evidenze stratigrafiche lo consiglino, o di definire delle sottoaree;

- le attività di collaudo del fondo e pareti di scavo, comprensive delle analisi chimiche, dovranno essere svolte in contraddittorio con gli enti di controllo;
 - gli analiti ricercati nei campioni prelevati dal fondo e dalle pareti dello scavo, dovranno includere tutti i parametri ricercati in fase di caratterizzazione;
 - per il prelievo dei campioni di collaudo di terreno e acqua di falda si ricorda di adottare opportune modalità di campionamento per la verifica della presenza di VOC;
5. prima di effettuare lo stoccaggio in cumuli dei terreni contaminati nelle aree coperte individuate, deve essere verificata la tenuta della pavimentazione esistente e, se necessario, provvedere ad idonea impermeabilizzazione resistente alle sollecitazioni meccaniche indotte dai mezzi adibiti alla movimentazione del materiale stoccato; se i tempi e i quantitativi di tali depositi superano quelli previsti dal deposito temporaneo, dovrà essere integrato il presente Progetto con idonea documentazione tecnica che descriva puntualmente le caratteristiche dell'area di stoccaggio medesima. L'eventuale percolato formatosi nei cumuli di terreni contaminati allocati presso le aree di stoccaggio provvisorio devono essere raccolti e gestiti in conformità alla normativa vigente in materia di rifiuti;
 6. dovrà essere trasmesso un cronoprogramma di maggiore dettaglio sui tempi complessivi e parziali della bonifica, suddividendo le varie fasi operative dall'allestimento del cantiere al totale completamento delle attività;
 7. per quanto attiene la stima dei costi, anche al fine dell'esatta determinazione delle garanzie finanziarie, si precisa che nella valutazione complessiva dell'intervento dovranno essere indicate distintamente tutte le voci di spesa relative alle "somme in amministrazione" (tra cui spese tecniche, imprevisti, oneri di collaudo ed IVA).

Il Dott. Mascazzini passa, quindi, ad esaminare la documentazione progettuale integrativa di cui alla **lettera B) del presente Punto all'Ordine del Giorno**, trasmessa dall'Azienda onde ottemperare alle sopracitate richieste espresse dalla Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006.

Il Dott. Mascazzini fa presente che gli Uffici della Direzione per la Qualità della Vita di concerto con APAT, a seguito di istruttoria tecnica del documento, hanno riscontrato che l'Azienda ha risposto pressoché integralmente alle prescrizioni ed alle osservazioni avanzate nella Conferenza dei Servizi del 26 giugno 2006. Il Dott. Mascazzini fa presente che i medesimi Uffici hanno formulato, a tale riguardo, le seguenti osservazioni e prescrizioni:

1. in merito al test di laboratorio si ribadisce la necessità di una esecuzione in parallelo con le attività in piena scala, in considerazione degli ulteriori elementi conoscitivi ricavabili, peraltro A costi contenuti ed in tempi rapidi. Sebbene tale test possa non essere perfettamente rappresentativo delle condizioni di campo, si sottolinea, infatti, che esso consente di valutare le migliori prestazioni ottenibili in condizioni ottimali (peraltro non raggiungibili in campo) e di valutare il limite intrinseco della biodegradabilità della componente idrocarburica onde anticipare la valutazione sulla necessità di adottare eventuali interventi correttivi;

2. in merito alla caratterizzazione integrativa da effettuarsi in area MSE all'atto della realizzazione dei pozzi di ventilazione, è necessario che la stessa sia effettuata tramite l'approfondimento di uno dei pozzi BV3 anziché BV2, in quanto più prossimo ai punti dove si sono registrate le maggiori concentrazioni alla maggiore profondità;
3. per quanto riguarda le attività di collaudo dell'area di Bioventing la profondità dei sondaggi dovrà essere adeguata sulla base dei risultati della suddetta caratterizzazione integrativa dei terreni;
4. è necessario che l'Azienda chiarisca e descriva quali "opportune modalità di campionamento" saranno adottate "per la verifica della presenza di VOC";

Il Dott. Mascazzini introduce quindi, la discussione sugli esiti delle ultime campagne di monitoraggio delle acque di falda di cui alla **lettera C) del presente Punto all'Ordine del Giorno**. Osserva, a tal proposito, che gli Uffici della Direzione per la Qualità della Vita di concerto con APAT, a seguito di istruttoria tecnica di tale documentazione, hanno evidenziato come dai risultati trasmessi dall'Azienda in adempimento alle prescrizioni formulate dalla Conferenza dei Servizi decisoria del 14 giugno 2005, non si evincano superamenti dei limiti imposti dalla normativa vigente in materia di bonifiche; ricorda altresì come tale esame istruttorio abbia consentito di formulare le seguenti prescrizioni da osservare nell'ambito dell'esecuzione delle prossime campagne di monitoraggio delle acque di falda:

1. la ricerca degli idrocarburi nelle acque sotterranee deve riferirsi al parametro cumulativo "*Idrocarburi totali espressi come n-esano*" ed il valore limite è posto pari a 350 µg/l;
2. si fa notare come per i composti Benzo(a)pirene, Benzo(g,h,i)perilene e Dibenzo(a,h)antracene il limite di rilevabilità delle metodiche analitiche utilizzate sia uguale a quello del limite imposto dalla normativa vigente in materia di bonifiche. È necessario che l'Azienda adotti metodi con limiti di rilevabilità idonei per questi parametri che dovranno essere pari a 1/10 dei valori limite indicati dalla vigente normativa in materia di bonifiche.

Il Dott. Mascazzini fa presente, inoltre, che l'ARPA, con nota del 21 agosto 2006 acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot.n. 16509/QdV/DI del 23 Agosto 2006, ha trasmesso la validazione dei dati analitici relativi alla campagna del mese di aprile.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza dei Servizi decisoria delibera di ritenere approvabile il Progetto definitivo di bonifica dei terreni del sito ex CAM Petroli così come integrato dalla documentazione di cui alla lettera B) del presente Punto all'Ordine del Giorno, a condizione che la P.M.B. Costruzioni s.r.l. ottemperi alle prescrizioni da n.1 a n.4 riportate alla pagina 34.

La Conferenza dei Servizi decisoria, pur prendendo atto della assenza di contaminazione delle acque di falda attestata dalle campagne di monitoraggio di cui alla lettera C) del presente punto all'Ordine del Giorno e della validazione da parte di ARPA Brescia di tali risultanze, delibera di richiedere all'Azienda di protrarre le attività di monitoraggio periodico delle acque di falda sino al termine delle attività di bonifica dei terreni; tali attività dovranno essere effettuate nel rispetto delle prescrizioni sopra riportate, mantenendo una cadenza almeno

trimestrale, anche in considerazione del fatto che sono stati utilizzati metodi per alcuni parametri metodi analitici con limiti di rilevabilità non adeguati. Delibera altresì di richiedere che, a conclusione della bonifica dei terreni si effettui, in contraddittorio con l'Ente di controllo, una ulteriore campagna di analisi delle acque di falda che preveda la determinazione di tutti gli analiti previsti dal Piano di caratterizzazione approvato.

Il Dott. Mascazzini prosegue introducendo la discussione relativa al **Punto 6 all'Ordine del Giorno:**

Documentazione recante approfondimenti sanitari sul tema della contaminazione da PCB nel territorio del Comune di Brescia, trasmesso dalla ASL di Brescia ed acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 3381/QdV/DI del 16.02.06.

Il Dott. Mascazzini, in primo luogo, richiama brevemente i contenuti degli approfondimenti sanitari condotti sul tema della contaminazione da PCB nel territorio del Comune di Brescia ricordando che essi hanno interessato principalmente i seguenti aspetti:

1. delimitazione dell'area inquinata da organoclorurati persistenti e ricerca di altri inquinanti;
2. indagini sull'acqua impiegata a scopo umano;
3. indagini sugli alimenti di origine animale e vegetale destinati al consumo umano e al consumo zootecnico in aree contaminate ed analisi di studi della contaminazione dei vegetali;
4. analisi sui terreni, sui pool biologici e studio sui meccanismi di trasporto e diffusione tramite la catena alimentare degli inquinanti organoclorurati persistenti;
5. studio di follow-up sulle persone con elevato PCB ematico;
6. studi epidemiologici su diverse patologie in relazione ad esposizione a PCB nella popolazione bresciana;
7. valutazione dello stato di salute dei lavoratori;
8. studio, condotto dall'Università di Brescia sull'intero territorio provinciale, inerente la concentrazione di PCB nel siero di soggetti con cancro del fegato (epatocarcinoma) ed in soggetti di controllo.

Ricorda, quindi, che la Conferenza dei Servizi istruttoria del 27 giugno 2006 ha preso atto degli esiti dei predetti studi eseguiti dal Gruppo di Lavoro e dall'Università di Brescia, condividendone nel complesso le modalità di conduzione, nonché le ipotesi di prosieguo degli studi medesimi. A tal riguardo il Dott. Mascazzini ricorda che la Conferenza di Servizi istruttoria medesima ha sottolineato quanto segue:

1. è necessario eseguire indagini finalizzate al delimitazione dell'area interessata dalla contaminazione dei suoli nel più breve tempo possibile; risulta altresì importante la ricognizione storica sul tracciato delle rogge, che verosimilmente sono state e sono tuttora veicolo primario per il trasporto della contaminazione.
2. si chiede, nel prosieguo dell'approfondimento analitico, di ricercare sempre i 12 isomeri dei PCBs classificati dall'OMS *dioxin - like*;

3. dato che, allo stato attuale delle conoscenze, sembrerebbe che l'ingestione di alimenti contaminati costituisca il maggior rischio di esposizione a PCBs da parte della popolazione, si richiede di mettere a punto un "protocollo " per il controllo standardizzato degli alimenti risultati a maggior rischio;
4. si ritiene necessario un approfondimento degli studi epidemiologici, valutando quanto più possibile gli elementi confondenti (stile di vita, abitudini alimentari, etc.);
5. si ritiene necessario proseguire le indagini di approfondimento sui soggetti con PCBemia superiore ai valori di riferimento e sugli ex lavoratori dell'Azienda Caffaro;
6. per quanto concerne l'approfondimento degli studi finalizzati all'investigazione dei meccanismi di contaminazione dei vegetali coltivati su aree contaminate, si suggerisce di utilizzare anche un bioindicatore: i muschi indigeni e/o trapiantati che, non assumendo la propria alimentazione dal terreno ma dall'aria, forniscono una utilissima indicazione relativamente alla conseguenza del fenomeno di ricaduta al suolo degli inquinanti aerodispersi. Tale suggerimento è in linea con quanto già evidenziato dall'ISS, e cioè di approfondire la conoscenza del fenomeno di ripartizione dei PCB tra suolo e aria. Rispetto all'utilizzo dei muschi quali bioindicatori si rimanda alle linee guida APAT del 2002 (R. Cenci et alii - 2002);
7. risulta d'interesse anche l'effettuazione di un'analisi di rischio tramite l'applicazione di software. A tal proposito si evidenzia che sarebbe necessario studiare l'applicazione di tale software in stretta collaborazione con ISS ed APAT, al fine di definire le subaree a cui applicarli e le modalità (con particolare riferimento ai dati di input). Si ricorda che, alla luce dei più recenti orientamenti dei Gruppi di lavoro tecnici attivati su questa tematica, in ogni caso si dovranno tenere in conto dei *"Criteri metodologici per l'applicazione dell'Analisi assoluta di Rischio ai siti contaminati"* sviluppati da APAT, ARPAS, ISS, ISPESL e ICRAM (APAT 2005). Per quanto concerne l'accettabilità del rischio si evidenzia che gli Istituti nazionali (APAT, ISS, ISPESL e ICRAM) hanno proposto il valore di 1×10^{-6} per il rischio cancerogeno di ogni singola sostanza e 1×10^{-5} per il rischio cancerogeno cumulativo. Da ultimo, al fine di valutare il rischio per esposizione da PCBs e diossine/furani, i 12 PCBs dioxine-like andranno valutati insieme alle diossine/furani.

Il Dott. Mascazzini fa presente, inoltre, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006 aveva richiesto altresì ad ISPESL di fornire il parere di competenza in merito all'elaborato *"Valutazione dello stato di salute dei lavoratori"* incluso nella presente documentazione.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria prende atto degli esiti degli studi condotti ad oggi dal Gruppo di Lavoro sul tema della contaminazione da PCB nel territorio del Comune di Brescia e dall'Università di Brescia. Delibera, inoltre, di richiedere che siano rispettate, nel prosieguo delle indagini, le prescrizioni soprariportate formulate dalla Conferenza di Servizi istruttoria del 27.06.2006.

Delibera altresì di richiedere ad ISPESL di fornire, entro 30 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, il parere di competenza in merito all'elaborato "Valutazione dello stato di salute dei lavoratori" incluso nella documentazione in oggetto.

Il Dott. Mascazzini apre dunque la discussione sul **Punto 7 all'Ordine del Giorno:**
Piano di caratterizzazione dell'area di proprietà di Pasinelli Vittoria, trasmesso da Pasinelli Vittoria ed acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n. 8964/QdV/DI del 28 aprile 2006.

Il Dott. Mascazzini fa presente, in primo luogo, che la proprietaria dell'area in esame, in accordo con gli Enti Locali competenti, ha chiesto la disponibilità ad inserire l'esame del Piano di Caratterizzazione in oggetto nell'Ordine del Giorno della Conferenza di Servizi decisoria odierna.

Il Dott. Mascazzini, preso atto della volontà comune espressa dai partecipanti alla Conferenza medesima di esprimersi in merito al predetto Piano, ne sintetizza brevemente i contenuti.

Il Dott. Mascazzini evidenzia, in primo luogo, che il sito in oggetto, avente estensione di circa 1850 m², è situato circa 700 metri a Sud dello stabilimento Caffaro ed ha una destinazione d'uso di tipo residenziale.

Ricorda, poi, che l'area è stata interessata da attività di rimessaggio di roulotte e camper fino al 1987 e successivamente da attività di raccolta, smistamento e deposito in container di materiali ferrosi, ora rimossi.

Il Dott. Mascazzini fa presente ancora che, per caratterizzare l'area, viene prevista la realizzazione di n.5 sondaggi spinti a profondità pari a 2 metri (quota corrispondente alle fondazioni del fabbricato che si intende realizzare), nonché la ricerca nei campioni di suolo prelevati di:

- metalli, Idrocarburi pesanti e leggeri, PCB;
- solventi solo in presenza di idrocarburi leggeri con concentrazione superiore a 1mg/kg;
- IPA con concentrazione di idrocarburi pesanti superiori a 10 mg/kg;
- PCDD/PCDF solo per concentrazione di PCB superiore a 1 mg/kg.

Il Dott. Mascazzini sottolinea, quindi, che gli Uffici della Direzione per la Qualità della Vita, a seguito di istruttoria tecnica del documento in oggetto, hanno formulato sul Piano di caratterizzazione in oggetto le seguenti osservazioni e prescrizioni:

1. dei 5 sondaggi proposti almeno 1 dovrà interessare l'area impronta dei container rimossi onde verificarne l'eventuale contaminazione;
2. nella relazione tecnica recante le risultanze ottenute deve essere acclusa una cartografia orientata, realizzata in scala idonea, in cui risultino ben individuate le strutture attualmente presenti sul sito, la porzione di superficie pavimentata e l'ubicazione dei punti di indagine modificata come suindicato;
3. ai fini di una idonea caratterizzazione monte-valle delle acque di falda sottostanti il sito in esame, è necessario che, in assenza di piezometri o pozzi esistenti ubicati all'interno dell'area o nelle estreme vicinanze della medesima, siano successivamente attrezzati a piezometro almeno 2 dei sondaggi previsti ubicati rispettivamente a monte e a valle

idrogeologico dell'area, la cui ubicazione di dettaglio andrà concordata con l'ARPA di Brescia;

4. è necessario approfondire tutti i sondaggi da non attrezzare a piezometro almeno fino a 3 metri, prevedendo il prelievo puntuale in tre aliquote di un campione nel primo metro, uno in quello intermedio e uno di fondo foro;
5. dovranno essere sottoposti ad analisi tutti i campioni prelevati; qualora il campione di fondo foro risultasse contaminato l'indagine andrà opportunamente approfondita fino ad intercettare livelli di terreno conformi ai limiti imposti dall'Allegato 1 all'ex D.M. 471/99 per la destinazione d'uso residenziale;
6. all'atto della presentazione delle risultanze analitiche ottenute si dovranno trasmettere anche i rapporti di prova, nonché indicare la metodica analitica utilizzata, i limiti di rilevabilità adottati (che dovranno essere pari a 1/10 delle concentrazioni limite) e i superamenti delle concentrazioni limite rilevati;
7. la lista degli analiti da ricercare dovrà essere integrata come di seguito riportato:
 - **Terreni** - Antimonio, Cobalto, Stagno, piombo tetraetile, IPA, BTEX ed alifatici clorurati cancerogeni,
 - **Top soil** (0-10 cm): Amianto e PCDD/PCDF nella totalità dei campioni superficiali, attesa la presenza ubiquitaria di tali contaminanti nell'intorno dell'area in oggetto. Nel caso si riscontrassero superamenti di tali parametri la ricerca di questi analiti dovrà essere estesa anche ai corrispondenti campioni prelevati a profondità maggiore,
 - **Acque di falda** - Metalli proposti nei suoli, integrati come sopra richiesto per i terreni, Idrocarburi totali (espressi come n-esano), PCB, IPA, Alifatici clorurati cancerogeni e PCDD/PCDF;
8. il prelievo dei campioni di suolo dovrà considerare l'eventuale presenza di sostanze volatili e dovranno pertanto essere adottate idonee modalità operative quali ad esempio il metodo ASTM D4547-98, EPA 5035 e ss. mm. ii. e/o metodiche che forniscano prestazioni equivalenti;
9. in riferimento alla ricerca del parametro *amianto*, si precisa che il metodo da adottare è quello della Diffrattometria a Raggi X, oppure IR Trasformata di Fourier (FTIR). Il quantitativo di amianto presente nel campione dovrà essere espresso come contenuto di amianto totale e non in fibre libere, come richiesto nei pareri dell'ISS del 25/07/2002 n.024711- IA e del 19/02/2003 *allegati al presente verbale sotto la lettera C)* onde costituirne parte integrante e sostanziale;
10. si ricorda che per il parametro *piombo tetraetile*, il limite di riferimento nei suoli a destinazione verde e residenziale deve essere assunto pari a 0,001 mg/kg s.s., così come indicato dall'ISS nella nota prot. 049759 IA. 12 del 17 dicembre 2002, *allegata al presente verbale sotto la lettera D)* onde costituirne parte integrante e sostanziale;
11. deve essere fornita una più dettagliata descrizione della tipologia di rifiuti che erano stoccati nell'area;

12. la validazione dei risultati da parte dell'Ente di Controllo dovrà essere effettuata mediante l'esecuzione di controanalisi sul 10% dei campioni prelevati;
13. i dati acquisiti devono essere georeferenziati nel sistema UTM WGS 84, e restituiti in formato digitale in modo da essere inseriti all'interno di un SIT;
14. deve essere trasmesso un dettagliato cronoprogramma delle attività.

Il Dott. Mascazzini ricorda, inoltre, che con nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare in data odierna al prot.n. 19105/QdV/DI, la Regione Lombardia ha trasmesso il verbale della riunione tecnica tenutasi in 05.07.2006, dalla quale si evince come la Regione medesima, di concerto con il Comune di Brescia, la Provincia di Brescia e l'Asl di Brescia abbiano espresso parere favorevole in merito all'approvazione del presente Piano di caratterizzazione.

