

Completate le analisi per il fenomeno del materiale biancastro spiaggiato sulle Spiagge Bianche di Vada



Esiti delle analisi chimiche e biologiche

Il solido ritrovato sulla spiaggia in località Spiagge Bianche ha una composizione simile al solido contenuto nello scarico Solvay, con presenza di carbonati, elevate concentrazioni di calcio e magnesio.

22/11/2018

In relazione al fenomeno riportato sulla stampa locale a partire dal 10 ottobre scorso relativo alla presenza di schiume compatte di colore bianco ritrovate sulla battigia a nord del Fosso Bianco in Località Spiagge Bianche di Vada **di cui abbiamo già riportato i primi risultati analitici sui campioni prelevati dai tecnici del Dipartimento ARPAT di Livorno nelle giornate del 10 e 12 ottobre**, si forniscono i risultati completi delle analisi, a seguito anche di approfondimenti documentali richiesti alla Società Solvay per valutare tutti gli elementi acquisiti nelle ispezioni svolte.



Si ricorda che la formazione di schiume nello specchio di mare antistante lo scarico generale Solvay è un fenomeno che si è presentato molte volte nel corso degli anni, generalmente limitato al periodo estivo, in particolari condizioni meteo marine. E' un fenomeno ben investigato, anche oggetto di studi scientifici presentati dall'Università di Siena negli anni 2011- 2012; fattori chimici, fisici e microbiologici concorrono alla formazione di schiume, mentre la presenza di carbonato (principale componente dei solidi presenti nello scarico Solvay) tende a stabilizzare le schiume formatesi.

L'ultimo episodio analizzato dagli Enti risale al luglio 2016 quando vi fu un accertamento di ARPAT su un evento avvenuto il 30/06/2016, con approfondimenti sul fenomeno effettuati d'intesa con ISPRA.

Il fenomeno registrato nei primi giorni di ottobre è certamente assimilabile ai precedenti studiati in analoghe condizioni meteo climatiche che ne hanno favorito la genesi.

Si fornisce di seguito un quadro riassuntivo delle analisi chimiche e biologiche effettuate dal Settore Laboratorio dell'Area Vasta Costa e Centro sui campioni acquisiti e le osservazioni del Dipartimento di Livorno a conclusione dell'attività svolta :


Data	n° registro ARPALAB	Descrizione campione	Matrice	Parametri ricercati
10 ottobre 2018	dal 8121 al 8129	Campioni autocontrollo scarico generale Soc. Solvay acquisiti ed analizzati da ARPAT dal 06/10 alle ore 10 al 08/10 alle ore 22	Acqua di scarico	Metalli Fosforo totale Tensioattivi anionici
10 ottobre 2018	8119	Materiale solido rinvenuto sulla spiaggia prelevato da ARPAT	Materiale spiaggiato	Metalli Tensioattivi anionici
09 ottobre 2018	8120	Materiale solido rinvenuto sulla spiaggia prelevato da Solvay	Materiale spiaggiato	Metalli Tensioattivi anionici
12 ottobre 2018	8158	Materiale solido rinvenuto sulla spiaggia prelevato da ARPAT	Materiale spiaggiato	Test di tossicità
12 ottobre 2018	8157	Acqua di mare 50 mt nord dello scarico generale Solvay	Acqua di mare	Escherichia coli Enterococchi intestinali Test di tossicità

Materiale solido

I tre campioni di solido bianco prelevati sulla spiaggia, uno da Solvay in data 9 ottobre, due da ARPAT nelle giornate del 10 e 12 ottobre, **sono risultati costituiti prevalentemente da carbonati, con elevate concentrazioni di calcio e magnesio, nonché presenza anche di metalli come ferro, manganese, alluminio e zinco; tutti questi elementi si ritrovano significativamente nello scarico generale dell'installazione Solvay, in particolare nei solidi sospesi da esso veicolati.**



Tabella – determinazione dei metalli contenuti nei campioni di materiale solido prelevati sulla spiaggia da ARPAT e da Soc. Solvay



ARPAT Settore Laboratorio AVL - U.O. Chimica 1 - S

MOD LAB AVL 097 REV. 0 del 30/05/2014

Operatore:		Metallo	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Co	V	Hg	Be	Sb	Se	Fe	Mn	Al	Sn	Ba	B
Tipolo:	N. regist	UDM																			
	8119	mg/Kg	2,9	2,7	4,1	70	6,6	1,4	13	2,1	5,5	<0,1	0,2	0,9	0,2	657	340	1325	0,5	11	446
	8120	mg/Kg	1,1	5,4	2,5	68	4,7	0,7	8,7	14	3,8	<0,1	0,1	0,6	<0,1	226	165	283	0,2	4,3	246
	8158	mg/Kg	2,7	2,8	3,2	44	3,5	0,9	11	1,7	3,7	<0,1	0,2	0,5	0,2	925	288	1500	0,2	18	217
			Mg	Ca																	
	8119	mg/Kg	227843	90134																	
	8120	mg/Kg	149290	72153																	
	8158	mg/Kg	105160	124610																	

Metodo utilizzato per la determinazione dei metalli pesanti ad esclusione di Hg: EPA 3051A + APHA SM 3125 2012

Metodo utilizzato per la determinazione di Hg: EPA 7473 2007

In merito ai rapporti calcio e magnesio determinati sui vari campioni, si evidenzia per i materiali depositati sull'arenile concentrazioni più elevate di magnesio rispetto a quanto rilevato nello scarico. E' presumibile che l'arricchimento in magnesio possa essere attribuito ad un processo di parziale solubilizzazione e successiva ricristallizzazione da acqua di mare che, notoriamente, è più ricca in magnesio che in calcio.