Il Dott. Mascazzini ricorda altresì che con nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare al prot.n. 13828/QdV/DI del 12.07.2006, l'ARPA di Brescia ha richiesto la ricerca, sul 50% dei campioni prelevati, del parametro PCDD/PCDF.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria delibera di approvare il Piano di caratterizzazione dell'area di proprietà di Pasinelli Vittoria a condizione che vengano recepite le prescrizioni sopra riportate formulate dagli Uffici della Direzione Qualità della Vita e che venga ricercato il parametro PCDD/PCDF non solo nella totalità dei campioni di top-soil, ma anche nel 50% dei campioni più profondi di terreno prelevati, come richiesto da ARPA Brescia.

Delibera altresì di richiedere a Pasinelli Vittoria la trasmissione, entro 10 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, di un dettagliato cronoprogramma delle attività.

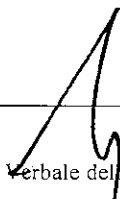
Il Dott. Mascazzini passa dunque all'analisi del **Punto 8 dell'Ordine del Giorno:**

Integrazione ai Risultati della caratterizzazione e Progetto di Bonifica dell'area di proprietà Dotti Leandro & C. s.r.l., trasmesso da Dotti Leandro ed acquisito dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. 10022/QdV/DI del 19 maggio 2006.

Il Dott. Mascazzini fa presente, in primo luogo, che la società Dotti Leandro & C., titolare di un'area di circa 3800m² posta immediatamente a sud dello stabilimento Caffaro, in accordo con gli Enti Locali competenti ha richiesto la disponibilità ad inserire l'esame degli elaborati in oggetto nell'Ordine del Giorno della Conferenza di Servizi decisoria odierna.

Il Dott. Mascazzini, preso atto della volontà comune espressa dai partecipanti alla Conferenza di Servizi decisoria esprimersi in merito alla predetta documentazione progettuale, ne sintetizza i contenuti fornendone altresì un breve inquadramento istruttorio.

Il Dott. Mascazzini ricorda innanzitutto che la Conferenza dei Servizi decisoria del 20 gennaio 2006 aveva deliberato, attesa la contaminazione riscontrata nelle acque di falda sottostanti l'area in esame da *Triclorometano*, *Tricloroetilene* e *Tetracloroetilene*, di richiedere alla società Dotti



Leandro & C. s.r.l., l'adozione di immediati interventi di messa in sicurezza di emergenza delle acque di falda.

Ricorda altresì che la Conferenza di Servizi decisoria medesima aveva, inoltre, preso atto con prescrizioni delle risultanze analitiche preliminari presentate dalla società, richiedendo il recepimento delle prescrizioni medesime nonché contestualmente la presentazione del Progetto preliminare di bonifica dei terreni e delle acque di falda.

Il Dott. Mascazzini sottolinea quindi che l'Azienda, con il documento in oggetto, ha trasmesso le risultanze analitiche integrative condotte su campioni di terreno e di acqua di falda, nonché il Progetto Preliminare/Definitivo di Bonifica dei terreni.

In particolare ricorda che, per quanto riguarda i terreni, dai dati trasmessi è emersa una contaminazione (fino ad una profondità massima di 2,5 m dal p.c.), anche da *hot spot*, da *Arsenico* (fino a 146 mg/kg), *Mercurio* (fino a 6 mg/kg), *Piombo* (fino a 260 mg/kg), *Rame* (fino a 235 mg/kg), *Zinco*, *Idrocarburi C>12*, **PCDD/PCDF** (fino a 320 ng I-TEQ/kg a fronte di un limite di 10 ng I-TEQ/kg) e **PCB** (fino a 1,036 mg/kg). Il Dott. Mascazzini fa presente come si sia rilevata altresì una contaminazione da IPA (*Benzo(a)pirene*, *Benzo(b)fluorantene*, *Benzo(g,h,i)terilene* e sommatoria dei 4 isomeri del *Dibenzo(a)pirene*, *Indeno(1.2.3-cd)pirene*) in corrispondenza del primo metro del sondaggio C1.

Per quanto concerne le acque di falda evidenzia, poi, come dai campioni prelevati dai 2 piezometri realizzati sia emersa, altresì, una contaminazione da alifatici clorurati cancerogeni, in particolare **Triclorometano** (oltre 13 volte il limite in entrambi i campioni), **Tricloroetilene**, **Tetracloroetilene** (oltre 10 volte il limite in entrambi i campioni prelevati).

Il Dott. Mascazzini sottolinea quindi che gli Uffici della Direzione per la Qualità della Vita, rilevando peraltro il parziale recepimento delle richieste espresse dalla Conferenza di Servizi decisoria del 20.01.2006, hanno formulato in merito alle risultanze integrative in oggetto le seguenti osservazioni e prescrizioni:

1. attesa la contaminazione riscontrata nelle acque di falda si ritiene necessario che siano adottati immediati interventi di messa in sicurezza d'emergenza delle acque di falda medesime contaminate da Triclorometano, Tricloroetilene e Tetracloroetilene rilevati in corrispondenza di entrambi i piezometri realizzati;
2. poichè nei sondaggi C1, C2, C3, C5 non si è proceduto all'analisi dei campioni prelevati oltre il primo metro dal p.c., è necessario analizzare in contraddittorio i 4 campioni di fondo foro relativi ai predetti sondaggi, ricercando tutti i parametri previsti dal Piano di Caratterizzazione approvato ed approfondire eventualmente gli accertamenti qualora le risultanze analitiche ne attestassero la contaminazione;
3. il parametro amianto risulta essere stato determinato con metodica non idonea e in un campione difforme dal suolo superficiale inteso come i primi 10 cm campionabili; dovrà pertanto essere ricercato nei campioni di top soil come *amianto* e non come fibre libere, secondo quanto indicato nella nota dell'I.S.S. prot.n. 024711 IA/12 del 25.07.2002, *allegata al presente verbale sotto la lettera C)* onde costituirne parte integrante e sostanziale. Si ricorda che la metodica idonea da utilizzare è quello della diffrazione a raggi X (XRD)

oppure I.R. Trasformata di Fourier (FTIR). Nel caso si adotti il metodo FTIR dovrà essere indicata la procedura analitica seguita.

4. si rileva il mancato approfondimento, a fronte della presenza di contaminazione rilevata nei campioni più superficiali, delle indagini analitiche nei relativi campioni profondi:

- per il parametro PCDD/PCDF in corrispondenza dei sondaggi C1, C2, C4 (rilevato *hot spot* nel campione prelevato a profondità 1,0-1,3 m dal p.c.);
- per gli IPA in corrispondenza del sondaggio C1;
- per gli *idrocarburi pesanti* in corrispondenza del sondaggio C2 e C4.

Si richiede pertanto di procedere all'esecuzione in contraddittorio con ARPA Brescia delle suddette determinazioni analitiche integrative;

5. si rileva l'inadeguatezza della metodica analitica utilizzata per la determinazione dei cianuri nei campioni di suolo, che dovranno essere ricercati nei campioni integrativi richiesti, tenendo conto che la metodica analitica per la ricerca dei cianuri si intende riferita ai *cianuri totali*, in attesa della definizione di una metodologia condivisa per la ricerca di cianuri liberi, rispetto ai quali verrà determinato, ai fini della messa in sicurezza d'emergenza e della bonifica, il valore limite stabilito nella normativa vigente;

6. si ribadisce la richiesta di effettuare un ulteriore campionamento in contraddittorio con ARPA Brescia delle acque di falda ricercando i seguenti parametri:

- *Be, Cd, Cr totale, Cr VI*, in quanto dai rapporti di prova trasmessi da ARPA Brescia con nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. n.12628/QdV/DI del 27 giugno 2006 si evince l'inadeguatezza dei limiti di rilevabilità adottati per i parametri Berillio e Cadmio, nonché la mancata determinazione del Cromo nelle due suddette forme.

Si rileva altresì una inadeguatezza dei limiti di rilevabilità adottati per parametri quali *mercurio, cianuri*, alcuni IPA, *cloruro di vinile, 1.2.3-tricloropropano* (per cui il limite di rilevabilità adottato è oltre 30 volte maggiore al limite imposto dalla normativa vigente in materia di bonifiche). È necessario pertanto che nell'ambito della suddetta indagine integrativa sulle acque di falda siano ricercati anche questi parametri utilizzando un limite di rilevabilità pari a 1/10 delle rispettive concentrazioni limite.

Il Dott. Mascazzini ricorda, quindi, che ARPA con la sopraccitata nota del 19 giugno 2006, acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. 12628/QdV/DI il 27 giugno 2006 e con successiva nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare al prot.n. 155554/QdV/DI del 02.08.2006 ha trasmesso altresì la validazione delle risultanze analitiche prodotte dalla società.

In merito poi al Progetto di bonifica delle acque di falda, il Dott. Mascazzini rileva come la società sottolinei, in primo luogo, che la direzione del flusso di falda è completamente condizionata dal cono di depressione generato dall'emungimento effettuato all'interno dell'area di proprietà Caffaro; tale intervento richiamerebbe a sé, a parere dell'Azienda, le acque di falda presenti al di sotto del sito in esame. Ricorda ancora che per la bonifica delle acque di falda l'Azienda non

propone pertanto alcun intervento, pur dichiarando la sua disponibilità a contribuire alla bonifica complessiva della falda del Sito di Interesse Nazionale di *Brescia-Caffaro* in misura proporzionale alle dimensioni dell'area di proprietà.

Il Dott. Mascazzini ricorda, poi, che per la bonifica dei suoli la società prevede la rimozione dei terreni fino alla profondità massima di 1,5 metri, ai fini del raggiungimento dei limiti di colonna A, tabella 1 - allegato 1 all'ex DM 471/99 per la destinazione d'uso verde e residenziale.

Il Dott. Mascazzini sottolinea quindi che gli Uffici della Direzione per la Qualità della Vita, a seguito di istruttoria tecnica del Progetto di Bonifica dei terreni presentato, hanno formulato le seguenti osservazioni e prescrizioni:

1. atteso che dalle risultanze analitiche sinora acquisite si evince che la contaminazione del suolo raggiunge una profondità di 2,5 m dal p.c., la profondità proposta per gli scavi nelle celle I e V non risulta consona al raggiungimento dei limiti previsti dalla normativa vigente in materia di bonifiche e pertanto dovrà essere adeguata nell'intera area di proprietà tenendo conto altresì degli esiti delle indagini integrative sui terreni sopra richieste;
2. devono essere caratterizzati i cumuli dei materiali scavati e da avviare allo smaltimento/recupero, ivi compresi quelli escavati ritenuti a priori dall'Azienda non contaminati, in conformità a quanto previsto della norma UNI 10802. Si sottolinea che comunque dovranno essere seguiti alcuni criteri di base:
 - ciascun lotto dovrà essere caratterizzato da un unico campione ottenuto dall'unione di un certo numero di incrementi. In particolare, per lotti di 1000 m³, si deve procedere al prelievo di almeno 20 incrementi costituiti da 10 prelievi profondi e 10 superficiali (es. per cumuli di altezza fino a 2 m, 10 incrementi fra 0-1 m di profondità e 10 incrementi fra 1-2 m di profondità). Questi incrementi verranno miscelati fra loro al fine di ottenere un campione composito che, per quartatura, darà il campione da analizzare. Il criterio individuato segue un principio di proporzionalità per cui lotti di dimensioni minori richiederanno un numero proporzionale di incrementi (ad es. lotti di 800 m³ almeno 16 incrementi (8 sup. e 8 prof.), lotti di 600 m³ 12 incrementi ecc.). In ogni caso il numero minimo di incrementi con i quali ottenere il campione finale non può essere inferiore a 6.
 - Il prelievo degli incrementi può avvenire attraverso un campionamento sistematico (si veda punto 4.2 norma UNI 10802).
3. In merito al collaudo del fondo e delle pareti, in seguito all'asporto del materiale contaminato/rifiuto si rende necessario verificare che gli strati di terreno in posto non siano stati interessati dall'inquinamento. Si dovrà quindi procedere ad un campionamento da effettuarsi, in linea generale, secondo le seguenti modalità:
 - per il *fondo scavo* si ritiene necessario realizzare un campione rappresentativo di un'area non superiore ai 100 m² (in tale caso il campione sarà ottenuto dalla miscelazione di 10 aliquote prelevate sulla base di una griglia regolare sull'area); è fatta salva la possibilità di prelevare campioni puntuali, laddove evidenze stratigrafiche lo consiglino, o di definire delle sottoaree;

- per le *pareti di scavo* si ritiene necessario eseguire un campione composito (parete/settori di parete) ottenuto dalla miscelazione di più aliquote prelevate su superfici non superiori ai 50 m² (in tale caso il campione sarà ottenuto dalla miscelazione di 5 aliquote prelevate sulla base di una griglia regolare sull'area) è fatta salva la possibilità di prelevare campioni puntuali, laddove evidenze stratigrafiche lo consiglino, o di definire delle sottoaree;
 - le attività di collaudo del fondo e pareti delle aree oggetto di scavo dei terreni contaminati, comprensive delle analisi chimiche, dovranno essere svolte in contraddittorio con gli enti di controllo;
 - gli analiti ricercati nei campioni prelevati dal fondo scavo e dalle pareti, dovranno includere tutti i parametri previsti dal piano di caratterizzazione approvato;
4. Per quanto riguarda le attività di ripristino morfologico delle aree soggette ad escavazione, si ricorda che è necessario utilizzare inerti di cava o conformarsi per il riutilizzo di materiale *in situ*, alle seguenti condizioni:
- a. le risultanze analitiche di detti materiali, riferite alla sola frazione granulometrica < 2 mm, devono risultare conformi ai limiti indicati dalla vigente normativa in materia di bonifica, colonna A o B, a seconda della destinazione d'uso delle aree in cui il materiale viene riutilizzato;
 - b. le risultanze analitiche dell'eluato ottenuto nel test di cessione, che utilizzi come eluente acqua deionizzata satura di CO₂ di durata 24 ore, realizzato sulla frazione > 2 mm, devono essere conformi ai limiti della Tabella acque sotterranee della vigente normativa in materia di bonifiche.

Si sottolinea, inoltre, che nelle eventuali aree di riutilizzo dei terreni dovrà essere effettuato un monitoraggio delle acque di falda post-intervento, a monte e a valle idrogeologica delle aree, al fine di evidenziare eventuali incrementi di contaminazione a lungo termine.

L'utilizzo di terreni provenienti da scavi in aree esterne all'area in esame deve essere, infine, sottoposto a specifica autorizzazione ai sensi della vigente normativa in materia di rifiuti.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria delibera di ribadire alla società Dotti Leandro & C. s.r.l. la richiesta di attivare, entro 15 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, interventi di messa in sicurezza di emergenza delle acque di falda contaminate da Triclorometano, Tricloroetilene e Tetracloroetilene.

Delibera di richiedere altresì all'Azienda di fornire, con l'eventuale supporto di ARPA Lombardia, uno studio piezometrico di maggior dettaglio che evidenzi l'effettiva direzione del flusso della falda locale.

La Conferenza di Servizi decisoria prende, inoltre, atto delle risultanze analitiche delle attività di indagine sinora condotte e della loro validazione da parte di ARPA Brescia a condizione che l'Azienda ottemperi, entro 30 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, alle prescrizioni sopra riportate nel merito tecnico, effettuando pertanto le necessarie integrazioni delle predette indagini.

Delibera altresì che la società proceda alla riqualificazione e trasmissione, entro 40 giorni dalla data di ricevimento del presente verbale, del Progetto di bonifica dei terreni dell'area in esame, sulla base sia delle integrazioni di indagine richieste che delle prescrizioni sopra riportate nel merito tecnico.

La Conferenza dei Servizi decisoria delibera, inoltre, di richiedere alla società la presentazione del Progetto di Bonifica delle acque di falda, quale condizione necessaria all'utilizzo dell'area medesima a fini edificatori.

Il Dott. Mascazzini passa, quindi, ad introdurre la discussione sul **Punto 9 all'Ordine del Giorno**:

Documentazione integrativa relativa al Progetto Definitivo di Bonifica del sito "Case del Sole", trasmessa dalla Finsibi S.p.A. ed acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. 14354/QdV/DI del 19 luglio 2006.

Il Dott. Mascazzini fa presente, innanzitutto, che la Finsibi S.p.A., titolare del sito denominato "Case del Sole", in accordo con gli Enti Locali competenti ha richiesto la disponibilità ad inserire l'esame della presente documentazione integrativa relativa al Progetto Definitivo di Bonifica dei terreni nell'Ordine del Giorno della Conferenza di Servizi decisoria odierna.

Il Dott. Mascazzini, preso atto della volontà comune espressa dai partecipanti alla Conferenza di esprimersi in merito alla predetta documentazione progettuale, ne sintetizza brevemente i contenuti.

Il Dott. Mascazzini osserva, in primo luogo, che la documentazione in oggetto reca sia una richiesta di svincolo di parte dell'area di proprietà sulla quale l'Azienda intende realizzare un complesso residenziale, avanzata alla luce delle risultanze analitiche ottenute per tale subarea, sia il Progetto Definitivo di bonifica dei terreni della restante area elaborato sulla base delle prescrizioni formulate dalla Conferenza dei Servizi decisoria del 14 giugno 2005 in tema di approvazione del Progetto preliminare dell'area di proprietà.

Ricorda, in particolare, che dalle indagini integrative condotte nel giugno 2006, a seguito della realizzazione dei lavori di demolizione degli edifici preesistenti, sono emersi i seguenti superamenti delle corrispettive CLA per uso residenziale:

- nei *Terreni*: **PCB** (0,1051 mg/kg) e **Zinco** (172 mg/kg) nel sondaggio SE 7/06, ubicato esternamente all'area oggetto della predetta richiesta di svincolo;
- nelle *Acque di falda*: **Triclorometano** (*hot spot* pari a 2,94 mg/kg nel piezometro di valle PZ2) e **Tetracloroetilene** sempre nel piezometro PZ2.

Fa presente altresì come tali indagini integrative abbiano consentito di raggiungere, nella porzione di area di cui si richiede lo svincolo, all'incirca una densità di indagine equivalente ad una maglia 35x35m.

Il Dott. Mascazzini fa presente, in secondo luogo, che il Progetto di Bonifica, che riguarda pertanto unicamente la zona del sito non oggetto della futura riedificazione, si basa sulla tecnologia della biofitobonifica condotta tramite la coltivazione di girasoli.

Il Dott. Mascazzini osserva, quindi, che gli Uffici della Direzione per la Qualità della Vita di concerto con APAT, a seguito di esame istruttorio dei risultati della caratterizzazione integrativa in oggetto, hanno formulato le seguenti prescrizioni:

1. i limiti di rilevabilità adottati per il *Cloruro di vinile* nei suoli e per i parametri *Cromo VI*, *Benzo(a)pirene*, *Benzo(g,h,i)perilene*, *Dibenzo(a,h)antracene*, *Pentaclorofenolo* e *1,2,3-Tricloropropano* nelle acque di falda risulta identico al limite imposto dalla normativa vigente in materia di bonifiche. Si richiede pertanto all'Azienda di ripetere le analisi per i suddetti analiti adottando un limite di rilevabilità pari a 1/10 del limite imposto dalla normativa vigente in materia di bonifiche;
2. dall'esame dei risultati della caratterizzazione condotta nel 2003 si era evinta la presenza di una contaminazione da *Piombo*, *Zinco*, *PCB* e *PCDD/PCDF* che interessa anche l'area di cui si richiede lo svincolo, in quanto rilevata in corrispondenza dei sondaggi SG2 (fino a 2,80 m dal p.c. per il parametro PCB), SG3 (fino a 20 cm dal p.c.), SG5 (fino a 1,80 m dal p.c. per il parametro PCB) ed SG1 (fino a 30 cm dal p.c. con un nuovo superamento per il parametro C>12 derivante dal raffronto con il limite residenziale) in essa ricompresi. Rilevando che nella ricostruzione aggiornata della contaminazione complessiva del sito non viene fatta menzione della predetta contaminazione, se ne richiede una revisione o di fornire informazioni esaustive in merito ad eventuali interventi di messa in sicurezza di emergenza mediante rimozione della contaminazione medesima.

Nella documentazione in oggetto viene altresì riferito che il *"lato ovest del sito è stato interessato da significativi interventi di posa fognatura e opere di urbanizzazione da parte del Comune di Brescia, con conseguenti notevoli rimaneggiamenti (non solo nel sedime di intervento ma anche nelle aree adiacenti) e perdita di significato di alcuni punti di indagine realizzati nel corso della caratterizzazione del 2004"*; di tali interventi si richiede di fornire, con l'eventuale supporto del Comune medesimo, una relazione descrittiva di dettaglio che includa l'ubicazione di tali punti, l'estensione e la profondità degli scavi effettuati, il destino del terreno scavato, gli esiti della verifica dello stato di contaminazione del fondo e delle pareti degli scavi, corredato della eventuale validazione dell'Ente di Controllo;

3. in ragione della estensione della destinazione d'uso residenziale a tutta l'area di intervento, si evidenzia una contaminazione da *Piombo*, *Zinco*, *PCB* e *PCDD/PCDF* anche in corrispondenza del sondaggio SE7 (realizzato nella campagna del 2003) fino ad una profondità di 70 cm dal p.c. per il parametro PCB (0,1 mg/kg). Atteso che tale punto di indagine è ubicato nell'area oggetto di interventi di biofitobonifica, è necessario attestare l'efficacia dell'intervento anche per la tipologia e la profondità di contaminazione ivi rilevata e/o proporre interventi alternativi che consentano il raggiungimento dei limiti previsti per la destinazione d'uso residenziale;
4. è necessario fornire una cartografia indicante la chiara delimitazione delle aree oggetto di interventi di demolizione e dei sondaggi realizzati su tali aree;
5. dalla cartografia allegata si evince che gli scavi SE7/06 e SE2/06 sono stati realizzati in aree non interessate da attività di demolizione. Pertanto le indagini su PCDD/PCDF dovranno

essere ripetute ricercandole nel top-soil (0-10 cm) con tecniche ad alta risoluzione, conformemente a quanto già richiesto in sede di approvazione del Piano di caratterizzazione dell'area;

6. è necessario chiarire se le attività di demolizione hanno comportato l'escavazione di terreno superficiale e/o la rimozione di fondazioni o strutture interrato; è necessario chiarire altresì se gli scavi dell'indagine integrativa si riferiscono al p.c. originario o se sono stati effettuati a partire dalle quote di fondo scavo dei predetti eventuali interventi di escavazione. Inoltre è necessario chiarire se i campioni prelevati si riferiscono ad una parete o al fondo dello scavo;
7. atteso che dall'indagine integrativa condotta nel 2006 emerge, in corrispondenza del fondo dello scavo SE7/06 una contaminazione da PCB e Zinco, è necessario prelevare un campione anche nello strato sottostante onde verificare l'estensione verticale di detta contaminazione.
8. per quanto riguarda il punto SE5, nella tavola di progetto 7a non risulta riportata la tabella dei superamenti relativi ai parametri *piombo* e *zinco* (primi 20 cm), mentre nella tavola 7b non è riportato il superamento relativo al parametro PCB (0,01 mg/kg alla profondità di 1 m dal p.c.);
9. l'affermazione secondo cui i dati analitici sulla falda mostrano contaminazione da **triclorometano** e **tetracloroetilene** solo in corrispondenza del piezometro di monte idrogeologico (Pz1) è vera limitatamente ai dati relativi alla campagna di monitoraggio del dicembre 2003; al contrario, i dati dell'ultimo monitoraggio (giugno 2006) evidenziano superamenti solo nei piezometri di valle Pz2 (*hot spot* di triclorometano) e Pz3.

Il Dott. Mascazzini sottolinea quindi che ARPA Brescia, con nota del 13 settembre 2006 acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio al prot. 18293/QdV/DI il 19 settembre 2006, ha trasmesso la validazione della caratterizzazione integrativa in oggetto relativa sia ai suoli che alle acque di falda.

Il Dott. Mascazzini fa presente, poi, che con nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare al prot.n. 18945/QdV/DI del 27 settembre 2006, l'Azienda ha fornito precisazioni in merito alla contaminazione rilevata in corrispondenza del sondaggio SG5 (PCB pari a 0,01 mg/kg) nel corso della prima campagna di caratterizzazione, informando della rimozione della contaminazione medesima "...mediante la realizzazione di uno scavo di circa 3x3 m e 2 m di profondità". Ricorda, inoltre, che l'Azienda nella medesima nota riferisce di aver "...provveduto a posizionare il terreno proveniente da tale attività di enucleazione presso il sito stesso in area dedicata dotata di telo impermeabile di protezione di fondo e di copertura".

Il Dott. Mascazzini, nel merito tecnico della suddetta nota, riferisce gli esiti delle valutazioni effettuate dagli Uffici della Direzione Qualità della Vita di concerto con APAT di seguito riportati:

1. ai fini della certificazione della avvenuta rimozione della contaminazione rilevata in corrispondenza del sondaggio SG5 è necessario trasmettere gli esiti delle attività di collaudo del fondo scavo e delle pareti, nonché la relativa validazione di tali risultanze da parte dell'Ente di Controllo;

2. si ricorda che il materiale di risulta di tale escavazione, nonché le aree di stoccaggio, devono essere gestite in conformità alla normativa vigente in materia di rifiuti; a tal proposito si fa presente che la realizzazione e gestione di eventuali aree da asservire allo stoccaggio, nell'ambito della esecuzione degli interventi di bonifica, dovrà essere integrato il presente Progetto con idonea documentazione tecnica che descriva puntualmente le caratteristiche delle aree di stoccaggio medesime.

Premesso quanto sopra evidenziato il Dott. Mascazzini fa presente come gli Uffici della Direzione per la Qualità della Vita di concerto con APAT abbiano ritenuto che lo svincolo dell'area debba essere subordinato all'acquisizione di elementi che consentano di escludere il permanere di una contaminazione residua e pertanto al rispetto delle seguenti condizioni:

1. deve essere trasmessa una chiara indicazione sia cartografica che in termini di estensione areale dell'area di proprietà di cui si richiede lo svincolo (precisando la delimitazione puntuale dell'area effettivamente interessata dagli interventi effettuati dal Comune di Brescia), anche al fine di verificare l'esaustività della maglia di indagine adottata;
2. al fine di procedere allo svincolo anche dell'area interessata dai predetti interventi l'Azienda, con il supporto del Comune medesimo, deve fornire una chiara indicazione delle modalità di realizzazione degli interventi, specie per quanto concerne le profondità e volumetrie di terreno interessate, dell'assetto finale dell'area con la descrizione delle eventuali strutture ivi realizzate, nonché gli esiti delle indagini di fondo scavo effettuate. Si ricorda al Comune di Brescia che, in conformità a quanto deliberato nel *Punto 10 all'Ordine del Giorno del presente verbale*, i futuri interventi contingibili ed urgenti da attuare all'interno del perimetro del Sito di Interesse Nazionale di Brescia – Caffaro andranno gestiti sulla base dei criteri in esso indicati;
3. atteso il quadro della contaminazione sopra riportato relativo ai terreni dell'area oggetto della richiesta di svincolo, così come evidenziato dalla prima campagna di caratterizzazione condotta nel 2003, si richiede di fornire informazioni esaustive in merito all'attuale assenza di contaminazione in corrispondenza dei sondaggi SG1, SG2, SG3 e SG5 o degli interventi che ne hanno determinato la rimozione;
4. la trasmissione di una nota tecnica attestante il recepimento delle prescrizioni sopra formulate in merito alle risultanze analitiche della caratterizzazione integrativa.

Il Dott. Mascazzini fa presente altresì che gli Uffici della Direzione per la Qualità della Vita di concerto con APAT, a seguito di istruttoria tecnica della documentazione integrativa al Progetto di Bonifica in esame, hanno formulato nel merito tecnico le seguenti osservazioni e prescrizioni:

1. la biomassa raccolta deve essere considerata un rifiuto proveniente da operazioni di bonifica e classificata secondo i codici CER riportati nel capitolo 19.13 (rifiuti prodotti dalle operazioni di bonifica di terreni e di risanamento delle acque di falda). Si specifica, inoltre, che la classificazione ai fini dello smaltimento in discarica dovrà essere fatta ai sensi della normativa vigente in materia di rifiuti.
2. si ricorda che i terreni provenienti dalle operazioni di scavo in un Sito di bonifica di Interesse Nazionale devono essere considerati rifiuti e pertanto devono essere gestiti in

conformità alla vigente normativa in materia. In particolare si evidenzia che ai fini dello smaltimento il terreno di risulta deve essere caratterizzato ai sensi della vigente normativa in materia di rifiuti;

3. in merito alle modalità proposte per il collaudo delle pareti degli scavi per verificare il raggiungimento degli obiettivi di bonifica, si fa presente la necessità di prelevare almeno un campione medio per ciascuna delle quattro pareti dello scavo, oltre ad un numero significativo di campioni di fondo scavo, da determinarsi in accordo con l'Ente di Controllo sulla base delle dimensioni della cella di scavo medesima. Si fa presente altresì che i parametri da ricercarsi sui campioni prelevati ai fini del collaudo dei terreni dovranno essere tutti quelli previsti per questa matrice ambientale dal Piano approvato;
4. è necessario che gli Enti di controllo effettuino la validazione delle risultanze analitiche ottenute nella fase di collaudo della bonifica mediante effettuazione di controanalisi di verifica su un numero significativo di campioni pari ad una quota minima del 10% del totale dei campioni prelevati. A tal proposito si ricorda che le predette verifiche analitiche devono includere tutti i parametri previsti dal Piano di caratterizzazione approvato per le acque di falda;
5. si ritiene necessario che il set analitico proposto (Pb, Zn, PCB) per le campagne di monitoraggio delle acque sotterranee, da eseguirsi prima, dopo e durante l'intervento di biofitobonifica, sia esteso a tutti i parametri previsti dal Piano di caratterizzazione approvato;
6. si evidenzia che l'utilizzo, ai fini del ripristino dello strato superficiale, di materiali provenienti da aree esterne all'area in esame, ad eccezione di quelli inerti di cava, è subordinato al rilascio di una specifica autorizzazione dell'Autorità competente ai sensi della vigente normativa in materia di rifiuti. Per quanto riguarda, inoltre, un eventuale riutilizzo di materiale *in situ*, si sottolinea che devono essere rispettate le seguenti condizioni:
 - a. le risultanze analitiche di detti materiali, riferite alla sola frazione granulometrica < 2 mm, devono risultare conformi ai limiti indicati dalla vigente normativa in materia di bonifica, colonna A o B, a seconda della destinazione d'uso delle aree in cui il materiale viene riutilizzato;
 - b. le risultanze analitiche dell'eluato ottenuto nel test di cessione, che utilizzi come eluente acqua deionizzata satura di CO₂ di durata 24 ore, realizzato sulla frazione > 2 mm, devono essere conformi ai limiti della Tabella acque sotterranee della vigente normativa in materia di bonifiche; si sottolinea, inoltre, che nelle eventuali aree di riutilizzo dei terreni dovrà essere effettuato un monitoraggio delle acque di falda post-intervento, a monte e a valle idrogeologica delle aree, al fine di evidenziare eventuali incrementi di contaminazione a lungo termine;
7. atteso che, come già precedentemente evidenziato, l'indagine integrativa ha mostrato la presenza di contaminazione da PCB e Zinco in corrispondenza dello scavo SE7/06 ad una

quota di circa 1 m dal p.c. e che sono stati altresì prescritti approfondimenti di indagine sullo strato immediatamente sottostante, si ritiene che la tecnologia di fitobonifica proposta non possa garantire la sua efficacia. Pertanto l'Azienda, in mancanza di sufficienti elementi in tal senso, dovrà proporre per tale punto un intervento alternativo che consenta il raggiungimento dei limiti previsti per la destinazione d'uso residenziale;

8. Non si ritiene condivisibile l'applicazione dei trattamenti di bio-fitobonifica in oggetto anche a porzioni di suolo contaminate che si configurano come *hot spot*, in quanto tale tecnologia non risulta sufficientemente efficace quando i livelli di concentrazione sono molto elevati;
9. si ritiene condivisibile stabilire a priori la profondità di rimozione dell'eventuale terreno che risultasse non conforme a seguito degli interventi di biofitobonifica solo ai fini di una stima dei costi e della conseguente garanzia fidejussoria da prestare. Nell'eventualità del mancato raggiungimento degli obiettivi di bonifica anche a seguito dello scotico di 35 cm di terreno come preventivato, l'Azienda dovrà comunque garantire l'esecuzione di interventi finalizzati al raggiungimento degli obiettivi medesimi;
10. qualora si intendesse utilizzare per l'irrigazione le acque di falda sottostanti il sito in esame, attesa la contaminazione rilevata nelle medesime, si dovrà procedere ad un preliminare trattamento che consenta di raggiungere i limiti previsti dalla normativa vigente in materia di bonifiche per le acque sotterranee;
11. le aree di fitobonifica devono essere presidiate in modo tale da impedire il consumo umano delle specie vegetali eventualmente commestibili, nonché il passaggio nella catena alimentare attraverso il consumo da parte degli animali. A tal fine è necessario che sia prevista l'installazione di una rete protettiva o opera analoga atta ad impedire l'intrusione di volatili nell'area interessata dalla piantumazione nonché la realizzazione di una rete di recinzione che delimiti in modo chiaro il cantiere di bonifica ed impedisca l'accesso ai non addetti ai lavori;
12. attesa la presenza di contaminazione delle acque di falda attestata anche dagli esiti dell'ultima campagna di monitoraggio, che ha evidenziato superamenti nei piezometri di valle per i parametri **triclorometano** (*hot spot* in corrispondenza del piezometro PZ2) e **tetracloroetilene**, è necessaria la trasmissione del Progetto di Bonifica delle acque di falda dell'area interessata dai futuri interventi di bonifica dei terreni.

Dopo ampia ed approfondita discussione la Conferenza dei Servizi decisoria prende atto delle risultanze analitiche della caratterizzazione integrativa condotta a seguito della demolizione degli edifici presenti nel settore nord-ovest del sito, nonché della validazione di tali risultati da parte di ARPA Brescia, a condizione che vengano rispettate le prescrizioni formulate nel merito tecnico, riportate alle pagine da 45 a 47. Delibera, inoltre, che la restituzione agli usi legittimi della predetta area oggetto della richiesta di svincolo avanzata dall'Azienda, debba essere subordinata al recepimento delle prescrizioni sopra riportate di cui alla pagina 47.

La Conferenza di Servizi decisoria delibera altresì di ritenere approvabile il Progetto definitivo di Bonifica dei terreni del sito "Case del Sole" così come integrato nella documentazione in esame a condizione che siano rispettate le prescrizioni sopra riportate di cui alle pagine da 48 a 50.

Il Dott. Mascazzini introduce, infine, la discussione **sul Punto 10 all'Ordine del Giorno: Gestione degli interventi urgenti ed attuabili anche in pendenza delle indagini di caratterizzazione, all'interno della perimetrazione del sito di bonifica di interesse nazionale di "Brescia - Caffaro".**

Il Dott. Mascazzini sintetizza le conclusioni tratte in proposito dalla Conferenza di Servizi istruttoria del 27 giugno 2006, che ha fatto propri i contenuti delle note prot. n. 12673/RIBO/DI/B del 22 dicembre 2003 e prot. n. 1303/QdV/DI/B del 6 febbraio 2004 relative alla medesima problematica, trasmesse dalla Direzione per la Qualità della Vita del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio rispettivamente al Comune di Carrara e ai Comuni di Torviscosa e S. Giorgio di Nogaro ed *allegate al presente verbale rispettivamente sotto le lettere E) e F)*, onde costituirne parte integrante e sostanziale.

Nelle suddette note si osserva in linea generale che, per quanto riguarda gli interventi di ristrutturazione effettuati in aree in esercizio, fermo restando l'obbligo per i soggetti titolari di aree inserite nel perimetro di procedere alla messa in sicurezza d'emergenza nei tempi previsti dal D.M. 471/99 ed alla caratterizzazione delle matrici ambientali (suolo, sottosuolo, acque superficiali e sotterranee), possono essere effettuati mentre sono in corso le predette attività gli interventi che non interferiscono con il suolo, il sottosuolo, le acque superficiali e sotterranee e che non rischiano di compromettere i successivi interventi di bonifica.

Sono di conseguenza esclusi da tale fattispecie di interventi quelli che comportano scavi, tra cui l'installazione di serbatoi e vasche interrato, la realizzazione di ampliamenti di capannoni e/o fabbricati residenziali esistenti.

La responsabilità di verificare se gli interventi edilizi proposti dai soggetti titolari di aree in esercizio interne al perimetro del sito di bonifica di interesse nazionale rientrano o meno nella predetta fattispecie, è posta in capo ai Comuni nella loro qualità di destinatari delle comunicazioni di inizio attività.

In riferimento poi all'effettuazione di scavi anche di limitata entità finalizzati all'installazione di qualsiasi struttura impiantistica in un'area produttiva interna al perimetro, nella predetta nota si evidenzia che, all'interno dell'area perimetrata, gli interventi di natura edilizia che modificano lo stato dei suoli possono essere effettuati solo dopo che sia stata accertata la conformità di detti suoli ai limiti di concentrazione massima ammissibile di cui alla tabella 1 dell'allegato 1 all'ex D.M. 471/99, in funzione della specifica destinazione d'uso dell'area. Pertanto gli scavi in questione possono essere effettuati solo a valle della caratterizzazione. Tale caratterizzazione deve essere effettuata:

- nelle aree oggetto di autodenuncia ai sensi dell'articolo 9 del D.M.471/99, ovvero di attività potenzialmente inquinanti ai sensi dell'ex D.M. 16 maggio 1989, con una densità di punti di

indagine pari a un sondaggio ogni 2500 m² e comunque funzione della dimensione delle aree in esame;

- nelle aree non oggetto di attività potenzialmente inquinanti ma confinanti con aree oggetto di tali attività con una densità di punti di indagine pari a un sondaggio ogni 10.000 m²;
- nelle aree non oggetto di attività potenzialmente inquinanti e non confinanti con aree oggetto di attività potenzialmente inquinanti ai sensi dell'ex D.M. 16 maggio 1989, con una densità di punti di indagine pari a un sondaggio ogni 40.000 m².

A tal fine dovranno essere presentati dai soggetti titolari delle aree appositi Piani di caratterizzazione da sottoporre all'iter istruttorio ed approvativo in atto per i siti di bonifica di interesse nazionale.

Nelle predette note si chiarisce, inoltre, che in caso di opere pubbliche che rivestono carattere di indifferibilità ed urgenza e che comportano una limitata movimentazione di terreno (ad esempio posa di reti fognarie e/o idriche, allacciamento alla rete elettrica, alla rete telefonica, alla rete fognaria, recinzioni) l'intervento potrà essere attuato alle seguenti condizioni:

- è necessario che siano adottate tutte le cautele idonee per un intervento in un'area potenzialmente contaminata, con particolare riferimento all'assunzione delle misure di protezione dei lavoratori impegnati nell'esecuzione degli scavi e delle misure atte ad impedire il rischio di dispersione di terreni potenzialmente contaminati;
- i terreni scavati non utilizzati in loco per coprire i condotti fognari e/ idrici debbono essere considerati rifiuti e la loro gestione deve avvenire in conformità alla normativa vigente in materia;
- è necessario procedere al controllo delle pareti e del fondo dello scavo mediante la raccolta e l'analisi di campioni la cui ubicazione deve essere concordata con gli Enti di controllo.