Sui due campioni di materiale solido bianco (n.reg 8119 e 8120) prelevati sulla spiaggia rispettivamente da ARPAT in data 10/10/2018 e da Solvay in data 09/10/2018 sono stati eseguiti, previa sospensione in acqua e successiva sedimentazione, test per la determinazione - con i metodi ufficiali - dei tensioattivi anionici (MBAS) e dei tensioattivi non ionici (TNI), che sono risultati inferiori al limite di rilevabilità. Aliquote del solido sono state sottoposte ad acidificazione con acido cloridrico (HCl 1:1) evidenziando la presenza di carbonati, con solubilizzazione pressoché completa del solido.

Il saggio di tossicità con *Vibrio fischeri* è stato effettuato sull'elutriato ottenuto dal campione solido spiaggiato (n.reg.8158). L'analisi ha lo scopo di valutare la presenza di sostanze idrosolubili in grado di determinare l'inibizione della luminescenza del batterio marino *V. fischeri*. L'elutriato si ottiene ponendo in agitazione per 1h a temperatura ambiente il campione in rapporto 1/4 con acqua di mare sintetica, preparata cioè in laboratorio. Il test ha evidenziato su questo organismo un certo grado di tossicità, comunque non elevata (EC20 = 80,50% e una EC50 = 90,4%). Va, inoltre, sottolineato che, come già comunicato precedentemente, le acque marine campionate 50m a nord dello scarico generale Solvay hanno rilevato assenza di tossicità valutata con lo stesso organismo *V. fischeri*.

Acque di scarico

Sono state analizzate le acque di scarico della Solvay, campionate dal personale Solvay, nei giorni compresi dal 6 al 8 ottobre.

Nel liquido ottenuto dalla filtrazione di tali campioni sono risultati assenti i tensioattivi anionici ed i fosfati (fosforo totale inferiore al limite di rilevabilità LOD).

La determinazione dei metalli pesanti è stata eseguita sia sui campioni filtrati - come previsto dalla autorizzazione AIA ministeriale per la verifica del rispetto di limiti tabellari -, sia sui campioni tal quali, che permette di rilevare le concentrazioni di metalli presenti nei solidi sospesi.

I dati ottenuti evidenziano sui campioni filtrati (fase liquida dello scarico) valori bassi di concentrazione di metalli, mentre nei campioni tal quale (compresenza di fase liquida e fase solida) si rilevano concentrazioni degli stessi elementi di cui alla tabella sopra riportata: Alluminio ($3,48 \div 4,93$ mg/L), Ferro ($3,01 \div 3,76$ mg/L), Manganese ($1,67,3 \div 2,38$ mg/L) e Zinco ($0,227 \div 0,920$ mg/L).

Sui campioni tal quale sono stati determinate anche le concentrazioni di Calcio e Magnesio ottenendo per tutti i campioni analizzati un rapporto Ca/Mg ~ 3 .

I risultati delle analisi chimiche del campionamento hanno mostrato il rispetto dei valori limite previsti nell' AIA ministeriale DM 177 del 07/08/2015 che autorizza tale scarico.



Dalle attività analitiche svolte emergono pertanto le seguenti conclusioni:

1. il solido ritrovato sulla spiaggia in località Spiagge Bianche ha una composizione simile al solido contenuto nello scarico Solvay, con presenza di carbonati, elevate concentrazioni di calcio e magnesio, nonché presenza di metalli come ferro, manganese, alluminio e zinco; questi elementi si ritrovano significativamente nello scarico generale dell'installazione Solvay.
2. analogamente a quanto rappresentato in passato per spiegare la presenza delle schiume, sono sicuramente vari i fattori da tenere in considerazione nella formazione degli aggregati ritrovati sulla spiaggia nei primi giorni di ottobre, come la temperatura dello scarico e delle acque marine, il moto ondoso, nonché la portata dello scarico, la concentrazione dei solidi sospesi e l'eventuale presenza di sostanze, anche di origine naturale, con capacità schiumogene. La ricerca di tensioattivi anionici sui campioni prelevati ha dato esito negativo.

Relativamente agli esiti analitici apparsi sui media, prodotti da un laboratorio privato per conto di un gruppo di cittadini, rimarcando che tali iniziative sono sempre per ARPAT un importante momento di confronto, si vuole precisare che - in mancanza di ulteriori informazioni sulle modalità di conduzione delle analisi effettuate - risulta difficile commentarne i risultati, peraltro molto vicini al limite di rilevabilità dei metodi - viste le diluizioni in gioco (1:10).