Il Dott. Mascazzini ricorda, inoltre, che la Conferenza di Servizi istruttoria del 26.07.2005 ha ritenuto di estendere le suddette modalità, valide per le opere pubbliche che rivestono carattere di indifferibilità ed urgenza e che comportano una limitata movimentazione di terreno, anche alle opere private che riguardano allacci a servizi pubblici quali reti fognarie e/o idriche, rete elettrica, rete telefonica, che comportino anch'esse una limitata movimentazione di terreno. Nella suddetta fattispecie possono rientrare anche le recinzioni con fondazioni superficiali.

Il Dott. Mascazzini evidenzia altresì che la caratterizzazione può essere eseguita per "ambiti omogenei", nel caso in cui tutti i soggetti interessati la richiedano contestualmente. Per la caratterizzazione dei predetti ambiti omogenei, ai quali si applicano le maglie di caratterizzazione già evidenziate nelle citate note, possono essere conteggiati i campioni prelevati ed analizzati in indagini pregresse purché validati dall'ARPA territorialmente competente.

Per quanto riguarda poi la caratterizzazione di aree che presentano valori di concentrazione degli inquinanti ricercati inferiori ai limiti indicati previsti dalla vigente normativa in materia di bonifiche, in funzione della destinazione d'uso dell'area, può essere affidata a Regione, Provincia, ARPA territorialmente competente e al Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare l'istruttoria tecnica, le cui risultanze possono essere poi sottoposte direttamente all'esame

della Conferenza di Servizi decisoria al fine della restituzione delle aree medesime agli usi legittimi.

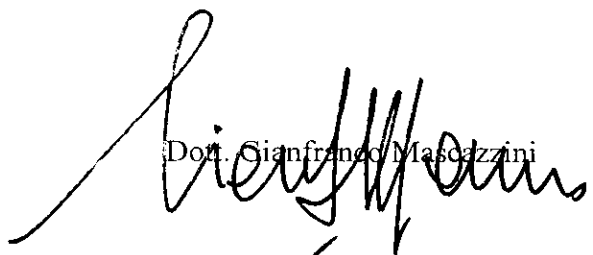
Il Dott. Mascazzini evidenzia, inoltre, che per quanto riguarda la caratterizzazione della falda, è possibile affidare all'ARPA territorialmente competente l'integrazione degli studi già eseguiti dai soggetti pubblici nonché da altri soggetti che hanno già proceduto ad effettuare accertamenti analitici, purché tale operazione avvenga in un quadro di assetto idrogeologico complessivo.

Il Dott. Mascazzini sottolinea, infine, come con nota acquisita dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare in data odierna al prot.n. 19105/QdV/DI, la Regione Lombardia, di concerto con il Comune di Brescia, la Provincia di Brescia, l'Asl di Brescia e l'ARPA di Brescia abbiano fatto presente come il Sito di Interesse Nazionale di "Brescia – Caffaro" abbia caratteristiche del tutto particolari rispetto ai casi di inquinamento ordinari, in quanto l'inquinamento interessa una estesa parte del territorio di competenza comunale, che ricomprende aree residenziali, agricole e pubbliche, auspicando pertanto che problematiche come quella in oggetto vengano affrontate in incontri collegiali, eventualmente convocati dal Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare.

Dopo ampia ed articolata discussione la Conferenza di Servizi decisoria delibera che tutti i predetti criteri relativi alla gestione e alle modalità operative di esecuzione di interventi urgenti ed attuabili anche in pendenza delle indagini di caratterizzazione, definiti dalla Direzione per la Qualità della Vita del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare e già fatti propri dalle Conferenze di Servizi decisorie di molteplici Siti di bonifica di Interesse Nazionale, debbano essere applicati anche nell'ambito del procedimento relativo al Sito di Interesse Nazionale di *Brescia - Caffaro*.

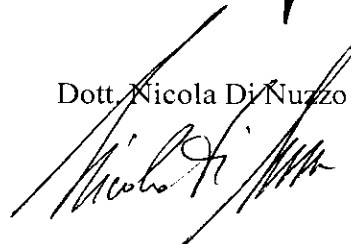
Null'altro essendovi da aggiungere la Conferenza si chiude alle ore 19.00.

MINISTERO DELL'AMBIENTE
E DELLA TUTELA DEL TERRITORIO



Dott. Gianfranco Mascazzini

REGIONE LOMBARDIA



Dott. Nicola Di Nuzzo

ELENCO ALLEGATI

ALLEGATO A)	Messaggio di conferma della convocazione inviata a mezzo fax al <i>Ministero delle Attività Produttive</i>
ALLEGATO B)	Messaggio di conferma della convocazione inviata a mezzo fax al <i>Ministero della Salute</i>
ALLEGATO C)	Parere ISS relativo alla determinazione analitica dell' <i>Amianto</i> .
ALLEGATO D)	Parere ISS relativo al parametro analitico <i>Piombo Tetraetile</i> .
ALLEGATO E)	Nota prot. n. 12673/RIBO/DI/B del 22 dicembre 2003.
ALLEGATO F)	Nota prot. n. 1303/QdV/DI/B del 6 febbraio 2004.

ORA : 20/09/2006 08:39
 NOME : BONIFICHE
 FAX : 0657225288
 TEL : 0657225288
 SER.# : BR04C949799

DATA,ORA
 FAX N./NOME
 DURATA
 PAGINE
 RISULT
 MODO

20/09 08:37
 00647887808
 00:01:09
 06
 OK
 STANDARD
 ECM



*Ministero dell'Ambiente e della
 Tutela del Territorio e del Mare*

DIREZIONE GENERALE PER LA QUALITA' DELLA VITA

Via Cristoforo Colombo, 44 - 00144 Roma Fax 06 57225193 Tel. 06 57225227/53

Oggetto: Pioltello - Rodano, Cervo el Lembro, Broni,
 Milano Bovisio, Mombello, Presele

Destinatario: All'Ufficio di Gabinetto del
 Ministero dello Sviluppo Economico

Indirizzo: Via Molise, 19

Città: Roma

Provincia: RM

C.A.P.: 00187

Fax: 0647887808/7796

ORA : 20/09/2006 08:35
NOME : BONIFICHE
FAX : 0657225288
TEL : 0657225288
SER. # : BR040949799

DATA,ORA
FAX N./NOME
DURATA
PAGINE
RISULT
MODO

20/09 08:34
00659945528
00:00:55
06
OK
STANDARD
ECH



*Ministero dell'Ambiente e della
Tutela del Territorio e del Mare*

DIREZIONE GENERALE PER LA QUALITA' DELLA VITA

Via Cristoforo Colombo, 44 - 00144 Roma Fax 06 57225193 Tel. 06 57225227/53

Oggetto: Pioltello - Rodano, Cerro el Lumbro, Biore
Milano Bovisio, Mantova, Brescia

Destinatario: All'Ufficio di Gabinetto del
Ministero della Salute

Indirizzo: Piazzale dell'Industria, 20

Città: Roma

Provincia: RM

C.A.P.: 00144

Fax: 06 59945528-5373

ALLEGATO C)

25 LUGLIO 2002

Mod. 2101

MODULARIO
Sanità - 278



MINISTERO DELLA SANITÀ

Istituto Superiore di Sanità

00161 Roma

VIALE REGINA ELENA, 299
TELEGRAMMI: ISTISAN-ROMA
TELEX: 06610071
TELEFAX: 0649387118

N. 024711 1A/12
Risposta al Foglio del 14/05/02
N. 4541/RIBO/DI/B
Allegati

OGGETTO:

Al Direttore del Servizio RIBO
Avv. M. Pernice
Ministero dell'Ambiente
Via C. Colombo, 44
00147 R O M A

Al Direttore del Servizio TAI
Dott. G. Mascazzini
Ministero dell'Ambiente
Via C. Colombo, 44
00147 R O M A

MINISTERO DELL'AMBIENTE
SERVIZIO RIBO
- 6 A60. 2002
Prot. n. 7753 RIBO/B

B +
W (vz)

OGGETTO: Decreto 25 ottobre 1999, n. 471, relativo alla messa in sicurezza, bonifica e ripristino ambientale di siti inquinati.

In relazione al D.M. di cui in oggetto questo Istituto ha più volte affermato, sia nel corso delle attività istruttorie dei progetti che nelle conferenze dei Servizi, e sia nella stesura di propri pareri tecnici, che esso contiene alcune imprecisioni e/o errori, in particolare per quanto attiene la definizione delle concentrazioni limite, e ciò potrebbe comportare un rischio di non corretta applicazione del D.M. con conseguente aumento del rischio igienico sanitario connesso alla contaminazione dei suoli. Inoltre sempre negli Allegati al DM 471/99 sono contenute una serie di imprecisioni che potrebbero comportare sempre una inesatta applicazione del DM stesso. Di seguito si riportano alcune prime considerazioni, riservandosi in un secondo momento di proporre ulteriori parametri da inserire nelle Tabelle 1 e 2 dell'All. 1, con relative concentrazioni limite, per sostanze oggi non ricomprese nelle stesse, ma che sono spesso riscontrabili nei siti contaminati e che sono dotate di elevata tossicità.

Precisamente si osseva:

■ ALLEGATO 1

a) Tabella 1 "Valori di concentrazione limite accettabili nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso". Tale Tabella contiene alcuni errori e precisamente:

1. Sotto la voce "Alifatici clorurati cancerogeni" sono contenute alcune sostanze non classificate "cancerogene" bensì "Nocive" oppure "Molto tossiche" in base al D.M. del

Si prega trattare per ogni lettera con solo riferimento e indicare nella risposta il N. di Protocollo a cui si risponde

28 aprile 1997 e successivi aggiornamenti, compreso il ventottesimo adeguamento della legislazione comunitaria in materia di classificazione, etichettatura ed imballaggio delle sostanze e preparati pericolosi. Tali sostanze sono: 1,2-Dicloropropano (Nocivo per inalazione e ingestione); 1,1,2-Tricloroetano (Nocivo per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione); 1,2,3-Tricloropropano (Nocivo per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione); 1,1,2,2-tetracloroetano (Molto Tossico per inalazione e contatto con la pelle). Pertanto esse andrebbero più correttamente riportate sotto la voce "Alifatici clorurati non cancerogeni, senza, comunque, modificare le concentrazioni limite riportate attualmente nella Tabella 1, che appaiono coerenti con le concentrazioni limite definite per altre sostanze con simile comportamento tossicologico e ambientale; ad eccezione del 1,2,3-Tricloropropano per il quale si potrebbe prevedere una concentrazione limite nei suoli ad uso verde pubblico e privato e residenziale pari a 1 mg/kg, mentre per i suoli ad uso industriale e commerciale pari a 10 mg/kg, ciò in relazione alla sua attuale classificazione (non cancerogeno).

2. Sotto la voce "Aromatici policiclici" vi è riportata una sostanza inesistente, e precisamente il Dibenzo(a)pirene. I Dibenzo(a)pireni sono quattro: Dibenzo(a,e)pirene; Dibenzo(a,i)pirene; Dibenzo(a,j)pirene e Dibenzo(a,h)pirene. Pertanto dovrebbe essere cancellata la voce 31 e sostituita con le quattro sostanze soprariportate, per ciascuna delle quali si propone una concentrazione limite di 0.1 mg/kg per i suoli ad uso verde pubblico, privato e residenziale, e di 10 mg/kg per i suoli ad uso industriale e commerciale.
3. Sotto la voce "Idrocarburi" sono ricomprese due famiglie di sostanze, in funzione del numero di atomi di Carbonio. Nella definizione della prima famiglia (voce 91) andrebbe aggiunto anche il simbolo di "uguale", e precisamente la definizione dovrebbe essere: "Idrocarburi leggeri C inferiore o uguale 12". In assenza di tale modifica viene escluso il composto con un numero di atomi di Carbonio pari a 12.
4. Sotto la voce "Amianto" viene riportata la dicitura "Fibre libere", si ritiene che essa non sia corretta in quanto la contaminazione del suolo da amianto può avvenire anche quando l'amianto è presente in forma legata (cemento-amianto, amianto inglobato in matrici polimeriche plastiche, ecc.), a seguito di processi disaggregativi. Pertanto si propone che la voce 93 faccia riferimento semplicemente all'"AMIANTO", senza riportare tra parentesi la frase "Fibre libere"; la concentrazione limite riportata attualmente in Tabella 1 appare idonea anche se riferita all'amianto nelle varie forme in cui si può presentare (legato o non).
5. Ancora alle premesse della Tabella 1 viene riportato che "In attesa della pubblicazione dei "Metodi Ufficiali di analisi chimica del suolo" omissis....., i risultati delle analisi effettuate sulla frazione granulometrica passante al vaglio 2 mm sono riferiti alla totalità dei materiali secchi". Tale frase viene spesso interpretata nel senso che il valore di inquinante riscontrato nella frazione fine (passante al vaglio di 2 mm) viene diviso per il peso secco della totalità di suolo, cioè sia della frazione passante al vaglio di 2 mm e sia della frazione sopravaglio, ivi compreso lo scheletro. Ciò di fatto comporta una "diluizione" del valore realmente riscontrato nella frazione passante al vaglio di 2 mm. In un precedente parere questo Istituto (n. protocollo 000046 I.A./12 del 25 gennaio 2001) aveva già evidenziato tale aspetto affermando che la frase riportata nella premessa della Tabella 1 andava interpretata nel senso di considerare, ai fini dell'accertamento della contaminazione di un suolo, unicamente la frazione granulometrica passante al vaglio di 2 mm e di riferire i risultati delle analisi al peso

conservativa, in quanto prescinde dalla percentuale della frazione passante al vaglio di 2mm presente nel suolo in esame, la quale potrebbe anche essere in valore estremamente esiguo. D'altra parte una concentrazione di contaminante elevata proprio nella frazione cosiddetta "fine" (passante al vaglio 2mm) costituisce un fattore di rischio in sé, a causa del possibile diverso destino ambientale del contaminante presente in tale frazione (maggiore potenziale mobilità, disperdibilità eolica, ecc.).

A tal proposito nel confermare quanto riportato nel parere dell'ISS del 25 gennaio 2001, si evidenzia la necessità di fare maggiore chiarezza sulla problematica, relativa alla frazione granulometrica su cui condurre gli accertamenti analitici, pervenendo ad una modifica di quanto oggi riportato nel DM 471/99. Inoltre è d'uopo osservare che i "Metodi Ufficiali di analisi chimica del suolo" sono stati emanati con il D.M. 13 settembre 1999 pubblicato sul Supplemento ordinario G.U. n. 248 del 21/10/1999 e riportano il Metodo n. XI.2 che riguarda "Determinazione del contenuto di Cadmio, Cobalto, Cromo, Rame, Manganese, Nichel, Piombo e Zinco estraibile in acqua regia in suoli contaminati", tale metodo prevede, peraltro solo per gli otto metalli elencati e non per tutti i metalli e non metalli riportati nella Tabella 1 del D.M. 471/99, che l'analisi venga effettuata su tre frazioni granulometriche: <2 mm, compresa tra 2 mm e 2 cm e >2cm, e l'espressione del risultato come unica media ponderata dei tre risultati analitici ottenuti. Tale metodica, a parere di questo Istituto, a fronte di un onere eccessivo di tipo analitico, non aggiunge importanti informazioni dal punto di vista del fenomeno di contaminazione del suolo, in quanto risulta di scarso interesse la conoscenza della eventuale contaminazione della frazione > 2cm, che in genere costituisce lo scheletro del suolo, e che sarebbe meglio valutare in termini di potenziale rilascio di contaminanti attraverso test di eluizione, come peraltro riporta il D.M. 471/99. Si può ipotizzare che tale metodo, essendo stato elaborato e pubblicato prima dell'emanazione del DM 471/99, non abbia potuto tenere in conto dei criteri riportati nel DM 471/99 stesso.

In conseguenza di quanto fin qui riportato a proposito della problematica relativa alla frazione granulometrica da analizzare e rispetto alla quale riferire i risultati analitici, si propone nella fase di revisione complessiva del DM 471/99 di apportare alcune precisazioni e correzioni; nello specifico si ritiene che, dato i valori sufficientemente cautelativi dal punto di vista igienico-sanitario, riportati nella Tabella 1 dell'Allegato 1 del DM 471/99 stesso, la ricerca degli analiti si possa effettuare non sulla frazione granulometrica < 2 mm, bensì su quella < 2 cm. Precisamente si propone la seguente modifica: *"La ricerca degli analiti di cui alla Tabella 1 deve essere effettuata sulla frazione granulometrica passante al vaglio da 2 cm e i risultati riferiti unicamente al peso secco di tale frazione"*.

Qualora si sospetti una contaminazione del sopravaglio (> 2cm) devono essere effettuate analisi di tale frazione granulometrica sottoponendola a un test di cessione che utilizzi come eluente acqua deionizzata satura di CO₂. I parametri da controllare sull'eluato sono quelli della Tabella 2 con i relativi valori di concentrazione limite riportati. I dati così ottenuti andranno utilizzati ai fini della valutazione del rischio sanitario sito-specifico. Per i composti organici definibili "volatili" le analisi andranno effettuate sul tal quale e riferite al peso secco unicamente della frazione analizzata."

b) Tabella 2 "Valori di concentrazione limite accettabili nelle acque sotterranee". Anche tale tabella contiene alcuni errori:

- Per quanto attiene la Voce "Alifatici clorurati cancerogeni" anche in questo caso vengono riportati i quattro composti sopraelencati che invece non sono classificati attualmente "cancerogeni" dalla Unione europea, e precisamente: 1,2-Dicloropropano (Nocivo per inalazione e ingestione); 1,1,2-Tricloroetano (Nocivo per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione); 1,2,3-Tricloropropano (Nocivo per inalazione, contatto con la pelle e per ingestione); 1,1,2,2-tetracloroetano (Molto Tossico per inalazione e contatto con la pelle). Pertanto essi andrebbero più correttamente spostati sotto la voce "Alifatici clorurati non cancerogeni", mantenendo per ciascuno dei quattro la stessa concentrazione limite oggi presente nella stessa Tabella 2.
- Si evidenzia che alle premesse della Tabella 2 non viene citata la frase "Per le sostanze non indicate in tabella si adottano i valori di concentrazione limite accettabili riferiti alla sostanza più affine tossicologicamente" citata alle premesse della Tabella 1. Si ritiene che tale frase debba essere riportata anche alle premesse della Tabella 2, in quanto la tabella stessa non può essere considerata esaustiva come parametri ivi considerati.
- Si evidenzia che a parere di questo Istituto, il parametro 90 della Tabella 2, "n-esano", riporta una dizione errata, in quanto normalmente non viene ricercato il parametro n-esano, bensì tale sostanza viene utilizzata normalmente per esprimere i risultati riferiti al parametro idrocarburi, cioè la dizione corretta è "Idrocarburi totali espressi come n-esano". Inoltre per tale parametro la Tabella 2 riporta una Concentrazione limite eccessivamente alta e non in linea con i criteri con i quali si sono definite le Concentrazioni limite per tutti gli altri parametri della Tabella 2 stessa. Infatti si osserva che nella stesura della Tabella 2 dell'All. 1 del D.M. 471/99 si sono tenuti presenti i seguenti criteri per la definizione delle concentrazioni limite ivi riportate:
 - nuova normativa comunitaria in materia di acque, la quale riporta che l'obiettivo prioritario da perseguire da parte degli Stati membri è quello di assicurare un alto livello della qualità delle acque, al fine di garantirne tutti gli usi legittimi;
 - concentrazioni limite riportate nel D.Lgs 152/99 per i corpi idrici sotterranei;
 - per i parametri non riportati nel D.Lgs 152/99 sopracitato si sono prese a riferimento le concentrazioni limite riportate nel DPR 236/88 relativo alle acque per il consumo umano, ritenendo che quest'ultimo utilizzo debba sempre essere garantito tra i legittimi usi delle acque sotterranee;
 - in ultimo per tutti gli altri parametri presenti nella Tabella 1 dell'All.1 del D.M. 471/99 relativa alla qualità dei suoli e non considerati dalle normative sopracitate, e pertanto comunque da ricercare anche nelle acque profonde sottostanti i suoli medesimi, si è preso a riferimento quanto riportato nella legislazione statunitense sempre per le acque destinate al consumo umano.

Da quanto sopraesposto si evince che per il parametro *Idrocarburi totali* la relativa concentrazione limite debba fare riferimento al DPR 236/88, in quanto in quest'ultimo decreto è riportata una concentrazione limite per detto parametro. Si ritiene, pertanto, che per gli *Idrocarburi totali* la concentrazione limite da adottare sia 10 µg/l.

- Nelle premesse della Tabella 2 viene affermato che *"qualora la normativa di tutela delle acque dagli inquinamenti preveda valori diversi da quelli riportati in tabella e ne posponga nel tempo il raggiungimento secondo cadenze temporali definite, i valori della tabella devono considerarsi sostituiti da detti diversi valori e, in sede di elaborazione ed approvazione dei progetti, gli interventi di bonifica devono essere stabiliti nel riferimento a tali ultimi valori e cadenze temporali"*. Si ritiene che tale frase generi una potenziale confusione nelle modalità di applicazione del DM 471/99, e non è coerente con i criteri definiti nel DM 471/99 stesso. Infatti essi prevedono che qualora la contaminazione di un sito comporti la contaminazione della risorsa acque profonde, quest'ultima vada bonificata e ripristinata, nei tempi tecnici necessari, fino al raggiungimento dei valori riportati nella Tabella 2, senza alcuna dilazione temporale.

c) Messa in sicurezza di emergenza.

In tale paragrafo dell'Allegato 1 vengono descritte in modo generale le operazioni di messa in sicurezza di emergenza da effettuare a seguito di una constatazione di uno stato di contaminazione del suolo e/o delle acque, finalizzate a non permettere la diffusione degli inquinanti presenti. Tra le tipologie di interventi di messa in sicurezza d'emergenza non vengono citate quelle relative al pompaggio delle acque di falda, ove queste risultino inquinate. E' parere di questo Istituto che detta tipologia di intervento di messa in sicurezza di emergenza vada inserita, in quanto l'esperienza ad oggi acquisita ha evidenziato spesso una non presa in considerazione nella fase emergenziale del rischio di propagazione della contaminazione attraverso il "mezzo" falda, che è un mezzo in movimento, ancorché lento. Tale pompaggio delle acque profonde, pur rivestendo carattere di urgenza, andrà eseguito nei tempi tecnici necessari, che non potranno essere, ovviamente, come tutti gli interventi complessi da un punto di vista ingegneristico, eseguiti nelle 48 ore previste per gli interventi di messa in sicurezza d'emergenza.

ARTICOLO 4.

Al comma 2 di tale articolo viene riportato che per "ogni sostanza" i valori di concentrazione da raggiungere con gli interventi di bonifica e ripristino ambientale sono riferiti ai valori del fondo naturale nei casi in cui sia dimostrato che nell'intorno non influenzato dalla contaminazione del sito i valori di concentrazione del fondo naturale per la stessa sostanza risultano superiori a quelli indicati nell'Allegato 1. A tal proposito si osserva che tale frase può ingenerare notevole confusione, in quanto, di fatto, per tutti i parametri considerati in Tabella 1 dell'Allegato 1 del D.M. 471/99, ad eccezione dei microinquinanti metallici, i valori di concentrazione limite ivi riportati possono essere considerati come "valori di fondo naturale" di aree a scarsa antropizzazione, e quindi a basso inquinamento. Mentre per quanto riguarda i microinquinanti metallici e non metallici, data l'alta varietà pedologica che contraddistingue le aree mediterranee ed in

particolare modo l'Italia, è corretto fare riferimento ai valori del fondo naturale, che in tale caso è di origine geologica, e quindi "naturale", i quali possono variare anche considerevolmente da area ad area (basti pensare alla presenza di Mercurio caratteristica del Monte Amiata). Pertanto si propone di modificare la frase sopracitata nel seguente modo: *"Per i parametri riportati in Tabella 1 dell'Allegato da 1 a 16 i valori di concentrazione da raggiungere con gli interventi di bonifica e ripristino ambientale sono riferiti ai valori del fondo naturale nei casi in cui sia dimostrato che nell'intorno non influenzato dalla contaminazione del sito i valori di concentrazione del fondo naturale per la stessa sostanza risultano superiori a quelli indicati nell'Allegato 1 stesso"*.

Ai fini della valutazione di detto valore del fondo naturale per i microinquinanti metallici sarà opportuno procedere non solo alla ricerca del contenuto totale di essi nel suolo, con un numero di campionamenti tali da permettere una trattazione dei dati statisticamente significativa (almeno 10 campionamenti), ma anche alla ricerca del contenuto eluibile, nelle varie condizioni di campo ipotizzabili, al fine di valutare l'eventuale rischio sanitario connesso a detta presenza di microinquinanti metallici.

DEFINIZIONE SOSTANZE VOLATILI (VOC)

Poiché tra le sostanze elencate nella Tabella 1 dell'Allegato 1 del DM 471/99 vi sono anche sostanze definibili "volatili" (Composti Organici Volatili-VOC), appare opportuno definire in modo univoco cosa debba intendersi per VOC, al fine di adottare tutte le cautele necessarie nella fase di campionamento, affinché essa sia rappresentativa della situazione reale.

Mentre si ritiene importante ed estremamente utile ai fini di una corretta applicazione del DM 471/99, la definizione di VOC, supportata da ampia bibliografia in merito, non sembra possibile fornire un'altrettanta univoca definizione di "composti" organici semi volatili (SVOC), mancando, specifica bibliografia e/o norme di riferimento.

Pertanto è parere di questo Istituto che ci si debba limitare alla definizione di VOC, anche al fine di rendere più snelle le procedure operative di campionamento ed analisi delle matrici ambientali suolo e acqua.

Di seguito si riportano alcune definizioni di VOC riportate in letteratura e/o in norme e/o in progetti di norme emanate a livello Comunitario ed extracomunitario.

In generale si può affermare che la volatilità di un composto organico viene valutata sulla base della pressione di vapore e della costante della legge di Henry (legata alla solubilità della sostanza). In particolare:

Direttiva 1999/13/CE del Consiglio dell'11 marzo 1999 sulla limitazione delle emissioni di composti organici volatili dovute all'uso di solventi organici in talune attività e in taluni impianti:

Gazzetta Ufficiale n. L 85 del 29/03/1999

Viene definito Composto Organico Volatile (COV) qualsiasi composto organico che abbia a 293,15 K una pressione di vapore di 0,01 KPa o superiore, oppure che abbia una volatilità corrispondente in particolari condizioni d'uso. Ai fini della presente direttiva,



la frazione di creosoto che supera il valore indicato per la pressione di vapore alla temperatura di 293,15 K è considerata come un COV.

Ancora l'Unione Europea nel FINAL REPORT relativo allo studio sulla riduzione potenziale dell'emissione di VOC dovuta all'uso di pitture e vernici decorative per usi professionali e non professionali, riporta 4 definizioni di VOC:

- A. VOC sono tutti i composti organici con una pressione di vapore superiore a 10 Pa a 20°;
- B. VOC sono tutti i composti organici con un iniziale punto di ebollizione inferiore a 250° C ad 1 atm;
- C. VOC sono tutti i composti organici con un valore di "Potenziale di Creazione di Ozono Fotochimico (POCP)";
- D. VOC sono tutti i composti organici usati come solventi o cosolventi.

Secondo il CARB Ente Californiano di normazione, nell'ambito delle normative sull'aria, il VOC è definito come un composto organico con una catena di atomi di carbonio che di norma è inferiore a 12 e che a 20° presenta una tensione di vapore superiore a 0,1 mmHg.

L'Agenzia di Protezione Ambientale Statunitense (U.S.E.P.A.) - regione III nel documento RISK - BASED CONCENTRATION TABLE: TECHNICAL BACKGROUND INFORMATION, identifica 4 classi di inquinanti chimici nelle acque in base alle loro proprietà fisiche; tra questi vi sono i VOC, i quali vengono definiti in base alla costante di Henry.

La costante di Henry (KH) permette di valutare la ripartizione in atmosfera. Infatti, descrive la ripartizione di un composto organico fra la fase gassosa e la soluzione acquosa, che è in funzione della sua compatibilità con ognuno dei due mezzi. Non è altro che il rapporto tra l'abbondanza del composto nella fase gassosa (espressa attraverso la pressione parziale) e nella fase acquosa all'equilibrio (espressa attraverso la concentrazione molare).

Vengono definiti VOC i composti organici con una costante di Henry maggiore di $1.93 \times 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{m}^3/\text{moli}$. I rimanenti composti organici vengono definiti come "materiali organici adsorbibili".

Ancora l'Agenzia di Protezione Ambientale Statunitense (U.S.E.P.A.) con il "Compendium of Methods for Organic Air Pollutants" di gennaio 1997, e precisamente con il "Method T015, relativo alla determinazione dei composti organici volatili, fornisce una ulteriore definizione di VOC, e precisamente *"VOC sono definiti i composti organici aventi una pressione di vapore maggiore di 10^{-1} Torr a 25°C e 760 mm Hg"*

Dopo una disamina degli aspetti positivi per ognuna delle definizioni soprariportate, si conclude affermando che, occorrendo una definizione univoca di VOC che comprenda sia gli aspetti ambientali che di tossicità per l'uomo di tale classe di composti, una possibile definizione da adottare, corretta dal punto di vista tecnico-scientifico e di facile applicazione, sia quella riportata nel documento USEPA sopra citato e cioè:

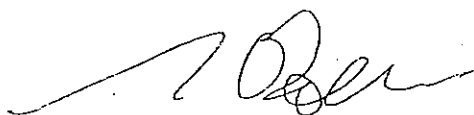
"VOC sono tutti i composti organici aventi una pressione di vapore maggiore di 10^{-1} Torr a 25°C e 760 mm Hg"

In alternativa, ove l'applicazione di tale definizione risulti complessa o i dati non siano di facile reperimento, si propone di adottare la seguente definizione:

"Per sostanze volatili si intendono tutti i composti organici che hanno un iniziale punto di ebollizione inferiore a 250° C a 760 mm Hg"

Quest'ultima definizione ha il vantaggio di ricomprendere sicuramente tutti i VOC e di essere di facile applicazione, infatti i punti di ebollizione delle sostanze chimiche sono codificati e di facile reperibilità in letteratura.

IL DIRETTORE DEL LABORATORIO
DI IGIENE AMBIENTALE
(Ing G.A. Zapponi)



Ad integrazione del Parere del 26/06/02

n. 24711 1A/12

Causa Musini





MINISTERO DELLA SANITÀ

Istituto Superiore di Sanità

B ALLEGATO D)
TAI

MOD. 2101

00161 Roma, 17 DICEMBRE 2002
VIALE REGINA ELENA, 299
TELEGRAMMI: ISTISAN-ROMA
TELEX: 610071
TELEFAX: 4469938

N. 049759 I.A. 12
Risposta al Foglio del 7 NOV. 2002
N. 10164/RIBO/DI/B
Allegati N. 2

Al Direttore Generale Servizio
TAI-RIBO
Dott. S. Mascazzini
Via C. Colombo, 44
00144 Roma

OGGETTO:

Oggetto : problemi inerenti la presenza nei suoli e nelle acque di Piombo Tetraetile.

In relazione all'oggetto si osserva che sono state sollevate da alcuni soggetti, a vario titolo interessati alla determinazione del Piombo Tetraetile nei suoli e nelle acque, delle perplessità in merito alla concentrazione limite (CL) fornita da questo Istituto. Ciò in quanto quest'ultima risulterebbe (in particolar modo la CL proposta per le acque profonde) di difficile individuazione essendo praticamente troppo vicina o addirittura inferiore al limite di detenzione analitico.

A tal proposito si osserva, come riferito nel parere di questo Istituto del gennaio 2001, protocollo n. 057058 I.A. 12, che le CL proposte sia per i suoli che per le acque sono state desunte dal documento dell'U.S.E.P.A Regione 9 del 1 agosto 1996 "Preliminary Remediation Goals", pertanto si è ritenuto che le concentrazioni ivi riportate fossero state validate ai fini di una loro rilevabilità analitica.

Al fine di approfondire la tematica in oggetto questo Istituto ha condotto una approfondita ricerca sia di tipo bibliografico che sperimentale, attraverso una intercalibrazione tra 11 laboratori interessati a vario titolo nell'ambito della bonifica di Trento Nord.

In base a tali ricerche si propone quanto di seguito.

1) Metodica analitica per la ricerca del Piombo Tetraetile in suoli e acque.

Per quanto concerne la metodica analitica sarebbe da preferire quella che prevede una separazione gas cromatografica ad alta risoluzione con rivelatore a plasma in emissione atomica (GC-AED), che, in base ai dati di letteratura, risulta essere il metodo più sensibile per la determinazione dei composti organo metallici. Tuttavia anche altri metodi possono essere adottati purché vengano puntualmente descritti i relativi protocolli e il limite di detenzione.

MINISTERO DELL'AMBIENTE
SERVIZIO RI.B.

27 DIC. 2002

17 219 10164

Si prega trattare per ogni lettera un solo argomento e indicare nella risposta il N. di Protocollo a cui si risponde

ISTITUTO POLIGRAFICO E ZECCA DELLO STATO - S.

Si evidenzia che anche adottando il metodo GC-AED, definibile ad alta sensibilità, il limite inferiore di detenzione per i suoli è $1\mu\text{g/Kg}$, mentre adottando altre tecniche analitiche si può ottenere un limite inferiore di detenzione compreso tra 1 e $7\mu\text{g/Kg}$. Per quanto concerne le acque il limite di detenzione inferiore è compreso tra 0.01 e $0.3\mu\text{g/l}$.

2) Valori limite da adottare per i suoli e acque.

In relazione a quanto riportato nel punto 1) di questo documento, si propone di modificare la CL proposta per il Piombo Tetraetile nel precedente parere del 2 gennaio 2001 emesso da questo Istituto al fine di avere sufficiente sicurezza nella determinazione del Piombo Tetraetile stesso, sia nei suoli che nelle acque. Si precisa, infatti, che un valore limite non dovrebbe mai essere dello stesso ordine di grandezza del limite di detenzione analitica, bensì almeno 10 volte superiore. Conseguentemente i valori proposti dovrebbero essere così modificati:

Suolo industriale : si conferma il valore proposto precedentemente e cioè 0.058 mg/Kgss

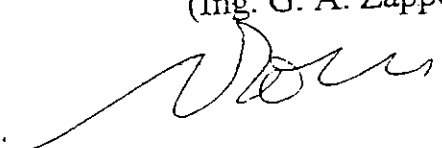
Suolo residenziale : 0.01 mg/Kgss

Acque : $0.1\mu\text{g/l}$

Si rileva ad ogni buon conto, che la tossicità del Piombo Tetraetile è prevalentemente per inalazione, data la sua volatilità. La "Reference Dose" orale è pari a $1.10^{-7}\text{ mg/Kg/giorno}$; pertanto volendo trasformare tale dato riferendolo ad un uomo di 70Kg ed ad una esposizione cronica per un periodo di 70 anni (tale esposizione è estremamente cautelativa, in quanto viene adottata solo per le sostanze cancerogene) si ha un valore calcolato di concentrazione di rischio nei suoli pari a 0.178 mg/Kg .

Pertanto il valore proposto di 0.01 mg/Kg ancorché lievemente aumentato rispetto al precedente valore proposto, risulta ancora cautelativo. Si allegano numero 2 pubblicazioni a conferma di quanto sopraesposto.

IL DIRETTORE DEL LABORATORIO
DI IGIENE AMBIENTALE
(Ing. G. A. Zapponi)



Determination of tetraethyllead by solid phase microextraction-thermal desorption-quartz furnace atomic absorption spectrometry

JAS

Full
Paper

Maria Sandra Fragueiro, Fausto Alava-Moreno, Isela Lavilla and Carlos Bendicho*

Departamento de Química Analítica y Alimentaria, Facultad de Ciencias de Vigo, Universidad de Vigo, As Lagoas-Marcosende, E-36200 Vigo, Spain. E-mail: bendicho@uvigo.es; Fax: +34 986 81 23 82

Received 25th February 2000, Accepted 20th April 2000
Published on the Web 24th May 2000

A new procedure that uses a preconcentration system based on solid phase microextraction (SPME) and detection by quartz furnace atomic absorption spectrometry after thermal desorption from the microextraction fiber has been proposed for the determination of tetraethyllead in gasoline (leaded and unleaded) and water. Three different volatilizers were designed and their influence in the thermal desorption of tetraethyllead was studied. Working tetraethyllead solutions were prepared in 40 ml amber vials and sampling was performed by exposing the SPME fiber to the headspace over vigorously stirred samples for 10 min. The analytical performance characteristics of the proposed procedure were as follows: the detection limit for tetraethyllead was 0.43 ng ml^{-1} with a relative standard deviation of 6% for determination of 10 ng ml^{-1} of tetraethyllead ($n=5$) while the calibration curve was linear up to 50 ng ml^{-1} range. The proposed procedure was finally applied to the determination of tetraethyllead in gasoline and water samples obtaining a good agreement with those values obtained by an alternative method that included the direct injection of tetraethyllead, via a septum, in the heated volatilizer with a gas chromatographic syringe, the tetraethyllead volatilisation and its transport by the gas carrier to the quartz furnace, where the analytical signal was observed. This procedure could be easily adapted for the speciation of ionic lead and Tetraethyllead.

Introduction

Tetraethyllead (TEL) was first introduced by General Motors as an antiknocking agent in gasoline in 1923. Almost global use of this and other lead-based antiknocking additives in gasoline for nearly 50 years has made lead, perhaps, the most widely distributed toxic heavy metal, but, despite severe restrictions in many countries, it is still used as an antiknocking agent in gasoline.¹ Leaded gasoline contains $0.3\text{--}1.5 \text{ mg l}^{-1}$ of lead; this content drops below a few $\mu\text{g l}^{-1}$ for unleaded gasoline.

In order to circumvent the difference between the analytical responses from various organolead compounds in flame AAS or ICP-AES, lead in petrol is usually determined after reduction of organolead compounds by iodine monochloride followed by the extraction of ionic organolead compounds into water prior to determination.² This method is time consuming and does not allow for speciation of lead. Gas chromatography with spectrometric detection is a universally accepted approach to speciation analysis of organolead compounds.³ Electro-thermal atomic absorption spectrometry, using either a quartz furnace⁴ or graphite furnace⁵ is the dominant detection technique, but detection by MIP-AES has also been described.⁶

Although there has been significant progress in the chromatography-atomic spectrometry combination, it is important to remember that chromatographic techniques represent only a minor part of the separation procedures available and that, in certain cases, some efforts must be made to apply basic chemistry in sample treatment which could provide quantitative information about specific chemical forms.

In several cases in fact, atomic measurements can be replaced by a speciation procedure with the advantage of chromatographic resolution. In this way, the results may be based on different volatilization yields obtained from different chemical forms of lead. For example, the detection of lead in gasoline by atomic absorption spectrometry after thermal desorption from the microextraction fiber has been proposed for the determination of tetraethyllead in gasoline (leaded and unleaded) and water.

selective volatilization of the different chemical forms of the elements to be determined, or other less currently used speciation methods. An excellent review of non-chromatographic methods of element speciation by atomic spectrometry has been recently published.⁷ It has been found that absorbance values for tetramethyllead (TML) are 1.4 times higher than those obtained for TEL. This fact opens the possibility of determining the concentration of TML and TEL on the same sample without the need for a previous chromatographic separation of these elements. When a sample containing TML and TEL is directly introduced into a flame atomic spectrometer, the experimental peak height obtained can be related to the concentrations of TML and TEL giving a method that enables the determination of the concentration of both additives.⁸ Another speciation procedure based on the thermal volatilization of tetraalkyllead compounds from the bulk sample has also been described.⁹ It is possible to use selective thermal volatilization for the speciation of TML and TEL, or for the determination of total contents of Pb.

Solid phase microextraction (SPME) has been developed by Pawliszyn and co-workers.^{10,11} This technique involves the extraction of volatile or semi-volatile compounds directly from aqueous or gaseous samples onto a fused-silica fiber that is coated with an appropriate stationary phase. During the time the fiber is exposed to the sample, the analytes partition from the sample matrix into the stationary phase until equilibrium is reached. The fiber is then directly transferred into a GC injector for thermal desorption and analysis. Such a fast, simple technique has been used for the determination of a number of organic pollutants including substituted benzene compounds,¹² caffeine in beverages,¹³ volatile organic compounds in water,¹⁴ polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls,¹⁵ substituted benzene compounds,¹⁶ polycyclic aromatic hydrocarbons,¹⁷ and organophosphorus compounds.¹⁸ Samples can be extracted from solid, liquid and gaseous samples from their headspace or from the headspace over solid samples. It is possible to use the extraction of non-

volatile compounds that would adversely affect analysis and enables faster equilibration than sampling directly from aqueous samples.

In this work, a new procedure that uses a preconcentration system based on solid phase microextraction, thermal desorption and detection by quartz furnace atomic absorption spectrometry is proposed for the determination of tetraethyllead in water and gasoline samples.

Experimental

Reagents

All chemicals were of analytical-reagent grade. Tetraethyllead (Sigma, St. Louis, MO, USA), methanol, isooctane and n-heptane (Merck, Darmstadt, Germany) were used as received. Freshly prepared ultrapure water (Milli-Q RG system, Millipore, Molsheim, France) was used throughout. Nitrogen (99.995%, Carbueros Metalicos, Barcelona, Spain) was used as the carrier gas in the volatilizer-quartz furnace system.

Instrumentation

The SPME device was obtained from Supelco Inc. (Bellefonte, PA, USA). Fibers coated with 100 μm thick poly(dimethylsiloxane) were used. A Unicam (Cambridge, United Kingdom) Model Solar 939 spectrometer equipped with an EC90 electrically heated atomisation cell and a Unicam Pb-hollow cathode lamp was used as radiation source. A Hanna Model HI 190M magnetic stirrer (Hanna Instruments, Eibar, Spain) and PTFE-coated stir bars were used for stirring the samples.

General procedure

SPME procedure. 1 mg ml^{-1} standard solution of tetraethyllead in methanol was prepared by adding 10 mg of tetraethyllead (handled with a microsyringe) to a preweighed 40 ml vial containing 10 ml of methanol. The remaining tetraethyllead standard solutions were prepared in vials of the same type by appropriate dilutions of the most concentrated standard. Working tetraethyllead solutions were prepared by adding the appropriate volume of one methanolic solution to a 40 ml amber vial containing 20 ml of a methanol-water (1+1) mixture. The samples were prepared in 40 ml amber vials with Teflon-lined silicon septa [Supelco Inc. (Bellefonte, PA, USA)]. After each analysis, the vials were thoroughly washed with Milli-Q water and baked for 15 min in an oven at 105°C.

Sampling was performed by exposing the SPME fiber to the headspace over vigorously stirred samples for 10 min. After sampling, the fiber was withdrawn into the needle, and SPME device was transferred to the volatilizer. The SPME fiber

with the preconcentrated sample was desorbed at 244°C for 1 min.

Leaded gasoline samples were diluted 1+25 with methanol. A 70 μl portion of this diluted solution was added to a 40 ml amber vial containing 20 ml of a 50% (v/v) methanol solution, and analysed following the previously described SPME procedure.

Synthetic gasoline samples were diluted 1+100 with methanol. An 80 μl portion of this diluted solution was added to a 40 ml amber vial containing 20 ml of a 50% (v/v) methanol solution, and analysed following the previously described SPME procedure. These synthetic gasoline samples were a mixture of isooctane (91% v/v) and heptane (9% v/v) spiked with tetraethyllead levels of about 500 $\mu\text{g ml}^{-1}$.

In the case of unleaded gasoline samples, a 40 μl portion of the unleaded gasoline sample solution was added to a 40 ml amber vial containing 20 ml of a 50% (v/v) methanol solution, and analysed following the previously described SPME procedure.

For water samples, a 10 ml portion of water was added to a 40 ml amber vial containing 10 ml of methanol, to achieve a 50% (v/v) methanol medium, and analysed following the previously described SPME procedure.

Direct-injection procedure. 5 μl of a methanolic solution of tetraethyllead was directly injected, *via* the septum, into the heated volatilizer with a gas chromatographic syringe. Tetraethyllead was then volatilised and transported by the gas carrier to the quartz furnace, where a transient atomic absorption signal due to the analyte was observed. Leaded gasoline samples were diluted 1+25 with methanol and analysed following the previously described direct injection procedure.

Results and discussion

Selection of the volatilizer

As a previous step before the SPME method, a study was carried out to determine the influence of the volatilizer used for thermal desorption of tetraethyllead on the system performance. Three different volatilizers (see Fig. 1) were coupled to the quartz furnace and evaluated in order to obtain the best analytical performance characteristics (sensitivity, reproducibility, and linear range). The volatilizers studied were a spherical system (see Fig. 1a) with an inner volume of 250 ml, a vial-based system (see Fig. 1b) with a volume of 40 ml, and a designed tube-shaped volatilizer similar to a gas chromatography injection port (see Fig. 1c) with an inner volume of 5 ml.

A methanolic solution of tetraethyllead was directly injected,

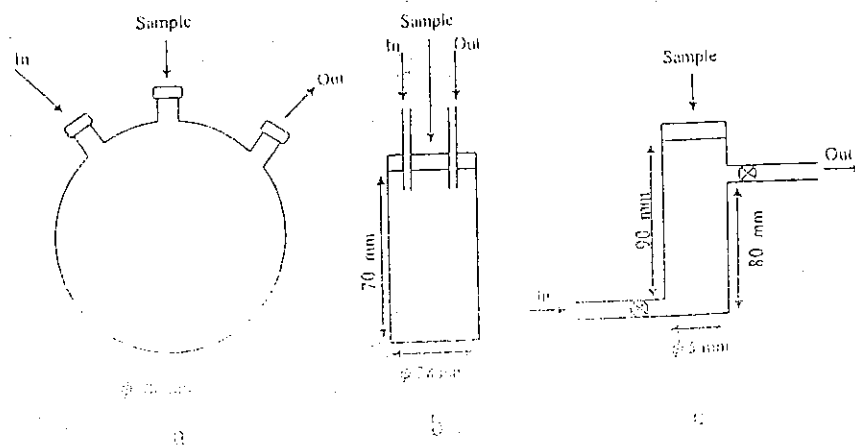


Fig. 1. Scheme of different volatilizers used: (a) spherical volatilizer, (b) vial-based volatilizer, and (c) designed tube-shaped volatilizer.

Table 1. Analytical characteristics obtained with the volatilizers using direct injection of the tetraethyllead.

	Spherical	Vial-based	Tube-shaped
Detection limit ^a	0.237 g ml ⁻¹	0.016 µg ml ⁻¹	0.013 µg ml ⁻¹
Reproducibility (%RSD)	10% (n=7)	3% (n=8)	4% (n=5)
Linear range	0-4.5 µg ml ⁻¹	0-4.5 µg ml ⁻¹	0-10 µg ml ⁻¹
Calibration curve	$y = 0.002 + 0.011x$ $r = 0.9988$	$y = 0.020 + 0.130x$ $r = 0.9987$	$y = 0.007 + 0.228x$ $r = 0.9996$

^a3σ criterion.

via the septum, into the heated volatilizer with a gas chromatographic syringe. Tetraethyllead was then volatilised and transported by the gas carrier to the quartz furnace, where a transient atomic absorption signal due to the analyte was observed.

The flow rate of the carrier and temperature of the volatilizer were optimised for every volatilizer. The finally selected values were 1080 ml min⁻¹ and 260 °C for the spherical device; 1080 ml min⁻¹ and 233 °C for the vial-based device; and 675 ml min⁻¹ and 244 °C for the tube-shaped device. Analytical performance characteristics were obtained for each system, and are shown in Table 1. As can be seen, the spherical volatilizer offered the worst detection limit and reproducibility of all devices probably due to its higher inner volume. Vial-based and tube-shaped devices gave similar analytical characteristics, but the tube-shaped device was finally selected for the SPME method due to its lower inner volume and its simplicity for the SPME coupling.

SPME method development

In preliminary experiments, it was observed that, if the extraction took place from aqueous samples, the tetraethyllead yields obtained during short time intervals (4 min) were higher than those obtained during long time intervals (15 min). To minimise this behaviour, the addition of methanol to the sample matrix was investigated.²⁰ Tetraethyllead samples, and their corresponding blank solutions, were prepared with hydro-alcoholic phases of different composition [ranging from 100% (v/v) water to 100% (v/v) methanol] and extracted for 4 and 15 min, respectively. Results obtained are shown in Fig. 2. As can be seen, solutions with methanol contents lower than 40% (v/v) give higher extraction yields at short extraction times than those obtained at long times, probably due to the absorption of tetraethyllead onto the inner surface of the vial. However, solutions with methanol contents higher than 50% (v/v) give higher extraction yields for longer extraction times (normal behaviour expected in SPME), but the extraction is lower when the percentage of methanol increases, probably due to the increase of the partial vapour pressure of methanol in the headspace, and, consequently, methanol is also absorbed onto the fiber coating, and tetraethyllead extraction is decreased. As can be seen in Fig. 2, at 40% methanol, the peak height appears to be independent of sampling time. However, further experiments demonstrated that the problem of the absorption

of tetraethyllead onto the inner surface of the vials was not solved in solutions with methanol contents of 40% (v/v). The effect of the extraction time on the relative extraction yield for tetraethyllead is shown in Fig. 3. As can be seen, the extraction yield on 40% methanol increases with time to achieve a maximum at 10 min, and decreases with times greater than 10 min. With a 50% (v/v) methanol solution this problem was resolved and was finally selected for further SPME experiments.

The main difference between SPME and conventional extraction techniques is the fact that, in SPME, no exhaustive extraction of the analytes takes place, but extraction is based in an equilibrium between the analyte concentrations in the liquid phase, headspace and the solid phase fiber coating. The number of moles of analyte sorbed by the fiber coating, n , can be calculated²¹ from eqn. (1):

$$n = \frac{C_0 V_1 V_2 K}{K V_1 + K_2 V_3 + V_2} \quad (1)$$

where C_0 is the initial analyte concentration (mol dm⁻³) in the liquid phase, V_1 , V_2 and V_3 are the volumes of the coating, the liquid phase and the headspace, respectively, K_1 is the partition coefficient between the fiber coating and the headspace, and K_2 is the partition coefficient between the headspace and the liquid phase. Finally, $K = K_1 K_2$ is the global partition coefficient of the analyte between the coating and the liquid phase. Tetraethyllead is volatile and apolar and has a greater affinity for the apolar poly(dimethylsiloxane) phase than for the polar sample matrix. Also, since diffusion through the headspace is fast, it could be expected that the equilibrium between fiber, headspace and sample would be reached quickly. In Fig. 3, the effect of the extraction time on the relative extraction yield for tetraethyllead is demonstrated. As can be seen, the extraction yield increases with time to achieve a plateau at times greater than or equal to 7.5 min. A sampling time of 10 min was finally selected for further experiments to yield stable extraction within an acceptable time.

The influence of flow rate of the gas carrier was investigated and, as can be seen in Fig. 4, the atomic absorption signal of tetraethyllead increases with flow rate to achieve a plateau at rates greater than or equal to 400 ml min⁻¹. A flow rate of the gas carrier of 675 ml min⁻¹ was finally selected.

Next, it was found that, after 1 min at a temperature of 244 °C, complete desorption was obtained for tetraethyllead,

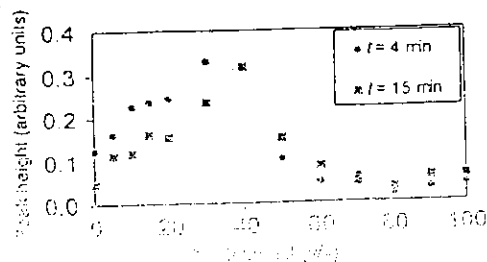


Fig. 2. Influence of the methanol content in the sample medium on the peak height of tetraethyllead sorbed from hydroalcoholic solutions of different composition.

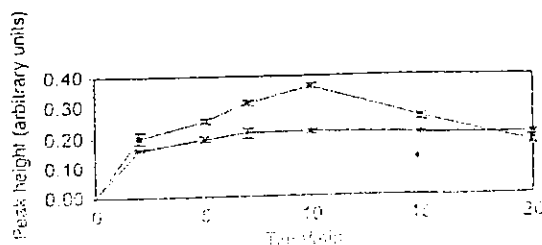


Fig. 3. Extraction time profile for tetraethyllead from aqueous and 40% methanol solutions.

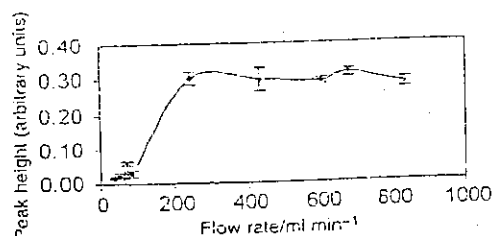


Fig. 4 Influence of the flow rate of the gas carrier in the extraction of 15 ng ml^{-1} TEL solution sampled from headspace with a $100 \mu\text{m}$ poly(dimethylsiloxane) fiber.

with no memory effects present; a 1 min desorption was, therefore, used in all further experiments.

The influence of the sample temperature was investigated by sampling standard mixtures and their corresponding blanks for 10 min at different temperatures. As can be seen in Fig. 5, the extracted amount of tetraethyllead starts to decrease from 20°C . As mentioned before, the equilibrium between the analyte concentration sorbed by the SPME fiber coating and the concentration of the analyte in the sample solution depends on both the solubility of an analyte in the aqueous phase (Henry's law) and its sorption affinity onto the SPME fiber coating. Increasing the temperature will increase the Henry constants of the analyte, resulting in a higher analyte partial vapour pressure in the headspace. The sorption, on the other hand, will decrease with increasing temperature and in relation to the analyte's volatility. For tetraethyllead, partial desorption of the analyte from the SPME fiber coating occurs at relatively low temperatures. So, further extractions were accomplished at 20°C .

A potential problem is related to the heating of the stirring plate at high revolutions. The temperature of the sample can change quite significantly (by few degrees C) when the vial stays in contact with the stirring plate,²² which affects the amount of the analyte extracted. A simple solution is to place the vial at some distance from the stirring plate ($\approx 5 \text{ mm}$). The heat flux transferred to the sample is greatly reduced in this way. In general, the temperature of the samples throughout all the experiments should be kept constant, within $\pm 1^\circ\text{C}$. If the variations of ambient temperature are higher, the use of a constant-temperature bath might be necessary.

In view of the apolar nature of the tetraethyllead, increasing the ion strength of the sample solution by addition of an electrolyte, such as NaCl, is expected to increase the equilibrium concentration of the analyte in the apolar SPME fiber.^{23,24} The addition of different amounts of NaCl, however, was found to have no effect on the extraction efficiency, probably because the solution was already sufficiently polar. Similar results were reported for methyltin compounds²⁵ and methylmercury²⁶ by Bayona and co-workers.

The influence of the sample volume was investigated by sampling different volumes of standard mixtures and their corresponding blanks for 10 min. The extracted amount of tetraethyllead increases with sample volume to achieve a stable

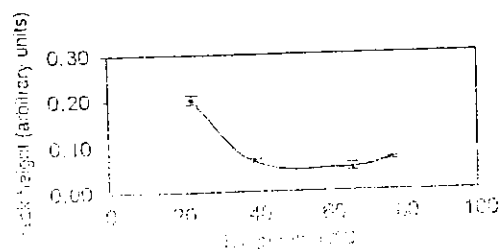


Fig. 5 Influence of the sample temperature in the extraction of 15 ng ml^{-1} TEL solution sampled from headspace with a $100 \mu\text{m}$ poly(dimethylsiloxane) fiber.

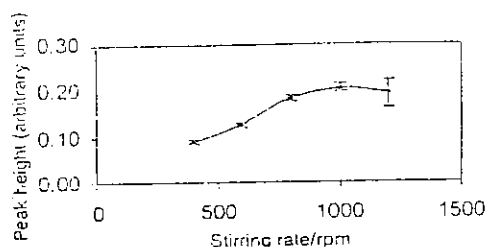


Fig. 6 Influence of the sample-stirring rate in the extraction of 10 ng ml^{-1} TEL solution sampled from headspace with a $100 \mu\text{m}$ poly(dimethylsiloxane) fiber.

value for sample volumes between 20 and 25 ml (maximum volume tested due to vial volume). A sample volume of 20 ml was selected for further experiments.

The influence of the sample-stirring rate was also investigated by sampling standard mixtures and their corresponding blanks for 10 min at different stirring rates. As can be seen in Fig. 6, the extracted amount of tetraethyllead increases with stir rate. A stirring rate of 1000 rpm was selected for further experiments. Greater stirring rates gave irreproducible measurements probably due to the splash of the sample into the fiber coating.

The extraction into the fiber of Pb(II) ions present in solution as a cause of potential interferences was also tested, and it was found that no extraction was produced in the fiber when Pb(II) ions were present up to a $3 \mu\text{g ml}^{-1}$ level. This fact was expected, because lead ions are non-volatile and the preconcentration takes place in the headspace where only volatile species are.

The finally selected measurement conditions are shown in Table 2.

Analytical characteristics of the proposed SPME procedure

The analytical performance characteristics of the SPME procedure, under optimum conditions, were evaluated and are shown in Table 3. As can be seen, detection limits are in the sub-ppb range using both peak height and peak area

Table 2 Final measurement conditions used in the SPME method

Preconcentration conditions:	
Stirring rate	1000 rpm
Preconcentration time	10 min
Sample volume	20 ml
Sample composition	Methanol: water (1 + 1), without NaCl addition
Sample temperature	$20 \pm 2^\circ\text{C}$
Desorption conditions:	
Carrier gas flow rate	675 ml min^{-1}
Desorption temperature	244°C
Desorption time	60 s
HCL intensity	10 mA
Wavelength	217.1 nm
Slit	0.7 nm
Quartz furnace temperature	900°C
Measurement mode	Transient signal (both peak height or area)

Table 3 Analytical characteristics using SPME preconcentration †

	Peak height	Peak area
Detection limit ^a	0.45 ng ml^{-1}	0.23 ng ml^{-1}
Reproducibility (RSD%)	6% ($n=5$)	6% ($n=5$)
Linearity range	0.45 ng ml^{-1} to $1.0 \mu\text{g ml}^{-1}$	0.23 ng ml^{-1} to $1.0 \mu\text{g ml}^{-1}$
Calibration	Linear	Linear

[Handwritten signature]

Table 4 Analysis of real samples (using peak area)

Gasoline samples	Direct calibration ^a	Standard additions ^a	Direct injection method ^a
Synthetic 1	497.1 ± 8.7 µg ml ⁻¹	487.7 ± 9.6 µg ml ⁻¹	486.9 ± 12.9 µg ml ⁻¹
Synthetic 2	498.0 ± 14.7 µg ml ⁻¹	491.0 ± 7.9 µg ml ⁻¹	494.2 ± 9.7 µg ml ⁻¹
Leaded	155.9 ± 10.3 µg ml ⁻¹	159.0 ± 4.6 µg ml ⁻¹	155.5 ± 3.1 µg ml ⁻¹
Unleaded	0.176 ± 0.022 µg ml ⁻¹	0.197 ± 0.013 µg ml ⁻¹	< DL ^b
<i>t</i> _{experimental} (direct calibration–standard additions) = 1.08 (<i>t</i> _{critical} = 3.18, <i>n</i> = 4, <i>p</i> = 0.05)			
<i>t</i> _{experimental} (direct calibration–direct injection method) = 1.67 (<i>t</i> _{critical} = 4.30, <i>n</i> = 3, <i>p</i> = 0.05)			
<i>t</i> _{experimental} (standard additions–direct injection method) = 0.24 (<i>t</i> _{critical} = 4.30, <i>n</i> = 3, <i>p</i> = 0.05)			

Water samples	Direct calibration ^a	Standard additions ^a	Added
Sample 1	5.4 ± 0.1 ng ml ⁻¹	4.9 ± 0.5 ng ml ⁻¹	5.0 ng ml ⁻¹
Sample 2	9.7 ± 0.2 ng ml ⁻¹	9.9 ± 0.7 ng ml ⁻¹	10.0 ng ml ⁻¹
Sample 3	15.2 ± 0.1 ng ml ⁻¹	15.0 ± 0.2 ng ml ⁻¹	15.0 ng ml ⁻¹
<i>t</i> _{experimental} (direct calibration–standard additions) = 0.82 (<i>t</i> _{critical} = 4.30, <i>n</i> = 3, <i>p</i> = 0.05)			
<i>t</i> _{experimental} (direct calibration–added) = 0.43 (<i>t</i> _{critical} = 4.30, <i>n</i> = 3, <i>p</i> = 0.05)			
<i>t</i> _{experimental} (standard additions–added) = 2.00 (<i>t</i> _{critical} = 4.30, <i>n</i> = 3, <i>p</i> = 0.05)			

^aEach result is the mean ± standard deviation of 3 independent determinations. ^bTEL content less than detection limit of the method.

absorbance measurements with a good reproducibility and linear range.

Analysis of real samples

In order to assess the validity of the proposed procedure several gasoline (leaded and unleaded) and water samples were analysed following the general procedure detailed under Experimental using both direct calibration and standard additions and quantifying the signal using both peak height and peak area. Gasoline samples were also analysed by a direct injection method following the procedure described under Experimental.

Results obtained using peak area are presented in Table 4 and show good agreement. A paired *t*-test (*p* = 0.05) was applied to the results obtained and no significant differences were found among the methods (*t*_{exp} < *t*_{crit}). It is also possible to use the peak height to quantify signals (data not shown).

Conclusions

The research presented here demonstrates that SPME coupled with quartz furnace atomic absorption spectrometry can be successfully used for the determination of tetraethyllead at ng ml⁻¹ levels.

Sampling from the headspace eliminates the potential adverse effects that non-volatile compounds may have on other extraction–preconcentration methods. Due to the fact that only volatile species could be retained in the fiber because of headspace sampling, the SPME method offers a better selectivity than that obtained using solid-phase extraction or liquid–liquid extraction. As the proposed method is selective only for tetraethyllead (one species) it is possible to eliminate the chromatographic separation used in GC-QFAAS. The proposed method also offers some advantages over graphite furnace-atomic absorption spectrometry (GFAAS), because GFAAS has poor selectivity (it gives total content of Pb), and it is difficult to stabilize volatile species.

The applicability of the method for the analysis of leaded and unleaded gasoline and natural water samples has been demonstrated.

This methodology could be easily modified for the determination of selected inorganic and organometallic environmental pollutants.

Acknowledgements

This work was financially supported by the Spanish Education and Culture Ministry (DGES) and by the Galician Government (Xunta de Galicia) in the framework of projects PB95-0727 and XUGA 38301B96, respectively.

References

1. J. O. Nriagu, *Sci. Total Environ.*, 1990, 92, 13.
2. Y. Ouyang, R. S. Mansell and L. T. Ou, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 1994, 52, 760.
3. P. Lobinski, W. M. R. Dicks, J. Szpunar-Lobinski and E. C. Adams, *Anal. Chim. Acta*, 1994, 286, 381.
4. D. S. Evers, *Anal. Chem.*, 1987, 59, 1742.
5. M. N. N. J. Anal. At. Spectrom., 1987, 2, 801.
6. M. Panelli, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, M. Ceulmans and E. Adams, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, 357, 756.
7. M. De la Guardia, in *Element Speciation in Biomorganic Chemistry*, ed. S. Caroli, John Wiley & Sons, New York, 1996.
8. R. Borja, M. De la Guardia, A. Salvador, J. L. Burguera and M. Burguera, *J. Anal. Chem.*, 1990, 338, 9.
9. A. R. Mauri, M. De la Guardia and C. Mongay, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, 4, 539.
10. C. L. Arthur and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1990, 62, 2145.
11. Z. Zhang, M. J. Yang and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 844A.
12. D. W. Potter and J. Pawliszyn, *J. Chromatogr.*, 1992, 625, 247.
13. S. B. Hawthorne, D. J. Miller and J. Pawliszyn, *J. Chromatogr.*, 1992, 603, 185.
14. C. L. Arthur, K. Pratt, S. Motlagh, J. Pawliszyn and R. P. Belardi, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1992, 15, 741.
15. D. W. Potter and J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 298.
16. M. Chai, C. L. Arthur, J. Pawliszyn, R. P. Belardi and K. F. Pratt, *Analyst*, 1993, 118, 1501.
17. A. A. Boyd-Boland and J. Pawliszyn, *J. Chromatogr. A*, 1995, 704, 163.
18. L. Moens, T. De Smaele, R. Dams, P. Van Den Broeck and P. Sandra, *Anal. Chem.*, 1997, 69, 1604.
19. I. Rodriguez Pereiro and R. Lobinski, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, 12, 1381.
20. J. Pawliszyn, *Solid Phase Microextraction*, Wiley-VCH, Canada, 1997, p. 137.
21. Z. Zhang and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1993, 65, 1843.
22. T. Gorecki and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1996, 68, 3008.
23. D. W. Potter and J. Pawliszyn, *Environ. Sci. Technol.*, 1994, 28, 298.
24. K. D. Buchholz and J. Pawliszyn, *Anal. Chem.*, 1994, 66, 160.
25. Y. Morillo, Y. Cai and J. M. Bayona, *J. High Resolut. Chromatogr.*, 1995, 18, 767.
26. Y. Cai and J. M. Bayona, *J. Chromatogr. A*, 1995, 695, 113.

A Novel Technique for Direct Derivatization of Ionic Organotin and Alkyl-lead Compounds in Sediment: Simultaneous Determination of Organotin and Alkyl-lead Compounds in Sediment by Gas Chromatography-Plasma Atomic Emission (GC-AED) Dual-channel Detection

Y. K. Chau* and F. Yang

National Water Research Institute, Department of the Environment, Canada Centre for Inland Waters, Burlington, Ontario, Canada L7R 4A6

A direct derivatization carried out on sediment slurries and simultaneous speciation of organotin and alkyl lead in sediments is described. Simultaneous determination was performed using dual-channel operation of the AED detector. Direct contact of phenyl-magnesium bromide with the sediment improved drastically the recovery of the monobutyltin (MBT) species. The combined complexation/extraction/derivatization procedure and the dual-channel AED operation reduced the analysis time. Analysis of a Certified Reference sediment, PACS-1, demonstrated the accuracy of the method. The absolute detection limits ($3 \times$ noise level) are 0.5 pg and 0.2 pg respectively for tin and lead. The relative detection limits for sediment (1 g sample) are $2.5 \mu\text{g g}^{-1}$ and $1.0 \mu\text{g g}^{-1}$ respectively for organotin and alkyl-lead, expressed as the metal. The results of the analysis of some environmental samples are given. © 1997 John Wiley & Sons, Ltd.

Appl. Organometal. Chem. 11, 851-858 (1997)
No. of Figures: 2 No. of Tables: 6 No. of Refs: 30

Keywords: organotin; alkyl-lead; pentylation; gas chromatography; atomic emission detection; dual-channel operation; sediment

Received 16 December 1996; accepted 5 May 1997

* Correspondence to: Y. K. Chau. Email: yiu.chau@cciw.ca

INTRODUCTION

The determination of organometallic compounds in environmental materials generally involves extraction of the analytes by a complexing agent followed by derivatization of the compounds for GC separation and final quantification with an element-specific detector. This basic procedure of sample preparation and speciation for organometallic compounds in environmental samples has been used over the last decade for organotin and alkyl-lead compounds. Reviews of the different extraction and derivatization techniques are available.^{1,2}

The extraction of analytes from sediment for speciation analysis has always been a challenging problem for analytical chemists, and organometallic compounds are no exception. For the non-polar, tetra-substituted organometallic compounds, such as $R_4\text{Pb}$, $R_4\text{Sn}$ (R =alkyl or aryl groups) etc., extraction with solvent alone can generally isolate them from water, from sediment and even from biological matrices. However, for the ionic organometallic species such as $R_n\text{Pb}^{(4-n)+}$ and $R_n\text{Sn}^{(4-n)+}$, a complexing agent is usually required to isolate them from the matrices for further derivatization. Examples are tropolone for organotin compounds, and sodium diethyldithiocarbamate (NaDDC) for organotin and alkyl-lead compounds. All such methods developed over the recent years have followed a similar pattern.

Recently, new techniques such as supercritical fluid extraction (SFE)³⁻⁵ and microwave-assisted extraction^{6,7} have been introduced for the extrac-

tion of butyltin compounds from sediment. These techniques have reduced the operation time and improved the extraction recovery of some species that are difficult to extract, e.g. monobutyltin.⁸

Numerous developments have also been made in analytical techniques to achieve specificity and sensitivity. In addition to earlier element-specific GC-AAS systems, more sophisticated systems such as GC-ICP, HPLC-ICP-MS etc., have been applied. The recent microwave plasma emission detection system (AED) has lowered the detection limit to the picogram level.

Many analytical methods have been reported for the determination of organotin and alkyl-lead in sediment. However, publications on simultaneous determination of both alkyl-lead and butyltin in sediment are extremely scarce.^{9,10} The two published methods have their disadvantages. The first⁹ used micellar electrokinetic capillary chromatography (MECK) to determine two trialkyl-lead and two trialkyltin compounds in solid samples after supercritical and subcritical fluid extraction, but the compounds studied did not include important species such as dibutyltin (DBT), monobutyltin (MBT) and the other dialkyl-lead species which are the corresponding degradation products of the tributyltin and trialkyl-lead species. The second study¹⁰ directly derivatized the organometals (lead, mercury, tin) in an aqueous sediment suspension with sodium tetraethylborate, followed by GC-ICP-MS determination. However, the major drawback was the use of the ethylation-derivatization technique, which is not able to differentiate some environmentally important ethyl-lead species originally present in the sample.

Plasma atomic emission detection has the multi-element feature which can simultaneously and selectively determine several elements by using their discrete channels. If both organolead and organotin can be extracted and derivatized by the same reagents, the extract then can be analysed by simultaneous operation of the lead and tin channels.

The present study reports a novel approach to avoid the extraction and isolation steps for the analytes from sediment, by simultaneously carrying out the complexation/extraction and derivatization of the ionic organotin and alkyl-lead species. The advantages are fewer operations, improved recovery of the mono- and di-butyltin species which were often limited by extraction, and time savings because of the

simultaneous two-channel operation. Applications of the techniques to environmental samples are presented.

EXPERIMENTAL

Apparatus

The GC-AED system consists of a gas chromatograph (HP model 5890, Series II, Hewlett-Packard, PA, USA) equipped with a split/splitless injection port, an HP microwave plasma atomic emission detector (model 5921A) and an HP automatic sampler (Model 7673A). A megabore column (DB-17ms), coated with 50% phenyl, 50% methyl-polysiloxane (medium polarity) was supplied by J & W Scientific, Folsom, CA, USA. The system was computer-controlled using the HP3592A ChemStation software. Optimal operation parameters of the GC-AED system for tin and lead are given in Table 1. An ultrasonic processor, Vibra cell model VC 600 (CT, USA) was used for sample sonication.

Reagents

Solvents and common reagents were of analytical grade. Distilled water further purified by a Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) system was used throughout. The carrier gas for the GC-AED system was high-purity helium (99.999%). Reagent gases for the AED were oxygen (99.999%) and hydrogen (99.999%), all supplied by Canox Ltd (Mississauga, Canada). Butyltin chlorides (tributyltin (TBT), DBT, MBT), trimethyl-lead chloride, triethyl-lead acetate and tripropyl-lead acetate were obtained from Alfa Chemicals (Ward Hill, MA).

Stock standard solutions of organotin and trialkyl-lead compounds ($100 \mu\text{g/ml}^{-1}$ as the metal) were prepared in toluene or in methanol and diluted for subsequent use. These stock solutions, when stored in amber glass bottles in the refrigerator, are stable for periods of up to several months without noticeable deterioration. The standard trialkyl-lead solutions ($100 \mu\text{g Pb ml}^{-1}$) for preparing the dialkyl-lead standard solutions were made up in distilled water. The corresponding dialkyl-lead stock solutions ($100 \mu\text{g Pb ml}^{-1}$) were prepared by adding three drops of iodine monochloride solution (ICI) to 3–4 ml of the above trialkyl-

Table 1. GC-AED operation parameters for lead and tin compounds

GC parameters	
Injection port	Splitless
Injection port temperature	250 °C
Column	DB-17ms, 30 m × 0.25 mm i.d.
Column head pressure	He, 150 kPa (22 psi)
Temperature programme	70 °C (0.5 min)–20 °C min–320 °C (2.5 min)
AED parameters	
Transfer line	DB-17ms
Transfer line temperature	320 °C
Cavity temperature	320 °C
Solvent vent off time	3 min
Spectrometer purge gas	N ₂ at 2 l min ⁻¹
He make-up gas	250 ml min ⁻¹
Pb wavelength	261 nm
Sn wavelength	271 nm
H ₂ pressure	482 kPa (70 psi)
O ₂ pressure	138 kPa (20 psi)

lead standards. The trialkyl-lead compounds were rapidly converted to the corresponding dialkyl-lead species.¹¹ The addition of a small amount of ICI did not significantly change the concentration of the trialkyl-lead standards. The standard solutions of dialkyl-lead were prepared by diluting the stock solutions with methanol. The dialkyl-lead solutions so prepared are stable for at least seven days at room temperature. However, dialkyl-lead solutions prepared in this manner should not be mixed with the trialkyl-lead standards in case the residual ICI acts on the trialkyl-lead.

Iodine monochloride was prepared by adding potassium chloride (11 g) to 40 ml of water containing 44.5 ml of concentrated HCl. Potassium iodate (7.5 g) was slowly added with stirring until the iodine so formed gradually redissolved to give a light brown solution. This solution can be kept for months at room temperature in an amber glass bottle.

The Certified Reference sediment PACS-1 was obtained from the National Research Council of Canada, Ottawa (NRCC).

EXPERIMENTAL PROCEDURES

Extraction and derivatization of ionic organometallic compounds (tin and lead) in sediment

Sediment samples were freeze-dried and stored in amber glass bottles at 4 °C before analysis.

Chelation/extraction/derivatization was carried out on sediment (1 g) suspensions in 10 ml of toluene containing 0.02 g sodium diethyldithiocarbamate (NaDDC) in a 40-ml Teflon tube. After addition of 100 µl of a 10 µg Sn ml⁻¹ tripropyltin solution as internal standard, the mixture was placed in a cold-water bath in a 100-ml beaker and sonicated for 5 min at a pulse rate of 60% at power level 7 in the ultrasonic processor. The resulting sediment slurry was placed on a vibrator while 2 ml of 2 M pentylmagnesium bromide was added dropwise to the slurry. The mixture was allowed to stand for 10 min, then 10 ml of 0.5 M H₂SO₄ was added to destroy the excess pentylmagnesium bromide. After centrifugation at 4000 rpm for 3 min, the organic layer was removed quantitatively into a 50-ml glass tube and washed with 10 ml of 1 M NaOH to remove the diethyldithiocarbamic acid and other acidic impurities from the sediment. The organic layer was then transferred to a 50-ml round-bottomed flask and evaporated in a rotary evaporator almost to dryness. Two aliquots of 1 ml hexane were added to dissolve the residues. The dark solution was cleaned up with an alumina column (1 cm Na₂SO₄ was placed on top of 5 cm alumina in a 1.5-cm diameter column) which was eluted with 25 ml of hexane. The eluate was reduced to 1–2 ml under reduced pressure, transferred to a test tube and evaporated to 1 ml with nitrogen; 1 µl was injected into the GC-AED system for analysis.

Reference sediment (PACS-1) was used to evaluate the validity of the procedure for the

butyltin species. Because there was no reference sediment for alkyl-lead compounds, spiked sediment samples were used to assess the alkyl-lead recovery.

RESULTS AND DISCUSSION

Optimization of GC-AED operation parameters

For efficient separation of a large number of organotin compounds, a mid-polarity capillary chromatographic column (DB-17ms) was used. It has a higher efficiency in separating the 15 species of pentylated organotin compounds, in particular for the cyclohexyltin and phenyltin, which have the same carbon number and which are not clearly separated on some non-polar columns. DB-17ms also has a higher maximum operating temperature (320/340 °C compared with 280/300 °C with DB-17) which facilitated earlier emergence of the late-component peaks and shortened the analysis time.

The optimal make-up gas flow for both organotin and alkyl-lead components was determined by repeated injections of a mixed standard solution containing three pentylated butyltin (MBT, DBT, TBT) and four alkyl-lead species (Me_3Pb^+ , $\text{Me}_2\text{Pb}^{2+}$, Et_3Pb^+ , $\text{Et}_2\text{Pb}^{2+}$) to observe the signal response with changes in make-up gas flow. Similar patterns of response with make-up gas flow rates were observed for the three butyltin and the four alkyl-lead compounds. For simplicity, only the chromatograms of pentylated tributyltin (Bu_3PeSn) and triethyl-lead (Et_3PePb) were selected for presentation (Fig. 1) to show the effects. The optimum flow rate of

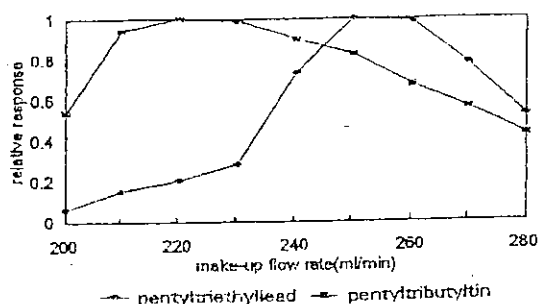


Figure 1 Optimization of make-up gas flow for pentylated tributyltin and pentylated triethyl-lead; 1 μl injection contained 100 pg as the metal.

250 ml min⁻¹ was chosen for simultaneous determination of both elements. The make-up flow rate was measured at the cavity vent outlet, with the reagent gases and spectrophotometer window purge gas turned off.

Calibration

The concentration of organotin compounds could be calculated either from internal standard tripropyltin (Pr_3Sn^+), or by using an external standard. The concentration of alkyl-lead compounds was calculated by using an external standard (Et_3Pb^+) directly derivatized with pentylmagnesium bromide. All the organotin compounds have a linear range of 2.5–1000 ng ml⁻¹ with correlation coefficients ranging from 0.999 to 1.000; correlation coefficients range from 0.998 to 1.000 for the four ionic alkyl-lead compounds in the concentration range 1–100 ng ml⁻¹. The absolute detection limits (measured at 3 \times noise level) were 0.5 pg and 0.2 pg, respectively, for tin and lead. The relative detection limits for sediment (1 g) were 2.5 ng g⁻¹ for tin and 1 ng g⁻¹ for lead.

Extraction of ionic butyltin and alkyl-lead compounds from sediment

The extraction of ionic alkyl-lead species from water and sediment using NaDDC as complexing agent has been known for some time.^{12–14} Its application to the extraction of butyltin compounds in water has also been successful, but its application to sediment has not been fully investigated.¹⁵

Experiments were carried out to evaluate the complexation efficiency of several complexing agents for butyltin compounds from the reference sediment PACS-1. Since the recovery of the TBT and DBT species was always satisfactory, the investigation was focused on the recovery of the MBT species. Other dithiocarbamate complexing agents, including DDDC (diethylammoniumdiethyldithiocarbamate) and APDC (ammonium pyrrolidine dithiocarbamate), were compared for their efficiency in complexing butyltins from sediment because of their higher solubility in toluene than NaDDC (0.095 g/100 ml toluene, 20 °C).¹⁶

Table 2 shows that neither DDDC nor APDC recovered any MBT from PACS-1. Therefore NaDDC was chosen for further investigation. In studying the efficiency of derivatization with pentylmagnesium bromide (PeMgBr) addition to

Table 2. Determination of MBT ($\mu\text{g Sn g}^{-1}$) in PACS-1 by different complexing agents^a

Complexing agent	Method 1 ^b	Method 2 ^c
DDDC	0	0.343
APDC	0	0.503
NaDDC	0.402	0.751

^a PACS-1, 1 g; DDDC, APDC, NaDDC, 0.02 g in 10 ml toluene.

^b Method 1: after sonification, the toluene was separated from sediment before pentylation.

^c Method 2: after sonification, PeMgBr was added directly to the complexing agent/toluene/sediment mixture.

the separated toluene extract (Method 1) versus direct addition of PeMgBr to the complexing agent/toluene/sediment slurry without phase separation (Method 2), it was observed that pentylation of the butyltin species in the presence of sediment distinctly enhanced the recovery of MBT from PACS-1. From the data summarized in Table 2, pentylation carried out on the NaDDC/toluene extract (Method 1) only recovered about half of the MBT species in the sediment, whereas pentylation on the NaDDC/toluene including the sediment slurry almost doubled the recovery of MBT. Such observations substantiate the fact that MBT has a strong adsorption affinity to the sediment, and that direct contact of PeMgBr with the sediment (Method 2) could facilitate the derivatization of the organometallic species adsorbed or bound to the sediment.

The complexation/extraction of organometallic compounds from sediment involves transportation of compounds from solid to liquid phases, which is a matter of equilibrium thermodynamics. Pentylation derivatization of ionic organometallic compounds is a peralkylation reaction whereby the ionic organometal species $R_n\text{M}^{(4-n)+}$ ($M = \text{Sn, Pb}$) are pentylated to the non-polar, low-boiling, tetra-substituted forms, $R_n\text{Pe}_{(4-n)}\text{M}$, amenable for GC separation. The combined, simultaneous processes of complexation/extraction/derivatization all favour the removal of organometallic compounds from the sediment. To our knowledge, the direct addition of Grignard reagent (alkylmagnesium bromide) to sediment slurries is a novel approach which has not been attempted, although direct *in-situ* derivatization of butyltin species in sediment leachate with sodium tetraethylborate (NaEt_4B) has been adopted.^{7,10,17,18}

Table 3. Determination of butyltin compounds ($\mu\text{g Sn g}^{-1}$) in PACS-1 by the present method^a

	TBT	DBT	MBT
Certified value	1.27 \pm 0.22	1.16 \pm 0.18	0.28 \pm 0.17
This method	1.12 \pm 0.03	0.98 \pm 0.06	0.76 \pm 0.10

^a $n=4$; \pm standard deviation.

The procedure was validated by the analysis of a reference sediment PACS-1 (Table 3). While the recovery of TBT and DBT were satisfactory, the recovery for MBT was higher than the certified value. The high value, however, was in agreement with several other determinations reported in the literature.^{7,19,20} All these methods that produced high MBT recoveries employed acidic digestion of the sediment and polar solvents for the extraction. The reason for the low recoveries is probably that MBT is not completely recovered from the sediment by most of the previous procedures. The discrepancy has also been discussed in a recent study.⁷

GC-AED chromatograms in Fig. 2 show the simultaneous determination of a standard solution containing pentylated alkyl-lead and Pb^{2+} together with organotin and Sn^{2+} compounds by the present procedure by two-channel operation of the AED. There are no cross-interferences of signals for the two elements in the chromatograms.

Interference of inorganic lead

In view of the findings of an early study on the interference by inorganic Pb^{2+} in the determination of ionic alkyl-lead compounds by NaDDC extraction followed by GC-AAS determination,¹⁴ experiments were carried out to investigate the effects of Pb^{2+} ($100 \mu\text{g Pb g}^{-1}$) on the recovery of ionic alkyl-lead (50 ng Pb g^{-1}) and organotin compounds (500 and 50 ng Sn g^{-1}) in sediment.

The standard solutions of organotin compounds ($1000 \text{ ng Sn ml}^{-1}$) were spiked to 1 g of sediment and allowed to dry in air before analysis. The standard solutions ($1000 \text{ ng Pb ml}^{-1}$) of trialkyl-lead compounds (Et_3Pb^+ ; Me_3Pb^+ in methanol) and the corresponding standard solutions of dialkyl-lead ($\text{Et}_2\text{Pb}^{2+}$; $\text{Me}_2\text{Pb}^{2+}$ in methanol) were spiked to 1 g of sediment and allowed to dry in air at room temperature before the complexation/derivatization reactions. The recoveries were evaluated against respective

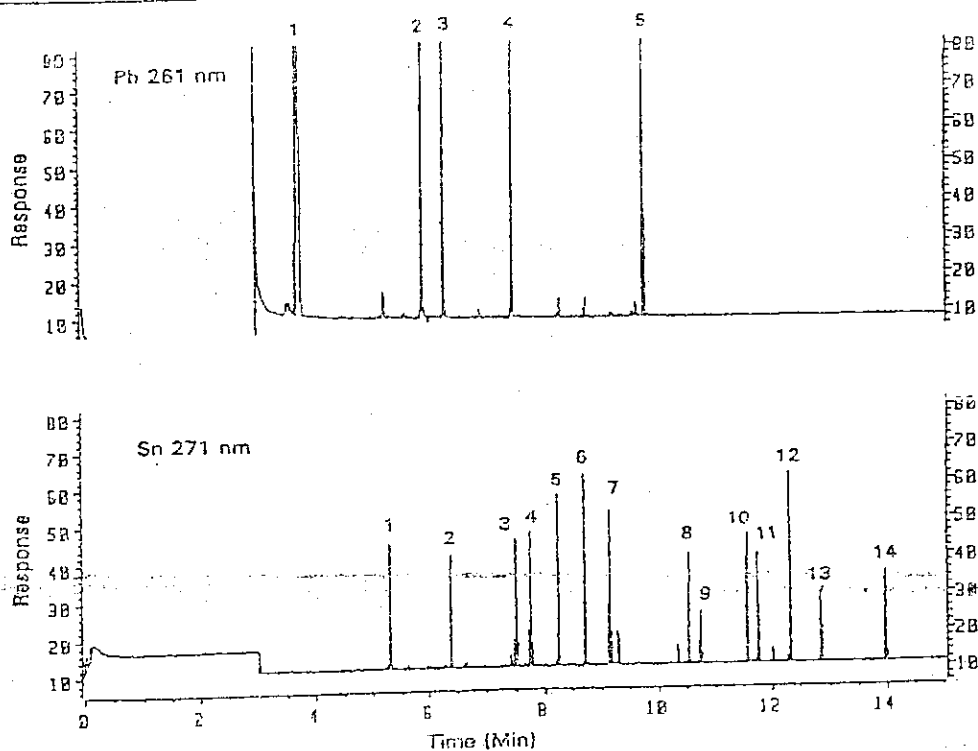


Figure 2 The chromatograms of alkyl-lead and organotin compounds. Alkyl-lead compounds: 1, Me_3PbPb ; 2, Et_3PbPb ; 3, $\text{Me}_2\text{Pb}_2\text{Pb}$; 4, $\text{Et}_2\text{Pb}_2\text{Pb}$; 5, Pb_4Pb . Organotin compounds: 1, $\text{Me}_3\text{Pb}_2\text{Sn}$; 2, $\text{Pr}_3\text{Pb}_2\text{Sn}$; 3, MePb_2Sn ; 4, $\text{Bu}_3\text{Pb}_2\text{Sn}$; 5, $\text{Bu}_2\text{Pb}_2\text{Sn}$; 6, BuPb_2Sn ; 7, Pb_4Sn ; 8, OctPb_2Sn ; 9, PhPb_2Sn ; 10, $\text{c-Hex}_2\text{Pb}_2\text{Sn}$; 11, $\text{Oct}_2\text{Pb}_2\text{Sn}$; 12, $\text{Ph}_2\text{Pb}_2\text{Sn}$; 13, $\text{c-Hex}_2\text{Pb}_2\text{Sn}$; 14, $\text{Ph}_2\text{Pb}_2\text{Sn}$. Each peak represents 100 μg of Pb or Sn.

mixtures of standard solutions as external standards.

Results summarized in Table 4 did not indicate any significant interferences in the determination of organotin by the present procedure due to the presence of high levels of Pb^{2+} . The overall recoveries of 14 species of organotin spiked at two concentration levels were satisfactory.

Similarly, Table 4 also indicates no apparent interferences with the recovery of alkyl-lead compounds from sediment caused by the presence of inorganic Pb^{2+} . The interference with recovery of ionic alkyl-lead species observed in an earlier study¹⁴ was possibly due to the consumption of the complexing agent NaDDC by the large quantity of inorganic Pb^{2+} compounds present in the sediment, resulting in incomplete extraction of the ionic alkyl-lead species for derivatization. The advantage of the present method is to allow a large amount (2 ml) of pentyl Grignard reagent to come into direct

contact with the sediment dispersed in an organic matrix containing the complexing agent. Thus the complexation/extraction and derivatization occurred simultaneously. Such a combination of reactions enhanced recovery of strongly adsorbed organometallic species. This may explain why interference was not observed in the present procedure in the presence of large quantities ($100 \mu\text{g Pb g}^{-1}$) of Pb^{2+} .

In the course of the investigation of the recovery of spiked alkyl-lead compounds in sediment, it was observed that, in some sediments, the spiked trialkyl-lead compounds (Et_3Pb^+ , Pr_3Pb^+) were converted to the corresponding dialkyl species ($\text{Et}_2\text{Pb}^{2+}$, $\text{Pr}_2\text{Pb}^{2+}$) (Table 5). Parallel experiments run without the sediment did not show such conversions. It is possible that certain metal ions in some types of sediment could cause transalkylation reactions whereby the trialkylmetal transferred part of its alkyl groups to other metal ions. Such reactions

Table 4. Recoveries of organotin and alkyl-lead compounds from spiked sediment^a (containing 100 µg Pb²⁺/g sediment)

Organotin compound ^b	Recovery ^c (%)	
	Spike at 50 ng Sn g ⁻¹	Spike at 500 ng Sn g ⁻¹
DMT	94±13.9	100.0±0.4
TPrT	82.3±11.2	98.2±8.6
MMT	90.0±11.9	94.1±3.1
TBT	87.9±7.1	101.0±1.7
DBT	87.2±9.4	92.4±11.2
MBT	99.4±17.0	93.4±2.6
TPeT	90.1±7.9	100.7±2.7
MOT	94.5±13.4	84.4±0.8
MPhT	102.3±18.8	62.1±2.6
D-c-HT	102.5±8.9	94.9±0.9
DOT	90.0±8.6	91.7±0.7
DPhT	90.6±7.7	91.3±0.3
T-c-HT	91.4±10.6	90.7±0.5
TPhT	92.2±8.1	90.6±1.6
Alkyl-lead compound	Spike at 50 ng Pb g ⁻¹	
Me ₃ Pb ⁺	87.4±13.6	
Et ₃ Pb ⁺	86.7±17.7	
Me ₂ Pb ²⁺	77.6±11.5	
Et ₂ Pb ²⁺	97.6±11.6	

^a Organotin spiked levels: 500 ng Sn/g and 50 ng/Sn/g sediment; alkyl-lead spikes, 50 ng Pb/g sediment; Pb²⁺ added in form of Pb(NO₃)₂.

^b Abbreviations: DMT, dimethyltin; TPrT, tripropyltin; MMT, monomethyltin; TBT, tributyltin; DBT, dibutyltin; MBT, monobutyltin; TPeT, triphenyltin; MOT, mono-octyltin; MPhT, monophenyltin; D-c-HT, dicyclohexyltin; DOT, dioctyltin; DPhT, diphenyltin; T-c-HT, tricyclohexyltin; TPhT, triphenyltin.

^c n=3; ± standard deviation.

have been reported in the literature.^{21,22} It is for this reason that tripropyl-lead (Pr₃Pb⁺), once considered for use as an internal standard for alkyl-lead, is not deemed suitable for this

Table 5. Recovery (%) of spiked trialkyl-lead compounds from different sediments^a

Sediment	Me ₃ Pb ⁺	Et ₃ Pb ⁺	Pr ₃ Pb ⁺
Charlottetown Harbour	88.0	86.7	102.0
Thunder Bay	101.0	41.1	47.1
Lake Erie (Long Point)	94.4	49.0	64.4

^a Sediment samples were free of alkyl-lead; trialkyl-lead spikes, 50 ng Pb/g sediment (50 ppb); n=2; values are averages of duplicate determinations.

purpose by this procedure. External standards were used for calibration of the alkyl-lead peaks instead.

Analysis of environmental samples

Sediment samples were collected for analysis by the present method at locations previously found contaminated with alkyl-lead^{23,24} and with butyltin compounds.²⁵ Alkyl-lead compounds were rarely observed in the once-polluted areas except in Toronto and Montreal Harbours, and in Blue Church Bay, St Lawrence River, where low concentrations of alkyl-lead still persisted in the sediment. Harbour sediments were found to contain various species of butyltin, and residues of alkyl-lead were detected in these samples (Table 6). It is apparent that the alkyl-lead compounds have gradually degraded to inorganic lead since the regulations on leaded gasoline were introduced in Canada in 1987.

CONCLUSION

The direct derivatization of ionic butyltin and alkyl-lead compounds in sediment followed by dual-channel operation of the GC-AED technique provides an efficient and simple technique

Table 6. Determination of butyltin and alkyl-lead compounds in sediment^a

Location	Bu ₃ Sn	Bu ₂ Sn	BuSn	Me ₃ Pb	Me ₂ Pb	Et ₃ Pb	Et ₂ Pb
Toronto Harbour	307.2±32.3	183.5±17.2	35.1±7.2	—	—	—	6.4±0.4
Montreal Harbour	184.8±1.1	100.8±1.9	40.3±1.9	d	9.3±0.1	—	6.6±0.3
Halifax Harbour	1652±7.6	733.2±19.2	200.5±5.6	—	—	—	—
Kingston Harbour	742.0±79.8	498.5±49.7	148.9±22.3	—	—	—	—
Blue Church, St Lawrence River	—	—	—	8.7±0.2	—	4.3±0.9	2.1±0.5

^a Sediment freeze-dried; averaged concentration in ng (metal)/g dry weight basis; n=2 (± deviation); d, detected, not quantified; —, undetectable.

to analyze both butyltin and alkyl-lead simultaneously in one sample preparation. The technique eliminates many conventional extraction and separation steps, with the major advantage of time saving. The present method will find use in areas where leaded gasoline is still in use and in Europe where occurrence of alkyl-lead compounds is still being investigated.^{26,27} The occurrence of tributyltin and its degradation products in harbours, rivers and lakes has been widely studied all over the world because of its use as an antifouling agent in paint formulation.^{25,28-30} In spite of TBT-usage regulations in many countries, butyltin compounds are still found in sediments.

REFERENCES

1. Y. K. Chau and P. T. S. Wong, Organometallic compounds in the aquatic environment. In: *Analysis of Trace Organics in the Aquatic Environment*, Afghan B. K. and Chau, A. S. Y. (eds), CRC Press, Boca Raton, Florida, 1989, pp. 283-312.
2. R. Lobinski, W. M. R. Dirckx, J. Szpunar-Lobinska and F. C. Adams, *Anal. Chim. Acta.* 286, 381 (1994).
3. Y. Liu, V. Lopez-Avila and M. Alcaraz, *J. High Res. Chromatogr.* 16, 106 (1993).
4. Yong Cai, R. Alzaga and J. M. Bayona, *Anal. Chem.* 66, 1161 (1994).
5. M. Johansson and T. Berglof, *Analyst (London)* 120, 755 (1995).
6. O. F. X. Donard, B. Lalere, F. Martin and R. Lobinski, *Anal. Chem.* 67, 4250 (1995).
7. J. Szpunar, V. O. Schmitt and R. Lobinski, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 11, 193 (1996).
8. Y. K. Chau, F. Yang and M. Brown, *Anal. Chim. Acta.* 304, 35 (1995).
9. K. Li and S. F. Y. Li, *J. Chromatogr. Sci.* 33, 309 (1995).
10. A. Prange and E. Jantzen, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 10, 105 (1995).
11. F. G. Neden, The determination of tetraalkyl-lead compounds and their degradation products in natural water. In: *Lead in the Marine Environment*, Branica, M. and Konrad, Z. (eds), Pergamon Press, Oxford, 1980, pp. 83-91.
12. Y. K. Chau, P. T. S. Wong and O. Kramar, *Anal. Chim. Acta.* 146, 211 (1983).
13. Y. K. Chau, P. T. S. Wong and O. Kramar, *Anal. Chem.* 56, 271 (1984).
14. D. Chakraborti, W. R. A. De Jonge, W. E. Van Mol, R. J. A. Cleuvenbergen and F. C. Adams, *Anal. Chem.* 56, 2692 (1984).
15. R. Lobinski, W. M. R. Dirckx, M. Ceulemans and F. C. Adams, *Anal. Chem.* 64, 159 (1992).
16. H. Malissa and S. Gemiscok, *Anal. Chim. Acta.* 27, 402 (1962) (in German).
17. O. F. X. Donard, L. Randall, S. Rapsomanikis and J. H. Weber, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 27, 55 (1986).
18. J. Kuballa, R.-D. Wilkin, E. Jantzen, K. K. Kwan and Y. K. Chau, *Analyst (London)* 120, 667 (1995).
19. M. Ceulemans and F. C. Adams, *Anal. Chim. Acta.* 317, 161 (1995).
20. Y. K. Chau, F. Yang and R. J. Maguire, *Anal. Chim. Acta.* 320, 155 (1996).
21. H. Shapiro and F. W. Frey, *The Organic Compounds of Lead*, John Wiley, New York, 1968, p. 291.
22. Y. K. Chau, P. T. S. Wong, C. A. Mojesky and A. J. Carty, *Appl. Organomet. Chem.* 1, 235 (1987).
23. Y. K. Chau, P. T. S. Wong, G. A. Bengert, J. L. Dunn and B. Glen, *J. Great Lakes Res.* 11, 313 (1985).
24. P. T. S. Wong, Y. K. Chau, J. Yaromich, P. Hodson and M. Whittle, *Appl. Organomet. Chem.* 3, 59 (1989).
25. Y. K. Chau, R. J. Maguire, M. Brown, F. Yang and S. P. Batchelor, *Water Qual. Res. J. Canada* 32, 453 (1997).
26. R. Lobinski and F. C. Adams, *Anal. Chim. Acta.* 262, 235 (1992).
27. M. Paneli, E. Rosenberg, M. Grasserbauer, M. Ceulemans and F. Adams, *Fresenius, J. Anal. Chem.* 257, 756 (1997).
28. B. Lalere, J. Szpunar, H. Budzinski, P. Garrigues and O. F. X. Donard, *Analyst (London)* 120, 2665 (1995).
29. K. Fent and J. Hunn, *Environ. Toxicol. Chem.* 14, 1123 (1995).
30. K. Becker-van Slooten and J. Tarradellas, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 29, 384 (1995).